

Química Atmosférica

2. Química troposférica.

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

1

Química troposférica

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

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

Pueden clasificarse como:

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

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

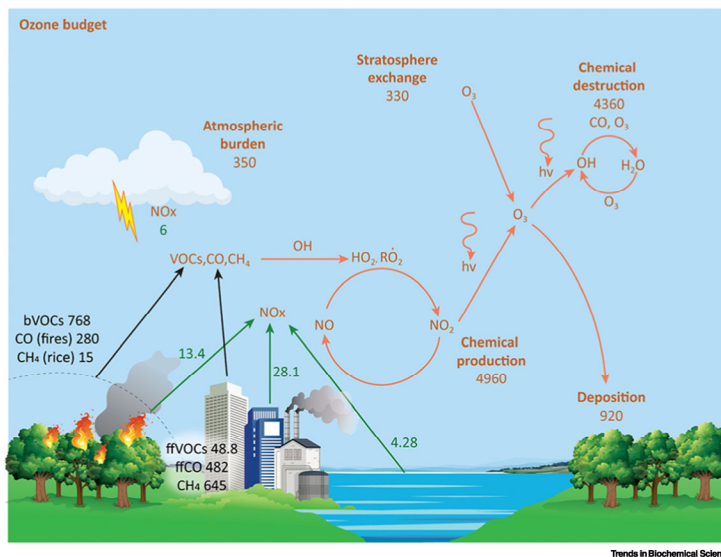
- Procesos foto-químicos
- Transporte a la estratósfera
- Deposición sobre la superficie (seca o húmeda)
- Reacciones químicas.

2

Química troposférica

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

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



3

Química troposférica

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

La formación de O₃ comienza con la reacción entre •OH y moléculas orgánicas. La siguiente secuencia de reacciones está catalizada por NO_x y engloba una red de reacciones con radicales libres.

La interconversión de NO y NO₂ es rápida en escala troposférica (~5 min) comparada con la oxidación de VOCs (horas).

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

En la tropósfera remota, la formación de O₃ involucra la oxidación de CO y CH₄ por •OH. Los tiempos de vida de CO y CH₄ en la atmósfera (considerando las reacciones con •OH) son de 2 meses y 9 años, respectivamente.

Los VOCs tienen tiempos de vida mucho más cortos.

4

Radicales libres en la tropósfera

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

- ➔ Radical OH, química diurna.
- ➔ Radical NO_3 , química nocturna.
- ➔ Ozono (O_3), tanto de día como de noche, pero menos reactivo que $\cdot\text{OH}$ y $\cdot\text{NO}_3$.

Radical OH

Concentración diurna promedio: $[\cdot\text{OH}] = 10^6$ molécula cm^{-3} .

Fuentes: En su mayoría, procesos fotoquímicos como fotólisis de ozono (O_3), ácido nitroso (HNO_2) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2). También reacciones químicas como por ej.: reacción $\text{HO}_2 + \text{NO}$, ozonólisis de alquenos y terpenos.

Remoción: reacciones con CO y VOCs.

5

Radicales libres en la tropósfera

Radical $\cdot\text{NO}_3$

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

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

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

Ozono

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

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

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

6

Reacciones troposféricas

Más acerca del radical OH

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

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

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

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

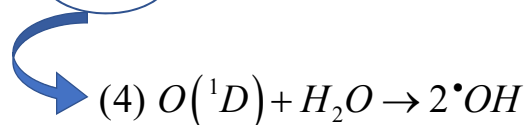
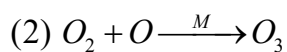
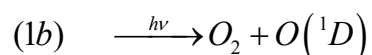
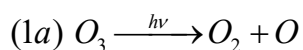
Su concentración es más baja en el hemisferio norte debido a la mayor producción de CO por la actividad humana. Esta molécula sí reacciona con el $\bullet\text{OH}$.

