

كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة



٩



المادة : كيمياء بيئية

المحاضرة : السادسة/نظري / د. رهام معلا

{{{ A to Z }} مكتبة}

Maktabat A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية



يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

جامعة طرطوس

كلية العلوم

قسم الكيمياء

الكيمياء البيئية

القسم النظري

الخاصة السادسة

مدرس المقرر

العام الدراسي

د. رهام معلا

٢٠٢٥-٢٠٢٤

الفصل الرابع

تروبوسفير

Troposphere

التروبوسفير - هي الطبقة السفلی من الغلاف الجوي، التي تلامس مباشرة سطح الأرض، وهي المنطقة الغنية بالأوكسجين O_2 اللازم لتنفس جميع الكائنات الحية. وهي الطبقة التي تحتوي على الرطوبة التي تساقط من الغلاف الجوي على هيئة هطلات مطرية، وتضمن للإنسانية ماء الشرب؛ إذ تخترق هذه الطبقة أشعة شمسية، تستخدمها النباتات الخضراء في عملية التركيب الضوئي.

٤-١- التحولات الكيميائية في التروبوسفير:

Chemical transmutation in the troposphere:

تم تحديد تركيب الهواء الجوي في طبقة التروبوسفير منذ بداية القرن الثامن عشر، وذلك بهدف التعرف على التركيب الكيميائي لهذه الطبقة، وعلى التحولات الكيميائية المستمرة التي تجري داخلها؛ إذ تم اكتشاف الغازات الخاملة (Xe , Ru) إلى جانب الأزوت، والأوكسجين خلال الفترة الممتدة بين القرن التاسع عشر وبداية القرن العشرين، كما تم التعرف على CO , O , H_2 , CH_4 وعلى كل من SO_2 , H_2S في الفترة الزمنية نفسها، واكتشفت الشوارد NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ في ماء المطر في أواسط القرن العشرين، وأصبحت لدى الباحثين معلومات كافية عن التركيب النوعي للغلاف الجوي. حصل تطور هائل في التحليل الكمي لمكونات الغلاف الجوي، خلال خمسة العقود الأخيرة من القرن العشرين، وذلك باستخدام الطرائق الفيزيوكيميائية التي استطاعت تحديد محتوى الملوثات الموجودة في الغلاف الجوي في حجوم لا تزيد على جزء من المليون من حجم الغلاف الجوي. أشارت الدراسات هذه، إلى أنه على الرغم من التركيز

المنخفض لهذه المكونات، فهي تسهم إسهاماً كبيراً في التحولات الكيميائية التي تجري في الوسط المحيط؛ إذ ظهر هذا الإسهام من خلال التأثير السام في نمو الكائنات الحية، الذي ينتج عن بعض هذه المكونات، وانخفاض شفافية الغلاف الجوي، والتأثير في تكاثف بخار الماء في التروبوسفير، وغيرها من التأثيرات الأخرى.

بينت نتائج التحليل الكمي للملوثات ذات التركيز الميكروي في طبقة التروبوسفير، أن تركيزها يفوق بوضوح قيمة تركيزها التوازنى الذي يحسب بوساطة المعطيات الترموديناميكية للملوثات، المحتوية على الأزوت، والأوكسجين، والكريون، المدرجة في الجدول (٤ - ١).

يدل الاختلاف بين القيم النظرية، والقيمة التجريبية لتركيز الملوثات على النظم الكيميائي النشط لطبقة التروبوسفير، وعلى أنه غير متوازن على الرغم من التركيب الثابت لبعض مكوناته الأساسية (N, O_2, Ar)، لذلك تركز اهتمام الباحثين في عشر السنوات الأخيرة على دراسة العوامل الحركية للعمليات التي تؤدي إلى تغيير تركيز الملوثات في طبقة التروبوسفير.

الجدول (٤ - ١) : موازنة بين القيم النظرية والقيم التجريبية لتركيز ملوثات الغلاف الجوي في طبقة التروبوسفير:

نوع الملوث	التركيز ppm	
	القيمة النظرية	القيمة التجريبية
CH_4	$1 \cdot 10^{-39}$	1.6
CO	$6 \cdot 10^{-34}$	0.05 - 0.2
O_3	$3 \cdot 10^{-34}$	$10^{-3} - 10^{-2}$
O	$2 \cdot 10^{-13}$	0.3
H_2	$2 \cdot 10^{-36}$	0.5
OH	$5 \cdot 10^{-22}$	$10^{-9} - 10^{-6}$
HO_2	$4 \cdot 10^{-22}$	$10^{-7} - 10^{-5}$
H_2O_2	$1 \cdot 10^{-18}$	$10^{-4} - 10^{-2}$

تحصر العوامل المؤدية إلى اختلاف في قيم تركيز الملوثات المحسوبة نظرياً، والقيم النظرية لهذا التركيز في:

- الاختلاف في سرعة عمليات الالتحاق بالغلاف الجوي، انطلاقاً من المصادر الطبيعية لها، أو من خلال أنشطة الإنسان المتعددة.
- عمليات تشكّلها مباشرةً في الغلاف الجوي.
- الاختلاف في سرعة عمليات الخرق، أو الجريان (الانتقال إلى أحواض أخرى، الامتزاز، أو التربّب على السطح، الانتقال في الغلاف الجوي من منطقة إلى أخرى).

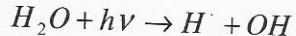
تسمح هذه العمليات بتقدير زمن بقاء الملوثات في تروبوسفير، وهي تعطي تصوراً واضحاً عن عناصر دوران المادة دوراناً كروياً في مناطق الغلاف الجوي. تكون أغلبية الملوثات الغازية، التي تتطلق من سطح الكوكب إلى الغلاف الجوي، والناتجة من عمليات بيولوجية، وجيوكيميائية، في حالة مواد مرجعة، أو مواد مؤكسدة، ذات درجة أكسدة منخفضة (مثلاً: NO_2 و CH_4 و NH_3 و H_2S و ... الخ)، كما بين تحليل هطولات الغلاف الجوي في الوقت نفسه، أن المركبات التي تعود إلى كوكب الأرض هي - غالباً - مركبات ذات درجة أكسدة عالية H_2SO_4 و $(\text{Me})_n\text{SO}_4$ ، أملاح الكربونات، أملاح النترات، HNO_3 و CO_2 . يبدو هكذا، أن طبقة التروبوسفير، تؤدي وظيفة خزان أوكسidiي كروي فوق كوكب الأرض، وأن عمليات الأكسدة المتعلقة بملوثات التروبوسفير، تجري وفق اتجاهات مختلفة:

- أكسدتها أكسدة مباشرة في الطور الغازي.
 - امتزازها أولاً من قبل جزيئات الماء، ثم أكسدتها في محلول الناتج.
 - امتزازها أولاً، على سطح جسيمات صلبة عالقة في الهواء، ثم أكسدتها.
- ثبت جريان عمليات الأكسدة المذكورة أعلاه في الغلاف الجوي من دون أدنى شك في حدوثها، من خلال الحسابات الترموديناميكية الخاصة بذلك، لكن يندر ما تكون جزيئات الأوكسجين سبباً من الأسباب المباشرة التي تؤدي إلى أكسدة الملوثات الموجودة في حالة غازية.

ارتبطة عمليات الأكسدة في الغلاف الجوي لأعوام طويلة بوجود الأوزون O_3 و H_2O_2 في الغلاف الجوي، وقد أظهرت الدراسات خلال عشر السنوات الأخيرة، أن الوظيفة الأساسية في عمليات الأكسدة، التي تجري في الطور الغازي، تؤديها الجذور الحرّة، وذلك بسبب احتواء الجذر الحر على إلكترون فردي في المدار الأخير،

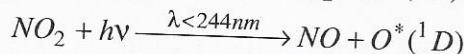
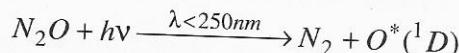
لذا تعد الجذور الحرة مؤكسدات قوية، قادرة على استقبال الإلكترون من مؤكسدات أقوى منها، توجد على هيئة ملوثات في الطور الغازي لطبقة التروبوسفير.

يُعد جذر الهيدروكسيل من أهم الجذور التي اكتشفت في الغلاف الجوي، فهو يتشكل عند جريان مجموعة من التفاعلات الكيميائية في الطبقات العليا من السترatosفير، ويمكن أن ينتج عن التفكك الضوئي لجزيئات الماء:

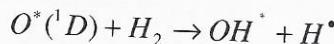
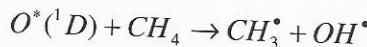
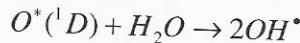


تجدر الإشارة إلى أن هذا التفاعل لا يمكن أن يحدث في طبقة التروبوسفير، لأن الإشعاع قادر على تفكيك جزيئات الماء لا يستطيع الوصول إلى طبقة التروبوسفير.

عُرف سابقاً أن الأوكسجين O_2 ، والأوزون O_3 ، يتفككان ضوئياً، ويعطيان الأوكسجين الذري المثار O^* الذي يمكن أن يصل إلى طبقة التروبوسفير. تضاف أكسايد الأزوت إلى كل من الأوكسجين، والأوزون في إمكانية تفكيكه ضوئياً، وتحرر الأوكسجين الذري المثار.

