

Química Atmosférica

2. Química troposférica.

- a) Radicales libres en la tropósfera. Química diurna y química nocturna.**
- b) Reacciones de compuestos orgánicos volátiles con radicales.
- c) Aerosoles.
- d) Gases invernadero, lluvia ácida, formación de ozono.

Química troposférica

Los contaminantes atmosféricos se pueden generar *in situ* en la tropósfera o ser emitidos desde la superficie terrestre. Las emisiones se pueden clasificar en:

- Natural (o biogénica). Ej. Erupciones volcánicas, polen, incendios forestales, compuestos emitidos por las plantas, actividad microbiana, etc.
- Antropogénica: Causada por la actividad humana. Ej. Procesos industriales, quema de combustibles fósiles, uso de refrigerantes, plaguicidas, etc.

Pueden clasificarse como:

- Primarios. Emitidos directamente. Ej. CO, CO₂, NO_x, SO_x, NH₃, VOCs, etc.
- Secundarios. Se forman como productos en procesos químicos o foto-químicos.

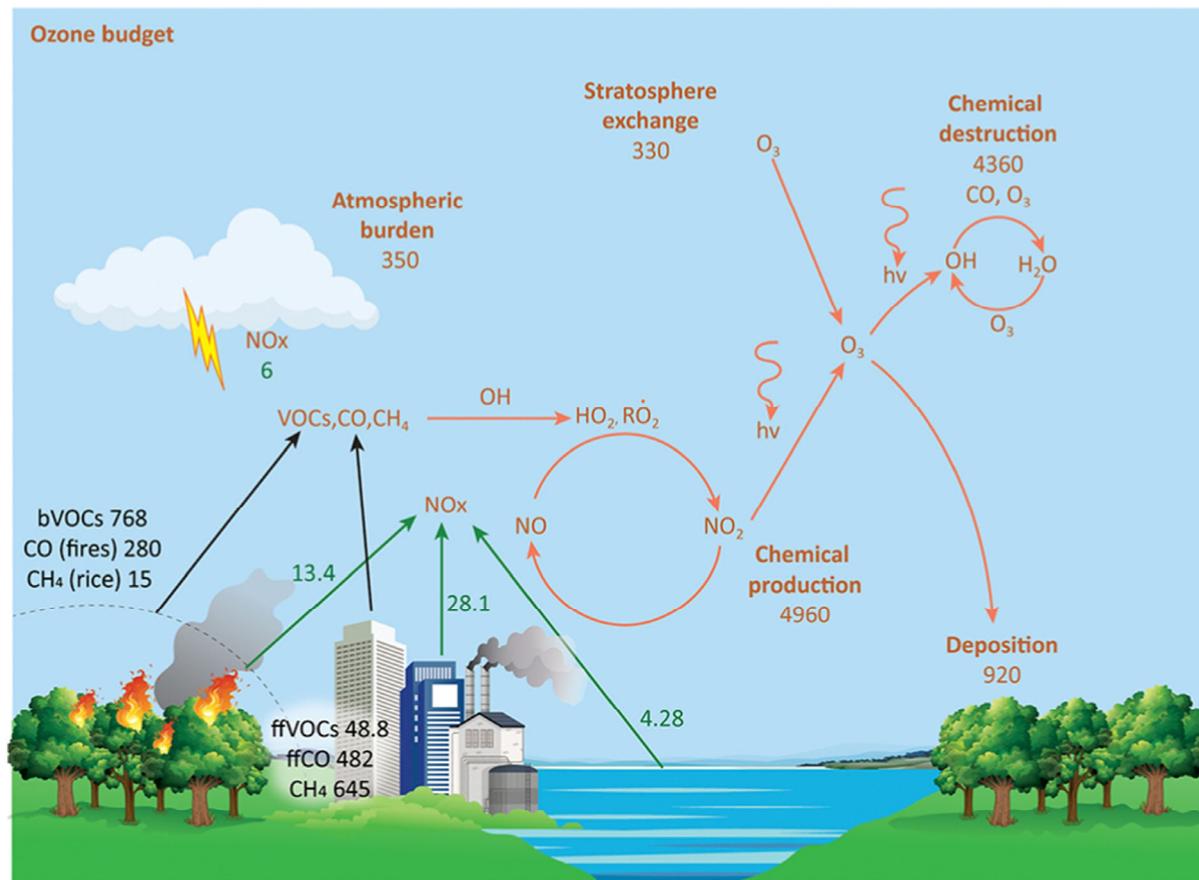
Una vez en la tropósfera sus cantidades pueden variar por diferentes vías:

- Procesos foto-químicos
- Transporte a la estratósfera
- Deposición sobre la superficie (seca o húmeda)
- Reacciones químicas.

Química troposférica

La tropósfera se comporta como un reservorio químico. Una gran variedad de especies se emiten desde la superficie de la Tierra. Las que tienen tiempos de vida menores a un año se destruyen en la tropósfera, antes de llegar a la estratósfera.

Las reacciones químicas que ocurren aquí incluyen procesos involucrados en la formación y remoción de ozono.



Química troposférica

El ozono en la tropósfera se forma a partir de dos tipos de precursores: los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) y los óxidos de nitrógeno (NO_x , $x=1$ o 2).

La formación de O_3 comienza con la reacción entre $\bullet\text{OH}$ y moléculas orgánicas. La siguiente secuencia de reacciones está catalizadas por NO_x y engloba una red de reacciones con radicales libres.

La interconversión de NO y NO_2 es rápida en escala troposférica (~ 5 min) comparada con la oxidación de VOCs (horas).

La proporción de NO_x en la tropósfera es de 5 a 20 ppb en áreas urbanas, 1 ppb en áreas rurales y de 10 a 100 ppt en la tropósfera remota.

En la tropósfera remota, la formación de O_3 involucra la oxidación de CO y CH_4 por $\bullet\text{OH}$. Los tiempos de vida de CO y CH_4 en la atmósfera (considerando las reacciones con $\bullet\text{OH}$) son de 2 meses y 9 años, respectivamente.

Los VOCs tienen tiempos de vida mucho más cortos.

Radicales libres en la tropósfera

La química de la tropósfera es muy compleja debido a la alta variedad de especies que hay en ella. Los principales oxidantes troposféricos son:

- ⇒ Radical OH, química diurna.
- ⇒ Radical NO₃, química nocturna.
- ⇒ Ozono (O₃), tanto de día como de noche, pero menos reactivo que •OH y •NO₃.

Radical OH

Concentración diurna promedio: [\bullet OH]=10⁶ molécula cm⁻³.

Fuentes: En su mayoría, procesos fotoquímicos como fotólisis de ozono (O₃), ácido nitroso (HNO₂) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂). También reacciones químicas como por ej.: reacción HO₂+NO, ozonólisis de alquenos y terpenos.

Remoción: reacciones con CO y VOCs.

Radicales libres en la tropósfera

Radical $\bullet\text{NO}_3$

Concentración nocturna promedio: $[\bullet\text{NO}_3]=10^8$ molecula cm^{-3} .

Fuentes: Reacciones fotoquímicas y radicálicas (especialmente de N_2O_5 y HNO_3), reacciones entre $\bullet\text{NO}_2$ y ozono, disociación de N_2O_5 .

Remoción: fotólisis, auto-reacción, reacciones con $\bullet\text{NO}_2$ y $\bullet\text{NO}$, también con VOCs.

Ozono

Concentración promedio: $[\text{O}_3]=7\times 10^{11}$ molecula cm^{-3} .

Fuentes: La única fuente conocida de ozono troposférico es la fotólisis del $\bullet\text{NO}_2$.

Remoción: reacciones con compuestos aromáticos y alifáticos insaturados, también su reacción con $\bullet\text{NO}$.

Reacciones troposféricas

Más acerca del radical OH

El $\bullet\text{OH}$ no reacciona con los componentes mayoritarios de la atmósfera (N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O). Sin embargo, es el reactivo más importante de ella ya que es altamente reactivo hacia otras especies presentes.

