

KUTSADURA ATMOSFERIKOAREN KIMIKA

3. UNITATE-DIDAKTIKOAREN ARIKETEN EBAZPENA

1 ARIKETA.

Gas baten disolbagarritasuna (C_g) likido batetan Henry-ren legea aplikatuz kalkula daiteke:

$$C_g = H_g \cdot p_g$$

non H_g Henry-ren legearen konstantea da. CO_2 konposatuaren konstante uretan H_{CO_2} $4,5 \cdot 10^{-2} M atm^{-1}$ da $15^\circ C$ -ko tenperaturan eta p_g gasaren presio partziala da.

$$\Delta C_g = \Delta H_g \cdot p_g$$

Hurrengo espresioa erabiliz ΔH_{CO_2} kalkula daiteke

$$\ln \frac{H_{CO_2}(T_2)}{H_{CO_2}(T_1)} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

CO_2 konposatuarentzako uretan:

$$\Delta H = -20,4 \cdot 10^3 J mol^{-1}$$

$$R = 8,321 J K^{-1} mol^{-1}$$

$$\ln \frac{H_{CO_2}(288,5 K)}{H_{CO_2}(288 K)} = \frac{-20,4 \cdot 10^{-3} J \cdot mol^{-1}}{8,321 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{288} - \frac{1}{288,5} \right) = -2,459 \cdot (3,472 - 3,466)$$

$$\ln \frac{H_{CO_2}(288,5 K)}{H_{CO_2}(288 K)} = -14,7 \cdot 10^{-3} = -0,0147$$

$$\frac{H_{CO_2}(288,5 K)}{H_{CO_2}(288 K)} = 0,985$$

$$H_{CO_2}(288,5 K) = 0,985 \cdot H_{CO_2}(288 K) = 0,985 \cdot 4,5 \cdot 10^{-2} M atm^{-1} = 4,433 M atm^{-1}$$

$$H_{CO_2}(288,5 K) = 4,433 M atm^{-1}$$

$$\Delta H_g = (4,433 - 4,5) \cdot 10^{-2} = -6,7 \cdot 10^{-4} M atm^{-1}$$

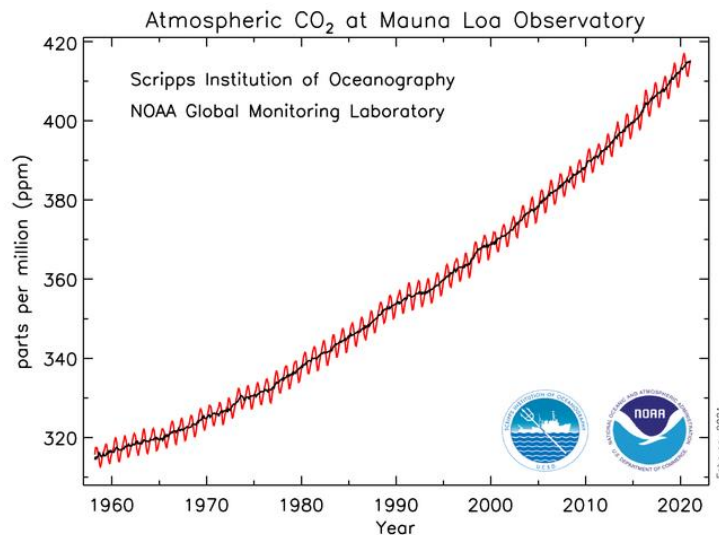
Beraz, $\Delta C_g = -6,7 \cdot 10^{-4} M atm^{-1}$ atmosfera bateko presioan, 288 K-tik 288,5 K-ra tenperatura aldaketarako.

Beraz, aldaketa ehunekoetan adierazita honako hau da:

$$\frac{-6,7 \cdot 10^{-4} M \cdot atm^{-1}}{4,5 \cdot 10^{-2} M \cdot atm^{-1}} \cdot 100 = \mathbf{-\%1,5}$$

Azkenik, ozeanoetan CO₂ gutxitzearen ehunekoa % 1,5ekoa da, eta atmosferako **CO₂ gehitzearen ehunekoa izango % 1,5 da** gutxi gora behera. Gehitze hori ozeanoen beroketari (0,5°C-tan) sor zaio, munduko ozeanoetan CO₂ formako ikatz masa osoa 6,7·10⁵ Tg, ingurukoa baita, atmosferan dagoen CO₂-aren ia masa bera dena.

Kalkulu horrek erakusten du atmosferan izandako CO₂ igoera munduko ozeanoen azken 50 urteetan nahasketa-geruzen batez besteko temperatura 0,5°C igotzearen ondorioa dela. Hala ere, neurketei erreparatuz (ikus beheko irudia) azken 50 urteetan atmosferaren CO₂-aren igoeraren ehunekoa ~ % 25ekoa izan da.



https://www.esrl.noaa.gov/gmd/webdata/ccgg/trends/co2_data_mlo.png
(jabari publikoa)

Beraz, ozeanoen beroketa atmosferan gertatu den CO₂ igoeraren %6 soilik eragin du.

2 ARIKETA.

Karbono dioxido gasa, hau da, CO₂(g), uretan hidrolizatu egiten da CO₂·H₂O eratzeko. Hurrengo orekak ezartzen dira:



Oreka-erreakzioak planteatu ostean, orekak ezartzen dira eta aldibereko ekuazioak ebatzi.

$$H_{CO_2} = \frac{[CO_2 \cdot H_2O]}{p_{CO_2}}$$

$$[CO_2 \cdot H_2O] = H_{CO_2} \cdot p_{CO_2} \quad (1)$$

Lehen hidrolisitik,

$$K_{c1} = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[CO_2 \cdot H_2O]}$$

$[CO_2 \cdot H_2O]$ ordezkatzuz lehen ekuazioan (1), $[HCO_3^-]$ bakandu daiteke:

$$[HCO_3^-] = \frac{K_{c1} \cdot H_{CO_2} \cdot p_{CO_2}}{[H^+]} \quad (2)$$

Bigarren hidrolisitik,

$$K_{c2} = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

$[HCO_3^-]$ ordezkatzuz bigarren ekuazioan (2), $[CO_3^{2-}]$ bakandu daiteke:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_{c2} \cdot K_{c1} \cdot H_{CO_2} \cdot p_{CO_2}}{[H^+]^2} \quad (3)$$

Uretan disolbatuta karbonoa guztira:

$$[CO_2(aq)_{TOT}] = [CO_2 \cdot H_2O] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

$[CO_2 \cdot H_2O]$ ordezkatzuz lehen ekuazioan (1), $[HCO_3^-]$ bigarren ekuazioan (2) eta $[CO_3^{2-}]$ hirugarren ekuazioan (3):

$$[CO_2(aq)_{TOT}] = H_{CO_2} \cdot p_{CO_2} \left[1 + \frac{K_{c1}}{[H^+]} + \frac{K_{c1} \cdot K_{c2}}{[H^+]^2} \right]$$

Beraz, ondorioztatu daiteke Henry-ren legeak aurre ikusten duen baino karbono gehiago disolbatuko dela. **Henry-ren konstante eraginkorra ($H_{CO_2}^*$)** kalkula daiteke:

$$[CO_2(aq)_{TOT}] = H_{CO_2}^* \cdot p_{CO_2}$$

Konstante horren balioa **Henry-ren konstante errealaren balioa (H_{CO_2}) baino handiagoa izango da:**

$$H_{CO_2}^* = H_{CO_2} \left[1 + \frac{K_{c1}}{[H^+]} + \frac{K_{c1} \cdot K_{c2}}{[H^+]^2} \right]$$

Hortaz

$$H_{CO_2}^* > H_{CO_2}$$

H_{CO_2} konstanteak soilik CO_2 -aren disolbagarritasun fisikoa kontuan hartzen du baina konstante eraginkorrak $H_{CO_2}^*$ disolbatutako CO_2 -ak jasaten duen hidrolisia kontuan hartzen du eta horregatik **disolbagarritasuna espero daitekeena baino handiagoa da**. Horretaz gain, Henry-ren legearen konstante eraginkorra pH-aren menpekoa da eta $[H^+]$ kontzentrazioari lotuta dago eta, beraz, zenbat eta handiagoa izan pH, orduan eta handiagoa da disolbagarritasuna.

Alde hau karbonoa $[CO_2 \cdot H_2O]$ forma ezberdinetan disolbatzen delako gertatzen da eta orekan dagoelako gas-fasean dagoen CO_2 arekin.

3 ARIKETA.

H_2O_2 1ppb_v gas-fasean eta atmosfera bateko presioan

$$[H_2O_2]_{\text{aire}} = 1 \text{ ppb}_v = 1 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol } H_2O_2}{\text{mol aire}}$$

$$p_{H_2O_2} = p_T \cdot X_{H_2O_2} = 1 \text{ atm} \cdot 1 \cdot 10^{-9} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ atm}$$

$$[H_2O_2]_{\text{agua}} = K_H (H_2O_2) \cdot p_{H_2O_2} = 7,5 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot 1 \cdot 10^{-9} \text{ atm} = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

H_2O_2 -aren kontzentrazioa orekan uretan:

$$[H_2O_2]_{\text{agua}} = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

O_3 80ppb_v gas-fasean eta atmosfera bateko presioan

$$[O_3]_{\text{aire}} = 80 \text{ ppb}_v = 80 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol } O_3}{\text{mol aire}}$$

$$p_{O_3} = p_T \cdot X_{O_3} = 1 \text{ atm} \cdot 80 \cdot 10^{-9} = 80 \cdot 10^{-9} \text{ atm}$$

$$[O_3]_{\text{agua}} = K_H (O_3) \cdot p_{O_3} = 0,0113 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot 80 \cdot 10^{-9} \text{ atm} = 9,04 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

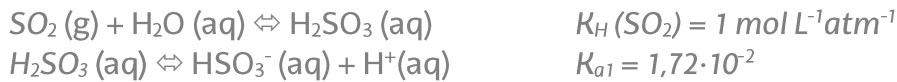
H_2O_2 -aren kontzentrazioa orekan uretan:

$$[O_3]_{\text{agua}} = 9,04 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Hortaz, H_2O_2 1 ppb_v airean $[H_2O_2]_{\text{agua}} = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ suposatzen dute. Aldiz, 80 O_3 ppb_v airean soilik $[O_3]_{\text{agua}} = 9,04 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

4 ARIKETA.

Euri-tantetan SO_2 -aren disolbagarritasunaren kalkuluek aurreikusten dute ur-fasean SO_2 -a H_2SO_3 azido sulfuroso gisa existitzen dela eta azido sulfurosoa azido ahula dela, eta azido horren ionizazioa ere kontuan hartu behar da sulfre dioxidoaren disolbagarritasuna kalkulatzeko:



$$[\text{H}_2\text{SO}_3] = K_H \cdot P_{\text{SO}_2} = 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1} \cdot 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ atm} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_3] = \frac{k_{a1}[\text{H}_2\text{SO}_3]}{[\text{H}^+]} = \frac{1,7 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{[\text{H}^+]} = \frac{1,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{[\text{H}^+]}$$

Elektroneutraltasun baldintza:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_3^-]$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{[\text{H}^+]} + \frac{1,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{[\text{H}^+]}$$

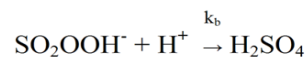
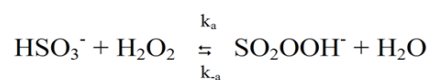
$$[\text{H}^+]^2 = 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}^+] = 4,12 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = \log \frac{1}{4,12 \cdot 10^{-5}} = \mathbf{4,38}$$

5 ARIKETA.

Hurrengo mekanismoa kontuan izanda:



S(IV) aren oxidazio-abiadura H_2O_2 -arekin, nagusiki bisulfito ioiak eraginda:

$$-\frac{d[\text{S(IV)}]}{dt} = \frac{d[\text{S(VI)}]}{dt} = k_b \cdot [\text{SO}_2\text{OOH}^-] \cdot [\text{H}^+] \quad (1)$$

SO_2OOH^- egoera foto-egonkorrean dagoela suposatuz, $[\text{SO}_2\text{OOH}^-]_{\text{EE}}$ kalkula daiteke:

$$\frac{d[\text{SO}_2\text{OOH}^-]}{dt} = k_a \cdot [\text{HSO}_3^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$$

$$-\frac{d[SO_2OOH^-]}{dt} = k_{-a} \cdot [SO_2OOH^-] + k_b \cdot [SO_2OOH^-] \cdot [H^+] \\ = [k_{-a} + k_b \cdot [H^+]] \cdot [SO_2OOH^-]$$

$$\frac{d[SO_2OOH^-]}{dt} = -\frac{d[SO_2OOH^-]}{dt} \\ k_a \cdot [HSO_3^-] \cdot [H_2O_2] = [k_{-a} + k_b \cdot [H^+]] \cdot [SO_2OOH^-]$$

$$[SO_2OOH^-]_{EE} = \frac{k_a [HSO_3^-] \cdot [H_2O_2]}{k_{-a} + k_b \cdot [H^+]}$$

$[SO_2OOH^-]_{EE}$ ordezkatuz lehen ekuazioan (1):

$$\frac{d[S(VI)]}{dt} = k_b \cdot \frac{k_a [HSO_3^-] \cdot [H_2O_2]}{k_{-a} + k_b \cdot [H^+]} \cdot [H^+] \quad (2)$$

Abiadura-koefizienteak berrantolatuz, zatituz k_a arekin

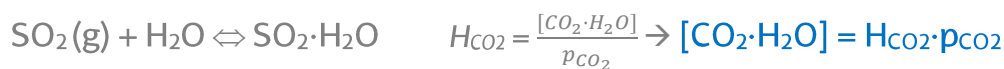
$$K = \frac{k_a \cdot k_b}{k_{-a}}$$

$$K = \frac{k_b}{k_{-a}}$$

K ordezkatuz bigarren ekuazioan (2):

$$-\frac{d[S(IV)]}{dt} = \frac{K \cdot [HSO_3^-] \cdot [H_2O_2] \cdot [H^+]}{1 + K \cdot [H^+]} \quad (3)$$

Ekuazioa honetan abiadura-koefizienteak baino ez dira ageri, baina jakin badakigu $SO_2(g)$ uretan hidrolizatzen dela $SO_2 \cdot H_2O$ ekoitziz eta hurrengo orekak ezarriz:



$H_{CO_2} \cdot p_{CO_2}$

Azken espresio hau hirugarren ekuazioan (3) ordezkatuz, S(IV)-aren oxidazioa egoera likidoan eta H_2O_2 -ak eraginda:

$$-\frac{d[S(IV)]}{dt} = \frac{K \cdot K_{C1} \cdot H_{CO_2} \cdot p_{CO_2} \cdot [H_2O_2]}{1 + K \cdot [H^+]} \quad (4)$$

pH>1 denean, bai izendatzailea $1 + K [H^+] \approx 1$ bai laugarren ekuazioa (4) pH-arekiko menpekotasuna galtzen dute,

$$-\frac{d[S(IV)]}{dt} = K \cdot K_{c1} \cdot H_{CO_2} \cdot p_{CO_2} [H_2O_2]$$

Horrek agerian jartzen du S(IV)-aren oxidazio-abiadura likido egoeran eta H_2O_2 -ak eraginda pH-arekiko independentea dela. Ondorioz, gas-fasean dagoen SO_2 -aren kontzentrazio jakin batentzat S(IV)-aren oxidazio-abiadura kalkula daiteke baldin eta abiadura-koefizienteak $K = \frac{k_a \cdot k_b}{k_{-a}}$ ezagunak badira.