

海洋酸化：二氧化碳扮演的角色

全文翻译自：Murphy, J.L., and C.I. Measures. 2014. Ocean acidification: The role of CO₂. *Oceanography* 27(1):238–246, <http://dx.doi.org/10.5670/oceanog.2014.01>.

译者：郭晏宁^{1,2}、林卉婷¹

引用

Murphy, J.L., and C.I. Measures. 2014. Ocean acidification: The role of CO₂. *Oceanography* 27(1):238–246, <http://dx.doi.org/10.5670/oceanog.2014.01>.

DOI

<http://dx.doi.org/10.5670/oceanog.2014.01>

版权

本文发表于*Oceanography*，第27卷，第1期，海洋学学会的季刊。2014年海洋学会（The Oceanography Society）版权所有，翻印必究。

用途

允许复制本文以用于教学和研究。需经海洋学会（The Oceanography Society）批准，才可透过影印、转贴或其他复制的方式对本文任何部分进行再出版、大量的系统性复制或发布。

若有任何疑问，请将信件发送至：info@tos.org或The Oceanography Society, PO Box 1931, Rockville, MD 20849-1931, USA。

1. 台湾大学海洋研究所（郭晏宁为暑期计划学生）

2. 台湾大学大气科学系

活动目的

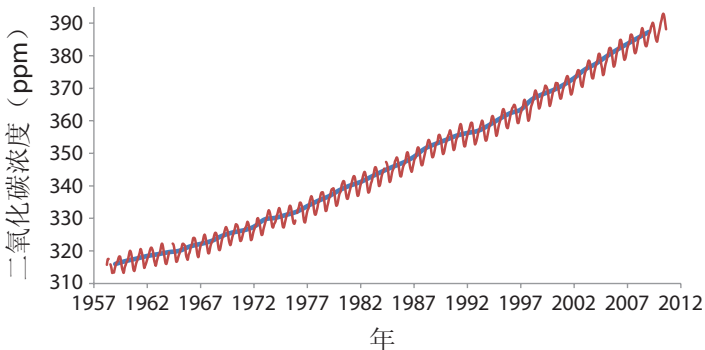
- » 了解加入二氧化碳如何改变水中的酸碱值。
- » 了解为什么大气中的二氧化碳增加会导致海水的酸碱值下降。
- » 了解人类活动为何会影响到大气中的二氧化碳含量。
- » 了解水温如何影响二氧化碳在水中的溶解度。

对象

本文介绍的内容适合用来教非理科的大学新生与高中生，老师们可调整教材中计算部分的多寡与难易度，也可用在教导国中生、大学生与研究生。我们在在线提供一份补充学习单的范例。

背景

在过去250年中，人类经由燃烧化石燃料和土地的开发与利用，大量地增加了大气中的二氧化碳含量（CO₂）。在工业革命初期，大气中的二氧化碳浓度为270~280 ppmv（Wigley, 1983; Petit et al., 1999），但在过去50年来，于夏威夷冒纳罗亚（Mauna Loa）山上的气象观测站每周测量结果显示，大气二氧化碳从1960年的317ppm增加到2011年的390 ppm。（<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/mlo.html>; 图一）



图一、在夏威夷冒纳罗亚（Mauna Loa）测量的大气中二氧化碳含量。蓝线是大气中二氧化碳浓度的年平均值（单位为ppm）；红线为每个月的二氧化碳浓度测量值（单位为ppm），可看出大气中二氧化碳浓度的季节震荡。

图片来源：<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/mlo.html>

碳储存库

地球上的碳以不同的化学形式储存在几种称为储存库(reservoir)的地方（表一）。地球上的总碳量在过去甚至是未来，都不会发生变化，碳仅会因地质、地球化学、或是在近代因为人类活动，而在不同的储存库之间移动。从表一中可以清楚地看出，在地球表面大部分的碳是储存在碳酸盐沉积物储存库中。碳酸盐沉积物由贝壳、曾经生活在海洋中的动植物骨骼以及从海水中沉淀出来的无机碳组成。这些生物活着的时候，从水中吸收无机碳和钙离子，构建碳酸钙化合物（CaCO₃），这一过程称为钙化。（每当一个生物体的壳产生1莫耳的碳酸钙时，也会产生1莫耳的二氧化碳。更确切地说，有多少二氧化碳保持溶解在海洋中、或者有多少二氧化碳释放到大气中，与海水温度和上层大气中二氧化碳分压的平衡有关。）当含碳酸钙的生物死亡时，其碳酸钙壳体或骨骼慢慢下沉到海底，在运输过程中，大部分碳酸钙溶解在海水中，但有约35%的碳酸钙埋在沉积物中，成为碳酸盐沉积物储存库的一部分。碳从海表向深海的转移被称为生物帮浦（biological pump），这个从海表将碳转移到深海的速率会在大约几个人类世代的时间尺度内有所变化。前述的过程，二氧化碳可从大气和海洋储存库中移除，进入海洋沉积物中，因此海洋沉积物中埋藏的碳酸钙便是一个可以降低大气二氧化碳的方式。

