

## Química Atmosférica

### 2. Química troposférica.

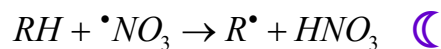
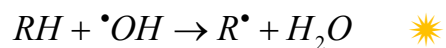
- Radicales libres en la tropósfera. Química diurna y química nocturna.
- Reacciones de compuestos orgánicos volátiles con radicales.**
- Aerosoles.
- Gases invernadero, lluvia ácida, formación de ozono.

1

### Reacciones troposféricas

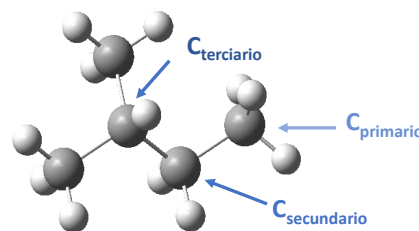
### ALCANOS

Dependiendo de que sea de día o de noche las reacciones más importantes de los alcanos en la tropósfera son de transferencia de un átomo de H del alcano para producir el radical alquilo correspondiente:



Sus constantes de velocidad dependen del número de H disponibles

La reactividad de sitio en los alcanos aumenta en el siguiente orden:



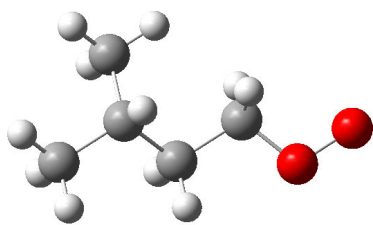
Por ejemplo en el propano ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ) el 70% de la reacción involucra al  $\text{CH}_2$  y el 30% a los  $\text{CH}_3$ , a pesar de que hay el triple de H en los  $\text{CH}_3$ .

2

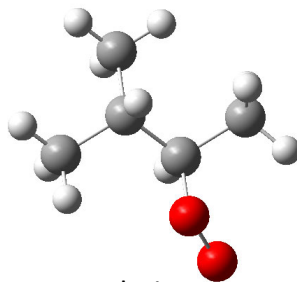
## Reacciones troposféricas

## ALCANOS

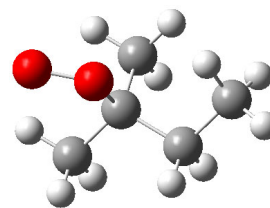
Los radicales alcoxilo reaccionan con oxígeno para dar radicales peroxilo:



primario



secundario



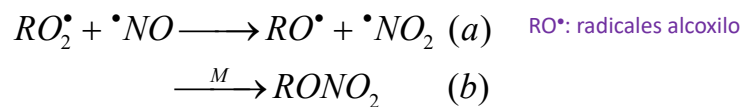
terciario

3

## Reacciones troposféricas

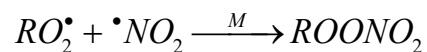
## ALCANOS

En condiciones troposféricas los radicales peroxilo reaccionan con  $\bullet\text{NO}$ :



La reacción (b) se favorece con el aumento de la P y la disminución de la T.

Estos radicales también pueden reaccionar con  $\bullet\text{NO}_2$  dando peroxinitratos:

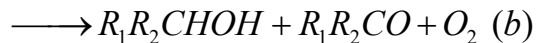
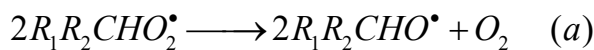


4

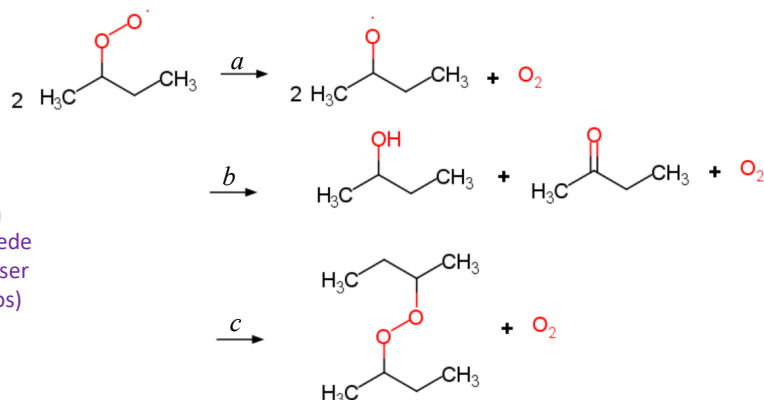
## Reacciones troposféricas

## ALCANOS

Consigo mismos  
o con otros ROO•



Ejemplo: n-butano



La ruta b no es accesible para  
peróxidos terciarios (no se puede  
formar la cetona) y la c debe ser  
despreciable (efectos estéricos)

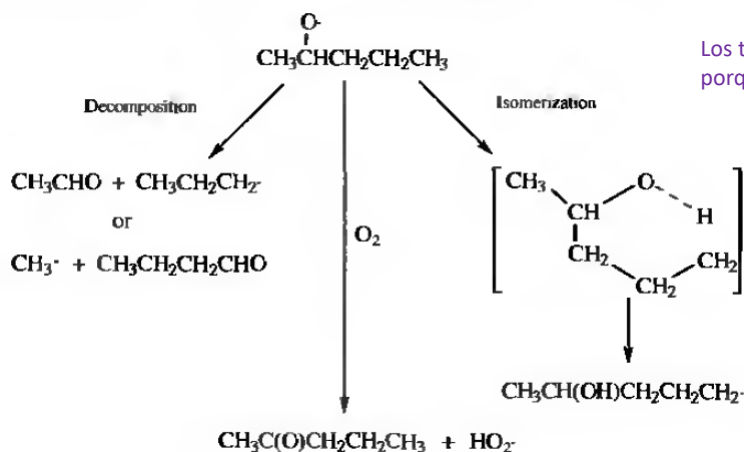
5

## Reacciones troposféricas

## ALCANOS

Los radicales alcoxilo (RO•) participan de diversas reacciones:  
descomposición unimolecular, isomerización o reacciones con O<sub>2</sub>.

Ejemplo: reacción del n-pentano con •OH:



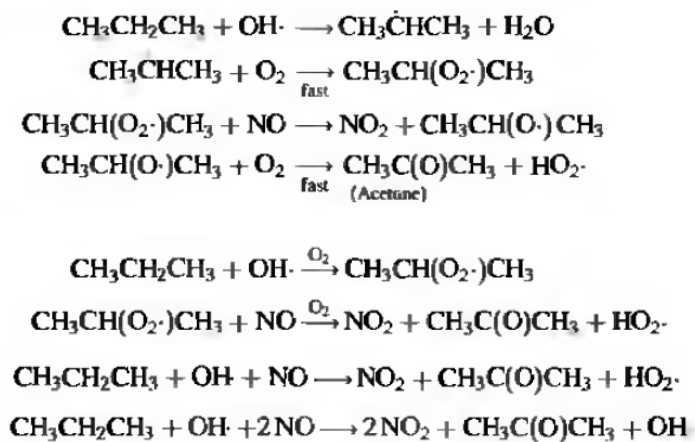
Los terciarios no reaccionan con O<sub>2</sub>  
porque no tienen H disponible

6

## Reacciones troposféricas

## ALCANOS

Propano:

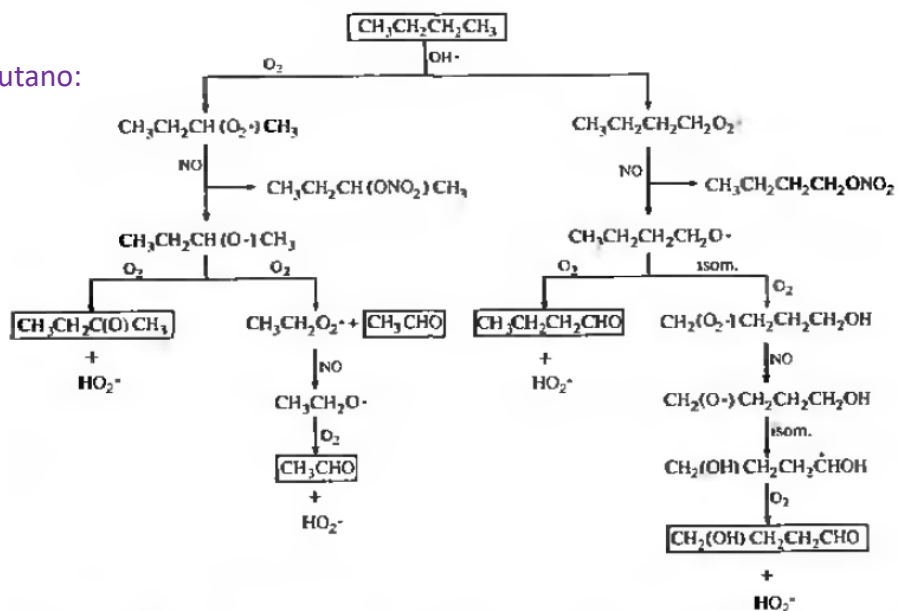


7

## Reacciones troposféricas

## ALCANOS

N-butano:



8

## Reacciones troposféricas

## ALCANOS

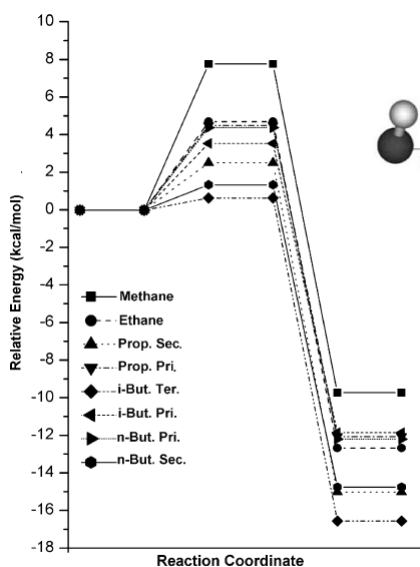


Fig. 2. Energy profiles of the methane, ethane, propane, *i*-butane, and *n*-butane with OH reaction.