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

7

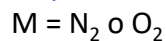
Reacciones troposféricas

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



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

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



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

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

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

8

Reacciones troposféricas

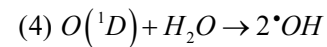
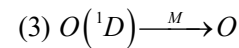
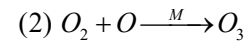
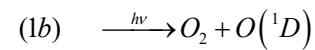
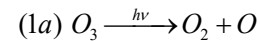
Estimemos la velocidad de formación de $\bullet\text{OH}$ a partir de las reacciones anteriores

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

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

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

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



$$k_3 (M = O_2) \quad 4.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_3 (M = N_2) \quad 2.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

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

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

9

Reacciones troposféricas

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

Expresémosla como fracciones:

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

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

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

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

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

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

$$HR = 100 \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^0} \quad \begin{array}{l} \text{Presión parcial en condiciones de interés} \\ \text{Presión parcial en condiciones de saturación} \end{array}$$

10

Reacciones troposféricas

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

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

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

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

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

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

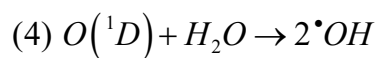
A 90% HR, $\xi_{H_2O}=0.015$

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

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

11

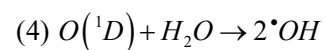
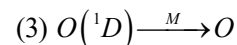
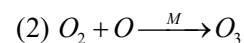
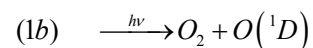
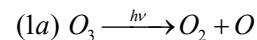
Reacciones troposféricas



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

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

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

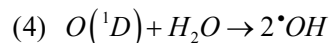
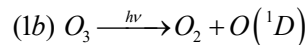


12

Reacciones troposféricas

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

Una vez formado el O(¹D) por la reacción 1b este puede producir •OH por la reacción 4.



Entonces el número de •OH producido por O(¹D), puede estimarse como el cociente:

Y como ya habíamos visto antes:

$$\epsilon_{\bullet\text{OH}} = \frac{\nu_4}{\nu_{1b}} = \frac{2k_4 [\text{O}({}^1D)] [\text{H}_2\text{O}]}{j_{1b} [\text{O}_3]}$$

$$j_{1b} [\text{O}_3] = k_3 [\text{O}({}^1D)] + k_4 [\text{O}({}^1D)] [\text{H}_2\text{O}]$$

$$\epsilon_{\bullet\text{OH}} = \frac{\nu_4}{\nu_{1b}} = \frac{2k_4 [\text{O}({}^1D)] [\text{H}_2\text{O}]}{k_3 [\text{O}({}^1D)] + k_4 [\text{O}({}^1D)] [\text{H}_2\text{O}]}$$

13

Reacciones troposféricas

$$\epsilon_{\bullet\text{OH}} = \frac{2k_4 \cancel{[\text{O}({}^1D)]} [\text{H}_2\text{O}]}{k_3 \cancel{[\text{O}({}^1D)]} + k_4 \cancel{[\text{O}({}^1D)]} [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{2k_4 [\text{H}_2\text{O}]}{k_3 + k_4 [\text{H}_2\text{O}]} \cong \frac{2k_4}{k_3} [\text{H}_2\text{O}]$$

$$\epsilon_{\bullet\text{OH}} = \frac{2k_4}{k_3} [\text{H}_2\text{O}] \quad \begin{matrix} k_3 = 2.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ k_4 = 2.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{matrix} \rightarrow \frac{k_4}{k_3} = 7.6$$

Podemos evaluar entonces en función de la humedad relativa: $\xi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.0167 \frac{\text{HR}}{100}$

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

A mayor HR, mayor producción de •OH por cada O(¹D) formado.

A 80%HR, 40% del O(¹D) formado se transforma en •OH.

14

Reacciones troposféricas

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

15

Reacciones troposféricas

Total necesario según las remociones de CO y CH_4 : $= 1 \times 10^{14} \text{ mol } \bullet\text{OH año}^{-1}$

Se estima que el flujo global de ozono desde la estratósfera es de $1-2 \times 10^{13} \text{ mol O}_3 \text{ año}^{-1}$.

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

De modo que el flujo desde la estratósfera es, al menos de 2.5 a 5 veces demasiado pequeño para que se cumpla el balance de CO y CH_4 .

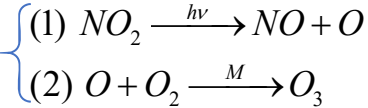
Podemos concluir entonces, con base a este cálculo simple, que debe haber en la tropósfera una fuente adicional de ozono.

16

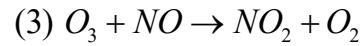
Reacciones troposféricas

Ciclo fotoquímico básico de NO_2 , NO y O_3 .

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



Luego el NO_2 se regenera a partir del O_3 :



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

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

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

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

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

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

17

Reacciones troposféricas

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = j_1[\text{NO}_2] - k_2[\text{O}][\text{O}_2] \approx 0$$

$$j_1[\text{NO}_2] = k_2[\text{O}][\text{O}_2]$$

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

Y sustituyendo $[\text{O}]$ en esta expresión

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

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

El ozono también reacciona en cuanto se forma:

$$k_2[\text{O}][\text{O}_2] = k_3[\text{O}_3][\text{NO}]$$

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

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

18

Reacciones troposféricas

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

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

Y el balance de masa de N:

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

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

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

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

19

Reacciones troposféricas

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

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

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

20

Reacciones troposféricas

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

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

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

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

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

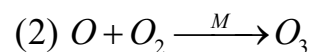
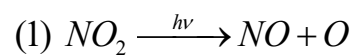


21

Reacciones troposféricas

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

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



Como la mayor parte de los NO_x se emiten en forma de $\bullet NO$, y no de $\bullet NO_2$, las concentraciones observadas para el ozono no pueden justificarse del todo con las reacciones que acabamos de ver. Tendrá que haber otros procesos contribuyendo a la formación de ozono troposférico.

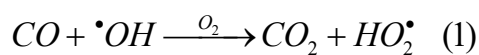
22

Reacciones troposféricas

Química del monóxido de carbono (CO)

El CO reacciona con el $\bullet\text{OH}$ según: $\text{CO} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \bullet\text{H}$

Luego el $\bullet\text{H}$ reacciona con O_2 : $\bullet\text{H} + \text{O}_2 \xrightarrow{M} \text{HO}_2\bullet$



En presencia de $\bullet\text{NO}$: $\text{HO}_2\bullet + \bullet\text{NO} \rightarrow \bullet\text{NO}_2 + \bullet\text{OH} \quad (2)$

El radical $\bullet\text{OH}$ reacciona consigo mismo: $2\bullet\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$

También el $\text{HOO}\bullet$: $2\text{HOO}\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \quad (3)$

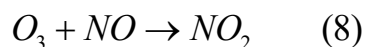
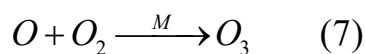
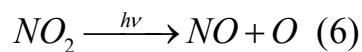
El H_2O_2 actúa como reservorio $\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\bullet\text{OH} \quad (4)$

de HOx ($\bullet\text{OH}$ y $\text{HOO}\bullet$): $\text{H}_2\text{O}_2 + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{HOO}\bullet + \text{H}_2\text{O} \quad (5)$

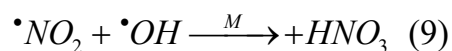
23

Reacciones troposféricas

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



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

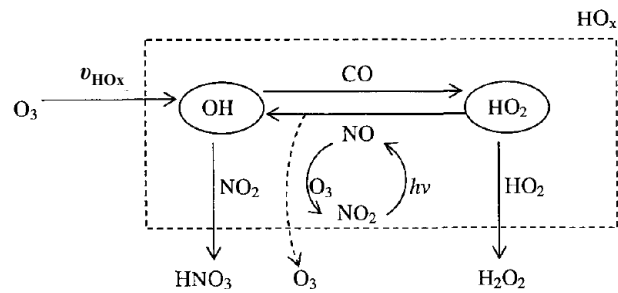


Esta reacción remueve del sistema tanto NOx como HOx

24

Reacciones troposféricas

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



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

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

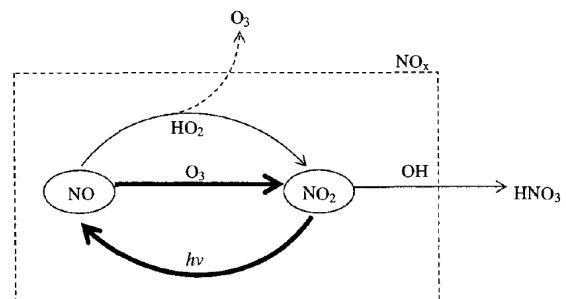
$$[O_3] = \frac{j_{NO_2} [NO_2]}{k_{NO+O_3} [NO]}$$

25

Reacciones troposféricas

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

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

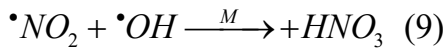
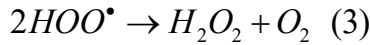


El comportamiento global de la oxidación de CO depende en gran medida del nivel de NOx. Esto puede verse aún más claramente examinando la naturaleza del sistema en los niveles límites de NOx.

26

Reacciones troposféricas

Límite inferior de NOx

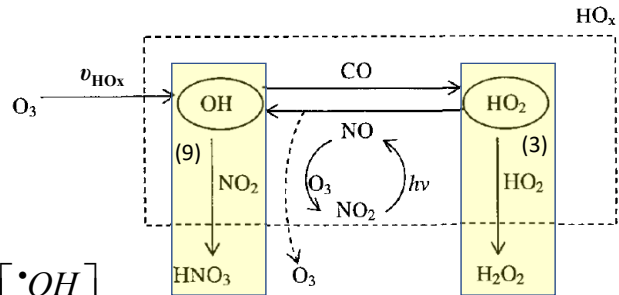


$$-\frac{dHO_x}{dt} = 2k_3 [HOO\cdot]^2 + k_9 [\cdot NO_2][\cdot OH]$$

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

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

La producción de O₃ es independiente de [CO].
El NOx es el reactivo limitante a bajos niveles de NOx.



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

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

27

Reacciones troposféricas

Límite superior de NOx

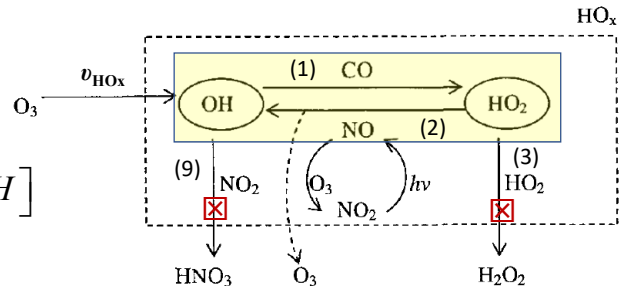
$$-\frac{dHO_x}{dt} = 2k_3 [HOO\cdot]^2 + k_9 [\cdot NO_2][\cdot OH]$$

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

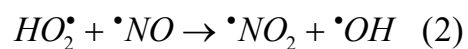
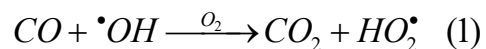
$$[\cdot OH] = \frac{v_{HO_x}}{k_9 [\cdot NO_2]}$$

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

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



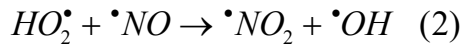
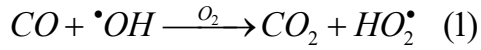
$\cdot OH$ y $HOO\cdot$ se interconvierten rápidamente, por lo que podemos ignorar las reacciones que vimos en el límite inferior.



28

Reacciones troposféricas

Límite superior de NOx



Aplicando estado estacionario para cualquiera de los HOx:

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

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

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

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

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

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

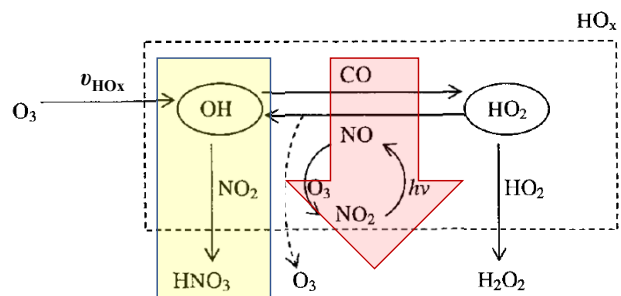
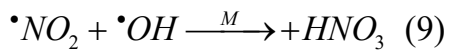
La velocidad de producción de O₃ aumenta linealmente con ambas, [CO] y v_{HOx}. La velocidad del ciclo es controlada por la reacción (1).

