



Química de la contaminación atmosférica

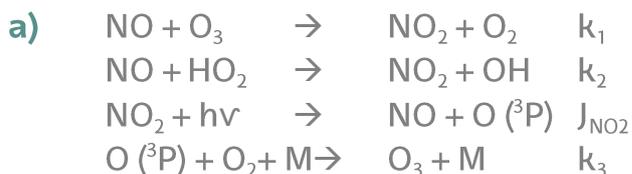
Equipo docente:
M. Carmen Gómez Navazo
Eduardo de la Torre Pascual

QUÍMICA DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

PROBLEMAS UNIDAD DIDÁCTICA 2

SOLUCIONES

PROBLEMA 1.



b)

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = -k_1 \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3] - k_2 \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{HO}_2] + J_{\text{NO}_2} \cdot [\text{NO}_2]$$

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = -k_1 \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3] + k_3 \cdot [\text{O}] \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{M}]$$

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3] + k_2 \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{OH}_2] - J_{\text{NO}_2} \cdot [\text{NO}_2]$$

$$\frac{d[\text{HO}_2]}{dt} = -k_2 \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{HO}_2]$$

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_2 \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{HO}_2]$$

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = J_{\text{NO}_2} \cdot [\text{NO}_2] - k_3 \cdot [\text{O}] \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{M}]$$

c) En condiciones de estado fotoestacionario:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = -k_1 \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3] - k_2 \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{OH}_2] + J_{\text{NO}_2} \cdot [\text{NO}_2] = 0$$

y si $[\text{HO}_2] \approx 0$, resulta que la concentración de ozono es:

$$[\text{O}_3] = \frac{J_{\text{NO}_2} \cdot [\text{NO}_2]}{k_1 \cdot [\text{NO}]}$$

PROBLEMA 2.

Asumiendo que la velocidad de deposición es la tasa a la que la columna de O_3 se deposita en el suelo, el tiempo necesario para agotar 5 km de columna de altura a $0,4 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ es:

$$\frac{5 \text{ km}}{0,4 \cdot 10^{-5} \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}} = 12,5 \cdot 10^5 \text{ s} = 14,47 \text{ días}$$

velocidad de deposición \approx 15 días

Al comparar el resultado obtenido con el tiempo de residencia medio del O_3 estimado en "días a semanas", se puede comprobar que este cálculo es en realidad el límite superior del tiempo de residencia de O_3 ya que no se han considerado otros mecanismos de eliminación (in situ) de ozono de la atmósfera.

PROBLEMA 3.

$$\begin{aligned} \text{N}^\circ \text{ de Loschmidt, a 1 atm y 288 K,} \\ &= 6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &\cdot \frac{1 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 288 \text{ K}^{-1}} \cdot \frac{1 \text{ L}}{10 \text{ cm}^{-3}} \\ &= 2,55 \cdot 10^{19} \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} \end{aligned}$$

$$[CH_4] = 1,85 \text{ ppm}_v = 1,85 \cdot 10^{-6} \cdot 2,55 \cdot 10^{19} \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} = 4,72 \cdot 10^{13} \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Además, la velocidad de destrucción de metano:

$$\begin{aligned} -\frac{d[CH_4]}{dt} &= k \cdot [CH_4] \cdot [OH] \\ &= 3,6 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{moléculas}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 4,72 \cdot 10^{13} \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 8,0 \cdot 10^5 \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} \\ &= 1,36 \cdot 10^5 \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} \end{aligned}$$

$$-\frac{d[CH_4]}{dt} = 1,36 \cdot 10^5 \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

Solo queda calcular esta velocidad de destrucción en las unidades requeridas:

$$-\frac{d[CH_4]}{dt} = 1,36 \cdot 10^5 \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} \cdot \frac{16 \text{ g } CH_4}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}}$$

$$-\frac{d[CH_4]}{dt} = 3,61 \cdot 10^{-15} \text{ g } CH_4 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\begin{aligned} -\frac{d[CH_4]}{dt} &= 3,61 \cdot 10^{-5} \text{ g } CH_4 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot [5 \cdot 10^{21} \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{29 \text{ g}} \cdot \frac{23,616 \text{ L}}{1 \text{ mol}}] \\ &= 3,61 \cdot 10^{-5} \text{ g } CH_4 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 4,15 \cdot 10^{21} \text{ L aire} \cdot (3600 \text{ s} \cdot 24 \text{ h} \cdot 365 \text{ días}) \cdot \frac{1 \text{ Tg}}{10^{12} \text{ g}} \end{aligned}$$

$$-\frac{d[CH_4]}{dt} = 473,8 \text{ Tg} \cdot \text{año}^{-1}$$

PROBLEMA 4.