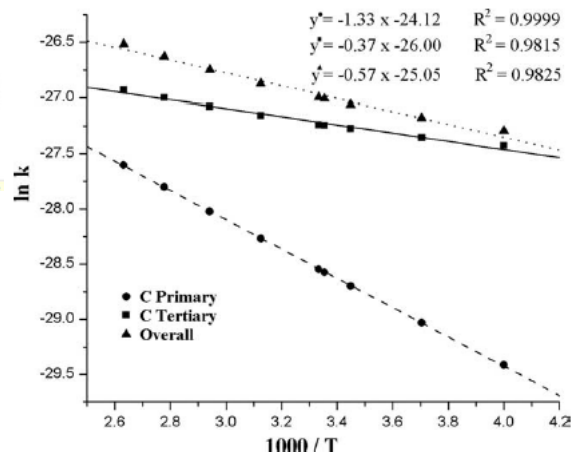
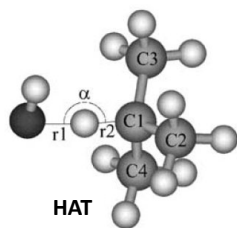


Fig. 3. Behavior of  $\ln(k)$  as function of  $T$  for the case of *i*-butane.

Chemical Physics 310 (2005) 213–223

9

## Reacciones troposféricas

## ALQUENOS

Los alquenos son constituyentes de las gasolina y son parte de las emisiones vehiculares. Representan  $\sim 10\%$  de los VOCs no-metano.

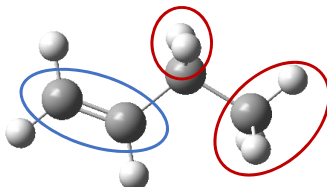
Debido a su participación en la formación de ozono con contaminantes de importancia en áreas urbanas.

Presentan dobles enlaces por lo que su principal mecanismo de reacción es la adición de radicales a los C de estos enlaces.

Por ejemplo, en su reacción con  $\cdot\text{OH}$ , HAT representa  $<10\%$  del proceso global. Además esta solamente involucra a los H que están unidos a  $\text{C sp}^3$ .

Adición de  $\text{R}^\bullet$ 

Preferentemente al C más externo, para que se forme el radical más estable

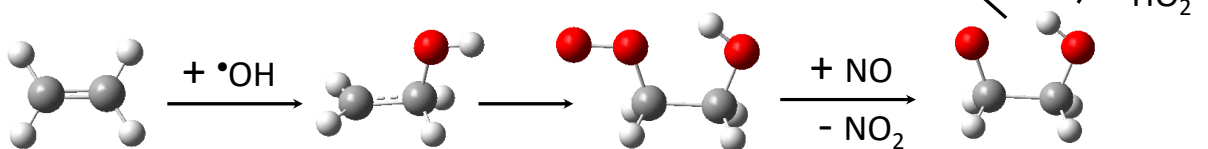
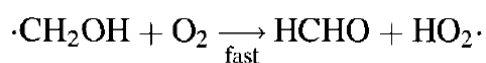
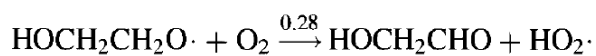
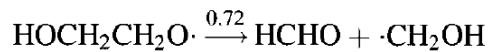
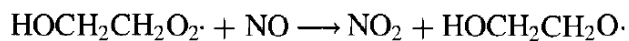
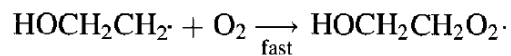
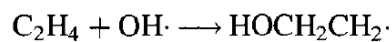
HAT hacia  $\text{R}^\bullet$  dando RH

Preferentemente del  $\text{CH}_2$ , misma tendencia que en alcanos

10

## Reacciones troposféricas

## ALQUENOS

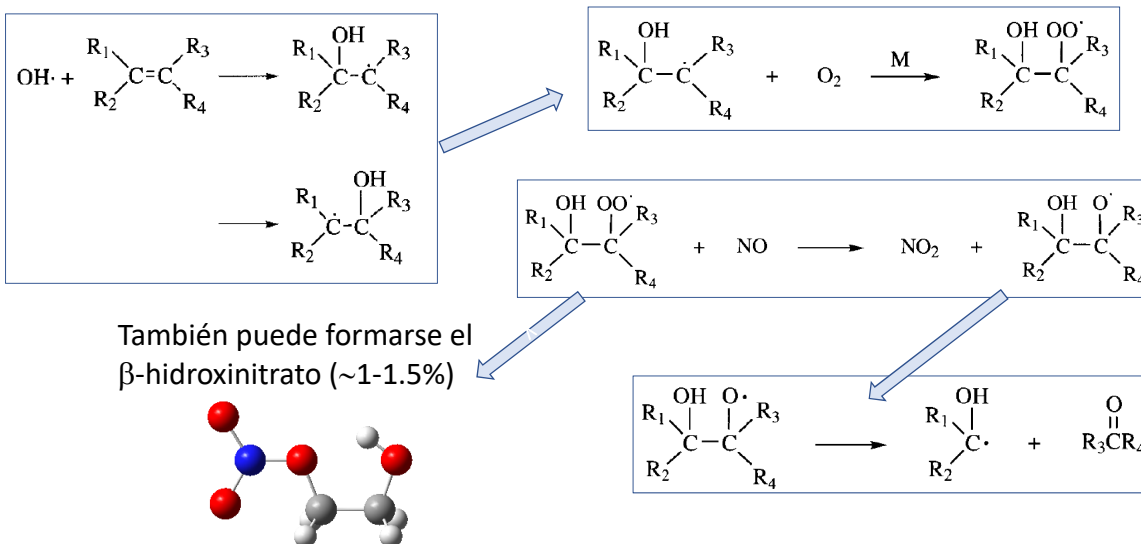


11

## Reacciones troposféricas

## ALQUENOS

De manera general:



12

## Reacciones troposféricas

## ALQUENOS

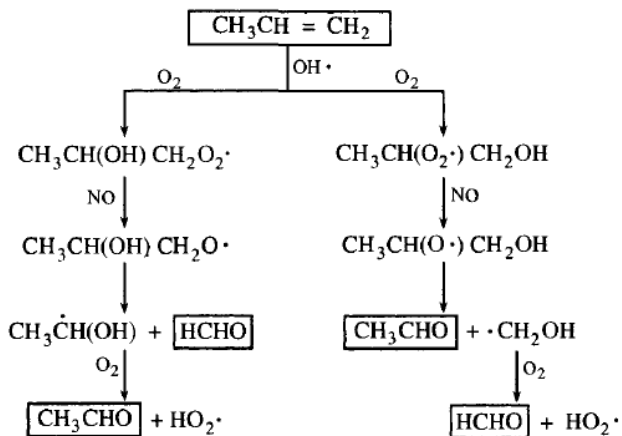
Oxidación iniciada por el radical OH 

TABLE 6.4 Carbonyl Yields from 1-Alkene-OH Reactions

1-Alkene	Yield	
	HCHO	RCHO
Propene	0.86	0.98 (acetaldehyde)
1-Butene	—	0.94 (propanal)
1-Pentene	0.88	0.73 (butanal)
1-Hexene	0.57	0.46 (pentanal)
1-Heptene	0.49	0.30 (hexanal)
1-Octene	0.39	0.21 (heptanal)

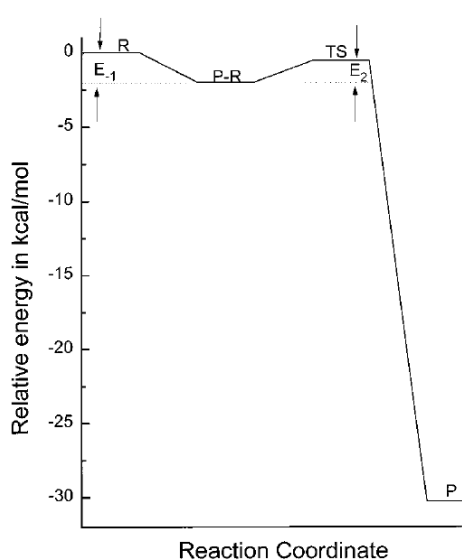
Source: Atkinson et al. (1995b).

FIGURE 6.14 Propene-OH reaction mechanism.

13

## Reacciones troposféricas

## ALQUENOS



$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = \left( \frac{A_1 A_2}{A_{-1}} \right) e^{-(E_1 + E_2 - E_{-1})/RT}$$

Table 4. Activation Energies (in kcal/mol) of the Alkenes + OH Addition Reaction, Calculated using eq (5)

alkene	$E_a$
ethene	-1.08
propene	-2.06
methylpropene	-2.93
cis-2-butene	-3.41
2-methyl-2-butene	-3.92
2,3-dimethyl-2-butene	-4.45
trichlorethene	+0.64
tetrachloroethene	+3.37

J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 3715-3720

14

## Reacciones troposféricas

## ALQUENOS

Table 1. Experimental rate constants  $k$  at 298 K (in  $\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) for the gas phase reactions of selected alkene with OH,  $\text{O}(^3\text{P})$ ,  $\text{O}_3$  and  $\text{NO}_3$  [14]

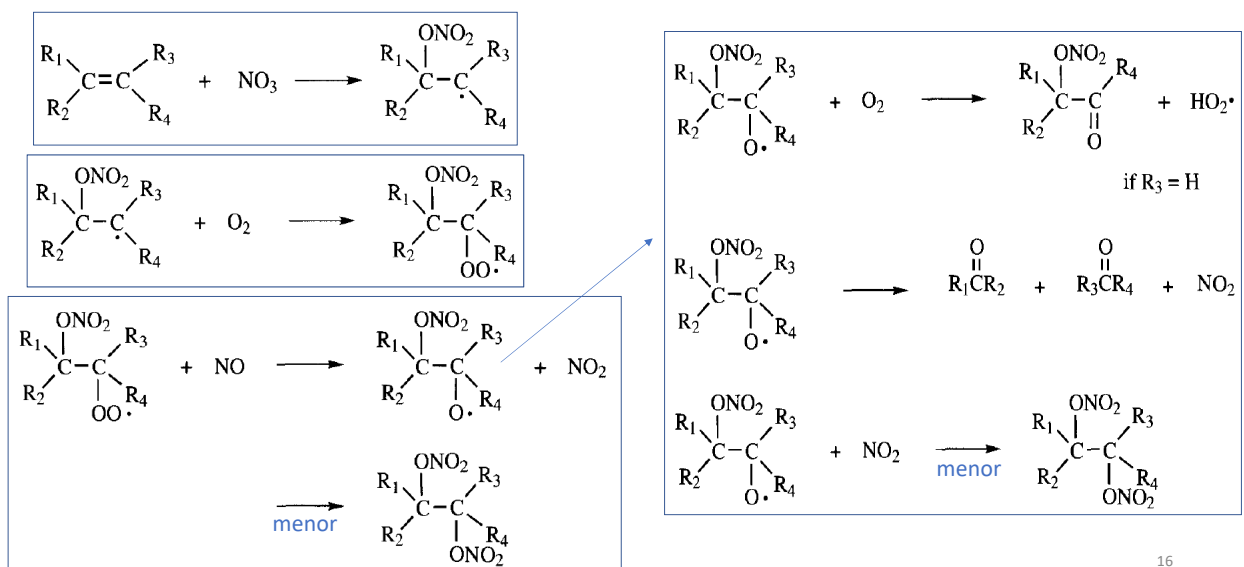
Molecule	OH	$\text{O}(^3\text{P})$	$\text{O}_3$	$\text{NO}_3$
Ethene	$8.52 \times 10^{-12}$	$0.73 \times 10^{-12}$	$1.59 \times 10^{-18}$	$2.05 \times 10^{-16}$
Propene	$2.63 \times 10^{-12}$	$4.00 \times 10^{-12}$	$10.1 \times 10^{-18}$	$94.9 \times 10^{-16}$
1-Butene	$31.4 \times 10^{-12}$	$4.15 \times 10^{-12}$	$9.64 \times 10^{-18}$	$121 \times 10^{-16}$
Cis-2-butene	$56 \times 10^{-12}$	$17.6 \times 10^{-12}$	$125 \times 10^{-18}$	$3500 \times 10^{-16}$
Trans-2-butene	$64.0 \times 10^{-12}$	$21.8 \times 10^{-12}$	$190 \times 10^{-18}$	$3900 \times 10^{-16}$
Isobutene	$51.4 \times 10^{-12}$	$16.9 \times 10^{-12}$	$11.3 \times 10^{-18}$	$3320 \times 10^{-16}$
2-Methyl-2-butene	$86.9 \times 10^{-12}$	$51 \times 10^{-12}$	$403 \times 10^{-18}$	$9370 \times 10^{-16}$
2,3-Dimethyl-2-butene	$110 \times 10^{-12}$	$76.4 \times 10^{-12}$	$1130 \times 10^{-18}$	$57,200 \times 10^{-16}$
Isoprene	$101.0 \times 10^{-12}$	$35 \times 10^{-12}$	$12.8 \times 10^{-18}$	$6780 \times 10^{-16}$

