Química Atmosférica

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.

1

Nociones de metereología

La meteorología es la ciencia que estudia los fenómenos físicos que ocurren en la atmósfera baja. Ayuda a:

- Comprender el funcionamiento de la atmósfera.
- Estudiar la estructura y composición de la atmósfera.
- Entender los fenómenos que tienen lugar en ella, más concretamente en las capas inferiores de la atmósfera.
- Estudiar la evolución de la atmósfera de manera continua.
- Predecir los diferentes fenómenos atmosféricos que se pueden llegar producir para cortos plazos de tiempo: mayormente pronósticos para períodos entre 24 y 48 horas.

Aporta datos como:
- Temperatura del aire.
- Velocidad y dirección del viento.
- Altura de las nubes.
- Cantidad de lluvia.

Fenómenos Meteorológicos:
- Acuosos-Hidrometeoros
- Sólidos-Litometeoros
- Luminosos-Fotometeoros
- Eléctricos-Electrometeoros.

2

Nociones de metereología

Instrumentos de medición meteorológica

- **Anemómetro**: velocidad y dirección del viento.
- **Barómetro de mercurio**: presión atmosférica.
- **Heliógrafo**: duración del brillo solar.
- **Pluviómetro**: cantidad de lluvia que cae en la superficie.
- **Satélite meteorológico**: recepción y transmisión de información en tiempo real.

Barómetro

Pluviómetro

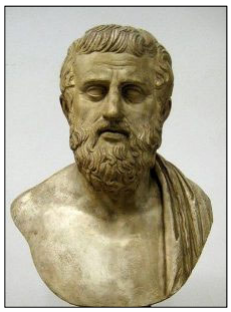
Anemómetro

Heliógrafo

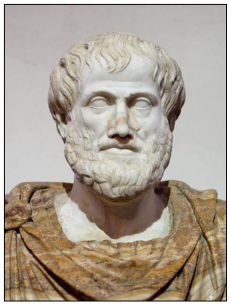
Satélite Meteorológico

Nociones de metereología

- **Meteorología:** Ciencia que estudia los meteoros.
- μετέωρο (lo que está arriba, en el cielo).



Diógenes de Apolonia
450 a.C. – 399 a. C.
Filósofo griego.
Autor de un tratado de la naturaleza: Meteorología y antropología.



Aristóteles
384 a.C. – 322 a. C.
Filósofo griego.
Autor de un tratado de Meteorología: Los meteorológicos.
Vigencia de 2,000 años.

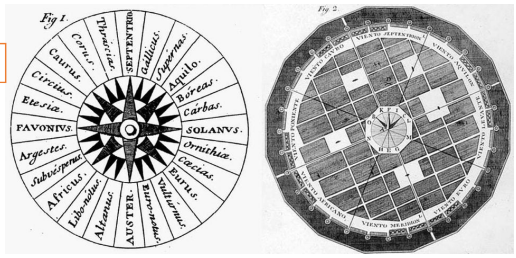
4

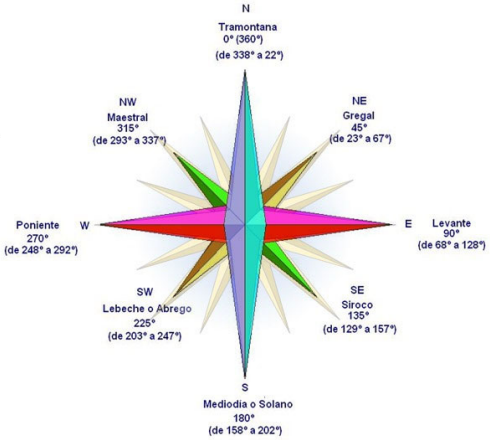
Nociones de metereología

Aristóteles
384 a.C. – 322 a. C.
Explico que los cometas eran fenómenos atmosféricos.
“Esta claro, a la vez, que no existe lugar ni vacío ni tiempo fuera del primer cielo.”

Vitruvio
Siglo I a. C.
Arquitecto romano.
Creó la rosa de los vientos, con 24 rumbos.
Para el diseño de una ciudad romana, no se puede realizar grandes avenidas donde el viento sopla con mayor persistencia.

Rosa de los vientos





5

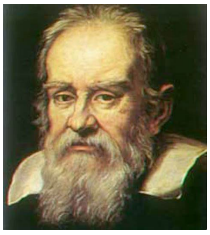
Nociones de metereología

Galileo Galilei (1564-1642) no entendió por qué el agua que se encontraba por debajo de 10.33 m no se podía extraer. Sabía que de alguna manera se relacionaba con la existencia del aire.

Su discípulo **Evangelista Torricelli** (1608-1643). Creo el barómetro de mercurio.
Un tubo de mercurio lo invertía e introducía en una cubeta observando que el nivel del mercurio en el tubo bajaba 760 mm.

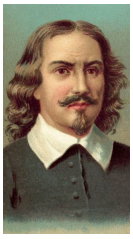
Entendió que el aire se encuentra constantemente ejerciendo una presión.
“Vivimos en el fondo de un océano de aire”

En el siglo XVII (1650), **Otto von Guericke** crea la bomba del vacío. Extraer agua de pozos.



Galileo Galilei
1564-1642

Torricelli
1608-1643



Otto von Guericke
1602-1686

6

Nociones de metereología

Experimento de Torricelli

El tubo no se cayó porque el aire exterior presionaba sobre el mercurio de la cubeta.
En la parte superior del tubo se produjo vacío.
La presión ejercida por la atmósfera en el punto Q es igual a la presión en R, ya que ambos puntos están al mismo nivel en el mismo fluido.
Es decir que la presión que la columna de aire de casi 40 km de altura (la atmósfera) ejerce sobre la superficie libre del mercurio en el punto Q es igual a la que ejerce la *columna de 76 cm de mercurio en el punto* R , entonces:

1atm = 760 mmHg = 760 torr = 101.325 kPa = 1.013 bar

7

Nociones de metereología

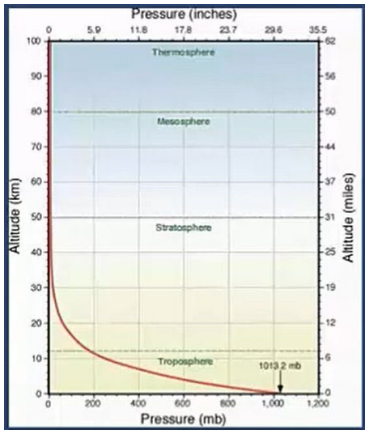
Con el descubrimiento de Torricelli la Meteorología se convierte en una ciencia.

Blaise Pascal (1623-1662). Comprueba lo que había predicho teóricamente, **"la presión atmosférica disminuye con la altura"**

En la troposfera la presión disminuye 1 hPa (hectopascal, 10^2) o mb (milibar, 10^{-3}) por cada 9 m que aumenta la altitud.

La P =ρRT

Blaise Pascal
1623-1662



Altitud (m)	Presión (Bar)	Temperatura ºC	Densidad Kg/m3
0	1,013	15	1,225
100	1,001	14,4	1,213
200	0,989	13,7	1,202
500	0,959	11,8	1,167
1000	0,899	8,5	1,112
2000	0,795	2	1,007
3000	0,701	-4,5	0,909
4000	0,616	-11	0,819
5000	0,540	-17,5	0,736
7500	0,383	-33,8	0,557

8

Nociones de metereología

Composición de la atmósfera hasta los 70 km (Ionosfera) es una mezcla gaseosa aproximadamente constante.

99% nitrógeno y oxígeno.

	Gas		% en volumen	Tiempo de permanencia aproximado
Permanentes	Nitrógeno	N_2	78,094	10^6 años
	Oxígeno	O_2	20,946	5×10^3 años
	Argón	Ar	0,934	-
	Neón	Ne	$1,8 \times 10^{-3}$	-
	Helio	He	$5,2 \times 10^{-4}$	10^7 años
	Criptón	Kr	$1,1 \times 10^{-4}$	-
	Xenón	Xe	$8,7 \times 10^{-6}$	-
Variables	Dióxido de carbono	CO_2	0,03	15 años
	Metano	CH_4	$1,4 \times 10^{-4}$	5 años
	Hidrógeno	H_2	5×10^{-3}	7 años
	Óxido nitroso	N_2O	$2,5 \times 10^{-3}$	8 años
	Ozono	O_3	2×10^{-4}	2 años
Muy variables	Agua	H_2O	$(0,4 - 400) \times 10^{-2}$	10 días
	Monóxido de carbono	CO	10^{-4}	180 días
	Dióxido de nitrógeno	NO_2	10^{-6}	6 días
	Amoniaco	NH_3	$(1-10) \times 10^{-7}$	7 días
	Anhídrido sulfuroso	SO_2	$0,2 \times 10^{-7}$	3 días
	Sulfuro de hidrógeno	SH_2	$0,2 \times 10^{-7}$	2 días

El vapor de agua es muy volátil, cambia constantemente de fase y su cantidad en la atmósfera.

9

Nociones de metereología

Si se separa de la mezcla el vapor de agua y se considera únicamente el resto de los gases, se tendrá el denominado aire seco. La masa molar media del aire seco es 28.97 g/mol.

El aire que nos rodea, el aire ambiente, es siempre una mezcla de aire seco y vapor de agua, que se conoce como aire húmedo. Solamente a altitudes superiores a los 10.000 m (Troposfera alta) el contenido de vapor de agua del aire es nulo. La cantidad de vapor de agua que hay en el aire atmosférico, puede oscilar entre cero y un máximo que depende de la temperatura. Cuando el vapor de agua toma su valor máximo, no suele pasar del 3% de la mezcla del aire atmosférico.

¿Qué pesa más el aire húmedo o el seco?
El peso molecular del agua (H_2O, 18.015 g/mol) es menor que la del nitrógeno (N_2, 28.01 g/mol) y oxígeno (O_2, 31.99 g/mol).
El aire húmedo pesa menos que el aire seco. Ya que; suponiendo que se encuentren a la misma temperatura y presión, el peso de un mol está constituido por la suma de las masas moleculares de cada uno de sus componentes.

La interacción entre el aire seco y húmedo es lo que provoca las grandes tormentas. Cuando el aire seco y denso se mueve bajo el aire ligero y húmedo, levanta el aire húmedo y crea las condiciones adecuadas para las tormentas eléctricas.

como se provocan las tormentas electricas? - Resultados de búsqueda de Yahoo Search Results Videos

10

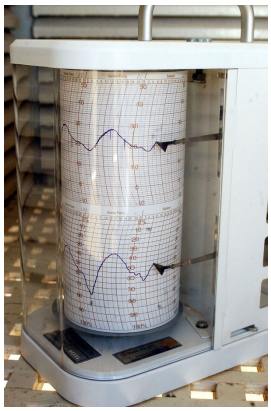
Nociones de metereología

La humedad del aire se debe al vapor de agua que se encuentra presente en la atmósfera. El vapor procede de la evaporación de las masas de agua terrestres y, en menor medida, de la evapotranspiración desde suelos y plantas. La cantidad de vapor de agua que puede absorber el aire depende de su temperatura. El aire caliente admite más vapor de agua que el aire frío.

Una forma de medir la humedad atmosférica es mediante el **termohigrógrafo**.

El vapor de agua tiene una densidad menor que la del aire, por tanto, el aire húmedo (mezcla de aire y vapor de agua) es menos denso que el aire seco. Por otra parte, las sustancias al calentarse dilatan, lo que les confiere menor densidad. Todo ello hace que el aire caliente que contiene vapor de agua se eleve en la atmósfera terrestre. La temperatura de la atmósfera disminuye una media de 0.6 °C cada 100 m en adiabática (no intercambia calor con su entorno) húmeda, y 1.0 °C, en adiabática seca.

Al llegar a zonas más frías el vapor de agua se condensa y forma las nubes (de gotas de agua o cristales de hielo). Cuando estas gotas de agua o cristales de hielo pesan demasiado caen y originan las precipitaciones en forma de lluvia o nieve.



Termohigrógrafo.
Determina Temperatura y humedad relativa.

11

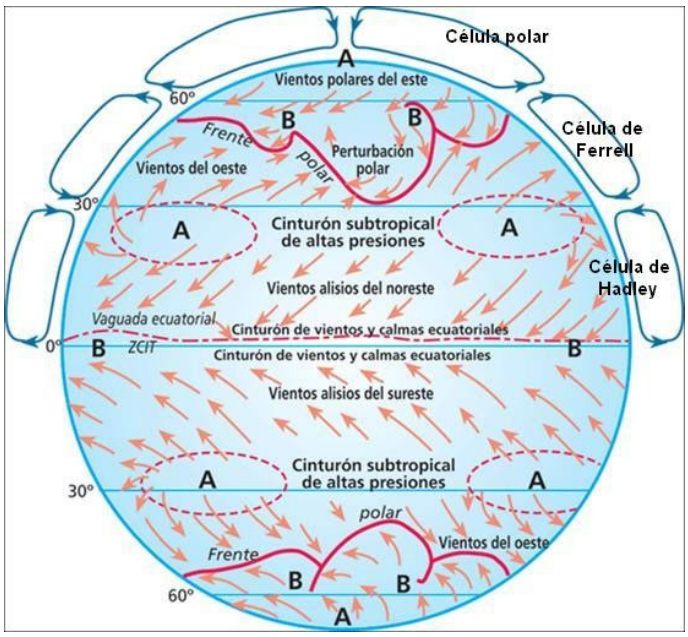
Nociones de metereología

Las nubes no son vapor de agua.
El 4% de agua atmosférica se encuentra en fase líquida.
El 96% de agua atmosférica se encuentra en fase gaseosa.

12

Nociones de metereología

Movimientos verticales del aire
El aire caliente es más ligero (sube)
El aire frío es más pesado (baja)
Los huecos se rellenan, por tanto el aire es un medio continúo.
Y se generan células de circulación de corrientes atmosféricas.



Nociones de metereología

Carta de vientos (alisios y monzones) de Edmund Halley (1686)

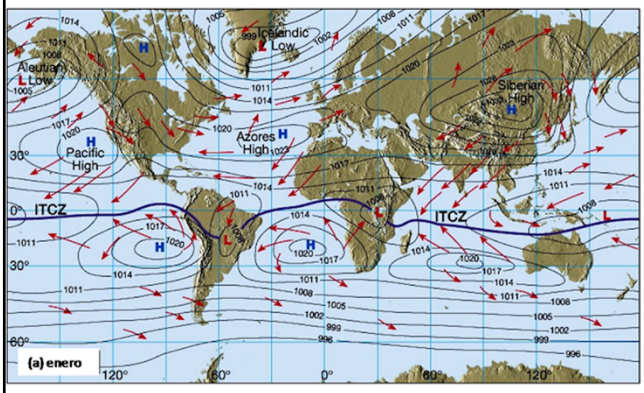
Los vientos planetarios son movimientos horizontales de la atmósfera y se dirigen de las altas a las bajas presiones atmosféricas.
Alisios son los que se mueven de las zonas de alta presión localizadas aproximadamente en los trópicos -Cáncer y Capricornio- a las zonas de baja presión ubicadas en el Ecuador.
Del Oeste, son los que se desplazan de las zonas de alta presión hacia las zonas de baja presión ubicadas más o menos a los 40° latitudes norte y sur de ambos polos.
Polares del Este son los que se mueven de las zonas de alta presión polares, a las zonas de baja presión en los vientos del Oeste.

