

Química Atmosférica

Annia Galano

R105, R107

Ext. 4372

Cel: 55 3232 7221

E-mail: annia.galano@gmail.com
agal@xanum.uam.mx

<https://www.agalano.com/courses>



Química Atmosférica

CONTENIDO SINTÉTICO

1. Introducción a la química atmosférica.

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

2. Química troposférica.

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

3. Química de la estratósfera.

- a) Principales reacciones.
- b) El agujero de ozono.
- c) Interacciones entre la química troposférica y la estratosférica.

4. Métodos de medición.

- a) Muestreo y técnicas analíticas.
- b) Cámaras de esmog.
- c) Mecanismos de reacción.

5. Métodos de simulación.

- a) Métodos gaussianos de dispersión de contaminantes.
- b) Modelo de caja EKMA.

Química Atmosférica

MODALIDADES DE CONDUCCIÓN DEL PROCESO DE ENSEÑANZA-APRENDIZAJE

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

MODALIDADES DE EVALUACIÓN

Evaluación Global:

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

Evaluación de Recuperación:

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

Química Atmosférica

BIBLIOGRAFIA NECESARIA O RECOMENDABLE

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

HORARIO DE CONSULTA

Martes y Viernes, de las 15:00 a las 16:00 h (R-105 / R-107)

Para pensar...



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

Química Atmosférica

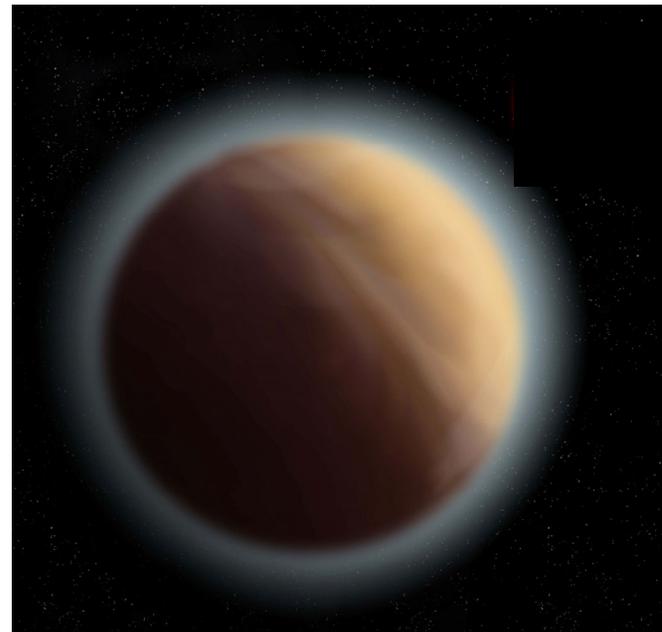
1. Introducción a la química atmosférica.

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

Introducción a la química atmosférica

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

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



Introducción a la química atmosférica

La masa total de la atmósfera terrestre es aproximadamente de 5.3×10^{18} kg, mientras que la de la hidrósfera es de 1.4×10^{21} kg y la de La Tierra 5.98×10^{24} kg.

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

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

El área relativamente densa de la atmósfera terrestre es una capa extremadamente delgada comparada con la atmósfera total.

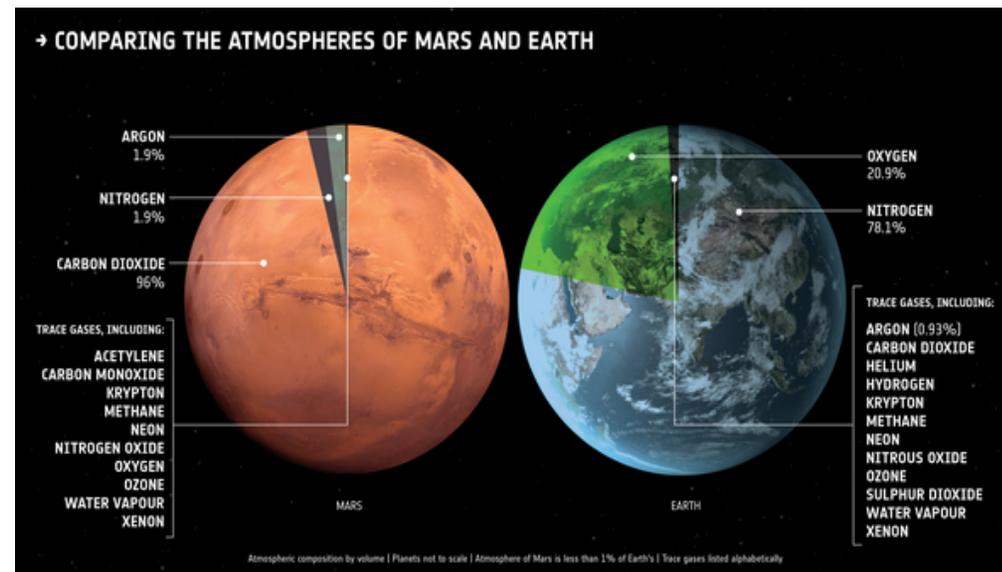
La mitad de la masa de la atmósfera terrestre se encuentra a por debajo de los 5.5 km de altura y alrededor del 99% en los 30 km inferiores.



