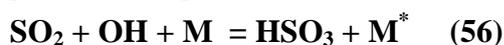


## Практическая работа № 6

### Загрязнение тропосферы соединениями серы и азота

Основные поступления неорганических соединений серы в тропосферу связаны с антропогенными источниками. На их долю приходится примерно 65% всех поступлений неорганических соединений серы в атмосферу. 95% от этого количества составляет диоксид серы. В тропосфере происходят процессы окисления соединений серы, основным окислителем в которых выступают свободные радикалы. Сероводород последовательно через ряд стадий окисляется до  $\text{SO}_2$ . Окисление диоксида серы может протекать в газовой, твердой либо жидкой фазе. Протекающие при этом процессы можно представить следующими уравнениями реакций:



Скорость превращений диоксида серы в воздухе, в среднем  $0,1\% \text{ ч}^{-1}$ , что соответствует времени пребывания  $\text{SO}_2$  в тропосфере, равно 5 суткам. Процесс превращения диоксида серы резко ускоряется в воздухе промышленных регионов, где увеличивается содержание свободных радикалов. В таком случае скорость превращения может возрасти до  $1\% \text{ ч}^{-1}$ .

Триоксид серы –  $\text{SO}_3$  – легко взаимодействует с частицами атмосферной влаги и образует растворы серной кислоты, которые взаимодействуя с аммиаком или ионами металлов, частично переходят в соответствующие сульфаты. Оксиды железа, алюминия, хрома и других металлов, которые также могут находиться в сильно запыленном воздухе, ускоряют процесс окисления диоксида серы.

Скорость процессов трансформации и стока диоксида серы, серной кислоты и сульфатов можно представить в виде кинетических уравнений первого порядка.

$$v(\text{SO}_2) = -d[\text{SO}_2]/dt = -(k_1 + k_2 + k_7)[\text{SO}_2] \quad (60)$$

$$v(\text{H}_2\text{SO}_4) = -d[\text{H}_2\text{SO}_4]/dt = k_7[\text{SO}_2] - (k_5 + k_6 + k_8)[\text{H}_2\text{SO}_4] \quad (61)$$

$$v(\text{MeSO}_4) = -d[\text{MeSO}_4]/dt = k_8[\text{H}_2\text{SO}_4] - (k_3 + k_4)[\text{MeSO}_4] \quad (62),$$

где  $t$  – время;  $[\text{SO}_2]$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ ,  $[\text{MeSO}_4]$  – концентрации диоксида серы, серной кислоты и сульфатов соответственно;  $k_1$  и  $k_2$ ,  $k_3$  и  $k_4$ ,  $k_5$  и  $k_6$  – константы скорости процессов мокрого и сухого осаждения диоксида серы, сульфатов и серной кислоты соответственно (см. рис.);  $k_7$  – константы скорости процесса трансформации диоксида серы в серную кислоту (учитывает сумму превращений в газовой и жидкой фазах);  $k_8$  – константа скорости образования сульфатов из  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Решая систему уравнений (60) – (62) можно определить долю отдельных компонентов, присутствующих в тропосфере через определенное время после разового выброса диоксида серы в атмосферу. Среднеевропейские значения соответствующих констант:  $k_1 = k_4 = k_6 = k_8 = 0,03 \text{ ч}^{-1}$ ;

$$k_2 = 0,025 \text{ ч}^{-1}; k_3 = k_5 = 0,01 \text{ ч}^{-1}; k_7 = 0,1 \text{ ч}^{-1}.$$