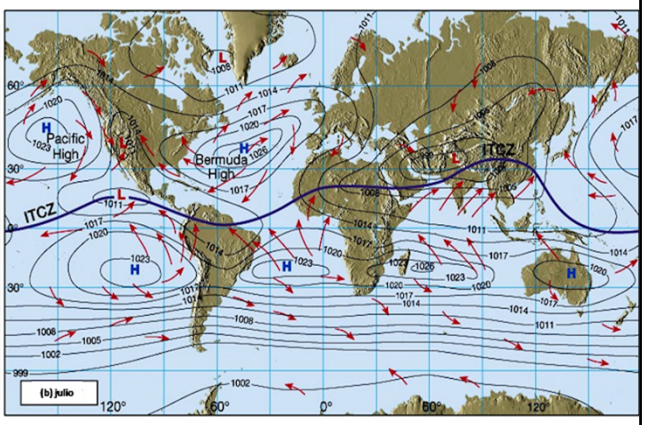
14

Nociones de metereología

Circulación de la atmósfera.

Zonas de altas (**H**igh) y bajas (**L**ow) presiones



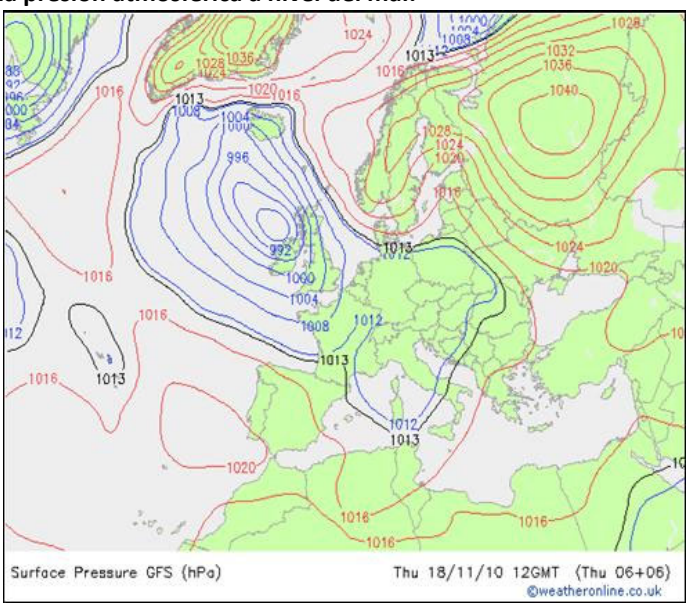


En general las celdas de alta presión se localizan en las regiones frías y las celdas de baja presión se ubican en la zonas de mayor temperatura -cálidas-.

15

Nociones de metereología

Distribución global de la presión atmosférica a nivel del mar.



16

Nociones de metereología

Fenómenos meteorológicos.

Habituales
Se producen con regularidad y no suelen provocar daños.

Extremos
No son tan comunes y pueden causar daños materiales y humanos.

Habituales	Extremos
Lluvia	Ola de frío
Llovizna	Ola de calor
Nieve	DANA o gota fría
Viento	Huracanes
Brisas	Ciclones Tropicales
Niebla	Tornados
Heladas	Sequías
Arcoíris	Lluvias torrenciales
Calima	
Frentes	
Escarcha	
Rocío	
Tormenta	

17

Nociones de metereología

Fenómenos meteorológicos. Hidrometeoro.

Precipitaciones
Hidrometeoro que cae del cielo y llega a la superficie.

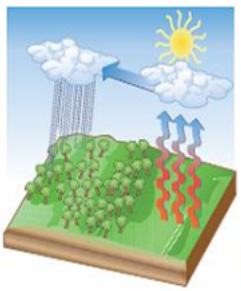
Fenómenos
Lluvia
Llovizna
Nieve
Aguanieve
Granizo

TIPOS DE LLUVIA

Lluvias orográficas

Se producen cuando el aire choca contra la ladera de una montaña y se ve obligado a ascender; al ascender se enfría y se originan precipitaciones.

Este tipo de lluvias se produce en regiones montañosas.



Lluvias convectivas

Tienen lugar cuando el aire que se encuentra sobre la superficie terrestre se calienta mucho, se hace más ligero y asciende. En su ascenso se enfría y provoca precipitaciones. Estas lluvias son frecuentes en el ecuador y en las zonas templadas en verano.

Lluvias frontales

Se originan cuando entran en contacto dos masas de aire con distinta temperatura. El aire frío, que pesa más, se desplaza hasta quedar por debajo del aire caliente, que se eleva y, al hacerlo, se enfría y da lugar a precipitaciones. Estas lluvias se dan en las zonas templadas del planeta.

18

Nociones de metereología

Fenómenos meteorológicos.

El **ciclón -huracán o tifón-** es un hidrometeoro muy importante por su significativo aporte de humedad y puede ser de naturaleza tropical y extra-tropical. El ciclón tropical se forma en las regiones cercanas al ecuador donde la energía es elevada -principalmente verano y otoño- por su posición geográfica y en los océanos tropicales, en los que la humedad es muy abundante.

Una de las condiciones fundamentales para la formación de los ciclones es la presencia de la **fuerza de Coriolis**, la cual le da el giro rotatorio y como su valor es nulo en el Ecuador terrestre, por consiguiente, los ciclones tropicales se forman en latitudes ligeramente superiores de los 0° de latitud.

19

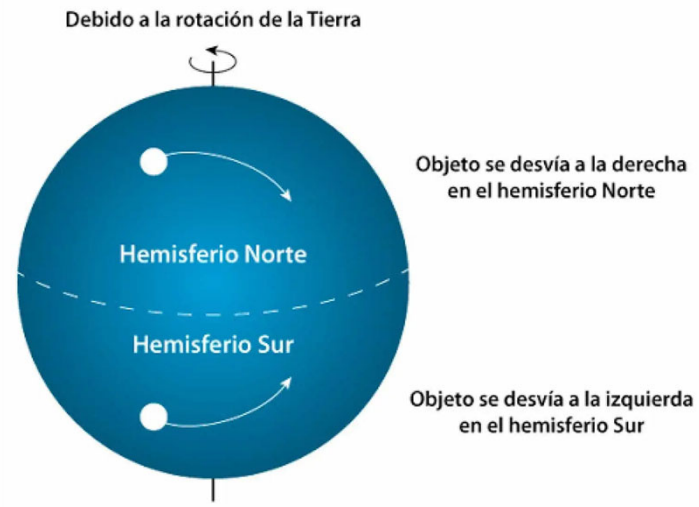
Nociones de metereología

Fenómenos meteorológicos.

Efecto Coriolis

El aire fluye siempre desde áreas de alta hacia áreas de baja presión, tratando de llegar a un equilibrio. Pero existe una fuerza que lo desvía, causada por la rotación de la Tierra, que hace que el flujo no vaya en línea recta. En vez de esto, los vientos forman una espiral: ascendente y hacia dentro en los sistemas de bajas presiones, y descendente y hacia fuera en los sistemas de altas presiones.

La manifestación de estas desviaciones hace que los vientos o corrientes giren en el hemisferio norte en el sentido de las agujas del reloj y, en el hemisferio sur, en sentido contrario.



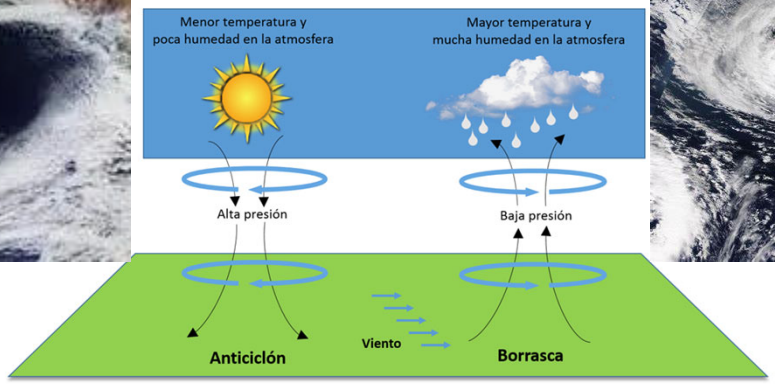
20

Nociones de metereología

Fenómenos meteorológicos.

Anticiclón.
Atmósfera despejada y una temperatura muy fría en invierno y muy caliente en verano.
Giro en sentido a las manecillas del reloj.

Borrasca, ciclón, baja presión, baja, o depresión.
Giro en sentido opuesto a las manecillas del reloj.



21

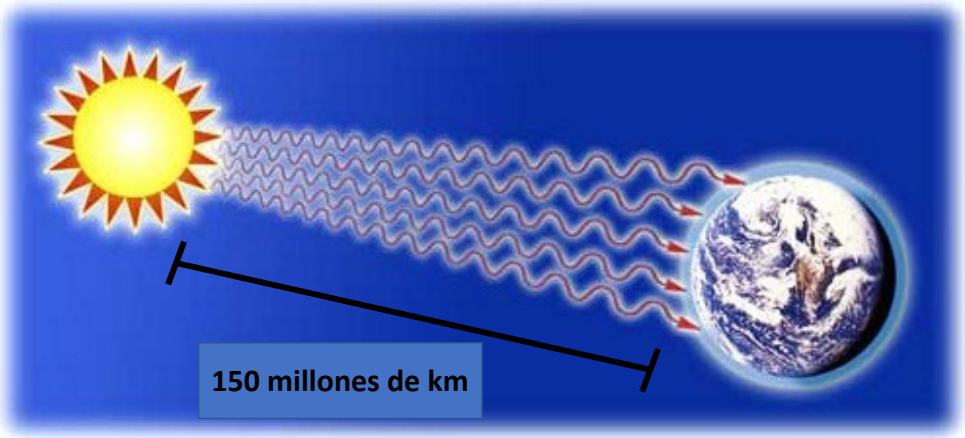
Química Atmosférica

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.

22

Radiación solar

- La Tierra se encuentra a 150 millones de km del sol.
- La radiación electromagnética que recibimos es en parte filtrada por la atmósfera. La gravedad de la tierra impide que se escape la fina capa de gases que constituyen la atmósfera.
- La radiación que recibe la superficie de la Tierra es redistribuida por varios procesos.

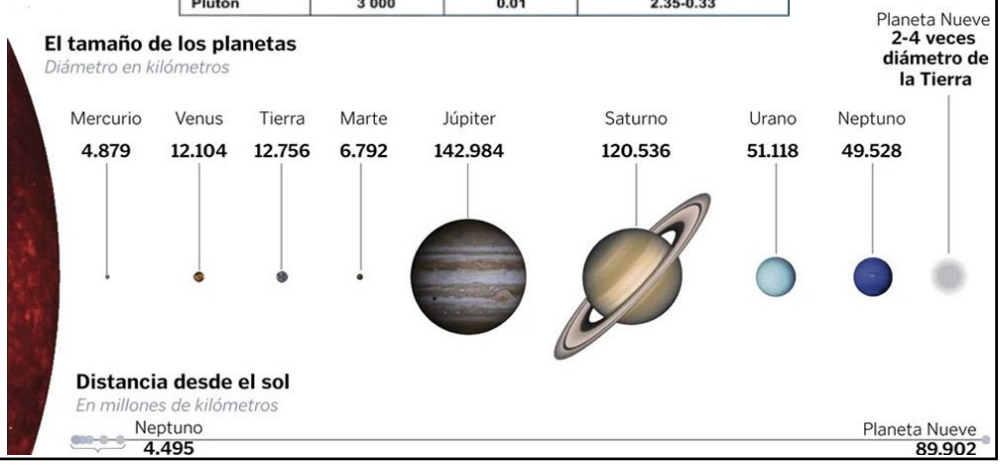


23

Radiación solar

- La fuerza de la radiación del sol, la distancia de la tierra al sol, la masa y el diámetro de la tierra, y la existencia y composición de la atmósfera se combinan para hacer que la tierra sea habitable. No se esperaría que esta combinación particular de condiciones ocurriera con frecuencia en todo el universo.

Planeta	Diámetro (km)	Masa (10^{24} kg)	Aceleración de la gravedad superficial (m/s^2)
Mercurio	4 880	0.33	3.73
Venus	12 104	4.87	8.83
Tierra	12 756	5.98	9.81
Marte	6 787	0.65	3.73
Júpiter	142 800	1 901	25.9
Saturno	120 000	545	11.1
Urano	51 800	87.31	10.5
Neptuno	49 500	102.86	10.6
Plutón	3 000	0.01	2.35-0.33

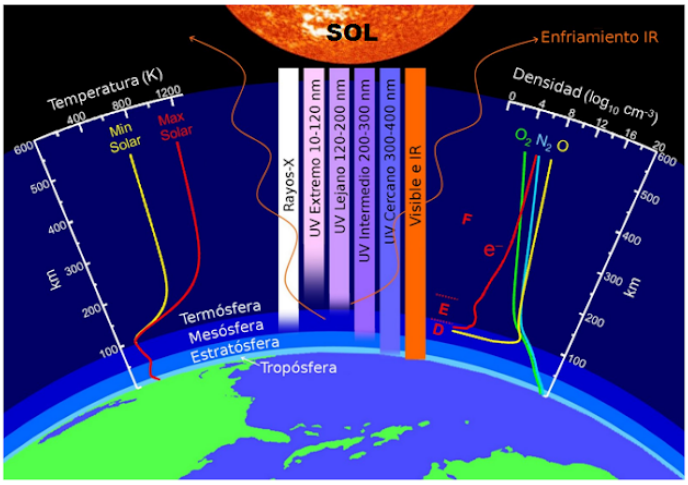


Radiación solar

- En comparación con el radio medio de la Tierra, 6.370 km, la atmósfera es un velo increíblemente delgado; el 90% está por debajo de los 12 km y el 99% por debajo de los 30 km. Sin embargo, a pesar de su delgadez, la masa total de la atmósfera es de aproximadamente 5.3 x 10^{18} kg. Entonces su contenido de calor y energía potencial son muy grandes.

La atmosfera controla la cantidad de radiación solar que llega a la Tierra, al mismo tiempo, que controla la cantidad de radiación terrestre que escapa de la Tierra al espacio.

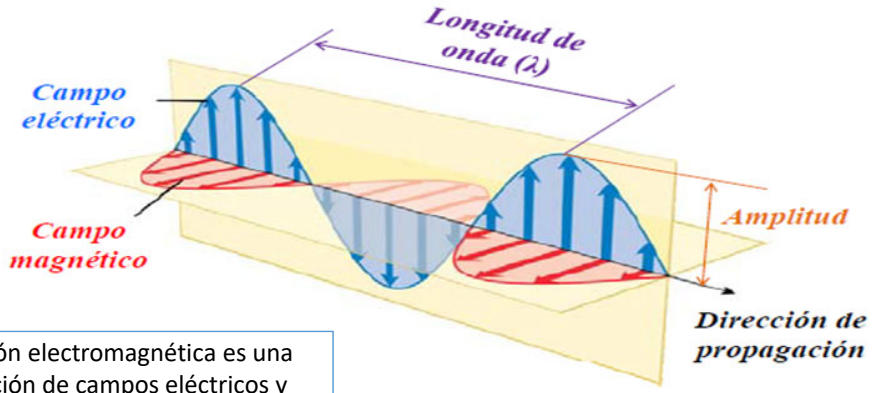
INTERACCION RADIACION SOLAR-ATMÓSFERA



25

Radiación solar

Una onda electromagnética es la forma de propagación de la radiación electromagnética a través del espacio.

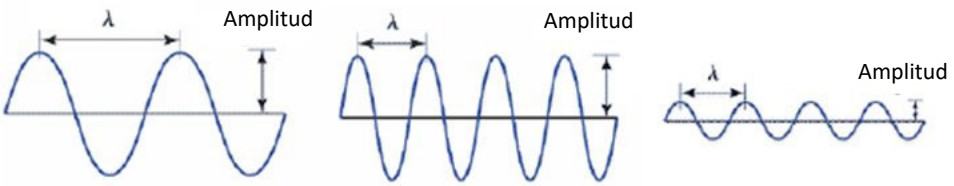


La radiación electromagnética es una combinación de campos eléctricos y magnéticos oscilantes, que se propagan a través del espacio transportando energía de un lugar a otro.

La radiación no necesita un medio para propagarse.
Viaja a la velocidad de la luz c = 2.998 x 10^8 m/s

Radiación solar

Características de una onda electromagnética



Amplitud de onda: Altura máxima de la cresta de la onda (vertical desde la línea media de la onda).