表一、碳在地球表面不同的碳储存库中的含量，以十亿吨的碳（1Pg= 1 petagram =10¹⁵公克）为单位来表示（数据源：Open University Team, 1989, and Libes, 2009）。

储存库	碳(十亿吨)
地壳和碳酸盐沉积物	70,000,000
溶于海洋、淡水	40,000
化石燃料	7,000
土壤中的有机碳	2,000
生物体	800
大气层	800

以碳酸盐形式储存在沉积物中的碳总量只有受到较大的地质活动，例如板块构造运动，才会有显著变化，然而这地质构造运动的发生在很长的时间尺度下（数千年到数百万年）。于是，碳从碳酸盐沉积物储存库转移出来的速度相对缓慢且恒定，与当前大气二氧化碳浓度升高不同。因此，储存在碳酸盐沉积物中的碳含量变化，不会是对我们在过去几百年中观察到的大气二氧化碳浓度变化的主要影响因素。近年来因为人类燃烧化石燃料和土地利用方式变化，例如砍伐森林和荒漠化，导致大气储存库中二氧化碳浓度增加。从表一中可以看出，燃烧所有化石燃料，将其中的碳以二氧化碳形式直接释放到大气中，如果没有其他过程发生来移除二氧化碳，大气中的二氧化碳含量将增加到当前数值的十倍以上。

当化石燃料燃烧后，来自化石燃料储存库的碳立即转移到大气储存库。而大气层中的二氧化碳，在海表面可从大气进入到海洋储存库。海气之间的碳量分配如亨利定律所描述（参见理论部分以进行更全面的讨论），随着大气中二氧化碳含量的增加，会有更多的二氧化碳溶解到海洋中，以在大气和海洋储存库之间达到平衡。随着人类继续透过燃烧化石燃料将碳从化石燃料储存库迅速转移到大气中，我们需要了解地球的气候，和地球的碳化学循环将如何受到影响。

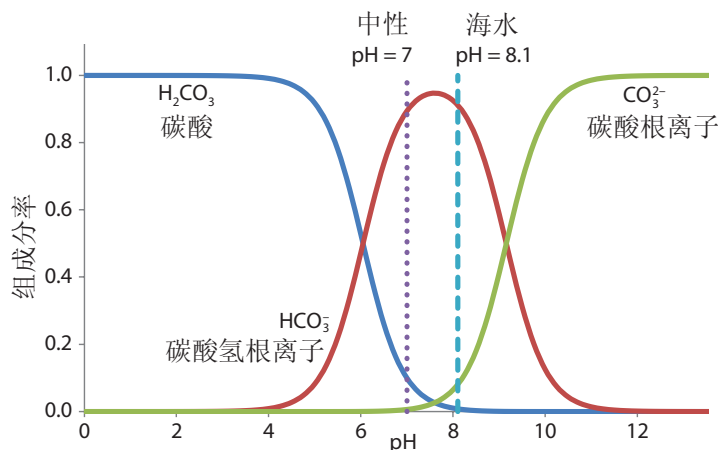
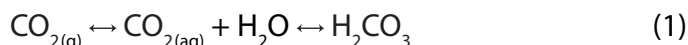
大气中二氧化碳浓度的增加会影响全球温度和海洋化学。地球以红外光波段将从太阳获得的能量辐射回太空，平衡地球的温度。然而温室气体如二氧化碳、甲烷和水蒸气，可吸收部分红外线辐射，帮助地表维持一定温度。虽然二氧化碳约仅占大气总量的0.04%，在调节地球表面温度方面却非常重要，随着大气中二氧化碳含量的增加，加热效应会越来越大。

大气中二氧化碳浓度的增加也会影响海洋化学，根据亨利定律，每年排放到大气中的二氧化碳约有三分之一溶解到海洋表面。迄今为止的所有证据都表示，随着大气中二氧化碳浓度的升高