Por ejemplo, el metil cloroformo (CH_3CCl_3), compuesto de origen completamente antropogénico, es removido de la atmósfera casi exclusivamente por su reacción con $\bullet\text{OH}$, de modo que este radical rige su tiempo de residencia en la atmósfera.

Su concentración es relativamente alta durante el día (10^6 moléculas cm^{-3}). Esta concentración puede utilizarse para cálculos.

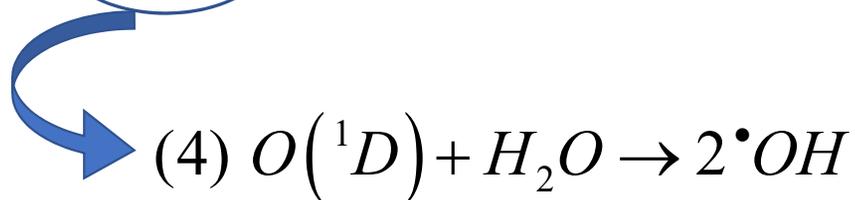
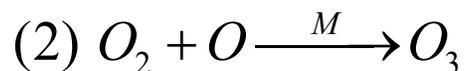
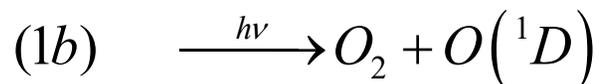
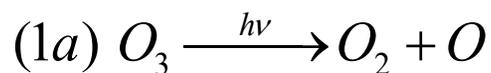
Sus niveles son mayores en los trópicos, debido a la alta humedad relativa y la alta incidencia de radiaciones solares.

Su concentración es más baja en el hemisferio norte debido a la mayor producción de CO por la actividad humana. Esta molécula sí reacciona con el $\bullet\text{OH}$.

Es ~5 veces más abundantes sobre los continentes que sobre los océanos.

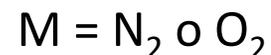
Reacciones troposféricas

El radical $\bullet\text{OH}$ es clave para entender la química troposférica. Este radical es el oxidante principal de la tropósfera diurna.



Esta es la única reacción en la tropósfera capaz de romper el enlace H-O del agua.

Formación y remoción de ozono
(resultado nulo, procesos equilibrados)



$$k_3 (M = \text{O}_2) \quad 4.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_3 (M = \text{N}_2) \quad 2.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_4 \quad 2.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Reacciones troposféricas

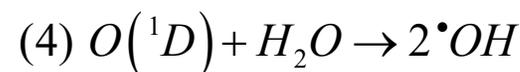
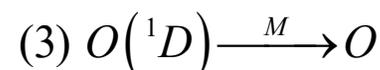
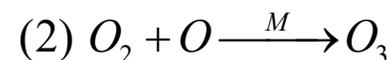
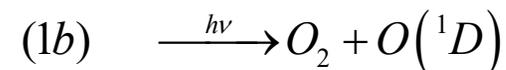
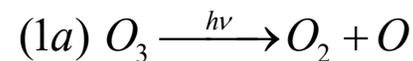
Estimemos la velocidad de formación de $\bullet\text{OH}$ a partir de las reacciones anteriores

$$v_{\bullet\text{OH}} = \frac{1}{2} \frac{d[\bullet\text{OH}]}{dt} = k_4 [O(^1D)] [H_2O]$$

y considerando que $O(^1D)$ reacciona suficientemente rápido como para poder usar la aproximación del estado estacionario:

$$j_{1b} [O_3] = k_3 [O(^1D)] + k_4 [O(^1D)] [H_2O]$$

$$[O(^1D)] = \frac{j_{1b} [O_3]}{k_3 + k_4 [H_2O]}$$



$$k_3 (\text{M} = \text{O}_2) \quad 4.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_3 (\text{M} = \text{N}_2) \quad 2.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_4 \quad 2.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Para la proporción troposférica N_2/O_2 (78/21), $k_3 = 2.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Reacciones troposféricas

$$[O(^1D)] = \frac{j_{1b} [O_3]}{k_3 + k_4 [H_2O]}$$

$$j_{1b} = 6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k_3 = 2.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_4 = 2.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Expresémosla como fracciones:

$$[O(^1D)] = \frac{j_{1b} \xi_{O_3}}{k_3 + k_4 \xi_{H_2O}} \quad \xi_i = \frac{[i]}{[tot]}$$

En latitudes medias y bajo condiciones típicas, podemos asumir $\xi_{O_3} = 50 \text{ ppb} = 50 \times 10^{-9}$.

Para la ξ_{H_2O} , necesitamos saber la humedad relativa (HR)

$$HR = 100 \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^0}$$

Presión parcial en condiciones de interés
Presión parcial en condiciones de saturación

Reacciones troposféricas

$$\xi_i = \frac{[i]}{[tot]} \longrightarrow \xi_i = \frac{p_{H_2O}}{p_{atm}}$$

$$HR = 100 \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}^0} \longrightarrow p_{H_2O} = p_{H_2O}^0 \frac{HR}{100}$$

$$[O(^1D)] = \frac{j_{1b} \xi_{O_3}}{k_3 + k_4 \xi_{H_2O}}$$

A 288K, la presión de vapor del agua es 0.0167 atm. A $p_{atm}=1\text{atm}$:

$$\xi_{H_2O} = 0.0167 \frac{HR}{100}$$

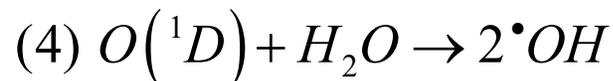
A 50% HR, $\xi_{H_2O}=0.0083$

A 90% HR, $\xi_{H_2O}=0.015$

Incluso a 90% HR, el segundo término del denominador es ~ un orden de magnitud menor que el primero:

$$[O(^1D)] \approx \frac{j_{1b}}{k_3} \xi_{O_3} = \frac{j_{1b}}{k_3} [O_3]$$

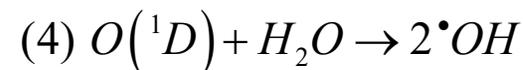
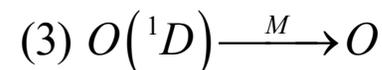
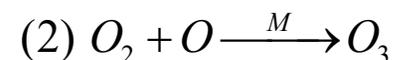
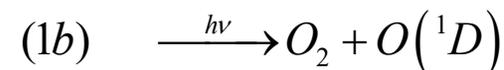
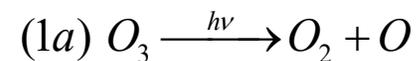
Reacciones troposféricas



$$v_{\bullet OH} = \frac{1}{2} \frac{d[\bullet OH]}{dt} = k_4 [O(^1D)] [H_2O] \quad [O(^1D)] \approx \frac{j_{1b}}{k_3} [O_3]$$

Entonces podemos estimar la velocidad de formación de $\bullet OH$ como:

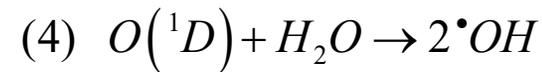
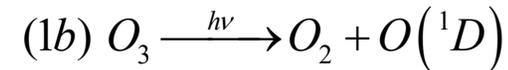
$$v_{\bullet OH} = 2k_4 \frac{j_{1b}}{k_3} [O_3] [H_2O]$$



Reacciones troposféricas

Estimemos ahora el número de radicales OH producidos por cada $O(^1D)$.

Una vez formado el $O(^1D)$ por la reacción 1b este puede producir $\bullet OH$ por la reacción 4.