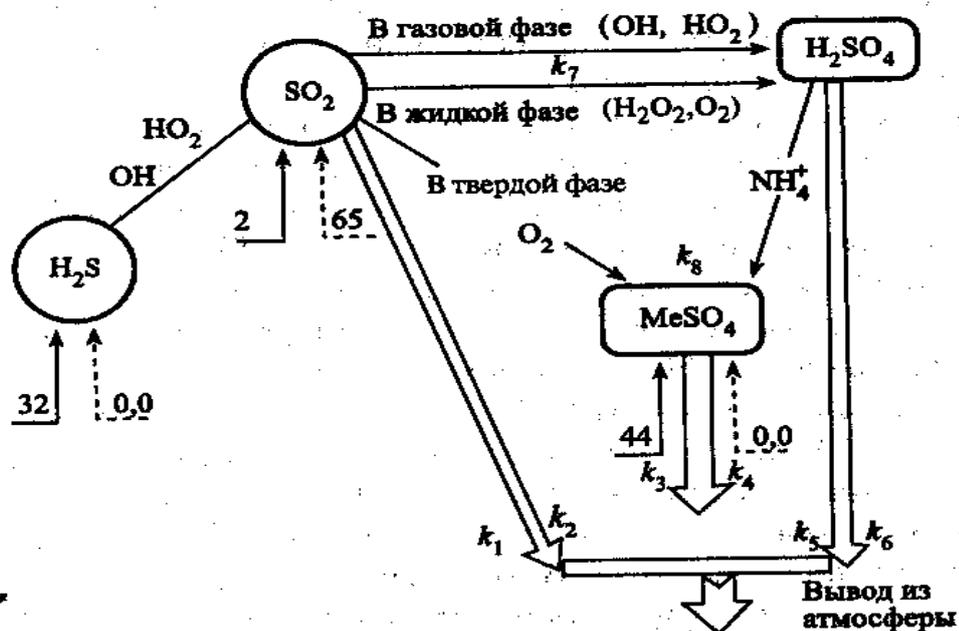
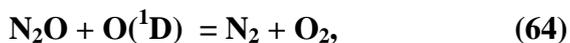


Рис. 3. Трансформация неорганических соединений серы в тропосфере (числа – млн т элементарной серы в год).

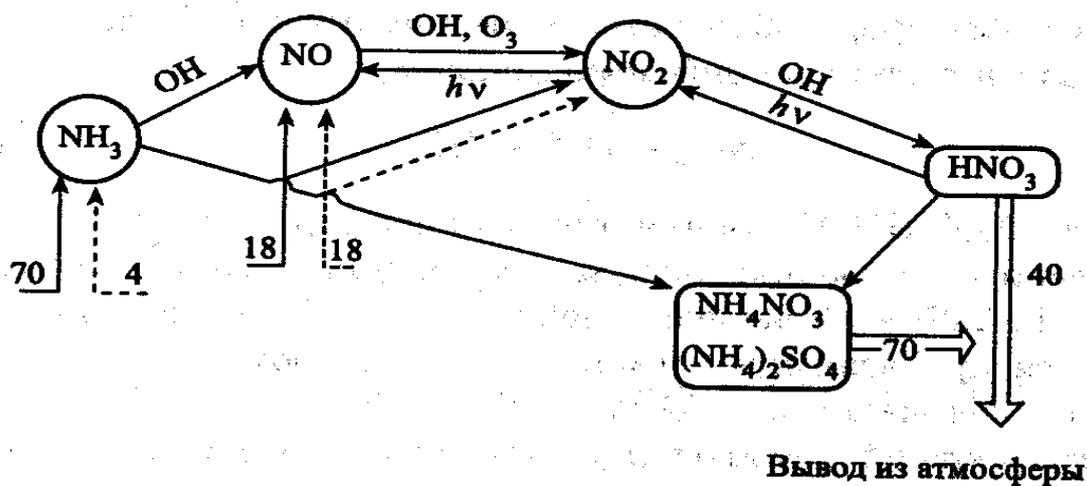
**Соединения азота в тропосфере** – в основном это оксиды азота, аммиак, соли аммония, азотная кислота и нитраты. Из оксидов азота следует выделить  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ . Другие оксиды азота в условиях тропосферы являются неустойчивыми.

$\text{N}_2\text{O}$  - поступает в атмосферу в основном в результате протекания процессов денитрификации.

Выводится  $\text{N}_2\text{O}$  из атмосферы в основном в процессах фотодиссоциации:



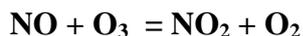
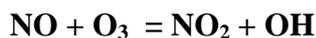
Константы скорости реакций (64) и (65) при 298 К равны  $7,4 \cdot 10^{-11}$  и  $8,6 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ .



6.

Рис. 4. Атмосферный цикл соединений азота  
(числа –млн т элементарного азота в год.