和更多的二氧化碳溶解到海洋中，海洋将变得更加酸化，并且相对于碳酸钙而言，饱和度更低（见下文），从而减缓了生物的钙化速度。降低钙化速率将减少从地表海洋中移除并转移到深海的二氧化碳量，因此也降低碳酸盐沉积物产生的速度（二氧化碳沉降）。总而言之，人类活动将碳从化石燃料储存库移动到大气、随后移动到海洋，并降低碳转移到碳酸盐沉积物储存库的速率。

化学

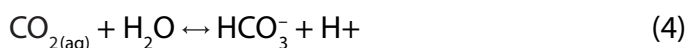
溶液的pH值是表示溶液中氢离子（ H^+ ）浓度的量度方式， H^+ 越多，pH值越低，溶液的酸性越强。我们根据存在溶液中氢离子浓度，将之分类为酸性（ $pH < 7$ ），中性（ $pH = 7$ ）或碱性（ $pH > 7$ ）溶液。当二氧化碳溶解在海洋中时，会形成几种不同的分子化合物，其中一些形式会改变溶液的pH值。在平衡情况下，二氧化碳气体分子溶于水，大部分仍维持为二氧化碳的形式，约只有1/400的二氧化碳会与水反应形成碳酸（ H_2CO_3 ，式1），然后分解成碳酸氢根（ HCO_3^- ）与碳酸根离子（ CO_3^{2-} ），如下列式1到式3中所示的含碳化合物。至于各物种于溶液中占的比例，则取决于溶液的pH值（图二）。



图二、碳酸(H_2CO_3)于水中会形成的化学物种之间的组成分率随着pH的变化。紫色虚线显示中性溶液的pH值，蓝色虚线为海水的pH值。



表层海水的平均pH值为8.1（微碱性）。如图二所示，在pH值为8.1时， HCO_3^- 的存在量远高于其他两个化学物种（ H_2CO_3 和 CO_3^{2-} ）。因此，溶解的二氧化碳每次形成 H_2CO_3 分子，即解离成 HCO_3^- 和一个 H^+ 分子被释放到水中（式4）。



二氧化碳在水中的溶解，导致溶液中 H^+ 增加，而使pH值降低。此外，随着溶液pH值的降低， CO_3^{2-} 的含量也会减少（图二），因而降低了水的缓冲能力（后面有更多说明）。使用 CaCO_3 来构建贝壳和骨骼的生物，例如珊瑚、钙板藻和有孔虫，特别容易受到pH值降低而导致的 CaCO_3 饱和态降低所影响。 CaCO_3 的饱和态是 Ca^{2+} 的浓度乘以 CO_3^{2-} 的浓度，随着更多的二氧化碳溶解到海洋中，更多的 H^+ 被释放，降低了水的pH值，从而降低了 CO_3^{2-} （图二），进而导致碳酸钙饱和态的降低。因此，过多二氧化碳溶解在海水中将增加生物形成 CaCO_3 结构的困难度，降低生物帮浦的速率，并减缓碳酸盐沉积物的产生。

随着大气中二氧化碳浓度通过化石燃料的燃烧和土地利用改变而增加，更多的二氧化碳通过扩散和剧烈混合（例如海浪）等过程，从大气转移到海洋表面以达到亨利定律所定义的平衡，然而海洋是一个复杂的系统，同时受到物理、生物和化学过程的各种影响。例如：水与空气界面处的物理混合，导致海洋和大气之间的气体交换；生物呼吸作用下会释放二氧化碳到水中，形成溶解态的二氧化碳 $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ ，并且如上所述，每1/400的溶解态二氧化碳将会转化为 HCO_3^- 和 H^+ ，进而降低海洋pH。

尽管海洋中发生了许多物理、生物和化学过程，但由于化学缓冲作用，海水的pH在短时间内保持相对恒定。在海洋中发生化学缓冲是因为存

在许多能够吸收 H^+ 的离子（包括例如 HCO_3^- ， CO_3^{2-} ， HSO_4^- ）。当在海洋中加入酸（ H^+ ）时，上述的式2和式3中的反应可以从右向左移动，从而降低 H^+ 的浓度。在海洋中，缓冲能力或溶液吸收 H^+ 的能力是以碱度来测量，碱度简单地说就是溶液中存在的碱的总和。当添加 OH^- 时，也会有等效的过程缓冲海水变成碱性。然而，缓冲能力是有限的，并不能防止海洋pH值不产生任何变化，缓冲能力只降低了pH值变化的幅度。如果添加足够的 H^+ （或 OH^- ），使其超过海洋的缓冲能力，这将导致海洋的pH值比目前更快地变化，降低环境稳定性，而生活上需要相对恒定pH值的生物，其生存可能受到影响。