29

Reacciones troposféricas

Límite superior de NOx

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



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

30

Reacciones troposféricas

Eficiencia de la producción de ozono (EPO)

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

$$\text{Producción de } O_3: \nu_{O_3} = k_2 [HOO^\bullet] [^\bullet NO]$$

$$\text{Remoción de } NO_x: \nu_{NO_x} = k_9 [^\bullet NO_2] [^\bullet OH]$$

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

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

31

Reacciones troposféricas

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

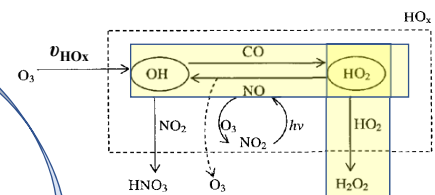
$$-\frac{dHO_x}{dt} = 2k_3 [HOO^\bullet]^2 + k_9 [^\bullet NO_2] [^\bullet OH]$$

Y el estado estacionario para HOO^\bullet :

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

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

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



32

Reacciones troposféricas

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

$$a = 2k_1k_3[CO] + 2k_3k_9[\bullet NO_2]$$

$$\text{donde: } b = k_2k_9[\bullet NO_2][\bullet NO]$$

$$c = k_1\nu_{HOx}[CO]$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

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

$$\frac{[HOO\bullet]}{[\bullet OH]} = \frac{k_1[CO]}{k_2[\bullet NO] + 2k_3[HOO\bullet]}$$

$$\frac{[\bullet NO]}{[\bullet NO_2]} = \frac{j_6[CO]}{k_8[O_3]}$$

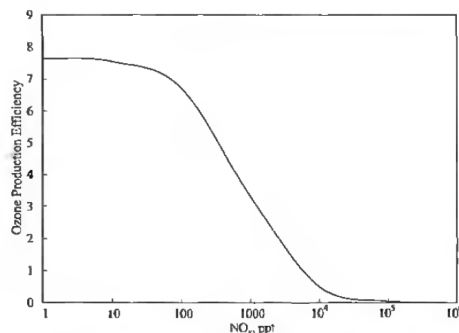
33

Reacciones troposféricas

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

$$EPO = \frac{\nu_{O_3}}{\nu_{NOx}} = \frac{k_1k_2j_6[CO]^2}{k_2k_9[\bullet NO] + 2k_3k_8k_9[O_3][HOO\bullet]}$$

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

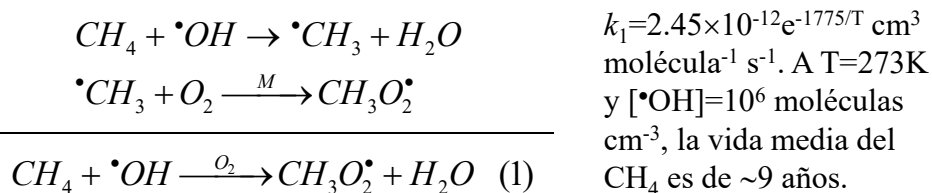


34

Reacciones troposféricas

Química del metano (CH_4)

Su principal reacción de oxidación es con el $\cdot\text{OH}$:

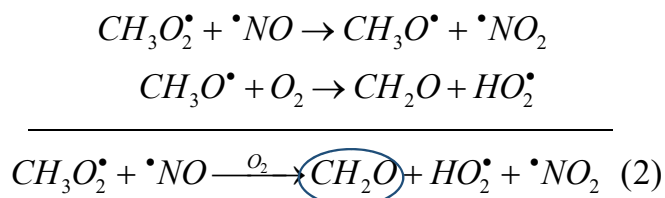


A pesar de este largo tiempo, y debido a sus relativas altas concentraciones (~ 1750 ppb), el metano tiene un efecto importante en la química de la tropósfera.

