



Química de la contaminación atmosférica

Equipo docente:
M. Carmen Gómez Navazo
Eduardo de la Torre Pascual

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA

TEMA 3. QUÍMICA ATMOSFERICA BÁSICA

3.1.- Introducción. Fuentes y sumideros de las diferentes especies traza.

3.1.1. Radicales hidroxilo $\bullet\text{OH}$ e hidroperoxilo $\text{HO}_2\bullet$

3.1.2. Radicales nitrato $\text{NO}_3\bullet$

3.2.- Formación de ozono troposférico a partir de monóxido de carbono (CO) y metano (CH_4)

3.3.- Química básica del CO y el CH_4 en la troposfera

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.1.- Introducción. Fuentes y sumideros de las diferentes especies traza

Radicales importantes en química atmosférica :

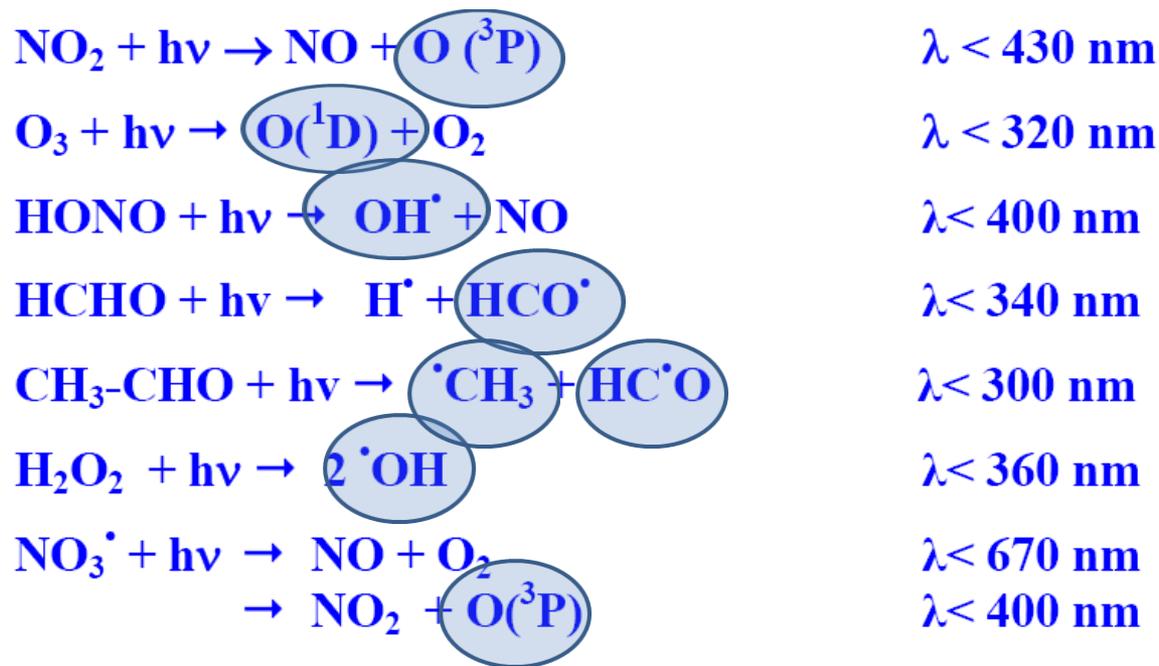
- * átomos de oxígeno, O^{\bullet}
- * **hidroxilo, $\bullet OH$**
- * **hidroperoxilo, HO_2^{\bullet}**
- * alquilo, RCH^{\bullet}
- * alcoxilo, RCH_2O^{\bullet}
- * **nitrito, NO_2^{\bullet}**
- * **nitrato, NO_3^{\bullet}**

A finales de los años 70 se empezó a sugerir la importancia de los radicales alquilo, alquilo, alquilo, alcoxilo, pero sobretodo los **hidroxilo e hidroperoxilo** en la química de la troposfera, a los que hubo que añadir, ya en los años 80 el **radical nitrito**.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.1.- Introducción. Fuentes y sumideros de las diferentes especies traza

ALGUNAS REACCIONES FOTOQUÍMICAS DE IMPORTANCIA EN QUÍMICA ATMOSFÉRICA



QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.1.- Introducción. Fuentes y sumideros de las diferentes especies traza

- * átomos de oxígeno, O^{\bullet}
 - * **hidroxilo, $\bullet OH$**
 - * **hidroperoxilo, HO_2^{\bullet}**
 - * **alquilo, RCH^{\bullet}**
 - * **nitrato, NO_3^{\bullet}**
 - * **alquilperoxilo, ROO^{\bullet}**
 - * **alcoxi, RCH_2O^{\bullet}**
- 

El $\bullet OH$ es la especie “limpiadora” más importante de la troposfera. Se le llama el “**detergente de la atmósfera**”, debido a su alta reactividad.