Longitud de onda (λ): Distancia entre dos puntos iguales de dos ondas sucesivas.

Frecuencia (ν): Número de ondas que pasa por un punto dado cada segundo (1 Hz = 1 ciclo/s).

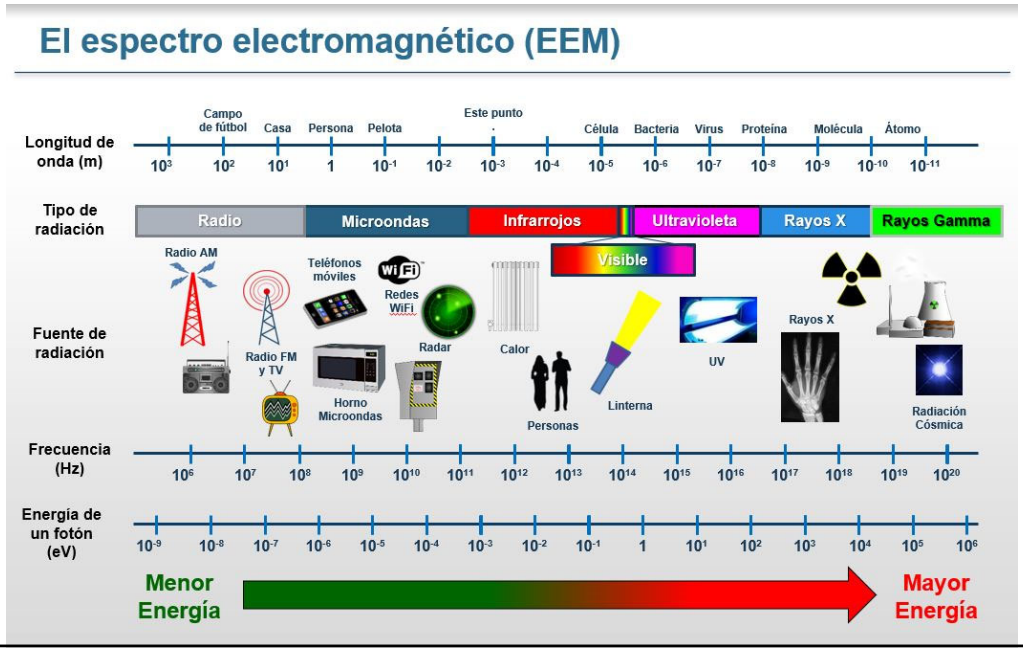
$$\lambda\nu = c$$

$$h = 6.626\ x\ 10^{-34} Js$$

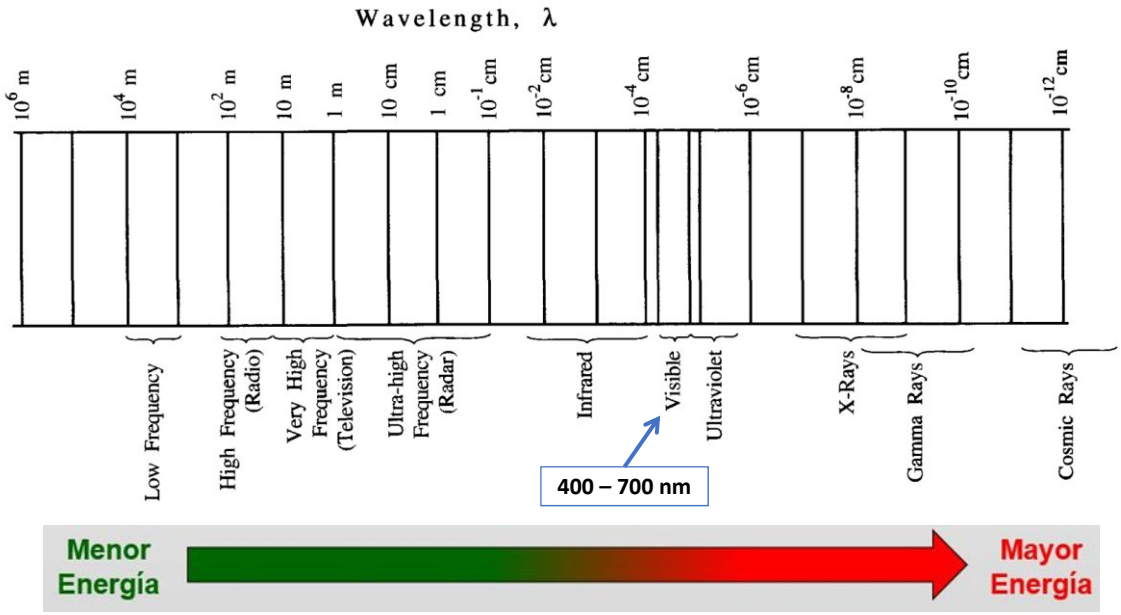
$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$c = 2.998\ x\ 10^{8} ms^{-1}$$

Radiación solar



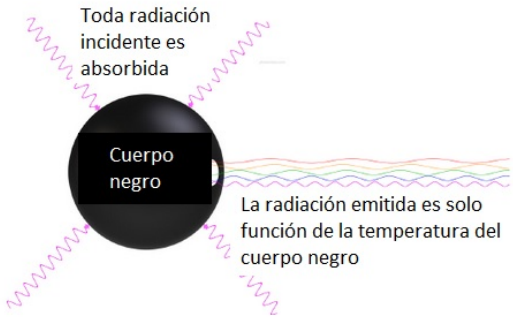
Radiación solar



Radiación solar

Región óptica: Se extiende cerca del ultravioleta, el visible, y cerca del infrarrojo. **200 nm – 0.1 nm**
Este rango abarca la radiación solar y la emitida por la superficie terrestre y la atmósfera.

Un cuerpo negro es un cuerpo físico ideal que absorbe toda la energía radiante incidente, sin importar la frecuencia o el ángulo de incidencia. Esta absorción da como resultado una agitación térmica que provoca la emisión de radiación térmica.
Todos los cuerpos emiten radiación. La cantidad de energía que irradia un cuerpo depende enormemente de su temperatura.
La máxima cantidad de radiación para una cierta temperatura es llamada la radiación del cuerpo negro.

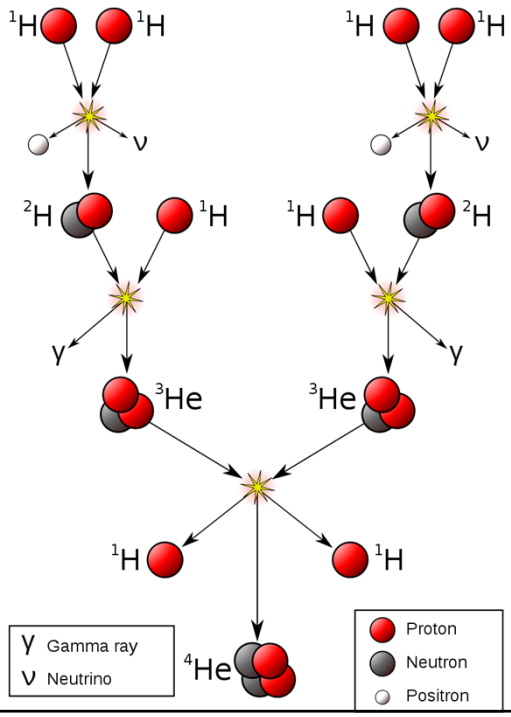


30

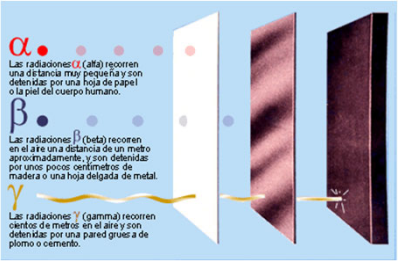
Radiación solar

El sol es una esfera gaseosa con un radio de 6.96 x 10^5 km.
Y una masa de 1.99 x 10^{30} kg.
¾ esta formado por Hidrógeno y ¼ parte de Helio.

En el núcleo la energía solar es producida por reacciones nucleares: la fusión de 4 átomos de hidrógeno en un átomo de Helio con una pérdida pequeña de masa.



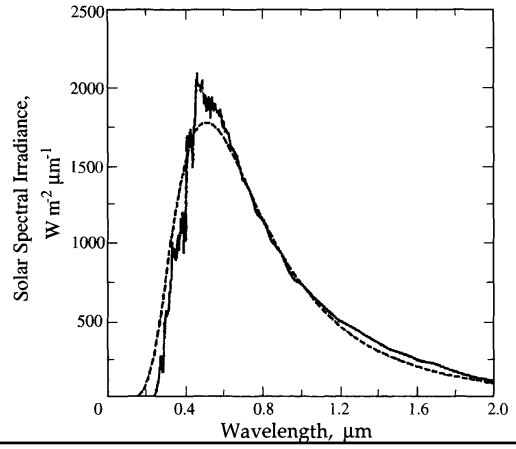
Radiación **alfa**: núcleos de helio (dos protones y dos neutrones)
Radiación **beta**: electrones emitidos en el proceso de desintegración beta.
Radiación **gamma**: Fotones de alta energía.

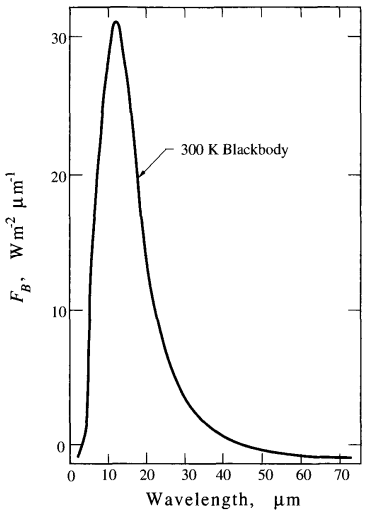


Radiación solar

- 500 km externos del Sol, **Fotósfera**, emite mucha de la radiación recibida en la Tierra.
- La radiación emitida por la Fotósfera, se aproxima a la de un cuerpo negro cerca de los 6,000 K.

Emisión de energía del Sol en comparación con el de un cuerpo negro a 5,777 K. Se recibe en la parte superior de la atmósfera de la Tierra.



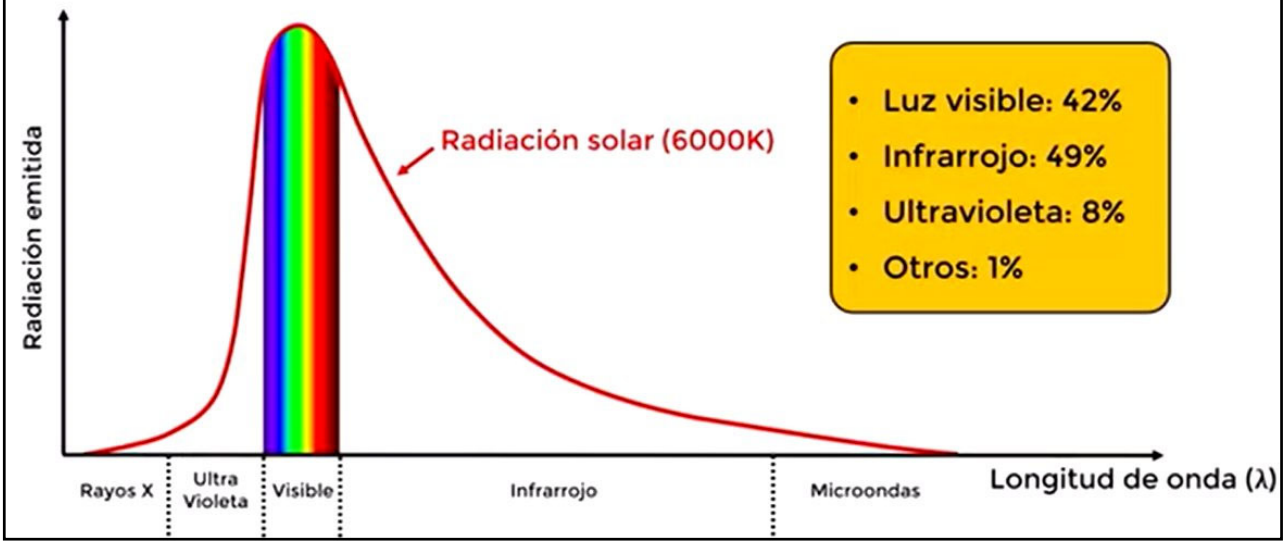


Emisión de energía de un cuerpo negro a 300 K.
En la Tierra.

32

Radiación solar

- La radiación emitida por la Fotósfera, se aproxima a la de un cuerpo negro cerca de los 6,000 K.



Radiación solar

- El poder de emisión monocromático de un cuerpo negro $F_B(\lambda)$ ($Wm^{-2}m^{-1}$) esta relacionado con la temperatura y la longitud de onda por:

$$F_B(\lambda) = \frac{2\pi c^2 h \lambda^{-5}}{e^{ch/k_B \lambda T} - 1}$$

$k_B = 1.38\ x\ 10^{-23} J/K$ es la constante de Boltzmann.

- La longitud de onda de la radiación máxima emitida es:

$$\lambda_{max} = \frac{2.897\ x\ 10^6}{T}$$

Con λ_{max} en nm y T en Kelvin.

34

Radiación solar

- La longitud de onda para la máxima radiación solar y terrestre es 480 nm y 10,000 nm, respectivamente.
- El Sol con una temperatura en la superficie efectiva de $\sim 6{,}000\,K$ irradia cerca de $2\ x\ 10^5$ más energía por m^2 que la energía a 300 K.
- El poder de emisión total de un cuerpo negro es:

$$F_B = \int_0^\infty F_B(\lambda) d\lambda = \sigma T^4$$

Donde $\sigma = 5.671\ x\ 10^{-8} W m^{-2} K^{-4}$ es la constante de Stefan-Boltzmann.

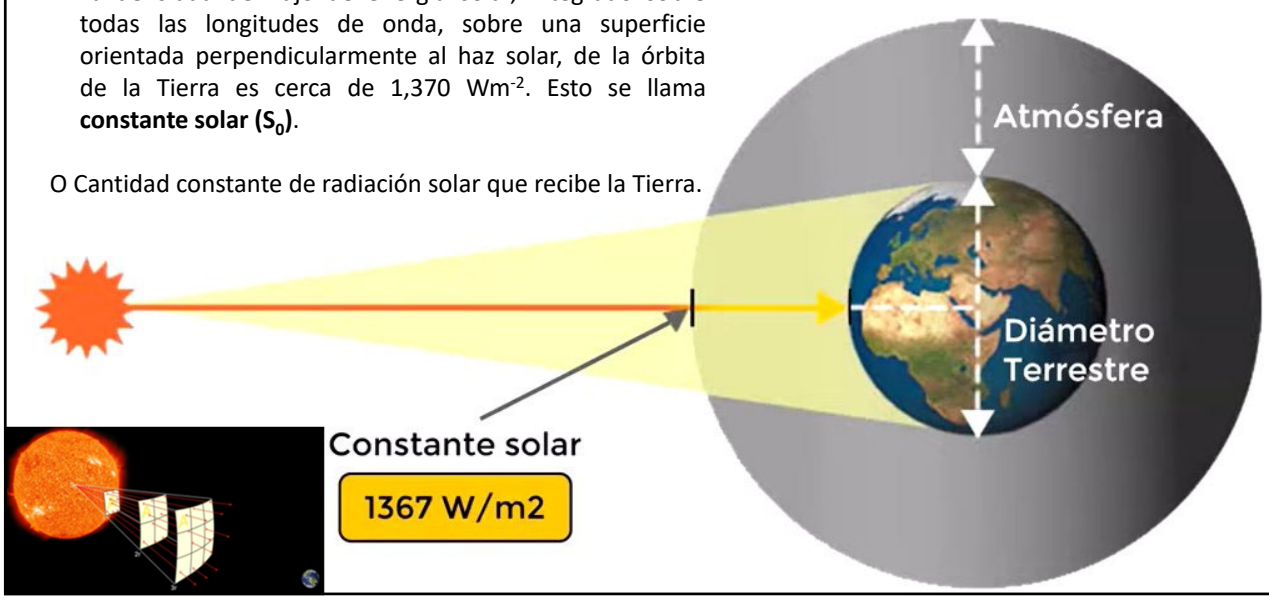
35

Radiación solar

Balance de energía para la Tierra y Atmósfera.

