Química Atmosférica

CONTENIDO SINTÉTICO

- 1. Introducción a la química atmosférica.
- a) Las capas de la atmósfera.
- b) Nociones de meteorología.
- c) Radiación solar y procesos fotoquímicos.
- d) La troposfera natural y la contaminada.
- 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.

- 3. Química de la estratósfera.
- a) Principales reacciones.
- b) El agujero de ozono.
- c) Interacciones entre la química troposférica y la estratosférica.
- 4. Métodos de medición.
- a) Muestreo y técnicas analíticas.
- b) Cámaras de esmog.
- c) Mecanismos de reacción.
- 5. Métodos de simulación.
- a) Métodos gaussianos de dispersión de contaminantes.
- b) Modelo de caja EKMA.

-

Química Atmosférica

MODALIDADES DE CONDUCCIÓN DEL PROCESO DE ENSEÑANZA-APRENDIZAJE

Curso teórico-práctico con participación del alumno. Apoyo audiovisual y computacional. Discusión de bibliografía selecta.

MODALIDADES DE EVALUACIÓN

Evaluación Global:

- Se aplicarán dos evaluaciones en clase, consistentes en la resolución escrita de preguntas conceptuales o ejercicios o problemas (50%).
- Evaluación terminal por medio de una exposición de 40 minutos, individual, sobre un tema de interés relacionado con el curso (25%).
- Tareas y aplicación de programas de cómputo (25%).

Evaluación de Recuperación:

El curso podrá acreditarse mediante una evaluación de recuperación que podrá ser global o complementaria a juicio del profesor.

Química Atmosférica

BIBLIOGRAFIA NECESARIA O RECOMENDABLE

- 1. B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts. Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques. Wiley Interscience Pub. 1986.
- 2. J. H. Seinfield. Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution. Wiley Interscience Pub. 1986.
- 3. J. R. Barker (editor). Progress and Problems in Atmospheric Chemistry. Advanced Series in Physical Chemistry, vol. 3. World Scientific. 1995.
- 4. P. Warneck, Chemistry of the Natural Atmosphere. Academic Press: San Diego. 1988.
- 5. United States. Environmental Protection Agency (EPA). https://www.epa.gov/scram

HORARIO DE CONSULTA

Martes y Jueves, de las 14:00 a las 16:00 h (R-105 / R-107)

.

Para pensar...



(3326) ANTES QUE SEA TARDE. Documental completo (Before the flood) en español - YouTube

SEMANA 1 Y 2

Química Atmosférica

1. Introducción a la química atmosférica.

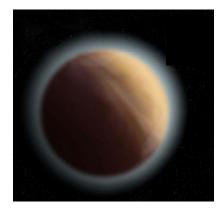
- a) Las capas de la atmósfera.
- b) Nociones de metereología.
- c) Radiación solar y procesos fotoquímicos.
- d) La troposfera natural y la contaminada.

5

Introducción a la química atmosférica

La química atmosférica estudia la química de la atmósfera terrestre. Es un área de investigación multidisciplinaria que incluye: química ambiental, física, meteorología, modelado computacional, oceanografía, geología y vulcanología, entre otras disciplinas.

Atmósfera: Capa de gases y partículas concentradas alrededor de un planeta o astro celeste y mantenida en su lugar por acción de la gravedad.



La masa total de la atmósfera terrestre es aproximadamente de $5.3\times10^{18}\,\mathrm{kg}$, mientras que la de la hidrósfera es de $1.4\times10^{21}\,\mathrm{kg}$ y la de La Tierra $5.98\times10^{24}\,\mathrm{kg}$.

Su borde superior no tiene una altitud bien definida. El material atmosférico disminuye con la altura hasta que gradualmente alcanza el espacio interplanetario.

La atmósfera es una envoltura de gases y partículas que rodea a La Tierra y se mantiene a su alrededor durante su rotación alrededor del eje y su órbita alrededor del Sol.

El área relativamente densa de la atmósfera terrestre es una capa extremadamente delgada comparada con la atmósfera total. La mitad de la masa de la atmósfera terrestre se encuentra a por debajo de los 5.5 km de altura y alrededor del 99% en los 30 km inferiores.

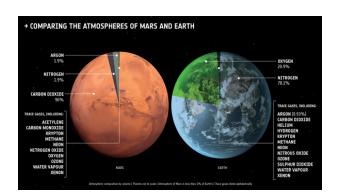


7

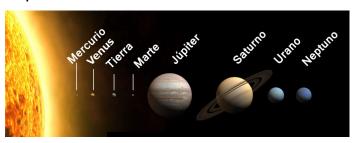
Introducción a la química atmosférica

El estudio de la química atmosférica se remonta al siglo XVIII. El principal problema entonces era identificar los componentes principales de la atmósfera. A finales del siglo XIX y principios del XX, la atención se centró en los gases trazas (componentes minoritarios) que están presentes en menos de 1 ppm.

Las trazas son responsables de diversos fenómenos incluyendo el smog urbano (o niebla tóxica), la lluvia ácida, la merma del ozono estratosférico, el cambio climático.



La composición de la atmósfera terrestre es única en el sistema solar.



Mercurio tiene la atmósfera más ligera (10^{-15} atm) debido a su débil fuerza de gravedad. Sus componentes principales son: 42% de O_2 , 29% de O_2 , 29% de O_2 0 de $O_$

Venus y Marte tienen atmósferas compuestas principalmente por CO₂.

Júpiter, Saturno, Urano y Neptuno tienen atmósferas compuestas principalmente por CH₄.

Estos compuestos son minoritarios en la atmósfera terrestre, en la que el N₂ representa ~78% y el O₂ ~21%.