El isopreno ó 2-metil-1,3-butadieno (C_5H_8) se degrada rápidamente en la atmósfera mediante reacción con OH según:

$$-\frac{d[C_5H_8]}{dt} = k_{OH} \cdot [OH] \cdot [C_5H_8] = 1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{moléculas}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot [OH] \cdot 5,9 \cdot 10^{10} \text{ moléculas } \text{cm}^{-3}$$

$$-\frac{d[C_5H_8]}{dt} = 4,7 \cdot 10^6 \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

Despejando [OH]

$$[OH] = \frac{4,7 \cdot 10^6 \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}}{1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{moléculas}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 5,9 \cdot 10^{10} \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}} = 7,97 \cdot 10^5 \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Nº de Loschmidt, a 1atm y 298 K,

$$\begin{aligned} &= 6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &\cdot \frac{1 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}^{-1}} \cdot \frac{1 \text{ L}}{10 \text{ cm}^{-3}} \end{aligned}$$

$$= 2,46 \cdot 10^{19} \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Por tanto:

MARIA CARMEN GOMEZ NAVAZO
EDUARDO DE LA TORRE PASCUAL



$$[\text{OH}] = \frac{7,97 \cdot 10^5 \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}}{2,46 \cdot 10^{19} \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}} \cdot 10^{12} = \mathbf{0,03 \text{ ppt}_v}$$

Además, el isopreno ó 2-metil-1,3-butadieno (C_5H_8) se degrada rápidamente en la atmósfera mediante reacción con O_3 según:

$$-\frac{d[\text{C}_5\text{H}_8]}{dt} = k_{\text{OH}} \cdot [\text{O}_3] \cdot [\text{C}_5\text{H}_8] = 1,2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{moléculas}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot [\text{O}_3] \cdot 5,9 \cdot 10^{10} \text{ moléculas cm}^{-3}$$

$$-\frac{d[\text{C}_5\text{H}_8]}{dt} = 2,0 \cdot 10^6 \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

Despejando $[\text{O}_3]$

$$[\text{O}_3] = \frac{2,0 \cdot 10^6 \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}}{1,2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{moléculas}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 5,9 \cdot 10^{10} \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}} = 2,82 \cdot 10^{12} \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Por tanto:

$$[\text{O}_3] = \frac{2,82 \cdot 10^{12} \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}}{2,46 \cdot 10^{19} \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}} \cdot 10^9 = \mathbf{114,3 \text{ ppb}_v}$$

PROBLEMA 5.

Nº de Loschmidt, a 1atm y 300 K,

$$= 6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\cdot \frac{1 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 300 \text{ K}^{-1}} \cdot \frac{1 \text{ L}}{10 \text{ cm}^{-3}}$$

$$= 2,45 \cdot 10^{19} \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Utilizamos el Nº de Loschmidt para pasar las concentraciones a $\text{moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}$, que es la unidad compatible con las unidades de los coeficientes de velocidad:

$$[\text{NO}] = 80 \text{ ppb}_v = 80 \cdot 10^{-9} \cdot 2,45 \cdot 10^{19} \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} = 1,96 \cdot 10^{12} \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$[\text{O}_3] = 40 \text{ ppb}_v = 40 \cdot 10^{-9} \cdot 2,45 \cdot 10^{19} \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} = 9,8 \cdot 10^{11} \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$[\text{O}_2] = 0,20946 \% = 209460 \text{ ppm}_v = 209460 \cdot 10^{-6} \cdot 2,45 \cdot 10^{19} \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} = 5,13 \cdot 10^{18} \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Para la oxidación del óxido nítrico por ozono:



$$\begin{aligned} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} &= k_1 \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3] = 2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{moléculas}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 1,96 \cdot 10^{12} \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} \\ &\quad \cdot 9,8 \cdot 10^{11} \text{ moléculas cm}^{-3} = 3,84 \cdot 10^{10} \text{ moléculas cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 3,84 \cdot 10^{10} \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

Para la oxidación del óxido nítrico por oxígeno:



$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} &= k_2 \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2] = 2 \cdot 10^{-38} \text{ cm}^6 \cdot \text{moléculas}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot [1,96 \cdot 10^{12} \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}]^2 \\ &\quad \cdot 5,13 \cdot 10^{18} \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} = 3,94 \cdot 10^5 \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 7,89 \cdot 10^5 \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$



El proceso dominante es la oxidación (1), de óxido nítrico por ozono, ya que **la reacción (1) produce NO₂ a una velocidad:**

$3,84 \cdot 10^{10} \text{ moléculas cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} / 7,89 \cdot 10^5 \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} = 4,87 \cdot 10^4$
veces más rápido que la reacción (2).