



Química de la contaminación atmosférica

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

QUÍMICA DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

PROBLEMAS UNIDAD DIDÁCTICA 1

SOLUCIONES

PROBLEMA 1. El coeficiente de velocidad de fotólisis de un compuesto en la troposfera puede calcularse mediante la expresión:

$$k_{PS} = J = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot J(\lambda) d\lambda$$

Donde:

a) $\sigma(\lambda)$ es la sección transversal de absorción del compuesto en función de la longitud de onda, **promediado** sobre el intervalo de longitud de onda $d\lambda$, centrado en λ . Sus unidades son $\text{cm}^2 \text{molec}^{-1}$

$\Phi(\lambda)$ es el rendimiento cuántico primario del compuesto para el proceso de fotólisis, en función de la longitud de onda, **promediado** sobre el intervalo de longitud de onda $d\lambda$, centrado en λ . Sin unidades

$J(\lambda)$ es el flujo actínico que recibe el compuesto desde cualquier dirección, en el lugar donde transcurre la fotólisis, en función de la longitud de onda, y está **sumado** sobre el intervalo de longitud de onda $d\lambda$, centrado en λ , a un ángulo cenital Θ concreto.

b) En la troposfera el coeficiente de velocidad de fotólisis debe incluir todas las λ desde $\lambda_1 = 290 \text{ nm}$, ya que el O_2 y el O_3 filtran la radiación UV solar en la Estratosfera y por encima de ésta, de tal forma que a la Troposfera llega radiación solar de $\lambda \geq 290 \text{ nm}$. El cálculo se efectuará hasta λ_2 que es la mayor longitud de onda a la que hay absorción por parte del compuesto y/o el rendimiento cuántico primario del compuesto para el proceso de fotólisis es distinto de cero.

c) $k_{PS} = J$ es una constante de velocidad efectiva/coeficiente cinético de primer orden, por lo que sus unidades deben ser las correspondientes a un coeficiente de velocidad de una reacción de primer orden, es decir, s^{-1} .

d) Hay que calcular la energía correspondiente a un mol de fotones de $\lambda=203\text{nm}$, a partir de la expresión:

$$E = N_A h \frac{c}{\lambda}$$

Donde:

$N_A = \text{mol de fotones } (6,023 \cdot 10^{23} \text{ fotones})$

$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Así, la energía correspondiente a un mol de fotones de $\lambda=203\text{nm}$ será:

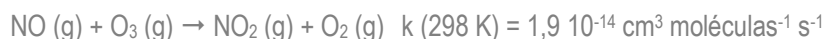
$$E_{203} = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ fotones} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 6,626 \cdot 10^{-37} \text{ kJ} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \frac{2,998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{203 \cdot 10^{-9} \text{ m}}$$

$$E_{203} \approx 590 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 494 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

por lo que la radiación solar de $\lambda = 203 \text{ nm}$, alcanza la Estratosfera y será capaz de producir la fotodisociación de O_2 en la Estratosfera

Sin embargo, en la Troposfera no es posible que ocurra la fotodisociación de O_2 , porque a la Troposfera llega radiación solar de $\lambda \geq 290 \text{ nm}$ debido, precisamente a que el O_3 estratosférico ayudado en parte por el O_2 en el rango de longitudes de onda más cortas, filtra la radiación solar UV de longitudes de onda menores de 290nm .

PROBLEMA 2. Se trata de determinar el tiempo de vida de cada uno de los reactivos:



Al ser una reacción de segundo orden, la velocidad de reacción dependerá de la concentración de ambos reactivos:

$$v = k \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3]$$

y el tiempo de vida dependerá del coeficiente de velocidad de la reacción (k) y de la concentración del otro reactivo, que deberá estar en las unidades apropiadas.

En primer lugar hay que cambiar las unidades de concentración dadas, utilizando el N° de Loschmidt, a 298 K y 1 atm. , para pasar de ppb_v a $\text{moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}$:

Nº de Loschmidt, a 1atm y 298 K,

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

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

Así:

a) Para calcular el tiempo de vida del monóxido de nitrógeno, t_{NO} respecto a su oxidación con ozono, es necesario especificar la $[\text{O}_3] = 50 \text{ ppb}_v$

$$t_{\text{NO}} = \frac{1}{k \cdot [\text{O}_3]} = \frac{1}{1,9 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{moleculas}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot [50 \cdot 10^{-9} \cdot 2,46 \cdot 10^{19} \text{moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}]} = 42 \text{ s.}$$

b) Para calcular el tiempo de vida del ozono, t_{O_3} respecto a su reacción con monóxido de nitrógeno, es necesario especificar la $[\text{NO}] = 10 \text{ ppb}_v$

$$t_{\text{O}_3} = \frac{1}{k \cdot [\text{NO}]} = \frac{1}{1,9 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{moleculas}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot [10 \cdot 10^{-9} \cdot 2,46 \cdot 10^{19} \text{moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}]} = 213,95 \text{ s.}$$

PROBLEMA 3.

a) Al ser una reacción de segundo orden, la velocidad de reacción dependerá de la concentración de ambos reactivos:

$$v = k \cdot [\text{CO}] \cdot [\cdot\text{OH}]$$

En primer lugar hay que calcular el coeficiente de velocidad para dicho proceso a 15 °C (288 K):

$$k = 5 \cdot 10^{-13} \cdot e^{-\frac{300}{T}} = 5 \cdot 10^{-13} \cdot e^{-\frac{300}{288}} = 1,76 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{moléculas}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Además hay que cambiar las unidades de concentración dadas, utilizando el Nº de Loschmidt, a 288 K y 1 atm., para pasar de ppb_v a $\text{moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}$:

Nº de Loschmidt, a 1atm y 288 K,

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

Así:

$$\begin{aligned}
 v = k \cdot [\text{CO}] \cdot [^{\bullet}\text{OH}] = & 1,76 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{moléculas}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot [20 \cdot 10^{-6} \cdot 2,55 \cdot 10^{19} \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}] \\
 & \cdot [0,3 \cdot 10^{-12} \cdot 2,55 \cdot 10^{19} \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}]
 \end{aligned}$$

$$\mathbf{v = 6,87 \cdot 10^8 \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}}$$

b) Hay que calcular el tiempo de vida medio del CO, t_{CO} respecto a su oxidación con el radical $^{\bullet}\text{OH}$, del que se sabe su $[^{\bullet}\text{OH}] = 0,3 \cdot 10^{-12} \cdot 2,55 \cdot 10^{19} \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} = 7,65 \cdot 10^6 \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}$

$$t_{\text{CO}}^{1/2} = \frac{\text{Ln } 2}{k \cdot [^{\bullet}\text{OH}]} = \frac{1}{1,76 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{moléculas}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 7,65 \cdot 10^6 \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}} = \mathbf{5,15 \cdot 10^5 \text{ s}}$$

PROBLEMA 4.

a) Considerando únicamente los tres procesos químicos de eliminación propuestos y sabiendo las concentraciones troposféricas promedio de $[^{\bullet}\text{OH}]$, $[^{\text{O}}(^1\text{D})]$ y $[^{\bullet}\text{Cl}]$, se puede calcular fácilmente el coeficiente de velocidad de eliminación:

$$-\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_1 \cdot [^{\bullet}\text{OH}] \cdot [\text{CH}_4] + k_2 \cdot [^{\text{O}}(^1\text{D})] \cdot [\text{CH}_4] + k_3 \cdot [^{\bullet}\text{Cl}] \cdot [\text{CH}_4] =$$

$$[k_1 \cdot [^{\bullet}\text{OH}] + k_2 \cdot [^{\text{O}}(^1\text{D})] + k_3 \cdot [^{\bullet}\text{Cl}]] \cdot [\text{CH}_4] = k^* \cdot [\text{CH}_4]$$

$$t_{\text{CH}_4}^e = \frac{1}{k^*} = \frac{1}{[k_1 \cdot [^{\bullet}\text{OH}] + k_2 \cdot [^{\text{O}}(^1\text{D})] + k_3 \cdot [^{\bullet}\text{Cl}]]} =$$

$$\frac{1}{6,5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{moléculas}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} + 5 \cdot 10^5 \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} + 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{moléculas}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 1 \cdot 10^{-2} \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} + 1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{moléculas}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 1 \cdot 10^4 \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}}$$

$$= \frac{1}{[3,25 + 0,0015 + 1] \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}} = 0,235 \cdot 10^9 \text{ s} \approx 7,46 \text{ años}$$

$$\mathbf{t_{\text{CH}_4}^e \approx 7,46 \text{ años}}$$

b) La k_{OH} debe tener una gran energía de activación

Puesto que la $k \approx A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$, a medida que **umenta** la altura en la troposfera, **disminuye** la temperatura con la altura \rightarrow **disminuirá** el valor del coeficiente de velocidad con la altura en la troposfera.

PROBLEMA 5.

Estado estacionario: $\frac{d[O]}{dt} = 0$

$$\begin{aligned} \text{producción de O} &= \text{destrucción de O} \\ J \cdot [\text{NO}_2] &= k [\text{O}] [\text{O}_2] [\text{M}] \end{aligned}$$

Por otro lado, la velocidad de producción de ozono es:

$$v_{O_3} = \frac{d[O_3]}{dt} = k [\text{O}] [\text{O}_2] [\text{M}]$$

Sustituyendo $k [\text{O}] [\text{O}_2] [\text{M}] = J \cdot [\text{NO}_2]$ en la expresión anterior:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = J \cdot [\text{NO}_2] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot 2,46 \cdot 10^{10} \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$v_{O_3} = \frac{d[O_3]}{dt} = 19,68 \cdot 10^7 \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$