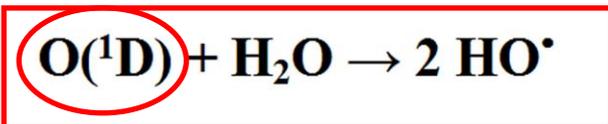
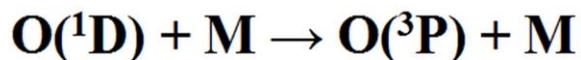
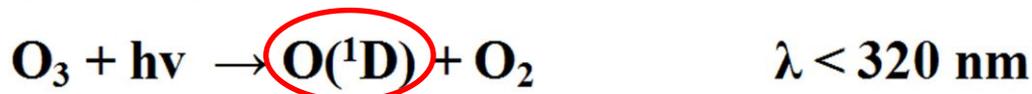
A pesar de su alta reactividad, ***se mantiene a concentraciones apreciables***, porque ***se regenera*** en varios de los procesos en cadena en los que participa.

Además **NO REACCIONA CON O_2 , PERMANECE LIBRE.**

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.1.- Introducción. Fuentes y sumideros de las diferentes especies traza

OZONO



Sus principales fuentes primarias de formación son fotolíticas.

Fotólisis de ozono: con formación de oxígeno atómico excitado, que posteriormente en procesos competitivos se desactiva mayoritariamente, por colisión con las abundantes moléculas N_2 y O_2 .

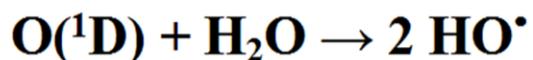
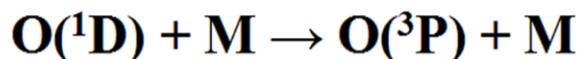
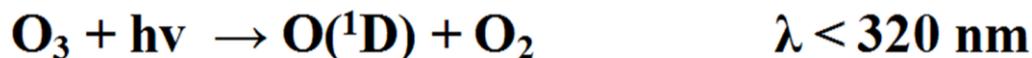
Una pequeña fracción de $\text{O}({}^1\text{D})$ reacciona con vapor de agua y forma OH^\bullet .

Por lo tanto, las concentraciones de OH^\bullet en atmósferas relativamente limpias, dependen básicamente del ozono y del contenido en vapor de agua, además de la radiación solar.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.1.- Introducción. Fuentes y sumideros de las diferentes especies traza

OZONO



ACIDO NITROSO



Fotólisis del ácido nitroso: En masas de aire contaminado, *la rápida fotólisis* del ácido nitroso *a primeras horas de la mañana*, puede ser una importante fuente de radicales OH^\bullet .

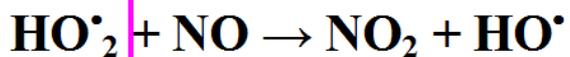
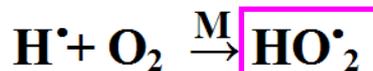
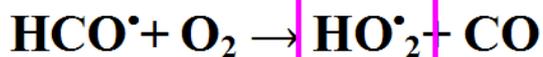
QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.1.- Introducción. Fuentes y sumideros de las diferentes especies traza

FORMALDEHÍDO



$$\lambda < 370 \text{ nm}$$



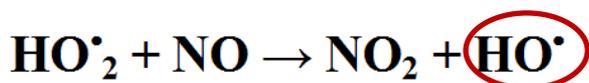
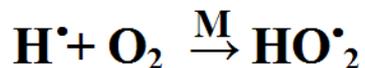
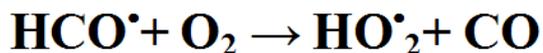
Interconversión HO_2^\bullet a HO^\bullet vía NO

En atmósferas contaminadas es importante la **producción de OH^\bullet** proveniente de la fotólisis del formaldehído **vía HO_2^\bullet** , en las horas centrales del día, de acuerdo con la evolución de la concentración de las **sustancias precursoras del formaldehído** como son los **hidrocarburos**.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.1.- Introducción. Fuentes y sumideros de las diferentes especies traza

