

УДК 551.510.42

**АНАЛИЗ БИНАРНОЙ  $H_2SO_4$ - $H_2O$  ЖИДКОЙ СИСТЕМЫ  
ПРИМЕНИТЕЛЬНО К СТРАТОСФЕРНЫМ АЭРОЗОЛЯМ**

*Т.Д. Саргазаков*

Получены формулы для расчета давлений насыщенных паров  $H_2O$  и  $H_2SO_4$ , с помощью которых рассчитываются составы таких аэрозолей при различных условиях. При 205 К растворимость  $HNO_3$  в них будет низкой.

*Ключевые слова:* серно-кислотный аэрозоль; давления насыщенных паров; состав стратосферных аэрозолей.

---

**ANALYSIS OF BINARY  $H_2SO_4$ - $H_2O$  LIQUID SYSTEM  
CONCERNING STRATOSPHERIC AEROSOLS**

*T.D. Sargazakov*

The formulas for calculating equilibrium vapour pressures of  $H_2O$  and  $H_2SO_4$  have been derived. With the use of these formulas compositions of such aerosols under various conditions are calculated. With 205 K the solubility of  $HNO_3$  will be low.

*Key words:* sulfuric acid aerosols; equilibrium vapor pressure; composition of stratospheric aerosols.

**Введение.** В результате детальных как аналитических, так и экспериментальных исследований, описанных в [1], было установлено, что наблюдаемый стратосферный аэрозоль состоит из переохлажденных капель жидкого раствора серной кислоты в воде. Он распространен глобально и сосредоточен на высотах 16–25 км, где также находится озоновый слой. Размеры этих серно-кислотных аэрозолей, в основном от 0,01 до 0,3 мкм, в нижней стратосфере состоят на 60–80 % по весу из серной кислоты и на 40–20 % из воды. Также установлено, что эти аэрозоли образуются не за счет переноса их из других областей в нижнюю стратосферу, а в результате поступления туда из тропосферы серосодержащих газов, главным образом  $OCS$  и  $SO_2$ , фотохимического превращения их до паров  $H_2SO_4$  и затем с последующими бинарной гомогенной и гетерогенной нуклеацией, конденсацией и коагуляцией. При таком модельном подходе получается хорошее соответствие между теоретическими результатами и экспериментальными наблюдениями этих аэрозолей [2].

В стратосфере на поверхностях этих аэрозолей могут протекать достаточно эффективно некоторые гетерогенные реакции [3], которые трансформируют химически активные азотные компоненты  $N_2O_5$ ,  $ClONO_2$  и  $BrONO_2$  в относительно пассивную азотную кислоту  $HNO_3$  и, наоборот, переводят относительно пассивные хлорные и бромные компоненты  $HCl$ ,  $ClONO_2$ ,  $HBr$ ,  $BrONO_2$  в активные, играя очень важную роль в химическом балансе в стратосфере [4]. Одной из основных причин уменьшения озонового слоя после сильных вулканических извержений, когда в стратосферу попадает огромное количество газа  $SO_2$  и резко возрастает поверхность сульфатных аэрозолей (в 10–100 раз превосходит фоновые значения), является этот гетерогенный механизм [5, 6]. По этой же причине увеличивающиеся индустриальные выбросы серных соединений  $OCS$ ,  $SO_2$  приводят к глобальному истощению озонового слоя [6, 7].

Поэтому определение микрофизических свойств, в особенности составов и размеров серно-кислотных аэрозолей, в зависимости от различных термодинамических условий окружающей среды является важной задачей, так как эти свойства определяют скорость гетерогенных превращений. Бинарные системы  $H_2SO_4$ – $H_2O$  в этом аспекте характеризуются, прежде всего, давлениями насыщенных паров компонент в зависимости от состава и температуры. Этому вопросу были посвящены многие исследования [8–12]. В работе [8] были использованы термодинамические формулы и константы из работы [11], которые получены из

лабораторных данных по термодинамическим функциям из работы [12]. В работе [9] использовались те же данные из [12], но по другой методике, без учета зависимости парциальных молярных теплоемкостей от температуры, в отличие от работы [13], где эта зависимость учтена. Сравнение результатов различных подходов и выбор наиболее приемлемого и рассматривается в настоящей работе.

