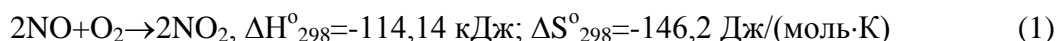


К ВОПРОСУ О СОСУЩЕСТВОВАНИИ NO₂, NO И O₂

Введение. В условиях непрерывно протекающих процессов окисления



и кислотообразования



в производстве азотной кислоты равновесие реакции (1) не достигается, в результате чего в смеси газов присутствуют O₂, NO и NO₂. Полагают [1,2], что процесс является двухстадийным



В работах [3,4] сообщается о невозможности получения NO₃ в газовой фазе, т.к. образование промежуточного оксида NO₃ с симметричной структурой D_{3h} является запрещенной по орбитальной симметрии и требует существенной энергии активации.

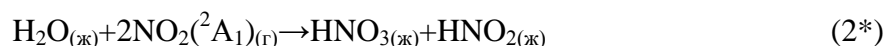
Исходные реагенты в реакции (1) считаются несовместимыми [5], и не должны сосуществовать в одном объеме из-за самопроизвольного взаимодействия.

С другой стороны, в атмосфере Земли кроме O₂ и NO₂ постоянно присутствует и NO [6].

Целью данной работы является установление возможных причин практического сосуществования данных газов в одном объеме, т.к. с этим связано и протекание реакции (2), осуществляемое в колонне абсорбции производства азотной кислоты, которая в настоящий момент требует интенсификации.

Термодинамические расчеты. Одним из путей увеличения скорости реакции (2) является активация реагентов, то есть воды и оксида азота (IV). Реакционная способность воды увеличивается гидродинамической кавитацией [7]. Реакционную способность NO₂ также можно повысить, т.к. в возбужденном состоянии молекулы NO₂ более активны, чем в основном состоянии. Молекула-радикал NO₂ в результате облучения электромагнитными волнами различных энергий может иметь три возбужденных метастабильных состояния, структура и термодинамические данные которых определены ранее [8] и представлены в таблице 1.

Сравним термодинамические характеристики реакций NO₂ различных состояний с водой.



В таблице 2 представлены термодинамические параметры компонентов этой реакционной системы.

Таблица 1 – Данные квантово-химического V3LYP/6-311++G(3df) расчета электронной структуры и термодинамических параметров для NO₂ в различных электронных состояниях и молекул N₂ и O₂ в основных состояниях

Молекулярная система (электронное состояние)	$\Delta_f H^0_{298}$ кДж/моль	S^0_{298} Дж/(моль·К)	C^0_{p298} Дж/(моль·К)
NO ₂ (² A ₁) основное состояние	26,6 ^a (34,19) ^б	239,7 (240,17)	36,8 (36,7)
NO ₂ (² B ₂) 1-е возбужденное состояние	165,0 (130,7)	244,0 (-)	40,16 (-)
NO ₂ (² B ₁) 2-е возбужденное состояние	189,2 (188,6)	192,12 (-)	39,4 (-)
ON-O(² A ^{''}) 3-е возбужденное состояние	239,0 (229,9)	254,1 (-)	42,7 (-)
N ₂ (¹ Σ _g)	0,0 (0,0)	191,35 (191,50)	29,10 (29,12)
O ₂ (³ Σ _g)	0,0 (0,0)	204,90 (205,04)	29,28 (29,37)

а) Теплоты образования для основного состояния молекулярных систем рассчитаны относительно простых веществ O₂(³Σ_g) и N₂(¹Σ_g).

б) В скобках приведены значения из справочных данных. Используя экспериментальные значения энергетического положения возбужденных состояний: ²B₂(1 эВ), ²B₁(1,6 эВ), ²A^{''}(2,03 эВ) относительно основного состояния NO₂(²A₁), можно оценить их «экспериментальную» энтальпию образования $\Delta_f H^0_{298}$, например: $\Delta H^0_{298}(\text{NO}_2(\text{B}_2)) = 34,2 + 96,5 = 130,7 \text{ кДж/моль}$.