针对实验活动的问题

- » 为什么大气中二氧化碳的增加会改变海水的pH值？
- » 水温会影响水体吸收二氧化碳的量吗？

材料

讲师示范或五个学生为一组所需的材料：

- » 12个轮胎气阀
- » 12个1公升的宝特瓶，含盖子
- » 5个 500 mL量筒
- » 5公升热水（~50°C）
- » 5公升冷水（~10°C）
- » 5个简易胎压计
- » pH试纸或手持式pH计（可选择性使用）
- » 小型（5磅或2.27公斤）二氧化碳气瓶带压力调节器，软管和轮胎气嘴接头（在机车改装行或五金行可以买到气嘴接头）
- » 室温下1.5公升自来水
- » 室温下1公升海水（或小苏打溶解在自来水中作为缓冲溶液；详情请见下文）
- » 甲基红pH指示剂染料（ $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ 溶在0.1%乙醇中；VWR目录号AA38698-AE CAS # 493-52-7）
- » 钻压机或钻头（在实验之前改造瓶盖使用）

注意：可以使用家用汽水制造机完成此活动的修改版本。虽然家用汽水制造机不允许我们来测量瓶内的气体压力，但对于那些关注气瓶安全的教师来说，使用家用汽水制造机可能是更好的选择。根据型号的不同，这些汽水制造机通常会将瓶顶空间加压至30至55 psi。

活动

在实验之前，先组装好瓶盖气阀组件（图三）。首先，必须先要在塑料瓶盖上钻出适当大小的洞，使得可以插入轮胎气阀头，瓶盖内外皆有橡胶垫圈，达到气密与水密效果。钻头应稍大于气阀头外径，以确保组装方便。最后使用扳手旋紧盖子上的轮胎气阀头，以防活动期间泄漏。

讲师示范

甲基红指示剂在中性或是碱性环境中($\text{pH} \geq 6.2$)会呈现黄色，在酸性环境下($\text{pH} < 4$)则会呈现红色，在 pH 值为4到6之间则呈现橘色。注意：因为每个地方的水质不同，有些区域的淡水本身已具有高缓冲能力，因此为呈现最佳实验结果，必须调整所需预留的顶空体积（也就是加入的二氧化碳量），我们建议老师们提早测试，以配置最适当的水与顶空体积。

步骤1：准备/取水

为确保达到示范效果，如果无法取得海水，请于每升水溶解约30克（2汤匙）碳酸氢钠（ NaHCO_3 ；小苏打），制成人工缓冲溶液。小苏打应完全溶解在水中，以免残留可见的固体痕迹。

注意：碳酸氢钠（ NaHCO_3 ）是溶液中的缓冲剂。当



图三、瓶盖改装所需要的零件照片。左边是一个完全组装好的瓶盖，右边是轮胎气嘴的各项零件。瓶盖夹在两个黑色密封垫之间，压紧式轮胎气嘴可以在在线购买或者在汽车配件商店购买。

溶解时， NaHCO_3 离解成钠离子(Na^+)和碳酸氢根离子， HCO_3^- ，当二氧化碳溶解到水中时提供 H^+ 的吸收机制来增加水的缓冲能力。淡水组则根据使用的是去离子蒸馏水（译者注：无缓冲能力）或自来水，并受到自来水的初始碱度，实际需要的小苏打水将会略有不同。

步骤2：淡水组

标记瓶子。加入约1000毫升的室温水，以及约1毫升的甲基红指示剂。（译者注：亚洲常见的700毫升瓶中，建议加入500毫升的室温水跟约1毫升的甲基红指示剂。）

步骤3：海水组

标记瓶子。加入约1000毫升的室温海水（或小苏打粉缓冲水溶液）和约1毫升的甲基红指示剂。

（再次提醒，成功演示所需的实际水量将根据瓶子类型略有不同，因此在演示前请进行测试。）

步骤4：二氧化碳添加

固定盖子（锁紧），并向每个瓶子的顶部空间添加大约30psi（两个大气压力）的二氧化碳。

注意：如果在加入二氧化碳时没有摇动淡水组，可以观察到二氧化碳从顶部空间扩散到液体的表面，造成在黄色淡水最表层中形成微小红色漩涡。

步骤5：剧烈混合

观察气体扩散进入水溶液的作用后，剧烈摇动瓶子以显示剧烈混合。根据学生的程度，教师可以询问哪些过程（译者注：扩散、混和、溶解、解离）正在控制二氧化碳从顶部空间到水的运动，在摇动造成混合之前，扩散是主要的气体交换过程。淡水组会变红，而海水组保持橘黄色（图四）。其原因是在室温下，二氧化碳溶解度，不足以克服海水的缓冲能力，并且将 pH 值降低到4以下（指示剂变色的临界值）；淡水组的缓冲能



图四、使用甲基红指示剂染料来做缓冲的示范。左边的瓶子为盐水组，右边的瓶子为淡水组。

力很小或没有，因此pH值会立即下降到足以让指示剂改变颜色。我们也可以透过增加pH值将淡水返回黄色：倒掉瓶子中约三分之一的水（以增加空气与水的气体交换），然后，挤压瓶子三到四次，用室内空气交换瓶子顶部空气，更换瓶盖上的盖子并剧烈摇晃。有时需重复五次或更多次，瓶中的水才会开始变回黄色。请参考在线提供的学习单的范例。

动手做科学—实验活动

这个实验最适合二到五名学生为一个小组。所需总时间取决于学生完成问题和计算细节的时间，但可以在三十分钟到两小时之间完成。在线补充学习单通常需要两个小时，因为它包含了许多计算。

一般常见的物质（例如糖，盐）在热水中比在冷水中更易溶解，但对于像二氧化碳这样的气体则是相反。这个活动测试水温对气体溶解度的影响。可选择使用pH试纸或pH酸碱度计。如果教学过程包含实际pH值测量（而不仅仅是计算），请让学生在加入二氧化碳之前先进行pH值读数。

注意：由于使用的瓶子的体积变化，受到及当地水源的pH和缓冲能力而改变（例如来自具有白垩土区域的水已经具有高缓冲能力），此演示

所需的顶空量（即需要获得所需效果的二氧化碳量）将有所不同。建议教师先提前用取得的水样做测试，来确定所需的顶空实际体积。

步骤1：准备瓶子

每组需要两瓶。在一瓶中加入0.8公升温水（约50°C），在另一瓶中加入0.8公升冷水（约10°C）。选择进行定量实验的老师，请先要求学生测量两瓶的初始pH值。（译者注：温热水组用60°C水差异会更显著。）

步骤2：盖上盖子

盖上盖子，不要全部盖紧并挤压瓶子以从顶部空间移除所有空气。移除完空气后旋紧盖子，该步骤对于观察两个瓶子之间的二氧化碳吸收差异是重要的。

注意：现在是做出一些假设并向学生提问的好时机（请参阅在线补充教材取得实验室学习单）。例如，我们假设瓶中只有水（即没有二氧化碳溶解到水中），并要求学生计算瓶中的pH值（7.0）和二氧化碳莫耳数（0莫耳）。

步骤3：添加二氧化碳

将瓶子带到讲师处，加入30psi的二氧化碳。（使用气体调节器控制释放到每个瓶子中的气体压力。）

注意：填充后，组中的所有学生都应该触摸瓶子，并确认瓶子是充足气的（瓶子会因为充满气体而变得比较坚硬）。

步骤4：测量压力

学生可以使用手持式轮胎压力表测量瓶子中的初始压力。请注意，使用的轮胎压力表必须进行良好密封，以避免瓶子中的气体损失过多，且压力只应测量一次，因为此测量过程会导致瓶子中的气体损失。在活动的这一步骤，可以使用理想气体方程式计算瓶中二氧化碳的莫耳数（详见下文）。

步骤5: 剧烈混合

剧烈摇动瓶子，观察两个瓶子的压力下降情形。当二氧化碳溶解到水中时，两个水瓶会被压缩，冷瓶被压缩情况较热水瓶明显地，代表冷水瓶顶空的压力减少较多（图五）。如果使用pH值试纸，学生可以读取二氧化碳溶解后的读数，并反映计算和实际pH值变化的原因（表二）。