**Термодинамика сернокислотных аэрозолей.** В нижней стратосфере давления паров воды, кислот и температура таковы, что существование однокомпонентных аэрозолей невозможно. Давление насыщенных паров превосходит соответствующие парциальные. Но если аэрозоли разбавляются, то упругость паров снижается, равно как и при понижении температуры, и при определенных составах такие аэрозоли могут существовать. Давление паров воды здесь гораздо выше давления кислоты  $H_2SO_4$  (в  $\sim 107$  раз), поэтому соответствующие бинарные аэрозоли будут быстро ориентироваться на равновесие относительно паров воды в первую очередь. В двухкомпонентной системе при равновесии, согласно правилу фаз Гиббса, количество степеней свободы  $F = C - P + 2$ , где  $C$  – количество компонент, равное 2,  $P$  – количество фаз, равное 2, и поэтому  $F = 2$ . Если в качестве независимых внутренних переменных системы взять молярную долю  $X$  какого-либо компонента и температуру, то равновесные давления компонент будут однозначными функциями  $X$  и  $T$ , т. е.  $P_i = P_i(X, T)$ ,  $i = 1, 2$  – условный номер компоненты. Отсюда при определенных давлении паров воды и температуре, состав  $X$  аэрозолей будет однозначно определенным. Но при этом равновесное давление кислоты может быть больше или меньше парциального, и тогда мы наблюдаем конденсацию или испарение аэрозолей соответственно. Изменением давления за счет кривизны аэрозолей (эффект Кельвина) можно пренебречь, поскольку, как показано в [2], при радиусе аэрозолей  $r > 0,03$  мкм состав аэрозолей уже не зависит от радиуса и будет, как в плоском случае.

При расчете давлений насыщенных паров для бинарной системы  $H_2SO_4-H_2O$  мы использовали следующий термодинамический подход (подробнее в [13]). Пусть  $C$  – состав, определяющий весовую долю серной кислоты в растворе, т. е.  $C = n_1M_1/(n_1M_1+n_2M_2)$ , где  $n_i$  – количество молей,  $M_i$  – молярная масса и  $i = 1$  – для  $H_2SO_4$ ,  $i = 2$  – для  $H_2O$ . Пользуясь соотношением между активностью компоненты и химическим потенциалом и используя уравнения Гиббса – Гельмгольца, можно получить следующее соотношение:

$$\frac{d}{dT}(\ln a_i) = \frac{(H_{0,i} - H_i)}{RT^2} = -\frac{\Delta H_i}{RT^2}, \quad (1)$$

где  $H_i$  – парциальная молярная энтальпия компоненты  $i$ ,  $H_{0,i}$  – соответственно ее значение для чистой жидкости,  $a_i = P_i/P_{0,i}$  – активность,  $P_i$  – давление насыщенного пара компоненты  $i$  над раствором и  $P_{0,i}$  – соответственно, над чистой жидкостью,  $R$  – газовая постоянная. Так как  $(dH_i/dT)_p = C_{p,i}$  – молярная теплоемкость при постоянном давлении и для жидкостей можно положить [11, 12], что  $C_{p,i} = C_{p,i}(T_n) + \alpha_i(T - T_n)$ , где  $\alpha_i$  – молярный парциальный температурный коэффициент теплоемкости,  $T_n = 298,15$  К. Интегрируя, можно получить значение энтальпии при произвольной температуре. Обоснованием линейной зависимости теплоемкости от температуры может быть следующее. Согласно термодинамике, для смеси жидкостей, справедливо уравнение

$$C_{p,i} = C_{v,i} + T \left( \frac{\partial p_i}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial V_i}{\partial T} \right)_p, \quad (2)$$