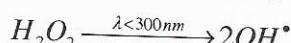
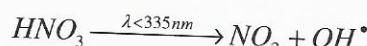
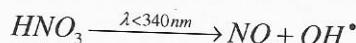


تستطيع ذرات الأوكسجين المثار، التي نتجت عن التفاعلين المذكورين أعلاه، أن تشارك في التفاعلات التي يتشكل بمنتجتها جذر الهيدروكسيل، مع العديد من المركبات الكيميائية الموجودة في الغلاف الجوي (مثلاً: الميثان، الماء، الهيدروجين):



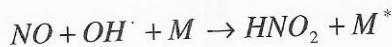
تشارك تفاعلات كيميائية ضوئية أخرى في تشكيل الجذر الهيدروكسيلي في

طبقة التروبوسفير:

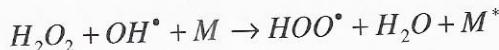


يقوم الجذر الهيدروكسيلي بالمشاركة في مجموعة من التفاعلات الكيميائية التي تجري في طبقة التروبوسفير (مثال: التفاعل مع كل من NO ، CH_4 ، CO ، وغيرها من المركبات الأخرى)، نذكر من هذه التفاعلات:

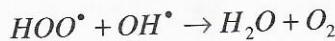
أ - التفاعل مع NO الذي يشترط حدوثه وجود جسيم ثالث M :



ب - التفاعل مع فوق أوكسيد الهيدروجين:



ج - قدرة الجذر الهيدروكسيلي على إغلاق التحولات المتسلسلة لبعض الجذور
الحراء الأخرى:



يمكن لهذا التفاعل أن يغلق عبر تفاعل الجذر HOO^\bullet مع نفسه:



أكملت النتائج التجريبية أن تركيز جزر الهيدروكسيل في التروبوسفير يصل إلى $(0.5 - 5) \cdot 10^{-6} \text{ molecule/cm}^3$ ، وترزید هذا التركيز في طبقة الستراتوسفير ليصل إلى $10^7 \text{ molecule/cm}^3$ ، وقد يصل تركيز الجذر HOO^\bullet عند الارتفاع 30 km إلى $10^7 - 10^8 \text{ molecule/cm}^3$.

زمن بقاء الملوثات في الغلاف الجوي، وتحديد زمن خروج نصف الملوثات من التروبوسفير:

يعد زمن بقاء الملوثات ضمن حجم ما من الغلاف الجوي، مؤشرًا مهمًا، يصف سلوك الملوثات في الغلاف الجوي. إذ يوجد في حالة التوازن الحركي، توازن بين تيار دخول الملوثات من مختلف المصادر، إلى الحوض، وتيار خروج الملوثات خروجاً كلياً من الحوض نفسه. يرتبط زمن بقاء الملوثات في الحوض بكلتاها بالعلاقة:

$$Q(\text{inlet}) = Q(\text{exit}) = \frac{A}{\tau}$$

في حوض اختياري من الغلاف الجوي بالكامل، أو في جزء منه خلال وحدة الزمن،
 $Q(exit)$ ، $Q(inlet)$ - الكتلة الكلية للملوثات الموافقة لدخول المادة واستفادتها
 مقدرة بوحدة الكتلة على وحدة الزمن ($\frac{m}{\tau}$).

- A- الكتلة الكلية للملوثات الموجودة في كامل حوض اختياري من الغلاف الجوي، أو في جزء منه مقدرة بوحدة الكتلة.
- ٢ - زمن بقاء الملوثات في كامل الحوض الاختياري، من الغلاف الجوي أو في جزء منه مقدراً بوحدة الزمن.

يرتبط زمن بقاء الملوثات في مناطق مستقلة من الغلاف الجوي بخصائصه
 تفاعل هذه الملوثات من جهة، وحركة الهواء، من جهة ثانية، لذلك من الممكن الحكم
 على إمكانية انتشار الملوثات في الفضاء، من خلال قيمة زمن بقائها في طبقة
 التروبوسفير. هكذا، من أجل الملوثات التي تتشكل بالقرب من سطح الأرض، في
 نصف الكرة الشمالي، يكون زمن بقائها في طبقة التروبوسفير أكثر من
 (10 - 15) year، وهو الزمن الذي تستغرقه كي تصل إلى طبقة الاستراتوسفير.

مثال(١): حدد زمن بقاء أبخرة الماء في الغلاف الجوي، عندما يكون محتواه
 من الماء، بحسب تقديرات الاختصاصيين km^3 12900، ويكون متوسط ما يهطل منه
 على اليابسة، والمحيطات، هو $.577.10^{12} m^3 / year$

الحل: بتطبيق قانون التوازن الحركي: $Q(inlet) = Q(exit) = \frac{A}{\tau}$ يتم

الحصول على:

$$\tau = \frac{A}{Q} = \frac{12900}{577.10^{12}} = 2,23 year = 8,16 day \approx 8 day$$

مثال(٢): إذا كانت كتلة الميثان التي تنتقل في العام الواحد من سطح الأرض
 إلى الغلاف الجوي $Ton / year$ 550 million، وإذا كان محتوى الهواء في طبقة
 الغلاف الجوي التي يدخلها الميثان هو 90% ، وهي تحتوي وسطياً على 1,7 ppm من
 الميثان. حدد زمن بقاء الميثان في هذه الطبقة من الغلاف الجوي، علماً أن الأقسام

الأخرى من الغلاف الجوي لا تستقبل هذا الغاز، وأن كمية الهواء في الغلاف الجوي تبلغ $1.7 \cdot 10^{20}$ mole.

الحل: يحسب عدد مولات الهواء في طبقة تحوي 90% من الهواء.

$$n(\text{Air})_{90\%} = n_{\text{O}} \cdot \text{mol}(\text{Air})_{100\%} \cdot \%(\text{Air})$$

$$= 1.7 \cdot 10^{20} \cdot \frac{90}{100} = 1.53 \cdot 10^{20} \text{ mol}$$

$$\%CH_4 = \frac{\text{no.mol.CH}_4}{\text{no.mol.Air}}$$

$$\text{no.mol.CH}_4 = CH_4\% \cdot \text{no.mol.(Air)}$$

$$= 1.76 \cdot 10^{-6} \cdot 1.53 \cdot 10^{20}$$

$$= 2.6 \cdot 10^{14} \text{ mol}$$

ومنه:

تُحسب كتلة الميثان في الطبقة التي دخل إليها

$$A_{CH_4} = \text{no. mol(CH}_4) \cdot M_{CH_4}$$

$$A_{CH_4} = 2.6 \cdot 10^{14} \cdot 16 = 41.6 \cdot 10^8 \text{ Ton}$$

$$\tau = \frac{A}{Q} = \frac{41.6 \cdot 10^8}{550 \cdot 10^6} = 7.26 \text{ year}$$

ومنه:

مثال (٣): تتم أكسدة غاز الأزوت NO في التروبوسفير بوساطة الأوكسجين O_2 ، كما أنها تتم بوساطة غاز الأوزون O_3 ، والمطلوب:

١ - احسب زمن خروج نصف كمية NO من طبقة الهواء الهاابطة باتجاه سطح الأرض

٢ - حدد أي العمليتين تتحمل الجزء الأكبر من أكسدة NO.

مع العلم أن محتوى الجزيئات الحقيقية الوسطي من NO في الهواء هو $2 \cdot 10^9 \text{ molecule/cm}^3$ ، وأن تركيز الأوزون 5 ppm، وثبتت سرعة تفاعلية للأكسدة هما: $k_{O_2} = 1.93 \cdot 10^{-38} \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ، $k_{O_3} = 1.8 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

أما عند درجة الحرارة K 298، والضغط 101,3 K.Pa، فيكون محتوى الهواء $2.55 \cdot 10^{19} \text{ molecule/cm}^3$

الحل: توصف عملية الأكسدة بالمعادلتين الآتيتين:



تكتب عبارة سرعة تفاعل أكسدة NO بالشكل:

$$V_{NO} = k_{O_2} [O_2] [NO]^2$$

k_{O_2} - ثابت سرعة التفاعل، وهو من المرتبة الثالثة، ويقدر بـ $\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ بعد إهمال mol من عبارة الواحدة التي يقدر بها. لأن $[O_2] >> [NO]$ ، فإن ما يستهلك منه لا يؤثر في قيمة التركيز، ويعد ثابتاً في مثل هذه الحالة، وتأخذ معادلة السرعة الشكل الأبسط الآتي:

$$V_{NO} = k'_{O_2} [NO]^2$$

$$\cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} - يقدر - k'_{O_2}$$

تعطى عبارة نصف العمر الزمني الموافقة لهذه الحالة بالعلاقة:

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k'_{O_2} [NO]}$$

$$k'_{O_2} = k_{O_2} [O_2]$$

لكن:

لحساب تركيز الأوكسجين نستخدم العلاقة: $\%O_2 = \frac{[O_2]}{[Air]}$ ، ومنه :

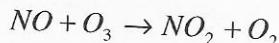
$$[O_2] = [Air] \frac{20,95}{100} = 2,55 \cdot 10^{19} \cdot \frac{20,95}{100} = 5,34 \cdot 10^{18} \text{ molecule/cm}^3$$

$$k'_{O_2} = 1,93 \cdot 10^{-38} \cdot 5,34 \cdot 10^{18} = 10,31 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{أي إن:}$$

نحصل بعد التعويض في عبارة نصف العمر الزمني على قيمة $\tau_{\frac{1}{2}}$ ، أي:

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{10,31 \cdot 10^{-20} \cdot 2 \cdot 10^{19}} = 4,85 \cdot 10^7 \text{ s} = 1,5 \text{ year}$$