9

Introducción a la química atmosférica

Sin embargo, la composición de la atmósfera terrestre no ha sido siempre la misma.

Etapa prebiótica

Antes de la vida:

- -Condensación del vapor de agua: formación de los océanos y disolución de gases en ellos (CO₂, HCl y SO₂).
- -Principal gas de la atmósfera de acuerdo a la composición de la misma: Nitrógeno (N_2) . -No había oxígeno (O_2) .

Etapa microbiológica

Aparición de las primeras bacterias anaeróbicas y fotosintéticas (de azufre y cianobacterias):

- -Comenzó la producción de O₂ en el océano.
- -El O_2 producido oxidó sustancias del océano y de la corteza terrestre. Prueba de ello es la deposición de las formaciones de hierro en bandas o capas: $Fe^{+3} + O_2 \rightarrow Fe_2O_3$
- -Una vez oxidadas estas sustancias, empezó la acumulación de ${\rm O_2}$ en la atmósfera.

Etapa biológica

Aparición de organismos eucariotas con fotosíntesis más eficiente:

- -Aumento de O₂ en la atmósfera hasta la concentración actual.
- -Formación de la capa de ${\rm O_3}$ (protección de la radiación ultravioleta del Sol), permitiendo la colonización, de las tierras emergidas por los seres vivos,.

Etapa prebiótica

La atmósfera temprana de La Tierra estuvo probablemente dominada por N_2 y CO_2 con concentraciones quizás 600 veces mayores que las actuales y trazas de H_2 , CO, H_2O , O_2 y gases de S.

El oxígeno molecular se habría incrementado rápidamente con la altitud (sobre \sim 20 km) por al incremento de la radiación solar y la foto-disociación del $\rm CO_2$:

 $CO_2 + h\nu \rightarrow CO + O$ donde $h\nu$ representa la energía de un fotón de frecuencia ν Seguida de:

 $2O + M \rightarrow O_2 + M$ donde M representa una molécula inerte que puede absorber parte de la energía de la reacción

Aún así, la concentración de O_2 sobre la superficie debe haber sido mucho menor que la actual debido, en parte, a su reacción con H_2 .

11

Introducción a la química atmosférica

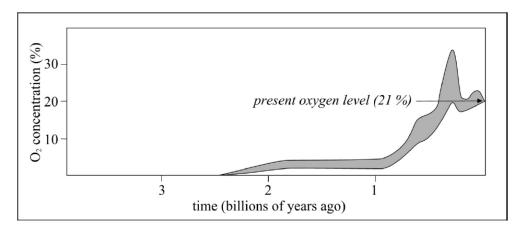


Figure 1.3: The probable variation of oxygen level in the atmosphere during the history of the Earth

Ozono: $2O_2 \xrightarrow{h\nu} O_3 + O$ $O + O_2 \rightarrow O_3$

Etapa prebiótica

Dos compuestos clave en la formación de la vida son probablemente el formaldehido (HCHO) y el cianuro de hidrógeno (HCN), que son necesarios para la síntesis de azúcares y amino ácidos.

EL formaldehido pudo formarse por reacciones fotoquímicas de N_2 , H_2O , CO_2 , H_2 y CO. La eliminación del formaldehido atmosférico por las precipitaciones pudo ser una fuente de carbono orgánico en los océanos.

La formación de HCN a partir de N_2 y CO_2 es más difícil ya que implica la ruptura del triple enlace en el N_2 y el doble enlace en el CO. Esto puede ocurrir por descargas eléctricas, pero N y C tienden a combinarse más con el O atómico que entre sí, a menos que [C]/[O]>1. Es por ello que existen teorías que plantean la introducción de precursores biológicos en nuestro planeta por cometas y el origen de la vida en respiraderos hidrotermales oceánicos.

13

Introducción a la química atmosférica

Ejercicio:

Un ciclo catalítico que pudo haber contribuido a la formación de H₂ a partir de H en la atmósfera terrestre temprana es:

$$H^{\bullet} + CO + M \xrightarrow{k_1} HCO^{\bullet} + M \quad (i)$$

$$H^{\bullet} + HCO^{\bullet} \xrightarrow{k_2} H_2 + CO \quad (ii)$$

$$2H \longrightarrow H_2$$

Si este ciclo ocurre en estado estacionario con:

[CO] = 1.0×10^{12} molécula cm⁻³

 $[M] = 2.5 \times 10^{19} \text{ molécula cm}^{-3}$

 $k_1 = 1.0 \times 10^{-34} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1} \text{ molecule}^{-2}$

 $K_2 = 3.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$

¿Cuál sería la concentración del radical HCO?

Solución:

Las velocidades de las reacciones (i) y (ii) serían:

$$H+CO+M \xrightarrow{k_1} HCO+M$$
 (i) $H+HCO \xrightarrow{k_2} H_2+CO$ (ii) $k_1[H][CO][M]$ $k_2[H][HCO]$

Y en el estado estacionario, la velocidad de formación de HCO tiene que ser a su velocidad de destrucción, o sea:

 $k_1[H][CO][M] = k_2[H][HCO]$

Despejamos [HCO]:

$$[HCO] = \frac{k_1}{k_2} [CO][M]$$

Y sustituimos los valores:

[HCO] =
$$\frac{1 \times 10^{-34}}{3 \times 10^{-10}} \left[1 \times 10^{12} \right] \left[2.5 \times 10^{19} \right]$$

= 8.3×10^6 molecule cm⁻³

15

Introducción a la química atmosférica

Etapas bióticas

La actividad biológica en La Tierra llevó al incremento rápido de O_2 atmosférico a través de la fotosíntesis. En este proceso la energía de la luz se usa para convertir H_2O y CO_2 en O_2 y compuestos orgánicos llamados carbohidratos que se almacenan en las plantas:

$$6\mathrm{H}_2\mathrm{O}_{(l)} + 6\mathrm{CO}_{2(g)} \xrightarrow{\quad h\nu \quad} 6\mathrm{O}_{2(g)} + \mathrm{C}_6\mathrm{H}_{12}\mathrm{O}_{6(s)}$$
 glucosa

Ejercicio: ¿Cómo cambian los números de oxidación de O y C en esta reacción?