где  $C_{v,i}$ ,  $V_i$  – парциальные молярные теплоемкость при постоянном объеме и объем, соответственно,  $p_i$  – парциальное давление в жидкости компоненты  $i$ . Если положить, что  $p_i$  и  $V_i$  линейно зависят от температуры, при постоянном объеме и давлении, соответственно, что вполне допустимо, и если положить  $C_{v,i}$  не зависящей от температуры, тогда  $C_{p,i}$  будет линейной функцией температуры. Так как  $C_{v,i} = (dU_i/dT)_v$ , при постоянном объеме, потенциальная энергия взаимодействия молекул не меняется, и внутренняя энергия будет определяться кинетической энергией, которая пропорциональна температуре.

Характерные в стратосфере температуры лежат в диапазоне от 190 до 250 К. Выбрав в качестве “опорной” среднюю температуру  $T_0 = 220$  К, мы можем, зная значение энтальпии при произвольной температуре, проинтегрировать (1), от температуры 298,15 К до  $T_0 = 220$  К и найти  $\ln a_i(T_0)$  и  $\Delta H_i(T_0)$ . При этом начальные значения при  $T = 298,15$  К термодинамических функций  $H_i$ ,  $C_{p,i}$ ,  $\alpha_i$  взяты из [12] в дискретных значениях состава  $C$ . Проинтегрировав (1) еще раз от  $T_0$  до данной температуры  $T$  и пренебрегая членами второго и более высоких порядков малости относительно малой величины  $\delta = T_0/T - 1$ , мы получаем приближенную формулу

$$\ln a_i(C, T) = \ln a_i(C, T_0) + \Delta H_i(C, T_0) \frac{T_0 - 1}{RT_0}, \quad (3)$$

в дискретных значениях  $C$ . Используя метод наименьших квадратов, здесь были определены значения  $Y_i = \ln a_i(C, T_0)$  и  $B_i = \Delta H_i(C, T_0)/RT_0$  в виде полиномов непрерывных функций  $C$  до 6-й степени:

$$Y_1, Y_2 = y_0 + y_1 C + y_2 C^2 + \dots, \quad (4)$$

$$B_1 B_2 = b_0 + b_1 C + b_2 C^2 + \dots, \quad (5)$$

Вычисленные значения коэффициентов  $y_n$  и  $b_n$  ( $n = 1, 2, \dots, 6$ ) для  $i = 1, 2$ , представлены в таблицах 1, 2.

Используя формулы (3) для активностей с учетом (4) и (5), получим значения давлений насыщенных паров для  $H_2SO_4$  ( $i = 1$ ) и  $H_2O$  ( $i = 2$ ) над бинарным раствором в зависимости от весовой доли  $C$  кислоты и температуры  $T$ :

$$P_i(C, T) = P_{0,i}(T) \exp_p \left[ Y_i + B_i \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]. \quad (6)$$

Давления паров  $P_{0,i}(T)$  над чистыми жидкостями взяты для серной кислоты из [14] и для воды из [9]. В [13] были рассчитаны относительные различия между давлениями для воды и серной кислоты, вычисленные для дискретных значений  $C$  с данными из [12] по точной формуле (1) и по приближенным формулам (6), (4), (5) с коэффициентами полиномов из таблиц 1 и 2 для тех же значений  $C$ . В диапазоне температур 190–250 К эти различия не превышают – для воды 4 и кислоты 8 % соответственно.