La constante de velocidad depende (para cada alqueno) de la reactividad de la otra especie con la que reacciona. ( $\text{OH} > \text{O} > \text{NO}_3 > \text{O}_3$ ).

15

## Reacciones troposféricas

## ALQUENOS

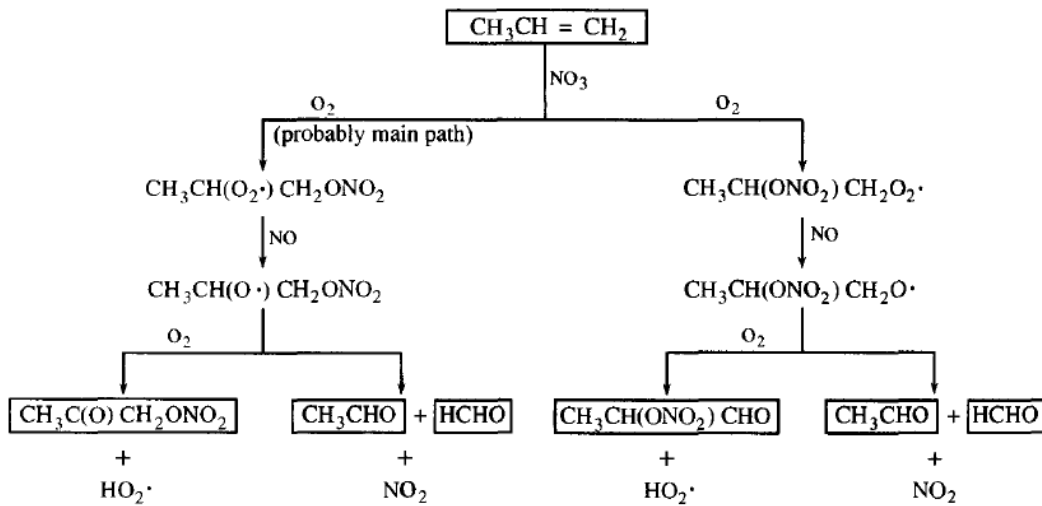
Oxidación iniciada por el radical  $\text{NO}_3$ 

16



## Reacciones troposféricas

## ALQUENOS

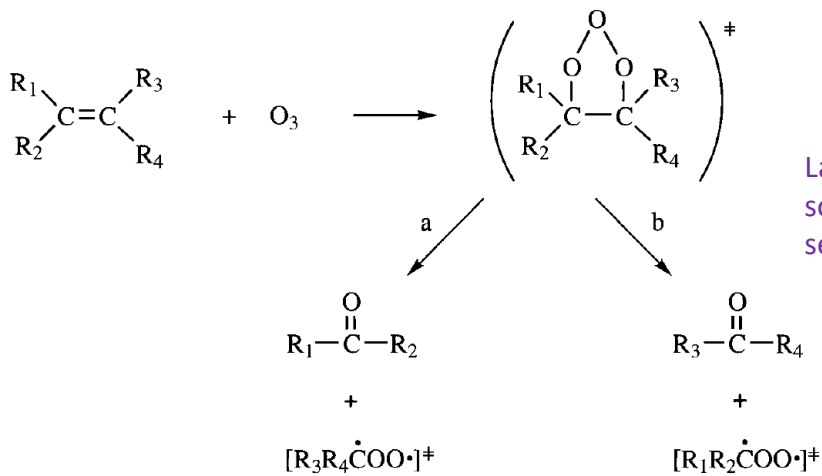
FIGURE 6.15 Propene- $\text{NO}_3$  reaction mechanism.

17

## Reacciones troposféricas

## ALQUENOS

Reacción con ozono ☀ γ ☾



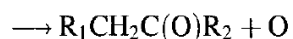
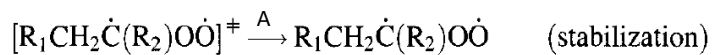
Las reacciones a y b  
son de importancia  
semejante

18

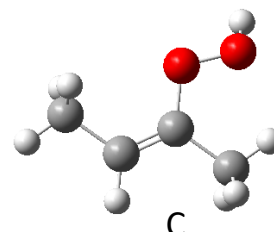
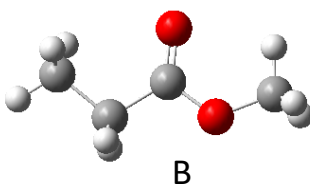
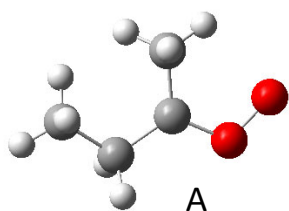
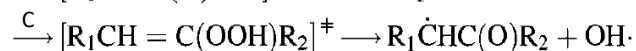
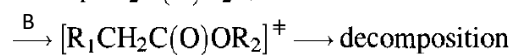
## Reacciones troposféricas

## ALQUENOS

El birradical formado puede estabilizarse colisionalmente o descomponerse (reacción unimolecular):



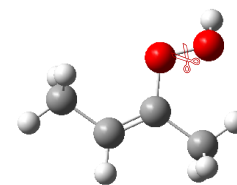
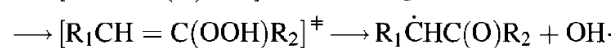
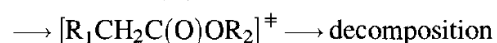
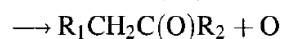
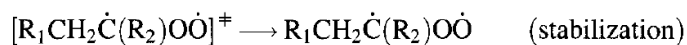
A presión atmosférica,  
la segunda ruta es de  
menor importancia.



19

## Reacciones troposféricas

## ALQUENOS



Alkene	OH Yield
1-Pentene	0.37
1-Hexene	0.32
1-Heptene	0.27
1-Octene	0.18
2,3-Dimethyl-1-butene	0.50
Cyclopentene	0.61
1-Methylcyclohexene	0.90

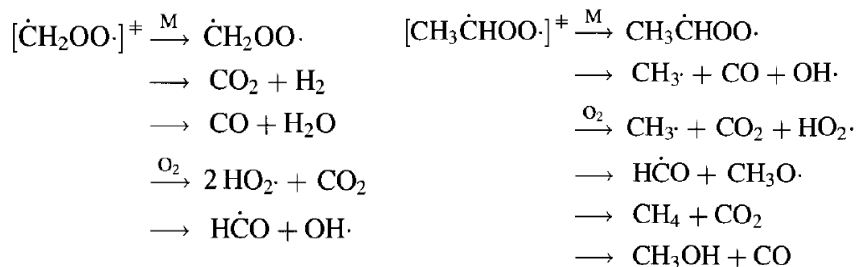
La cantidad de  
radical OH formado  
depende del alqueno

20

## Reacciones troposféricas

## ALQUENOS

El mecanismo de estabilización del birradical se conoce bien para los dos primeros miembros de la serie (etano y propano):



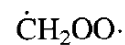
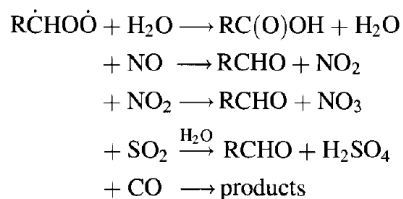
Aunque la proporción en la que ocurre cada camino no se conoce con exactitud.

21

## Reacciones troposféricas

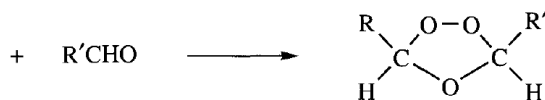
## ALQUENOS

Por otra parte, los biradicales estabilizados pueden reaccionar con distintas especies:

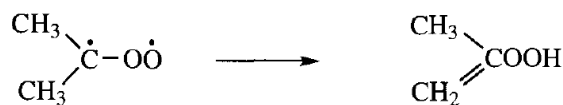


HCHO	0.25
CO	0.0175
H <sub>2</sub> O	0.00023
NO <sub>2</sub>	0.014

*k* relativas a SO<sub>2</sub>



Y algunos puede isomerizarse:



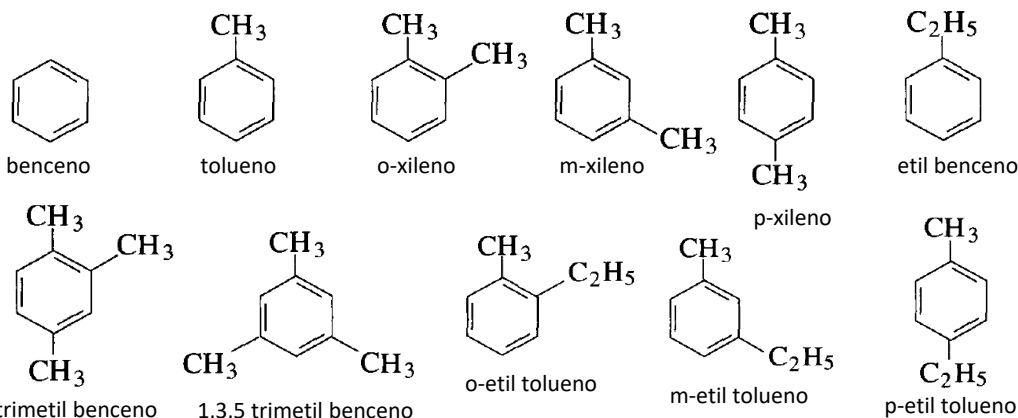
22

## Reacciones troposféricas

## AROMÁTICOS

Los compuestos aromáticos son de gran interés en la química de la atmósfera urbana. Llegan a ella por emisiones vehiculares y participan en reacciones con ozono, así como en la formación de aerosoles.