Таблица 2 – Термодинамические данные компонентов и параметры реакции (2*)

Показатели	Вещество				Параметры реакции (2*)
	H ₂ O _(ж)	NO ₂ (² A ₁) _(г)	HNO ₃ _(ж)	HNO ₂ _(ж)	
ΔH^0_{298}	- 285,83	2·34,19	-173,0	-77,0	$\Delta H^0_{298} = -32,55 \text{ кДж/моль}$
S^0_{298}	69,95	2·240,06	156,16	249,13	$\Delta S^0_{298} = -144,78 \text{ Дж/(моль·К)}$
C^0_{p298}	75,3	2·36,66	109,87	63,47	$\Delta C^0_{p298} = 10,62 \text{ Дж/(моль·К)}$

Стандартная свободная энергия ΔG^0_{298} реакции (2*) определялась уравнением $\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} = -32550 + 298 \cdot 144,78 = +10,62 \text{ кДж}$. Положительное значение свободной энергии реакции в пределах от 0 до +42 кДж свидетельствует о термодинамической сомнительности ее протекания. С использованием данных таблицы 1 аналогичными расчетами определены свободные энергии реакций взаимодействия NO₂ возбужденных состояний с водой, которые представлены в таблице 3.

Из данных таблиц 3 и 2 видно, что сравнение термодинамической вероятности реакции (2*) свидетельствует в пользу NO₂ возбужденных состояний. Подобная реакция осуществляется в атмосфере, поскольку осадки в виде дождя или снега всегда имеют слабокислую среду.

Переход молекул в возбужденное состояние обычно осуществляется фотохимически, причем для каждого состояния частота электромагнитного облучения (или длина

волны) различна и определяется спектром поглощения. При этом, переходы молекулы $\text{NO}_2(^2A_1)$ из основного состояния в возбужденные состояния протекают с повышением её энтальпии образования, как показано в таблице 4.

Таблица 3 – Стандартные свободные энергии реакций взаимодействия NO_2 возбужденных состояний с водой

Электронное состояние NO_2	ΔG^0_{298} , кДж	Термодинамическая вероятность
$\text{NO}_2(^2A_1)$	+10,62	сомнительна
$\text{NO}_2(^2B_2)$	-180,8	возможна
$\text{NO}_2(^2B_1)$	-326,8	возможна
$\text{NO}_2(^2A'')$	-372,4	возможна

Таблица 4 – Расчет величины изменения энтальпии образования в переходах NO_2 из основного в возбужденные состояния

Переход	Величина повышения энтальпии образования, кДж
$\text{NO}_2(^2A_1) \rightarrow \text{NO}_2(^2B_2)$	130,7-34,19=96,51
$\text{NO}_2(^2A_1) \rightarrow \text{NO}_2(^2B_1)$	188,6-34,19=154,41
$\text{NO}_2(^2A_1) \rightarrow \text{NO}_2(^2A'')$	229,9-34,19=195,71

Практическая энергия возбуждения ($E_{\text{практ}}$) должна быть несколько большей. Известно [9], что третье возбужденное состояние молекулы $\text{NO}_2(^2A'')$ образуется из $\text{NO}_2(^2A_1)$ основного состояния при облучении с длиной волны $\lambda = 430$ нм (волновое число $\omega = 23255,8 \text{ см}^{-1}$). Так как $1 \text{ см}^{-1} = 11,963 \text{ Дж/моль}$, то $E_{\text{практ}}\text{NO}_2(^2A'') = 23255,8 \cdot 11,963 = 278,21 \text{ кДж/моль}$.

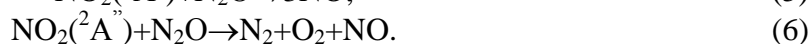
Практические значения энергий возбуждения NO_2 основного состояния для переходов в первое и второе возбужденные состояния в доступной нам литературе не обнаружены.

Для приближенной оценки значений энергий возбуждения $E_{\text{практ}}$ первого и второго возбужденного состояния можно применить соотношение между $E_{\text{практ}}$ и величиной повышения энтальпии для получения $\text{NO}_2(^2A'')$ третьего возбужденного состояния, которое равно $278,21/195,7=1,42$.

Тогда $E_{\text{практ}} \text{NO}_2(^2B_2) = 96,5 \cdot 1,42 = 137,2 \text{ кДж/моль}$ – это отвечает длине волны $\lambda = 872$ нм, а $E_{\text{практ}} \text{NO}_2(^2B_1) = 154,4 \cdot 1,42 = 219,48 \text{ кДж/моль}$ - $\lambda = 545,6$ нм.

