УДК 504.3.054

М. В. Євсєєва
В. О. Давиденко
О. С. Урсул

ТЕРМОДИНАМІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ МОЖЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ КИСЛОТНИХ ДОЩІВ В АТМОСФЕРІ

Вінницький національний технічний університет

Анотація

На основі термодинамічних розрахунків доведено самочинне протікання процесів, які приводять до утворення кислотних опадів у нижніх і верхніх шарах атмосфери. Запропоновані заходи, реалізація яких приведе до зменшення негативних екологічних наслідків від випадання кислотних опадів.

Ключові слова: забруднення атмосфери, кислотні опади, оксиди сульфуру та нітрогену, ентальпія, ентропія, вільна енергія Гіббса.

Abstract

Based on thermodynamic calculations it was proved the arbitrary flow of processes that lead to the formation of acid rains in the lower and upper atmosphere. It was proposed the measures, implementation of which reduces the negative environmental effects from falling of the acid rains.

***Keywords**: atmospheric pollution, acid rains, sulfur and nitrogen oxides, enthalpy, entropy, Gibbs free energy.*

Вступ

Усі види метеорологічних опадів – росу, дощ, сніг, град, туман, дощ зі снігом – кислотність (pH) яких нижче 5,5 називають кислотними. Відомо [1, 2], що основною причиною утворення кислотних дощів є збільшення концентрації в атмосфері оксидів сульфуру і нітрогену, а також гідрогенхлориду. Антропогенними джерелами надходження оксидів сульфуру і нітрогену у атмосферу є викиди теплоелектростанцій, металургійних та хімічних підприємств, автомобільний транспорт, а також спалювання мазуту, вугілля, деревини та інших видів палива. Природними джерелами – є головним чином вулкани і лісові пожежі. Крім того, оксиди нітрогену утворюються в атмосфері, в процесі електричних розрядів. Проте значна їх частина переробляється в ґрунті мікроорганізмами, тобто включена в біохімічний колообіг.

Причиною надходження гідрогенхлориду, в атмосферу є реакція взаємодії метану з хлором, який утворюється внаслідок розкладання фреонів під дією ультрафіолетових променів. Джерелами надходження метану в атмосферу є рисові поля, а також танення гідрату метану у вічній мерзлоті внаслідок глобального потепління. Необхідно відмітити, що кислотоутворювальні речовини потрапляючи в атмосферу можуть знаходитися там тривалий час, перетворюючись на інші сполуки. Так, наприклад, тривалість існування сірчистого газу в атмосфері – 3-5 діб, нітроген (V) оксиду – 5 діб, нітроген (I) оксиду – 150 років.

Результати дослідження

В загальному хімічний процес утворення кислотних опадів у зволоженому повітрі можна представити схемами реакцій, які наведені в таблиці 1. В атмосфері процес окиснення SO_2 до SO_3 та NO до NO_2 проходить під каталітичним впливом фотонів сонячного випромінювання, домішок оксидів та солей металів, що перебувають у вигляді пилу, альдегідів та більш складних похідних. Окиснення SO_2 в атмосфері, в рідкій фазі відбувається також за рахунок озону і гідроген пероксиду, джерелом якого є фотохімічні реакції в газовій фазі.

Метою даної роботи є термодинамічне обґрунтування можливості утворення кислотних опадів в атмосфері.

Використовуючи, наведені в довідниках [3, 4], стандартні величини ентальпій утворення, ентропій та вільних енергій Гіббса для речовин, що беруть участь та утворюються в результаті реакцій (1-5) та, наслідки з закону Гесса і основне рівняння термодинаміки [2], розраховано теплові ефекти, зміни ентропії та вільної енергії Гіббса за стандартних умов для реакцій, які наведені в таблиці 1. Аналіз отриманих термодинамічних даних дозволяє зробити висновок про самочинність перебігу реакцій, які приводять до утворення кислотних опадів в атмосфері.