Introducción a la química atmosférica

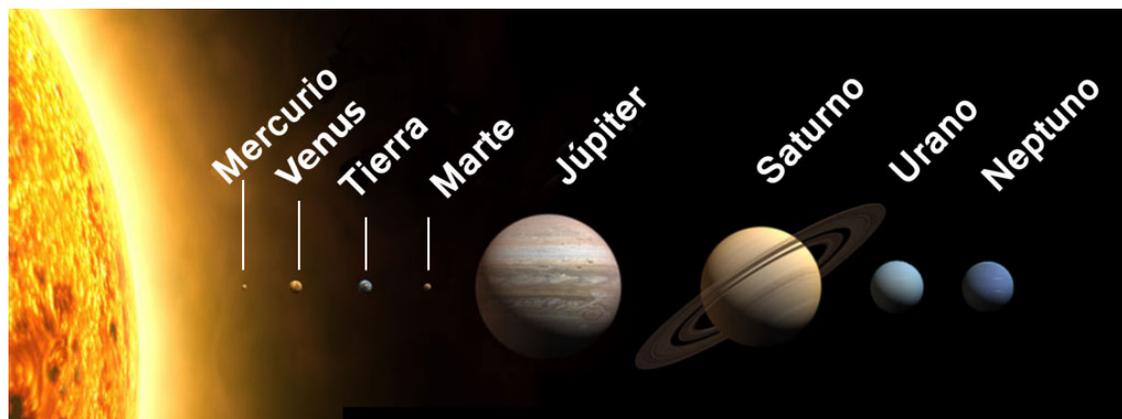
El estudio de la química atmosférica se remonta al siglo XVIII. El principal problema entonces era identificar los componentes principales de la atmósfera. A finales del siglo XIX y principios del XX, la atención se centró en los gases trazas (componentes minoritarios) que están presentes en menos de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

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



Introducción a la química atmosférica

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



Mercurio tiene la atmósfera más ligera (10^{-15} atm) debido a su débil fuerza de gravedad. Sus componentes principales son: 42% de O_2 , 29% de Na, 22% de H_2 y 6% de He.

Venus y Marte tienen atmósferas compuestas principalmente por CO_2 .

Júpiter, Saturno, Urano y Neptuno tienen atmósferas compuestas principalmente por CH_4 .

Estos compuestos son minoritarios en la atmósfera terrestre, en la que el N_2 representa ~78% y el O_2 ~21%.

Introducción a la química atmosférica

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

Etapa prebiótica

Antes de la vida:

-Condensación del vapor de agua: formación de los océanos y disolución de gases en ellos (CO_2 , HCl y SO_2).

-Principal gas de la atmósfera de acuerdo a la composición de la misma: Nitrógeno (N_2).

-No había oxígeno (O_2).

Etapa microbiológica

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

-Comenzó la producción de O_2 en el océano.

-El O_2 producido oxidó sustancias del océano y de la corteza terrestre. Prueba de ello es la deposición de las formaciones de hierro en bandas o capas: $\text{Fe}^{+3} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$

-Una vez oxidadas estas sustancias, empezó la acumulación de O_2 en la atmósfera.

Etapa biológica

Aparición de organismos eucariotas con fotosíntesis más eficiente:

-Aumento de O_2 en la atmósfera hasta la concentración actual.

-Formación de la capa de O_3 (protección de la radiación ultravioleta del Sol), permitiendo la colonización, de las tierras emergidas por los seres vivos,.