（pH值的实际变化取决于使用的温度和水量。）

注意：藉由做一些假设，学生可以计算每种液体吸收的二氧化碳量、每瓶中释放的H⁺的莫耳数和随后的pH值。引导学生的问题范例，请参阅在线补充材料。

为了让学生计算出热水瓶和冷水瓶之间水的pH值的变化，我们为学生提供每瓶顶部空间吸收二氧化碳的百分比。程度更好的学生还可以测量瓶子体积的变化，以估算溶解在水中的二氧化碳量（表三）。测量瓶子体积的方法如下，首先，我们假设在二氧化碳吸收后瓶子顶部空间的压力等于大气压力，（轮胎压力不够灵敏，不足以精确测量到剩余二氧化碳的压力），透过测量瓶子浸在水中时所取代的水的体积来得到瓶子的体积。使用学生计算的体积，或利用表三中的值，学生可以计算出二氧化碳从顶部空间溶解到水中的量（参见理论部分中建议的计算方程式）。



图五、左边的瓶子装的是温热水，右边的瓶子装的是冰水。先将顶部空间中原有的空气挤出后，将两个瓶子装满二氧化碳后摇动混和。注意两个瓶子之间的压力差异。

人类和二氧化碳

这个教案除了帮助学生了解大气中的二氧化碳对海洋pH值的影响外，还为学生提供让他们可以探索人类活动如何导致大气中二氧化碳浓度的增加。目前有许多网站可供学生计算他们的碳足迹，而在这个教学活动中，我们建议让学生进行实际的纸笔计算，深入理解人类增加大气中的二氧化碳浓度，影响海洋环境之关联。

首先，我们要求学生列出日常生活中会产生二氧化碳的各种方式。从使用汽车、用电、到呼吸，答案可能有所不同。然后，学生们将通过网站查询，来了解每个过程中释放的二氧化碳量。例如，人类每天呼吸大约1公斤的二氧化碳，相当于每天22.7莫耳的二氧化碳。学生还可以检验化石燃料对大气二氧化碳的影响。我们假设燃烧一加仑（3.8升）汽油释放8.8公斤二氧化碳（参见<http://www.epa.gov/otaq/climate/420f05002.htm>），学生可以评估具有不同效能的汽车所释放二氧

表二、水样pH测试范例，在1公升的保特瓶中，注入0.8公升夏威夷大学马诺阿分校的水，在顶空中加入二氧化碳前、后测量的pH值。请注意，在文章中的海水与淡水实验相比，如果只加入0.8公升的水，而不是学习单中建议的1公升时，即使是海水瓶组的pH值已下降到足以导致水色变化成红色。请记住，实际的pH值会根据水的来源而有所不同，但很明显地，顶空加入二氧化碳后，水中pH值会显著下降。

	加入二氧化碳前的pH值	加入二氧化碳后的pH值
海水	8.0	5.6
淡水	8.1	5.5
热水 (50°C)	8.1	5.2
冷水 (12°C)	8.1	5.0

表三、热水和冷水后瓶体积的变化。瓶子体积的减少是因为顶部空间中的气体溶解到水中，导致顶部空间体积减小。（瓶子的初始体积为1,000 cm³，用10°C的水摇动瓶子后，瓶子的体积下降到900 cm³，瓶子的体积减少了100 cm³，总共是瓶顶空间50%的变化量。）

温度	体积变化量	改变百分比
10°C	100 cm ³	50%
60°C	20 cm ³	10%

化碳的量。在补充学习单中，我们比较了三种类型的汽车，并计算每辆汽车在一年内每天行驶16公里时释放的二氧化碳量。根据学生的年龄，学生可能对于计算他们每天通车往返学校过程中产生的二氧化碳排放量会有更大的共鸣。这个问题的延伸讨论如下，美国每天消耗18,810,000桶石油，学生可以计算出在一天和一年内释放到大气中的二氧化碳的莫耳数。

另一项活动则是探讨电力消耗对二氧化碳排放的影响。使用EPA (译者注: United States Environmental Protection Agency 美国环境保护署)关于发电和电源的数据，可以计算使用灯泡和电器释放到大气中的二氧化碳量。例如，在夏威夷，石油是主要的电力来源，以0.609公斤/千瓦·小时的速度产生二氧化碳 (EPA eGRID, 见http://www.epa.gov/cleanenergy/documents/egridzips/eGRID2010V1_1_year07_SummaryTables.pdf)，请学生统计教室里灯泡的数量和功率，即可计算在这个课程进行的时间内，会释放多少二氧化碳来为我们班级的灯供电。此练习也可以延伸来计算使用其他电子设备时所需释放的二氧化碳量。这些例子提供教师可以使用的一些活动，以便学生更加了解在不同的人类活动中所释放的二氧化碳量。学生可以使用大量免费在线碳足迹计算器，包括来自The Natural Conservancy (<http://www.natural.org/greenliving/carboncalculator>) 的计算器，以计算他们每年产生的二氧化碳当量吨数。也可以将位于地球上不同储存库中的碳量从Pg C转换为等效的二氧化碳。这种转换可以直接比较储存库和上面的计算，例如油燃烧释放的二氧化碳量。