В тропосфере NO взаимодействует с гидропероксидными радикалами:



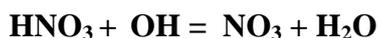
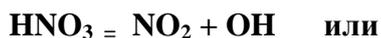
Диоксид азота в тропосфере разлагается:



В атмосферном цикле соединений азота важной составляющей является образование азотной кислоты:

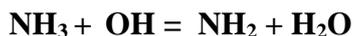


Часть азотной кислоты разлагается:



Основное количество азотной кислоты выводится из тропосферы с атмосферными осадками в виде растворов  $\text{HNO}_3$  и её солей.

Ежегодно из природных источников в атмосферу поступает около 70 млн т  $\text{NH}_3$  в пересчете на азот. Антропогенный вклад в загрязнение атмосферы аммиаком составляет около 4 млн т. Часть аммиака вступает во взаимодействие с радикалами (в основном с гидроксидным радикалом):



В дальнейшем  $\text{NH}_2$  легко окисляется до оксида азота.

### Примеры решения типовых задач

**Пример 1.** Известно, что окисление оксида азота (NO) может протекать при взаимодействии с молекулярным кислородом и озоном. Рассчитайте время полувыведения оксида азота из приземного слоя атмосферного воздуха и определите, какой из этих процессов вносит основной вклад в окисление NO. Принять, что содержание молекул оксида азота в воздухе составляет  $2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ , а концентрация озона равна 15 млрд<sup>-1</sup>. Константы скоростей реакций окисления оксида азота кислородом и озоном равны соответственно:  $k_k = 1,93 \cdot 10^{-38} \text{ см}^6 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $k_o = 1,8 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Температура воздуха 15<sup>o</sup>C, давление 101,3 кПа.

**Решение.** Определим время полувыведения оксида азота из воздуха при его взаимодействии с молекулярным кислородом. Процессу окисления соответствует уравнение:  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ . Скорость данной реакции:  $v(\text{NO}) = k_k [\text{O}_2] [\text{NO}]^2$ , где  $v(\text{NO})$  – скорость процесса окисления NO,  $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $k_k$  – константа скорости реакции третьего порядка,  $\text{см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $[\text{O}_2]$  и  $[\text{NO}]$  – концентрации кислорода и оксида азота в воздухе  $\text{см}^{-3}$ .

Концентрация молекул кислорода в приземном слое воздуха равна 20,95% (об.), что составляет:  $[\text{O}_2] = 2,55 \cdot 10^{19} \cdot 20,95/100 = 5,34 \cdot 10^{18} (\text{см}^{-3})$ .

Т.к. количество молекул кислорода в воздухе значительно превосходит количество молекул оксида азота (т.е.  $[\text{O}_2] = \text{const}$ ), то скорость реакции окисления оксида азота можно представить как скорость реакции псевдовторого порядка:  $v(\text{NO}) = k_k^1 [\text{NO}]^2$  где  $k_k^1$  – константа скорости реакции псевдовторого порядка,  $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ;

$$k_k^1 = k_k [\text{O}_2] = 1,93 \cdot 10^{-38} \cdot 5,34 \cdot 10^{18} = 10,31 \cdot 10^{-20} (\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}).$$

Для реакций второго порядка период полувыведения, т.е. время, за которое концентрация исходных реагентов снизится в два раза, при условии равенства исходных концентраций реагентов:  $t_{1/2} = 1/(k_k)$ ,

где  $k$  – константа скорости реакции второго порядка,  $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $C$  – концентрация исходного реагента,  $\text{см}^{-3}$ .

В данной задаче:  $t_{1/2} = 1/(k_k^1 [\text{NO}]) = 1/(10,31 \cdot 10^{-20} \cdot 2 \cdot 10^9) = 4,8 \cdot 10^9 (\text{с}) = 150(\text{лет})$ .

Время полувыведения оксида азота из приземного слоя воздуха в случае его взаимодействия с озоном. Уравнение реакции окисления NO озоном:

$\text{NO} + \text{O}_3 = \text{NO}_2 + \text{O}_2$  Скорость данной реакции можно рассчитать по уравнению:

$$v^1(\text{NO}) = k_o [\text{O}_3] [\text{NO}]$$

где  $v^1(\text{NO})$  – скорость процесса окисления NO озоном,  $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $k_o$  – константа скорости реакции второго порядка,  $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $[\text{O}_3]$  и  $[\text{NO}]$  – концентрации озона и оксида азота в воздухе  $\text{см}^{-3}$ .