Таблиця 1. Термодинамічні розрахунки для реакцій, які викликають утворення кислотних опадів

№ р.р.	Рівняння реакції	ΔH°,кДж	ΔS°, Дж/К	ΔG°, кДж
1	$2SO_{2(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 2SO_{3(г)}$	-197,90	-187,80	-141,92
2	$SO_{3(г)} + H_2O_{(г)} \rightarrow H_2SO_{4(р)}$	-176,33	-288,51	-90,36
3	$2NO_{(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 2NO_{2(г)}$	-114,14	-146,20	-70,46
4	$4NO_{2(г)} + 2H_2O_{(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 4HNO_{3(р)}$	-345,14	-437,96	-71,54
5	$CH_{4(г)} + Cl_{2(г)} \rightarrow CH_3Cl_{(г)} + HCl_{(г)}$	-72,52	+11,10	-75,80

Як видно з таблиці 1, реакції (1-5) є екзотермічними, але майже всі супроводжуються зменшенням ентропії, тому вони будуть протікати самочинно в атмосфері при $|\Delta H| > |T\Delta S|$. Для реакцій (1-5) ця умова виконується за досить низьких температур (нижче 20°С) і тому за таких температур найбільш ймовірним є перебіг екзотермічних реакцій, навіть при зменшенні ентропії системи.

Таким чином, на основі проведених термодинамічних розрахунків показано, що самочинний перебіг реакцій (1-5) можливий за стандартних умов (Т = 298 К і Р = 1 атм) та при достатньо низьких температурах, оскільки більша частина кислотоутворювальних забрудників атмосфери від ТЕС викидаються переважно на висоті 180 – 230 м над поверхнею Землі, тобто там де формуються дощові хмари і температура атмосферного повітря значно знижується.

Для зменшення шкідливого впливу кислотних опадів на навколишнє середовище необхідно направити зусилля, перш за все, на зменшення енергоспоживання та скорочення викидів кислотоутворювальних речовин на вугільних ТЕС. А для цього необхідно:

- використовувати паливо з низьким вмістом Сульфуру;
- проводити очищення газових викидів;
- застосовувати альтернативні джерела енергії.

Висновки

На основі термодинамічних розрахунків доведено самочинне протікання процесів, які приводять до утворення кислотних опадів у нижніх і верхніх шарах атмосфери. Запропоновані заходи, реалізація яких приведе до зменшення негативних екологічних наслідків від випадання кислотних опадів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Богдановский Г. А. Химическая экология / Г. А. Богдановский. – М. : МГУ, 1994. – 237 с.

2. Мітрясова О. П. Хімія. Загальна хімія. Хімія довкілля / О. П. Мітрясова. – К. : Видавничий дім «Професіонал», 2009. – 336с.

3. Краткий справочник физико-химических величин / [Н. М. Барон, Э. И. Квят, Э. А. Подгорная и др.] – Л. : Химия, 1967. – 187 с.

4. Рабинович В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. – Л. : Химия, 1978. – 395 с.

Євсєєва Марія Василівна – к.х.н, доцент кафедри хімії та хімічної технології, Вінницький національний технічний університет. E-mail: evseevamv359@gmail.com;

Давиденко Валерія Олегівна – студ. групи ЕКО-13б, Інститут екологічної безпеки та моніторингу довкілля, Вінницький національний технічний університет;

Урсул Олександр Сергійович – студ. групи 1Е-16б факультету електроенергетики та електромеханіки, Вінницький національний технічний університет.

Maria V. Evseeva – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Department of Chemistry and Chemical Technology, Vinnytsia National Technical University. E-mail: evseevamv359@gmail.com;

Valeriia O. Davydenko – student, Institute of Environmental Safety and Monitoring, Vinnytsia National Technical University;

Oleksandr S. Ursul – student, Faculty of Electrical Energy and Power Mechanics, Vinnytsia National Technical University.