Термодинамический метод, принятый в [11], использующийся другими исследователями (например, [8, 15]), в общем совпадает с вышеизложенным методом. В работе [9], зависимость теплоемкости  $C_{p,i}$  от температуры  $T$  не учитывается (полагается, что  $\alpha_i = 0$ ), поэтому в настоящей работе были проведены сравнения результатов этих различных методов. В работе [15] на основании данных из [11] представлена формула зависимости насыщенного давления паров воды от состава  $C$  аэрозолей и температуры, для нижней стратосферы в виде

$$\ln P_{H_2O}(\text{mb}) = \frac{[W(44.777 - 0.1998_8 T) + 14.45_8 T - 3565]}{0.6245_6 T - 1.320_4 W} \quad (7)$$

где  $W = C \cdot 100$  %, весовая доля кислоты. Она используется для сравнения.

Таблица 1 – Коэффициенты  $y_n$  для полинома (4), для  $H_2SO_4$  ( $i = 1$ ) и для  $H_2O$  ( $i = 2$ )

C	i	y0	y1	y2	y3	y4
0,089–0,295	1	-38,4036	17,386	38,2932	-	-
0,089–353	2	0,042	-1,364	7,937	-32,208	18,959
0,295–0,801	1	3,02308	-522,928	2833,64	-7330,4	10333,05
0,353–0,801	2	-15,249	193,67	-998,69	2659,69	-3929,7
0,801–0,965	1	8889,42	-40936,3	70233,66	-53278,8	15093,16
0,801–0,965	2	-10618,7	48377,4	-82416,5	62227,26	-17588,1

Дополнение к таблице 1

C	i	y5	y6
0,295–,801	1	-7540,96	2238,9
0,353–0,801	2	3044,35	-981,6

Таблица 2 – Коэффициенты  $b_n$  для полинома (5), для  $H_2SO_4$  ( $i = 1$ ) и для  $H_2O$  ( $i = 2$ )

C	i	b0	b1	b2	b3	b4
0,089–0,295	1	-35,1493	-35,2804	157,8844	-	-
0,089–0,353	2	0,028999	-0,885895	10,4165	-37,9335	-
0,295–0,801	1	-70,098	204,2746	-302,8719	177,891	-
0,353–0,801	2	-8,171213	79,5562	-280,7763	406,8367	-220,772
0,801–0,965	1	51296,39	-234753,9	401586,85	304449,6	86328,3
0,801–0,965	2	-40702,6	184182,7	-311534,4	233449,3	-65415,6

**Результаты расчетов.** В таблицах 3 и 4 представлены значения давлений воды и серной кислоты для различных составов и температур, рассчитанных для сравнения по разным методикам. Из них видно, что соответствие между данными для воды из данной работы и работами [8, 10, 15] очень хорошее, в пределах допустимой точности соответствующих методик.

Как отмечается в [16], данные из [8], построенные на формулах из [11], хорошо согласуются с экспериментальными данными для воды. Однако для кислоты они завышены более чем на порядок, и для соответствия их эксперименту данные из [8] должны быть умножены на коэффициент 0,086, что и отражено в таблице 4. Тем не менее, они превышают наши данные почти в 3 раза, что объясняется тем, что мы использовали экспериментальные значения давления насыщенных паров чистой (~ 99 %) кислоты из [14], что также выше в 3 раза (см. [9, 14]) соответствующих значений, принятых в [16]. Можно сказать, что по порядку величины и в пределах экспериментальных ошибок [14], соответствие между данными можно принять удовлетворительным. Различие между данной работой и [9] в таблице 3 объясняется тем, что, как отмечалось ранее, в работе [9] не учитывается зависимость теплоемкостей  $C_{p,i}$  от температуры.

В целом метод расчета давлений бинарной системы, принятый в настоящей работе, может быть применен к исследованию серно-кислотных аэрозолей для различных стратосферных условий (температур от 185 до 250 К и составов от 9 до 96 % кислоты по весу).

Применяя эти методы к стратосферным условиям, мы можем определить различные характеристики аэрозолей. Состав в данной работе определялся из условия, когда насыщенное давление паров воды над би-

Таблица 3 – Давления насыщенных паров воды и кислоты (мм рт. ст.) при  $T = 213$  К над бинарными растворами различного весового содержания (%) кислоты, рассчитанные различными методами

C, %	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>b</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>c</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>d</sup>
10	2,78E-28	3,43E-09	8,87E-28	1,37E-02	1,78E-02	1,57E-02
15	1,27E-27	2,25E-05	3,44E-27	1,32E-02	1,59E-02	1,38E-02
20	5,49E-27	3,90E-04	1,66E-26	1,24E-02	1,39E-02	1,19E-02
25	3,41E-26	1,26E-03	9,92E-26	1,13E-02	1,20E-02	1,01E-02
30	2,72E-25	2,06E-03	7,42E-25	9,81E-03	9,99E-03	8,42E-03
35	2,39E-24	2,43E-03	7,01E-24	8,03E-03	8,08E-03	6,80E-03
40	2,49E-23	3,42E-03	6,68E-23	6,27E-03	6,27E-03	5,29E-03
45	2,22E-22	2,55E-03	6,02E-22	4,66E-03	4,62E-03	3,94E-03
50	1,86E-21	1,77E-03	5,32E-21	3,25E-03	3,19E-03	2,77E-03
55	1,65E-20	1,13E-03	4,92E-20	2,07E-03	2,01E-03	1,80E-03
60	1,65E-19	6,42E-04	4,99E-19	1,16E-03	1,13E-03	1,06E-03
65	1,91E-18	3,08E-04	5,67E-18	5,52E-04	5,40E-04	5,32E-04
70	2,53E-17	1,17E-04	7,13E-17	2,10E-04	2,06E-04	2,15E-04
75	3,69E-16	3,19E-05	9,93E-16	5,84E-05	5,68E-05	6,09E-05

Примечание: а – из работы [9]; б – рассчитаны по формулам (6) данной работы; с – рассчитаны по методике из [10]; d – рассчитаны по формуле (7).

Таблица 4 – Давления насыщенных паров воды и кислоты (мм рт. ст.) над раствором состава  $C = 0,7$  при различных температурах, полученные различными методами

T, K	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>b</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>c</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>d</sup>
218,16	1,12E-15	4,17E-04	3,14E-16	4,33E-04	4,28E-04	4,13E-04
223,16	4,32E-15	8,16E-04	1,24E-15	8,42E-04	8,38E-04	7,15E-04
228,16	1,56E-14	1,54E-03	4,58E-15	1,58E-03	1,59E-03	1,16E-03
233,16	5,31E-14	2,82E-03	1,61E-14	2,89E-03	2,93E-03	1,77E-03
238,16	1,71E-13	5,03E-03	5,34E-14	5,13E-03	5,25E-03	2,58E-03

Примечание: а – из работы [8] и [16]; б – данная работа; с – из работы [10]; d – из работы [15].

нарным аэрозолем (формула 6) искомого состава, выравнивается с окружающим давлением воды. Затем для полученного состава рассчитывается давление насыщенного пара кислоты по формуле (6). Для сравнения, состав аэрозолей определялся и по методике [10], используя их формулу (10) [17]. Все эти данные, в зависимости от высоты в атмосфере, представлены в таблице 5. Необходимые при этом среднеширотные значения параметров атмосферы взяты для температуры, воды и концентрации воздуха из [18]. Вертикальный профиль кислоты, соответствующий имеющимся измерениям, взят из модели [2].

Из таблицы 5 видно, что состав жидких аэрозолей составляет в нижней стратосфере от 60 до 80 % кислоты по весу, что соответствует имеющимся измерениям. Давление пара  $H_2SO_4$  над аэрозолем существенно ниже парциального, поэтому на рассматриваемых высотах идет конденсация. Некоторые аэрозоли могут замерзать при стратосферных температурах в кристаллы преимущественно тетрагидрата  $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$  [19], в составе которого около 58 % по весу серной кислоты. Так как в полярных зимних областях концентрация и источник паров  $H_2SO_4$

Таблица 5 – Характеристики сернокислотных аэрозолей в зависимости от высоты в среднеширотной атмосфере

Z, км	$N_b$ , см-3	T, К	$H_2O$ , $\mu$	$W_1$ , %	$W_2$ , %	$N_s$	$N_s^0$
10	8,60E+18	223,25	4,32E-05	53,93	53,32	1,22E+06	3,04E-02
12	6,50E+18	216,65	1,13E-05	61,07	60,82	7,52E+05	1,13E-01
14	4,75E+18	216,65	4,50E-06	68,52	68,43	5,83E+05	4,32E+00
16	3,47E+18	216,65	4,50E-06	70,03	69,95	3,02E+05	9,26E+00
18	2,54E+18	216,65	4,50E-06	71,41	71,35	2,21E+05	1,88E+01
20	1,85E+18	216,65	4,60E-06	72,61	72,56	1,89E+05	3,49E+01
22	1,35E+18	218,57	4,70E-06	74,70	74,69	1,70E+05	1,74E+02
24	9,79E+17	220,56	4,80E-06	76,58	76,63	1,65E+05	7,86E+02
26	7,14E+17	222,54	4,90E-06	78,25	78,38	1,75E+05	3,16E+03
28	5,23E+17	224,53	5,00E-06	79,75	79,98	2,14E+05	1,16E+04

Примечание. Здесь: Z – высота в атмосфере, км;  $N_b$  – концентрация молекул воздуха, в см-3;  $H_2O$ ,  $\mu$  – отношение смеси паров воды в атмосфере, т. е. отношение концентрации паров воды к полной концентрации молекул воздуха;  $W_1$  – весовая доля кислоты в аэрозолях,  $W_1 = C \cdot 100$  %, рассчитанная в данной работе;  $W_2$  – весовая доля кислоты, рассчитанная согласно работе [10];  $N_s^0$  – концентрация паров серной кислоты в атмосфере, согласно [2], в см-3;  $N_s$  – концентрация насыщенных паров кислоты над аэрозолями, рассчитанная в данной работе, в см-3.

Таблица 6 – Характеристики серно-кислотных аэрозолей в зависимости от высоты в полярных зимних условиях

Z, km	T, K	$N_b$ , см-3	$H_2O$ , $\mu$	$m_N$	$m_s$	T, K <sup>a</sup>	W, %
10	212,84	7,93E+18	2,40E-05	4,52E-18	1,15E-16	206	27,48
12	210,74	5,80E+18	1,80E-05	2,21E-18	1,30E-16	200	13,56
14	208,65	4,23E+18	1,10E-05	6,96E-19	1,49E-16	195	19,40
16	206,55	3,08E+18	6,50E-06	3,36E-19	1,66E-16	190	22,47
18	204,46	2,23E+18	5,51E-06	3,25E-19	1,72E-16	187	22,24
20	202,36	1,61E+18	4,51E-06	2,81E-19	1,77E-16	187	36,18
22	202,35	1,15E+18	4,50E-06	1,49E-19	1,85E-16	188	44,17
24	205,29	8,14E+17	4,60E-06	3,39E-20	2,02E-16	193	56,95
26	209,26	5,75E+17	4,70E-06	4,99E-21	2,18E-16	201	67,39
28	213,24	4,09E+17	4,80E-06	6,87E-22	2,32E-16	208	73,38

Примечание. Здесь: Z, T,  $N_b$  и  $H_2O$  – то же, что и в таблице 5, но в полярных условиях; а – температура в крайне холодных условиях [21];  $m_N$  и  $m_s$  – содержания азотной и серной кислот в молях, соответственно, в аэрозоле радиусом 0,16 мкм; W, % – весовая доля серной кислоты в аэрозолях при крайне низких температурах.



малы, конденсационный рост таких аэрозолей будет незначительным. Стратосферные аэрозоли обнаруживаются преимущественно жидкими, так что вероятность их замерзания из-за малых размеров крайне низка.

В таблице 6 даны некоторые характеристики серно-кислотных аэрозолей применительно к полярным зимним и крайне холодным условиям здесь. Вертикальные профили температуры и концентрации воздуха взяты из усредненных значений в декабре и январе, для  $80^\circ$  с. ш. [20]. Профили концентраций: для паров воды взяты ее общепринятые значения в Арктике, а для азотной кислоты при определении ее растворимости использованы измерения, данные в работе [21]. В таблице для зимних полярных условий рассчитаны содержания азотной и серной кислот в молях,  $m_N$  и  $m_S$  соответственно, в серно-кислотном аэрозоле радиуса  $r = 0,16$  мкм, который соответствует средним размерам аэрозолей в этих условиях [19]. Необходимая для этого плотность серно-кислотного аэрозоля в зависимости от состава и температуры взята из [10]. Отсюда видно, что растворимость азотной кислоты в аэрозолях в таких условиях будет очень низкой, так что молекулы  $\text{HNO}_3$  фактически не взаимодействуют с молекулами  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , подтверждая допущение о тернарном аэрозоле, принятое в [10]. Например, для весовой доли серной кислоты в аэрозоле состава  $W = 20\%$ , на одну молекулу кислоты приходится 21 молекула воды, для  $W = 30\%$  – 13 молекул, для  $W = 40\%$  – 8,5 молекул, для  $W = 50\%$  – 5,5 молекул и для  $W = 60\%$  – около 4 молекул соответственно. Величина  $m_N$  определялась по формулам из работы [10] (см. [21]), где вертикальный профиль парциального давления  $\text{HNO}_3$  в атмосфере взят из [21] (см. таблицу 3 в [17]). Величина  $m_S$  определялась из рассчитанного по формуле (6) состава С серно-кислотного аэрозоля. Также в таблице 6 был рассчитан состав С при крайне низких температурах, возможных в полярных областях, взятых из [21]. Расчеты С по другим методикам [10, 15] при этом близко соответствуют значениям в таблице 6.

Таким образом, получены аппроксимационные формулы расчета давлений насыщенных паров воды и серной кислоты для бинарной системы  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$  и даны обоснования их вывода. Они хорошо согласуются с общепринятыми расчетными методиками других авторов и могут быть применены к исследованиям серно-кислотных аэрозолей для различных стратосферных условий (температур от 185 до 250 К и составов от 9 до 96 % кислоты по весу). С их помощью рассчитаны составы аэрозолей в среднеширотных, полярных и крайне холодных полярных условиях. На рассматриваемых высотах из-за низких давлений насыщенных паров кислоты во всех условиях будет происходить конденсация, которая сильно заторможена в полярных условиях. Растворимость азотной кислоты в аэрозолях в обычных полярных условиях (при температурах около 205 К) очень низка. При переходе от обычных полярных условий к крайне холодным состав на высотах 18–22 км меняется от 70 до 25–40 % по весу серной кислоты, вызывая увеличение радиуса аэрозолей за счет поглощения соответствующего количества воды, как отмечалось в [19], почти в 2 раза.