Entonces el número de $\bullet OH$ producido por $O(^1D)$, puede estimarse como el cociente:

$$\epsilon_{\bullet OH} = \frac{\nu_4}{\nu_{1b}} = \frac{2k_4 [O(^1D)] [H_2O]}{j_{1b} [O_3]}$$

Y como ya habíamos visto antes:

$$j_{1b} [O_3] = k_3 [O(^1D)] + k_4 [O(^1D)] [H_2O]$$

$$\epsilon_{\bullet OH} = \frac{\nu_4}{\nu_{1b}} = \frac{2k_4 [O(^1D)] [H_2O]}{k_3 [O(^1D)] + k_4 [O(^1D)] [H_2O]}$$

Reacciones troposféricas

$$\epsilon_{\bullet OH} = \frac{2k_4 [\cancel{O(^1D)}] [H_2O]}{k_3 [\cancel{O(^1D)}] + k_4 [\cancel{O(^1D)}] [H_2O]} = \frac{2k_4 [H_2O]}{k_3 + k_4 [H_2O]} \cong \frac{2k_4}{k_3} [H_2O]$$

$$\epsilon_{\bullet OH} = \frac{2k_4}{k_3} [H_2O] \quad \begin{array}{l} k_3 = 2.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ k_4 = 2.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{array} \rightarrow \frac{k_4}{k_3} = 7.6$$

Podemos evaluar entonces en función de la humedad relativa: $\xi_{H_2O} = 0.0167 \frac{HR}{100}$

HR(%)	10	25	50	80
$\epsilon_{\bullet OH}$	0.047	0.12	0.23	0.38

A mayor HR, mayor producción de $\bullet OH$ por cada $O(^1D)$ formado.
A 80%HR, 40% del $O(^1D)$ formado se transforma en $\bullet OH$.

Reacciones troposféricas

¿Pueden explicarse los niveles de ozono troposférico por transporte desde la estratósfera?

Esta pregunta puede responderse en base al $\bullet\text{OH}$. Como ya vimos, la principal fuente de este radical en la tropósfera es la fotólisis del ozono. Por el contrario, su principal vía de remoción son sus reacciones con CO y CH_4 .

Se ha estimado que las remociones globales de estos compuestos asociadas a $\bullet\text{OH}$ son: 506 Tg CH_4 año⁻¹ y 1920 Tg CO año⁻¹.

$$\text{CH}_4: 506 \text{ Tg año}^{-1} = 3.1 \times 10^{13} \text{ mol año}^{-1}$$

$$\text{CO}: 1920 \text{ Tg año}^{-1} = 6.9 \times 10^{13} \text{ mol año}^{-1}$$

$$\text{Total:} = 1 \times 10^{14} \text{ mol } \bullet\text{OH} \text{ año}^{-1}$$

$$\text{MM}(\text{CH}_4) = 16 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{MM}(\text{CO}) = 28 \text{ g mol}^{-1}$$

$$1 \text{ Tg} = 10^{12} \text{ g}$$

¿Puede esta cantidad de $\bullet\text{OH}$ formarse por la fotólisis del O_3 transportado desde la estratósfera?

Reacciones troposféricas

Total necesario según las remociones de CO y CH₄: = 1×10^{14} mol •OH año⁻¹

Se estima que el flujo global de ozono desde la estratósfera es de $1-2 \times 10^{13}$ mol O₃ año⁻¹.

Cada molécula de ozono produce, como máximo 2 radicales OH.

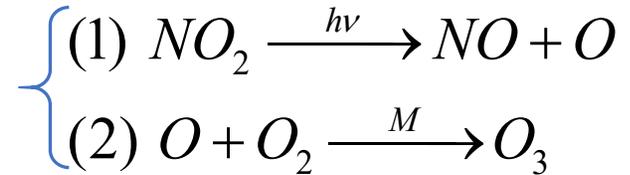
De modo que el flujo desde la estratósfera es, al menos de 2.5 a 5 veces demasiado pequeño para que se cumpla el balance de CO y CH₄.

Podemos concluir entonces, con base a este cálculo simple, que debe haber en la tropósfera una fuente adicional de ozono.

Reacciones troposféricas

Ciclo fotoquímico básico de NO_2 , NO y O_3 .

Cuando NO y NO_2 reciben luz solar, el ozono puede formarse por fotólisis de NO_2 a $\lambda < 424 \text{ nm}$:



Luego el NO_2 se regenera a partir del O_3 :



$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -j_1[\text{NO}_2] + k_3[\text{O}_3][\text{NO}]$$

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_2[\text{O}][\text{O}_2] - k_3[\text{O}_3][\text{NO}]$$

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = j_1[\text{NO}_2] - k_3[\text{O}_3][\text{NO}]$$

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = -k_2[\text{O}][\text{O}_2] \approx 0 \quad [\text{O}_2] \gg \text{que la de las otras especies}$$

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = j_1[\text{NO}_2] - k_2[\text{O}][\text{O}_2]$$

O y NO reaccionan en cuanto se forman,
Aprox. Estado estacionario

Reacciones troposféricas

$$\frac{d[O]}{dt} = j_1[NO_2] - k_2[O][O_2] \approx 0$$

$$j_1[NO_2] = k_2[O][O_2]$$

$$[O] = \frac{j_1[NO_2]}{k_2[O_2]}$$

El ozono también reacciona en cuanto se forma:

$$k_2[O][O_2] = k_3[O_3][NO]$$

$$[O_3] = \frac{k_2[O][O_2]}{k_3[NO]}$$

Y sustituyendo [O] en esta expresión

$$[O_3] = \frac{j_1[NO_2]}{k_3[NO]}$$

A esta expresión se le llama relación de estado foto-estacionario.

Y según ella para estimar la concentración de ozono es necesario conocer las concentraciones de NO_2 y NO .

Reacciones troposféricas

Utilizando la estequiometría de la reacción del ozono: (3) $O_3 + NO \rightarrow NO_2$

$$[O_3]_0 - [O_3] = [NO]_0 - [NO] \rightarrow [NO] = [NO]_0 - [O_3]_0 + [O_3]$$

Y el balance de masa de N:

$$[NO] + [NO_2] = [NO]_0 + [NO_2]_0 \rightarrow [NO_2] = [NO]_0 + [NO_2]_0 - [NO]$$

$$[NO_2] = \cancel{[NO]}_0 + [NO_2]_0 - \cancel{[NO]}_0 + [O_3]_0 - [O_3] = [NO_2]_0 + [O_3]_0$$

$$[O_3] = \frac{j_1 [NO_2]}{k_3 [NO]} = \frac{j_1 ([NO]_0 + [NO_2]_0 - [NO])}{k_3 ([NO_2]_0 + [O_3]_0)}$$

$$[O_3]^2 + [O_3] \left([NO]_0 - [O_3]_0 + \frac{j_1}{k_3} \right) - \frac{j_1}{k_3} ([NO_2]_0 + [O_3]_0)$$

Reacciones troposféricas

$$[O_3]^2 + [O_3] \left([NO]_0 - [O_3]_0 + \frac{j_1}{k_3} \right) - \frac{j_1}{k_3} ([NO_2]_0 + [O_3]_0) = 0$$

$$\left. \begin{aligned} ax^2 + bx + c &= 0 \\ x &= \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \end{aligned} \right\} \begin{cases} x = [O_3], & a = 1, & b = \left([NO]_0 - [O_3]_0 + \frac{j_1}{k_3} \right) \\ & & c = -\frac{j_1}{k_3} ([NO_2]_0 + [O_3]_0) \end{cases}$$

$$[O_3] = -\frac{1}{2} \left([NO]_0 - [O_3]_0 + \frac{j_1}{k_3} \right) + \frac{1}{2} \sqrt{\left([NO]_0 - [O_3]_0 + \frac{j_1}{k_3} \right)^2 + 4 \frac{j_1}{k_3} ([NO_2]_0 + [O_3]_0)}$$

Reacciones troposféricas

$$[O_3] = -\frac{1}{2} \left([NO]_0 - [O_3]_0 + \frac{j_1}{k_3} \right) + \frac{1}{2} \sqrt{\left([NO]_0 - [O_3]_0 + \frac{j_1}{k_3} \right)^2 + 4 \frac{j_1}{k_3} ([NO_2]_0 + [O_3]_0)}$$

Considerando que $[NO]_0 = [O_3]_0 = 0$

$$[O_3] = -\frac{1}{2} \left(\frac{j_1}{k_3} \right) + \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{j_1}{k_3} \right)^2 + 4 \frac{j_1}{k_3} [NO_2]_0}$$

Podemos estimar entonces la concentración de ozono en función de la concentración inicial de NO_2

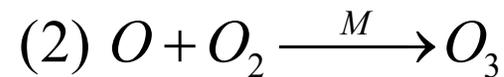
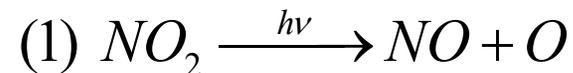
Ej:	$[NO_2]_0$, ppb	$[O_3]$, ppb
	100	27
	1000	95



Reacciones troposféricas

A mayor concentración inicial de NO_2 , mayor producción de ozono.

Por el contrario en ausencia de NO_2 , no se produce O y por lo tanto tampoco ozono.



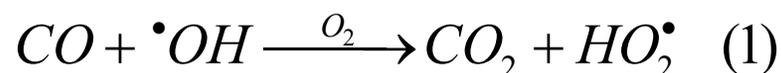
Como la mayor parte de los NO_x se emiten en forma de $\bullet\text{NO}$, y no de $\bullet\text{NO}_2$, las concentraciones observadas para el ozono no pueden justificarse del todo con las reacciones que acabamos de ver. Tendrá que haber otros procesos contribuyendo a la formación de ozono troposférico.

Reacciones troposféricas

Química del monóxido de carbono (CO)

El CO reacciona con el $\bullet OH$ según: $CO + \bullet OH \rightarrow CO_2 + \bullet H$

Luego el $\bullet H$ reacciona con O_2 : $\bullet H + O_2 \xrightarrow{M} HO_2\bullet$



En presencia de $\bullet NO$: $HO_2\bullet + \bullet NO \rightarrow \bullet NO_2 + \bullet OH$ (2)

El radical $\bullet OH$ reacciona consigo mismo: $2\bullet OH \rightarrow H_2O_2$

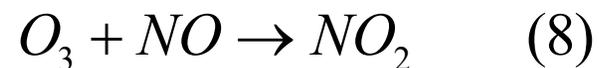
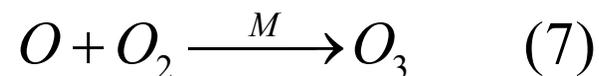
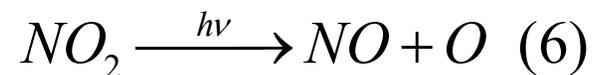
También el $HOO\bullet$: $2HOO\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$ (3)

El H_2O_2 actúa como reservorio $H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\bullet OH$ (4)

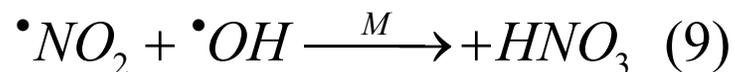
de HOx ($\bullet OH$ y $HOO\bullet$): $H_2O_2 + \bullet OH \rightarrow HOO\bullet + H_2O$ (5)

Reacciones troposféricas

El $\bullet\text{NO}_2$, formado en la reacción (2), propicia el ciclo de ozono visto anteriormente:



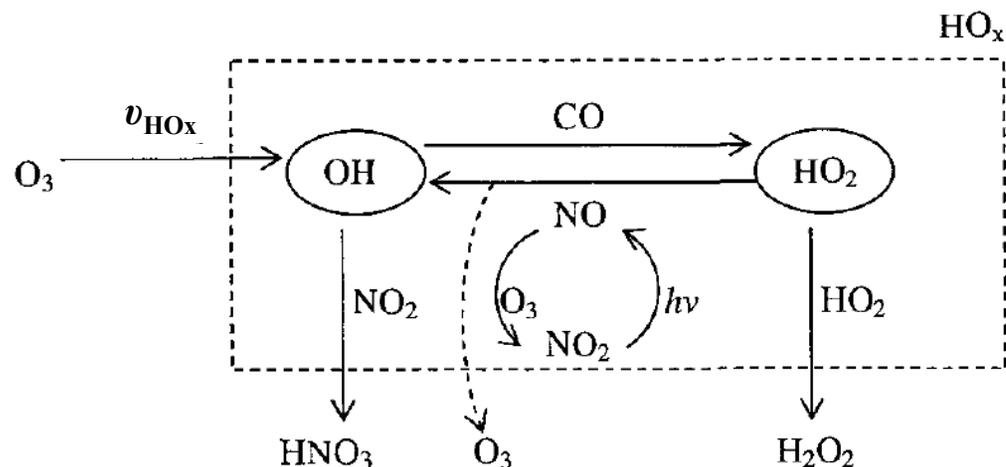
También reacciona con el $\bullet\text{OH}$:



Esta reacción remueve del sistema tanto NOx como HOx

Reacciones troposféricas

La oxidación de CO se representa, en términos de HOx, en el esquema:



v_{HOx} denota la velocidad de generación de $\bullet OH$ a partir de la fotólisis de O_3 . Por simplicidad no se representa el flujo de conversión de H_2O_2 en HOx. $\bullet OH$ y $HOO\bullet$ se interconvierten rápidamente. De modo que se establece un estado estacionario para $\bullet OH/HOO\bullet$ que depende de los niveles de NOx.

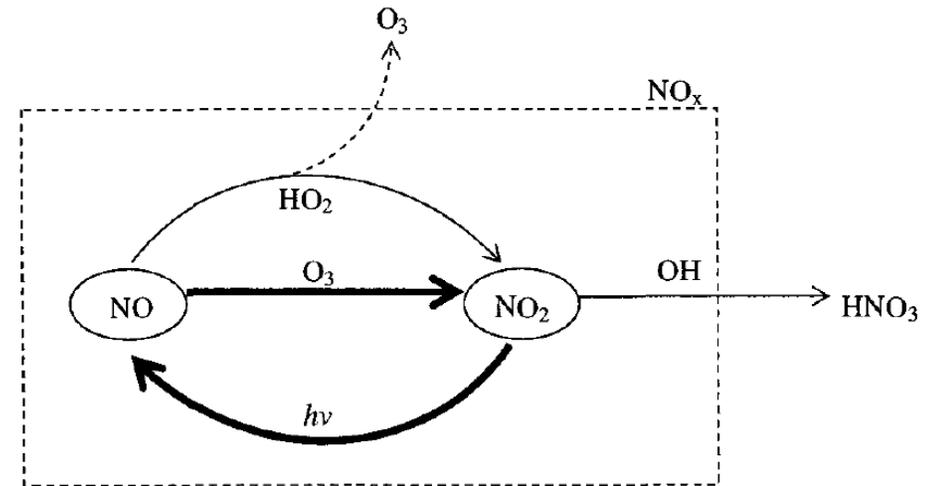
El ciclo de NOx ocurre más frecuentemente que las reacciones $\bullet NO + HOO\bullet$ o $\bullet OH + \bullet NO_2$. Como resultado, la relación $\bullet NO / \bullet NO_2$ es controlada (aproximadamente) por el estado fotoestacionario del ozono:

$$[O_3] = \frac{j_{NO_2} [NO_2]}{k_{NO+O_3} [NO]}$$

Reacciones troposféricas

Si la relación $[\bullet\text{NO}_2]/[\bullet\text{NO}]$ aumenta, el estado estacionario para $[\text{O}_3]$ también. Cada vez que ocurre la reacción $\text{HOO}\bullet + \bullet\text{NO}$, se produce una molécula adicional de O_3 debido a la fotólisis del NO_2 . De modo que la velocidad de producción de O_3 depende de esta reacción:

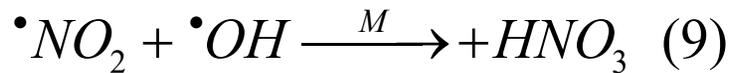
$$v_{\text{O}_3} = k_2 [\text{HOO}\bullet] [\bullet\text{NO}]$$



El comportamiento global de la oxidación de CO depende en gran medida del nivel de NOx. Esto puede verse aún más claramente examinando la naturaleza del sistema en los niveles límites de NOx.

Reacciones troposféricas

Límite inferior de NOx



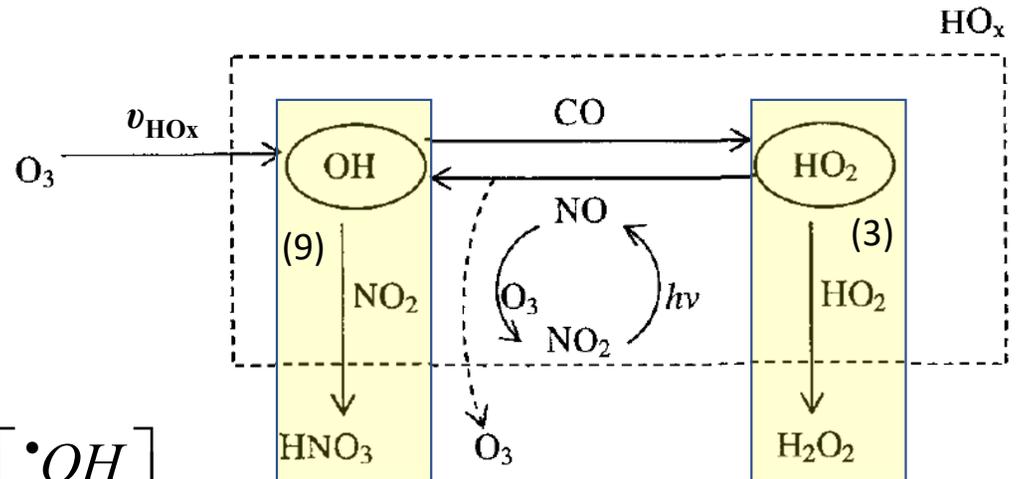
$$-\frac{dHO_x}{dt} = 2k_3 [HOO^\bullet]^2 + k_9 [^\bullet NO_2][^\bullet OH]$$

A bajas concentraciones de NOx, el segundo término se hace mucho menor que el primero:

$$v_{O_3} = k_2 [HOO^\bullet][^\bullet NO] = k_2 \sqrt{\frac{v_{HO_x}}{2k_3}} [^\bullet NO]$$

La producción de O₃ es independiente de [CO].

El NOx es el reactivo limitante a bajos niveles de NOx.



$$-\frac{dHO_x}{dt} \cong 2k_3 [HOO^\bullet]^2$$

La producción de O₃ depende linealmente de [^\bullet NO] y de la raíz cuadrada de la velocidad de formación de HOx.

Reacciones troposféricas

Límite superior de NOx

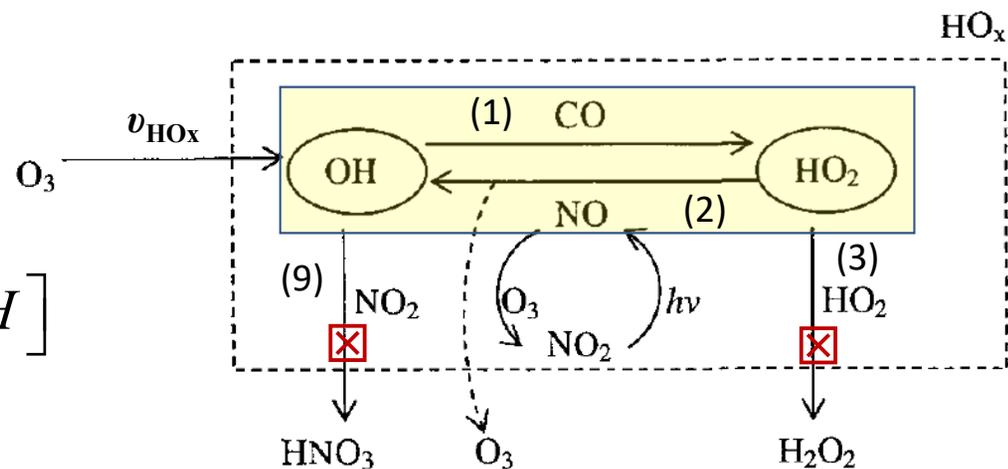
$$-\frac{dHO_x}{dt} = 2k_3 [HOO\cdot]^2 + k_9 [\cdot NO_2][\cdot OH]$$

$$-\frac{dHO_x}{dt} \cong k_9 [\cdot NO_2][\cdot OH]$$

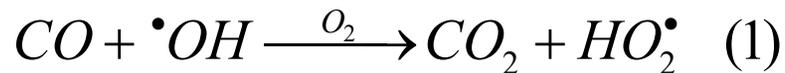
$$[\cdot OH] = \frac{v_{HO_x}}{k_9 [\cdot NO_2]}$$

Pero para conocer la velocidad de producción de O₃ necesitamos saber [HOO•]

$$v_{O_3} = k_2 [HOO\cdot][\cdot NO]$$

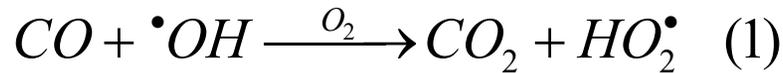


•OH y HOO• se interconvierten rápidamente, por lo que podemos ignorar las reacciones que vimos en el límite inferior.



Reacciones troposféricas

Límite superior de NOx



Aplicando estado estacionario para cualquiera de los HOx:

$$k_1 [CO][\cdot OH] = k_2 [\cdot NO][HOO\cdot]$$

$$[HOO\cdot] = \frac{k_1 [CO][\cdot OH]}{k_2 [\cdot NO]}$$

$$\text{Y como: } [\cdot OH] = \frac{v_{HO_x}}{k_9 [\cdot NO_2]}$$

$$[HOO\cdot] = \frac{k_1 v_{HO_x} [CO]}{k_2 k_9 [\cdot NO][\cdot NO_2]}$$

$$\text{Sustituyendo en: } v_{O_3} = k_2 [HOO\cdot][\cdot NO]$$

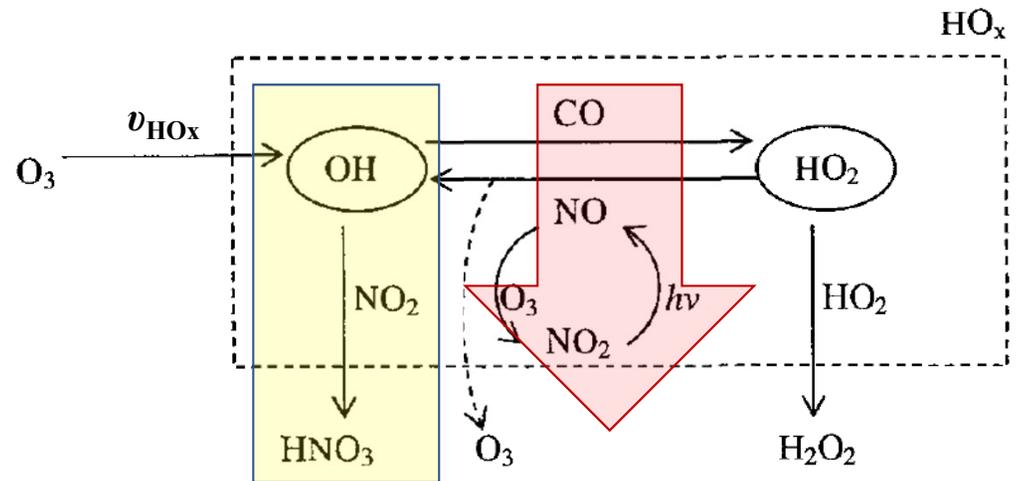
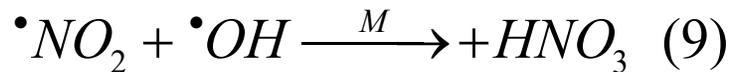
$$v_{O_3} = \frac{k_1 v_{HO_x} [CO]}{k_9 [\cdot NO_2]}$$

La velocidad de producción de O₃ aumenta linealmente con ambas, [CO] y v_{HOx}. La velocidad del ciclo es controlada por la reacción (1).

Reacciones troposféricas

Límite superior de NOx

En la medida que aumenta [NOx], también lo hace la importancia de la reacción:

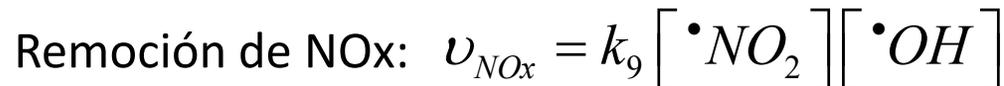
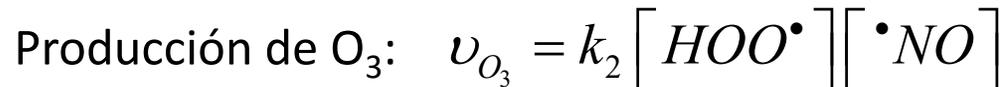


De modo que esta limita el ciclo $\bullet\text{OH}/\text{HOO}\bullet$ y por tanto disminuye la formación de ozono.

Reacciones troposféricas

Eficiencia de la producción de ozono (EPO)

Se puede definir como el número de moléculas de O_3 formadas por cada NO_x removido del sistema.



$$EPO = \frac{\nu_{O_3}}{\nu_{NO_x}} = \frac{k_2 [HOO\cdot] [\cdot NO]}{k_9 [\cdot NO_2] [\cdot OH]}$$

La EPO depende de los cocientes $[HOO\cdot]/[\cdot OH]$ y $[\cdot NO]/[\cdot NO_2]$

Reacciones troposféricas

Para estimar el cociente $[HOO\bullet]/[\bullet OH]$ usamos el balance global de HOx (p27):

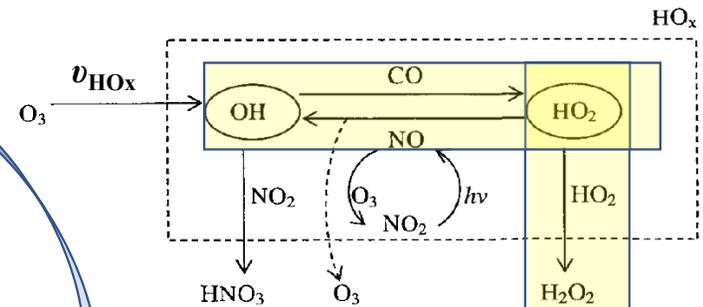
$$-\frac{dHO_x}{dt} = 2k_3 [HOO\bullet]^2 + k_9 [\bullet NO_2][\bullet OH]$$

Y el estado estacionario para $HOO\bullet$:

$$k_1 [\bullet OH][CO] = k_2 [HOO\bullet][\bullet NO] + 2k_3 [HOO\bullet]^2$$

$$[\bullet OH] = \frac{k_2 [HOO\bullet][\bullet NO] + 2k_3 [HOO\bullet]^2}{k_1 [CO]} \quad [\bullet OH] = \frac{v_{HO_x} - 2k_3 [HOO\bullet]^2}{k_9 [\bullet NO_2]}$$

$$\frac{k_2 [HOO\bullet][\bullet NO] + 2k_3 [HOO\bullet]^2}{k_1 [CO]} = \frac{v_{HO_x} - 2k_3 [HOO\bullet]^2}{k_9 [\bullet NO_2]}$$



Reacciones troposféricas

Reacomodando obtenemos una ecuación cuadrática de tipo $ax^2+bx+c=0$

$$\begin{aligned} a &= 2k_1k_3 [CO] + 2k_3k_9 [\cdot NO_2] \\ \text{donde: } b &= k_2k_9 [\cdot NO_2] [\cdot NO] \\ c &= k_1 \nu_{HOx} [CO] \end{aligned} \quad x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

De su solución obtenemos el cociente $[HOO\cdot]/[\cdot OH]$ y del ciclo fotoquímico de NOx obtenemos $[\cdot NO]/[\cdot NO_2]$:

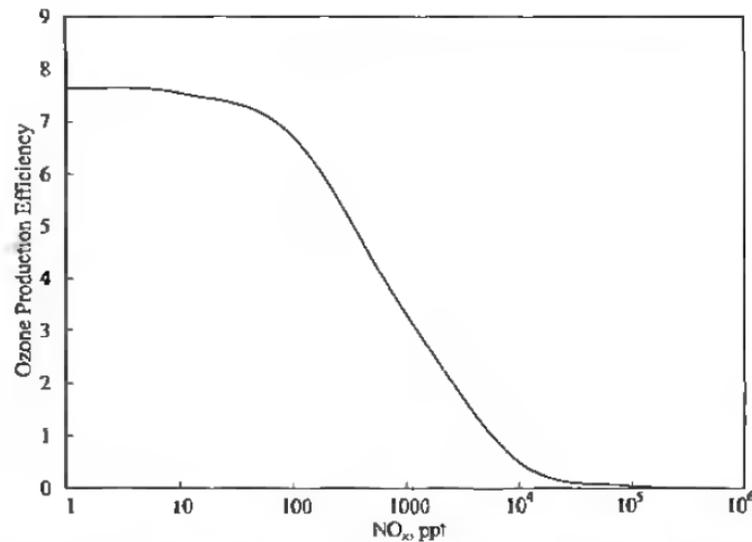
$$\frac{[HOO\cdot]}{[\cdot OH]} = \frac{k_1 [CO]}{k_2 [\cdot NO] + 2k_3 [HOO\cdot]} \quad \frac{[\cdot NO]}{[\cdot NO_2]} = \frac{j_6 [CO]}{k_8 [O_3]}$$

Reacciones troposféricas

$$EPO = \frac{\nu_{O_3}}{\nu_{NO_x}} = \frac{k_2 [HOO^\bullet] [\bullet NO]}{k_9 [\bullet NO_2] [\bullet OH]}$$

$$EPO = \frac{\nu_{O_3}}{\nu_{NO_x}} = \frac{k_1 k_2 j_6 [CO]^2}{k_2 k_9 [\bullet NO] + 2k_3 k_8 k_9 [O_3] [HOO^\bullet]}$$

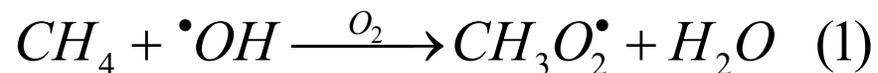
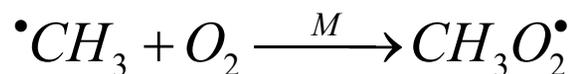
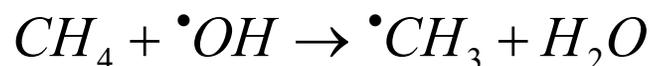
La EPO, a 298K, en la superficie terrestre es mayor a bajas [NOx]



Reacciones troposféricas

Química del metano (CH₄)

Su principal reacción de oxidación es con el •OH:

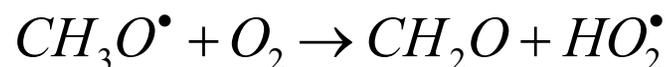


$k_1 = 2.45 \times 10^{-12} e^{-1775/T} \text{ cm}^3$
molécula⁻¹ s⁻¹. A T=273K
y [•OH]=10⁶ moléculas
cm⁻³, la vida media del
CH₄ es de ~9 años.

A pesar de este largo tiempo, y debido a sus relativas altas concentraciones (~1750 ppb), el metano tiene un efecto importante en la química de la tropósfera.

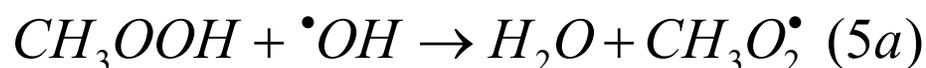
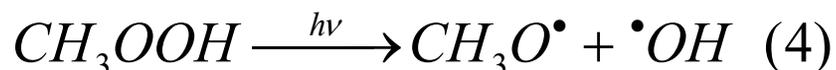
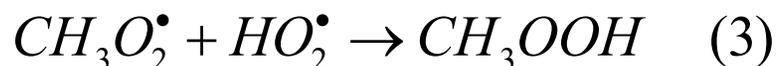
Reacciones troposféricas

Bajo condiciones troposféricas, el radical peroxi metilo puede reaccionar con NO, NO₂, HO₂[•] y también consigo mismo:



Notar la interconexión entre los diferentes ciclos.
Este radical influye también en el ciclo de NO_x y a continuación veremos que también en los de HO_x.

Reacciones troposféricas

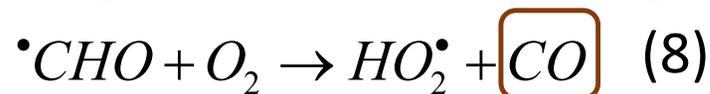
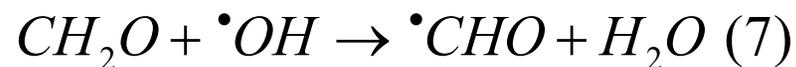
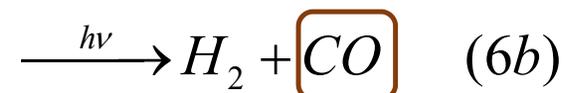


↓ rápida

Formaldehído, producto de oxidación
de metano de primera generación



Además como una alta proporción de metano se convierte en formaldehído y este termina produciendo CO, ya sea por fotólisis o por reacción con $\bullet OH$, puede decirse que el CO es el producto principal de la oxidación del metano.



El tiempo de vida del formaldehído es de ~31h, respecto a $\bullet OH$, y entre 7h y 9h para la fotólisis, o sea mucho más corto que el del metano.