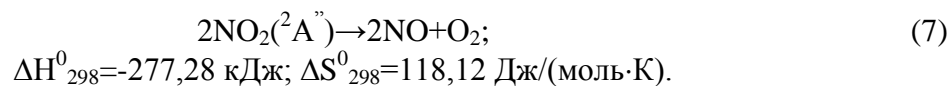
По данным [6] солнечное излучение с длиной волны менее 330 нм поглощается атмосферой до высоты 50 км, ниже этой высоты до поверхности Земли достигает излучение с длиной волны больше 330 нм. Вероятно, излучение с длинами волн 430 нм, 545,6 нм и 872 нм может быть на высотах от поверхности Земли до уровня тропосферы.

Закись азота, как менее инертное вещество, чем N_2 , должно выводиться из тропосферы по реакциям [10]:



Если отнести исследуемые реакции (1,2) к условиям атмосферы, то можно полагать, что в природе свободный NO₂ в дневное время может находиться в возбужденных состояниях, а в ночное время – в основном состоянии.

Велика вероятность образования NO из возбужденных молекул NO₂. Столкновение двух молекул диоксида азота любых возбужденных состояний приведет к экзотермической реакции образования двух молекул NO:



Реакция термодинамически разрешена при любой температуре. Вероятно, благодаря данной прямой экзотермической реакции (7), идущей в дневное время и обратной экзотермической реакции (1), но с образованием NO₂ основного состояния, проходящей в любое время суток, в атмосфере постоянно могут находиться молекулы NO и молекулы NO₂, которые при попадании в озоновый слой (высота 20–25 км) повлекут его разрушение:



Реакция (1) с уменьшением объема и обратная ей реакция (7), но с участием возбужденного оксида азота (IV), идущая с увеличением объема, в перспективе могут послужить основой «вечного» двигателя с питанием от световых затворов.

Применительно к промышленным условиям из рассмотрения термодинамики реакции (2*), в том числе и с участием NO₂ возбужденных состояний, следует, что в абсорбционной колонне для облегчения образования HNO₃ следовало бы использовать возбужденные изомеры NO₂. Для этого достаточно было бы установить прозрачные окна в обечайке колонны и освещать реакционную массу некогерентным излучением с вычисленной длиной волны. Однако это будет возможно только в том случае, если скорости реакций взаимодействия NO₂ с водой будут значительно превышать скорость реакции (7).

Кинетические расчеты. Выполним теоретические расчеты по определению константы скорости реакции (7) и реакции (11)



при температуре 60°C, достигаемой в абсорбционной колонне.

Согласно уравнению Аррениуса для расчета константы скорости любой реакции необходимы значения предэкспоненциального множителя k₀ и экспериментальной энергии активации E. Согласно теории переходного состояния уравнение Эйринга-Поляны для константы скорости реакции, следующее:

$$k = e \cdot k_B / h \cdot T \cdot P \cdot e^{-E/RT}, \quad (12)$$

где k_B – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка; P – стерический множитель.

Из уравнения (12) видно, что k₀ определяется в том случае, если известен стерический множитель P. Известно [11], что значение стерического множителя бимолеку-

лярной реакции зависит от количества усредненных одинарных связей (m) в продуктах реакции:

$$\lg P_{\text{бим}} = 0,113 - 3,117 \cdot \lg m. \quad (13)$$

Энергия активации простой бимолекулярной экзотермической реакции обмена определяется уравнением [12]:

$$E_{\text{экзо}} = \Delta G_{\text{экз}}/T + 0,847 \cdot R \cdot T. \quad (14)$$

С учетом уравнения (12) константа скорости бимолекулярной реакции обмена определится по формуле:

$$k_{\text{бим}} = 4,86 \cdot 10^{10} \cdot T \cdot P \cdot e^{-E/RT}, \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с}). \quad (15)$$

Для тримолекулярной реакции $A+B+C \rightarrow 2D$ стерический множитель в связи со стерическим множителем (13) обратной бимолекулярной реакции определится через константу равновесия. Для стандартных условий, с учетом уравнения переходного состояния для константы скорости, значение стерического множителя определяется выражением [13]:

$$P_{\text{трим}} = R \cdot T \cdot P_{\text{бим}} \cdot e^{\Delta S_{298\text{трим}}^0/R}, \quad (16)$$

где $\Delta S_{298\text{трим}}^0$ – изменение энергии энтропии тримолекулярной реакции для $T = 298 \text{ K}$.