الأكسدة بواسطة الأوزون:



$$V_{NO} = k_{O_3} [O_3] [NO]$$

لأن $[O_3] >> [NO]$ يُعد تركيز الأوزون ثابتاً، وتصبح معادلة السرعة على

النحو الآتي:

$$V_{NO} = k'_{O_3} [NO]$$

$$\cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} - يقدر - k'_{O_3}$$

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{0,693}{k'_{O_3}}$$

$$k'_{O_3} = k_{O_3} \cdot [O_3]$$

$$[O_3] = [Air] \cdot \frac{15}{10^9} = 2,82 \cdot 10^{11} \text{ molecule/cm}^3$$

$$k'_{O_3} = 1,8 \cdot 10^{-14} \cdot 2,82 \cdot 10^{11} = 6,28 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{0,693}{6,28 \cdot 10^{-3}} = 100,7 \text{ s} \approx 1,7 \text{ min}$$

النتيجة: تتم أكسدة NO بصورة أساسية من قبل الأوزون، لأن:

$$\cdot \tau_{\frac{1}{2}}(O_3) \ll \tau_{\frac{1}{2}}(O_2)$$

٤ - المركبات اللاعضوية للكبريت:

Inorganic compounds of sulfur

يتعلق دخول المركبات اللاعضوية للكبريت إلى طبقة التروبوسفير، بالمصادر العشوائية لها؛ إذ ينتمي ما يقارب ٦٥% من مجموع هذه المركبات إلى الغلاف الجوي، وإن ٩٥% من مركبات الكبريت اللاعضوية المنتقلة تتمثل في غاز ثنائي أوكسيد الكبريت SO_2 ، كما يعد نشاط أمواج البحار، والمحيطات، مصدراً طبيعياً للمركبات اللاعضوية للكبريت الذي يؤدي إلى تشكيل الرذاذ الجوي، أو ما يسمى الأيروزول. تقدر كمية الكبريت الكلية، التي يحتويها الرماد الجوي على هيئة $CaSO_4$ و $MgSO_4$ ، بالقيمة 44 million ton / year و تمثل 30% من الكمية التي دخلت الغلاف الجوي على هيئة مركبات لاعضوية.

تقوم المصادر البيولوجية بتحرير مركبات الكبريت اللاعضوية على هيئة غاز كبريتيد الهيدروجين الذي ينتقل إلى الغلاف الجوي بكميات مختلفة، تراوح بين 49% - (23) من الكمية الكلية لمركبات الكبريت اللاعضوية. لكن ما زالت عمليات نقل H_2S إلى الغلاف الجوي غير معروفة، لأنها لم تدرس لدرجة كافية. إلا أن المعلومات المتوفّرة في المراجع تسمح بتقدير محتواه في طبقة التروبوسفير تقريباً، وهكذا فإن تركيز H_2S المنطلق فوق المحيط، يراوح بين 0.0076 - 0.076 $\mu\text{g/m}^3$ وهو يراوح فوق القارات بين 0.05 - 0.1 $\mu\text{g/m}^3$.

ومنه:

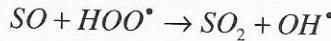
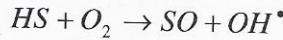
لكن:

ولأن:

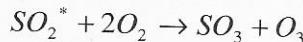
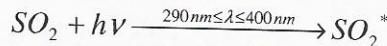
ثابت السرعة

وتجر الإشارة إلى أن سرعة هجرة H_2S إلى الغلاف الجوي، ومحتواه في تروبوسفير يتعلق بزمن حياته في الغلاف الجوي، الذي يقدر - فقط - ببعض ساعات.

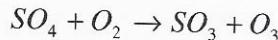
لُحظ جريان عمليات أكسدة لمركبات الكبريت في التروبوسفير بوساطة مؤكسد أكساسي، يعمل على تحويل الكبريت الموجود فيها إلى جذر حر. يُذكر على سبيل المثال تأكسد كبريتيد الهيدروجين عبر مراحل عدّة إلى غاز SO_2 وفق الآلية الدقيقة الآتية:



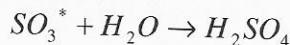
يتأكسد غاز ثائي أوكسيد الكبريت الناتج ليشكل غاز ثائي أوكسيد الكبريت في الحالة المثاررة الذي يتفاعل مع الأوكسجين مشكلاً غاز ثالث أوكسيد الكبريت:



تم مرحلة الأكسدة الأخيرة بمشاركة جسيم ثالث:

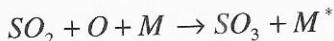


يتفاعل الغاز SO_3 الناتج مع بخار الماء الموجود في الغلاف الجوي:



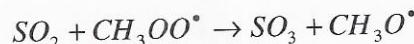
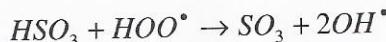
بيّنت أبحاث عشر السنوات الأخيرة أن الآلية التي استخدمت لأكسدة SO_2 هي آلية ممكنة، لكن عملية الأكسدة للغاز SO_2 في الطور الغازي هي بالمطلق عملية غير ممكنة، إذ بيّنت التجارب المختبرية، أن سرعة تغير تركيز SO_2 في الحجيرات الفوتوكميائية التي تحتوي هواءً نقىًّا، تنسن باستخدام معادلة من الدرجة الأولى، ثابت سرعتها $10^{-3} h^{-1}$ ، وأن المردود الكوانتي للتفاعل يتغيّر من 10^{-3} إلى 5.10^{-3} . يمكن بوضوح تسريع عملية أكسدة SO_2 في الخلايا الفوتوكميائية، إذا أدخل معه غاز NO ، أو أي مركب هيدروكربيوني؛ إذ تصبح إمكانية جريان هذه العملية في هذه الحالة بمشاركة الأوكسجين الذري (O)، والجذور الحرة.

يُستطيع الأوكسجين الذري أكسدة SO_2 بمشاركة <> جسيم ثالث <> وفق المعادلة:



تبين من خلال العمل التجاريبي، من أجل إيجاد قيمة ثابت سرعة هذا التفاعل، ومن خلال إيجاد تركيز الأوكسجين الذري <> الجسيم الثالث <>، ضرورةأخذ هذه العملية بالحساب - فقط - من أجل ارتفاع أكثر من 10km، ومن أجل تركيز لثنائي أوكسيد الكبريت SO_2 قدره $1\mu\text{g} / \text{m}^3$. لذا يجب أن يكون زمنبقاء ثنائي أوكسيد الكبريت على ارتفاع 10km، وبغياب العمليات الأخرى نحو 1000hours، ويتأقصن هذا الزمن عندما يكون الارتفاع 30km ، ليصبح hours (10 - 5)، لأن زمن حياة SO_2 في الطبقة الهوائية القريبة من سطح الأرض يختلف عملياً عن القيمة المحسوبة بوساطة التفاعل الممثل لأكسدة SO_2 بوجود جسيم ثالث، فإن تفاعل أكسدة SO_2 لا يؤدي الوظيفة الحقيقة في عمليات نقل مركبات الكبريت إلى طبقة التروبوسفير، إلا أنه يجب الإشارة إلى أن الوظيفة الأساسية لهذه العملية تؤديها الجذور الحرية.

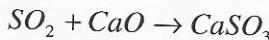
يمكن تصور المعادلات الموافقة لهذه العملية:



تبلغ سرعة انتقال SO_2 إلى هواء تروبوسفير قيمة وسطية 0.1%hour، وهي توافق زمن بقاءه في التروبوسفير البالغ 5days؛ إذ تسرع عملية نقل ثنائي أوكسيد الكبريت لدرجة حادة في هواء المناطق الصناعية، وهو المكان الذي تتزايد فيه محتويات الجذور الحرية، لتصل إلى 1% في الساعة بدلاً من 0.1% في الساعة الواحدة.

ثلاثي أوكسيد الكبريت SO_3 : يطلق عليه اسم بلا ماء حمض الكبريري، الذي يتفاعل بسهولة مع بخار الماء الموجود في الغلاف الجوي، مشكلاً حمض الكبريت، الذي يتفاعل مع الشادر، أو مع الشوارد المعدنية المذابة في قطرات بخار الماء الجوي، المشكلة لجزيئات كبريتات المعادن الموافقة. ينتمي إلى هذه الأملاح كل من كبريتات الأمونيوم، والصوديوم، والبوتاسيوم، والكلاسيوم. تتشكل - أيضاً - مركبات

الكبريتيت على سطح الجسيمات الصلبة، الموجودة في الهواء، وذلك من خلال عمليات الأكسدة، التي تبدأ بعمليات فيزيائية، تمثل بعملية امتراز، تليها التفاعلات الكيميائية الموافقة:



يعلم وجود أوكسيد الحديد، وأوكسيد الألمنيوم، والكروم، وأكاسيد بعض المعادن الأخرى الموجودة في الهواء الجوي، على تسريع عملية أكسدة SO_2 . نذكر على سبيل المثال لا الحصر، أن وجود Fe_3O_4 في الهواء الجوي، يسرع عملية أكسدة SO_2 لتصبح $100\% h^{-1}$ ، وتتجدر الإشارة هنا إلى أن الحصول على قيمة محددة من الهواء، يكون محتوى أوكسيد الحديد فيها أكبر بعد (200-100) مرة من التركيز الفوني (المشوش)؛ لذا تستخدم القوة حالياً لملء الهواء بكميات ملحوظة من أكاسيد المعادن من أجل نقل ثانوي أوكسيد الكبريت من أماكن وجوده في الغلاف الجوي إلى خارج هذا الغلاف.