Introducción a la química atmosférica

Etapa prebiótica

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

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



Seguida de:

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

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

Introducción a la química atmosférica

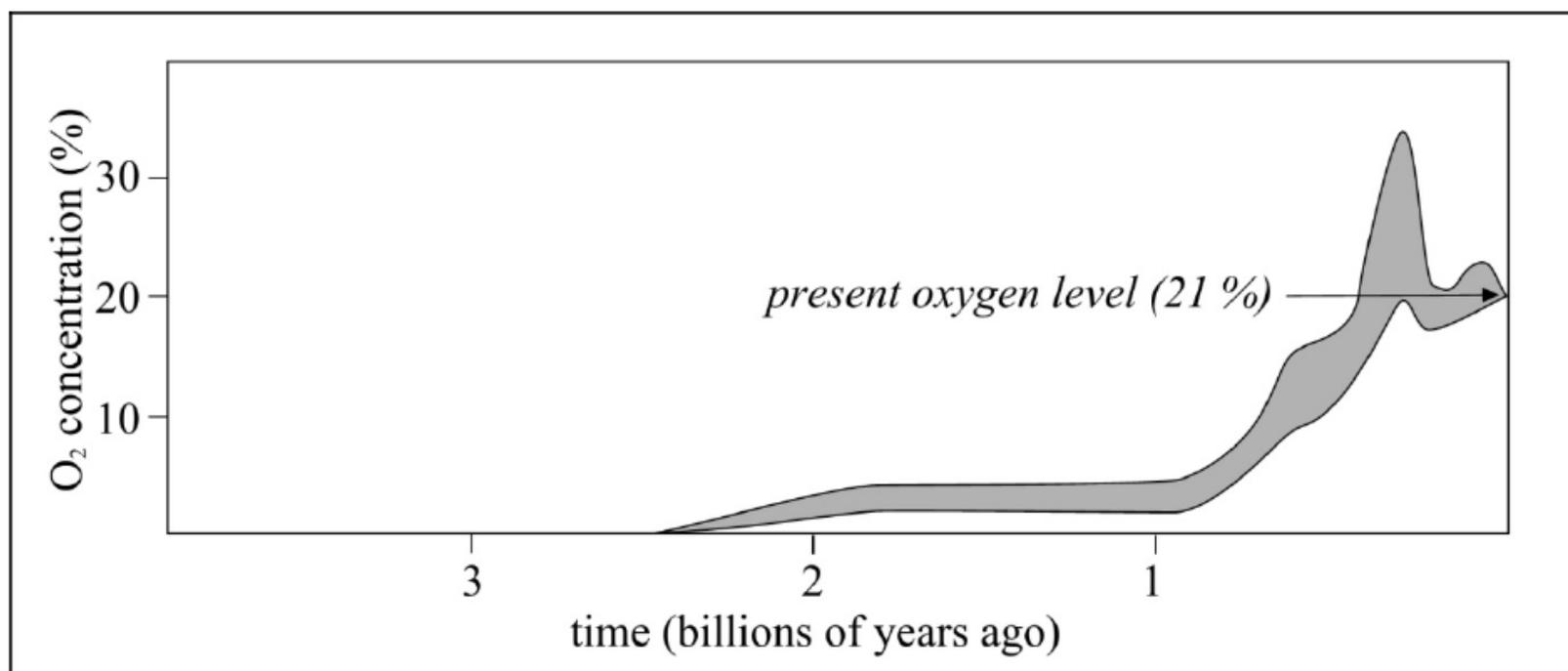
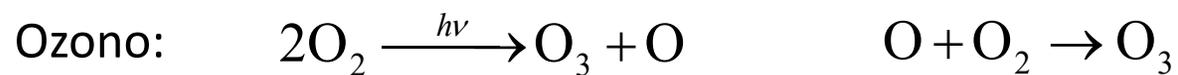


Figure 1.3: The probable variation of oxygen level in the atmosphere during the history of the Earth



Introducción a la química atmosférica

Etapa prebiótica

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

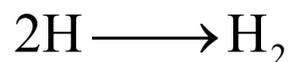
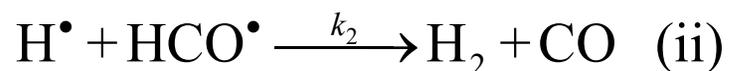
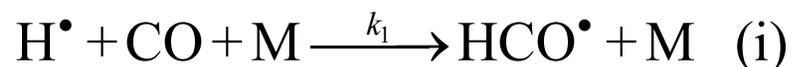
EL formaldehído pudo formarse por reacciones fotoquímicas de N_2 , H_2O , CO_2 , H_2 y CO. La eliminación del formaldehído atmosférico por las precipitaciones pudo ser una fuente de carbono orgánico en los océanos.