Respuesta: O: de -2 a 0 el O se oxida C: de +4 a 0 el C se reduce

Etapas bióticas

$$6H_2O_{(l)} + 6CO_{2(g)} \xrightarrow{h\nu} 6O_{2(g)} + C_6H_{12}O_{6(s)}$$

Por cada molécula de O_2 producida en la fotosíntesis, un átomo de C se incorpora al compuesto orgánico. La mayor parte de esos C se oxidan en la respiración o en la descomposición de la materia orgánica. Sin embargo una pequeña parte del carbono molecular escapa a la oxidación al quedar enterrado o fosilizado. La mayor parte del C no-oxidado de La Tierra se encuentra contenido en esquistos bituminosos y una proporción menor en combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural)

Los esquistos bituminosos (Shales) son rocas sedimentarias de grano fino que contienen kerógeno (una mezcla sólida de compuestos químicos orgánicos) de la cual se producen hidrocarburos líquidos.



Reservorio de C (en Gigaton, 1015 g)

Biosphere:		
Marine	2-5	5
Terrestrial (land, plant	ts) 600)
Atmosphere (as CO ₂)	750)
Ocean (as dissolved CO	2) 38,000)
Fossil fuels	8,000)
Shales	8,000,000)
Carbonate rocks 6	5,000,000)

17

Introducción a la química atmosférica

Etapas bióticas

La quema de combustibles fósiles deshace el trabajo de la fotosíntesis oxidando lo que ella reduce: el carbono. Al ritmo actual, los humanos quemamos en 1 año lo que la fotosíntesis demoró 1000 años en producir.



Etapas bióticas

De todo el oxígeno producido por las plantas en la historia de La Tierra (menos el consumido en la respiración y la descomposición de la materia orgánica) solo el 10% se almacena hoy en la atmósfera.

La mayor parte ha pasado a formar óxidos como el Fe_2O_3 y carbonatos como $CaCO_3$ y $CaMg(CO_3)_2$, conocido como dolomía, que forman parte de la corteza terrestre.

La formación biológica de carbonatos consume grandes cantidades del CO₂ que se libera a través de la actividad volcánica.

Los carbonatos se forman por reacciones de intercambio iónico que ocurren en ciertos organismos marinos. Los más importantes son llamados foraminíferos.



1

Introducción a la química atmosférica

Etapas bióticas

El CO₂ disuelto forma una solución diluida de ácido carbónico (H₂CO₃):

$$H_2O + CO_2 \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

Se supone que sigue una secuencia de reacciones que resultan en:

$$2HCO_3^- + Ca^{2+} \rightleftharpoons CaCO_3 + H_2CO_3$$

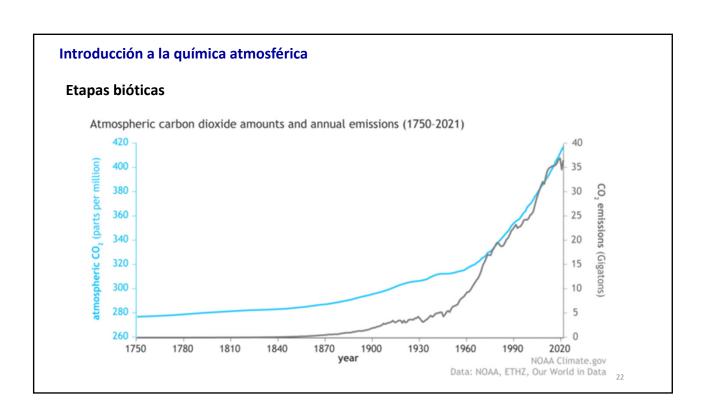
El CaCO₃ entra en las conchas de los animales que luego caen al suelo marino y eventualmente se comprimen para formar la piedra caliza de la corteza terrestre. Los protones que se liberan reaccionan con óxidos metálicos de la corteza terrestre de los que toman un átomo de O para formar agua. El O de los óxidos se repone del atmosférico, de modo que el O se toma de la atmósfera en la formación de carbonatos y regresa a ella cuando estos se disuelven. Se ha propuesto que los foraminíferos, debido a su papel en el proceso de formación de carbonatos, regulan la cantidad de oxígeno presente en la atmósfera, el cual se ha mantenido constante por millones de años.

Etapas bióticas

La amplia distribución de depósitos de caliza marina sugiere que las reacciones de intercambio iónico en los océanos ha jugado un papel crucial en la remoción de CO_2 de la atmósfera terrestre. El alto porcentaje de CO_2 en la atmósfera de Marte puede deberse, al menos en parte, a la ausencia de agua en su superficie. Por el contrario, en el caso de Venus esto puede deberse a las altas temperaturas del planeta. A estas temperaturas debe existir un estado de equilibrio entre la cantidad de CO_2 en la atmósfera y los depósitos de carbonatos en las rocas:

$$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

La concentración de CO_2 en la atmósfera terrestre se ha incrementado desde comienzos del siglo XX, lo que sugiere que su velocidad de remoción no es suficiente para compensar su producción en la quema de combustibles fósiles. Se estima que cerca de la mitad de este CO_2 va a parar a océanos y bosques.



Etapas bióticas

A través del intercambio iónico una pequeña fracción del N_2 atmosférico pasa a formar parte de la corteza terrestre. Sin embargo, debido a que este gas es químicamente poco reactivo y poco soluble en agua, la mayor parte del N_2 liberado en emisiones volcánicas permanece en la atmósfera. Esto ha hecho que se convierta en el componente gaseoso dominante en la atmósfera terrestre.

El S y sus compuestos H_2S y SO_2 , que también son liberados en emisiones volcánicas, se oxidan rápidamente formando SO_3 que a su vez se disuelve en la lluvia produciendo H_2SO_4 . Los iones sulfato se combinan con metales del suelo para dar los sulfatos presentes en la corteza terrestre. El SO_2 pude reaccionar también con el NH_3 en presencia de agua y un oxidante para producir $(NH_4)_2SO_4$.

23

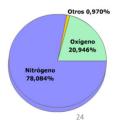
Introducción a la química atmosférica

La composición de la atmósfera terrestre y la química asociada a ella son importantes por muchas razones, pero probablemente la más importante es debido a la interacción entre la atmósfera y los organismos vivos.

Composición del aire atmosférico, en % volumen, según NASA							
Componentes mayoritarios		Componentes minoritarios (ppm)					
Nitrógeno, N ₂	78.08 %	CO ₂	400 ppmv	Kriptón, Kr	1.14 ppmv		
Oxígeno, O ₂	20.95 %	Neón, Ne	18.2 ppmv	NO	0.31 ppmv		
Argón, Ar	0.93 %	Hidrógeno, H ₂	5.5 ppmv	Xenón, Xe	0.08 ppmv		
		Helio, He	5.24 ppmv	CO	0.05 ppmv		
		Metano, CH ₄	1.72 ppmv	Ozono, O3	0.03-0.02 ppmv (varía)		

Las concentraciones de ${\rm CO_2}$ y ${\rm CH_4}$ varían con la estación meteorológica, y con el lugar geográfico. La masa molar media del aire es 28,97 g/mol.

La concentración de ${\rm H_2O}$ es muy variable, aunque suele ser de 1% aproximadamente.



La composición de la atmósfera terrestre cambia a causa de procesos naturales como emisiones volcánicas, descargas eléctricas y bombardeo de partículas solares (biogénicas). También debido a la actividad humana (antropogénicas). Algunos de los cambios son dañinos para la salud humana, cultivos y ecosistemas. Algunos ejemplos relacionados con la química atmosférica son: Iluvia ácida, destrucción de la capa de ozono, esmog, gases de efecto invernadero y calentamiento global.



25

Introducción a la química atmosférica

Ejercicios:

1. La fotólisis del agua puede involucrar la siguiente serie de reacciones:

$$H_2O \xrightarrow{h\nu} OH + H$$

$$2 \cdot OH \rightarrow O + H_2O$$

$$O + \cdot OH \rightarrow O_2 + H$$

$$2O + M \rightarrow O_2 + M$$

- a) Diga cuál será la reacción neta.
- b) ¿Cuántas moléculas de agua se necesitan para producir una molécula de O₂?

Ejercicios:

2. La combinación de las fotólisis de CO₂ y H₂O producen:

$$H_2O \xrightarrow{h\nu} \cdot OH + H'$$
 $CO_2 \xrightarrow{h\nu} \cdot CO + O$
 $CO + \cdot OH \rightarrow CO_2 + H'$
 $2 \cdot OH \rightarrow O + H_2O$
 $2O + M \rightarrow O_2 + M$

- a) Diga cuál será la reacción neta balanceada.
- b) ¿Esto cambia la conclusión del ejercicio 1?

27

Introducción a la química atmosférica

Ejercicios:

3. Se ha sugerido que el hidrógeno en la atmósfera terrestre primitiva condujo a la producción de metano a través de la siguiente reacción:

$$CO_{2(g)} + 4H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_{4(g)} + 2H_2O_{(g)}$$

- a) Las constantes de equilibrio correspondientes a 300 y 400 K son 5.2×10^{10} y 2.7×10^{12} bar⁻², respectivamente. Si las presiones parciales de H_2O , CO_2 y H_2 se toman como 3×10^{-2} , 3×10^{-4} , 5×10^{-5} bar, respectivamente, ¿cuáles serán las presiones de equilibrio de CH_4 a 300 y 400 K?
- b) ¿Cuánto calor se obtiene por mol de CH_4 producido a 25°C y 1 atm? Los calores de formación de $CO_2(g)$, $H_2(g)$, $CH_4(g)$ en estas condiciones de temperatura y presión son -393.5, 0 y -241.8 kJ mol⁻¹, respectivamente.

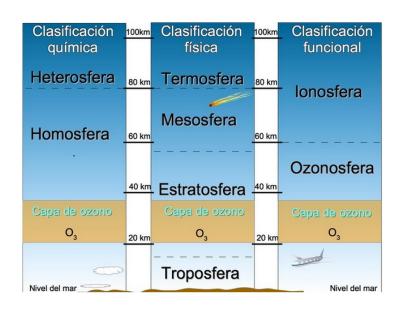
SEMANA 1 Y 2

Química Atmosférica

- 1. Introducción a la química atmosférica.
 - a) Las capas de la atmósfera.
 - b) Nociones de metereología.
- c) Radiación solar y procesos fotoquímicos.
- d) La troposfera natural y la contaminada.