Reacciones troposféricas

Ciclo del metano en la tropósfera

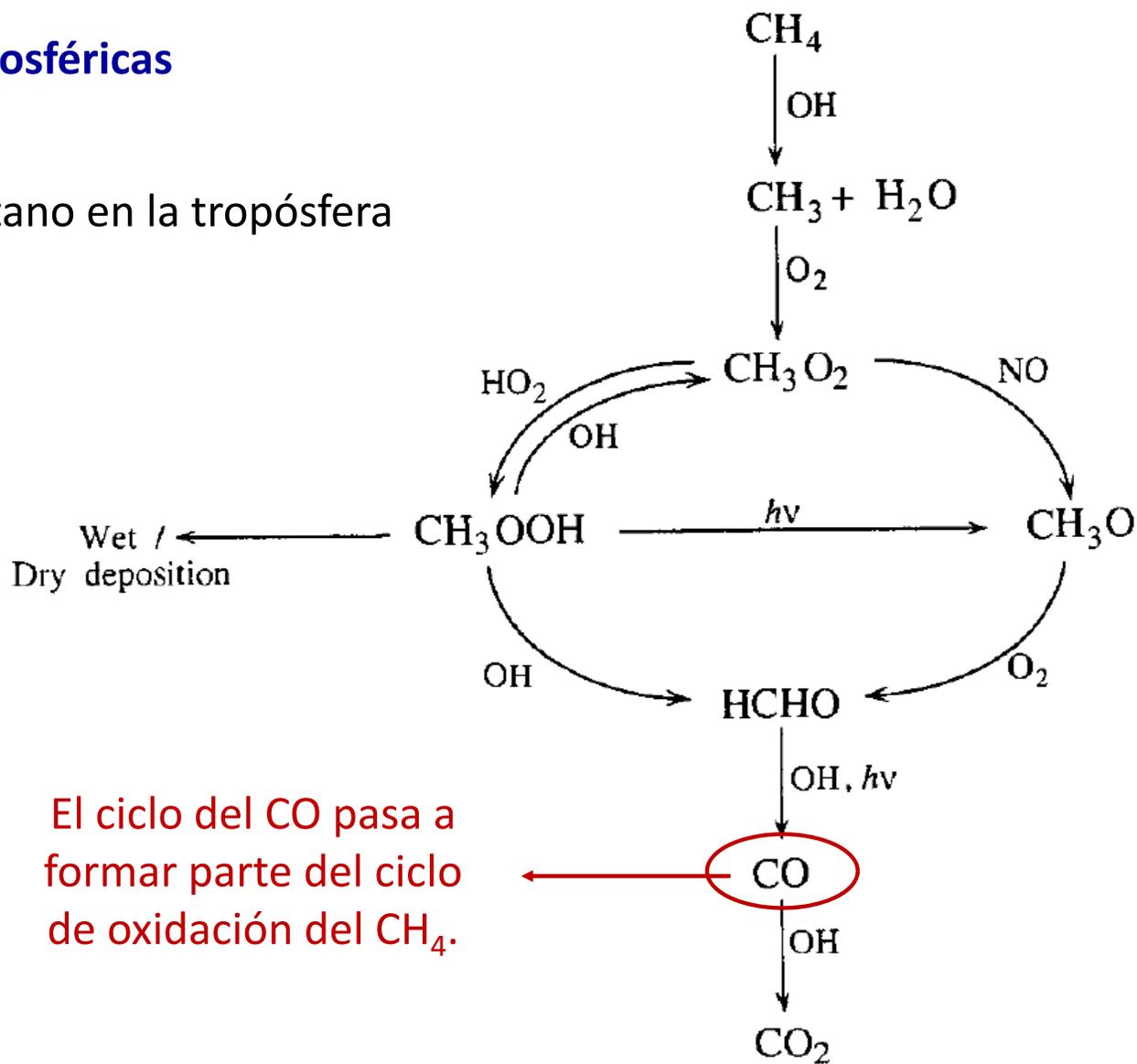


TABLE 6.1 Methane Oxidation Mechanism

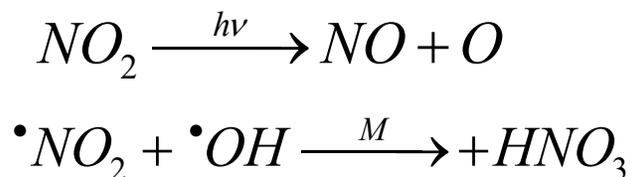
	Reaction	Rate Coefficient, (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹) ^a
1.	CH ₄ + OH $\xrightarrow{\text{O}_2}$ CH ₃ O ₂ + H ₂ O	2.45 × 10 ⁻¹² exp(-1775/T)
2.	CH ₃ O ₂ + NO $\xrightarrow{\text{O}_2}$ HCHO + HO ₂ + NO ₂	2.8 × 10 ⁻¹² exp(300/T)
3.	CH ₃ O ₂ + HO ₂ → CH ₃ OOH + O ₂	4.1 × 10 ⁻¹³ exp(750/T)
4.	CH ₃ OOH + hν $\xrightarrow{\text{O}_2}$ HCHO + HO ₂ + OH	Depends on light intensity
5a.	CH ₃ OOH + OH → H ₂ O + CH ₃ O ₂	3.6 × 10 ⁻¹² exp(200/T) ^b
5b.	→ H ₂ O + HCHO + OH	1.9 × 10 ^{-12b}
6a.	HCHO + hν $\xrightarrow{\text{O}_2}$ 2HO ₂ + CO	Depends on light intensity
6b.	→ H ₂ + CO	—
7.	HCHO + OH $\xrightarrow{\text{O}_2}$ HO ₂ + CO + H ₂ O	9.0 × 10 ⁻¹²
8.	HO ₂ + NO → NO ₂ + OH	3.5 × 10 ⁻¹² exp(250/T)
9.	OH + NO ₂ $\xrightarrow{\text{M}}$ HNO ₃	See Table B.2
10.	HO ₂ + HO ₂ → H ₂ O ₂ + O ₂	2.3 × 10 ⁻¹³ exp(600/T) + 4.3 × 10 ⁻¹⁴ exp(1000/T)
11.	CO + OH $\xrightarrow{\text{O}_2}$ CO ₂ + HO ₂	1.5 × 10 ⁻¹³ (1 + 0.6 p _{atm})
12.	H ₂ O ₂ + hν → OH + OH	Depends on light intensity
13.	H ₂ O ₂ + OH → HO ₂ + H ₂ O	2.9 × 10 ⁻¹² exp(-160/T)
14.	NO ₂ + hν $\xrightarrow{\text{O}_2}$ NO + O ₃	Depends on light intensity
15.	NO + O ₃ → NO ₂ + O ₂	3.0 × 10 ⁻¹² exp(-1500/T)
16.	HO ₂ + O ₃ → HO + 2O ₂	1.0 × 10 ⁻¹⁴ exp(-490/T)
17.	OH + O ₃ → HO ₂ + O ₂	1.7 × 10 ⁻¹² exp(-940/T)

^aValues from Sander et al. (2003) unless noted otherwise.^bAtkinson et al. (2004)

Reacciones troposféricas

Regresemos a los NOx

Ya habíamos visto (lámina 24) que durante el día las dos reacciones más importantes de remoción de NO₂ son:

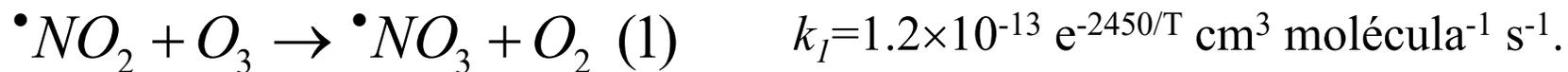


Sin embargo, durante la noche no ocurre la fotólisis, de modo que la química de esta familia es completamente diferente.

Prácticamente todo el NO se convierte en NO₂, a partir de su reacción con O₃.

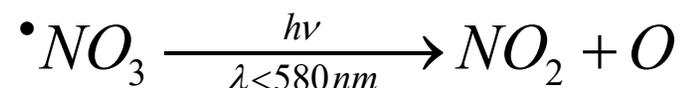
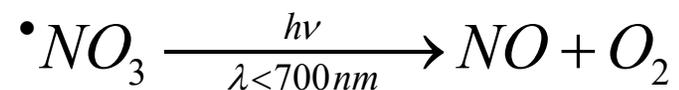
$$k=1.9 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}, \text{ a } T=298 \text{ K.}$$

Reacciones troposféricas



Esta reacción es la única fuente directa de radical NO_3 en la atmósfera.

Durante el día este radical se fotoliza rápidamente:



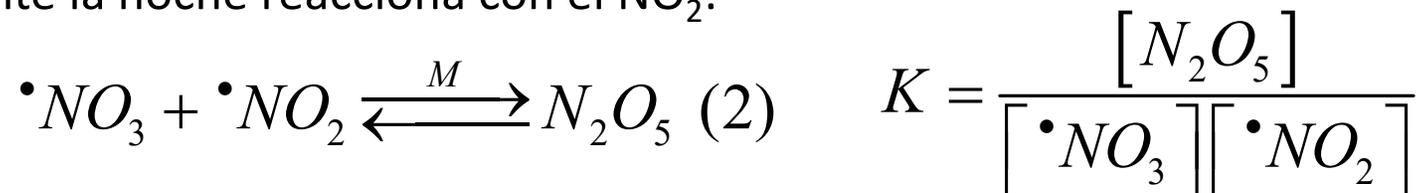
Tiempo de vida de ~5s a mediodía

También reacciona con NO:



Reacciones troposféricas

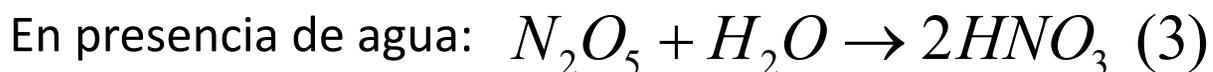
Durante la noche reacciona con el NO_2 :



z , km	T , K	K , $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$
0	288	1.1×10^{-10}
5	256	1.3×10^{-8}
10	223	7.6×10^{-6}

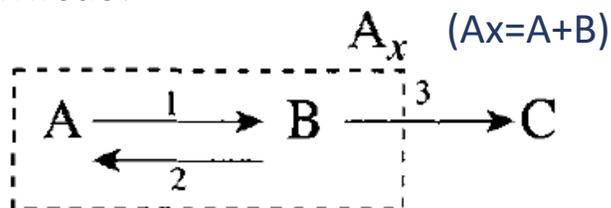
La constante de equilibrio aumenta con la disminución de T .

El N_2O_5 se descompone térmicamente.



Reacciones troposféricas

Análisis para familias químicas:

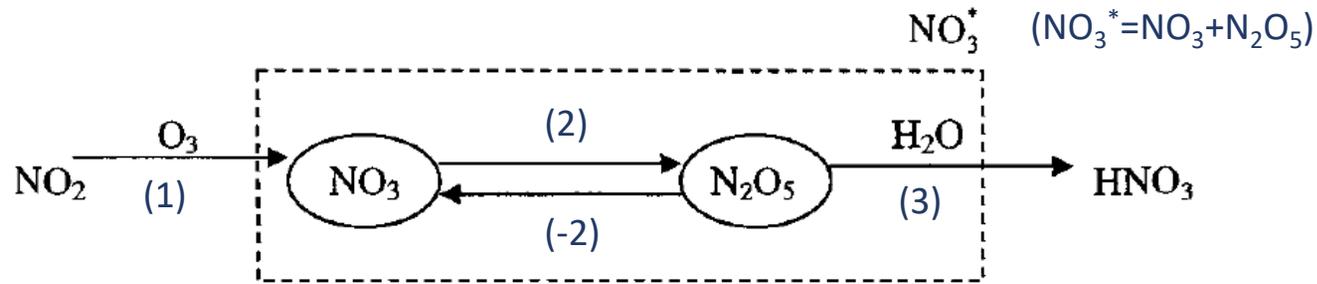


La remoción de la familia A_x ocurre a velocidad $k_3[B]$.

Para un pseudo estado estacionario (considerando que $k_2[B] \gg k_3[B]$ y por tanto existe un pseudo equilibrio que relaciona a A y B: $k_1[A] \cong k_2[B]$) se cumple que:

$$\tau_{Ax} = \tau_B \left(1 + \frac{[A]}{[B]} \right) = \tau_B \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right) \quad \text{Seinfeld, pág. 89-90}$$

Reacciones troposféricas



$$\tau_{NO_3^*} = \tau_{N_2O_5} \left(1 + \frac{[NO_3]}{[N_2O_5]} \right) = \tau_{N_2O_5} \left(1 + \frac{k_{-2}}{k_2} \right) \quad \text{y} \quad \tau_{N_2O_5} = \frac{1}{k_3}$$

Y ya vimos (lámina 42) que:

$$K = \frac{[N_2O_5]}{[\cdot NO_3][\cdot NO_2]}$$

$$\tau_{NO_3^*} = \frac{1}{k_3} \left(1 + \frac{1}{K [\cdot NO_2]} \right)$$