Концентрация молекул озона в приземном воздухе равна 15 млрд<sup>-1</sup>, тогда количество молекул озона в  $\text{см}^3$  при 15<sup>o</sup>C (288 K) и нормальном атмосферном давлении:  $[\text{O}_3] = 2,55 \cdot 10^{19} \cdot 15 \cdot 10^{-9} = 3,82 \cdot 10^{11} (\text{см}^{-3})$ .

Т.к. концентрация озона более чем в сто раз превышает концентрацию NO, то  $C(\text{O}_3) \approx \text{const}$ . Тогда скорость реакции окисления NO озоном можно представить как реакцию псевдопервого порядка:  $v^1(\text{NO}) = k_o^1 [\text{NO}]$ ,

где  $k_0^1$  – константа скорости реакции псевдопервого порядка,;

$$k_0^1 = k_0 [\text{O}_3] = 1,8 \cdot 10^{-14} \cdot 3,82 \cdot 10^{11} = 6,88 \cdot 10^{-3} \text{ (с}^{-1}\text{)}.$$

Период полувыведения для реакций первого порядка:  $t_{1/2} = 0,693/k$ .

В данной задаче для реакции псевдопервого порядка:

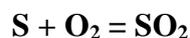
$$t_{1/2} = 0,693 / 6,88 \cdot 10^{-3} = 100 \text{ (с)} = 1,7 \text{ (мин)}.$$

Следовательно можно утверждать, что в приземном слое воздуха процесс окисления оксида азота связан в основном с окислением озоном.

Ответ: время полувыведения оксида азота при его взаимодействии с кислородом и озоном составляет 150 лет и 1,7 мин соответственно. В приземном слое воздуха процесс окисления NO в основном притекает при участии озона.

**Пример 2.** Оцените мольное соотношение и общую массу диоксида серы и оксида азота, поступающих в атмосферу в течение суток с выбросами тепловой электростанции, работающей на угле. Содержание серы в угле равно 1,5% (мас.). В сутки на станции сжигается 10 тыс. т угля. Концентрация оксида азота в газовых выбросах составляет  $150 \text{ млн}^{-1}$ . Для сжигания угля используется стехиометрически необходимое количество воздуха. В расчетах принять, что уголь состоит из углерода и содержит в качестве примеси только серу.

**Решение.** Диоксид серы в выбросах отходящих газов при сжигании топлива появляется в результате окисления соединений серы, присутствующих в исходном топливе. Процесс может быть представлен уравнением:



Количество серы, сжигаемое на станции за сутки, составит:

$$m(\text{S}) = m(\text{угля}) \cdot \alpha(\text{S}) = 10000 \cdot 0,015 = 150 \text{ (т / сут)},$$

где  $m(\text{S})$  и  $m(\text{угля})$  – массы серы и угля, сжигаемого на станции за сутки;  $\alpha(\text{S})$  – массовая доля серы в угле.

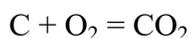
Количество молей диоксида серы, образующейся в результате сгорания угля, равно количеству молей серы, содержащейся в угле:  $n(\text{SO}_2) = n(\text{S}) = m(\text{S})/M(\text{S})$ , где  $M(\text{S})$  – молярная масса серы, г/моль.

$$n(\text{SO}_2) = 150 \cdot 10^6 / 32 = 4,69 \cdot 10^6 \text{ (моль/сут)}.$$

Для вычисления количества молей оксида азота, образующегося в процессе горения угля, необходимо найти общее количество молей газов, содержащихся в отходящих продуктах ( $n_{\text{общ}}$ ). Количество молей оксида азота определяется количеством молей азота, содержащегося в воздухе, необходимым для окисления углерода и серы из угля,  $n(\text{N}_2)$ , количеством молей диоксида углерода, образующегося при горении углерода,  $n(\text{CO}_2)$  и количеством молей образующегося диоксида серы –  $n(\text{SO}_2)$ :

$$n_{\text{общ}} = n(\text{N}_2) + n(\text{CO}_2) + n(\text{SO}_2)$$

Процесс окисления углерода может быть представлен уравнением:



В сутки на станции сжигается 10000 т угля, в которых содержится 150 т серы и 10000 – 150 = 9850 т углерода. Количество молей углерода, сжигаемого в сутки на станции:

$$n(C) = m(C) / M(C) = 9850 \cdot 10^6 / 12 = 8,21 \cdot 10^8 \text{ (моль/сут.)}$$

На каждый моль углерода образуется моль диоксида углерода и расходуется один моль кислорода из воздуха:  $n(\text{CO}_2) = n(C) = 8,21 \cdot 10^8 \text{ (моль/сут.)}$ .