$$1 \text{ Pg C} = 1 \text{ Gt C} = 10^9 \text{ 吨C}$$

$$1 \text{ 吨C} = 3.67 \text{ 吨 二氧化碳 当量}$$

例如，以下等式可用于将海洋储存库中的碳量 (4,000 PgC) 转换为二氧化碳吨当量。

$$4,000 \text{ Pg C} \times 10^9 \text{ 吨 C} / 1 \text{ Pg C} = 4 \times 10^{12} \text{ 吨 C}$$

$$4 \times 10^{12} \text{ 吨C} \times 3.67 \text{ 吨 二氧化碳 当量} / 1 \text{ 吨C} = 1.5 \times 10^{13} \text{ 吨 二氧化碳 当量}$$

理论

亨利定律

亨利定律指出，在定温下，溶液中的气体量与液体平衡时的气体分压成正比。(例如在瓶顶部分，我们演示的条件下，瓶顶空间中的气体分压等于测量的压力，因为我们在添加二氧化碳之前排出了所有其他气体)。增加瓶顶气压会增加气体的溶解度，而增加溶液的温度会降低气体的溶解度。

这个实验展示了亨利定律中温度影响溶解度的观点：水温的降低，增加了二氧化碳在溶液中的溶解度。此外，透过使用固定温度的水，但改变注入顶部空间的气体压力，也可以证明亨利定律中压力影响溶解度的观点。这个教案活动是海洋大气相互作用的简化版本，突出了不同温度而非压力如何影响二氧化碳在水中的溶解度。

理想气体方程式

理想气体方程式 (式5) 可用于计算瓶顶空间中二氧化碳的莫耳数，其中

$$P = \text{压力 (kPa)}, V = \text{体积 (L)}, \\ n = \text{莫耳 (mole)}, R = \text{气体常数} = 8.314 \text{ (J mole}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}, \\ T = \text{温度 (K)}.$$

$$P \times V = n \times R \times T \quad (5)$$

已知1公升瓶子顶部空间的体积、室温、气压，可以计算瓶子顶部空间中的气体莫耳数。在1大气压 (101.3kPa或14.7psi) 和25°C下，1莫耳气体的体积为23.9公升。(标准温度和一大气压下理想气体的体积，或standard temperature and pressure (STP) [0°C]，为22.4升。) 式6显示如何计算室温下1升瓶子中灌入0.8升水，其余顶部空间中的气体莫耳数 (6a)，以及在瓶子装满30psi的二氧化碳之后的气体莫耳数 (6b)。

$$\frac{(101.3\text{kPa}) \times (0.2\text{L})}{(298\text{K}) \times (8.314\text{Jmoles}^{-1}\text{K}^{-1})} = 0.008 \text{ 莫耳的气體} \quad (6a)$$

$$\frac{(206.7\text{kPa}) \times (0.2\text{L})}{(298\text{K}) \times (8.314\text{Jmoles}^{-1}\text{K}^{-1})} = 0.016 \text{ 莫耳的气體} \quad (6b)$$

在使用气瓶将二氧化碳添加到瓶子的顶部空间之后，瓶子中的压力大约加倍（室压为14.7psi，并且我们将其增加至约30psi）。因此，顶部空间中的气体莫耳数也加倍。

pH值

溶液的pH值是可用氢离子浓度（[H⁺]）定义。溶液中存在的H⁺越多，溶液的pH越低。在数学上，使用式7计算pH值。

$$\text{pH} = -\log([\text{H}^+]) \quad (7)$$

在25°C的纯水中，[H⁺] = 1.0×10⁻⁷M（M = 莫耳浓度 = 每公升溶液中溶质的莫耳数），其pH值为7.0。在实验活动中，学生先计算每个瓶子顶部空间的气体莫耳数（式6a, b）。通过用30 psi的纯二氧化碳气体填充瓶子的顶部空间，顶部空间中的气体压力加倍，使顶部空间中的气体量增加一倍（式8）。顶部空间的0.008莫耳的气体在（气体压力倍增）下，有

$$0.008 \times 2 = 0.016 \text{ 莫耳的气体} \quad (8)$$

由上述计算得到瓶顶空间充满了纯净的二氧化碳气体时，共有0.016莫耳的二氧化碳。然后学生可以计算瓶中0.8升水的pH值（式9）。为简单起见，我们要求学生假设二氧化碳气瓶加入瓶中的所有二氧化碳都会从顶部空间溶解到水中。再进一步假设溶解在水中的所有二氧化碳都变成HCO₃⁻，因此0.016莫耳的H⁺会释放到0.8升水中。使用式9，可以计算释放的H⁺的莫耳浓度。