Su fuente de remoción principal es la reacción con  $\cdot\text{OH}$ .

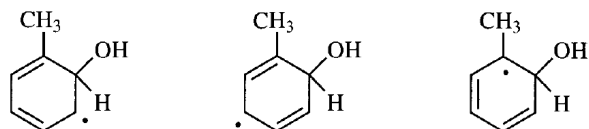
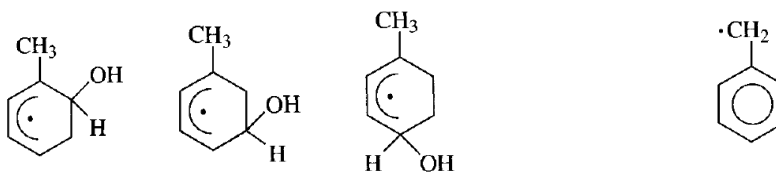


23

## Reacciones troposféricas

## AROMÁTICOS

Productos de la reacción de tolueno con  $\cdot\text{OH}$ :



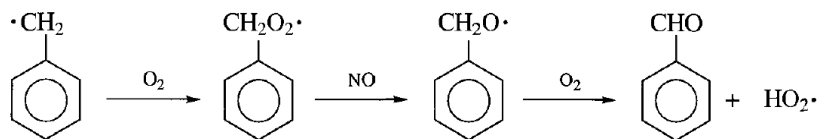
La proporción de productos o, m y p depende de los sustituyentes en el anillo

24

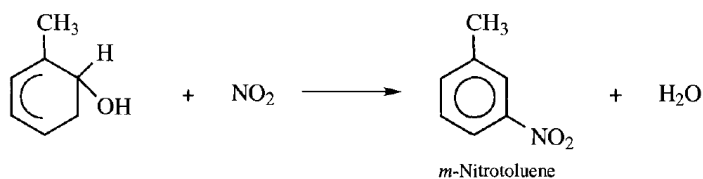
## Reacciones troposféricas

## AROMÁTICOS

Los productos de abstracción de H evolucionan como los radicales alquilo:



Los productos de adición pueden reaccionar con  $\bullet\text{NO}_2$ :

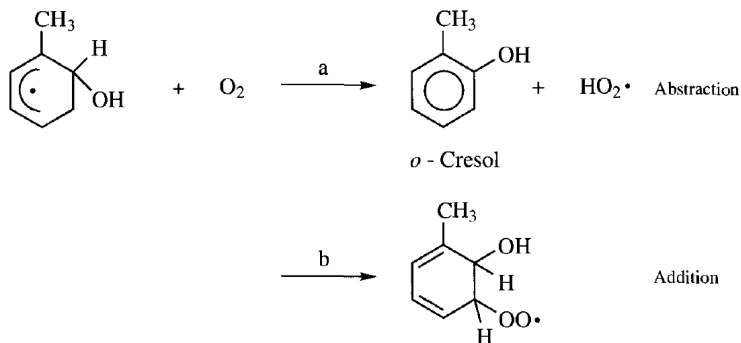


25

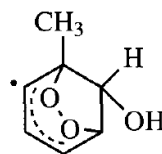
## Reacciones troposféricas

## AROMÁTICOS

Los productos de adición también reaccionan con  $\text{O}_2$ . Ya sea por abstracción para formar radicales peroxilo o por adición al centro radical del anillo (o, p).



Los radicales peroxilo aromáticos se ciclan formando radicales bicíclicos. El más estable en este caso es:

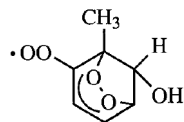


26

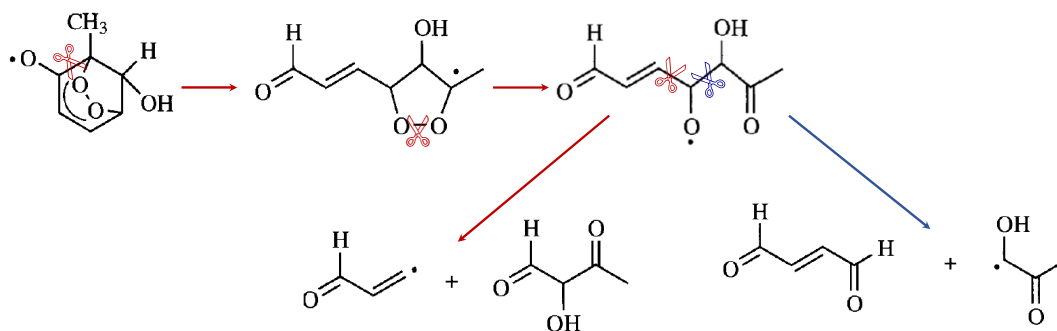
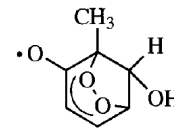
## Reacciones troposféricas

## AROMÁTICOS

Estos biciclos reaccionan rápidamente con  $O_2$  formando radicales peroxilo bicíclicos:



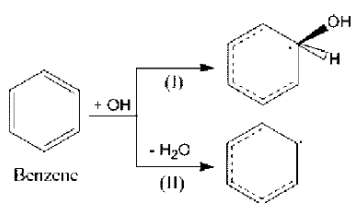
Estos reaccionan con  $\bullet NO$  dando  $\bullet NO_2$  y el radical alcoxilo bicíclico correspondiente, que luego se descompone por fragmentación:



27

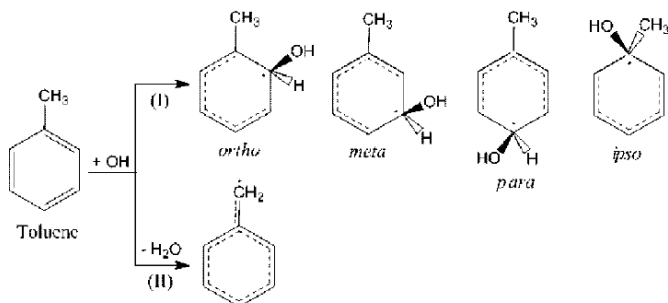
## Reacciones troposféricas

## AROMÁTICOS

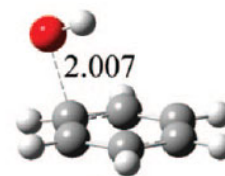


$$k^{\text{overall}}(\text{benzene}) = k_{(I)} + k_{(II)}$$

$$k^{\text{overall}}(\text{toluene}) = k_{(I \text{ ortho})} + k_{(I \text{ meta})} + k_{(I \text{ para})} + k_{(I \text{ ipso})} + k_{(II)}$$



Benzene



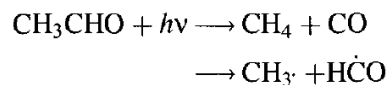
J. Phys. Chem. A 2008, 112, 7608–7615

28

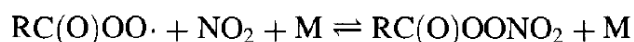
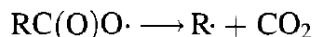
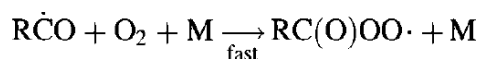
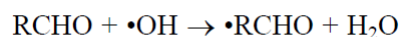
## Reacciones troposféricas

## ALDEHÍDOS

Los aldehídos se forman en la atmósfera por degradación fotoquímica de otros VOCs. Ellos también se fotolizan y reaccionan con  $\bullet\text{OH}$  y  $\bullet\text{NO}_3$ , aunque la reacción con este último es de menor importancia que las otras dos.



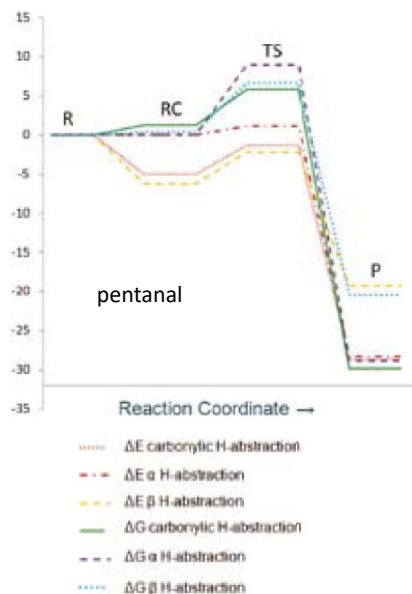
La reacción con  $\bullet\text{OH}$  y  $\bullet\text{NO}_3$  ocurren principalmente por abstracción de H:



29

## Reacciones troposféricas

## ALDEHÍDOS

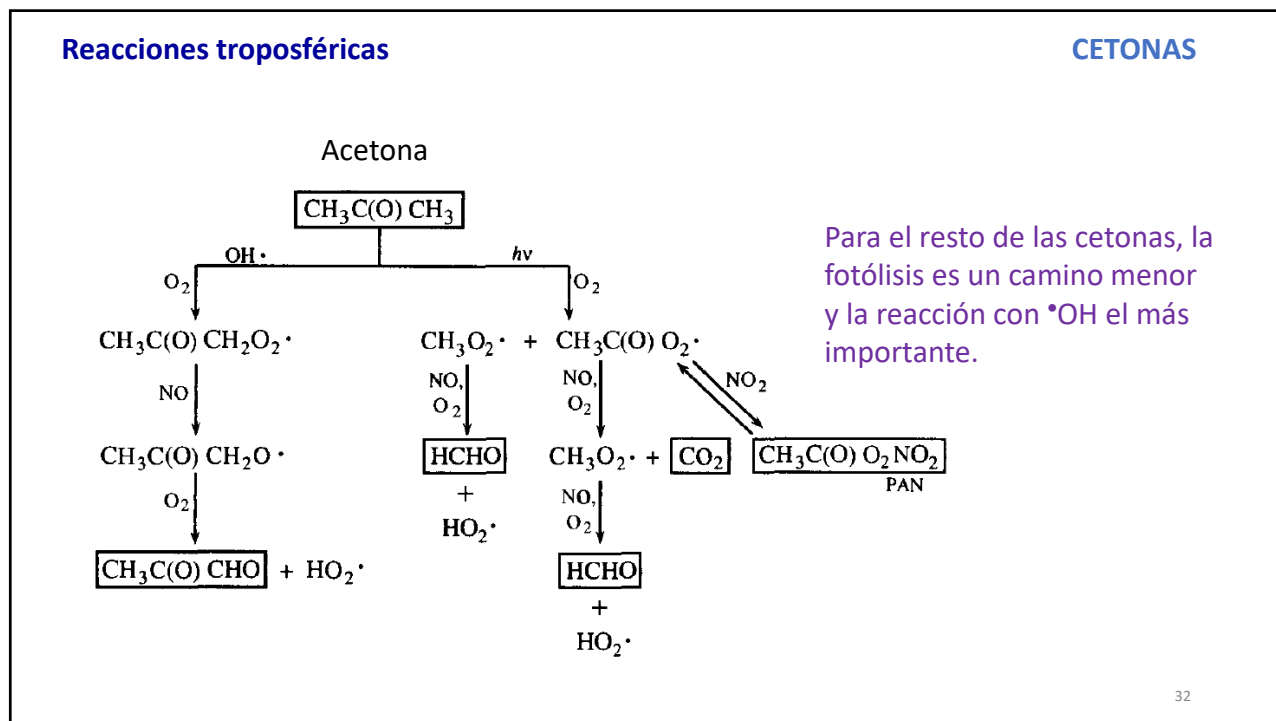
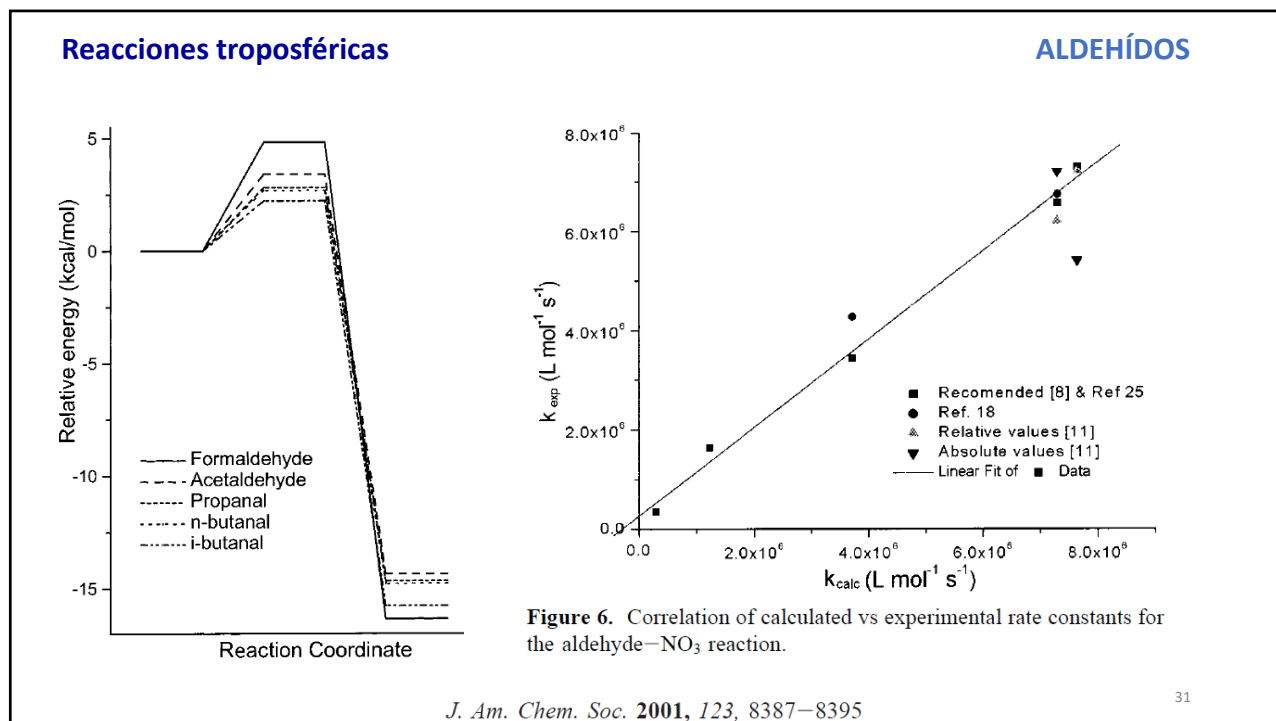


**Table 4.** Calculated H-abstraction rate constants and aldehydic branching ratios (in  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) between 238 and 338 K in the butanal + OH reaction.

T	$k_{ald}$	$k_{beta}$	$k_{total}$	% $k_{ald}$
238	2.30E-11	6.61E-13	2.37E-11	97.2
248	2.09E-11	6.40E-13	2.15E-11	97.0
258	1.91E-11	6.22E-13	1.97E-11	96.8
268	1.77E-11	6.07E-13	1.83E-11	96.7
278	1.65E-11	5.96E-13	1.70E-11	96.5
288	1.54E-11	5.86E-13	1.60E-11	96.3
298	1.46E-11	5.79E-13	1.52E-11	96.2
308	1.39E-11	5.73E-13	1.44E-11	96.0
318	1.32E-11	5.69E-13	1.38E-11	95.9
328	1.27E-11	5.66E-13	1.33E-11	95.7
338	1.22E-11	5.65E-13	1.28E-11	95.6

*J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8387–8395

30

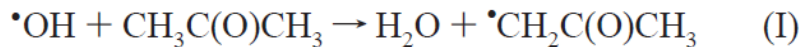




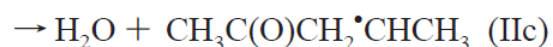
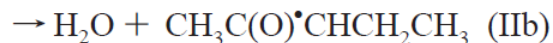
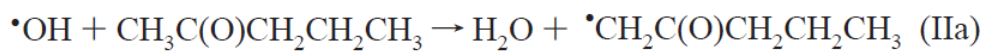
## Reacciones troposféricas

## CETONAS

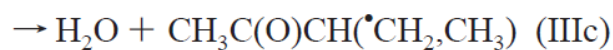
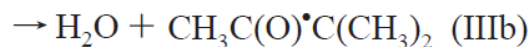
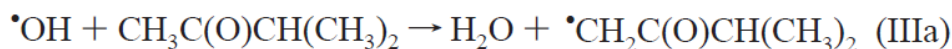
Propanona (acetona)



2-pentanona



metil butanona

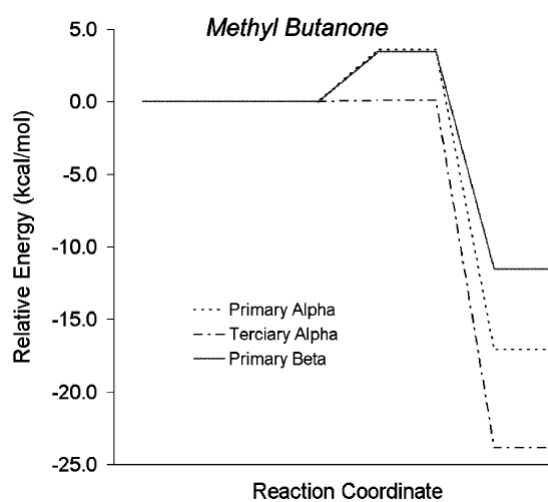
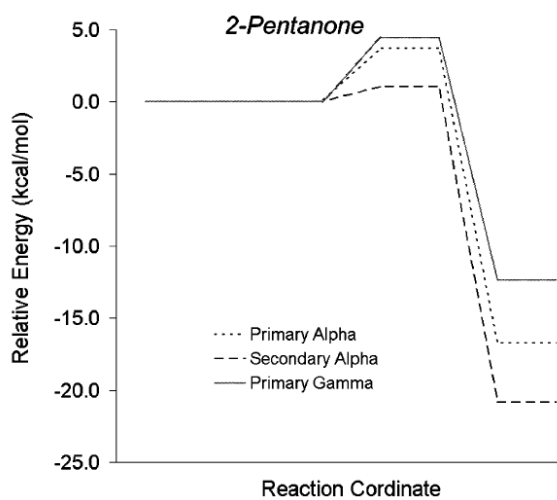


*J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2740–2749

33

## Reacciones troposféricas

## CETONAS



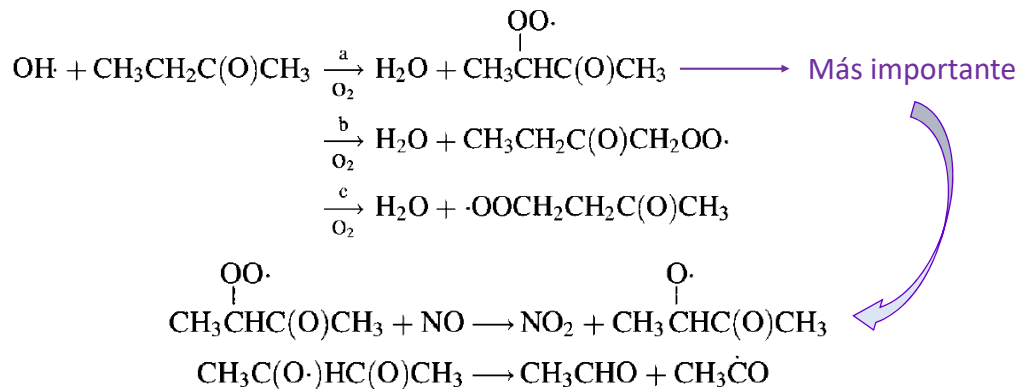
*J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2740–2749

34

## Reacciones troposféricas

## CETONAS

Después del primer paso de oxidación:



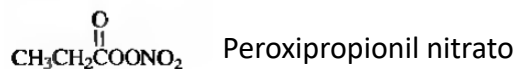
Los productos más abundantes de las reacciones atmosféricas de las cetonas son los aldehídos y los precursores de PAN.

35

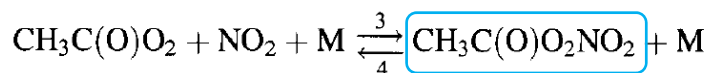
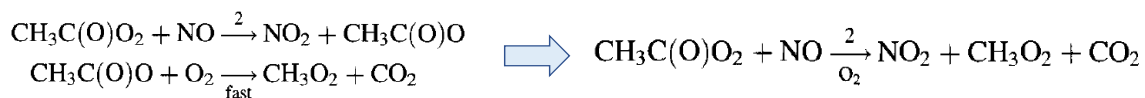
## Reacciones troposféricas

## PROXIACETIL NITRATOS (PAN)

El compuesto más pequeño le da nombre a la serie:



Puede formarse a partir de la reacción de aldehídos con  $\cdot\text{OH}$ :



36

## Reacciones troposféricas

## PROXIACETIL NITRATOS (PAN)

Además de su importancia en atmósferas contaminadas, los PAN constituyen uno de los reservorios más importantes de NO<sub>x</sub>. La descomposición térmica y la fotólisis son las principales rutas de remoción de PAN, aunque también reaccionan con radicales OH.

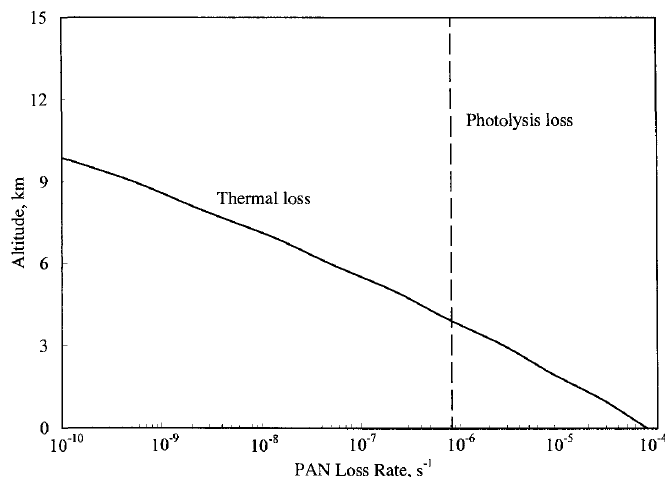


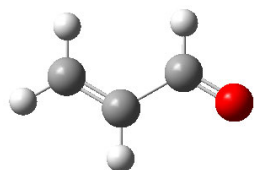
FIGURE 6.8 Atmospheric loss rate of PAN as a function of altitude.

37

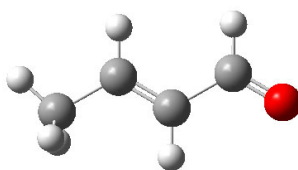
## Reacciones troposféricas

## CARBONILOS INSATURADOS

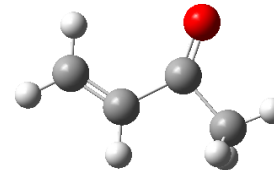
Ejemplos:



acroleína



crotonaldehído



metil vinil cetona

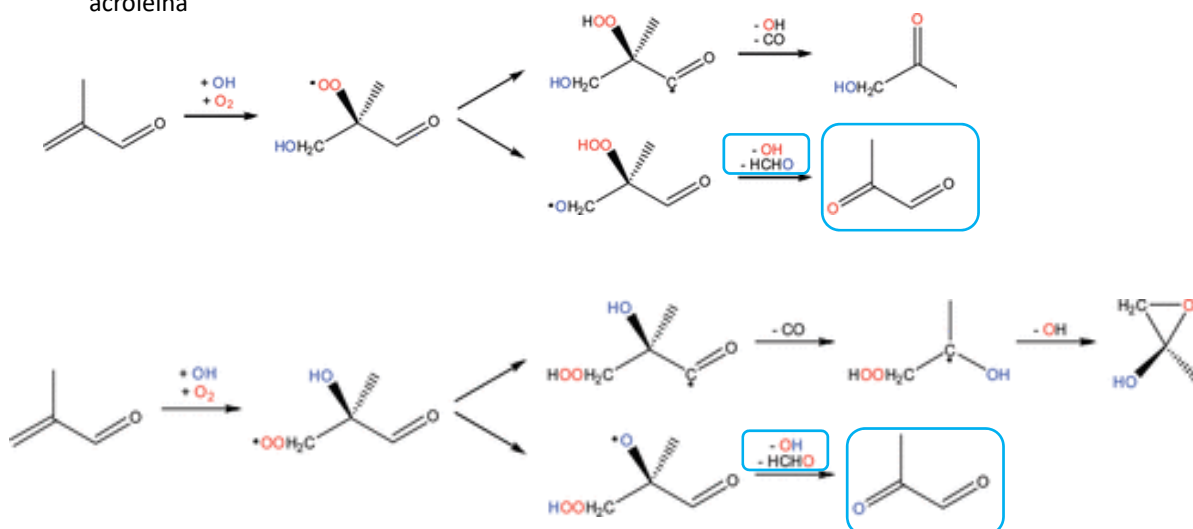
Reaccionan con radicales OH (este es su proceso de remoción más importante), ozono y NO<sub>3</sub>. Los caminos de reacción principales son adición al doble enlace y abstracción de H del grupo aldehído. α-dicarbonilos y aldehídos son los productos más abundantes de sus reacciones atmosféricas.

38

## Reacciones troposféricas

## CARBONILOS INSATURADOS

acroleína

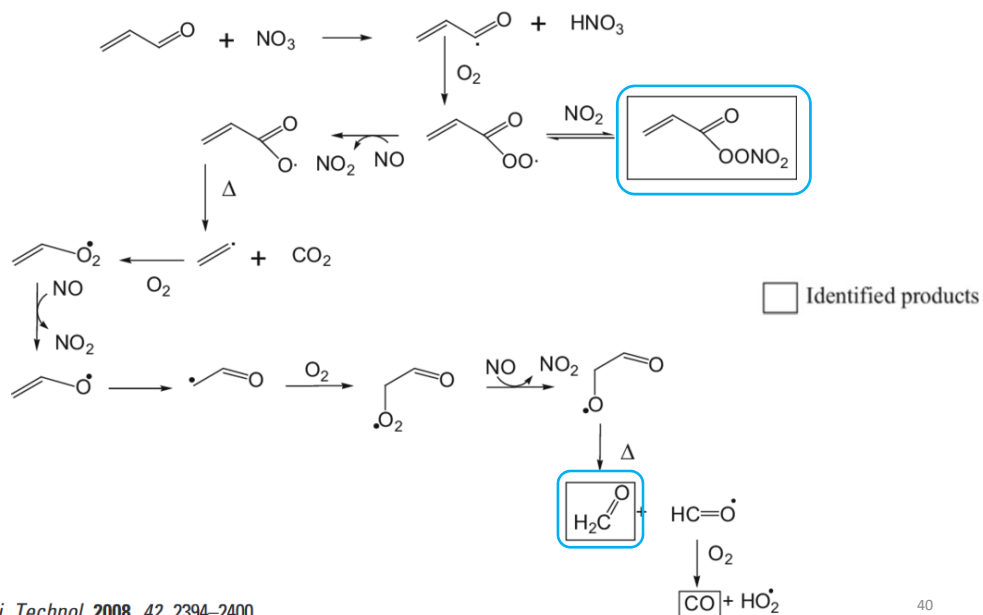
*J. Phys. Chem. A* 2010, 114, 8302–8311

39

## Reacciones troposféricas

## CARBONILOS INSATURADOS

acroleína

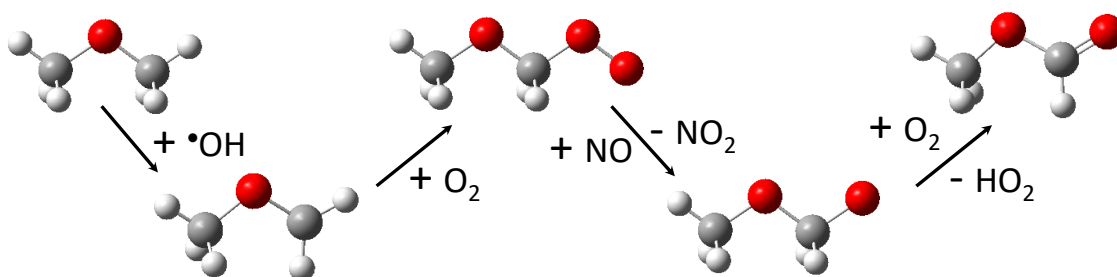
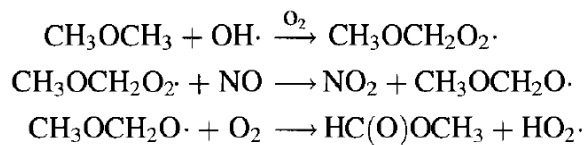
*Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 2394–2400

40

## Reacciones troposféricas

## ÉTERES

Los éteres alifáticos reaccionan en condiciones atmosféricas casi exclusivamente con el radical OH, por abstracción de H.



41

## Reacciones troposféricas

## ÉTERES

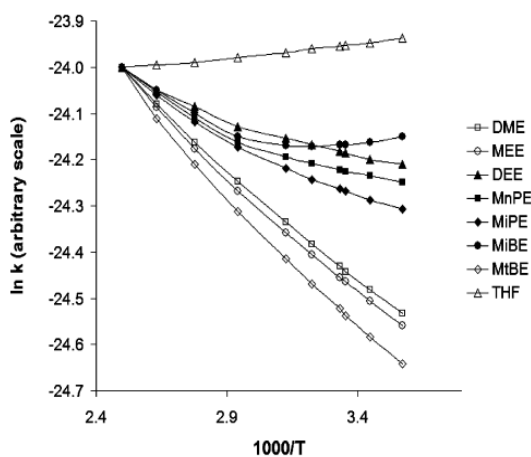
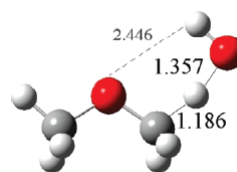


Figure 4. Arrhenius plots for the OH reactions with the studied ethers, in the 280–400 K range.