Общее количество молей кислорода, необходимое для окисления серы и углерода, содержащегося в угле:

$$\begin{aligned} n(\text{O}_2) &= n(\text{O}_2 \text{ на окисление углерода}) + n(\text{O}_2 \text{ на окисление серы}) = \\ &= 4,69 \cdot 10^6 + 8,21 \cdot 10^8 = 8,26 \cdot 10^8 \text{ (моль/сут.)} \end{aligned}$$

В процессе сжигания угля используется воздух, кислород из которого будет полностью израсходован на окисление углерода и серы, в отходящих газах останется лишь азот. Содержание азота в воздухе:  $n(\text{N}_2) = n(\text{O}_2) \cdot \alpha(\text{N}_2) / \alpha(\text{O}_2)$ ,

где  $\alpha(\text{N}_2)$  и  $\alpha(\text{O}_2)$ , - содержание азота и кислорода в воздухе соответственно;

$$n(\text{N}_2) = 8,26 \cdot 10^8 \cdot 78,11 / 20,95 = 3,08 \cdot 10^8 \text{ (моль/сут.)}$$

Общее количество молей газов в отходящих продуктах сжигания угля, составит:

$$n_{\text{общ.}} = 3,08 \cdot 10^8 + 8,26 \cdot 10^8 + 4,69 \cdot 10^6 = 11,34 \cdot 10^8 \text{ (моль/сут.)}$$

Количество молей оксида азота в отходящих газах:

$$n(\text{NO}) = \alpha(\text{NO}) \cdot N_{\text{общ.}}$$

где  $\alpha(\text{NO})$  – объёмная доля оксида азота в отходящих газах, по условию задачи равна  $150 \cdot 10^{-6}$ ;

$$n(\text{NO}) = 150 \cdot 10^{-6} \cdot 11,34 \cdot 10^8 = 1,70 \cdot 10^5 \text{ (моль/сут.)}$$

Мольное соотношение диоксида серы и оксида азота в отходящих газах:

$$\alpha_n = n(\text{SO}_2) / n(\text{NO}) = 4,69 \cdot 10^6 / (1,70 \cdot 10^5) = 27,6$$

Массы диоксида серы и оксида азота, поступающих в атмосферу в процессе сжигания угля, можно определить из:  $m = n \cdot M$ ,

где  $m$  – масса газа, г;  $n$  – содержание в отходящих газах, моль/сут;  $M$  – молярная масса соответствующего газа, г/моль;

$$m(\text{SO}_2) = 4,69 \cdot 10^6 \cdot 64 = 300 \cdot 10^6 \text{ (г/сут)} = 300 \text{ (т/сут)}$$

$$m(\text{NO}) = 1,70 \cdot 10^5 \cdot 30 = 51 \cdot 10^5 \text{ (г/сут)} = 5,1 \text{ (т/сут)}$$

**Ответ:** с отходящими газами тепловой станции в сутки в атмосферу поступает 300 т диоксида серы и 5,1 т оксида азота; мольное соотношение диоксида серы и оксида азота равно 27,6.

**Пример 3.** Какое максимальное количество молекул озона может образоваться в каждом кубическом сантиметре приземного воздуха при полном окислении метана в присутствии оксида азота. Если концентрация метана уменьшилась с 20 до  $1,6 \text{ млн}^{-1}$ . Давление равно 101,3 кПа, температура воздуха 288 К.

Решение. При полном окислении метана в присутствии оксидов азота цепочку превращений можно представить суммарным уравнением:



При уменьшении концентрации метана в воздухе с 20 до 1,6 млн<sup>-1</sup> концентрация образовавшегося озона (если отсутствует его сток):  $[O_3] = 4 \cdot (20 - 1,6) = 73,6(\text{млн}^{-1})$ .

В каждом кубическом сантиметре воздуха может образоваться  $n(O_3)$  молекул озона:

$$n(O_3) = N_A \cdot \alpha(O_3) \cdot T_0 / (V_M \cdot 10^3 \cdot T_3) (\text{см}^{-3}),$$

где  $N_A$  – число Авогадро;  $\alpha(O_3)$  – объёмная доля озона в воздухе:  $\alpha(O_3) = [O_3] \cdot 10^{-6} \text{млн}^{-1}$ ;  $V_M$  – молярный объём газа при нормальных условиях, л  $T_0$  и  $T_3$  – температура воздуха при нормальных условиях и средняя у поверхности Земли (273 и 288 К соответственно);

$$n(O_3) = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 73,6 \cdot 10^{-6} \cdot 273 / (22,4 \cdot 10^3 \cdot 288) = 19 \cdot 10^{14} (\text{см}^{-3}).$$

**Ответ:** в каждом кубическом сантиметре воздуха может образоваться до  $19 \cdot 10^{14}$  молекул озона.

**Пример 4.** Константа равновесия реакции образования оксида азота из азота и кислорода при 800 К равна  $3 \cdot 10^{-11}$ . Какого равновесного значения может достигнуть концентрация оксида азота в смеси, если исходная смесь – воздух?

Решение. Образование молекул оксида азота из азота и кислорода воздуха может быть представлен следующим уравнением:  $N_2 + O_2 = 2NO$ .

В процессе образования оксида азота не происходит изменения количества молей газов в смеси, константы равновесия при постоянном давлении и постоянной концентрации

$$K_C \text{ и } K_P \text{ равны: } K_P = P(NO)^2 / [P(N_2) \cdot P(O_2)],$$

где  $P(NO)$ ,  $P(N_2)$  и  $P(O_2)$  – парциальные давления  $NO$ ,  $N_2$  и  $O_2$ .

Координата реакции	$P(N_2)$	$P(O_2)$	$P(NO)$
В начале процесса	79,12	22,23	0
При равновесии	79,12 - x	22,23 - x	2x
Приближенное значение при равновесии	79,12	22,23	2x

Поскольку константа равновесия процесса образования оксида азота мала, можно считать, что равновесные значения парциального давления  $NO$  будут низкими, поэтому парциальные давления азота и кислорода практически не изменятся. Поэтому можно воспользоваться приближенными равновесными значениями парциальных давлений компонентов смеси:

$$3 \cdot 10^{-11} = 4x^2 / (79,12 \cdot 22,23);$$

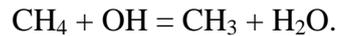
$$P(NO) = 2x = 22,97 \cdot 10^{-5} (\text{кПа}) = 0,23 (\text{Па}).$$

**Ответ:** в воздухе при температуре 800 К равновесное парциальное давление оксида азота составляет 0,23 Па.

**Пример 5.** Сравните скорости выведения из атмосферы молекул метана при их взаимодействии с гидроксидным радикалом на высотах 5 и 35 км. Концентрация метана изменяется от  $2 \text{ млн}^{-1}$  на высоте 5 км до  $0,6 \text{ млн}^{-1}$  на высоте 35 км. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции взаимодействия метана с OH – радикалом равны  $14,1 \text{ кДж/моль}$  и  $2,3 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  соответственно. Концентрация гидроксидных радикалов соответствуют средним для этих высот значениям:

$$[\text{OH}]_5 = 8,5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3} \text{ и } [\text{OH}]_{35} = 3 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}.$$

**Решение.** Взаимодействие метана с гидроксидным радикалом:



$$\text{Скорость данной реакции: } v_{\text{H}} = k_{\text{H}} [\text{CH}_4]_{\text{H}} [\text{OH}]_{\text{H}},$$

где  $v_{\text{H}}$  и  $k_{\text{H}}$  – скорость и константа скорости реакции для условий, характерных для атмосферного воздуха на высоте H;  $[\text{CH}_4]_{\text{H}}$  и  $[\text{OH}]_{\text{H}}$  – концентрации молекул метана и гидроксильного радикала на высоте H.

Константа скорости химической реакции зависит от температуры (уравнение Аррениуса):  $k = A \cdot e^{-E/RT}$ ,

где  $k$  – константа скорости химической реакции (размерность определяется единицами измерения концентрации и времени, а также порядком химической реакции);  $A$  – предэкспоненциальный множитель (имеет размерность константы скорости реакции);  $E$  – энергия активации реакции, Дж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К);  $T$  – температура реакции, К.