29

Capas de la atmósfera terrestre



Clasificación Química:

Se basa en su composición química

Clasificación Física:

Se basa en los patrones de temperatura

Clasificación Funcional:

Se basa en la función que cumplen las capas

Clasificación química

Homósfera: Empieza en la superficie y llega hasta ~80 km. La composición de gases se mantiene más o menos homogénea (del griego *homo*, igual). El nitrógeno (N_2) , se encuentra en mayor proporción con 78 %, seguido de oxígeno (O_2) con 21 %; el resto está representado por gases nobles (Ar, Ne, He), dióxido de carbono (CO_2) , hidrógeno (H_2) , ozono (O_3) , y vapor de agua (H_2O) . (Detalles en la lámina 25).

Heterósfera: Por arriba de los 80 km, donde los gases se empiezan a separar en diferentes estratos. El N_2 y el O_2 que son más pesados se encuentran más abajo mientras los gases más livianos, como el hidrógeno atómico, se concentran en el exterior.

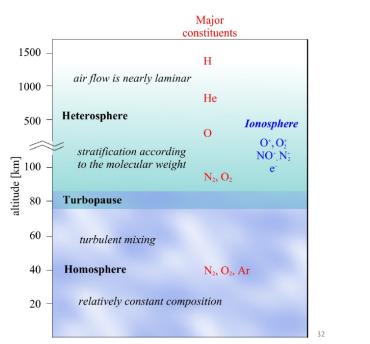
Gas Fredominante	Aitituu
Capa de Nitrógeno molecular (N2)	Entre 100 y 200 Km.
Capa de Oxígeno atómico (O)	Entre 200 y 1000 Km.
Capa de Helio (He)	Entre 1000 y 35000 Km.
Capa de Hidrógeno atómico (H)	A partir de 3500 Km.

31

Capas de la atmósfera terrestre

Clasificación química

A partir de los 60 km y hasta alrededor de los 200 km se encuentran además radicales libres, iones y electrones libres (ionósfera, clasificación funcional).



Clasificación funcional

Ozonósfera: Va de los 15 a los 50 km sobre la superficie, incluye la capa de ozono que tiene como función filtrar los rayos ultravioleta.

El ozono es una molécula compuesta por tres oxígenos O_3 . Es tóxico para la vida en la superficie terrestre. Sin embargo, sin la capa de ozono en la parte alta de la atmósfera, toda la radiación UV llegaría a la Tierra, causando quemaduras y daños a los seres vivos.

Ionósfera: Cumple la función de blindar la Tierra contra las radiaciones dañinas provenientes del espacio exterior. Se extiende de los 60 km a los 400 km.

El nombre de ionosfera se refiere a la ionización de las moléculas y átomos que ocurre en esta capa. La ionización se produce cuando un átomo gana o pierde electrones, a causa de los rayos UV, rayos X y rayos gamma.

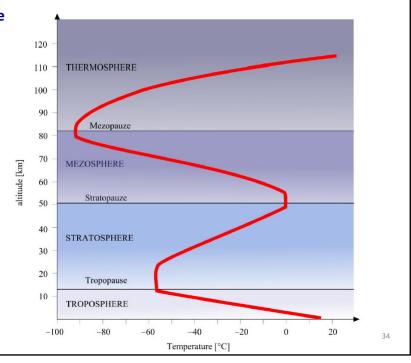
En la ionosfera se transmiten las señales de comunicación y se producen las auroras boreales.

33

Capas de la atmósfera terrestre

Clasificación física

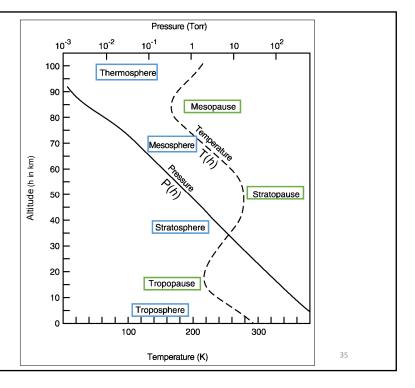
Esta clasificación se basa en los cambios en la tendencia de la temperatura con respecto a la altitud. Cada una de las capas tiene características únicas.

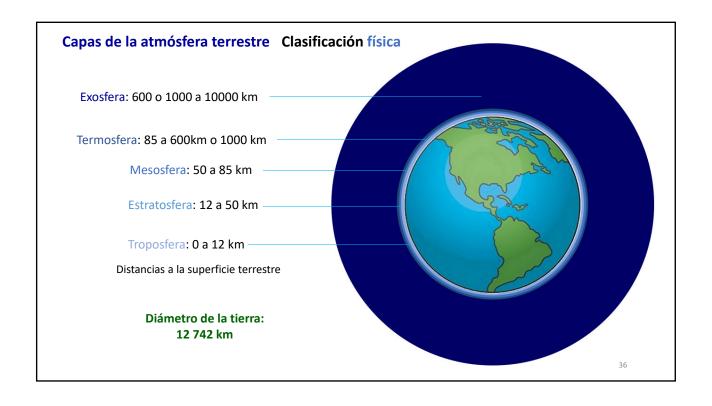


Clasificación física

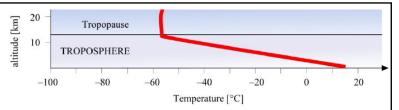
A diferencia de la temperatura, la presión disminuye sistemáticamente con la altura en todas las capas.

1 atmósfera = 760 Torr

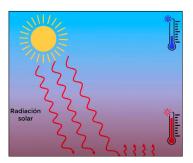




Clasificación física: TROPÓSFERA



Contiene ~80% de la masa total de la atmósfera y prácticamente la totalidad del vapor de agua y las partículas. Casi todos los fenómenos climáticos y la formación de nubes ocurren en esta capa.



La fuente de calor de la tropósfera es la superficie terrestre que se calienta al absorber la radiación solar y luego irradia calor.

