

## KUTSADURA ATMOSFERIKOAREN KIMIKA

### 1. UNITATE DIDAKTIKOAREN ARIKETEN EBAZPENA

**1 ARIKETA.** Troposferan dagoen konposatu baten fotolisi-abiaduraren koefizientea hurrengo espresioa aplikatuz kalkula daiteke:

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

Non

$\sigma(\lambda)$  konposatuaren zurgatzearen zeharkako sekzioa uhin-luzeraren arabera, **batz bestekoa**  $d\lambda$ , uhin-luzeraren tartean, zentratua  $\lambda$  uhin-luzeran. Horren unitateak  **$\text{cm}^2 \text{molec}^{-1}$**  dira.

$\Phi(\lambda)$  konposatuaren errendimendu kuantikoa da fotolisi-prozesuarentzako uhin-luzeraren arabera, **batz bestekoa**  $d\lambda$  uhin-luzeraren tartean. Unitaterik ez.

$J(\lambda)$  konposatuak jasotzen duen fluxu aktinikoa da fotolisia gertatzen den lekuan uhin-luzeraren arabera eta **gehitu** egiten zaio  $d\lambda$  uhin-luzeraren tartera,  $\lambda$  uhin-luzeran, angelu zenital  $\Theta$  zehatz batetan.

**b)** Fotolisi-abiaduraren koefizienteak uhin-luzera guztiak hartu behar ditu  $\lambda_1 = 290$  nm, estratosferan  $\text{O}_2$  eta  $\text{O}_3$  -ak eguzki-erradiazio ultramorea xurgatzen dutelako eta, ondorioz, troposferara heltzen den eguzki-erradiazioa  $\lambda \geq 290$  nm uhin-luzerakoa da. Kalkulua  $\lambda_2$  -arte egingo da, non xurgapena geratzen den uhin-luzerarik handiena da edota konposatu horren errendimendu kuantikoa zero ez den zenbaki bat da .

**c)**  $k_{PS} = J$  abiadura eraginkorraren konstante bat da/ lehen mailako koefiziente zinetikoa. Hortaz, horren unitateak lehen mailako erreakzio batenak izan behar dira, esate baterako,  $\text{s}^{-1}$ .

**d)** Fotoi-mol baten,  $\lambda=203\text{nm}$  luzerakoak, energia kalkulatu da hurrengo espresioa aplikatuz:

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

$N_A = \text{fotoi-mol bat } (6,023 \cdot 10^{23} \text{ fotoi})$

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

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

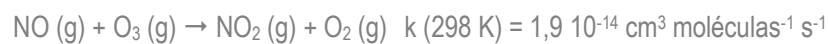
Beraz, energia

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

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

203 nm-ko uhin luzerako eguzki-erradiazioa estratosferara heltzen da eta **O<sub>2</sub>-aren foto-disoziazioa eragiteko gai izango da**. Aldiz, **troposferan ezin da O<sub>2</sub>-aren foto-disoziazioa gertatu**, troposferara heltzen den erradiazioa  $\lambda \geq 290 \text{ nm}$  delako, zeren ozono estratosferikoak 230 nm baino uhin-luzera txikiagoko erradiazio ultramorea filtratzen du.

**2 ARIKETA.** Erreaktibo bakoitzaren bizi-iraupena zehaztu behar da



Bigarren mailako erreakzio bat denez, erreakzio-abiadura erreaktiboaren kontzentrazioaren menpekoa da:

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

Bizi-iraupena erreakzioaren abiadura-koefizientearen (k) menpekoa da eta beste erreaktiboaren kontzentrazioaren araberkoa, unitate egokietan egon behar dena.

Loschmidt zenbakia erabiliz unitateak aldatuko dira, 298 K y 1 atmosferako baldintzetarako

$$\begin{aligned} \text{Loschmidt zenbakia, 1atm eta 298 K,} \\ &= 6,023 \cdot 10^{23} \text{ molekula} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &\cdot \frac{1 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}^{-1}} \cdot \frac{1 \text{ L}}{10 \text{ cm}^{-3}} \\ &= 2,46 \cdot 10^{19} \text{ molekula} \cdot \text{cm}^{-3} \end{aligned}$$

**a)** Nitrogeno monoxidoaren bizi-iraupena kalkulatzeko, ozonoak eragindako oxidazioari dagokionez,  $t_{\text{NO}}$ , beharrezkoa da  $[\text{O}_3] = 50 \text{ ppb}_v$

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

**42 s.**

**b)** Ozonoaren bizi-iraupena kalkulatzeko, nitrogeno monoxidoarekin duen erreakzioari dagokionez,  $t_{\text{O}_3}$  beharrezkoa da kontzentrazioa zehaztea  $[\text{NO}] = 10 \text{ ppb}_v$

$$t_{O_3} = \frac{1}{k \cdot [NO]} = \frac{1}{1,9 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot [10 \cdot 10^{-9} \cdot 2,46 \cdot 10^{19} \text{ molekula} \cdot \text{cm}^{-3}]} =$$

**213,95 s.**

### 3 ARIKETA.

a) Bigarren mailako erreakzio bat denez, horren erreakzio-abiadura bi errektiboen kontzentrazioaren araberakoa izango da

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

Lehenik, prozesu horren abiadura koefizientea kalkulatu behar da 15°C-tako tenperaturan (288 K):

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

Bigarrenik, kontzentrazio unitateak aldatu Loschmidt-en zenbakia erabiliz, 288 K eta 1 atm-ko baldintzetan: ppb<sub>v</sub>-etatik molekula·cm<sup>-3</sup>-tara.

**Loschmidt zenbakia, 1atm eta 288 K,**

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

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

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

b) CO konposatuaren batz besteko bizi-iraupena kalkulatu behar da, t<sub>co</sub> •OH erradikalak eragiten duen oxidazioari dagokionez, jakinda [•OH] = 0,3·10<sup>-12</sup> · 2,55·10<sup>19</sup> molekula · cm<sup>-3</sup> = 7,65·10<sup>6</sup> molekula · cm<sup>-3</sup>

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

### 4 ARIKETA.

a) Kontuan izanda soilik planteatutako hiru prozesu kimikoak eta [•OH] [•O(<sup>1</sup>D)] eta [•Cl] konposatuen batz besteko kontzentrazioak ezagututa troposferan eliminazio-abiaduraren koefizientea kalkula daiteke:

$$-\frac{d[CH_4]}{dt} = k_1 \cdot [OH] \cdot [CH_4] + k_2 \cdot [O(^1D)] \cdot [CH_4] + k_3 \cdot [Cl] \cdot [CH_4] =$$

$$[k_1 \cdot [OH] + k_2 \cdot [O(^1D)] + k_3 \cdot [Cl]] \cdot [CH_4] = k^* \cdot [CH_4]$$

$$t_{CH_4}^e = \frac{1}{k^*} = \frac{1}{[k_1 \cdot [OH] + k_2 \cdot [O(^1D)] + k_3 \cdot [Cl]]}$$

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

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

b)  $k_{OH}$  konstanteak aktibazio-energia handia du.

$k \approx A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$  denez, **troposferaren altuera handitu ahala, temperatura jaisten da eta ondorioz, abiadura-koefizientea jaisten da.**

## 5 ARIKETA.

Egoera foto-egonkorra:  $\frac{d[O]}{dt} = 0$

$$\begin{aligned} \text{Batetik,} \quad O \text{ ekoizpena} &= O \text{ suntsipena} \\ J \cdot [NO_2] &= k [O] [O_2] [M] \end{aligned}$$

Bestetik, ozonoaren ekoizpen-abiadura honakoa da

$$v_{O_3} = \frac{d[O_3]}{dt} = k [O] [O_2] [M]$$

$k [O] [O_2] [M] = J \cdot [NO_2]$  ordezkatuz aurreko ekuazioan

$$\frac{d[O_3]}{dt} = J \cdot [NO_2] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot 2,46 \cdot 10^{10} \text{ molekula} \cdot \text{cm}^{-3}$$

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