- La densidad de flujo de energía solar, integrado sobre todas las longitudes de onda, sobre una superficie orientada perpendicularmente al haz solar, de la órbita de la Tierra es cerca de 1,370 Wm^{-2}. Esto se llama **constante solar (S_0)**.

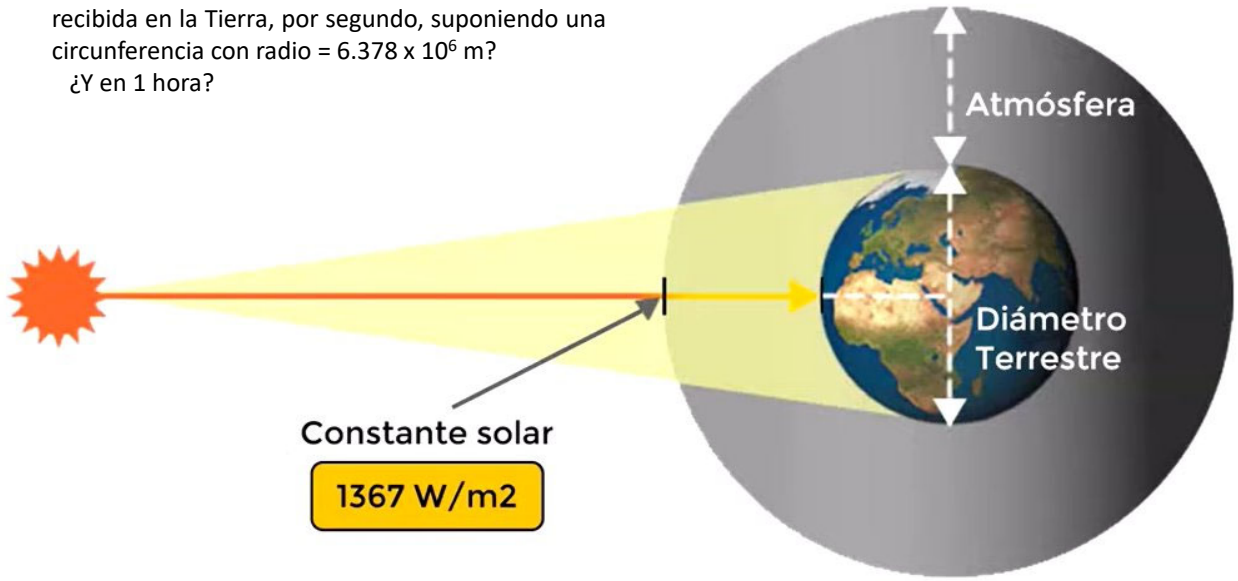
O Cantidad constante de radiación solar que recibe la Tierra.



Radiación solar

Balance de energía para la Tierra y Atmósfera.

- ¿Cuál seria la potencia de radiación total (W) recibida en la Tierra, por segundo, suponiendo una circunferencia con radio = 6.378×10^6 m?
  ¿Y en 1 hora?



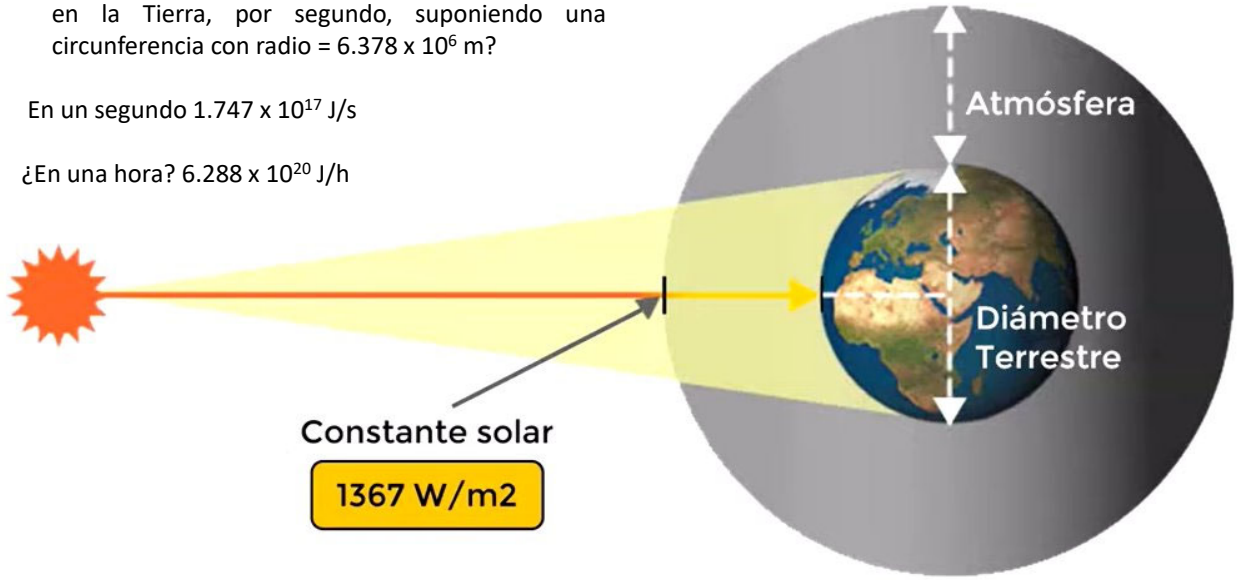
Radiación solar

Balance de energía para la Tierra y Atmósfera.

- ¿Cuál seria la potencia de radiación total recibida en la Tierra, por segundo, suponiendo una circunferencia con radio = 6.378×10^6 m?

En un segundo 1.747×10^{17} J/s

¿En una hora? 6.288×10^{20} J/h



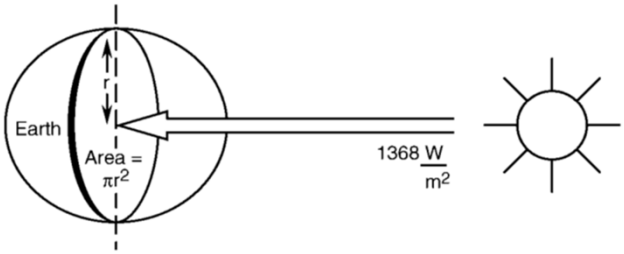
Radiación solar

Balance de energía para la Tierra y Atmósfera.

- La superficie de la Tierra que recibe la radiación total es $4\pi R^2$.
- Pero el área de la sección transversal de la Tierra que intercepta el haz solar es únicamente πR^2, donde R es el radio de la Tierra.
- Por lo tanto, la fracción de la constante solar recibida por unidad de área de la Tierra es

$$(\pi R^2 / 4\pi R^2) = ¼$$

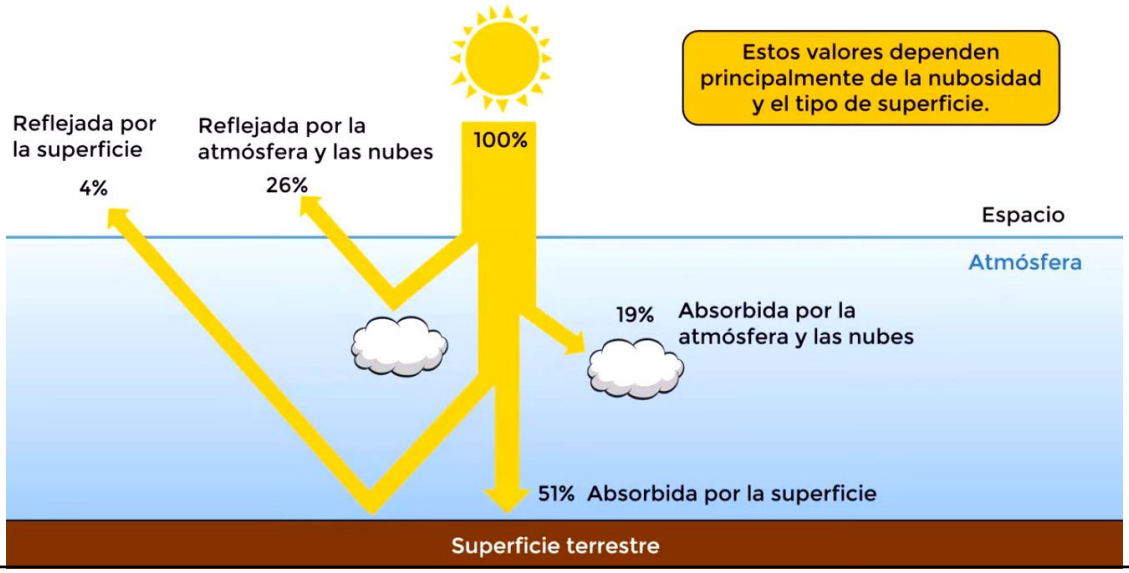
de la constante solar, es decir cerca de 342 Wm^{-2}.



Radiación solar

Balance de energía para la Tierra y Atmósfera.

- De la radiación solar entrante.



Radiación solar

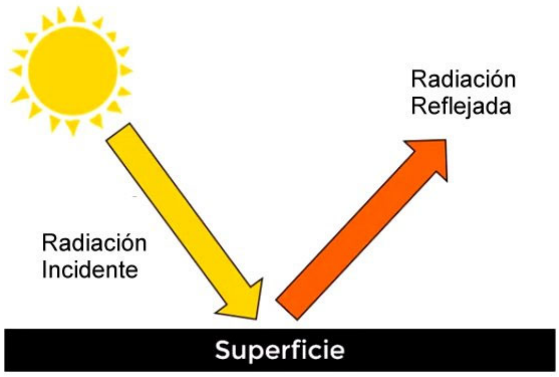
Balance de energía para la Tierra y Atmósfera.

- De la radiación solar entrante, una fracción es reflejada al espacio, la podemos denotar por $\mathbf{R_p}$, es la reflectancia planetaria media global o ***albedo*** *(porcentaje de radiación reflejada por una superficie con respecto a la recibida).*

- $\mathbf{R_p}$ es aproximadamente 0.3.

$$R_P\% = \frac{R}{I}\ x\ 100$$

$$R_P\% = Albedo\ (\%)$$
$$R = Radiación\ reflejada$$
$$I = Radiación\ incidente$$



Radiación solar

Balance de energía para la Tierra y Atmósfera.

- ***Albedo*** depende del color y del material o sustancia.

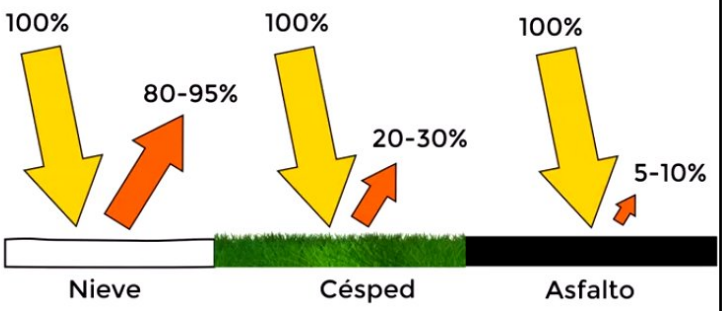
42

Radiación solar

Balance de energía para la Tierra y Atmósfera.

- ***Albedo*** depende del color y del material o sustancia.

Tipo de superficie	Albedo típico
Nieve	80% - 95%
Nubes	50% - 75%
Arena	20% - 30%
Césped	20% - 30%
Bosques	10% - 20%
Asfalto	5% - 10%



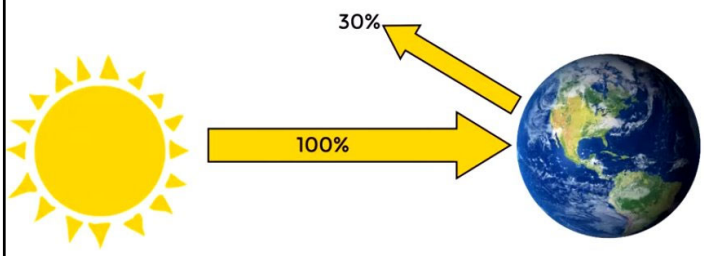
43

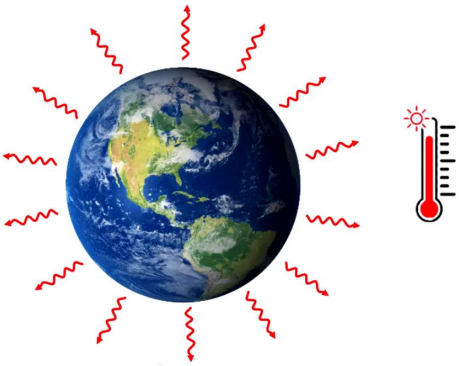
Radiación solar

Balance de energía para la Tierra y Atmósfera.

- **Albedo terrestre**, R_P es aproximadamente 0.3.

¿Y el 70% que absorbe la Tierra?





Radiación Terrestre

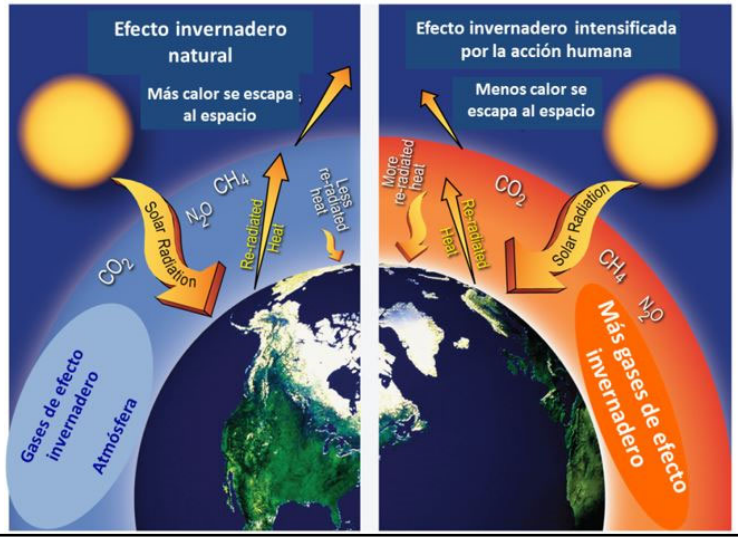
44

Radiación solar

Balance de energía para la Tierra y Atmósfera.

- La radiación de la Tierra es de onda larga. Esto permite que la absorban los gases en la atmósfera, causando el efecto invernadero.

Sin efecto invernadero. Temperatura promedio sería -18°C

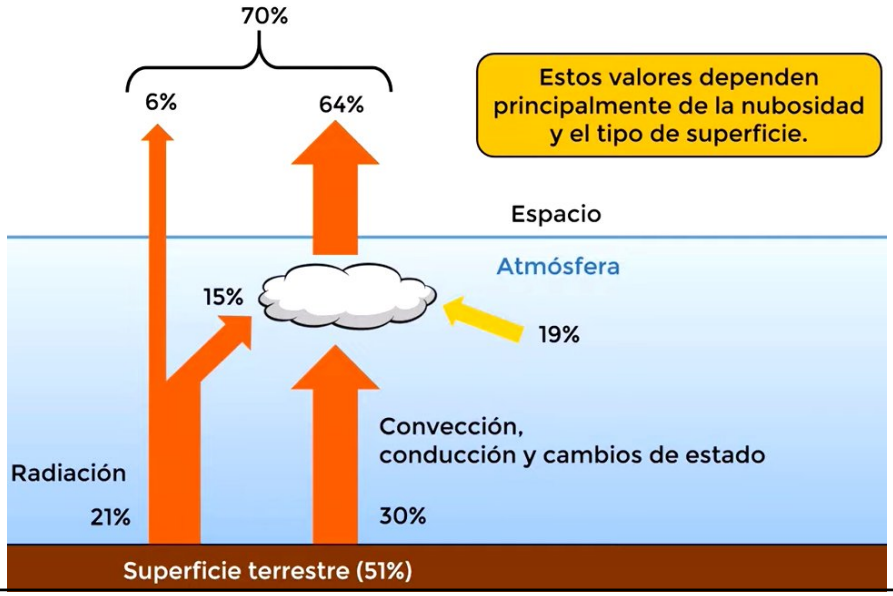


45

Radiación solar

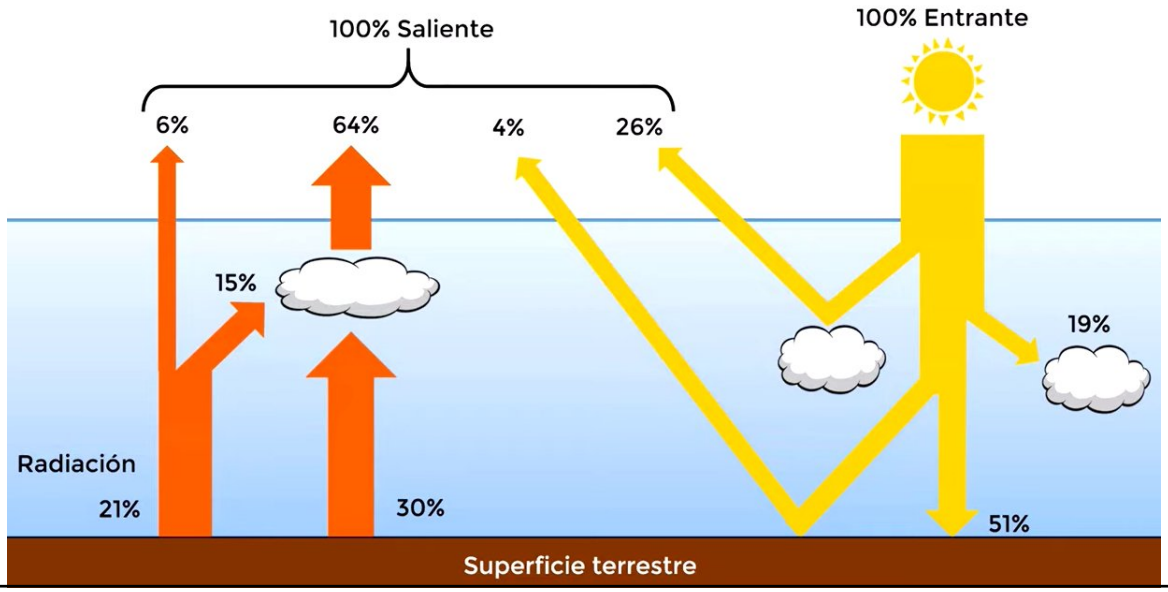
Balance de energía para la Tierra y Atmósfera.

- Radiación saliente.



Radiación solar

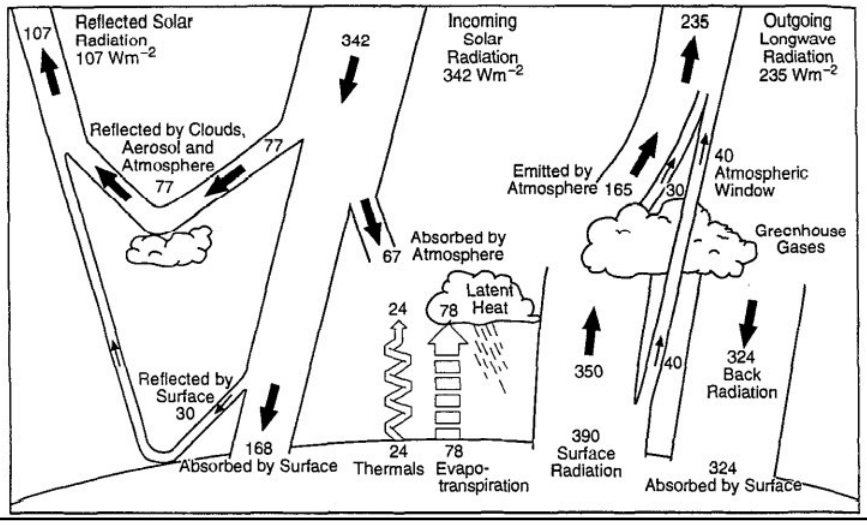
Balance de energía para la Tierra y Atmósfera.



Radiación solar

Balance de energía para la Tierra y Atmósfera.

- Balance de energía promedio global y anual de la Tierra (Kiehl y Trenberth, 1997). De 342 Wm^{-2} de radiación solar entrante, 168 Wm^{-2} es absorbido por la superficie. La energía es regresada a la atmósfera como calor sensible, vapor de agua vía calor latente, y radiación infrarroja térmica.



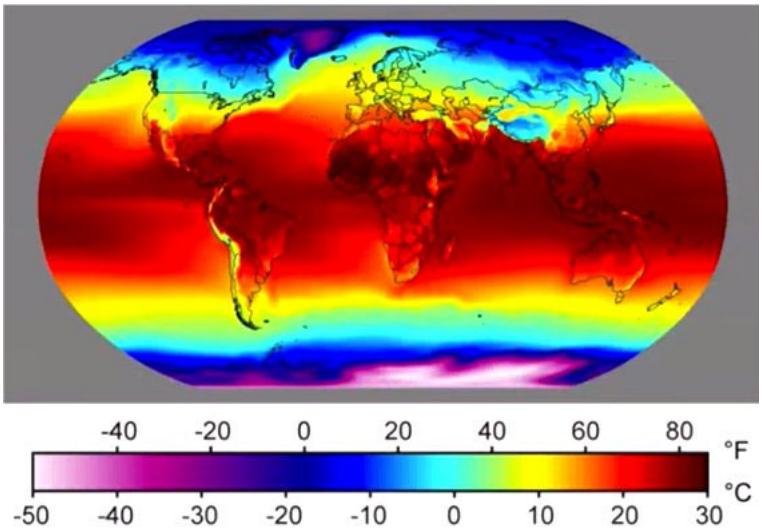
48

Radiación solar

Balance de energía para la Tierra y Atmósfera.

Variaciones diarias.
Variaciones al año.
Variaciones con la altitud.
Tipo de albedo.
Nubosidad.

Temperatura Terrestre.



49

Radiación solar

Balance de energía para la Tierra y Atmósfera.

- La energía solar entrante a la superficie de la Tierra es:

$$F_S = \frac{S_0}{4}(1 - R_p)$$

- La energía saliente de la Tierra:

$$F_L = \sigma T_e^4$$

- Igualando F_S y F_L tenemos:

$$T_e = \left(\frac{(1 - R_p)S_0}{4\sigma}\right)^{\frac{1}{4}}$$

50

Radiación solar

Balance de energía para la Tierra y Atmósfera.

- Sin considerar el efecto de los gases invernadero, ¿cuál sería la temperatura promedio en la Tierra? Considerando la energía solar entrante y la energía saliente.

E (entrante) = E (saliente)

$$T_e = \left(\frac{(1 - R_p)S_0}{4\sigma}\right)^{\frac{1}{4}}$$

R_P es aproximadamente 0.3
$S_0 = 1{,}367\ \mathrm{Wm^{-2}}$
$\sigma = 5.671\ x\ 10^{-8} Wm^{-2}K^{-4}$

$$T_e = \left(\frac{(1 - 0.3) * (1{,}367\ \mathrm{Wm^{-2}})}{4\ (5.671\ x\ 10^{-8} Wm^{-2}K^{-4})}\right)^{\frac{1}{4}}$$

$T_e = -18.299\ °\mathrm{C}$

51

Química Atmosférica

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.

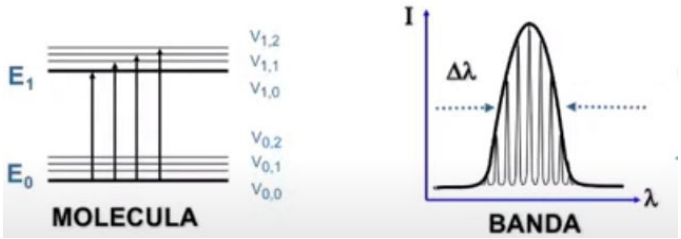
52

Procesos fotoquímicos

Espectroscopía UV y Visible

La espectroscopia UV-Visible es una técnica espectroscópica de absorción que involucra la absorción de luz ultravioleta y visible por parte de una molécula promoviendo el paso de un electrón desde un orbital molecular fundamental o basal a un orbital excitado.

Cada molécula tiene una serie de estados excitados (o bandas) que la distingue del resto de las moléculas. Así la absorción que a distintas longitudes de onda presenta una molécula es su espectro de absorción, y constituye una señal de identidad.



Procesos fotoquímicos

Espectroscopía UV y Visible

La absorción de radiación ultravioleta o visible por una especie atómica o molecular M se puede considerar que es un proceso en dos etapas, la primera implica una excitación electrónica:

$$M + hv \rightarrow M^*$$

El producto de la reacción entre M y el fotón hv es una especie electrónicamente excitada M*. El tiempo de vida de la especie excitada es breve (de 10^{-8} a 10^{-9} s) su existencia acaba por algunos de los diversos procesos de relajación. El tipo más común de relajación implica la conversión de la energía de excitación en calor:

$$M^* \rightarrow M + calor$$

La relajación puede tener lugar también por descomposición de M* formando nuevas especies; un proceso de este tipo se llama **reacción fotoquímica**.

Procesos fotoquímicos

Notación

-La notación espectroscópica de moléculas usa letras del alfabeto griego. El número cuántico que representa este momento es Λ.

Λ = 0,1,2,3,... Símbolos: Σ,Π,Δ,Φ

-Para estados **Σ**, se denota si hay reflexión a través de un plano que contenga a los núcleos, usando un superíndice **+**; se usa un **-** si no la hay.

-Para moléculas los índices **g** (del alemán ***gerade***) y **u** (del alemán ***ungerade***) indican la existencia o no de un centro de inversión.

55

Procesos fotoquímicos

Notación

Términos Espectroscópicos

Para indicar el estado energético se utiliza un símbolo, el **término espectroscópico**:

$$^{2S+1}L$$

donde *S* es el número cuántico de espín total, y L es el nombre asociado al número cuántico del momento angular (*l*). 2S+1 es la multiplicidad.

Por ejemplo, en un átomo hidrogenoide en el estado fundamental, el electrón ocupa el orbital $1s^1$, que tiene *l*=0. Para un solo electrón *s* siempre vale ½. Entonces el término espectroscópico es un doblete S: $^{2}\mathbf{S}$

Si el electrón ocupara el estado excitado 2p, el término espectroscópico sería: $^{2}\mathbf{P}$

Procesos fotoquímicos

Notación

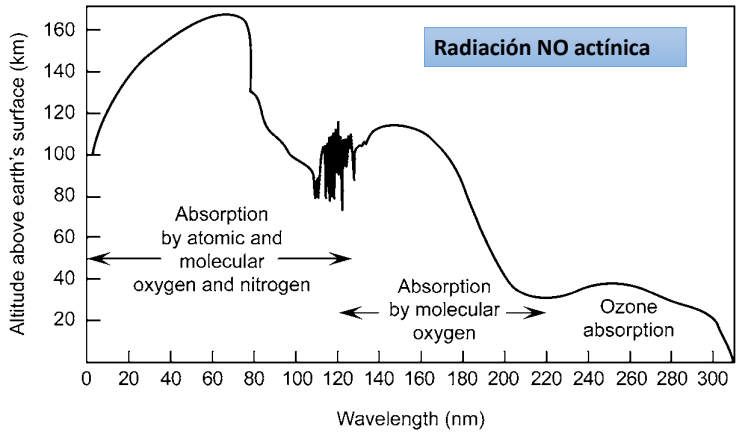
Términos espectroscópicos para electrones equivalentes

CONFIGURACIÓN	TÉRMINOS
(ns^2); (np^6); (nd^{10})	^1S
(np^1); (np^5)	^2P
(np^2); (np^4)	^3P, ^1D, ^1S
(np^3)	^4S, ^2D, ^2P
(nd^1); (nd^9)	^4D
(nd^2); (nd^8)	^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S
(nd^3); (nd^7)	^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D, ^2P
(nd^4); (nd^6)	^5D, ^3H, ^3G, ^3F, ^3D, ^3P, ^1I, ^1G, ^1F, ^1D, ^1S
(nd^5)	^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D, ^2P, ^2S

Procesos fotoquímicos

- Debido a la presencia de O_2 y N_2 absorbiendo la radiación altamente energética (radiación NO actínica) en la atmósfera superior, solo la luz de $\lambda > 290\,nm$, radiación **actínica**, está disponible para reacciones fotoquímicas en la troposfera.
- Actínico significa capaz de causar reacciones fotoquímicas.

La altitud correspondiente a la absorción de luz máxima por oxígeno atómico y molecular, nitrógeno y por el ozono como una función de longitud de onda de hasta $\lambda = 300\,nm$ (Friedman, 1960).



Procesos fotoquímicos

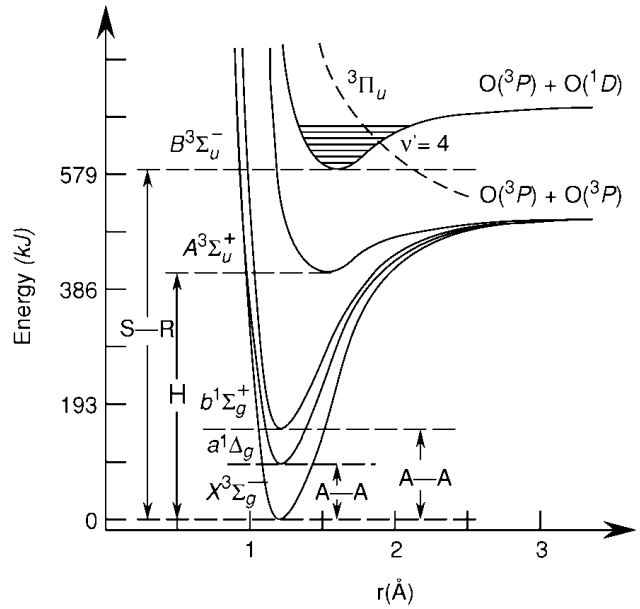
Oxígeno molecular

Espectro de absorción

- El O_2 absorbe la luz particularmente en el ultravioleta a longitudes de onda por debajo de ~ 200 nm, dando lugar al término "**ultravioleta de vacío**".

❖ Curvas de energía potencial (kJ) para el estado fundamental y para los primeros cuatro estados electrónicamente excitados de O_2.

❖ El estado fundamental, $X^3\Sigma_g^-$ es inusual porque es un triplete; como resultado, solo se permiten transiciones a estados de triplete superior.



Procesos fotoquímicos

Oxígeno molecular

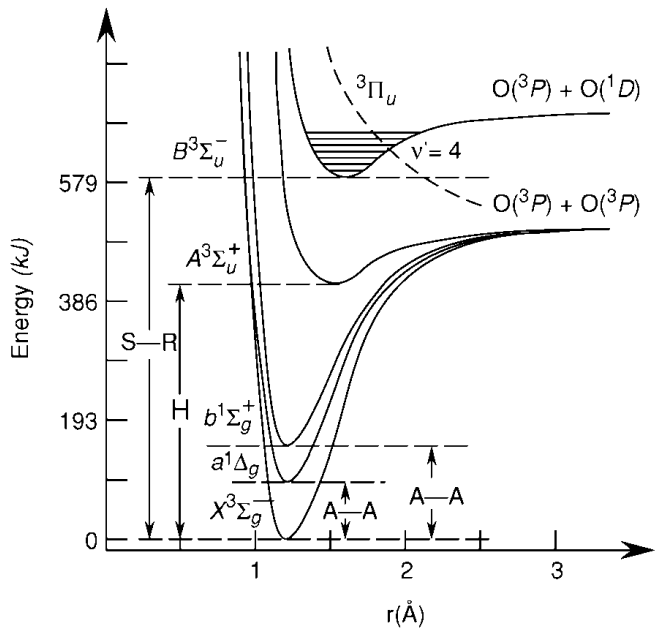
Espectro de absorción

❖ La transición desde el estado basal al estado excitado $A^3\Sigma_u^+$ es teóricamente prohibido porque involucra una transición (+) → (-), sin embargo ocurre débilmente, resultando una banda de absorción débil:

❖ Conocida como el continuo Herzberg (H) a longitudes de onda entre ~190 y 300 nm.

❖ Con una sección transversal de absorción de:

$$(\sigma \leq 10^{-23} cm^2 molecula^{-1})$$



Procesos fotoquímicos

Oxígeno molecular

Espectro de absorción

- La transición del estado basal al excitado:

$$X^3\Sigma_g^- \rightarrow B^3\Sigma_u^-$$

Es permitida y se ve en las figuras 4.2 y 4.3.
Con una absorción en la región de 130 a 200 nm.
Conocida como el continuo de Schumann-Runge (S-R).

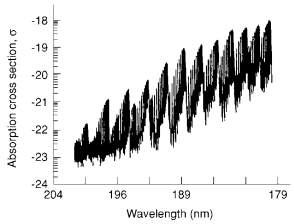


FIGURE 4.3 Semilogarithmic plot (base 10) of measured absorption coefficients in terms of the absorption cross section, σ (cm^2 molecule^{-1}), base e, for O_2 at 300 K in the 179.3- to 201.5-nm region. The structure seen for $\sigma > 10^{-22}$ cm^2 molecule^{-1} is real; at smaller cross sections, some noise is present (adapted from Yoshino *et al.*, 1992).

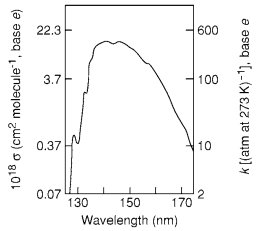
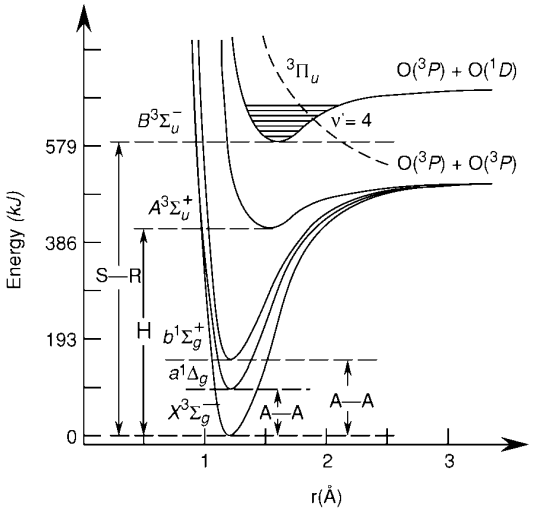


FIGURE 4.2 Absorption coefficients for O_2 in the Schumann–Runge continuum. Note log scale. (Adapted from Inn, 1955.)



61

Procesos fotoquímicos

Oxígeno molecular

Espectro de absorción

- El estado superior $B^3\Sigma_u^-$ es atravesado por el estado repulsivo $^3\Pi_u$, dando un mecanismo para la producción de dos átomos en estados basales O(^{3}P) desde el estado $B^3\Sigma_u^-$.

- Se cree que el continuo S-R se debe a la disociación del estado $B^3\Sigma_u^-$ a O(^{3}P) + O(^{1}D).

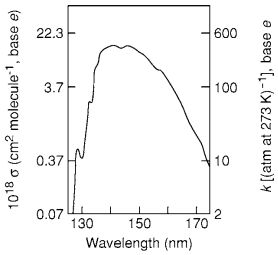
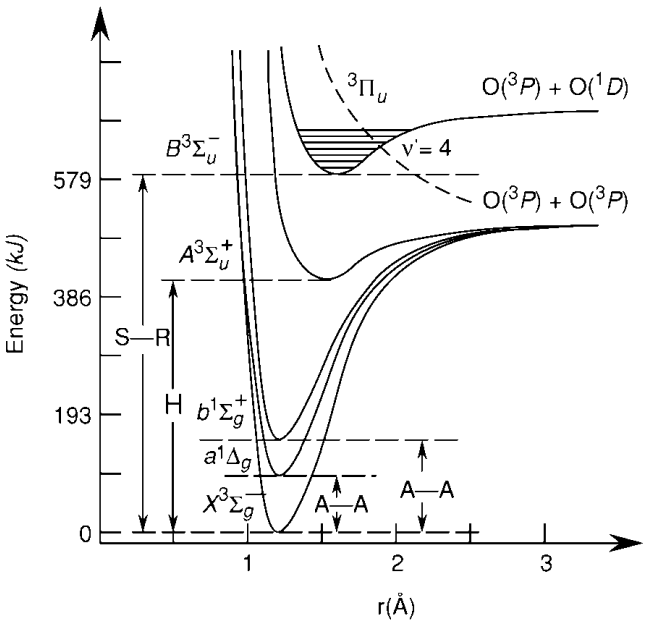


FIGURE 4.2 Absorption coefficients for O_2 in the Schumann–Runge continuum. Note log scale. (Adapted from Inn, 1955.)



Procesos fotoquímicos

Oxígeno molecular | **Espectro de absorción**

- Debajo de 130 nm, una absorción de bandas nuevamente aparece.
- A longitudes de onda menores a 133.2 nm hay energía suficiente para producir átomos de O(^{1}S).
- Hay un mínimo de absorción a 121.6 nm, que coincide con la línea α de Lyman del átomo de H.

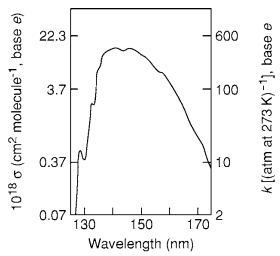


FIGURE 4.2 Absorption coefficients for O_2 in the Schumann–Runge continuum. Note log scale. (Adapted from Inn, 1955.)

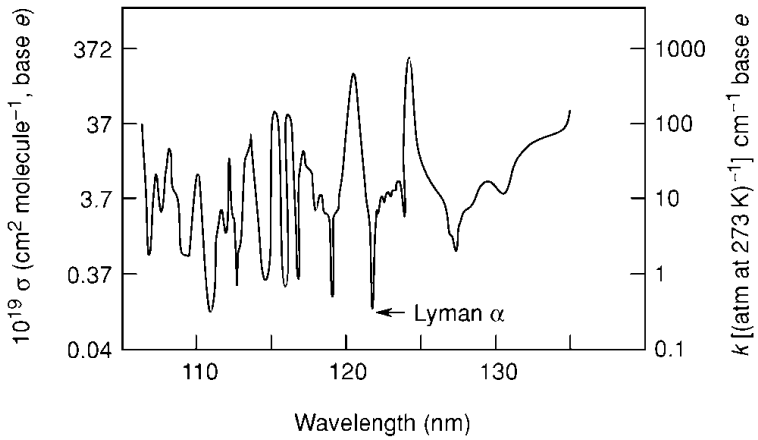


FIGURE 4.4 Absorption coefficients of O_2 in the 105- to 130-nm region. The O_2 absorption line corresponding to the Lyman α line of the H atom is shown by the arrow. Note the log scale: Absorption coefficient k on right is for units of [atm at 273 K]$^{-1}$ cm^{-1}. (Adapted from Inn, 1955.)

Procesos fotoquímicos

Oxígeno molecular | **Espectro de absorción**

- Además de las absorciones en el ultravioleta, O_2 también tiene absorciones muy débiles en el rojo (762 y 688 nm) e infrarrojos (1.27 y 1.06 µm), conocidos como **bandas de oxígeno atmosférico.**
- Estos producen O_2 en los estados excitados singlete $a^1\Delta_g$ y $b^1\Sigma^+_g$, respectivamente (denominado como oxígeno singlete).
- La figura muestra la diferencia entre estas dos formas de oxígeno singlete y el estado fundamental en términos de un diagrama de orbitales moleculares.
- Las dos bandas a 1.27 y 1.06 µm corresponden a transiciones a dos niveles vibracionales diferentes, dentro del estado $a^1\Delta_g$.
- Del mismo modo, los de 762 y 688 nm corresponden a transiciones al estado $b^1\Sigma^+_g$.

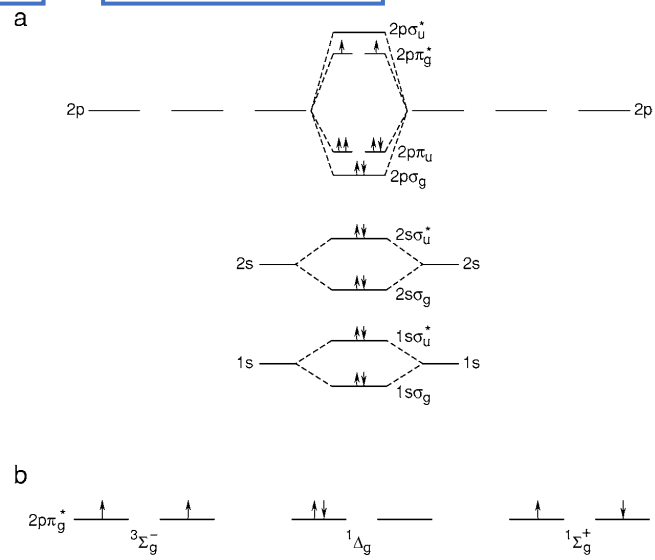


FIGURE 4.5 (a) Molecular orbital diagram of ground $X^3\Sigma_g^-$ state of O_2. (b) Comparison of highest occupied $2p\pi_g^*$ MO for the ground state, $X^3\Sigma_g^-$, and the electronically excited $a^1\Delta_g$ and $b^1\Sigma_g^+$ states.

Procesos fotoquímicos

Oxígeno molecular **Espectro de absorción**

- Además de estas absorciones de O_2 debidas a transiciones entre varios estados electrónicos, también se han reportado **absorciones atribuidas a moléculas de van der Waals y absorciones inducidas por colisión**.
- Las moléculas de van der Waals, o dímeros, $(O_2)_2$, son especies enlazadas débilmente que se han observado espectroscópicamente a bajas temperaturas.
- Por ejemplo, Long y Ewing (1973) investigaron los espectros infrarrojo y visible de oxígeno a temperaturas de **~ 90 K** y reportaron absorciones atribuibles al dímero, donde **la energía de enlace del dímero fue de 0.53 kcal mol^{-1}**. En cualquier caso, debido a la concentración relativamente grande de O_2 en el aire, estos complejos tienen el potencial de existir en cantidades significativas en comparación con otros gases traza.

65

Procesos fotoquímicos

Oxígeno molecular **Espectro de absorción**

- En la figura se muestran las bandas de absorción: (**a**) O_2 y (**b**) complejos de colisión de O_2.
- Las transiciones de los complejos son desde el estado basal hasta estados excitados.
- Mientras que la mayoría de las bandas se deben a colisiones O_2*O_2, Solomon et al.(1998) postulan que O_2*N_2 a 1.26 µm también puede existir.
- Estas absorciones inducidas por colisión absorben una pequeña cantidad de radiación solar entrante y, por lo tanto, juegan un papel en el balance de radiación de la tierra.
- Perner y Platt (1980) especulan que, dependiendo de sus velocidades de extinción en la atmósfera, podrían contribuir a oxidaciones atmosféricas.

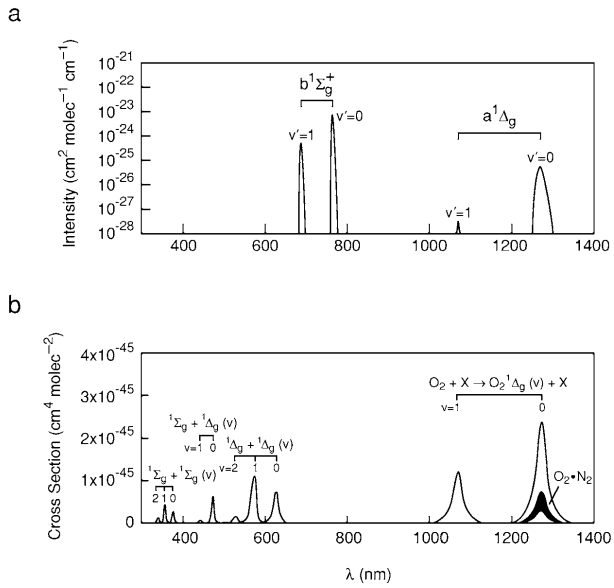


FIGURE 4.6 Absorption bands of (a) O_2 and (b) collision-induced absorptions of O_2 with O_2 and for the 1.26-μm band with N_2, respectively (adapted from Solomon *et al.*, 1998).

Procesos fotoquímicos

Oxígeno molecular | Fotoquímica

- En la Tabla se resumen las longitudes de onda umbrales para la producción de átomos de oxígeno en estado basal, $O(^3P)$, así como átomos en estados excitados electrónicamente $O(^1D)$ y $O(^1S)$.
- La disociación de O_2 en la región de 175 a 242 nm para producir átomos es particularmente importante en la estratosfera porque es la única fuente significativa de O_3 a través de las reacciones:

$$O_2 + h\nu \rightarrow 2O, \qquad \text{(R.1)}$$

$$O + O_2 \xrightarrow{M} O_3. \qquad \text{(R.2)}$$

TABLE 4.2 Threshold Wavelengths for the Production of Ground-State or Electronically Excited Oxygen Atoms from O_2 Photolysis[a]

Electronic state of oxygen atoms[b]	Threshold wavelength (nm)
$O(^3P) + O(^3P)$	242.4
$O(^3P) + O(^1D)$	175.0
$O(^3P) + O(^1S)$	133.2

[a] From Okabe (1978).
[b] $O(^3P)$ is the ground-state species.

67

Procesos fotoquímicos

Oxígeno molecular | Fotoquímica

- Debido a que 242.4 nm es la longitud de onda umbral para la disociación de O_2, la absorción de longitudes de onda mayores no se espera la formación de O_3. Sin embargo, la irradiación de O_2 a 248 nm se ha visto que genera O_3.
- Parece implicar la generación inicial de pequeñas cantidades de O_3 a través de mecanismos que aún no se comprenden bien.
- Una vez que se forma una pequeña cantidad de O_3 a través de las reacciones anteriores, se fotoliza en parte para generar O_2 en su estado electrónico basal, parte del cual está vibracionalmente excitado, $O_2(v'')$.
- Mecanismos que han propuesto incluir la absorción directa de la luz por este O_2 vibracionalmente excitado para fotodisociarse o, alternativamente, la reacción con O_2 para dar O_3 y $O(^3P)$, que luego forma O_3 a través de la reacción (2) según lo propuesto por Wodtke y colaboradores. En este último caso, los niveles $v'' \geq 26$ son suficientemente energéticos para permitir que la reacción (3) proceda:

$$O_2(v'' \geq 26) + O_2 \rightarrow O_3 + O(^3P) \qquad \text{(R.3)}$$

$$O + O_2 \xrightarrow{M} O_3. \qquad \text{(R.2)}$$

68

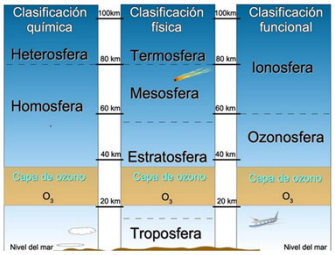
Procesos fotoquímicos

Oxígeno molecular **Fotoquímica**

$$O_2(v'' \geq 26) + O_2 \rightarrow O_3 + O(^3P) \qquad \text{(R.3)}$$

- Las mediciones de la producción de $O_2(v'' \geq 26)$ en la fotólisis de O_3 a longitudes de onda más cortas (< 243 nm) respaldan este mecanismo.