35

Reacciones troposféricas

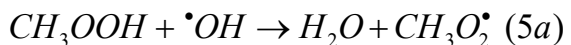
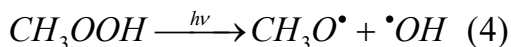
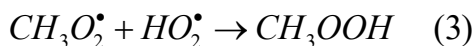
Bajo condiciones troposféricas, el radical peroxi metilo puede reaccionar con NO , NO_2 , $\text{HO}_2\cdot$ y también consigo mismo:



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

36

Reacciones troposféricas

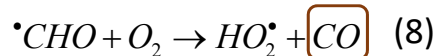
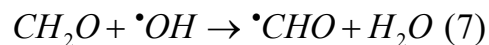
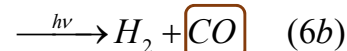
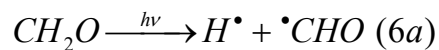


↓ rápida

Formaldehído, producto de oxidación
de metano de primera generación



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

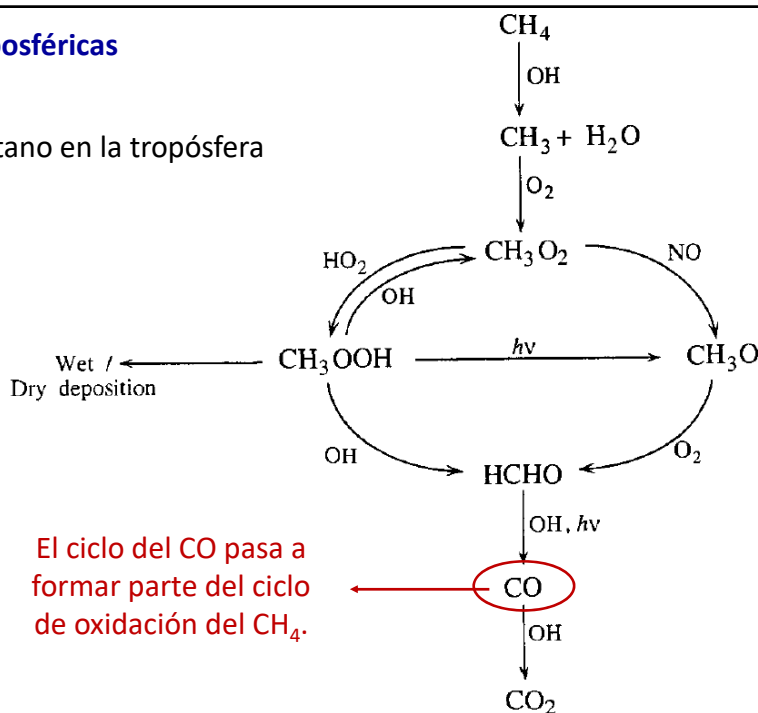


El tiempo de vida del formaldehído es de ~31h, respecto a $\bullet OH$, y entre 7h y 9h para la fotólisis, o sea mucho más corto que el del metano.

37

Reacciones troposféricas

Ciclo del metano en la tropósfera



38

TABLE 6.1 Methane Oxidation Mechanism

	Reaction	Rate Coefficient, ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ^a
1.	$\text{CH}_4 + \text{OH} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2.45 \times 10^{-12} \exp(-1775/T)$
2.	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{HCHO} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$2.8 \times 10^{-12} \exp(300/T)$
3.	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$	$4.1 \times 10^{-13} \exp(750/T)$
4.	$\text{CH}_3\text{OOH} + h\nu \xrightarrow{\text{O}_2} \text{HCHO} + \text{HO}_2 + \text{OH}$	Depends on light intensity
5a.	$\text{CH}_3\text{OOH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}_2$	$3.6 \times 10^{-12} \exp(200/T)^b$
5b.	$\rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCHO} + \text{OH}$	1.9×10^{-12b}
6a.	$\text{HCHO} + h\nu \xrightarrow{\text{O}_2} 2\text{HO}_2 + \text{CO}$	Depends on light intensity
6b.	$\rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$	—
7.	$\text{HCHO} + \text{OH} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{HO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	9.0×10^{-12}
8.	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	$3.5 \times 10^{-12} \exp(250/T)$
9.	$\text{OH} + \text{NO}_2 \xrightarrow{M} \text{HNO}_3$	See Table B.2
10.	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$2.3 \times 10^{-13} \exp(600/T)$ $+ 4.3 \times 10^{-14} \exp(1000/T)$
11.	$\text{CO} + \text{OH} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CO}_2 + \text{HO}_2$	$1.5 \times 10^{-13} (1 + 0.6 p_{\text{atm}})$
12.	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	Depends on light intensity
13.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2.9 \times 10^{-12} \exp(-160/T)$
14.	$\text{NO}_2 + h\nu \xrightarrow{\text{O}_2} \text{NO} + \text{O}_3$	Depends on light intensity
15.	$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$3.0 \times 10^{-12} \exp(-1500/T)$
16.	$\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO} + 2\text{O}_2$	$1.0 \times 10^{-14} \exp(-490/T)$
17.	$\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$1.7 \times 10^{-12} \exp(-940/T)$

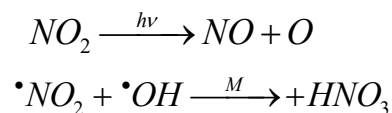
^aValues from Sander et al. (2003) unless noted otherwise.^bAtkinson et al. (2004)

39

Reacciones troposféricas

Regresemos a los NOx

Ya habíamos visto (lámina 24) que durante el día las dos reacciones más importantes de remoción de NO_2 son:



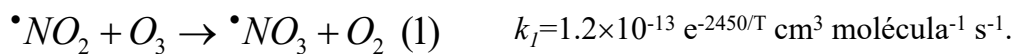
Sin embargo, durante la noche no ocurre la fotólisis, de modo que la química de esta familia es completamente diferente.

Prácticamente todo el NO se convierte en NO_2 , a partir de su reacción con O_3 .

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

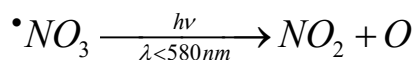
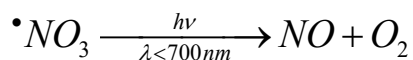
40

Reacciones troposféricas



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

Durante el día este radical se fotoliza rápidamente:



Tiempo de vida de ~5s a mediodía

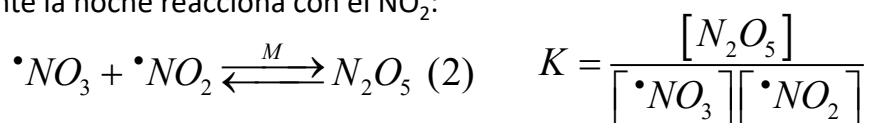
También reacciona con NO:



41

Reacciones troposféricas

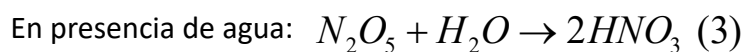
Durante la noche reacciona con el NO_2 :



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

La constante de equilibrio aumenta con la disminución de T .

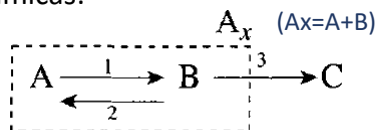
El N_2O_5 se descompone térmicamente.



42

Reacciones troposféricas

Análisis para familias químicas:



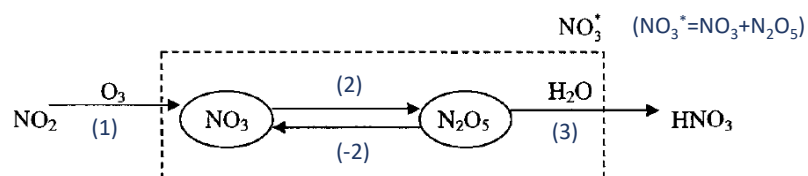
La remoción de la familia Ax ocurre a velocidad $k_3[\text{B}]$.

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

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

43

Reacciones troposféricas



$$\tau_{\text{NO}_3^*} = \tau_{\text{N}_2\text{O}_5} \left(1 + \frac{[\text{NO}_3]}{[\text{N}_2\text{O}_5]} \right) = \tau_{\text{N}_2\text{O}_5} \left(1 + \frac{k_{-2}}{k_2} \right) \quad \text{y} \quad \tau_{\text{N}_2\text{O}_5} = \frac{1}{k_3}$$

Y ya vimos (lámina 42) que:

$$K = \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\cdot\text{NO}_3][\cdot\text{NO}_2]} \quad \rightarrow \quad \tau_{\text{NO}_3^*} = \frac{1}{k_3} \left(1 + \frac{1}{K[\cdot\text{NO}_2]} \right)$$

44