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

Introducción a la química atmosférica

Ejercicio:

Un ciclo catalítico que pudo haber contribuido a la formación de H_2 a partir de H en la atmósfera terrestre temprana es:



Si este ciclo ocurre en estado estacionario con:

$$[CO] = 1.0 \times 10^{12} \text{ molécula cm}^{-3}$$

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

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

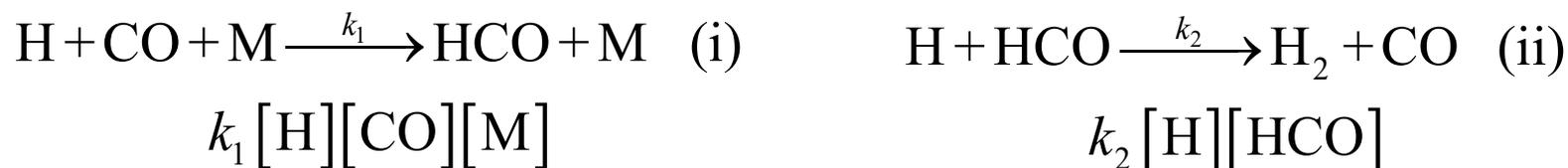
$$k_2 = 3.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$$

¿Cuál sería la concentración del radical HCO?

Introducción a la química atmosférica

Solución:

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



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

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

Despejamos [HCO]:

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

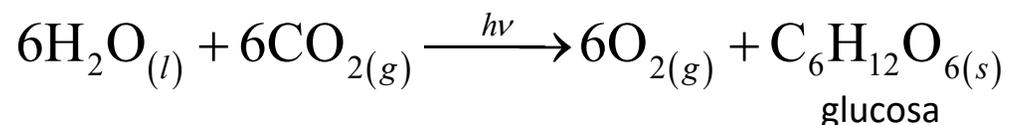
Y sustituimos los valores:

$$\begin{aligned} [\text{HCO}] &= \frac{1 \times 10^{-34}}{3 \times 10^{-10}} [1 \times 10^{12}] [2.5 \times 10^{19}] \\ &= 8.3 \times 10^6 \text{ molecule cm}^{-3} \end{aligned}$$

Introducción a la química atmosférica

Etapas bióticas

La actividad biológica en La Tierra llevó al incremento rápido de O₂ atmosférico a través de la fotosíntesis. En este proceso la energía de la luz se usa para convertir H₂O y CO₂ en O₂ y compuestos orgánicos llamados carbohidratos que se almacenan en las plantas:

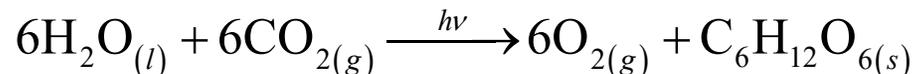


Ejercicio: ¿Cómo cambian los números de oxidación de O y C en esta reacción?

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

Introducción a la química atmosférica

Etapas bióticas



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

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



Reservorio de C (en Gigaton, 10^{15} g)

Biosphere:	
Marine	2-5
Terrestrial (land, plants)	600
Atmosphere (as CO_2)	750
Ocean (as dissolved CO_2)	38,000
Fossil fuels	8,000
Shales	8,000,000
Carbonate rocks	65,000,000

Introducción a la química atmosférica

Etapas bióticas

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



Introducción a la química atmosférica

Etapas bióticas

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

La mayor parte ha pasado a formar óxidos como el Fe_2O_3 y carbonatos como CaCO_3 y $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, conocido como dolomía, que forman parte de la corteza terrestre.

La formación biológica de carbonatos consume grandes cantidades del CO_2 que se libera a través de la actividad volcánica.