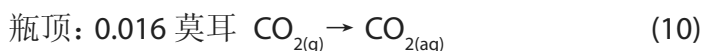
$$0.016 \text{ 莫耳 H}^+ / 0.8 \text{ 升} = 0.02 \text{ 莫耳濃度(M)H}^+ \quad (9)$$

计算结果显示，经由二氧化碳溶解，导致瓶中的H⁺总浓度比纯水还多了0.02莫耳浓度（公式9）

，即[H⁺] = 1.0×10⁻⁷ + 0.02 = 0.02。使用公式7来计算pH值：-log(0.02) = 1.7。

注意：从H₂O解离的H⁺不会改变溶液pH值，pH值改变主因是从H₂CO₃解离出来的大量H⁺。

但在水中的实际pH值并非1.7，因为并不是所有溶解的二氧化碳都会分解成HCO₃⁻和H⁺。如前所述，水中的二氧化碳气体（CO_{2(g)}）大部分变成了溶解态的二氧化碳（CO_{2(aq)}）实际上其中只有1/400变成了H₂CO₃，并在此过程中释放出H⁺。因此，为了准确计算实验中的pH值，有必要将计算出的[H⁺]除以400。当我们假设瓶顶空间中的所有二氧化碳都溶解到水中，并经由式10到12，可以较精确的计算出溶液的pH。



$$0.016 \text{ 莫耳 CO}_{2(aq)} \times \frac{1 \text{ 莫耳 H}_2\text{CO}_3}{400 \text{ 莫耳 CO}_{2(aq)}} \times \frac{1 \text{ 莫耳 HCO}_3^-}{1 \text{ 莫耳 H}_2\text{CO}_3} \times \frac{1 \text{ 莫耳 H}^+}{1 \text{ 莫耳 HCO}_3^-} = 4 \times 10^{-5} \text{ 莫耳 H}^+ \quad (11)$$

$$\text{pH} = -\log(4 \times 10^{-5} \text{ 莫耳 H}^+ / (0.6 \text{ L})) = 4.4 \quad (12)$$

根据实际的实验室活动，可以使用表三中给出的体积百分比变化（式13和14）计算不同水温的pH变化。

$$4 \times 10^{-5} \text{ 莫耳 H}^+ \times 10\% (\text{在 } 50^\circ\text{C}) = 4 \times 10^{-6} \text{ 莫耳 H}^+, \text{ pH} = 5.4 \quad (13)$$

$$4 \times 10^{-5} \text{ 莫耳 H}^+ \times 50\% (\text{在 } 10^\circ\text{C}) = 2 \times 10^{-5} \text{ 莫耳 H}^+, \text{ pH} = 4.7 \quad (14)$$

实用的网络资源

- » <http://www.epa.gov/climatechange/fq/emissions.html>
- » <http://cdiac.ornl.gov/pns/faq.html>
- » <http://www.oceanacidification.noaa.gov>

参考数据

- Levitus, S., J. Antonov, T. Boyer, and C. Stephens. 2000. Warming of the world ocean. *Science* 287:2,225–2,229, <https://doi.org/10.1126/science.287.5461.2225>.
- Libes, S. 2009. *Introduction to Marine Biogeochemistry*, 2nd ed. Elsevier, Burlington, 928 pp.
- Open University Team, eds. 1989. *Seawater: Its Composition, Properties and Behavior*. 130 pp.
- Petit, J.R., J. Jouzel, D. Raynaud, N.I. Barkov, J.-M. Barnola, I. Basile, M. Bender, J. Chappellaz, M. Davis, G. Delaygue, and others. 1999. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature* 399:429–436, <https://doi.org/10.1038/20859>.
- Wigley, T.M.L. 1983. The pre-industrial carbon dioxide level. *Climatic Change* 5(4):315–320, <https://doi.org/10.1007/BF02423528>.