La mayor temperatura del aire cerca de la superficie genera turbulencias verticales que mueven el vapor de agua y otras trazas hacia mayores alturas.

Gradiente vertical de la temperatura:

$$\nabla_h T(h) = \frac{\partial T(h)}{\partial h} \approx -6.5 \text{ °C km}^{-1}$$

Capas de la atmósfera terrestre





Clasificación física: TROPÓSFERA

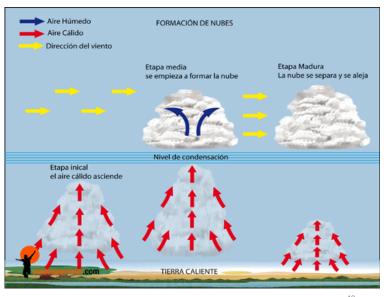
El aire se encuentra en constante circulación debido a las variaciones de temperatura en las diferentes superficies de la tierra.

Cuando el aire caliente sube (baja densidad), provoca una fuerte circulación vertical por lo que las especies emitidas de la superficie de la tierra pueden ascender a la tropopausa (la región que separa la troposfera de la estratosfera) en unos pocos días o menos, dependiendo de las condiciones meteorológicas.



Las precipitaciones proporcionan un importante mecanismo para la eliminación de contaminantes de la atmósfera (*precipitation* scavenging).

Clasificación física: TROPÓSFERA



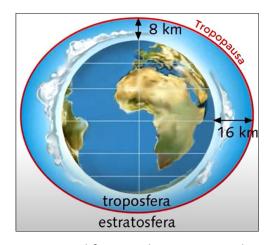
Clasificación física: TROPOPAUSA

altitude [km]

20

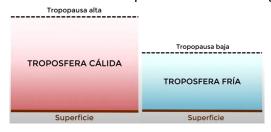
10

Tropopause



Su altitud depende de la temperatura de la superficie y por lo tanto de las estaciones del año y los fenómenos climáticos presentes en cada región.

Temperature [°C]



Gradiente vertical de la temperatura:

Existe una diferencia brusca entre el gradiente de la tropósfera y el gradiente de la tropopausa

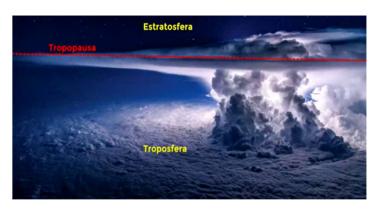
 $-2 \, ^{\circ}\text{C km}^{-1} \leq \nabla_h T(h) < 0$

41

20

Capas de la atmósfera terrestre

Clasificación física: TROPOPAUSA



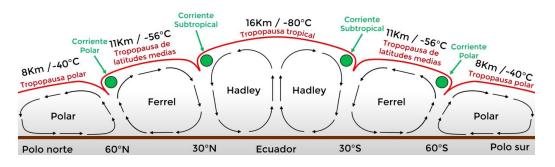
La diferencia en el gradiente vertical de temperatura entre la troposfera y estratosfera hace que la tropopausa actúe como un límite vertical para la circulación atmosférica

La tropopausa atrapa el vapor de agua, los aerosoles y la gran mayoría de los fenómenos meteorológicos asociados a la troposfera.

Capas de la atmósfera terrestre Clasificación física: TROPOPAUSA

Debido a las diferencias significativas de temperatura en la troposfera la distribución de la circulación atmosférica hace que la Tropopausa sufra rupturas en ciertas zonas, conocidas como Tropopausa Tropical (células de Hadley), Tropopausa de latitudes medias (células de Ferrel) y Tropopausa Polar (células Polares).

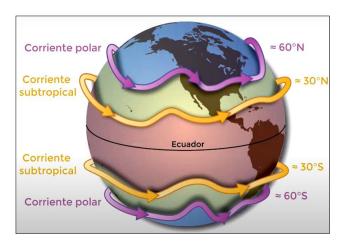
Estas rupturas contribuyen a la formación de corrientes en chorro (Jetstreams)



43

Capas de la atmósfera terrestre Clasificación física: TROPOPAUSA

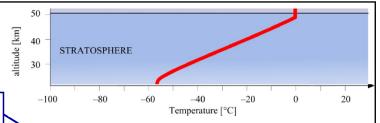
Corrientes en chorro (Jetstreams)



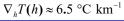
Fuertes y estrechas corrientes de aire concentradas a lo largo de un eje casi horizontal, caracterizadas por una fuerte cizalladura vertical y horizontal del viento.

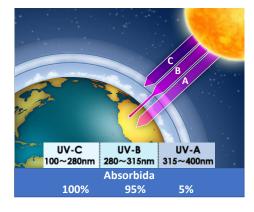
Es muy importante que las aeronaves consideren estas corrientes en chorro ya que afectan de manera importante la navegación aérea.

Clasificación física: ESTRATÓSFERA



Gradiente vertical de la temperatura:





Esto se debe al ozono, que absorbe radiaciones con λ < 290nm.

La capa de ozono se localiza en los 2/3 superiores de la estratósfera y es esencial para la vida en la tierra. Gracias a ella la luz del Sol que llega a la tropósfera (radiación actínica) tiene λ >290nm, lo que limita la fotoquímica troposférica. Solo las moléculas que absorben a λ >290nm pueden fotodisociarse en la tropósfera.

4

Capas de la atmósfera terrestre

Clasificación física: ESTRATÓSFERA

El ozono absorbe fuertemente la radiación solar entre los 200nm y los 310nm (Rayos UV) y absorbe débilmente las radiaciones más cercanas al visible.

La disociación a estados electrónicamente excitados O_2 ($^1\Delta_g$) y $O(^1D)$ requiere luz energéticamente equivalente a 310 nm.

energéticamente equivalente a 310 nm.

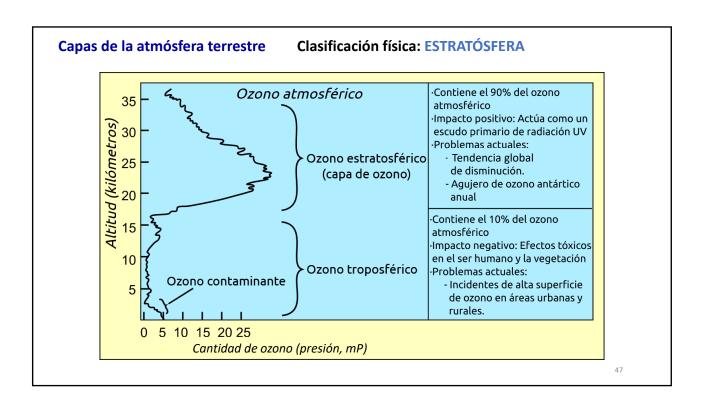
Por lo tanto, el exceso de energía disponible después de la absorción de luz se libera como calor; también se libera energía de la reacción O + O₂.

Ambos dan lugar al aumento de temperatura en la estratosfera.

Ciclo de Chapman (1930)

$$\begin{array}{c} O_2 \xrightarrow[\lambda < 242nm]{hv} 2O \\ O+O_2 \to O_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{formación} \\ O+O_3 \to 2O_2 \\ O_3 \xrightarrow[\lambda \leq 336nm]{hv} O\binom{1}{D} + O_2 \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{destrucción} \end{array}$$

Lo veremos en detalle cuando estudiemos la química de la estratósfera



Capas de la atmósfera terrestre Clasificación física: ESTRATÓSFERA

Contiene \sim 19% de la masa total de la atmósfera y solo pequeñas cantidades de vapor de agua. Las partículas que llegan a la estratósfera desde la tropósfera permanecen allí largo tiempo.



PSC: Polar Stratospheric Clouds.

Las nubes estratosféricas polares (PSC por sus siglas en inglés), también llamadas nubes nacaradas o madreperla, están compuestas por diminutos cristales de hielo (formados a partir de ácido nítrico o de agua); se forman entre los 15 y 30 km de altura a temperaturas de aproximadamente -83 °C.

Se pueden observar en la Antártida durante el invierno austral.

Capas de la atmósfera terrestre Clasificación física: ESTRATÓSFERA



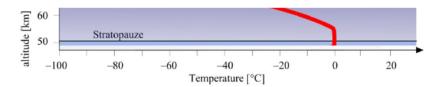
En la estratósfera, se produce una baja circulación vertical relativa y no se presentan precipitaciones en esta región.

Debido a estas condiciones, se ha observado que al realizar inyecciones masivas de partículas, como ocurre en erupciones volcánicas como la del Pinatubo, a menudo se forman capas de partículas que perduran durante largos períodos de tiempo.

40

Capas de la atmósfera terrestre

Clasificación física: ESTRATOPAUSA

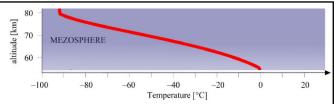


La estratopausa es la capa de transición situada entre la estratósfera y la mesósfera, donde está el punto de inflexión de la temperatura, la cual se mantiene en torno a 0°C. $(\nabla_h T(h) \approx 0 \text{ °C km}^{-1})$

La mayor parte del ozono de la atmósfera se sitúa en torno a 22 kilómetros por encima de la superficie de la Tierra, en la región próxima a la estratopausa, en la parte superior de la estratosfera.

Los movimientos del aire en esta región son casi en su totalidad horizontales, siguiendo a los vientos de la estratosfera.

Clasificación física: MESÓSFERA



En la mesósfera la temperatura se reduce con la altitud hasta valores cercanos de -90°C. Esta tendencia de se debe a la disminución en la concentración de O_3 con altitud.

Gradiente vertical de la temperatura:

 $\nabla_h T(h) \approx -2.75 \, ^{\circ}\text{C km}^{-1}$



Es la capa más fría de la atmósfera (-100°C).

No es suficiente para que ocurran fenómenos de convección, por lo que es una capa estable.

Aquí se desintegran los meteoritos provocando las lluvias de estrellas o estrellas fugaces.

51

Capas de la atmósfera terrestre Clasificación física: MESÓSFERA

Contiene solo ~0,1 % de la masa total del aire. Sin embargo es más densa que la siguiente (termósfera). Esa es la razón por la que ahí arden los meteoritos como resultado de la fricción con las moléculas presentes.

Se estima que cada día caen aproximadamente 40 toneladas de meteoritos hacia la tierra, pero la mesósfera es capaz de quemarlos antes de que lleguen y causen daño en su superficie.

Debido a que la mesósfera se encuentra por encima de la altitud máxima de globos y aviones, pero demasiado baja para los satélites artificiales, solo puede estudiarse con cohetes sonda durante tiempo limitado.

Por esta razón, es la zona peor entendida de la atmósfera y entre los científicos se le ha dado el apodo humorístico de *ignorósfera*.

Capas de la atmósfera terrestre Clasificación física: MESÓSFERA

En esta capa se forman las nubes mesosféricas polares o nubes noctilucentes, de colores azulados y/o violáceos. Aunque en esta altitud la humedad es muy baja se supone que el escasísimo vapor de agua se adhiere a partículas higroscópicas formando los pequeños cristales de hielo que, agrupados, dan origen a estas nubes.



