

ОХОРОНА ДОВКІЛЛЯ

УДК 661.97 – 404 + 504

Базаянц Г.В., д.т.н., Дариенко О.Л., магистр, Николаева Ю.А., магистр

АДИ ГВУЗ «ДонНТУ», г. Горловка

СОДЕРЖАНИЕ CO_2 В ГИДРОСФЕРЕ: ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ

Расчетным путем определены термодинамические и кинетические характеристики прямого и обратного процессов гидратации CO_2 в водах Мирового океана.

Введение

Высокие темпы роста среднегодовой температуры атмосферного воздуха нашей планеты за последние десятилетия вызывают большую озабоченность мирового сообщества. Причиной этой крайне опасной тенденции считают чрезмерное загрязнение окружающей среды так называемыми парниковыми газами, к которым причисляют метан CH_4 , диоксид углерода CO_2 и водяной пар. Высказывают опасения, что в случае сохранения существующей тенденции воздух у поверхности Земли к концу XXI века потеплеет на 2,0 – 4,5°C. При этом повышение температуры на 2 градуса считают критическим.

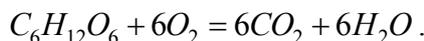
Анализ последних исследований и публикаций

По мнению специалистов – экологов, чрезмерное потепление климата чревато крайне опасными последствиями. Одно из них связано с ростом влажности воздуха из – за интенсификации процесса испарения воды, что, в свою очередь, еще более усиливает парниковый эффект. Другое негативное явление обусловлено таянием льдов и подогревом слоев вечной мерзлоты, в результате чего на территории Сибири и севера Канады могут возникнуть благоприятные условия для образования громадных массивов болотистой местности – источника высокой загазованности атмосферы выделяющимся метаном. Однако наибольшую опасность ожидают от Мирового океана, содержащего около 140 трлн. тонн растворенного CO_2 , что примерно в 60 раз больше, чем в воздухе либо в живом веществе биосферы. Поскольку растворимость CO_2 в воде с повышением температуры ухудшается (примерно на 3% на каждый градус в интервале 10 – 20 °C), считают, что потепление климата приведет к выделению в атмосферу дополнительной массы этого газа из гидросферы, что усилит парниковый эффект и еще более нагреет Мировой океан. Таким образом, возникнет лавинообразный неконтролируемый процесс, грозящий катастрофой планетарного масштаба.

Постановка проблемы

С целью предотвращения опасных последствий потепления климата Земли в качестве начальных шагов мировым сообществом принят ряд международных соглашений по сокращению темпов роста выбросов CO_2 в атмосферу. Важнейшими документами в этом плане являются рамочная конвенция ООН 1992 года об изменении климата и Киотский протокол 1999 года. Таким образом, из трех парниковых газов первоочередное внимание уделено диоксиду углерода.

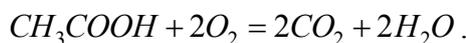
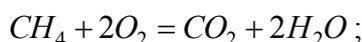
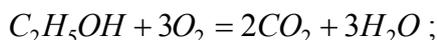
Наиболее массовым источником образования CO_2 и его поступления в атмосферу являются [1] процессы дыхания живых организмов (растений и животных), сводящиеся к окислению глюкозы по реакции



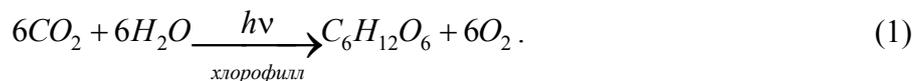
Существенна также доля продуктов разложения органических веществ, а также процессов спиртового, метанового и уксуснокислого брожения по реакциям



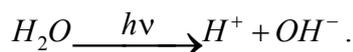
сопровождаемых последующим окислением образовавшихся веществ:



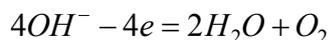
Содержание CO_2 в воздухе ощутимо пополняется за счет вулканической деятельности земной коры, выбросов промышленных предприятий, тепловых электростанций, транспортных устройств и других источников. Суммарное поступление диоксида углерода в атмосферу оценивается в 300 млрд. тонн в год, что примерно равно его годовому потреблению растениями в процессе фотосинтеза:



Из реакции (1) видно, что процесс протекает в системе $CO_2 - H_2O$. Обязательным условием самопроизвольного протекания этого процесса является наличие ряда пигментов, основным из которых считают хлорофилл, и световой энергии. В зеленых растениях при облучении квантами света $h\nu$ происходит образование ионов водорода и гидроксидов:



В результате последующего окислительного процесса



в качестве одного из продуктов реакции образуется кислород.

Круговорот углерода в гидросфере значительно сложнее атмосферного и континентального, поскольку массообмен и химическое взаимодействие между углеродом и углеродсодержащими веществами, с одной стороны, и кислородом, с другой, зависит от поступления последнего в верхние слои Мирового океана как из наружного воздуха, так и из глубинных слоев воды. Разновекторное влияние этого и ряда сопутствующих факторов изучена явно недостаточно, что сдерживает возможности эффективного влияния на эти процессы в ближайшей перспективе.

Цель данного исследования – оценка физико-химических характеристик и кинетических параметров обратимого процесса гидратации диоксида углерода в водах Мирового океана.

Результаты исследований

Растворенный в воде диоксид углерода $CO_{2(aq)}$ химически взаимодействует с ней, образуя угольную кислоту:



Экспериментально обнаружено [2], что процесс (2) не идет до конца и равновесие в растворе устанавливается при определенном соотношении молярных концентраций $CO_{2(aq)}$ и H_2CO_3 , зависящем от температуры воды. При $25\text{ }^\circ\text{C}$ это соотношение равно

$$\frac{[CO_{2(aq)}]}{[H_2CO_3]} = 670. \quad (3)$$

Согласно [3], при $25\text{ }^\circ\text{C}$ молярная концентрация H_2O в воде равна $55,34$ моль/л. С учетом этих данных и соотношения (3) константа равновесия системы (2), рассчитанная по формуле

$$K = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_{2(aq)}] \cdot [H_2O]}, \quad (4)$$

при $25\text{ }^\circ\text{C}$ составляет $2,70 \cdot 10^{-5}$ л/моль. Столь малая величина K указывает на сильное смещение равновесия реакции (2) в сторону исходных веществ (влево).

При $0\text{ }^\circ\text{C}$ соотношение молярных концентраций $CO_{2(aq)}$ и H_2CO_3 в равновесном растворе составляет

$$\frac{[CO_{2(aq)}]}{[H_2CO_3]} = 950, \quad (5)$$

что обуславливает рассчитанную по (4) величину константы равновесия при этой температуре, равную $1,90 \cdot 10^{-5}$ л/моль.

Таким образом, с повышением температуры воды величина константы равновесия рассматриваемой системы возрастает. Следовательно, в этом случае равновесие системы (2) смещается вправо (в сторону прямой реакции). Согласно принципу Ле Шателье, это указывает на экзотермический характер процесса образования угольной кислоты, что дает основание представить соответствующее термохимическое уравнение в виде



В справочной литературе для веществ $CO_{2(aq)}$ и H_2CO_3 отсутствуют сведения о величине их стандартных теплот образования, энтропий и энергий Гиббса, что затрудняет количественную оценку изменения этих термодинамических функций при протекании процесса (6) в прямом или обратном направлении. Поэтому в настоящем исследовании определены лишь знаки этих изменений. Так, из уравнения (6) видно, что при протекании прямой реакции в анализируемой гомогенной системе из двух частиц (CO_2 и H_2O) образуется одна (H_2CO_3). Отсюда следует, что при взаимодействии CO_2 и H_2O степень беспорядка в системе понижается. Следовательно, $\Delta S_{298}^0 < 0$.

Изобарно – изотермический потенциал системы (6), рассчитанный по известной формуле

$$\Delta G_T^0 = -2,3RT \lg K_T,$$

при стандартной температуре $T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$ и ранее определенной константе равновесия $K_T = 2,70 \cdot 10^{-5}$ оказывается равным 25985 Дж/моль . Значит, $\Delta G_{298}^0 > 0$. Таким образом, процесс (6) при стандартной температуре протекает самопроизвольно только в обратном направлении.

Объем Мирового океана с окраинными и внутриконтинентальными морями оценивается [4] в $1,37 \cdot 10^9 \text{ км}^3$. Если растворенные в нем $140 \text{ трлн. т } \text{CO}_2$ считать распределенными равномерно по всему объему, то усредненная величина концентрации диоксида углерода получается равной $0,1 \text{ г/л}$, что с учетом молярной массы 44 г/моль составляет $2,27 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. Столь низкая концентрация позволяет считать свойства раствора близкими к идеальному и не учитывать активность его компонентов. Это дает основание оценивать величину константы равновесия системы (6) по значениям молярных концентраций. Поэтому, подставляя в формулу (4) $[\text{CO}_{2(aq)}] = 2,27 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ и используя ранее определенные величины констант равновесия $1,90 \cdot 10^{-5} \text{ л/моль}$ при $0 \text{ }^\circ\text{C}$ и $2,70 \cdot 10^{-5} \text{ л/моль}$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$, получаем усредненные значения молярной концентрации H_2CO_3 в водах Мирового океана: $2,40 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$ при $0 \text{ }^\circ\text{C}$ и $3,40 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Из соотношений (3) и (5) видно, что в реакцию гидратации (2) вступает лишь незначительная (менее $0,2\%$) доля растворенного в воде CO_2 . Это объясняется тем обстоятельством, что одновременно с гидратацией протекает и обратный процесс – разложение угольной кислоты на $\text{CO}_{2(aq)}$ и H_2O . Другими словами, анализируемая система описывается обратной реакцией



где K_1 и K_2 - скорости прямой и обратной реакций, соответственно, $\text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$.

Учитывая, что $[\text{H}_2\text{O}] \gg [\text{CO}_{2(aq)}]$, приходим к выводу, что кинетическое уравнение скорости прямой реакции (7) имеет вид

$$v = K_1 \cdot [\text{CO}_{2(aq)}]. \quad (8)$$

Поэтому процесс гидратации диоксида углерода является реакцией первого порядка. Согласно [2], при $0 \text{ }^\circ\text{C}$ величина K_1 равна $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Из [4] известно, что средняя температура воды в Мировом океане составляет $3,8 \text{ }^\circ\text{C}$, то есть она близка к $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Зная, что при $0 \text{ }^\circ\text{C}$ $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$ и используя соотношение (5), получаем $[\text{CO}_{2(aq)}] = 2,28 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. Расчет начальной скорости прямой реакции (7) по формуле (8) при усредненной температуре Мирового океана дает величину $5,47 \cdot 10^{-6} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$, или примерно $0,5 \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{сутки})$. Из приведенного расчета видно, что процесс гидратации CO_2 в водах Мирового океана протекает сравнительно медленно. Время полупревращения CO_2 в этом процессе, рассчитанное по формуле

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_1},$$

для температуры около $3,8 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет примерно 290 с .

С точки зрения негативных последствий парникового эффекта наибольший интерес представляет не прямая, а обратная реакция процесса (7). Из литературы [2] известны значения констант скорости этой реакции: $K_{2(273)} = 2,3 \text{ с}^{-1}$ при $T_1 = 273 \text{ K}$ и $K_{2(298)} = 20 \text{ с}^{-1}$ при $T_2 = 298 \text{ K}$. Знание этих величин позволяет рассчитать энергию активации процесса разложения угольной кислоты на CO_2 и H_2O по известному соотношению

$$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{2(298)}}{K_{2(273)}}, \quad (9)$$

где E_a — энергия активация, Дж/моль; $R = 8,314 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{K})$ — универсальная газовая постоянная.