DME-TS1

$$k = BT^m e^{-E_0/RT}$$

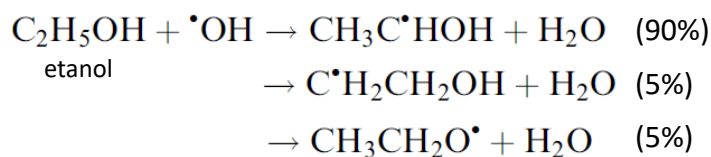
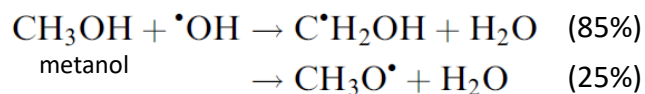
TABLE 6: Kooij Parameters in the 280–400 K Temperature Range

	$B$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$m$	$E_0$ ( $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
DME	$2.0 \times 10^{-16}$	1.71	-0.15
MEE	$9.0 \times 10^{-19}$	2.44	-0.58
DEE	$5.3 \times 10^{-18}$	2.26	-1.12
MnPE	$1.6 \times 10^{-21}$	3.44	-1.82
MiPE	$7.2 \times 10^{-20}$	2.84	-1.31
MiBE	$5.4 \times 10^{-28}$	5.55	-3.37
MtBE	$4.0 \times 10^{-20}$	2.86	-0.72
THF	$3.3 \times 10^{-12}$	0.33	-0.33

## Reacciones troposféricas

## ALCOHOLES

Las reacciones de los alcoholes en condiciones atmosféricas involucran abstracciones de H, principalmente de los H unidos a C en posición  $\alpha$  con respecto al grupo OH.



El alcohol más abundante en la tropósfera es el metanol, seguido del etanol. Sus tiempos estimados de vida son de 16 y 4 días, respectivamente.

43

## Reacciones troposféricas

## ALCOHOLES

	Methanol	Ethanol	1-Propanol	2-Propanol	1-Butanol
$k$	$6.16 \times 10^{-13}$	$3.61 \times 10^{-12}$	$5.51 \times 10^{-12}$	$7.30 \times 10^{-12}$	$6.92 \times 10^{-12}$
$k_\alpha$	$4.76 \times 10^{-13}$	$3.27 \times 10^{-12}$	$4.02 \times 10^{-12}$	$6.79 \times 10^{-12}$	$4.02 \times 10^{-12}$
$k_\beta$	—	$1.67 \times 10^{-13}$	$1.15 \times 10^{-12}$	$3.35 \times 10^{-13}$	$1.41 \times 10^{-12}$
$k_\gamma$	—	—	$1.63 \times 10^{-13}$	—	$1.15 \times 10^{-12}$
$k_{\text{O}}$	$1.40 \times 10^{-13}$	$1.72 \times 10^{-13}$	$1.72 \times 10^{-13}$	$1.72 \times 10^{-13}$	$1.72 \times 10^{-13}$
$\Gamma_\alpha$	0.77	0.91	0.73	0.93	0.58
$\Gamma_\beta$	—	0.05	0.21	0.05	0.20
$\Gamma_\gamma$	—	—	0.03	—	0.17
$\Gamma_{\text{O}}$	0.23	0.05	0.03	0.02	0.02

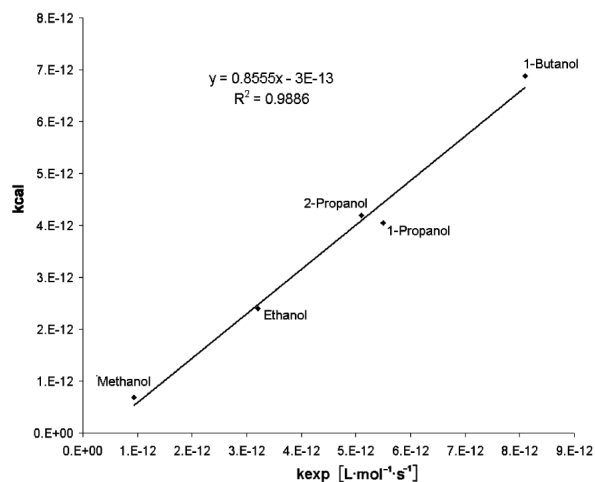
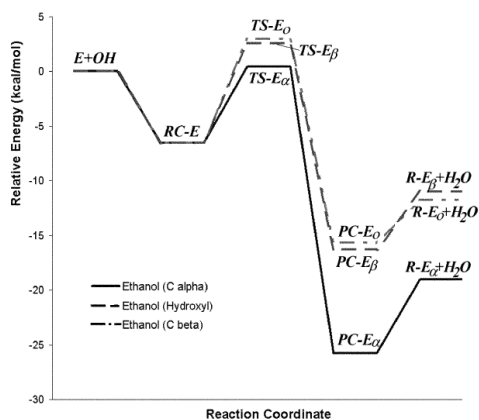
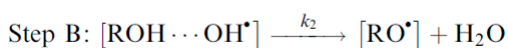
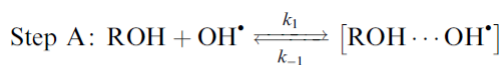
$$k/\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, 4, 4648–4662

44

## Reacciones troposféricas

## ALCOHOLES



7 Linear correlation for calculated versus experimental rate coefficients ( $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 4648–4662

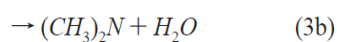
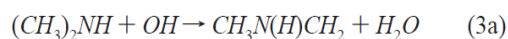
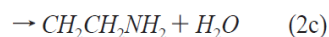
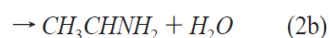
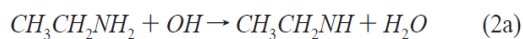
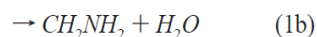
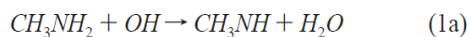
45

## Reacciones troposféricas

## COMPUESTOS DE NITRÓGENO REDUCIDO

Estos compuestos incluyen amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), cianuro de hidrógeno ( $\text{HCN}$ ) y sus homólogos (aminas alifáticas y aromáticas y nitrilos)

## Aminas



**Table 4.** Calculated Branching Ratios ( $\Gamma$ ) within the Temperature Range 290–310 K

T (K)	MA		EA			DMA	
	$\Gamma_{1a}$	$\Gamma_{1b}$	$\Gamma_{2a}$	$\Gamma_{2b}$	$\Gamma_{2c}$	$\Gamma_{3a}$	$\Gamma_{3b}$
290	20.3	79.7	1.5	98.2	0.3	51.2	48.8
292	20.3	79.7	1.5	98.2	0.3	51.0	49.0
294	20.3	79.7	1.5	98.1	0.4	50.8	49.2
296	20.3	79.7	1.5	98.1	0.4	48.7	51.3
298.15	20.3	79.7	1.9	97.7	0.4	48.4	51.6
300	20.3	79.7	1.9	97.7	0.4	48.0	52.0
302	20.3	79.7	1.9	97.7	0.4	47.7	52.3
304	20.4	79.6	1.9	97.7	0.4	47.3	52.7
306	20.4	79.6	2.0	97.6	0.4	47.0	53.0
308	20.4	79.6	2.0	97.6	0.4	46.6	53.4
310	20.4	79.6	2.0	97.6	0.4	46.3	53.7

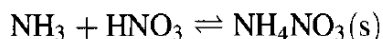
<sup>a</sup> MA = methylamine, EA = ethylamine, DMA = dimethylamine.

*J. Chem. Theory Comput.* 2008, **4**, 322–327

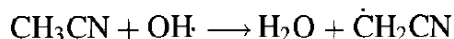
**Reacciones troposféricas****COMPUESTOS DE NITRÓGENO REDUCIDO****Aminas**

Las aminas también reaccionan con el ácido nítrico gaseoso, dando sales.

Ejemplo: La reacción del amoníaco con este ácido da nitrato de amonio:

**Nitrilos**

En condiciones troposféricas estos compuestos reaccionan principalmente con el radical OH. El mecanismo es transferencia de H desde los grupos alquilo.

**Nitritos**

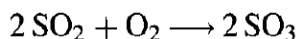
La fotólisis es su principal ruta de remoción. Por ejemplo para el metil nitrito:



47

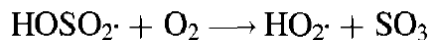
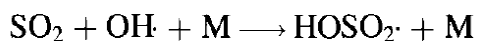
**Reacciones troposféricas****ÓXIDOS DE AZUFRE**

Desde un perspectiva termodinámica, el dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) reacciona con el  $\text{O}_2$  según la reacción no-elemental:



Sin embargo, la constante de velocidad de esta reacción es tan lenta en fase gas (sin catalizadores) que puede ser ignorada como posible fuente de  $\text{SO}_3$ .

La reacción principal del  $\text{SO}_2$  es con el radical OH:



El tiempo de vida del  $\text{SO}_2$ , según este esquema reaccional es ~1 semana.

También puede ser removido por deposición seca (a 1km,  $\tau \cong 1$  día).

Cuando hay nubes, su remoción es más rápida.

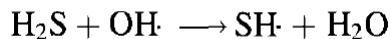
48



## Reacciones troposféricas

## COMPUESTOS DE AZUFRE REDUCIDO

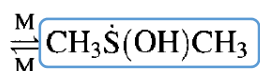
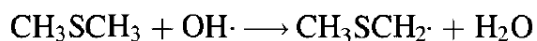
Reaccionan con  $\cdot\text{OH}$  y  $\cdot\text{NO}_3$ , su importancia relativa depende de que sea día o noche.



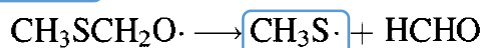
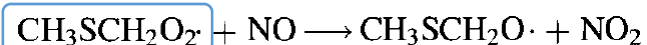
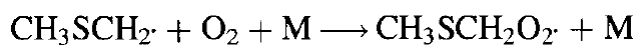
La vida media del  $\text{H}_2\text{S}$  es de  $\sim 70\text{h}$ .

El radical formado ( $\cdot\text{SH}$ ) reacciona a su vez formando  $\text{SO}_2$ .

Dimetil sulfuro



Veremos otras reacciones de estas especies en la siguiente lámina

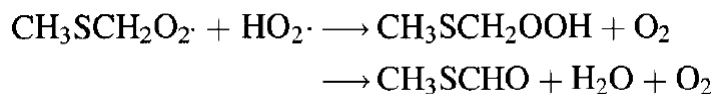


49

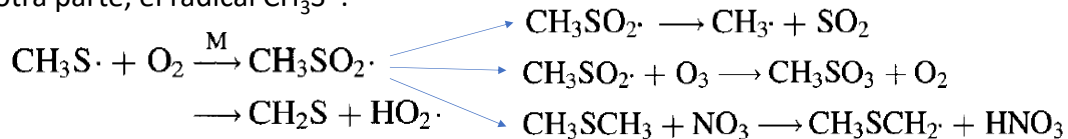
## Reacciones troposféricas

## COMPUESTOS DE AZUFRE REDUCIDO

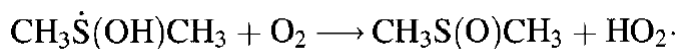
En regiones marinas, donde las concentraciones de  $\text{NO}_x$  son relativamente bajas:



Por otra parte, el radical  $\text{CH}_3\text{S}\cdot$ :



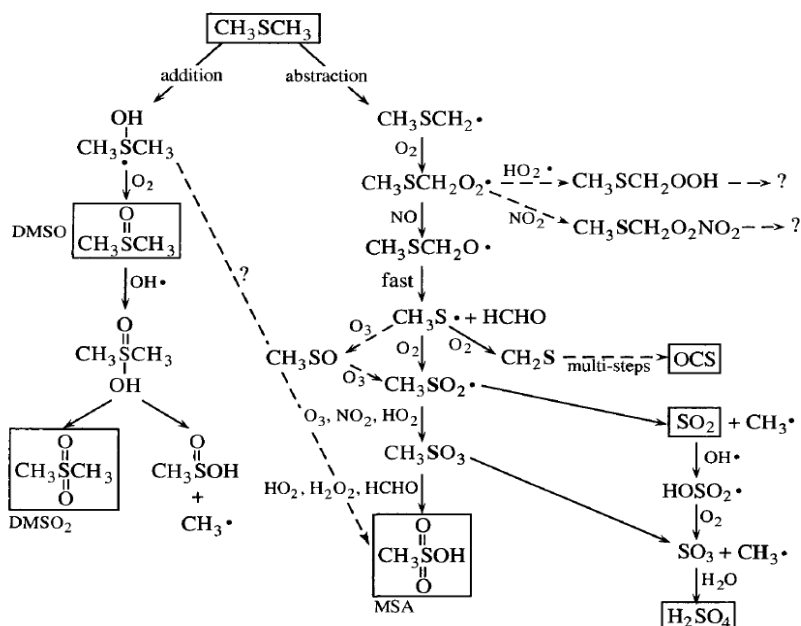
Y el aducto puede reaccionar con oxígeno molecular:



50

## Reacciones troposféricas

## COMPUESTOS DE AZUFRE REDUCIDO

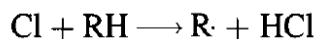
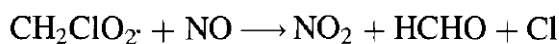
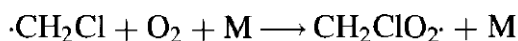
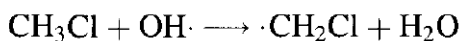


## Reacciones troposféricas

## COMPUESTOS HALOGENADOS

Los hidrocarburos halogenados se liberan de diversas fuentes biogénicas y antropogénicas. Por ejemplo, los océanos liberan  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CHBr}_3$  y  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ . La quema de biomasa,  $\text{CH}_3\text{Br}$ . La sal marina contiene (en peso) 55.7% Cl, 0.19% Br y 0.00002%. Una vez en la atmósfera los hidrocarburos halogenados pueden fotolizarse o reaccionar con  $\cdot\text{OH}$ . Ambas rutas producen átomos de halógenos, que a su vez son altamente reactivos hacia los hidrocarburos y VOCs en general.

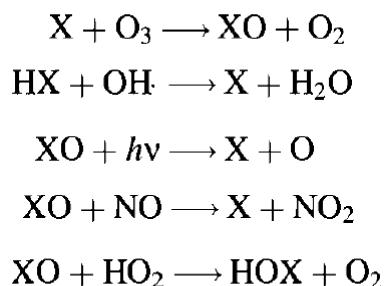
F y Cl reaccionan principalmente por abstracción de H, mientras que el Br reacciona de este modo solo con  $\text{HO}_2$  y aldehídos.



**Reacciones troposféricas****COMPUESTOS HALOGENADOS**

Debido a su tendencia en electronegatividad, su reactividad hacia compuestos que contienen H (para formar haluros de hidrógeno: HX con X=F, Cl o I) decae del F al I.

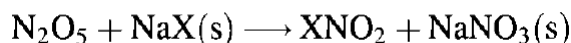
Por el contrario su reactividad hacia el ozono tiene la tendencia opuesta (F: ~0%, Cl: ~50%, Br: ~99%, I: ~100%). Por su parte los HX pueden reaccionar con  $\bullet\text{OH}$ , volviendo a producir un átomo de halógeno.



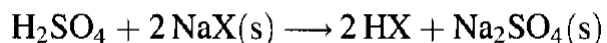
53

**Reacciones troposféricas****COMPUESTOS HALOGENADOS**

Los óxidos de nitrógeno  $\text{NO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}_5$  pueden reaccionar con las sales de halógeno presentes en aerosoles marinos:



Los haluros de hidrógeno pueden también liberarse de los aerosoles marinos por la acción de ácidos fuertes como el sulfúrico o el nítrico:



Una consecuencia de la presencia de especies reactivas de halógeno en la tropósfera es que, debido a que las constantes de velocidad de los átomos de halógeno con hidrocarburos (especialmente la de Cl) es mayor que la de estos compuestos con  $\bullet\text{OH}$ , la reacción con halógenos remueve hidrocarburos de la atmósfera de forma efectiva.

54

## Reacciones troposféricas

## COMPUESTOS HALOGENADOS

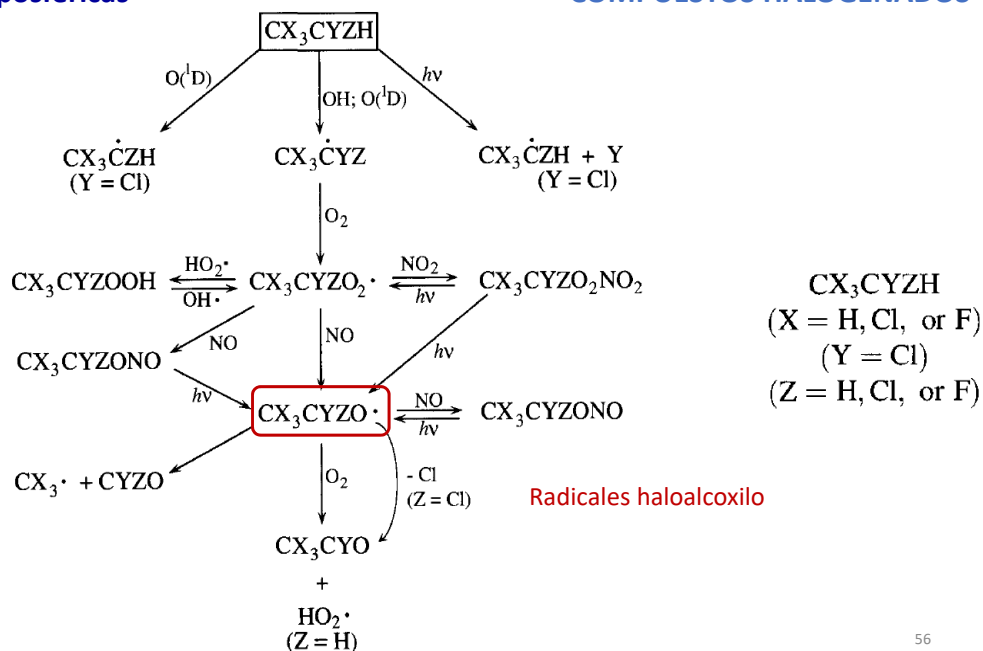
clorofluorocarbonados (CFCs),  
hidrofluorocarbonados (HFCs) e  
hidroclorofluorocarbonados (HCFCs)

Los HFCs y HCFCs son reemplazos de los CFCs. Al tener al menos 1 H son susceptibles a ser degradados por el  $\bullet\text{OH}$  en la tropósfera, lo que impide que tengan tiempos de vida suficientemente largos como para ser transportados a la estratósfera y destruir al ozono estratosférico. En el caso particular de los HFCs, además no contienen Cl y por tanto no promueven la destrucción catalítica del ozono (esto lo veremos en detalle cuando estudiemos la química de la estratósfera).

55

## Reacciones troposféricas

## COMPUESTOS HALOGENADOS

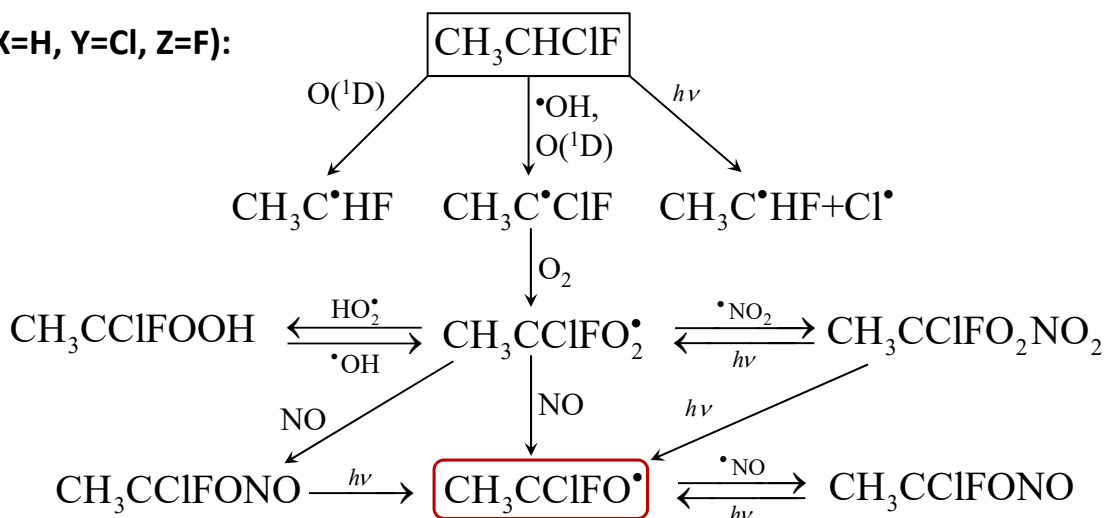


56

## Reacciones troposféricas

## COMPUESTOS HALOGENADOS

(X=H, Y=Cl, Z=F):

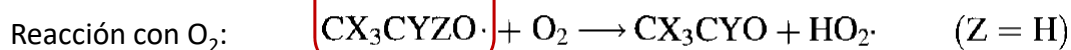
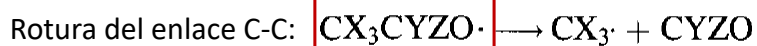


57

## Reacciones troposféricas

## COMPUESTOS HALOGENADOS

Posibles caminos de reacción para los radicales haloalcoxilo:



58