- Este es un tema importante en la química de la atmósfera superior, ya que los modelos han subestimado consistentemente O_3 a altitudes de 40-80 km, lo que sugiere que todavía hay una fuente no reconocida de O_3 a estas altitudes que corresponden a la estratosfera alta y la mesosfera completa.



69

Procesos fotoquímicos

Oxígeno molecular **Fotoquímica**

- Aunque la absorción de luz para excitar el O_2 directamente a los estados $a^1\Delta_g$ y $b^1\Sigma^+_g$ es muy débil, existen otras fuentes de oxígeno singlete, incluida la transferencia de energía (desde $^{\bullet}NO_2$ electrónicamente excitado), fotólisis de O_3 y reacciones químicas exotérmicas.
- Cuando $O_2(a^1\Delta_g)$ y $O_2(b^1\Sigma^+_g)$ son formados en tales procesos, no experimentan fácilmente transiciones radiactivas al estado basal porque, como en la absorción, los procesos están prohibidos. Por lo tanto, el tiempo de vida radiactivo del estado $b^1\Sigma^+_g$, que se encuentra a 37.5 kcal por encima del estado fundamental, es ~12 s, mientras que para el estado $a^1\Delta_g$, 22.5 kcal por encima del estado fundamental, es ~67 min.
- En condiciones de baja presión en el laboratorio o en la atmósfera superior, donde la desactivación por colisión es lenta, se observan transiciones radiactivas débiles desde estos dos estados singlete excitados al estado fundamental.
- Las bandas de emisión de las transiciones $b^1\Sigma^+_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ y $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ ocurren en 761.9 y 1,269 nm, respectivamente. La banda de 761.9 nm debida a $b^1\Sigma^+_g$ se observa a menudo en sistemas que contienen el estado $a^1\Delta_g$ debido a la reacción de acumulación de energía:

$$O_2(a^1\Delta_g) + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(b^1\Sigma^+_g) \qquad \text{(R.4)}$$

70

Procesos fotoquímicos

Ozono **Espectro de absorción**

- O_3 juega un papel central en la química troposférica. No sólo es una especie altamente reactiva y tóxica, sino que absorbe tanto la luz infrarroja como la ultravioleta, contribuyendo al "efecto invernadero" y proporcionando protección contra la exposición a los dañinos rayos UV.
- En el proceso de absorción en los rayos UV, genera átomos de oxígeno excitados electrónicamente que reaccionan para formar •OH, un oxidante atmosférico ubicuo.
- La absorción más fuerte, en la región de 200 a 300 nm, se conoce como bandas de Hartley. Es esta absorción la responsable del llamado "**corte actínico**" en la troposfera a 290 nm; por lo tanto, el O_3 en la estratosfera absorbe fuertemente $\lambda < 290$ nm, lo que limita los rayos UV que alcanzan la superficie terrestre. Las bandas de Huggins están en la región de 300 a 360 nm.

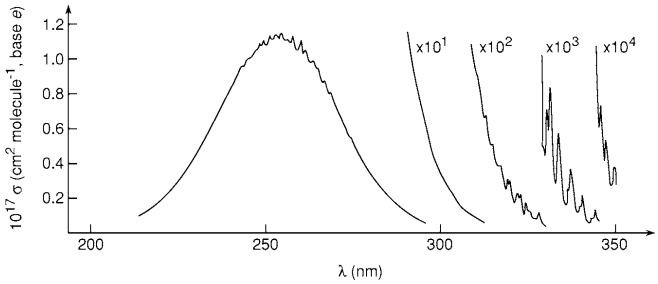


FIGURE 4.7 UV absorption of O_3 at room temperature in the Hartley and Huggins bands. At the longer wavelengths, each curve has been expanded by the factor shown. (Adapted from Daumont *et al.*, 1989.)

71

Procesos fotoquímicos

Ozono **Espectro de absorción**

- Mientras que la región de 440 a 850 nm representa las Bandas de Chappuis.
- Las bandas de absorción de Huggins y Chappuis son mucho más débiles que las bandas de Hartley.

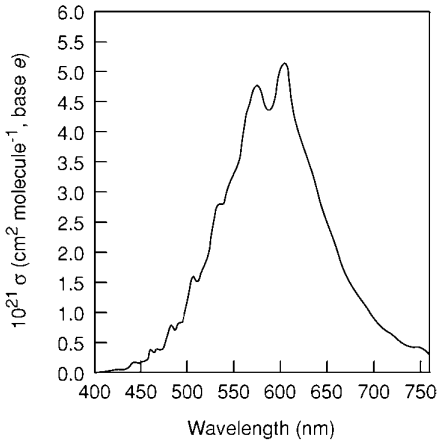


FIGURE 4.8 Absorption cross sections of O_3 in the Chappuis band at room temperature (adapted from Burkholder and Talukdar, 1994).

72

Procesos fotoquímicos

Ozono

Fotoquímica

- La fotólisis del O_3 produce oxígeno molecular y oxígeno atómico, cualquiera de los dos o ambos pueden estar en estados electrónicamente excitados, dependiendo de la energía de excitación. El proceso fotoquímico es:

$$O_3 + hv \rightarrow O_2(^1\Delta_g) + O(^1D) \qquad \text{(R.5)}$$

en principio requiere luz correspondiente a λ = 310 nm.

- Dado que el estado fundamental de O_3 es un singlete, se espera que predomine la disociación en dos estados singlete o en dos estados tripletes.
- El aspecto más importante de la fotoquímica del O_3 para la troposfera es el rendimiento cuántico y la dependencia de la longitud de onda de la producción de $O(^1D)$ en la reacción (R.5), ya que es una fuente de radicales libres de hidroxilo a través de su reacción con el vapor de agua:

$$O(^1D) + H_2O_{(g)} \rightarrow 2\dot{O}H \qquad \text{(R.6)}$$

$$k_6 = 2.2x10^{-10} cm^3 molécula^{-1} s^{-1}$$

73

Procesos fotoquímicos

Fotoquímica

- El rendimiento cuántico (ϕ) o **rendimiento fotoquímico** de una reacción inducida por la radiación es el número de veces que se produce un proceso concreto por cada fotón absorbido por el sistema.

$$\phi = \frac{\textit{Número de moléculas descompuestas}}{\textit{Número de fotones absorbidos}}$$

TABLE 3.46. Summary of Photochemistry of Some Species in Aqueous Solutions

Photochemical Dissociation	Quantum Yield[a]	Reference[b]
(38) $O_3 + h\nu\ (\lambda \leq 320\ nm) \rightarrow O(^1D) + O_2(^1\Delta_g)$ $\xrightarrow{H_2O} H_2O_2$	$\Phi(-O_3)^c = 0.23$ at 310 nm $= 0.002 - 0.005$ at 600 nm	1
(39) $H_2O_2 + h\nu\ (\lambda \leq 380\ nm) \rightarrow 2OH$	$\phi \simeq 0.50$	2–4
(40) $HONO + h\nu\ (\lambda \leq 390\ nm) \rightarrow OH + NO$	$\phi \simeq 0.095$	5
(41) $HNO_3 + h\nu\ (\lambda \leq 320\ nm) \rightarrow OH + NO_2$	$\phi \simeq 0.1$	6
(42) $NO_2^- + h\nu\ (\lambda \leq 410\ nm) \rightarrow (NO_2^-)^* \xrightarrow{H_2O} NO + OH + OH^-$	$\phi \simeq 0.05$	7
$\xrightarrow{b} NO + O^-$		
(43) $NO_3^- + h\nu\ (\lambda \leq 350\ nm) \xrightarrow{a} NO_2^- + O$	$\phi_a + \phi_b \simeq 0.04$	8–12
$\xrightarrow{b} NO_2 + O^-$		
(44) $NO_3 + h\nu\ (\lambda \leq 690\ nm) \xrightarrow{a} NO_2 + O$	$\phi_a \simeq 0.09$	6,13
$\xrightarrow{b} NO + O_2$	$\phi_b \simeq 0.01$	
(46) $HO_2^- + h\nu(\lambda < 390\ nm) \xrightarrow{H_2O} OH + OH^- + O_2$		14,15

[a]These are *effective quantum yields*, that is, those for photolysis and escape of the species from the solvent cage.

[b]References are as follows: (1) Taube, 1957; (2) Hunt and Taube, 1952; Taube, 1957; (3) Baxendale and Wilson (1957); (4) Phibbs and Giguère (1951); (5) Rettich, 1978; (6) Graedel and Weschler, 1981; (7) Zafiriou and True, 1979a; (8) Zafiriou and True, 1979b; (9) Bayliss and Bucat, 1975; (10) Daniels et al., 1968; (11) Barat et al., 1969; (12) Shuali et al., 1969; (13) Hayon and Saito, 1965; (14) Treinen, 1970; (15) Graedel et al, 1985a.

[c]Quantum yield for O_3 disappearance.

B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts. Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques. Wiley Interscience Pub. 1986. Página 193.

74

Procesos fotoquímicos

Ozono

Fotoquímica

- Solo cerca del 5% de la interacción O(^{1}D)-H_2O (R.6) resulta en la desactivación del $O(^1D)$ al estado basal $O(^3P)$, y < 1% en el conjunto de productos alternos $H_2 + O_2$.
- La reacción rápida de O(^{1}D) con vapor de agua ocurre en competencia con su desactivación por el aire:

$$O(^1D) + M \rightarrow O(^3P) + M \qquad \text{(R.7)}$$

$$k_7 = 2.6x10^{-11} cm^3 molécula^{-1} s^{-1} \qquad M = N_2,$$
$$= 4.0x10^{-11} cm^3 molécula^{-1} s^{-1} \qquad M = O_2$$

- En 1 atm de aire a 50% de humedad relativa y 298 K, aproximadamente 10% del $O(^1D)$ producido vía reacción R.5 reacciona con vapor de agua para formar radicales hidroxilo.

75

Procesos fotoquímicos

Ozono

Fotoquímica

- La dependencia de la longitud de onda del rendimiento cuántico (ϕ) para la producción de $O(^1D)$ ha sido algo controvertida.
- El valor recomendado entre 290 y 305 nm es $\phi[O(^1D)]$ = 0.95, disminuyendo ligeramente en longitudes de onda más cortas a valores en el rango 0.85-0.90.
- Talukdar et al. (1998) informó rendimientos de $O(^1D)$ de 0.89$\pm$0.04, independiente de la temperatura de 203 a 320 K, consistente con la producción de pequeñas cantidades de O(^{3}P) en esta región.
- La disminución del rendimiento cuántico en longitudes de onda más cortas es inusual y no se entiende bien en términos de la espectroscopia y estados electrónicos de O_3.
- Parece que hay dos procesos que contribuyen a la producción de O(^{1}D). El primero es el llamado "**absorción de banda caliente**" por O_3 en el que la energía adicional proviene de vibraciones y rotacionales internas, un fenómeno que es bien establecido en el caso de la fotodisociación de NO_2. Se cree que esto es responsable de la producción de O(^{1}D) en la región de aproximadamente 306 a 324 nm.

76

Procesos fotoquímicos

Ozono

Fotoquímica

- El segundo proceso que genera cantidades pequeñas de O(^{1}D) es a través de la reacción de spin prohibido:

$$O_3 + hv \rightarrow O(^1D) + O_2(^3\Sigma_g^-) \qquad (R.8)$$

- Este proceso de espín prohibido parece ser la principal fuente de O(^{1}D) más allá de 325 nm, particularmente a bajas temperaturas donde se minimiza la contribución del O_3 vibracionalmente excitado.

- Por lo tanto, en contraste con los rendimientos decrecientes de O(^{1}D) con temperatura en la región de 306-324 nm, los rendimientos en la región de 325 a 329 nm son relativamente constantes con la temperatura; a temperaturas más bajas, el rendimiento cuántico en esta región se acerca a 0.06, que por lo tanto ha sido asignado por Talukdar et al. Alabama. (1998) como límite superior para la producción de O(^{1}D) en esta región por reacción (R.8).

77

Procesos fotoquímicos

NO2

Espectro de absorción

- El espectro de absorción de NO_2 se muestra en la figura.

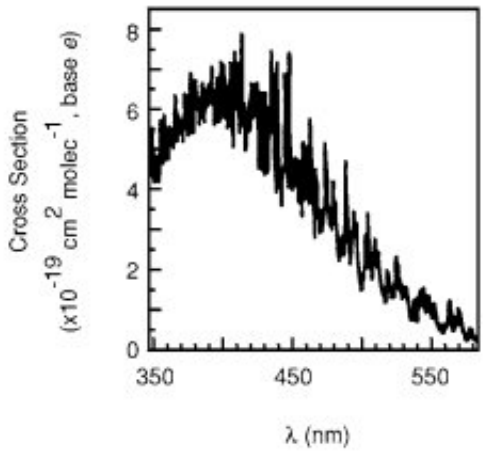


FIGURE 4.11 High-resolution (0.003 nm) absorption spectrum of NO_2 at room temperature (adapted from Harder *et al.*, 1997).

78

Procesos fotoquímicos

NO2

Fotoquímica

- La fotodisociación de NO_2, λ < 420 nm a NO y átomo de $^{\bullet}O$.

$$NO_2 + hv \rightarrow NO + {}^{\bullet}O \qquad \text{(R.9)}$$

- El rendimiento cuántico de la producción del átomo de O se ha estudiado extensamente debido a su papel como la única fuente antropogénica significativa de O_3 en la troposfera a través de R.9 seguido de R.10.

$$O + O_2 \overset{M}{\rightarrow} O_3 \qquad \text{(R.10)}$$

- En la tabla tenemos las longitudes de onda calculadas por debajo de las cuales es energéticamente posible producir los fragmentos en cada uno de los estados electrónicos que se muestran, si no hay contribución de la energía interna de la molécula. La longitud de onda umbral para la producción de NO y átomos de O en el estado fundamental es de 397.8 nm.

TABLE 4.10 Calculated Wavelengths (nm) for NO_2 Photolysis Below Which the Fragments Shown Can Be Produced[a,b]

NO	Oxygen atoms ^3P	^1D	^1S
$X^2\Pi$	397.8	243.9	169.7
$A^2\Sigma^+$	144.2	117.4	97

[a] From Okabe (1978).
[b] Assuming no contribution from internal energy of the molecule.

79

Procesos fotoquímicos

NO2

Fotoquímica

- En el aire, el NO_2 excitado electrónicamente que no se disocia para formar $O(^3P)$ se desactiva por colisión.

- Cuando O_2 es el compañero de colisión, la transferencia de energía puede ocurrir en una fracción del tiempo para formar $O_2(^1\Delta_g)$.

$$NO_2^* + O_2 \rightarrow NO_2 + O_2(^1\Delta_g) \qquad \text{(R.11)}$$

- La figura muestra la fotodisociación continúa a longitudes de onda largas.

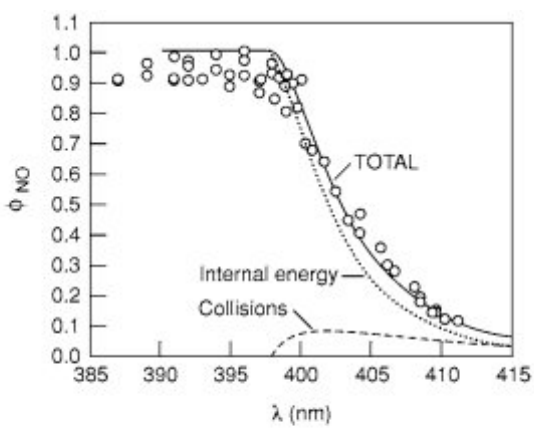


FIGURE 4.12 Quantum yields for NO production in the photolysis of NO_2 at 298 K. Calculated quantum yields due to internal energy (dotted line), the calculated dissociation due to collision (dashed line), and the sum of these two calculations (solid line) are also shown (adapted from Roehl *et al.*, 1994).