Расчет по (9) дает величину $E_a = 58515 \text{ Дж/моль}$.

Знание этой важнейшей характеристики дает возможность определения константы скорости анализируемого процесса дегидратации H_2CO_3 при любой температуре (наиболее надежно — в интервале 273-298 K). Для этого служит классическое уравнение Аррениуса:

$$K = A \cdot \exp \frac{-E_a}{RT}, \quad (10)$$

где A — предэкспоненциальный множитель.

Величина A , рассчитанная по известным значениям $K = 20 \text{ с}^{-1}$ и $E_a = 58515 \text{ Дж/моль}$ при $T = 298 \text{ K}$, для обратной реакции (7) оказалась равной $3,6 \cdot 10^{11}$. После этого формулу (10) использовали для расчета констант скорости K реакции дегидратации угольной кислоты при температурах от 273 до 298 K, по формуле

$$v = K \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

оценили начальную скорость v_0 этой реакции, а по (9) определили время полупревращения H_2CO_3 (таблица 1).

Таблица 1

Расчетные значения кинетических параметров реакции разложения H_2CO_3 на CO_2 и H_2O при $A = 3,6 \cdot 10^{11}$ и $E_a = 58515 \text{ Дж/моль}$

$T, \text{ K}$	273	276,8	283	293	298
$K, \text{ с}^{-1}$	2,29	3,26	5,70	13,30	20,00
$t_{1/2}, \text{ с}$	0,30	0,21	0,12	0,05	0,03
$[\text{H}_2\text{CO}_3], \text{ моль/л}$	3,4	-	-	-	2,4
$v_0 \cdot 10^6, \text{ моль/(л·с)}$	7,8	-	-	-	48,0
$V_0, \text{ моль/(л·сутки)}$	0,67	-	-	-	4,15

Выводы

Гидратация диоксида углерода в водах Мирового океана при стандартной температуре не может протекать самопроизвольно ($\Delta G_{298}^0 > 0$), реакция идет с понижением энтро-

пии ($\Delta S_{298}^0 < 0$) и выделением теплоты ($\Delta H_{298}^0 < 0$). Константа равновесия системы в этих условиях равна $2,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л, что указывает на сильное смещение равновесия в сторону исходных веществ (влево). Скорость процесса сравнительно невелика (время полупревращения CO_2 при средней температуре воды $3,8^\circ C$ составляет примерно 290 с). Усредненные значения концентраций $CO_{2(aq)}$ и H_2CO_3 при этой температуре равны $2,27 \cdot 10^{-3}$ и $3,4 \cdot 10^{-6}$ моль/л, соответственно.

В классическом уравнении Аррениуса для процесса дегидратации H_2CO_3 предэкспоненциальный множитель равен $3,6 \cdot 10^{11}$, а энергия активации составляет 58515 Дж/моль. Начальные скорости процесса при 273 и 298 K оценочно равны $7,8 \cdot 10^{-6}$ и $4,8 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с), соответственно. Дегидратация H_2CO_3 протекает значительно быстрее, чем гидратация CO_2 (время полураспада угольной кислоты при температуре воды $3,8^\circ C$ составляет 0,3 с).

Список литературы

1. Химия: Учебное пособие / Под ред. В.В. Денисова. – М.: ИКЦ. "МарТ": Ростов-на-Дону, 2003. – 464 с.
2. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: В 2 т. — Пер. с англ. / Под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера. – М.: "Мир": ООО "Издательство АСТ", 2004. – Лучший зарубежный учебник. Т. 1 – 608 с.
3. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. — Пер. с англ. – Л.: Гидрометеиздат, 1975. – 208 с.
4. Химическая энциклопедия: В 5 т. / Под ред. И.Л. Кнунянца. – М.: Сов. энциклопедия, 1988. — Т. 1 – 623 с.

Стаття надійшла до редакції 27.09.07

© Базаянц Г.В., Дарієнко О.Л., Ніколаєва Ю.О., 2007