يسلك الغاز SO_2 طريقاً ثالثاً للخروج من طبقة التروبوسفير، من خلال امترازه الأولي من قبل قطرات الماء الموجودة في الغلاف الجوي، وتزداد قدرة هذا الطريق على نقل الغاز SO_2 في الطقس الماطر، أو في الحالات التي تكون الرطوبة فيها عالية؛ إذ يدخل H_2O_2 - غالباً - ليؤدي وظيفة المؤكسد، وتحويل SO_2 إلى SO_3^{2-} ، والناتج النهائي للأكسدة في الطور السائل هو H_2SO_4 ، وهي الحالة المماثلة للأكسدة في الطور الغازي، التي يتحول فيها حمض الكبريت الناتج إلى أملاح الكبريتات.

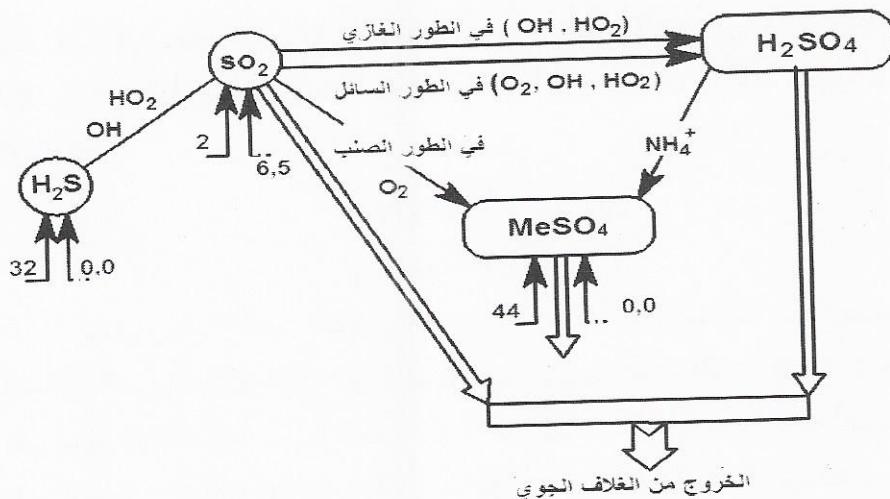
نخلص من ذلك إلى القول: إن تحول غاز ثانوي أكسيد الكبريت إلى حمض

الكبريت، ومن ثم إلى أملاح الكبريتات، يتم بطريقتين:

١ - طريقة التماس الرطبة: تمثل عملية امتراز على سطح قطرات الماء

في الهواء الجوي.

٢ - الطريقة الجافة: تمثل الطريقة التي يلامس فيها غاز ثانوي أكسيد الكبريت سطحاً جافاً، كالتربة، أو مسطحاً مائياً، أو نباتاً. انظر إلى المخطط الموضح في الشكل (٤ - ١) للتعرف على دورة المركبات اللاعضوية للكبريت.



الشكل (٤ - ١): مخطط تحولات مركبات الكبريت اللاعضوية في تروبوسفير

--- ↑ - مركبات الكبريت الطبيعية الدالة إلى طبقة التروبوسفير في عام واحد (مليون طن من الكبريت الحر في العام) والناتجة عن النشاط البشري ↑ - كمية مركبات الكبريت الملتحقة بطبقة التروبوسفير في عام واحد (مليون طن في العام). ↓ - الخارج من الغلاف الجوي.

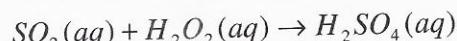
تُقدر سرعة عمليات تحول غاز ثاني أوكسيد الكبريت في الغلاف الجوي باستخدام عمليات تحول الغاز نفسه داخل طبقة التروبوسفير:

أ - أكسدة SO_2 في الطور الغازي.

ب - أكسدة SO_2 بعد ذوبانه في قطرات الماء (الأكسدة في الطور السائل).

يستخدم من أجل المقارنة بين حالتي أكسدة الغاز SO_2 مثل تطبيق بقيم عددي تسهل عملية فهم هذا التحول.

تطبيق: أُوجِدَ علَاقَة سرعة عملية أكسدة SO_2 في الطور الغازي، بسرعة أكسدته في الطور السائل مستقِيًداً من معادلات التفاعلات المسيطرة؛ وهي:



$k_1 = 9 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ثابت سرعة التفاعل في الطور الغازي:

$$k_2 = 1 \cdot 10^3 \text{ l..mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

ثابت سرعة التفاعل في الطور السائل :

فإذا كان تركيز المكونات في الطور الغازي:

$$[H_2O_2]\% = 10^{-7}\%, [SO_2]\% = 10^{-4}\%, [OH] = 5 \cdot 10^6 \text{ molecule/cm}^3$$

تختلف سرعة التفاعل في الطور السائل باختلاف محتوى قطرات الماء في ليتر

من الهواء، وهنا نميز ثلاث حالات:

الحالة	a	b	c
المحتوى (g/l)	0	0.0001	0.01

وإن ثابت هنري لكل من غاز ثاني أوكسيد الكبريت وغاز فوق أوكسيد

الهيدروجين، هو:

$$K_r(SO_2) = 5.4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}, K_r(H_2O_2) = 1 \cdot 10^5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}.$$

الحل: تجرى الحسابات من أجل الشروط القياسية فقط.

١- أكسدة SO_2 في الطور الغازي: تخضع أكسدة SO_2 في الطور الغازي

للتفاعل مع جذر الهيدروكسيل OH^- وفق التوازن:



يعبر عن علاقة سرعة التفاعل أعلاه بالعلاقة ذات المرتبة الثانية:

$$v_i = k_1 [SO_2][OH^-]$$

ثابت سرعة أكسدة SO_2 في الطور الغازي.

$$k_1 = 9 \cdot 10^{-13} \text{ molecule.cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

الحقيقة الموجودة في 1cm^3 ، لذا من الضروري التعبير عن التركيز بالواحدة نفسها المشار إليها أعلاه بواسطة العلاقة التي تربط بين التركيز النسبي والتركيز المقدر بعدد

الجزيئات الحقيقة في 1cm^3 ، وهي:

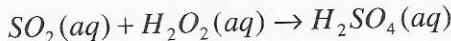
$$C_{SO_2} = \frac{SO_2 \% \cdot N_A T_0}{100 V_M T}$$

$$C_{SO_2} = \frac{10^{-4} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 273}{100 \cdot 22,4 \cdot 10^3 \cdot 298} = 2,46 \cdot 10^{13} \text{ molecular/cm}^3$$

ومنه:

$$v_i = 9 \cdot 10^{-13} \cdot 2,46 \cdot 10^{13} \cdot 5 \cdot 10^6 = 1,1 \cdot 10^8 \text{ molecule/cm}^3 \cdot \text{s}$$

- أكسدة SO_2 في الطور السائل: بفرض أن تركيز SO_2 في الطور السائل هو ذاته في الطور الغازي، وأن معادلة التفاعل الجاري هي:



$$\vartheta_2 = k_2 [SO_2][H_2O_2]$$

- ثابت سرعة أكسدة SO_2 في الطور السائل.

إذ إن : [التركيز الذي يمكن الحصول عليه بوساطة قانون هنري مقدراً بـ

: mol/l

$$C_i = k_{r,i} \cdot p_i$$

- الضغط الجزئي للمكون في الطور الغازي.

- ثابت هنري للمكون - . i .

بحسب الضغط الجزئي لكل مكون مع الأخذ بالحساب أن الضغط الكلي يساوي الضغط الجوي .1atm.

$$P_{SO_2} = [SO_2] \% \cdot P_{Total} = 10^{-4} \cdot 10^{-2} \cdot 1atm = 10^{-6} atm.$$

$$P_{H_2O_2} = [H_2O_2] \% \cdot P_{Total} = 10^{-7} \cdot 10^{-2} \cdot 1atm = 10^{-9} atm.$$

يتم الحصول من خلال التعويض في قانون هنري على تركيز المكونات وفق

الآتي:

$$C_{SO_2} = k_{r,SO_2} \cdot p_{SO_2} = 5,4 \cdot 10^{-6} mol/l$$

$$C_{H_2O_2} = k_{r,H_2O_2} \cdot p_{H_2O_2} = 1,10^5 \cdot 10^{-9} = 10^{-4} mol/l$$

ومنه:

$$\vartheta_2 = k_2 [SO_2][H_2O_2] = 1 \cdot 10^3 \cdot 5,4 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-4} = 5,4 \cdot 10^{-7} mol/l.s$$

تعبر سرعة أكسدة SO_2 في الطور السائل عن عدد مولات SO_2 التي تتأكسد في لิتر واحد من المحلول خلال ثانية واحدة، وهي تساوي $5,4 \cdot 10^{-7}$. لكن سرعة أكسدة SO_2 في الطور الغازي تعبر عن عدد الجزيئات الحقيقية من SO_2 التي تتأكسد في كل $1cm^3$ من الهواء في الثانية الواحدة؛ لذا يجب القيام بعملية توحيد بين وحدات قياس

السرعتين، ويتم ذلك عن طريق معرفة محتوى الماء الحر الموجود في الهواء، مع الأخذ بالحسبان أن كثافة المحلول متساوية لكتافة الماء:

$$V_2 (\text{molecular/cm}^3 \cdot \text{s}) = V_2 (\text{mol/l.s}) \cdot n \cdot N_A \cdot \rho$$

. محتوى قطرات الماء في الهواء (g/cm^3)
 n - عدد آفوا غادرو.
 . كثافة الماء l.g

$$V_2 = \frac{5,4 \cdot 10^{-7} \cdot n \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1}{1000} = 32,5 \cdot 10^{13} n$$

أ - الحالة الأولى: عندما $n = 0.0001 \text{ g/l}$ تأخذ السرعة V_2 القيمة:

$$V_2 = 32,5 \cdot 10^{13} \cdot 0.0001 \cdot 10^{-3} = 32,5 \cdot 10^6 \text{ molecular/cm}^3 \cdot \text{s}$$

$$\frac{\vartheta_1}{\vartheta_2} = \frac{1,1 \cdot 10^8}{32,5 \cdot 10^6} = 3,4$$

ب - الحالة الثانية عندما $n = 0,01 \text{ g/l}$ تصبح قيمة السرعة الثانية V_2 :

$$V_2 = 32,5 \cdot 10^{13} \cdot 0.01 \cdot 10^{-3} = 32,5 \cdot 10^8 \text{ molecular/cm}^3 \cdot \text{s}$$

$$\frac{\vartheta_1}{\vartheta_2} = \frac{1,1 \cdot 10^8}{32,5 \cdot 10^8} = 0,034$$

النتيجة:

١ - تزاييد سرعة أكسدة SO_2 في الطور السائل مع تزاييد محتوى قطرات الماء في الهواء.

٢ - سرعة أكسدة SO_2 في الطور الغازي أكبر من سرعتها في الطور السائل عندما تكون الرطوبة النسبية 1 g/l .

٣ - تحدّد أكسدة SO_2 بغياب قطرات الماء في الهواء - فقط - في الطور الغازي.

٤ - تجري أكسدة SO_2 في الطور السائل بسرعة كبيرة عندما تكون الرطوبة النسبية في الهواء 0.01 g/l ، وتكون النسبة بين السرعتين $0.03 \sim 0.01$.

النقل الحدي لمركبات الكبريت: يعبر عن سرعات العمليات الخاصة بتحويل ثاني أوكسيد الكبريت، وتفعيله بوساطة حمض الكبريت وأملاح الكبريتات بمعدلات حركية من المرتبة الأولى، إذ يمكن تقسيم هذه السرعات الموافقة لـ تلك

التحولات دونأخذ عملية الأكسدة التي قد تحدث في الطور الصلب بالحسبان، وفق الآتي:

$$V(SO_2) = -\frac{d[SO_2]}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3)[SO_2]$$

$$V(H_2SO_4) = -\frac{d[H_2SO_4]}{dt} = k_7(SO_2) - (k_5 + k_6 + k_8)[H_2SO_4]$$

$$V(MeSO_4) = -\frac{d[MeSO_4]}{dt} = k_8(H_2SO_4) - (k_3 + k_4)[MeSO_4]$$

إذ إن: $[MeSO_4]$ - تركيز ثاني أوكسيد الكبريت، وتركيز حمض الكبريت، ثم تركيز ملح الكبريتات على التوالي.

$k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6$ - ثوابت سرعات عمليات الترسيب الجاف، والترسيب الرطب للغاز SO_2 ، وال الكبريتات على التوالي.

k_7 - ثابت سرعة عملية تحول غاز ثاني أوكسيد الكبريت إلى حمض الكبريت.

k_8 - ثابت سرعة تفاعل تشكيل الكبريتات.

يسمح حل جملة المعادلات بتحديد نسبة المكونات المنفصلة التي توجد في التروبوسفير خلال زمن محدد، الشكل (٤ - ٢)، وذلك بعد إدخال حجم واحد من SO_2 إلى الغلاف الجوي.

حدّدت قيم ثوابت سرعات عمليات الترسيب الرطب، والترسيب الجاف، ونقل المركبات الموافقة، من قبل علماء متخصصين في معهد الجيوفيزياء التطبيقية، وكانت:

$$k_1 = k_4 = k_6 = k_8 = 0,03 \text{ hour}^{-1}$$

$$k_2 = 0,025 \text{ hour}^{-1}$$

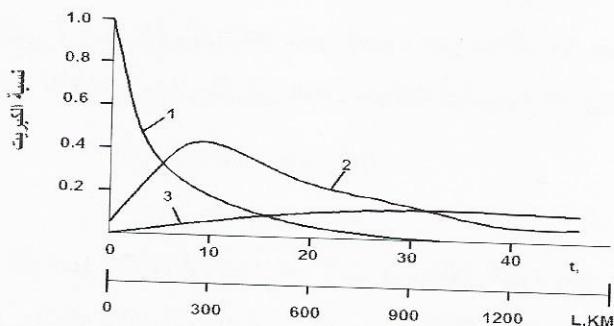
$$k_3 = k_5 = 0,01 \text{ hour}^{-1}$$

$$k_7 = 0,1 \text{ hour}^{-1}$$

يعيب في الوهلة الأولى، بعد طرح SO_2 في الغلاف الجوي كل من $MeSO_4$ وحمض الكبريت H_2SO_4 . لكن يتراقص بالمقابل SO_2 مع مرور الزمن، وتزداد نسبة حمض الكبريت، ليمر بنهاية عظمى خلال (10 - 15) hours، بعد طرح كمية الكبريتات في الغلاف الجوي، وسوف تزداد تدريجياً خلال (40 - 50) hours، وتبدأ بعد ذلك عملية التناقص ببطء.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها، بوضوح، خطورة تلوث الغلاف الجوي بمركبات الكبريت، المرتبطة بإمكانية النقل الحدي للملوثات (نقل الملوثات إلى مسافات تزيد على ١٠٠ كيلو متر).

تجدر الإشارة أنه إذا تشكلت رياح فوق منطقة انطلاق الغاز SO_2 ، والمركبات الأخرى للكبريت، وكانت سرعة هذه الرياح ٣٠ كيلومتراً في الساعة، فإن هذه الملوثات سوف تبتعد إلى مسافة ٣٠٠ كيلومتر عن مصدر انطلاقها. لكن تتناقص كمية الغاز SO_2 في هواء تلك المناطق - تقريباً - بمقدار ٥ مرات، وإن الكمية الأساسية لمركبات الكبريت ستكون مماثلة بحمض الكبريت H_2SO_4 . وفي حالة سقوط المطرولات المطرية فوق هذه الأرض سوف تخرج جميع مركبات الكبريت من الغلاف الجوي على هيئة مطر حامضي، إلا أنه من الضروري الإشارة إلى أنه على الرغم مما ظهر في الأعوام الأخيرة، من تراجع لكمية SO_2 الكلية المطروحة إلى الغلاف الجوي، يبقى حمض الكبريت، هو المكون الرئيس الذي يؤدي إلى أكسدة المواد العالقة في الهواء الجوي.



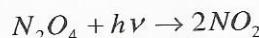
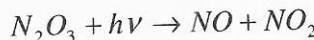
الشكل (٤ - ٢) : علاقة نسبة الكبريت، الموجود في الغلاف الجوي على هيئة (SO_2) ، والمركبات (H_2SO_4) ، و(SO_2) الكبريتات، بزمن بقائها في الغلاف الجوي t ، وابتعادها عن منبع الطرح L عند سرعة رياح 30 km/h

ومن المهم - أيضا - الإشارة إلى عدم الالتفاء بمراقبة محتوى SO_2 في الغلاف الجوي، وإنما يجب تأكيد مراقبة كل من حمض الكبريت، وأملاح الكبريتات، بصورة خاصة عند الابتعاد عن مصدر طرح الغاز SO_2 .

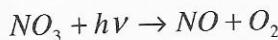
٤- ٣- مركبات الأزوت:

Nitrogen Compounds

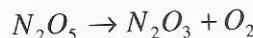
تتمثل مركبات الأزوت في طبقة التروبوسفير - بصورة أساسية - بأكسيد الأزوت، والنشادر، وأملاح الأمونيوم، وكذلك حمض الأزوت، وأملاح النترات. يُعرف من أكسيد الأزوت المنطقية في الغلاف الجوي كل من NO_2 ، و NO ، و N_2O ، كما توجد بعض أكسيدات الأزوت الأخرى (NO_3 ، N_2O_3 ، N_2O_4 ، N_2O_5)، التي تُعد أكسيد غير ثابتة ضمن شروط طبقة التروبوسفير، وهكذا على سبيل المثال، يتفكك كل من ثلاثي أوكسيد الأزوت N_2O_3 ، ورابعى أوكسيد الأزوت N_2O_4 بتأثير الضوء ليشكلا NO_2 و NO وفق التفاعلين:



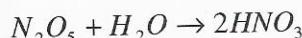
يتفكك ثلاثي أوكسيد الأزوت NO_3 بتأثير الضوء بسرعة أكبر من سرعة تفكك غيره من الأكسيدات الأخرى، وقد يدخل في تفاعل ملوثات أوكسیدية أخرى:



كما يُعد الأوكسيد N_2O_5 أوكسيداً غير ثابت في طبقة التروبوسفير، فهو يتحلل، أو يتفكك، ليعطي بتفككه ثلاثي أوكسيد ثاني الأزوت، والأوكسجين:



وهو يتحول إلى حمض الأزوت باتحاده مع جزيء الماء:



لذا يندرج تحت الصيغة العامة لأوكسيد الأزوت NO_x كل من NO_2 ، و NO ، و N_2O ؛ إذ يتغير التركيز الوسطي للأوكسيد N_2O في الغلاف الجوي لدرجة غير

ملحوظة مع الارتفاع عن مستوى سطح البحر، ومع خطوط العرض الجغرافية للمكان، وهو يبلغ، حسبما ورد عن مؤلفين مختلفين (0,26 – 0,33) ppm.