80

Procesos fotoquímicos

HNO3

Fotoquímica

- En la figura se muestra el espectro de absorción de HNO_3 gaseoso a temperatura ambiente.
- El rendimiento cuántico para la fotodisociación, reacción R.12, es aproximadamente 1 desde 200 a 315 nm.

$$HNO_3 + hv \rightarrow NO_2 + {}^{\bullet}OH \qquad \text{(R.12)}$$

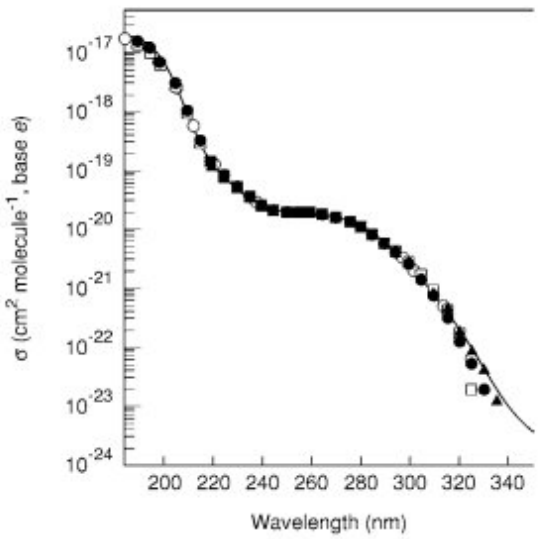


FIGURE 4.13 Absorption spectrum of HNO_3 (solid line) at 298 K. Symbols represent data reported in previous studies from other laboratories. (Adapted from Burkholder *et al.*, 1993.)

Procesos fotoquímicos

HNO2

Fotoquímica

- El ácido nitroso es importante en la química de la tropósfera porque se fotoliza para formar ${}^{\bullet}OH$.

$$HONO + hv \rightarrow {}^{\bullet}OH + NO^{\bullet} \qquad \text{(R.13)}$$

- La determinación del rendimiento cuántico así como las secciones transversales de absorción ha sido difícil, debido a la contaminación de HONO por otras fuertes especies absorbentes, particularmente NO_2. Sin embargo Cox y Derwent (1976/1977), proponen un rendimiento cuántico de 0.1 a $\lambda < 400\ nm$.
- La figura muestra el espectro de absorción del ácido nitroso gaseoso.

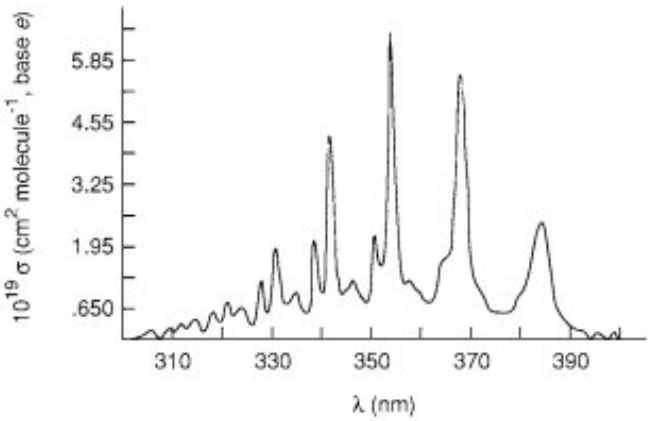


FIGURE 4.14 Absorption spectrum of HONO at 277 K (adapted from Bongartz *et al.*, 1991). Note that the absolute values of the cross sections shown here should be multiplied by 0.855 as recommended by Bongartz *et al.* (1994).

82

Procesos fotoquímicos

HO_2NO_2 | Fotoquímica

- El ácido peroxinítrico es una especie relativamente inestable que es importante como reserva para NO_2 a temperaturas bajas, según la siguiente reacción:

$$HO_2NO_2 \rightarrow HO_2 + NO_2 \qquad \text{(R.14)}$$

- La figura muestra las secciones transversales de absorción. No muestran dependencia significativa a la temperatura por debajo de los 253 K.

- Hay una variedad de rutas de fotodisociación:

$$\begin{aligned} HO_2NO_2 + h\nu &\rightarrow HO_2 + NO_2 \qquad \text{(R.14)} \\ &\rightarrow HO_2 + NO + O, \\ &\rightarrow OH + NO_2 + O, \\ &\rightarrow {}^{\bullet}OH + NO + O_2, \\ &\rightarrow {}^{\bullet}OH + NO_3. \end{aligned}$$

- A 248 nm el rendimiento cuántico para OH es 0.34 $\pm$ 0.16, y para el NO_2^* electrónicamente excitado es de < 30%.

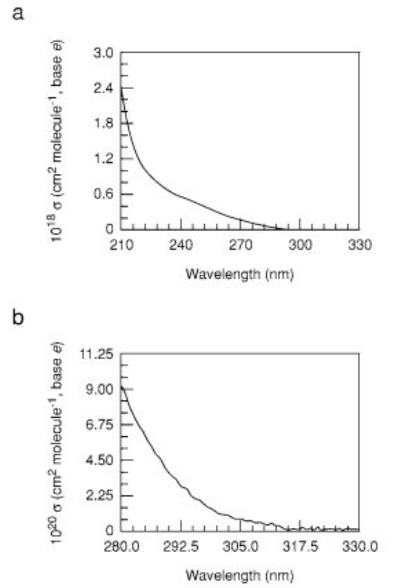


FIGURE 4.15 Absorption spectra of HO_2NO_2 at 298 K in the (a) 210- to 300-nm and (b) 280- to 330-nm regions (adapted from Singer *et al.*, 1989).

Procesos fotoquímicos

$^{\bullet}NO_3$ | Fotoquímica

- El radical nitrato $^{\bullet}NO_3$ es un importante intermediario en la química nocturna.

- Es inusual porque absorbe fuertemente en la región roja (620-670 nm) del espectro visible, a diferencia de la mayoría de las especies importantes, desde el punto de vista atmosférico, cuyas absorciones normalmente son en los rayos ultravioleta.

- Existen dos posibles rutas de fotolisis:

$$\begin{aligned} {}^{\bullet}NO_3 + h\nu &\rightarrow NO_2 + O(^3P), \qquad \text{(R.15)} \\ &\rightarrow NO + O_2 \end{aligned}$$

- En la figura se muestran los datos energéticos de estas rutas, incluyendo la posible formación de estados singletes de O_2 electrónicamente excitados.

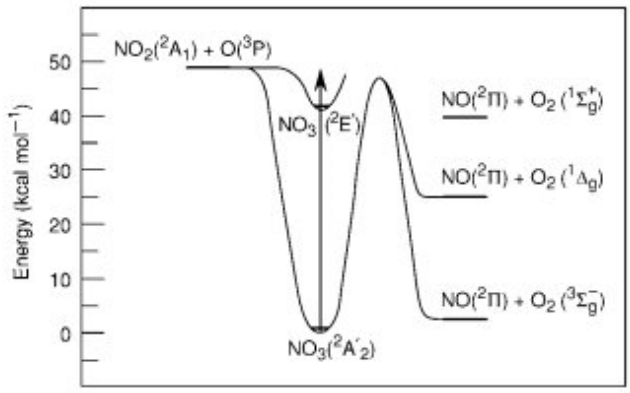


FIGURE 4.17 Energetics of NO_3 photodissociation (adapted from Davis *et al.*, 1993).

Procesos fotoquímicos

Peróxido de hidrógeno
Hidroperóxidos orgánicos

Fotoquímica

- La figura muestra la sección transversal de absorción para H_2O_2 y metil hidroperóxido a temperatura ambiente.
- Aunque la absorción disminuye rápidamente a longitudes de onda por encima del límite actínico de 290 nm, la fotólisis sigue siendo un proceso de pérdida importante para estos peróxidos en la troposfera.
- El $^{\bullet}OH$ es el principal producto formado, con un rendimiento cuántico de 2 para H_2O_2, que corresponde a un rendimiento cuántico de fotodisociación de 1 a longitudes de onda > 222 nm.

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2^{\bullet}OH \qquad \text{(R.16)}$$

- Y un rendimiento cuántico de 1 a 248 nm para CH_3OOH:

$$CH_3OOH + hv \rightarrow CH_3O + {}^{\bullet}OH \qquad \text{(R.17)}$$

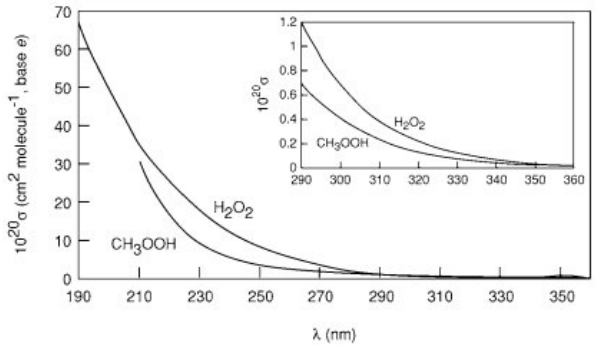


FIGURE 4.25 Absorption spectra of H_2O_2 and CH_3OOH at room temperature (data for H_2O_2 from DeMore *et al.*, 1997 recommendation, and for CH_3OOH from Vaghjiani and Ravishankara, 1989).

85

Procesos fotoquímicos

$ClONO_2$ y $BrONO_2$

Fotoquímica

- Nitrato de cloro y nitrato de bromo son reconocidos como especies clave en la química de la estratosfera.
- Se reconoce cada vez más que, dado que el cloro y el bromo atómicos pueden desempeñar funciones clave en la química de la capa límite marina, también pueden ser importantes en la troposfera.
- La figura muestra los espectros de absorción de estos dos nitratos a temperatura ambiente.

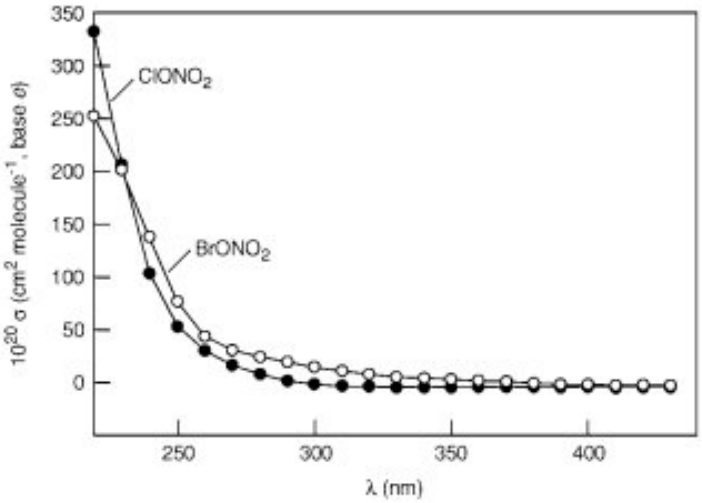


FIGURE 4.32 Absorption spectra of $ClONO_2$ and $BrONO_2$ at room temperature (based on data in DeMore *et al.*, 1997, Burkholder *et al.*, 1994, and Deters *et al.*, 1998).

Procesos fotoquímicos $ClONO_2$ y $BrONO_2$ Fotoquímica

- Hay varias rutas de fotolisis posibles para estos nitratos.

Para el nitrato de cloro:

$$ClONO_2 + h\nu \rightarrow ClO + NO_2 \quad (\lambda \leq 1066\ nm) \quad \text{(R.18a)}$$
$$\rightarrow Cl + NO_3 \quad (\lambda \leq 697\ nm) \quad \text{(R.18b)}$$
$$\rightarrow O + ClONO \quad (\lambda \leq 426\ nm) \quad \text{(R.18c)}$$
$$\rightarrow Cl + O + NO_2 \quad (\lambda \leq 314\ nm) \quad \text{(R.18d)}$$

La fotoquímica de los nitrato de bromo se espera que tengan rutas de reacción semejantes:

$$BrONO_2 + h\nu \rightarrow BrO + NO_2 \quad (\lambda \leq 1076\ nm) \quad \text{(R.19a)}$$
$$\rightarrow Br + NO_3 \quad (\lambda \leq 879\ nm) \quad \text{(R.19b)}$$
$$\rightarrow O + BrONO \quad (\lambda \leq 391\ nm) \quad \text{(R.19c)}$$
$$\rightarrow Br + O + NO_2 \quad (\lambda \leq 344\ nm) \quad \text{(R.19d)}$$

87

Procesos fotoquímicos

- Resumen de procesos fotoquímicos.

Fotoquímica

Especie	λ(nm)	Reacción fotoquímica		ϕ
O_2	175 - 242	$O_2 + h\nu \rightarrow 2O,$ $O + O_2 \overset{M}{\rightarrow} O_3.$	(R.1) (R.2)	
	242.4 175.0 133.2	$O_2 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$ $\rightarrow O(^3P) + O(^1D)$ $\rightarrow O(^3P) + O(^1S)$	(R.1)	
	248	$O_2(v'' \geq 26) + O_2 \rightarrow O_3 + O(^3P)$ $O + O_2 \overset{M}{\rightarrow} O_3.$	(R.3) (R.2)	
	761.9	$O_2(a^1\Delta_g) + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(b^1\Sigma_g^+)$	(R.4)	
O_3	310	$O_3 + h\nu \rightarrow O_2(^1\Delta_g) + O(^1D)$ $O(^1D) + H_2O_{(g)} \rightarrow 2OH$ $k_6 = 2.2x10^{-10} cm^3 molécula^{-1} s^{-1}$ $O(^1D) + M \rightarrow O(^3P) + M$ $k_7 = 2.6x10^{-11} cm^3 molécula^{-1} s^{-1}$ $M = N_2,$ $k_7 = 4.0x10^{-11} cm^3 molécula^{-1} s^{-1}$ $M = O_2$	(R.5) (R.6) (R.7)	
	325-329	$O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2(^3\Sigma_g^-)$	$(R.8)$	0.06
NO_2	<420	$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O^{\bullet}$ $O + O_2 \overset{M}{\rightarrow} O_3$ $NO_2^* + O_2 \rightarrow NO_2 + O_2(^1\Delta_g)$	(R.9) (R.10) (R.11)	
HNO_3	200-315	$HNO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + OH$	(R.12)	
HNO_3	≤320	$HNO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + OH$	(R.12)	0.1

Especie	λ(nm)	Reacción fotoquímica		ϕ
HNO_2	<400	$HONO + h\nu \rightarrow OH + NO$	(R.13)	0.095
HO_2NO_2	248	$HO_2NO_2 + h\nu \rightarrow HO_2 + NO_2$ $\rightarrow HO_2 + NO + O,$ $\rightarrow OH + NO_2 + O,$ $\rightarrow OH + NO + O_2,$ $\rightarrow OH + NO_3.$	(R.14)	Para OH es 0.34 ± 0.16
NO_3	≤690	$NO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + O(^3P),$ $\rightarrow NO + O_2$	(R.15)	0.09 0.01
H_2O_2	222	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH$	(R.16)	1.0
H_2O_2	≤380	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH$	(R.16)	0.5
CH_3OOH	248	$CH_3OOH + h\nu \rightarrow CH_3O + OH$	(R.17)	1.0
$ClNO_3$	1066 697 426 314	$ClONO_2 + h\nu \rightarrow ClO + NO_2$ $\rightarrow Cl + NO_3$ $\rightarrow O + ClONO$ $\rightarrow Cl + O + NO_2$	(R.18)	
$BrNO_3$	1076 879 391 344	$BrONO_2 + h\nu \rightarrow BrO + NO_2$ $\rightarrow Br + NO_3$ $\rightarrow O + BrONO$ $\rightarrow Br + O + NO_2$	(R.19)	

88

Para pensar…

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

89