En estas nubes mesosféricas se calcula que el aire es unas 100.000 veces más seco que el del desierto del Sahara

Las partículas secas pueden ser de contaminación, hollín, polvo cósmico, restos de meteoritos o incluso proceder de erupciones volcánicas

53

Capas de la atmósfera terrestre Clasificación física: MESÓSFERA

Este fenómeno solo se produce en torno al equinoccio de verano de ambos hemisferios. En el norte a finales de mayo, junio y julio, y en el sur de finales de noviembre, diciembre a enero.

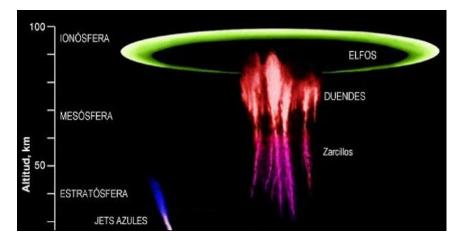


Solo se pueden ver después de la puesta del sol porque al estar tan arriba, todavía reciben rayos de sol.

Aunque en la Tierra hay una oscuridad total, a 80-85 kilómetros de altura los rayos del sol todavía llegan.

Capas de la atmósfera terrestre Clasificación física: MESÓSFERA

Las descargas eléctricas que ocurren a partir de la mesósfera son difíciles de observar debido a que ocurren a grandes alturas y duran pocos milisegundos. Por su carácter misterioso se les puso nombres curiosos.



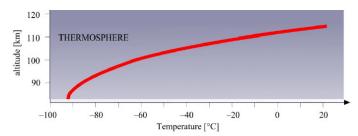
Los elfos tienen forma de un anillo de luz verde similar a un disco aplastado.

Los duendes son flashes luminosos de color rojo, de forma similar a una medusa y los chorros (jets) azules son conos de luz azulada.

55

Capas de la atmósfera terrestre

Clasificación física: TERMÓSFERA



La temperatura aumenta con la altura debido a la absorción de energía solar por los gases que la conforman. T es altamente dependiente de la actividad solar (se estima que su temperatura es 200°C más baja en la noche que en el día) y puede alcanzar valores mayores a 1500°C.

Sin embargo, este valor no es comparable con los de las capas inferiores debido a que la densidad del aire es extremadamente baja en esta capa (tanto que las ondas sonoras no pueden viajar). Se estima que el 99.99% de la masa de la atmósfera terrestre está por debajo de la termosfera.

Clasificación física: TERMÓSFERA

En base a la clasificación química, la termósfera es parte de la heterósfera ya que sus componentes se estratifican según sus masas. El oxígeno atómico (O), el nitrógeno atómico (N) y el helio (He) son sus componentes principales. Allí las partículas de gas chocan con muy baja frecuencia.

La termósfera ayuda a proteger y regular la temperatura de la Tierra al absorber gran parte de la radiación UV y los rayos X emitidos por el Sol. Cuando el Sol está más activo, la termosfera se calienta y aumenta de tamaño, incrementando su poder protector.

Dentro de la Termósfera se encuentra la Ionósfera, en donde ocurre la ionización de moléculas por la radiación solar de alta energía. En la Ionosfera se presentan las auroras (boreales o australes) y se reflejan las ondas de radio, permitiendo la comunicación entre los distintos lugares del globo terrestre.

57

Capas de la atmósfera terrestre

Clasificación física: TERMÓSFERA

Las auroras polares son un fenómeno en forma de luminiscencia que se presenta en el cielo nocturno, generalmente en zonas polares, aunque puede aparecer en otras zonas del mundo durante breves períodos. En el hemisferio sur es conocida como aurora austral y en el hemisferio norte como aurora boreal (de Aurora, la diosa romana del amanecer, la palabra latina Auster, que significa sur, y la palabra griega Bóreas, que significa norte).



Aurora boreal en Alaska.



Aurora austral en Nueva Zelanda.

Clasificación física: TERMÓSFERA

Cuando ocurre una erupción solar se liberan partículas cargadas eléctricamente que penetran en el campo magnético de la Tierra y colisionan con los átomos de la termósfera. Esta colisión produce los fotones que forman la aurora.

En función de los elementos que participen en la colisión, las auroras tienen diferentes tonos: el oxígeno produce auroras rojas y verdes, mientras que el hidrógeno produce auroras rosas y púrpuras.

Se producen en las regiones polares porque las partículas desprendidas por el Sol son atraídas por los campos magnéticos de los polos.



59

Capas de la atmósfera terrestre

Clasificación física: EXÓSFERA

La exósfera es la capa de la atmósfera de un planeta o satélite en la que los gases poco a poco se dispersan hasta que la composición es similar a la del espacio exterior. Es la capa menos densa y su ubicación varía en cada astro: en el caso de la Tierra comienza a los 550 kilómetros del suelo y en el de la Luna se encuentra a nivel del suelo. Su altitud mayor se considera ≈ 10,000 km.

Es la zona de tránsito entre la atmósfera terrestre y el espacio interplanetario. Está compuesta principalmente por hidrógeno, helio y polvo cósmico.

Es el único lugar de la atmósfera de la Tierra donde los gases pueden escapar porque la fuerza de gravedad no es suficiente para retenerlos. Los gases que así se difunden en el vacío representan una pequeñísima parte de la atmósfera terrestre.

Clasificación física: EXÓSFERA

En la Exosfera se encuentran los satélites terrestres a una altitud de ≈2,000 km.



6

Introducción a la química atmosférica

Ejercicios:

- 4. Proponga un conjunto de ecuaciones que permitan estimar la temperatura en función de la altura para la:
 - a) Tropósfera
 - b) Estratósfera
 - c) Mesósfera
- 5. Estime la temperatura a la cuál se encuentran:
 - a) Los duendes atmosféricos / mesosféricos.
 - b) Un vuelo en altura crucero de 36000 ft.