Скорость химической реакции будет определяться значениями концентраций реагентов и температурой воздуха на заданных высотах.

$$\text{Температура воздуха на высоте 5 км: } T_5 = 288 + (-6,5 \cdot 5) = 256 \text{ (К)},$$

$$\text{на высоте 35 км: } T_{35} = 217 + (35 - 11) \cdot 1,38 = 250 \text{ (К)}.$$

Константа скорости реакции на высоте 5 км составляет:

$$k_5 = 2,3 \exp \left\{ -14,1 \cdot 10^3 / (8,31 \cdot 256) \right\} = 3,04 \cdot 10^{-3} (\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}), \text{ а на высоте 35 км:}$$

$$k_{35} = 2,3 \exp \left\{ -14,1 \cdot 10^3 / (8,31 \cdot 250) \right\} = 2,59 \cdot 10^{-3} (\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}).$$

Переведем заданные в условиях задачи значения концентраций молекул метана в  $\text{см}^{-3}$ :  $[\text{CH}_4]_{\text{H}} = C_{\text{H}} (\text{млн}^{-1}) \cdot n_{\text{H}} (\text{см}^{-3}) \cdot 10^{-6}$ ,

где  $10^{-6}$  – коэффициент пересчета концентрации, выраженной в  $\text{млн}^{-1}$  в объёмные доли;

$n_{\text{H}}$  – количество молекул в  $\text{см}^3$  воздуха на высоте заданной высоте.

Количество молекул в  $\text{см}^3$  воздуха на высоте 5 км :

$$N_5 = 2,55 \cdot 10^{19} \exp [ Mg \cdot 5000 / (R \cdot 256) ],$$

где  $2,55 \cdot 10^{19}$  – количество молекул в кубическом сантиметре воздуха на уровне моря,  $\text{см}^{-3}$ ;  $M$  – средняя молярная масса воздуха равна  $28,96 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$ ;  $g$  – ускорение свободного падения, равно  $9,8 \text{ м / с}^2$ ;  $5000$  – высота над уровнем моря, м;  $R$  – универсальная газовая постоянная, равна  $8,31 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}$ ;  $256$  – температура воздуха на высоте 5 км, К.

$$n_5 = 2,55 \cdot 10^{19} \exp [ -28,96 \cdot 10^{-3} \cdot 9,8 \cdot 5000 / (8,31 \cdot 256) ] = 1,31 \cdot 10^{19} (\text{см}^{-3}).$$

Количество молекул в  $\text{см}^3$  воздуха на высоте 35 км:

$$n_{35} = 2,55 \cdot 10^{19} \exp[-28,96 \cdot 10^{-3} \cdot 9,8 \cdot 35000 / (8,31 \cdot 250)] = 2,12 \cdot 10^{17} (\text{см}^{-3}).$$

Количество молекул метана в  $\text{см}^3$  на высоте 5 км составит:

$$[\text{CH}_4]_5 = 2 \cdot 1,31 \cdot 10^{19} \cdot 10^{-6} = 2,62 \cdot 10^{13} (\text{см}^{-3}).$$

на высоте 35 км:

$$[\text{CH}_4]_{35} = 0,6 \cdot 2,12 \cdot 10^{17} \cdot 10^{-6} = 1,27 \cdot 10^{11} (\text{см}^{-3}).$$

Скорость химической реакции на высоте 5 км составит:

$$v_5 = 3,04 \cdot 10^{-3} \cdot 2,62 \cdot 10^{13} \cdot 8,5 \cdot 10^5 = 6,77 \cdot 10^{16} (\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}),$$

на высоте 35 км:  $v_{35} = 2,59 \cdot 10^{-3} \cdot 1,27 \cdot 10^{11} \cdot 3 \cdot 10^7 = 9,86 \cdot 10^{15} (\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}),$

Отношение скоростей химических реакций взаимодействия метана с гидроксильным радикалом составит:  $v_5/v_{35} = 6,77 \cdot 10^{16} / 9,86 \cdot 10^{15} = 6,86.$

**Ответ:** скорость процесса вывода метана из атмосферы при его взаимодействии с гидроксильным радикалом на высоте 5 км в 6,86 раз выше, чем на высоте 35 км.