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



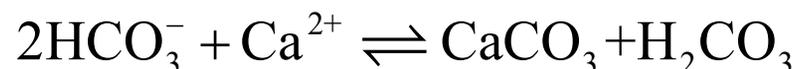
Introducción a la química atmosférica

Etapas bióticas

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



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



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

Introducción a la química atmosférica

Etapas bióticas

La amplia distribución de depósitos de caliza marina sugiere que las reacciones de intercambio iónico en los océanos han jugado un papel crucial en la remoción de CO₂ de la atmósfera terrestre. El alto porcentaje de CO₂ en la atmósfera de Marte puede deberse, al menos en parte, a la ausencia de agua en su superficie. Por el contrario, en el caso de Venus esto puede deberse a las altas temperaturas del planeta. A estas temperaturas debe existir un estado de equilibrio entre la cantidad de CO₂ en la atmósfera y los depósitos de carbonatos en las rocas:

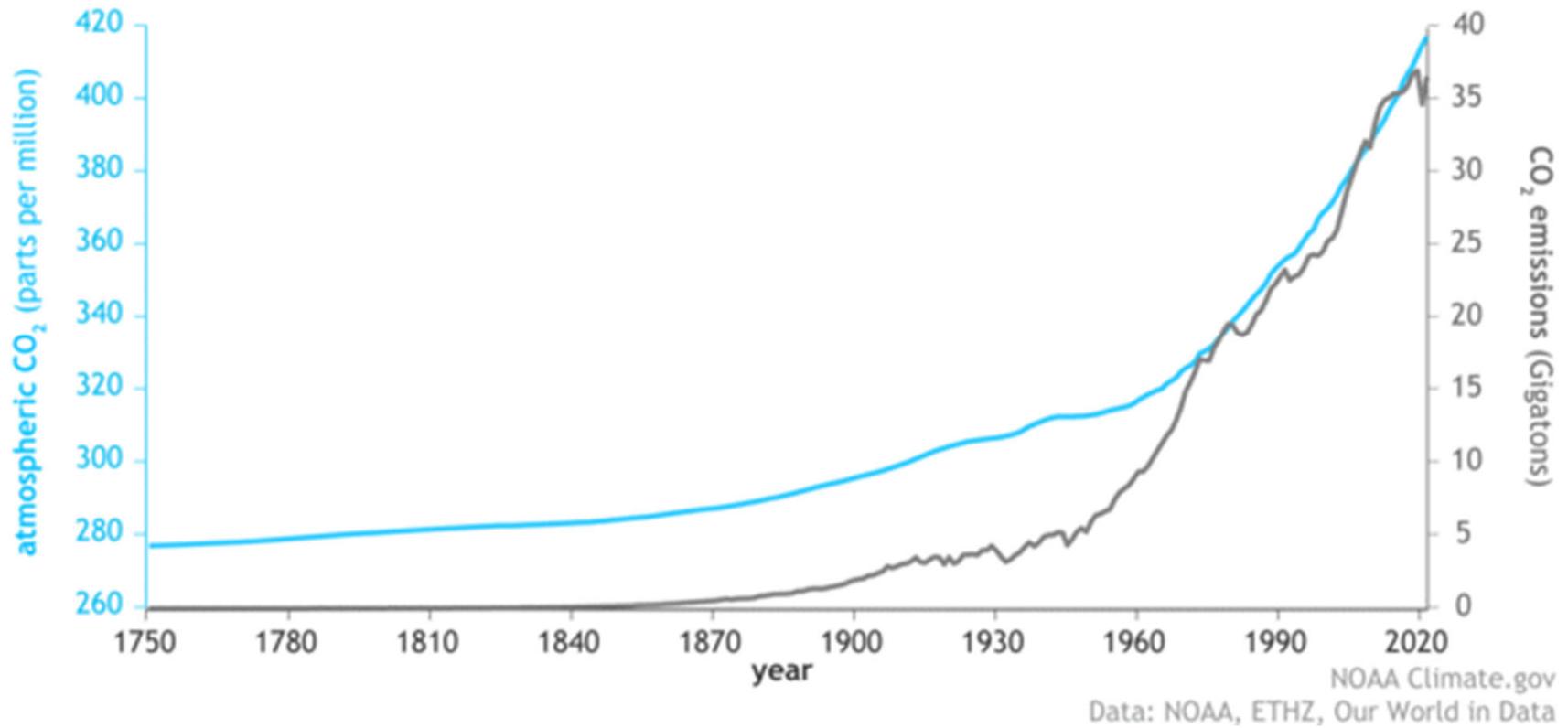


La concentración de CO₂ en la atmósfera terrestre se ha incrementado desde comienzos del siglo XX, lo que sugiere que su velocidad de remoción no es suficiente para compensar su producción en la quema de combustibles fósiles. Se estima que cerca de la mitad de este CO₂ va a parar a océanos y bosques.