Энергия активации простой тримолекулярной экзотермической реакции определяется выражением [14]:

$$E_{\text{экзо}} = \Delta G_{\text{экз}}/T + 0,983 \cdot R \cdot T. \quad (17)$$

Константа скорости простой тримолекулярной реакции определяется выражением [15]:

$$k_{\text{трим}} = 5,569 \cdot 10^7 \cdot R \cdot T^2 \cdot P_{\text{трим}} \cdot e^{-E_{\text{трим}}/RT}, \text{ л}^2(\text{моль}^2/\text{с}). \quad (18)$$

В таблице 5 представлены результаты расчета кинетических параметров реакций (7) и (11) и их обсуждение.

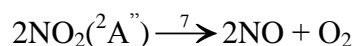


Таблица 5 – Расчет параметров реакции (7)

	$\text{NO}_2(2A'')$	NO	O_2	Для реакции (7)
ΔH_{298}^0	2·229,9	2·91,26	0	$\Delta H_{298}^0 = -277,28 \text{ кДж/моль}$
S_{298}^0	2·254,1	2·210,64	205,04	$\Delta S_{298}^0 = 118,12 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$
$C_p^0_{298}$	2·48,7	2·29,86	29,37	$\Delta C_p^0_{298} = -8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$

Реакция бимолекулярная обмена $m = 6$, $P_{\text{бим}} = 0,0049$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ (333 K).

$$k_0 = 4,861 \cdot 10^{10} \cdot 333 \cdot 0,0049 = 7,9317 \cdot 10^{10}$$

$$\Delta H_{333}^0 = -277280 - 8,31 \cdot (333 - 298) = -277569,5 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta S_{333}^0 = 118,12 - 8,31 \cdot (\ln 333 - \ln 298) = 117,2 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

$$E_{\text{экзо}} = \Delta G_{\text{экз}}/333 + 0,847 \cdot 8,314 \cdot 333 = (-277569,5 - 117,2 \cdot 333)/333 + 2344,97 = 1394,2 \text{ Дж}$$

$$k = 7,9317 \cdot 10^{10} \cdot e^{-1394,2/8,314 \cdot 333} = 4,7936 \cdot 10^{10} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$$

Принимаем, что реакция (11) является простой тримолекулярной:

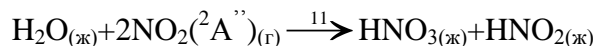


Таблица 6 – Расчет параметров реакции (11)

	H ₂ O _(ж)	NO ₂ (A'')	HNO ₃	HNO ₂	Для реакции (11)
ΔH ₂₉₈ ⁰	-285,83	2.229,9	-173,0	-77,0	ΔH ₂₉₈ ⁰ = -423,97 кДж/моль
S ₂₉₈ ⁰	69,95	2.254,1	156,16	249,13	ΔS ₂₉₈ ⁰ = -172,86 Дж/(моль·К)
C _p ₂₉₈ ⁰	75,3	2.48,7	109,87	63,47	ΔC _p ₂₉₈ ⁰ = 12,64 Дж/(моль·К)

Реакция тримолекулярная экзотермическая m = 12, P_{бим} = 0,00056.

$$P_{\text{трим}} = 8,314 \cdot 333 \cdot 0,00056 \cdot e^{-172,86/8,314} = 14,225 \cdot 10^{-10} = 1,4225 \cdot 10^{-9}$$

$$\Delta H_{333}^0 = -423970 + 12,64 \cdot (333 - 298) = -423527,6 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta S_{333}^0 = -172,86 + 12,64 \cdot (\ln 333 - \ln 298) = -171,5 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

$$E_{\text{экзо}} = \Delta G_{\text{экз}}/333 + 0,983 \cdot 8,314 \cdot 333 = (-423527,6 + 171,5 \cdot 333)/333 + 2721,5 = 1621,1 \text{ Дж}$$

$$k_{\text{трим}} = 5,569 \cdot 10^7 \cdot 8,314 \cdot 333^2 \cdot 1,4245 \cdot 10^{-9} \cdot e^{-1621,1/8,314 \cdot 333} = 40,680 \cdot 10^3 = 4,0680 \cdot 10^4 \text{ л}^2 \text{ (моль}^2 \text{/с)}$$

При пересчете размерностей, в зависимости от молекулярностей реакций используют соотношение:

$$k_{\text{моно}}[\text{с}^{-1}] = k_{\text{бим}}[\text{л/(моль} \cdot \text{с)}] \cdot 10^3 = k_{\text{трим}}[\text{л}^2 \text{/(моль}^2 \cdot \text{с)}] \cdot 10^6.$$

Тогда k_{бим} = 4,0680 · 10⁴ · 10³ = 4,0680 · 10⁷ л/(моль·с).

Сравним во сколько раз константа скорости реакции (7) больше константы скорости реакции (11):

$$4,7936 \cdot 10^{10} / 4,0680 \cdot 10^7 = 1,2 \cdot 10^3 \text{ раз.}$$

Для реакции (7) перерасчет на мономолекулярную дает значение k_{моно} = 4,7936 · 10¹³ с⁻¹; время превращения реакции (7) составит:

$$\tau_{\text{р(5)}} = 7 \cdot \tau_{0,5\text{р(5)}} = 7 \cdot \ln 2 / k_{\text{моно}} = 7 \cdot \ln 2 / (4,7963 \cdot 10^{13}) = 1,01 \cdot 10^{-13} \text{ с.}$$

Время перехода NO₂(A'') → NO₂(A₁) составляет 1 · 10⁻⁷ с [16], что на 6 порядков больше, чем время реакции (7), значит реакция (7) действительно имеет место в процессе.

Заключение. Поскольку реакция (7) бимолекулярная газофазная идет в тысячу раз быстрее, чем реакция (11) тримолекулярная газожидкостная, то облучение реакционной массы в колонне абсорбции для возбуждения молекул NO₂ недопустимо, так как это приведет к реакции диссоциации NO₂ с образованием NO. Если в колонне абсорбции имеются смотровые окна, то их необходимо закрыть светонепроницаемыми дверцами, т.к. процесс возбуждения – взаимодействия молекулы NO₂ с фотоном соответ-

вующей энергии длится мгновенно 10^{-15} – 10^{-17} с [17]. Это приведет к исключению подобного нарушения режима работы колонны.

Таким образом, выполненными термодинамическими и кинетическими исследованиями взаимодействия оксида азота (IV) с водой в условиях земной атмосферы и в условиях абсорбционной колонны производства азотной кислоты показано, что реакция молекулы NO_2 основного состояния с водой является термодинамически сомнительной, однако легко проходит самопроизвольно, если NO_2 находится в возбужденных состояниях. В возбужденных состояниях NO_2 , вероятно, находятся в атмосфере Земли, особенно в дневное время, так как для этого необходимо ИК-излучение в видимом диапазоне длин волн 872–430 нм. Из-за диссоциации возбужденных молекул NO_2 в атмосфере должны постоянно присутствовать и молекулы оксида азота (II). По этой причине осуществление переходов NO_2 в возбужденные состояния в промышленной абсорбционной колонне по кинетическим соображениям нежелательно.

Литература

1. Атрощенко В.И., Алексеев А.М., Засорин А.П. и др. Технология связанного азота. – Киев: Вища школа, 1985. – 327 с.
2. Химическая технология неорганических веществ (Книга 1). / Под ред. Т.Г. Ахметова. – М.: Высшая школа, 2002. – 688 с.
3. P. E. M. Siegbahn. An investigation of NO_3 as a possible intermediate in the oxidation of nitric oxide // *J.Comput.Chem.* – 1985. – V.6. – P. 182–188.
4. R. Boehm, L. Lohr. Nitrogen Trioxide Electronic States // *J. Phys.Chem.*– 1989.– V.93.– P. 3430–3433.
5. Гороновский И.Т. Краткий справочник по химии / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч // Киев: Изд.АН УССР, 1962. – 660 с.
6. Тарасова Н.П. Задачи и вопросы по химии окружающей среды / Н.П. Тарасова, В.А. Кузнецов, Ю.В. Сметанников, А.В. Малков, А.А. Додонова.– М.: Мир, 2002.– 368 с.
7. Мороз Н.А. Основные направления улучшения показателей работы агрегатов производства азотной кислоты под давлением 7,3 атм / Н.А. Мороз, М.И. Ворожбян, А.В. Кобзев, Н.Б. Маркова, В.В. Кравченко // *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету*, 2008. – С. 20–22.
8. Кравченко И.В. Исследование реакционной способности диоксида азота в окислительных процессах. / И.В. Кравченко, В.И. Дышловой, О.И. Захарова, И.И. Захаров // *Вісник НТУ «ХП»*,– Харків: НТУ «ХП».– 2006.– № 11.– С. 75–82.
9. John N. Crowley. OH Formation in the Photoexcitation of NO_2 beyond the Dissociation Threshold in the Presence of Water Vapor / John N. Crowley and Shaun A.Carl // *J.Phys. Chem. A* 1997, 101, 4178–4184.
10. Кравченко И.В. Некаталитическое окисление молекулярного азота и закиси азота промежуточными продуктами распада азотной кислоты // *Матеріали І Української конференції «Реакції окиснення. Наука і технології»*. – Рубіжне: ІХТ СНУ ім.В.Даля, 2010. – С. 31–34.
11. Кравченко И.В. Эмпирический расчет предэкспоненциальных множителей в уравнении константы скорости для бимолекулярных реакций. / И.В. Кравченко, А.В. Филончук, В.И. Дышловой // *Интегрированные технологии и энергосбережение*.– Харьков: «ХПИ».– 2008.– №1.– С. 103–110.
12. Кравченко И.В. О пропорциональности энергий Гиббса и активации реакций в конкретной температурной области./ И.В. Кравченко, А.В. Филончук, В.И. Дышловой

// м. Северодонецьк: Вісник Східноукраїнського Національного Університету імені Володимира Даля.– 2008.– №12(130).– ч.1.– С. 121–129.

13. Кравченко И.В. Низкотемпературное окисление азота. Обоснование возможности расчетными методами (в 4-х сообщениях). Сообщение 2. Расчет стериического множителя./ И.В. Кравченко, В.И. Дышловой, И.Н. Шаповалова // К.: Хімічна промисловість України, 2005.– №2.– С. 24–29.

14. Кравченко І.В. Низькотемпературне окиснення азоту. Обґрунтування можливості розрахунковими методами (у 4-х повідомленнях). Повідомлення 1. Розрахунок енергії активації./ І.В. Кравченко, В.І. Дишловий, І.Н. Шаповалова // К.: Хімічна промисловість України, 2005.– №1.– С. 23–27.

15. Кравченко И.В. Низкотемпературное окисление азота. Обоснование возможности расчетными методами (в 4-х сообщениях). Сообщение 3. Расчет констант скоростей реакций. / И.В. Кравченко, В.И. Дышловой, И.Н. Шаповалова // К.: Хімічна промисловість України, 2005.– №3.– С. 25–31.

16. Кравченко И.В. Оценка времени жизни возбужденных частиц / И.В. Кравченко, Н.А. Бережная, В.И. Дышловой, М.Ф. Тюпало // Северодонецьк: Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, 2010.– №6(148),ч.2.– С. 51–56.

17. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. / В.М. Байрамов.– М.: Изд.центр «Академия», 2003. – 256 с.

УДК 153.192

Кравченко І.В.

ДО ПИТАННЯ ПРО СПІВІСНУВАННЯ NO₂, NO ТА O₂

Виконані термодинамічні та кінетичні розрахунки реакцій оксиду азоту (IV) з водою. Показано, що реакція легко спливає самовільно, якщо NO₂ знаходиться у збуджених станах. У збуджених станах NO₂, ймовірно, знаходиться в атмосфері Землі, особливо у денний час, оскільки для цього необхідно ІЧ-опромінювання видимої частини спектра в діапазоні довжин хвиль 872–430 нм. Із-за дисоціації збуджених молекул NO₂ в атмосфері повинні постійно бути присутніми й молекули оксиду азоту (II). З цієї причини здійснення переходів NO₂ у збуджені стани в промисловій абсорбційній колоні за кінетичними міркуваннями небажано.

Kravchenko I.V.

ON THE ISSUE OF COEXISTENCE OF NO₂, NO AND O₂

The thermodynamic and kinetic calculations of the reactions of nitric oxide (IV) with water are performed. It is shown that the reaction easily proceeds arbitrarily when NO₂ is in the excited states. The NO₂ in the excited states must be in the atmosphere of Earth, especially in the daytime, since this requires the infrared radiation of the visible spectrum in the wavelength range 872–430 nm. Because of excited molecules of NO₂ dissociation at the atmosphere the molecules of nitric oxide (II) should be also present constantly. For this reason, the implementation of conversion of NO₂ to the excited states in the industrial absorption column is undesirable from the kinetic considerations.