### Индивидуальное задание

Задание 1. Из пробы воздуха объемом  $V_1$  л был удален диоксид серы. Объем пробы уменьшился до  $V_2$  л. Определите концентрацию  $\text{SO}_2$  и выразите ее в % (об.),  $\text{см}^{-3}$  и  $\text{млн}^{-1}$ . Давление воздуха 101,3 кПа, температура 25°C.

Задание 2. Оцените время полувыведения оксида азота из атмосферного воздуха при его окислении: а) кислородом; б) озоном. Какой из этих окислителей вносит основной вклад в процесс вывода,  $\text{NO}$  из атмосферы, если концентрация газов составляют:  $\text{NO} - x_1 \cdot 10^{10} \text{ см}^3$ ;  $\text{O}_2 - 20,95\%$  (об.);  $\text{O}_3 - x_2 \cdot 10 \text{ млрд}^{-1}$ ? Константы скорости реакций окисления оксида азота кислородом и озоном равны соответственно:

$$k_{\text{кисл}} = 1,93 \cdot 10^{-38} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}; k_{\text{озон}} = 1,8 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$$

Номер варианта	Задание 1		Задание 2		
	$V_1$ (л)	$V_2$ (л)	$X_1$	$X_2$	а) / б)
1	15	13	1	3	а)
2	19	18	2	4	б)
3	10	9	3	1	б)
4	8	7	2	2	а)
5	20	17	3	2	б)
6	14	12	4	3	а)
7	25	21	5	2	а)
8	12	11	3	3	б)
9	16	14	4	2	а)

10	11	10	1	2	б)
----	----	----	---	---	----

### Контрольные задачи

1. Из пробы воздуха объемом 11 л был удален диоксид серы. Объем пробы уменьшился до 10 л. Определите концентрацию  $\text{SO}_2$  и выразите ее в % (об.),  $\text{см}^{-3}$  и  $\text{млн}^{-1}$ . Давление воздуха 101,3 кПа, температура 25°C.

2. Определите максимальную длину волны излучения, способного вызвать диссоциацию молекул азота. Принять, что вся энергия фотона расходуется на процесс диссоциации, а энтальпия связи молекулы азота, равная 945,4 кДж/моль, эквивалентна энергии диссоциации.

3. Оцените время полувыведения оксида азота из атмосферного воздуха при его окислении: а) кислородом; б) озоном. Какой из этих окислителей вносит основной вклад в процесс вывода, NO из атмосферы, если концентрация газов составляют: NO -  $10^{10} \text{ см}^{-3}$ ;  $\text{O}_2$  - 20,95% (об.);  $\text{O}_3$  - 10 млрд<sup>-1</sup>? Константы скорости реакций окисления оксида азота кислородом и озоном равны соответственно:

$$k_{\text{кисл}} = 1,93 \cdot 10^{-38} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}; k_{\text{озон}} = 1,8 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$$

4. Определите максимальную концентрацию (в  $\text{см}^{-3}$ ,  $\text{мг}/\text{м}^3$  и  $\text{млн}^{-1}$ ) молекул формальдегида в рабочем помещении и его парциальное давление, если единственным источником его является трансформация 2 литров метана. Площадь кухни 10  $\text{м}^2$  и высота стен 3 м;  $T = 25^\circ\text{C}$ , атмосферное давление равно 730 мм. рт. ст.

5. Какого максимального значения могут достигнуть концентрация и парциальное давление озона в приземном воздухе, если он образовался при окислении метана в присутствии оксидов азота (концентрация  $\text{CH}_4$  равна

1,6  $\text{млн}^{-1}$ )? При оценке следует считать, что озон из атмосферы не выводился. Ответ дайте в,  $\text{см}^{-3}$ ,  $\text{мг}/\text{м}^3$ ,  $\text{млн}^{-1}$  и Па. Температура воздуха 20° С, давление 710 мм рт. ст.

6. Какое максимальное количество молекул формальдегида может быть обнаружено в каждом  $\text{см}^3$  помещения ( $V = 40 \text{ м}^3$ ), если произошла утечка 5 литров газа, содержащего 98% метана? Каково в этом случае максимально возможное парциальное давление формальдегида? Сравните максимально возможную концентрацию формальдегида в помещении с ПДК<sub>М</sub>, равной 0,035  $\text{мг}/\text{м}^3$ , Температура 20° С, давление 1,1 атм.