Introducción a la química atmosférica

Etapas bióticas

Atmospheric carbon dioxide amounts and annual emissions (1750-2021)



Introducción a la química atmosférica

Etapas bióticas

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

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

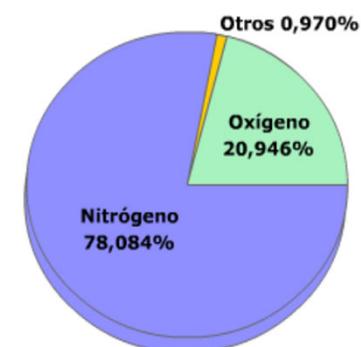
Introducción a la química atmosférica

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

Composición del aire atmosférico, en % volumen, según NASA					
Componentes mayoritarios		Componentes minoritarios (ppm)			
Nitrógeno, N ₂	78.08 %	CO ₂	400 ppmv	Kriptón, Kr	1.14 ppmv
Oxígeno, O ₂	20.95 %	Neón, Ne	18.2 ppmv	NO	0.31 ppmv
Argón, Ar	0.93 %	Hidrógeno, H ₂	5.5 ppmv	Xenón, Xe	0.08 ppmv
		Helio, He	5.24 ppmv	CO	0.05 ppmv
		Metano, CH ₄	1.72 ppmv	Ozono, O ₃	0.03-0.02 ppmv (varía)

Las concentraciones de CO₂ y CH₄ varían con la estación meteorológica, y con el lugar geográfico. La masa molar media del aire es 28,97 g/mol.

La concentración de H₂O es muy variable, aunque suele ser de 1% aproximadamente.



Introducción a la química atmosférica

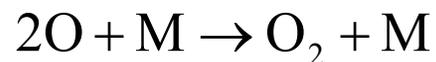
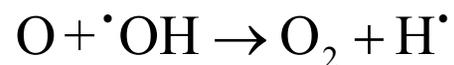
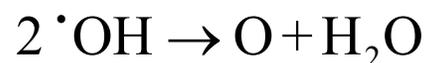
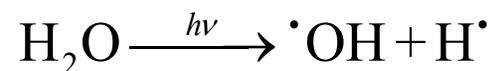
La composición de la atmósfera terrestre cambia a causa de procesos naturales como emisiones volcánicas, descargas eléctricas y bombardeo de partículas solares (biogénicas). También debido a la actividad humana (antropogénicas). Algunos de los cambios son dañinos para la salud humana, cultivos y ecosistemas.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



Introducción a la química atmosférica

Ejercicios:

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



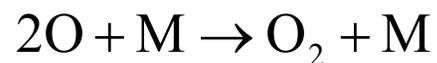
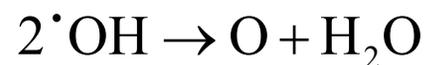
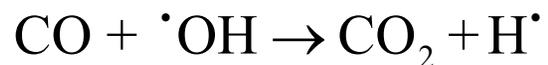
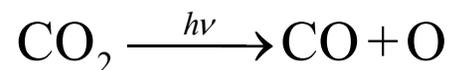
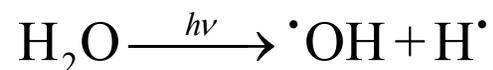
a) Diga cuál será la reacción neta.

b) ¿Cuántas moléculas de agua se necesitan para producir una molécula de O_2 ?

Introducción a la química atmosférica

Ejercicios:

2. La combinación de las fotólisis de CO_2 y H_2O producen:

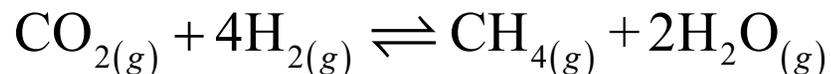


- Diga cuál será la reacción neta balanceada.
- ¿Esto cambia la conclusión del ejercicio 1?

Introducción a la química atmosférica

Ejercicios:

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



- a) Las constantes de equilibrio correspondientes a 300 y 400 K son 5.2×10^{10} y $2.7 \times 10^{12} \text{ bar}^{-2}$, respectivamente. Si las presiones parciales de H_2O , CO_2 y H_2 se toman como 3×10^{-2} , 3×10^{-4} , $5 \times 10^{-5} \text{ bar}$, respectivamente, ¿cuáles serán las presiones de equilibrio de CH_4 a 300 y 400 K?
- b) ¿Cuánto calor se obtiene por mol de CH_4 producido a 25°C y 1 atm? Los calores de formación de $\text{CO}_2(g)$, $\text{H}_2(g)$, $\text{CH}_4(g)$ en estas condiciones de temperatura y presión son -393.5 , 0 y $-241.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente.