



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء بيئية

المحاضرة : السادسة / نظري / د. مرهام معلا

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

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

المحاضرة السادسة

مدرس المقرر

د. رهام معلا

العام الدراسي

٢٠٢٤-٢٠٢٥

الفصل الرابع

تروبوسفير

Troposphere

التروبوسفير - هي الطبقة السفلى من الغلاف الجوي، التي تلامس مباشرة سطح الأرض، وهي المنطقة الغنية بالأكسجين O_2 اللازم لتنفس جميع الكائنات الحية. وهي الطبقة التي تحتوي على الرطوبة التي تتساقط من الغلاف الجوي على هيئة هطولات 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)، (Kr , Ar , Ne , He) إلى جانب الآزوت، والأكسجين خلال الفترة الممتدة بين القرن التاسع عشر وبداية القرن العشرين، كما تم التعرف على H_2 , O , CO , CH_4 وعلى كل من H_2S , SO_2 في الفترة الزمنية نفسها، واكتشفت الشوارد NO_3^- ، NH_4^+ , SO_4^{2-} , Cl^- 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 التوازني الذي يحسب بوساطة المعطيات الترموديناميكية للملوثات، المحتوية على الآزوت، والأوكسجين، والكربون، المدرجة في الجدول (٤ - ١).

يدلّ الاختلاف بين القيم النظرية، والقيمة التجريبية لتركيز الملوثات على النظام 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	$1 \cdot 10^{-139}$	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	$1 \cdot 10^{-18}$	$10^{-4} - 10^{-2}$

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

١- الاختلاف في سرعة عمليات الالتحاق بالغلاف الجوي، انطلاقاً من المصادر الطبيعية لها، أو من خلال أنشطة الإنسان المتعددة.

٢- عمليات تشكلها مباشرة في الغلاف الجوي.

٣- الاختلاف في سرعة عمليات الخرق، أو الجريان (الانتقال إلى أحواض أخرى، الامتزاز، أو الترسيب 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 دورانياً كروياً في مناطق الغلاف الجوي. تكون أغلبية الملوثات الغازية، التي تنطلق من سطح الكوكب إلى الغلاف الجوي، والناجمة من عمليات بيولوجية، وجيوكيميائية، في حالة مواد مرجعة، أو مواد مؤكسدة، ذات درجة أكسدة منخفضة (مثال: NO و NO_2 و CH_4 و NH_3 و H_2S ... 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 و CO_2 . يبدو هكذا، أن طبقة التروبوسفير، تؤدي وظيفة خزان أوكسيدي كروي فوق كوكب الأرض، وأن عمليات الأكسدة المتعلقة بملوثات التروبوسفير، تجري وفق اتجاهات مختلفة:

١- أكسدتها أكسدة مباشرة في الطور الغازي.

٢- امتزازها أولاً من قبل جزيئات الماء، ثم أكسدتها في المحلول الناتج.

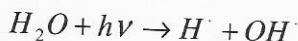
٣- امتزازها أولاً، على سطح جسيمات صلبة عالقة في الهواء، ثم أكسدتها.

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.

ارتبطت 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 الحرة، وذلك بسبب احتواء الجذر الحر على إلكترون فردي في المدار الأخير،

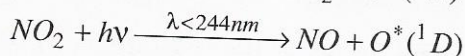
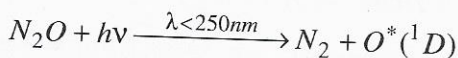
لذا تعد الجذور الحرة مؤكسدة قوية، قادرة على استقبال الإلكترون من مؤكسدة أقوى منها، توجد على هيئة ملوثات في الطور الغازي لطبقة التروبوسفير.

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

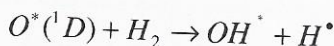
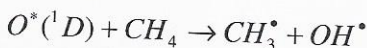
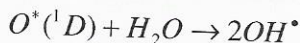


تجدر الإشارة إلى أن هذا التفاعل لا يمكن أن يحدث في طبقة التروبوسفير، لأن الإشعاع القادر على تفكيك جزيئات الماء لا يستطيع الوصول إلى طبقة التروبوسفير.

عُرف سابقاً أن الأوكسجين O_2 ، والأوزون O_3 ، يتفككان ضوئياً، ويعطيان الأوكسجين الذري المثار $O^*(^1D)$ الذي يمكن أن يصل إلى طبقة التروبوسفير. تضاف أكاسيد الآزوت إلى كل من الأوكسجين، والأوزون في إمكانية تفككها ضوئياً، وتحرر الأوكسجين الذري المثار.

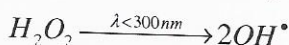
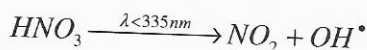


تستطيع ذرات الأوكسجين المثارة، التي تنتج عن التفاعلين المذكورين أعلاه، أن تشارك في التفاعلات التي يتشكل بمنتجاتها جذر الهيدروكسيل، مع العديد من المركبات الكيميائية الموجودة في الغلاف الجوي (مثال: الميثان، الماء، الهيدروجين):



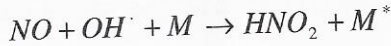
تشارك تفاعلات كيميائية ضوئية أخرى في تشكيل الجذر الهيدروكسيلي في

طبقة التروبوسفير:

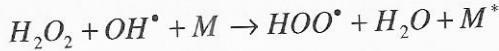


يقوم الجذر الهيدروكسيلي بالمشاركة في مجموعة من التفاعلات الكيميائية التي تجري في طبقة التروبوسفير (مثال: التفاعل مع كل من NO، وCH₄، وCO، وغيرها من المركبات الأخرى)، نذكر من هذه التفاعلات:

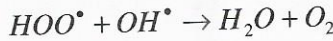
أ - التفاعل مع NO الذي يشترط حدوثه وجود جسيم ثالث M :



ب - التفاعل مع فوق أوكسيد الهيدروجين:



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



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



أكدت النتائج التجريبية أن تركيز جذر الهيدروكسيل في التروبوسفير يصل إلى $10^{-6} \text{ molecule/cm}^3$ (5-0.5)، وتزايد هذا التركيز في طبقة الستراتوسفير ليصل إلى $10^7 \text{ molecule/cm}^3$ ، وقد يصل تركيز الجذر HOO 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، مؤشراً مهماً، 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 بكتلتها بالعلاقة:

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

$Q(inlet)$ ، $Q(exit)$ - الكتلة الكلية للملوثات الموافقة لدخول المادة واستنفادها في حوض اختياري من الغلاف الجوي بالكامل، أو في جزء منه خلال وحدة الزمن، 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.

τ - 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 بخصيصة تفاعل هذه الملوثات من جهة، وبحركة 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 الستراتوسفير.

مثال (1): حدّد زمن بقاء أبخرة الماء في الغلاف الجوي، عندما يكون محتواه من الماء، بحسب تقديرات الاختصاصيين 12900 km^3 ، ويكون متوسط ما يهطل منه على اليابسة، والمحيطات، هو $577.10^{12} \text{ m}^3/\text{year}$.

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

الحصول على:

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

مثال (2): إذا كانت كتلة الميثان التي تنتقل في العام الواحد من سطح الأرض إلى الغلاف الجوي $550 \text{ million Ton / year}$ ، وإذا كان محتوى الهواء في طبقة الغلاف الجوي التي يدخلها الميثان هو 90%، وهي تحتوي وسطياً على 1,7ppm من الميثان. حدّد 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: بحسب عدد مولات الهواء في طبقة تحوي 90% من الهواء.

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

$$= 1,7 \cdot 10^{20} \cdot \frac{90}{100} = 1,53 \cdot 10^{20} \text{ mol}$$

$$\%CH_4 = \frac{n(\text{mol}.CH_4)}{n(\text{mol}.Air)}$$

$$\begin{aligned} n(\text{mol}.CH_4) &= \%CH_4 \cdot n(\text{mol}.Air) \\ &= 1,76 \cdot 10^{-6} \cdot 1,53 \cdot 10^{20} \\ &= 2,6 \cdot 10^{14} \text{ mol} \end{aligned}$$

تُحسب كتلة الميثان في الطبقة التي دخل إليها

$$\begin{aligned} A_{CH_4} &= n(\text{mol}.CH_4) \cdot M_{CH_4} \\ A_{CH_4} &= 2,6 \cdot 10^{14} \cdot 16 = 41,6 \cdot 10^8 \text{ Ton} \end{aligned}$$

$$\tau = \frac{A}{Q} = \frac{41,6 \cdot 10^8}{550 \cdot 10^6} = 7,26 \text{ year}$$

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

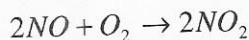
١ - احسب زمن خروج نصف كمية NO من طبقة الهواء الهابطة باتجاه سطح الأرض

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 5ppm، وثابت سرعة تفاعلي الأكسدة هما: $k_{O_3} = 1,8 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ، $k_{O_2} = 1,93 \cdot 10^{-38} \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

أما عند درجة الحرارة 298 K، 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 $cm^6.s^{-1}$ بعد إهمال mol^{-1} من عبارة الواحدة التي يقدر بها. لأن $[O_2] \gg [NO]$ ، فإن ما يستهلك منه لا يؤثر في قيمة التركيز، ويعد ثابتاً في مثل هذه الحالة، وتأخذ معادلة السرعة الشكل الأبسط الآتي:

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

$$k'_{O_2} - \text{يقرب } cm^3.s^{-1}$$

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 :

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

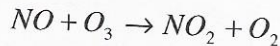
$$k'_{O_2} = 1,93 \cdot 10^{-38} \cdot 5,34 \cdot 10^{18} = 10,31 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3.s^{-1}$$

أي إن:

نحصل بعد التعويض في علاقة 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 $[O_3] \gg [NO]$ يُعد تركيز الأوزون ثابتاً، وتصبح معادلة السرعة على

النحو الآتي:

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

$$k'_{O_3} - \text{يقدر بالثانية.}$$

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

$$k'_{O_3} = k_{O_3} \cdot [O_3] \quad \text{لكن:}$$

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

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

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

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

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

٤ - ٣ - المركبات اللاعضوية للكبريت:

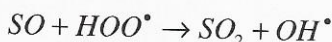
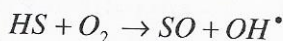
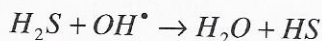
Inorganic compounds of sulfur

يتعلق دخول المركبات اللاعضوية للكبريت إلى طبقة التروبوسفير، بالمصادر العشوائية لها؛ إذ ينتمي ما يقارب ٦٥% من مجموع هذه المركبات إلى الغلاف الجوي، وإن 95% 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 الأيروسول. تقدر كمية الكبريت الكلية، التي يحتويها الرماد الجوي على هيئة $MgSO_4$ و $CaSO_4$ ، بالقيمة 44 million ton / year و تمثل 30% من الكمية التي دخلت الغلاف الجوي على هيئة مركبات لاعضوية.

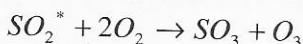
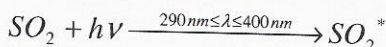
تقوم المصادر البيولوجية بتحرير مركبات الكبريت اللاعضوية على هيئة غاز كبريتيد الهيدروجين الذي ينتقل إلى الغلاف الجوي بكميات مختلفة، تراوح بين (23 - 49%) من الكمية الكلية لمركبات الكبريت اللاعضوية. لكن ما زالت عمليات نقل H_2S إلى الغلاف الجوي غير معروفة، لأنها لم تدرس لدرجة كافية. إلا أن المعلومات المتوفرة في المراجع تسمح بتقدير محتواه في طبقة التروبوسفير تقديراً دقيقاً، وهكذا فإن تركيز H_2S المنطلق فوق المحيط، يراوح بين $0,0076 - 0,076 \mu\text{g} / \text{m}^3$ وهو يراوح فوق القارات بين $0,05 - 0,1 \mu\text{g} / \text{m}^3$.

وتجدر الإشارة إلى أن سرعة هجرة H_2S إلى الغلاف الجوي، ومحتواه في تروبوسفير يتعلقان بزمان حياته في الغلاف الجوي، الذي يقدر - فقط - ببضع ساعات.

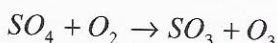
لُحظ جريان عمليات أكسدة لمركبات الكبريت في التروبوسفير بواسطة مؤكسد أساسي، يعمل على تحويل الكبريت الموجود فيها إلى جذر حر. يُذكر على سبيل المثال تأكسد كبريتيد الهيدروجين عبر مراحل عدة إلى غاز SO_2 وفق الآلية الدقيقة الآتية:



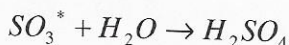
يتأكسد غاز ثنائي أكسيد الكبريت الناتج ليشكل غاز ثنائي أكسيد الكبريت في الحالة المثارة الذي يتفاعل مع الأوكسجين مشكلاً غاز ثالث أكسيد الكبريت:



تتم مرحلة الأكسدة الأخيرة بمشاركة جسيم ثالث:

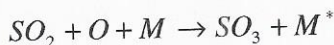


يتفاعل الغاز SO_3 الناتج مع بخار الماء الموجود في الغلاف الجوي:



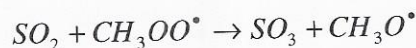
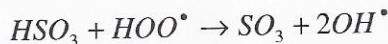
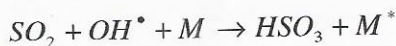
بيّنت أبحاث عشر السنوات الأخيرة أن الآلية التي استخدمت لأكسدة SO_2 هي آلية ممكنة، لكن عملية الأكسدة للغاز SO_2 في الطور الغازي هي بالمطلق عملية غير ممكنة؛ إذ بيّنت التجارب المختبرية، أن سرعة تغير تركيز SO_2 في الحجيرات الفوتوكيميائية التي تحتوي هواءً نقياً، تفسر باستخدام معادلة من الدرجة الأولى، ثابت سرعتها $10^{-3} h^{-1}$ ، وأن المردود الكوانتي للتفاعل يتغير من 10^{-3} إلى $5 \cdot 10^{-3}$. يمكن بوضوح تسريع عملية أكسدة SO_2 في الخلايا الفوتوكيميائية، إذا أدخل معه غاز NO، أو أي مركب هيدروكربوني؛ إذ تصبح إمكانية جريان هذه العملية في هذه الحالة بمشاركة الأوكسجين الذري (O)، والجذور الحرة.

يستطع الأوكسجين الذري أكسدة SO₂ بمشاركة << جسيم ثالث >> وفق المعادلة:



تبين من خلال العمل التجريبي، من أجل إيجاد قيمة ثابت سرعة هذا التفاعل، ومن خلال إيجاد تركيز الأوكسجين الذري << الجسيم الثالث >>، ضرورة أخذ هذه العملية بالحسبان - فقط - من أجل ارتفاع أكثر من 10km، ومن أجل تركيز لثنائي أوكسيد الكبريت SO₂ قدره 1µg / m³. لذا يجب أن يكون زمن بقاء ثنائي أوكسيد الكبريت على ارتفاع 10km، وبغياب العمليات الأخرى نحو 1000hours، ويتناقص هذا الزمن عندما يكون الارتفاع 30km، ليصبح (5 - 10) hours، لأن زمن حياة SO₂ في الطبقة الهوائية القريبة من سطح الأرض يختلف عملياً عن القيمة المحسوبة بواسطة التفاعل الممثل لأكسدة SO₂ بوجود جسيم ثالث، فإن تفاعل أكسدة SO₂ لا يؤدي الوظيفة الحقيقية في عمليات نقل مركبات الكبريت إلى طبقة التروبوسفير، إلا أنه يجب الإشارة إلى أن الوظيفة الأساسية لهذه العملية تؤديها الجذور الحرة.

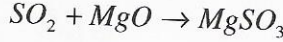
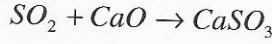
يمكن تصور المعادلات الموافقة لهذه العملية:



تبلغ سرعة انتقال SO₂ 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 الحرة، لتصل إلى 1% في الساعة بدلاً من 0.1% في الساعة الواحدة.

ثلاثي أوكسيد الكبريت SO₃: يطلق عليه اسم بلا ماء حمض الكبريتي، الذي يتفاعل بسهولة مع بخار الماء الموجود في الغلاف الجوي، مشكلاً حمض الكبريت، الذي يتفاعل مع النشادر، 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، والكالسيوم. تتشكل - أيضاً - مركبات

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



يعمل وجود أكسيد الحديد، وأكسيد 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 $100\%h^{-1}$ ، وتجدر الإشارة هنا إلى أن الحصول على قيمة محددة من الهواء، يكون محتوى أكسيد الحديد فيها أكبر بعدد (100-200) مرة من التركيز الفوني (المشوش)؛ لذا تستخدم القوة حالياً لملاء الهواء بكميات ملحوظة من أكاسيد المعادن من أجل نقل ثنائي أكسيد الكبريت من أماكن وجوده في الغلاف الجوي إلى خارج هذا الغلاف.

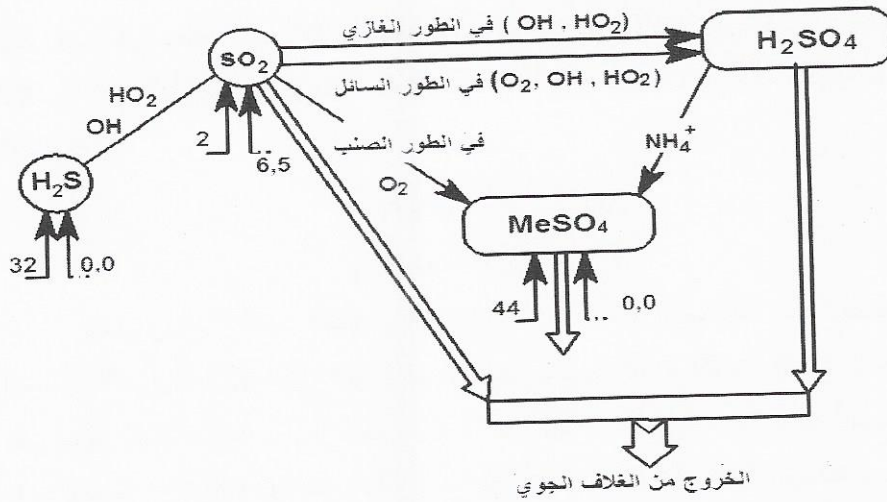
يسلك الغاز SO_2 طريقاً ثالثاً للخروج من طبقة التروبوسفير، من خلال امتزازه الأولي من قبل قطرات الماء الموجودة في الغلاف الجوي، وتزداد قدرة هذا الطريق على نقل الغاز SO_2 في الطقس الماطر، أو في الحالات التي تكون الرطوبة فيها عالية؛ إذ يدخل H_2O_2 - غالباً - ليؤدي وظيفة المؤكسد، وتحويل SO_2 إلى SO_3^{2-} ، والنتائج النهائية 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 ثنائي أكسيد الكبريت إلى حمض الكبريت، ومن ثم إلى أملاح الكبريتات، يتم بطريقتين:

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

في الهواء الجوي.

٢ - الطريقة الجافة: تمثل الطريقة التي يلامس فيها غاز ثنائي أكسيد الكبريت سطحاً جافاً، كالترربة، 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 الداخلة إلى طبقة التروبوسفير في عام واحد
 (مليون طن من الكبريت الحر في العام) والناتجة عن النشاط البشري ↑ - كمية
 مركبات الكبريت المتحلقة بطبقة التروبوسفير في عام واحد (مليون طن في العام) . ↓ -
 الخروج من الغلاف الجوي.

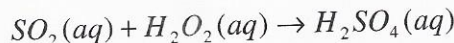
تُقدّر سرعة عمليات تحول غاز ثنائي أوكسيد الكبريت في الغلاف الجوي
 باستخدام عمليات تحول الغاز نفسه داخل طبقة التروبوسفير:

أ - أكسدة SO_2 في الطور الغازي.

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

يستخدم من أجل الموازنة بين حالتي أكسدة الغاز SO_2 مثال تطبيقي بقيم عديدة
 تسهل عملية فهم هذا التحول.

تطبيق: أوجد علاقة سرعة عملية أكسدة SO_2 في الطور الغازي، بسرعة
 أكسدته في الطور السائل مستفيداً من معادلات التفاعلات المسيطرة؛ وهي:



ثابت سرعة التفاعل في الطور الغازي: $k_1 = 9.10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

ثابت سرعة التفاعل في الطور السائل : $k_2 = 1.10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

فإذا كان تركيز المكونات في الطور الغازي:

$$[H_2O_2]\% = 10^{-7}\% , [SO_2]\% = 10^{-4}\% , [OH] = 5.10^6 \text{ molecule/cm}^3$$

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 ثنائي أوكسيد الكبريت وغاز فوق أوكسيد

الهيدروجين، هو:

$$K_r(SO_2) = 5.4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} , K_r(H_2O_2) = 1.10^5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}.$$

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:

$$v_1 = k_1[SO_2][OH]$$

k_1 -ثابت سرعة أكسدة SO_2 في الطور الغازي.

$$k_1 = 9.10^{-13} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{إذ إن : } [] - \text{التركيز المقدر بعدد الجزيئات}$$

الحقيقية 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 الحقيقية في 1cm^3 ، وهي:

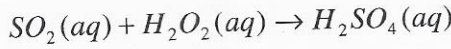
$$C_{SO_2} = \frac{SO_2\% \cdot N_A \cdot T_0}{100 \cdot V_M \cdot T}$$

$$C_{SO_2} = \frac{10^{-4} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 273}{100 \cdot 22.4 \cdot 10^3 \cdot 298} = 2.46 \cdot 10^{13} \text{ molecular/cm}^3$$

ومنه:

$$v_1 = 9.10^{-13} \cdot 2.46 \cdot 10^{13} \cdot 5.10^6 = 1.1 \cdot 10^8 \text{ molecule/cm}^3 \cdot \text{s}$$

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



$$v_2 = k_2 [SO_2] [H_2O_2]$$

k_2 - ثابت سرعة أكسدة SO_2 في الطور السائل.

إذ إن : [] التركيز الذي يمكن الحصول عليه بواسطة قانون هنري مقدراً بـ mol/l

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

P_i - الضغط الجزئي للمكون في الطور الغازي.

K_{ri} - ثابت هنري للمكون i .

يحسب الضغط الجزئي لكل مكون مع الأخذ بالحسبان أن الضغط الكلي يساوي الضغط الجوي $1 atm$.

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

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

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

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

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

ومنه:

$$v_2 = k_2 \cdot [SO_2] [H_2O_2] = 1 \cdot 10^3 \cdot 5,4 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-4} = 5,4 \cdot 10^{-7} mol/l.s$$

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

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

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

- n - محتوى قطرات الماء في الهواء (g / cm^3)
- N_A - عدد أفوغادرو.
- ρ - كثافة الماء g / l .

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

أ - الحالة الأولى: عندما $n = 0,0001 \text{ g/l}$ تأخذ السرعة V_2 القيمة:

$$V_2 = 32,5 \cdot 10^{13} \cdot 0,0001 \cdot 10^{-3} = 32,5 \cdot 10^6 \text{ molecular} / \text{cm}^3 \cdot \text{s}$$

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{1,1 \cdot 10^8}{32,5 \cdot 10^6} = 3,4$$

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

$$V_2 = 32,5 \cdot 10^{13} \cdot 0,01 \cdot 10^{-3} = 32,5 \cdot 10^8 \text{ molecular} / \text{cm}^3 \cdot \text{s}$$

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{1,1 \cdot 10^8}{32,5 \cdot 10^8} = 0,034$$

النتيجة:

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

٢ - سرعة أكسدة SO_2 في الطور الغازي أكبر من سرعتها في الطور السائل عندما تكون الرطوبة النسبية $0,0001 \text{ g/l}$.

٣ - تُحدّد 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 $0,01 \text{ g/l}$ وتكون النسبة بين السرعتين $0,03 \sim$.

النقل الحدي لمركبات الكبريت: يعبر عن سرعات العمليات الخاصة

بتحويل ثنائي أوكسيد الكبريت، وتفعيله بوساطة حمض الكبريت وأملاح الكبريتات بمعادلات حركية من المرتبة الأولى، إذ يمكن تقسيم هذه السرعات الموافقة لتلك

التحولات دون أخذ 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: $[SO_2][H_2SO_4][MeSO_4]$ - تركيز ثنائي 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 ، والكبريتات على التوالي.

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

k_8 - ثابت سرعة تفاعل تشكل 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.

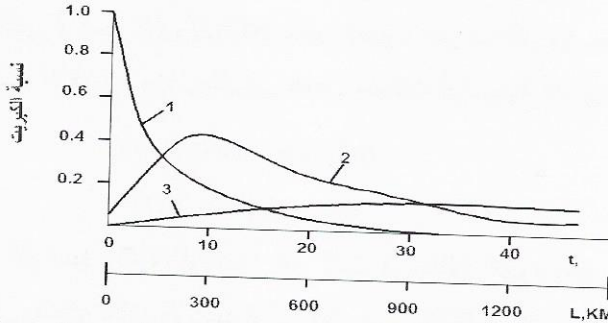
حُدِّث قيم ثوابت سرعات عمليات الترسيب الرطب، والترسيب الجاف، ونقل المركبات الموافقة، من قبل علماء مختصين في معهد الجيوفيزياء التطبيقي، وكانت:

$$\begin{aligned} k_1 = k_4 = k_6 = k_8 &= 0,03 \text{ hour}^{-1} \\ k_2 &= 0,025 \text{ hour}^{-1} \\ k_3 = k_5 &= 0,01 \text{ hour}^{-1} \\ k_7 &= 0,1 \text{ hour}^{-1} \end{aligned}$$

يغيب في الوهلة الأولى، بعد طرح SO_2 في الغلاف الجوي كل من $MeSO_4$ ، وحمض الكبريت H_2SO_4 . لكن يتناقص 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 الأساس لمركبات الكبريت ستكون ممثلة بحمض الكبريت H_2SO_4 . وفي حالة سقوط الهطولات 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.



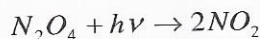
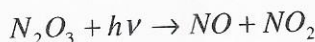
الشكل (٤ - ٢): علاقة نسبة الكبريت، الموجود في الغلاف الجوي على هيئة (١) SO_2 ، (٢) H_2SO_4 ، و (٣) الكبريتات، بزمان بقائها في الغلاف الجوي t ، وابتعادها عن منبع الطرح L عند سرعة رياح 30km/h

ومن المهم - أيضا - الإشارة إلى عدم الاكتفاء 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 .

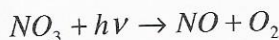
Nitrogen Compounds

٤-٣- مركبات الآزوت:

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



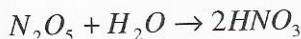
يتفكك ثلاثي أكسيد الآزوت NO_3 بتأثير الضوء بسرعة أكبر من سرعة تفكك غيره من الأكاسيد الأخرى، وقد يدخل في تفاعل ملوثات أكسيدية أخرى:



كما يُعدُّ الأوكسيد N_2O_5 أوكسيدياً غير ثابت في طبقة التروبوسفير، فهو يتحد، أو يتفكك، ليعطي بتفككه ثلاثي أكسيد ثنائي الآزوت، والأوكسجين:



وهو يتحول إلى حمض الآزوت باتحاده مع جزيء الماء:



لذا يندرج تحت الصيغة العامة لأوكسيد الآزوت NO_x كل من NO ، و NO_2 ، 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 (0,33 - 0,26)ppm.

يتعرض كل من أحادي أكسيد الآزوت NO، وثنائي أكسيد الآزوت NO₂ إلى تحولات متبادلة في طبقة التروبوسفير، ينتقل خلالها NO، كما هو معروف، بتأثير الأكسجين إلى NO₂، ويكون تركيز ثنائي أكسيد الآزوت في الشروط التوازنية، أكبر بمئة مرة من تركيز أحادي أكسيد الآزوت NO، لهذا بقي العلماء يحللون محتوى أكاسيد الآزوت في الغلاف الجوي اعتماداً على تحديد محتوى NO₂ في الهواء، وقد بينت البحوث التي أجريت في الـ (15 - 20) سنة الأخيرة أن محتوى أكسيد الآزوت في الطبقة الهوائية الهابطة نحو سطح الأرض يقابل تركيز NO₂. تدل 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 أولاً إلى NO₂، عند القيام بتحليل هواء الغلاف الجوي، ثم إجراء تحديد المحتوى الكلي لأكاسيد الآزوت، ثم الانتقال إلى تحليل العينة.

تُقدّر الكمية التي تقدمها المصادر الطبيعية من أكاسيد الآزوت NO_x إلى الغلاف الجوي بما يقارب (21 - 89) million Ton / year، ويبلغ ما ينقل منها والناتج عن النشاط البشري نحو ٢٠ مليون طن سنوياً، وإن القسم الأكبر من مجموع هذه المخرجات الآزوتية يأخذ الشكل الأوكسيدي للأزوت.

تعدّ أكسدة آزوت الهواء أحد المصادر المهمة لأكاسيد الآزوت التي تتشكل في الغلاف الجوي التي ترافق جميع عمليات الاحتراق الجوي؛ إذ تزداد الكمية التوازنية لأوكسيد الآزوت في الهواء الجوي بازدياد درجات الحرارة. كما يُعدّ احتراق الفحم الحجري داخل المحطات الكهربائية، واحتراق وقود المحركات داخل محركات السيارات مصدراً رئيساً لتلوث الغلاف الجوي بأكاسيد الآزوت.

عمليات أكسدة آزوت الهواء: تُدرس عمليات أكسدة آزوت الهواء الجوي في المزيج الأصلي للهواء، وهو المزيج المؤلف أساساً من (N₂ و O₂)؛ إذ يتأكسد فيه N₂ بواسطة الأوكسجين O₂ ويتشكل أحادي أكسيد الآزوت.

مثال : إذا كان ثابت توازن التفاعل بين الآزوت والأكسجين لتشكيل NO عند درجة الحرارة 800 K هو $3 \cdot 10^{-11}$. احسب القيمة التوازنية لتركيز أكسيد الآزوت في المزيج.

$$P_{O_2} = 22,23 \text{ K.Pa} \quad \text{و} \quad P_{N_2} = 79,12 \text{ K.Pa}$$

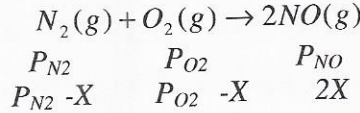
الحل:



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

$$K_P = \frac{P_{NO}^2}{P_{N_2} \cdot P_{O_2}} \quad \text{التوازن التركيزي:}$$

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



لكن $P \gg X$ ، ومنه:

$$3 \cdot 10^{-11} = \frac{(2X)^2}{(79,12) \cdot (22,23)}$$

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

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

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

تطبيق: احسب النسبة المولية بين NO و SO_2 والكتلة الكلية لثنائي أكسيد الكبريت، وأكسيد الآزوت التي تصل إلى الغلاف الجوي خلال ٢٤ ساعة مع ما تطرحه المحطة الكهرحرارية 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 ٢٤ ساعة هي ١٠٠٠٠ طن، وأن تركيز أكسيد الآزوت داخل الغازات المطروحة هو 150ppm. وذلك بفرض أن الفحم المستخدم وقوداً في المحطة الكهرحرارية يتألف - فقط - من الكربون والكبريت (الكبريت مادة ملوثة)، وأن كمية الهواء المستخدمة تحتوي

$$N_2\% = 78,11\% \quad O_2\% = 20,95$$

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



تحتسب كتلة الكبريت من نسبته المئوية التي تعطى بالعلاقة:

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

$$m_s = \frac{\alpha\%}{100} \cdot m_{caol} \quad \text{ومنه:}$$

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

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

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

نجد من المعادلة (١) أن:

$$no.moles(S) = no.moles(SO_2) = 4,69 \cdot 10^6 \text{ moles/day}$$

حساب كمية الآزوت: يتم حساب كمية أكسيد الآزوت المقدرة بالمول والموجودة ضمن المادة الناتجة عن الاحتراق، من خلال حساب العدد الكلي لمولات الهواء اللازمة لأكسدة كل من الكربون والكبريت اللذين يدخلان في بنية الفحم المُعدّ 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 الآزوت الموجودة في كتلة الهواء اللازمة 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.

N_{SO_2} - عدد مولات غاز ثنائي أوكسيد الكبريت الناتجة عن عدد مولات من غاز O_2 يساوي العدد نفسه من مولات SO_2 الناتجة عن احتراق الكبريت في الفحم المستهلك يوميا.

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



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

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

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

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

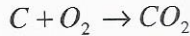
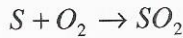
$$\text{no.moles}(\text{carbon}) = \frac{m_{\text{carbon}}}{M_{\text{carbon}}} = \frac{9850.10^6}{12} = 8,21.10^8 \text{ moles / day}$$

من المعادلة (2) :

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

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

الموجودين 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.

N_S - عدد مولات O_2 اللازمة لأكسدة الكبريت.

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

$$N_{O_2} = N_C + N_S = 4,69.10^6 + 8,21.10^8 = 8,26.10^8 \text{ mol/day}$$

سوف يستهلك الأوكسجين الموجود في الهواء لحرق الكبريت والكربون داخل

الفحم، ويبقى من الهواء الآزوت N_2 مع أخذ إهمال وجود الغازات الأخرى بالحسبان.

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

N_{N_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} :

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

حساب عدد مولات NO في اليوم الواحد:

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

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

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

النسبة المولية بين غاز NO، وغاز SO₂:

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

تشير نتيجة الحساب إلى أن كمية غاز ثنائي أوكسيد الكبريت الناتجة عن احتراق الكبريت الموجود في عينة الفحم الحجري أكبر بنحو ٢٨ مرة من كمية NO.

حساب كتلة SO₂ وكتلة NO الناتجين عن عملية احتراق الفحم المستهلك في يوم

واحد:

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

$$m(g) = N(\text{mole}) \cdot M$$

M - الكتلة الجزيئية للغاز.

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

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

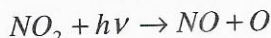
يتفاعل NO في التروبوسفير مع الجذر فوق أوكسيد هيدروكسيل HOO^\bullet ، ويتحول إلى ثنائي أوكسيد الآزوت:



يمكن لأحادي أكسيد الآزوت أن يسلك طريقاً آخر، فهو يتأكسد بتفاعله مع الأوزون:



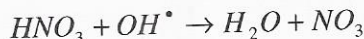
إذ إن ثابت سرعة تفاعل الأكسدة مع الجذر HOO^* هو $8,4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ وهو يساوي $1,8 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. يتفكك ثنائي أكسيد الآزوت في طبقة التروبوسفير بوجود الإشعاع ذي طول الموجة $\lambda < 398 \text{ nm}$ ، ليعطي أول أكسيد الآزوت والأوكسجين الذري.



يتعرض أكسيد الآزوت الناتج لعملية أكسدة جديدة، ويؤدي الأوكسجين الذري إلى ظهور الأوزون في طبقة التروبوسفير. إن تشكل حمض الآزوت، يمثل الجزء المهم من دورة مركبات الآزوت في الغلاف الجوي، الشكل (٤ - ٣). إذ إن ما يقارب 44% من حمض الآزوت المتشكل في طبقة التروبوسفير ينتج 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 أكسيد الآزوت وجزيئات الماء، وأن 28% من هذا الحمض ينتج عن التفاعل بين ثلاثي أكسيد الآزوت مع الجذور العضوية الحرة التي تحتوي على الأوكسجين. يتفكك حمض الآزوت أحياناً، ويشكل ثنائي أكسيد الآزوت، أو ثلاثي أكسيد الآزوت اللذين يدخلان ثانية دورة مركباته في الغلاف الجوي:



تنطلق الكمية الأساس لحمض الآزوت 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 النشادر الوسطي في المنطقة الحدودية من الهواء إلى ما يقارب $0,3-9,1 \text{ mg/m}^3$ ، وهو ينخفض انخفاضاً مفاجئاً مع تزايد الارتفاع، ليصبح أقل بثلاث مرات - تقريباً - عند الارتفاع 2 km ، يثبت بعد ذلك دون أي تغيير في طبقة التروبوسفير؛ إذ تدل الزيادة في تركيز النشادر عند الطبقة الحدودية، مع تزايد درجة الحرارة خلال فترة الصيف، على أن الكمية الأساس للنشادر هي ذات منشأ بيولوجي، ولقد بينت الحسابات التي أجريت على محتوى الآزوت أن $70 \text{ million Ton / year}$ - تقريباً - من NH_3 يأتي من مصدر طبيعي، وأن القسط الناتج من المنابع التي هي من صنع الإنسان يقارب ٤ مليون طن فقط.

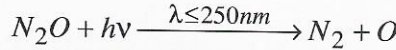
يكون الآزوت الموجود على شكل نشادر في التروبوسفير على هيئة أيزوزولات لشاردة الأمونيوم، التي يصل المحتوى العام لها إلى ٢ مليون طن، وهي كمية تفوق بنحو مرتين المحتوى الكلي للنشادر الموجود في الحالة الغازية.

أكسيد النتروزو N_2O في الغلاف الجوي:

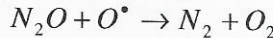
ينتج أكسيد النتروزو، المعروف باسم << هيموكسيد الآزوت >> N_2O الذي يدخل الغلاف الجوي، بسبب جريان عمليات إرجاع على شوارد النترات في التربة، التي تقدر بمئة مليون طن في السنة، وتقدر كمية الغاز N_2O في الغلاف الجوي بمقدار ٢٠٠٠٠ مليون طن، وهي ذات عمر وسطي ٢٠ عاماً في هواء الغلاف الجوي.

ترتبط العمليات الأساس لخروج N_2O من الغلاف الجوي، بجريان عمليات

التفكك الضوئي:



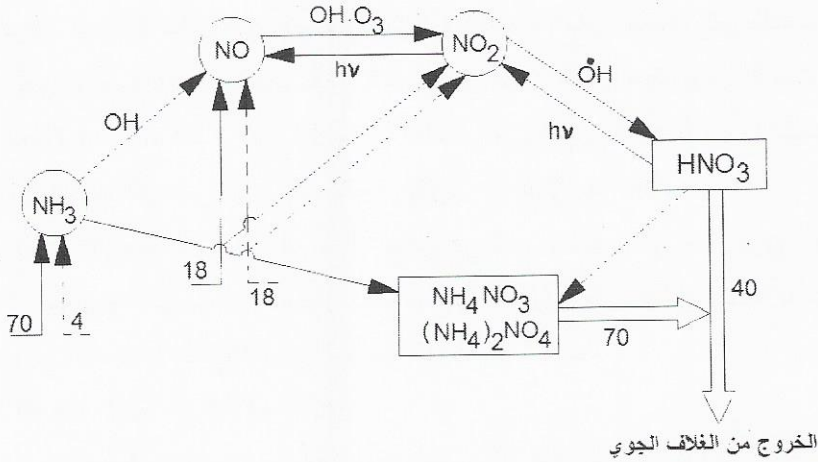
أو تتفاعل مع ذرة الأوكسجين المثارة:



أو

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

الجزيئات 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 الآزوت

(عدد ملايين الأطنان من الآزوت الذري في السنة)

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

٤-٢ - الميثان وهيدروكربونات أخرى:

The methane and other Hydrocarbons

يدخل الميثان إلى الغلاف الجوي بكمية قد تصل إلى ما بين 500-550 million ton/year، وما يقارب 600 million ton/year من هيدروكربونات أخرى، مكونة من ٢ إلى ٢٠ ذرة كربون. تصل الكمية الأساس من المركبات الهيدروكربونية إلى الغلاف الجوي نتيجة لتفكك 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 التوزيع التقريبي 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:

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

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

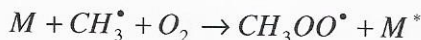
٤ - ١ - أكسدة الميثان في الغلاف الجوي:

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

المرحلة الأولى: تفاعل الميثان CH_4 مع جذر الهيدروكسيل:

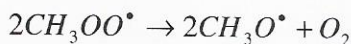


المرحلة الثانية: يطلق على الجذر الناتج من تفاعل الميثان مع جذر الهيدروكسيل اسم جذر الميثيل CH_3^\bullet الذي يعطي في أثناء تصادمه مع الأوكسجين، بوجود جسيم ثالث، جذراً جديداً غير ثابت، يدعى فوق أوكسيد الميثيل CH_3OO^\bullet :

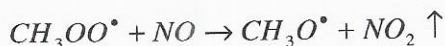


المرحلة الثالثة:

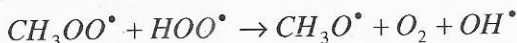
أ - يتفكك الجذر البيروكسيدي CH_3OO^\bullet في الغلاف الجوي، مكوناً جذر الميثوكسيد:



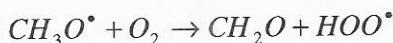
ب - تفاعل جذر فوق أوكسيد الميثيل مع أوكسيد الآزوت NO .



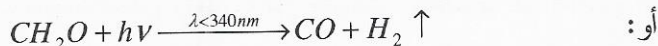
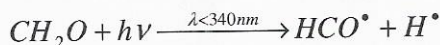
ج - تفاعل الجذر CH_3OO^\bullet مع الجذر HOO^\bullet :



يستمر تفاعل جذر الميثوكسيد مع الأوكسجين، ويتشكل فورم ألدهيد (ألدهيد النمل):



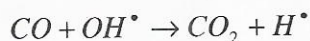
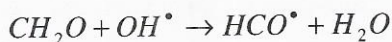
يُعدُّ ألدهيد النمل مركباً ثابتاً في الغلاف الجوي وهو ناتج وسطي لأكسدة الميثان، والألدهيدات التي تنتج من أكسدة مماثلات الميثان من المركبات الهيدروكربونية. تتعرض جزيئات ألدهيد النمل للتفكك الضوئي عند امتصاص الضوء القريب من المجال الخاص بالأشعة فوق البنفسجية:



يقترَب المردود الكوانتي لكلا التفاعلين من الواحد عندما يكون طول الموجة

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

يعمل ألدهيد النمل على تنشيط عمل جذر الهيدروكسيل 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:

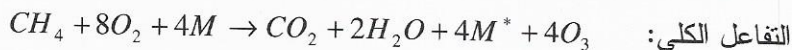
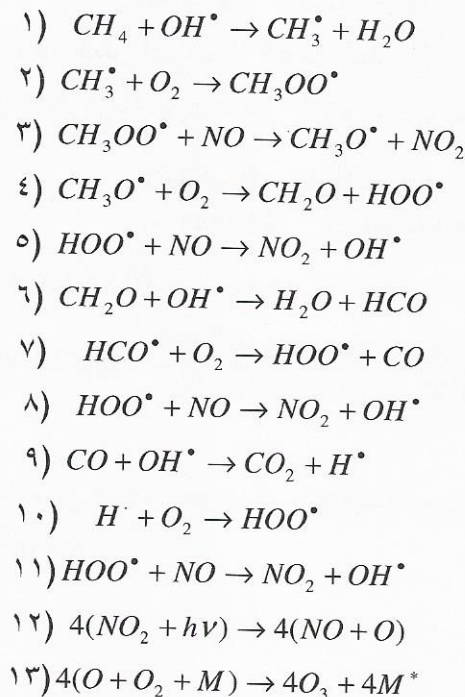


٤-٢- عملية إضافية لتلوث الغلاف الجوي:

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 بينية 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 الآزوت بمرورها عبر سلسلة من التحولات الكيميائية المدرجة أدناه:

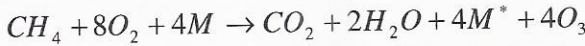


تبين الأكسدة الكاملة للميثان بوجود أكاسيد الآزوت، تشكل أربعة جزيئات من غاز الأوزون من جزيء واحد من الميثان.

تطبيق:

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

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



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

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

يحسب عدد جزيئات الأوزون الحقيقية المتشكلة في 1cm^3 باستخدام العلاقة:

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

النتيجة: يبلغ عدد الجزيئات الحقيقية من الأوزون التي تتشكل في 1cm^3 المقدار $19 \cdot 10^{14}$.



مكتبة
A to Z