يتعرض كل من أحادي أوكسيد الأزوت NO ، وثنائي أوكسيد الأزوت NO_2 إلى تحولات متبادلة في طبقة التروبوسفير، ينتقل خلالها NO ، كما هو معروف، بتأثير الأكسجين إلى NO_2 ، ويكون تركيز ثانوي أوكسيد الأزوت في الشروط التوازنية، أكبر بمائة مرة من تركيز أحادي أوكسيد الأزوت NO، لهذا بقي العلماء يحلّلون محتوى أكسيد الأزوت في الغلاف الجوي اعتماداً على تحديد محتوى NO_2 في الهواء، وقد بينت البحوث التي أجريت في الـ (15 – 20) سنة الأخيرة أن محتوى أوكسيد الأزوت في الطبقة الهوائية الهابطة نحو سطح الأرض يقابل تركيز NO_2 . تدلُّ هذه النتيجة إلى الكمية الكبيرة من NO تأتي من سطح الكوكب إلى الغلاف الجوي، وأنه من غير الممكن أن يحصل التوازن، لذلك من الضرورة العمل على أكسدة NO أو لا إلى NO_2 ، عند القيام بتحليل هواء الغلاف الجوي، ثم إجراء تحديد المحتوى الكلي لأكسيد الأزوت، ثم الانتقال إلى تحليل العينة.

تقُدّر الكمية التي تقدمها المصادر الطبيعية من أكسيد الأزوت NO_x إلى الغلاف الجوي بما يقارب million Ton / year (89 – 21)، ويبلغ ما ينقل منها والناتج عن النشاط البشري نحو ٢٠ مليون طن سنوياً، وإن القسم الأكبر من مجموع هذه المخرجات الأزوتية يأخذ الشكل الأوكسidi للازوت.

تُعدُّ أكسدة آزوت الهواء أحد المصادر المهمة لأكسيد الأزوت التي تتشكل في الغلاف الجوي التي ترافق جميع عمليات الاحتراق الجوي؛ إذ تزداد الكمية التوازنية لأوكسيد الأزوت في الهواء الجوي بازدياد درجات الحرارة. كما يُعدُّ احتراق الفحم الحجري داخل المحطات الكهربائية، واحتراق وقود المحركات داخل محركات السيارات مصدرأً رئيساً لتلوث الغلاف الجوي بأكسيد الأزوت.

عمليات أكسدة آزوت الهواء: تدرس عمليات أكسدة آزوت الهواء الجوي في المزيج الأصلي للهواء، وهو المزيج المؤلف أساساً من (N_2 و O_2)؛ إذ يتأكسد فيه N_2 بوساطة الأوكسجين O_2 ويتشكل أحادي أوكسيد الأزوت.

مثال : إذا كان ثابت توازن التفاعل بين الأزوت والأكسجين لتشكيل NO عند درجة الحرارة K = 800 هو 10^{11} . احسب القيمة التوازنية لتركيز أوكسيد الأزوت في المزيج.

$$P_{NO} = 22,23 \text{ K.Pa} \quad P_{N_2} = 79,12 \text{ K.Pa}$$

الحل:

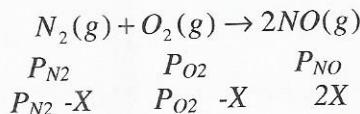


يعبر عن ثابت التوازن من خلال ثابت التوازن الضغطي K_p المساوي لثابت

$$K_p = \frac{P_{NO}^2}{P_{N_2} \cdot P_{O_2}}$$

التوازن التركيزى:

P_{NO} ، P_{N_2} ، P_{O_2} - الضغوط الجزئية للغازات المشاركة في التفاعل.



لكن $X >> P$ ، ومنه:

$$3.10^{11} = \frac{(2X)^2}{(79,12) \cdot (22,23)}$$

$$X = 11,48 \cdot 10^{-5} \text{ K.Pa}$$

ومنه:

$$P_{NO} = 2X = 2(11,48 \cdot 10^{-5}) = 22,97 \cdot 10^{-5} \text{ K.Pa}$$

** تقدير محتوى المركبات الناتجة عن مخلفات النشاط البشري من الكبريت والأزوت التي تدخل الغلاف الجوي:

تطبيق: احسب النسبة المولية بين SO_2 و NO والكتلة الكلية لثاني أوكسيد الكبريت، وأوكسيد الأزوت التي تصل إلى الغلاف الجوي خلال 24 ساعة مع ما تطرحه المحطة الكهربائية التي تعمل على الفحم، مع علماً أن النسبة المئوية الوزنية للكبريت في الفحم الحجري المستخدم وقوداً 1,5%， وأن كتلة الفحم التي تحرق في المحطة خلال 24 ساعة هي 10000 طن، وأن تركيز أوكسيد الأزوت داخل الغازات المطروحة هو 150ppm. وذلك بفرض أن الفحم المستخدم وقوداً في المحطة الكهربائية يتالف - فقط - من الكربون وال الكبريت (الكبريت مادة ملوثة)، وأن كمية الهواء المستخدمة تحتوي $N_2\% = 78,11\%$ $O_2\% = 20,95$

الحل: ينتج الغاز SO_2 من احتراق الكبريت الموجود في كتلة الكربون المحترق داخل المحطة خلال ٢٤ ساعة.



تحسب كتلة الكبريت من نسبته المئوية التي تعطى بالعلاقة:

$$\alpha\%_{(s)} = \frac{m_{(s)}}{m_{caol}} \cdot 100$$

$$m_s = \frac{\alpha\%}{100} \cdot m_{caol}$$

$$m_s = \frac{1,5}{100} \cdot 10000 = 150 \text{ ton / day} = 150 \cdot 10^6 \text{ g / day}$$

ومنه:

تعطى الكتلة الذرية الغرامية للكبريت $M_S = 32 \text{ g / mol}$ ومنه يحسب عدد مولات الكبريت المحترقة في يوم واحد:

$$\text{no.moles}(S) / \text{day} = \frac{m_s}{M_S} = \frac{150 \cdot 10^6}{32} = 4,69 \cdot 10^6 \text{ moles / day}$$

نجد من المعادلة (1) أن:

$$\text{no.moles}(S) = \text{no.moles}(\text{SO}_2) = 4,69 \cdot 10^6 \text{ moles/day}$$

حساب كمية الأزوت: يتم حساب كمية أوكسيد الأزوت المقدرة بالمول الموجودة ضمن المادة الناتجة عن الاحتراق، من خلال حساب العدد الكلي لمولات الهواء الازمة لأكسدة كل من الكربون والكثيريت اللذين يدخلان في بنية الفحم المعد للحرق.

$$N_{Air(total)} = N_{N_2} + N_{CO_2} + N_{SO_2}$$

إذ إن:

$$N_{Air(total)} - \text{عدد مولات الهواء الكلية.}$$

N_{N_2} - عدد مولات الأزوت الموجودة في كتلة الهواء الازمة لحرق كتلة الفحم المستهلكة في يوم واحد.

N_{CO_2} - عدد مولات غاز الكربون الناتجة عن عدد المولات نفسها من الأوكسجين اللازم لحرق الكربون في الفحم.

- عدد مولات غاز ثاني أوكسيد الكبريت الناتجة عن عدد مولات من غاز O_2 يساوي العدد نفسه من مولات SO_2 الناتجة عن احتراق الكبريت في الفحم المستهلك يومياً.

حساب N_{CO_2} : يحترق الكربون بتفاعل مع الأوكسجين وفق المعادلة الآتية:



لأن الفحم يحتوي - افتراضياً - فقط على الكبريت والكربون يمكن كتابة

$$m(coal) = m(sulfur) + m(carbon) \quad \text{العلاقة:}$$

$$m(carbon) = m(coal) - m(sulfur) \quad \text{ومنه:}$$

$$m(carbon) = 10000 - 150 = 9850 \text{ ton / day} = 9850.10^6 \text{ g/day}$$

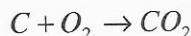
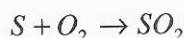
$$\text{no.moles(carbon)} = \frac{m_{carbon}}{M_{carbon}} = \frac{9850.10^6}{12} = 8,21.10^8 \text{ moles / day}$$

من المعادلة (2) :

$$\text{no.moles(carbon)} = \text{no.moles}(CO_2) = 8,21.10^8 \text{ moles/day}$$

حساب N_{O_2} : عدد مولات الأوكسجين اللازمة لحرق كل من الكبريت والكربون

الموجدين في عينة الفحم الحجري المستهلكة في اليوم الواحد؛ إذ تتوزع كمية الأوكسجين المستهلكة لأكسدة الكبريت والكربون في العينة المستهلكة من الفحم:



بفرض أن N_C - عدد مولات O_2 اللازمة لأكسدة الكربون.

- عدد مولات O_2 اللازمة لأكسدة الكبريت.

يكون : N_{O_2} - هو عدد مولات الأوكسجين الكلية.

$$N_{O_2} = N_C + N_S = 4,69. 10^6 + 8,21. 10^8 \text{ mol/day}$$

سوف يستهلك الأوكسجين الموجود في الهواء لحرق الكبريت والكربون داخل

الفحم، ويبقى من الهواء الأزوت N_2 مع أخذ إهمال وجود الغازات الأخرى بالحسين.

$$\frac{N_{N_2}}{N_{O_2}} = \frac{N_2 \%}{O_2 \%}$$

- عدد مولات N_2 الموجودة في الهواء اللازم لعملية الحرق.

$$\frac{N_{N_2}}{8,26 \cdot 10^8} = \frac{78,11}{20,95}$$

$$N_{N_2} = 3,08 \cdot 10^8 \text{ mol / day}$$

ومنه:

حساب N_{total}

$$N_{total} = 3,08 \cdot 10^8 + 4,64 \cdot 10^6 + 8,21 \cdot 10^8 = 11,34 \cdot 10^8 \text{ mol / day}$$

حساب عدد مولات NO في اليوم الواحد:

نجد من معطيات المسألة أن $NO \text{ ppm} = 150 \cdot 10^{-6}$ ، لكن نسبة NO

$$\text{تحسب: } N_{NO \text{ ppm}} = \frac{N_{NO}}{N_{total}}$$

$$N_{NO} = \frac{150}{10^6} \cdot 11,34 \cdot 10^8 = 1,70 \cdot 10^5 \text{ mol / day}$$

النسبة المولية بين غاز NO، وغاز SO_2 :

$$n = \frac{N_{SO_2}}{N_{NO}} = \frac{4,69 \cdot 10^6}{1,70 \cdot 10^5} = 27,6 \approx 28$$

تشير نتيجة الحساب إلى أن كمية غاز ثائي أوكسيد الكبريت الناتجة عن احتراق الكبريت الموجود في عينة الفحم الحجري أكبر بنحو 28 مرة من كمية NO.

حساب كتلة SO_2 وكتلة NO الناتجين عن عملية احتراق الفحم المستهلك في يوم

واحد:

يعتمد على علاقة كمية المادة $m(g)$ بالكتلة $N(mole)$ التي يعبر عنها بالعلاقة:

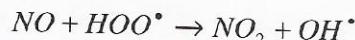
$$m(g) = N(mole) \cdot M$$

– الكتلة الجزيئية للغاز.

$$m_{SO_2} = 4,69 \cdot 10^6 \cdot 64 = 300 \cdot 10^6 \text{ g / day} = 300 \text{ ton / day}$$

$$m_{NO} = 1,70 \cdot 10^5 \cdot 30 = 5,1 \text{ ton / day}$$

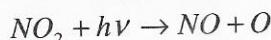
يتفاعل NO في التروبيوسفير مع الجذر فوق أوكسيد هيدروكسيل HOO^\bullet ، ويتحول إلى ثائي أوكسيد الأزوت:



يمكن لأحادي أكسيد الأزوت أن يسلك طريقاً آخر، فهو يتآكسد بتفاعله مع الأوزون:



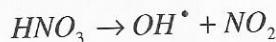
إذ إن ثابت سرعة تفاعل الأكسدة مع الجذر HOO^\bullet هو $8.4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ، وهو يساوي $1.8 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. يتفكك ثالثي أوكسيد الأزوت في طبقة التروبوسفير بوجود الإشعاع ذي طول الموجة $398 \text{ nm} < \lambda$ ، ليعطى أول أكسيد الأزوت والأوكسجين الذري.



يتعرض أوكسيد الأزوت الناتج لعملية أكسدة جديدة، ويؤدي الأوكسجين الذري إلى ظهور الأوزون في طبقة التروبوسفير. إن تشكيل حمض الأزوت، يمثل الجزء المهم من دورة مركبات الأزوت في الغلاف الجوي، الشكل (٤ - ٣). إذ إن ما يقارب 44% من حمض الأزوت المشكّل في طبقة التروبوسفير ينبع عن تفاعل NO_2 مع جذر الهيدروكسيل:



ينبغي الإشارة هنا إلى أن 24% من HNO_3 الذي يتشكل في الغلاف الجوي، هو نتيجة للتفاعل بين خماسي أوكسيد الأزوت وجزيئات الماء، وأن 28% من هذا الحمض ينبع عن التفاعل بين ثلثي أوكسيد الأزوت مع الجذور العضوية الحرة التي تحتوي على الأوكسجين. يتفكك حمض الأزوت أحياناً، ويشكّل ثالثي أكسيد الأزوت، أو ثلثي أوكسيد الأزوت اللذين يدخلان ثانية دورة مركباته في الغلاف الجوي:



تطلق الكمية الأساسية لحمض الأزوت من التروبوسفير مع هطولات الغلاف الجوي على هيئة محلول له، أو لأحد أملاحه؛ إذ تمثل نترات الأمونيوم الجزء الأكبر من أملاح النترات التي تتشكل في الغلاف الجوي، وهي تشمل، كما هو معروف، كبريتات الأمونيوم ذات المنشأ الناتج عن تفاعل أيروزولات الحمض الموافق مع النشادر.

يمكن أن يصل محتوى النشار الوسطي في المنطقة الحدودية من الهواء إلى ما يقارب $0,3-9,1 \text{ mg/m}^3$ ، وهو ينخفض اخفاضاً مفاجأً مع تزايد الارتفاع، ليصبح أقل بثلاث مرات - تقريباً - عند الارتفاع 2km ، يثبت بعد ذلك دون أي تغيير في طبقة التروبوسفير؛ إذ تدل الزيادة في تركيز النشار عند الطبقة الحدودية، مع تزايد درجة الحرارة خلال فترة الصيف، على أن الكمية الأساسية للنشار هي ذات منشأ بيولوجي، وقد بينت الحسابات التي أجريت على محتوى الأزوت أن

نحو $70 \text{ million Ton / year}$ - تقريباً - من NH_3 يأتي من مصدر طبيعي، وأن القسط الناتج من المنابع التي هي من صنع الإنسان يقارب 4 مليون طن فقط .

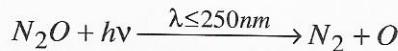
يكون الأزوت الموجود على شكل نشار في التروبوسفير على هيئة أيلوزولات لشاردة الأمونيوم، التي يصل المحتوى العام لها إلى 2 مليون طن ، وهي كمية تفوق بنحو مرتين المحتوى الكلي للنشار الموجود في الحالة الغازية.

أكسيد التتروزو N_2O في الغلاف الجوي:

ينتج أوكسيد التتروزو، المعروف باسم <> هيموكسيد الأزوت << N_2O الذي يدخل الغلاف الجوي، بسبب جريان عمليات إرجاع على شوارد النترات في التربة، التي تقدر بمئة مليون طن في السنة، وتقدر كمية الغاز N_2O في الغلاف الجوي بمقدار 2000 مليون طن ، وهي ذات عمر وسطي 20 عاماً في هواء الغلاف الجوي.

ترتبط العمليات الأساسية لخروج N_2O من الغلاف الجوي، بجريان عمليات

التفكك الضوئي:



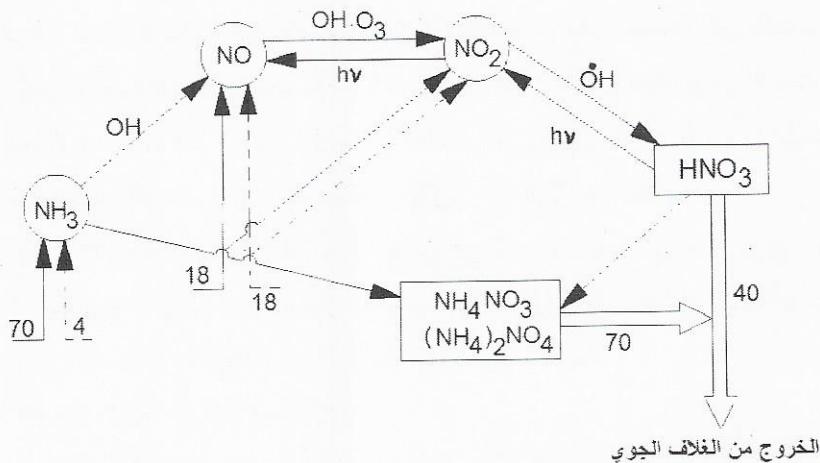
أو تفاعل مع ذرة الأوكسجين المثار:



أو

يؤدي انخفاض تركيز ذرات الأوكسجين المثار في التروبوسفير، وعدم وجود الإشعاعات ذات طول الموجة $250 \text{ nm} < \lambda$ ، إلىبقاء N_2O فترة زمنية أكبر، وهو يستطيع أن ينتقل إلى الستراتوسفير؛ إذ إن تزايد كمية الأوكسجين المثار في طبقة الستراتوسفير، وتغير طيف الإشعاع العابر من خلالها سوف يزيد من سرعة تخريب

الجزئيات N_2O ، لذا يكون تركيز هذا الغاز عند الارتفاع 25km أقل بعشر مرات
- تقريباً - من تركيزه في طبقة التروبوسفير.



الشكل (٤ - ٣): الدورة الجوية لمركبات الأزوت

(عدد ملايين الأطنان من الأزوت الذري في السنة)

↑ - مركبات الأزوت الطبيعية الداخلة إلى طبقة التروبوسفير في عام واحد (مليون طن من الأزوت الحر في العام). ↑ - كمية مركبات الأزوت الملتحقة بطبقة التروبوسفير في عام واحد (مليون طن في العام) الناتجة عن النشاط البشري.
↓ - الخرج من الغلاف الجوي.

٤- الميثان وهيدروكربونات أخرى:

The methan and other Hydrocarbons

يدخل الميثان إلى الغلاف الجوي بكمية قد تصل إلى ما بين 500–550million ton/year وما يقارب 600million ton/year من هيدروكربونات أخرى، مكونة من 20 ذرة كربون. تصل الكمية الأساس من المركبات الهيدروكربونية إلى الغلاف الجوي نتيجة لتفتكك المركبات العضوية والعمليات الحيوية للنباتات والحيوانات ذات الفترة الزمنية الطويلة. لذا يُحدّد التركيز الموضعي للهيدروكربون في الشروط الطبيعية اعتماداً على شكل النظام البيئي، وحاله.

كما يعود القسط الكبير من الهيدروكربونات، التي تلتحق بالغلاف الجوي، إلى عمليات احتراق الفحم الحجري الذي يستخدم وقوداً في المحطات الحرارية والكهربائية، والنقل، انظر الجدول (٤ - ٢) الذي يبين التوزع التقريري لمصادر الميثان الذي يلتحق بالغلاف الجوي، ونسبة مساهمة كل مصدر من هذه المصادر.

الجدول (٤ - ٢): نسبة الميثان التي تدخل الغلاف الجوي وفق مصادر مختلفة:

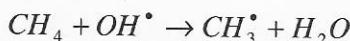
نسبة الهجرة	المصادر الصناعية	نسبة الهجرة	المصادر الطبيعية
٢٠	حقول الرز	٢١	الترب الزراعية
١٥	عمليات استخراج الغاز الطبيعي والتقطيع وإعادة تدويرهما	٥	المياه والمحيطات
١٠	احتراق الغابات وعمليات التخمر*	٧	مفرزات النمل داخل التربة

* - عمليات التخمر تحدث - عادة - في أجسام الكائنات الحية الحيوانية الكبيرة.

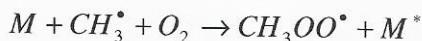
٤ - ١ - أكسدة الميثان في الغلاف الجوي:

تجرى عملية أكسدة الميثان ومثيلاته من المركبات العضوية في الغلاف الجوي بوساطة تفاعلات كيميائية ضوئية للميثان مع الجذور الحرة الموجودة إلى جانبه في الغلاف الجوي؛ إذ تمر هذه العملية بمراحل عدّة ؛ هي:

المرحلة الأولى: تفاعل الميثان CH_4 مع جذر الهيدروكسيل:

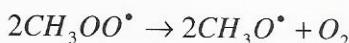


المرحلة الثانية: يطلق على الجذر الناتج من تفاعل الميثان مع جذر الهيدروكسيل اسم جذر الميثيل CH_3^\bullet الذي يعطي في أثناء تصادمه مع الأوكسجين، بوجود جسيم ثالث، جذراً جديداً غير ثابت، يدعى فوق أوكسيد الميثيل CH_3OO^\bullet :

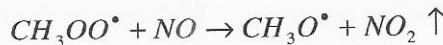


المرحلة الثالثة:

أ - يتفكك الجذر البيروكسيدي CH_3OO^\bullet في الغلاف الجوي، مكوناً جذراً الميثوكسيدي:



ب - تفاعل جذر فوق أوكسيد الميثيل مع أوكسيد الأزوت . NO

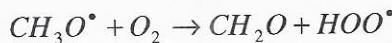


ج - تفاعل الجذر CH_3OO^\bullet مع الجذر HOO^\bullet

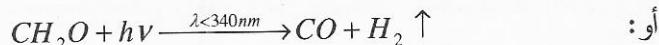
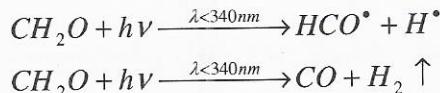


يستمر تفاعل جذر الميثوكسيد مع الأوكسجين، ويتشكل فورم الأدھيد

(أدھيد النمل):



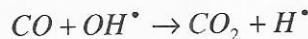
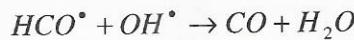
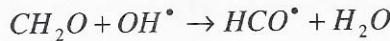
يُعدُّ أدھيد النمل مركباً ثابتاً في الغلاف الجوي وهو ناتج وسطي لأكسدة الميثان، والأدھيدات التي تنتج من أكسدة مماثلات الميثان من المركبات الهیدروکربونیة. تتعرض جزيئات أدھيد النمل للتفكك الضوئي عند امتصاص الضوء القريب من المجال الخاص بالأشعة فوق البنفسجية:



يقترن المردود الكوانتي لكلا التفاعلين من الواحد عندما يكون طول الموجة

$$\lambda < 350 \text{ nm}$$

يعلمُ أدھيد النمل على تثبيط عمل جذر الهیدروکسیل OH^\bullet ، وتحويله إلى الجذر HCO^\bullet الذي يتفاعل مع غاز أحادي أوكسيد الكربون، وتنتهي بذلك نهاية مرحلة أكسدة الميثان ومماثلاته في الغلاف الجوي بتشكيل غاز CO_2 الأقل نشاطاً من الجذر الحر :



٤-٣- عملية إضافية لتلوث الغلاف الجوي:

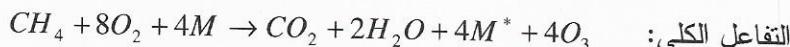
An additional operation of the pollution of the atmosphere :

تجدر الإشارة إلى أن عملية أكسدة المركبات العضوية، التي تجري في الغلاف الجوي عبر مراحل متسلسلة، تنتج جذوراً عضوية حرة، تتميز بمجموعة من الصفات الآتية:

- ١ - قدرتها العالية على المشاركة في التفاعل.
- ٢ - زمن حياة صغير في الغلاف الجوي.
- ٣ - إعطاء نواتج أكسدة ببنية ذات ثباتية عالية.

تكون نواتج أكسدة المركبات العضوية - عادة - أكثر سمية من المواد الأصلية، ولهذا يطلق على هذه العملية اسم عملية <> التلوث الثانوي <>، أو الإضافي، التي يتعرض لها الغلاف الجوي؛ إذ يمكننا تصور أكسدة الميثان بوجود أكاسيد الأزوت بمرورها عبر سلسلة من التحولات الكيميائية المدرجة أدناه:

- ١) $CH_4 + OH^\bullet \rightarrow CH_3^\bullet + H_2O$
- ٢) $CH_3^\bullet + O_2 \rightarrow CH_3OO^\bullet$
- ٣) $CH_3OO^\bullet + NO \rightarrow CH_3O^\bullet + NO_2$
- ٤) $CH_3O^\bullet + O_2 \rightarrow CH_2O + HOO^\bullet$
- ٥) $HOO^\bullet + NO \rightarrow NO_2 + OH^\bullet$
- ٦) $CH_2O + OH^\bullet \rightarrow H_2O + HCO$
- ٧) $HCO^\bullet + O_2 \rightarrow HOO^\bullet + CO$
- ٨) $HOO^\bullet + NO \rightarrow NO_2 + OH^\bullet$
- ٩) $CO + OH^\bullet \rightarrow CO_2 + H^\bullet$
- ١٠) $H^\bullet + O_2 \rightarrow HOO^\bullet$
- ١١) $HOO^\bullet + NO \rightarrow NO_2 + OH^\bullet$
- ١٢) $4(NO_2 + h\nu) \rightarrow 4(NO + O)$
- ١٣) $4(O + O_2 + M) \rightarrow 4O_3 + 4M^*$



تبين الأكسدة الكاملة للميثان بوجود أكاسيد الأزوت، تشكل أربعة جزيئات من غاز الأوزون من جزيء واحد من الميثان.

تطبيقات:

احسب أكبر عدد من جزيئات الأوزون التي يمكن أن تتشكل في كل 1cm^3 من الهواء، وذلك عند أكسدة الميثان أكسدة كاملة، بوجود أكاسيد الأزوت، إذا تناقص تركيزه من 20 ppm إلى $1,6 \text{ ppm}$ ، وكان الضغط الجوي النظامي $101,3 \text{ k.Pa}$ ، درجة حرارة الهواء 288 K .

الحل: يُعبر عن التفاعلات المتسلسلة عند الأكسدة الكلية للميثان في الغلاف الجوي بوجود أكاسيد الأزوت بالتفاعل الآتي:



نرى من خلال النظر إلى معادلة التفاعل أعلاه أن أكسدة جزيء واحد من الميثان تؤدي إلى تشكُّل أربعة جزيئات من الأوزون، ومنه نستنتج أن:

$$\begin{aligned}\text{O}_3 \text{ ppm} &= 4 \cdot \text{CH}_4 \text{ ppm} \quad (\text{المتأكسدة}) \\ &= 4(20-1,6) = 73,6 \text{ ppm}\end{aligned}$$

يُحسب عدد جزيئات الأوزون الحقيقة المتشكلة في 1cm^3 باستخدام العلاقة:

$$no.molecule(\text{O}_3) = \frac{73,6 \cdot N_A \cdot T_0}{V_M \cdot 10^3 \cdot T} = \frac{73,6 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 273}{10^6 \cdot 22,4 \cdot 10^3 \cdot 288} = 18,8 \cdot 10^{14} \text{ molecule/cm}^3$$

النتيجة: يبلغ عدد الجزيئات الحقيقة من الأوزون الذي تتشكل في المقدار $19 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3$.



A to Z مكتبة