#### Литература

1. Whitten R.C. (ed). The stratospheric aerosol layer. New York: Springer Verlag. 1982, 149 p.
2. Саргазаков Т.Д. Математическое моделирование взаимодействия газового состава озоносферы и сульфатного аэрозольного слоя: дис. ... канд. физ.-мат. наук / Т.Д. Саргазаков. Фрунзе, 1990. 190 с.
3. Hanson D.R., A.R. Ravishankara. Reactive uptake of  $\text{ClONO}_2$  onto sulfuric acid due to reaction with HCl and  $\text{H}_2\text{O}$ . J. Phys. Chem., 98, p. 5728–5735, 1994.
4. Danilin M.Y., J.C. McConnell. Heterogeneous reactions in a stratospheric box model: A sensitivity study. J. Geophys. Res., v. 99, N. D12, p. 25681–25696, 1994.
5. Hofmann D.J., S. Solomon. Ozone destruction through heterogeneous chemistry following the Eruption of El Chichon. J. Geophys. Res., v. 94, N. D4, p. 5029–5041, 1989.
6. Scientific assessment of ozone depletion: 2010, WMO, Global ozone research and monitoring project. Report N 52, 516 p., Geneva, 2011.
7. Деминов И.Г. Вклад естественных и антропогенных факторов в долговременные изменения озонового слоя Земли в конце XX века / И.Г. Деминов, А.М. Задорожный // Изв. РАН. ФАО. 2005. Т. 41. №. 1. С. 51–65.
8. Hamill P., O.B. Toon, C.S. Kiang. Microphysical processing affecting stratospheric aerosol particles. J. Atmos. Sci., v. 34, p. 1104–1119, 1977.
9. Jaecker-Voirol A., J.L. Ponche, P. Mirabel. Vapor pressures in the ternary system water-nitric acid-sulfuric acid at low temperatures. J. Geophys. Res., v. 95, N. D8, p. 11857–11863, 1990.
10. Carslaw K.S., B. Luo, T. Peter. An analytic expression for the composition of aqueous  $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$  stratospheric aerosols including gas phase removal of  $\text{HNO}_3$ . Geophys. Res. Lett., v. 22, N. 14, p. 1877–1880, 1995.
11. Gmitro J.I., T. Vermeulen. Vapor-liquid equilibria for aqueous sulfuric acid. A.I.Ch.E.J., v. 10, N. 5, p. 740–746, 1964.

12. *Giauque W.F., E.W. Hornung, J.E. Kunzler, T.R. Rubin.* The thermodynamic properties of aqueous sulfuric acid solutions and hydrates from 15 to 300 K. *J. Am. chem.Soc.*, 82, p. 62–70, 1960.
13. *Саргазаков Т.Д.* Расчет давлений насыщенных паров  $H_2SO_4$  и  $H_2O$  над бинарными растворами  $H_2SO_4/H_2O$  при температурах стратосферы / Т.Д. Саргазаков // Вестник КНУ, серия 3. Вып. 3. Физика и техника. Бишкек: КНУ, 2005. С. 128–132.
14. *Ayers G.P., R.W. Gillett, J.L. Gras.* On the vapor pressure of sulfuric acid. *Geophys. Res. Lett.*, v. 7, N. 6, p. 433–436, 1980.
15. *Steele H.M., P. Hamill.* Effects of temperature and humidity on the growth and optical properties of sulfuric acid-water droplets in the stratosphere. *J. Atmos. Sci.*, v. 12, p. 517, 1981.
16. *Hamill P., R.P. Turco, C.S. Kiang, O.B. Toon, R.C. Whitten.* An analysis of various nucleation mechanisms for sulfate particles in the stratosphere. *J. Aerosol. Sci.*, v. 13, N. 6, p. 561–585, 1982.
17. *Саргазаков Т.Д.* Анализ бинарной  $HNO_3-H_2O$  и тернарной  $H_2SO_4-HNO_3-H_2O$  жидких систем применительно к полярным стратосферным аэрозолям / Т.Д. Саргазаков // Вестник КРСУ. 2014. Т. 14. № 2. С. 162–166.
18. *US Standart Atmosphere.* Washington, 227 p., 1976.
19. *Hamill P., R.P. Turco, O.B. Toon.* On the growth of nitric and sulfuric acid aerosol particles under stratospheric conditions. *J. Atmos. Chem.*, v. 7, p. 287–315, 1988.
20. *Атмосфера: справочник (справочные данные, модели).* Л.: Гидрометеиздат, 1991.
21. *Rozen J.M., S.J. Oltmans, W.F. Evans.* Balloon borne observations of PSCs, frost point, ozone and nitric acid in the north polar vortex. *Geophys. Res. Lett.*, v. 16, N. 8, p. 791–794, 1989.