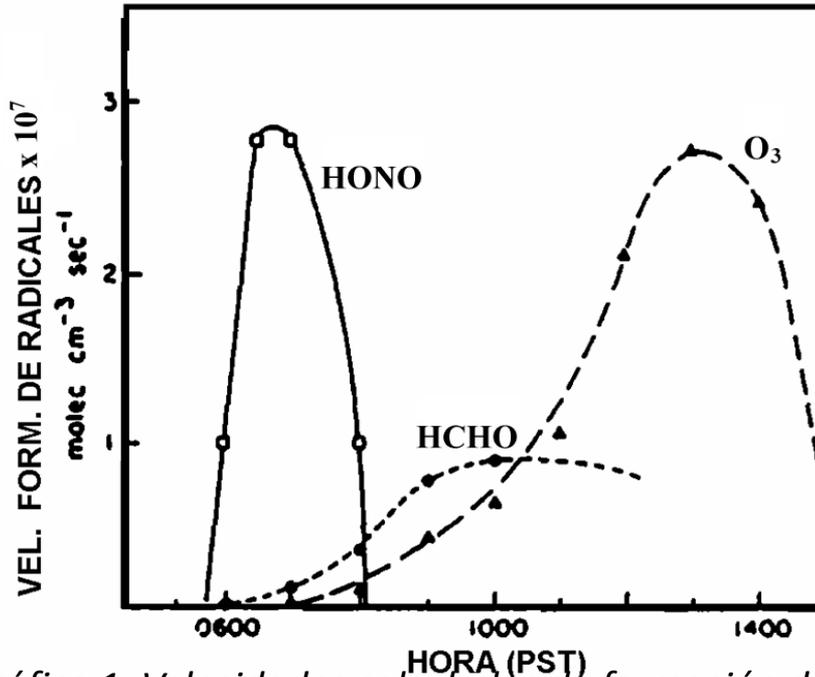
FORMALDEHÍDO



La reacción de $\text{O}(^1\text{D})$ con metano y moléculas de hidrógeno, así como la fotólisis del peróxido de hidrógeno son fuentes menores de radicales OH .

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.1.- Introducción. Fuentes y sumideros de las diferentes especies traza



Medidas directas a nivel del suelo en el hemisferio norte, en latitudes medias, los meses de verano, muestran valores máximos de $\cdot\text{OH}$ al mediodía entre

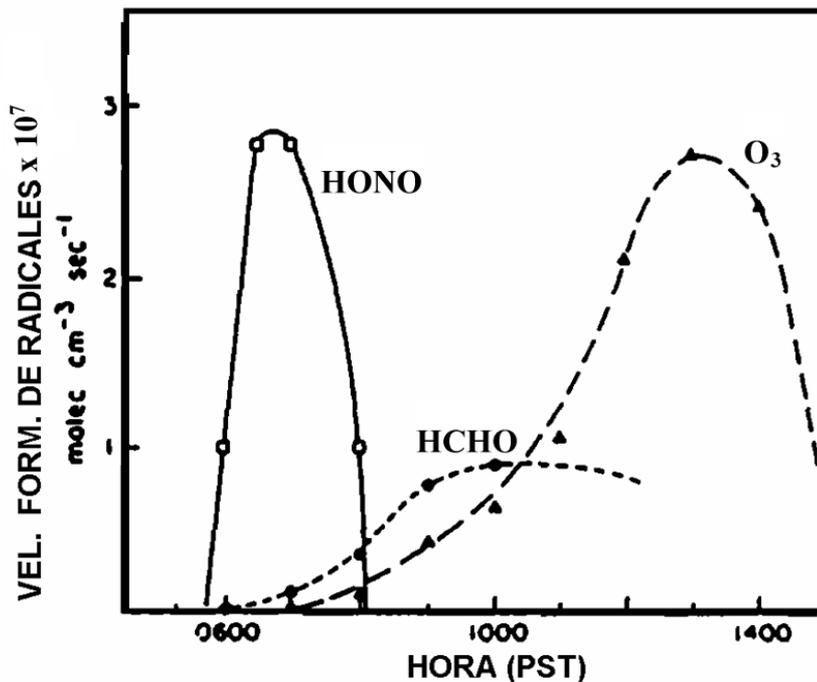
$2 - 10 \cdot 10^6$ moléculas cm^{-3}

Gráfico 1. Velocidades calculadas de formación de radicales iniciados por fotólisis de HONO, HCHO y O₃ en función de la hora del día.

Al amanecer el HONO es el precursor de $\cdot\text{OH}$ más importante que irá dejando su papel preponderante al HCHO, de acuerdo con la evolución de la concentración de sus precursores, los hidrocarburos. Por la tarde, la **fotólisis del ozono** es la fente primaria de formación de radicales $\cdot\text{OH}$.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.1.- Introducción. Fuentes y sumideros de las diferentes especies traza



LA CONCENTRACION GLOBAL MEDIA DE $\cdot\text{OH}$ SE ESTIMA EN

$$1 \cdot 10^6 \text{ moléculas cm}^{-3}$$

Gráfico 1. Velocidades calculadas de formación de radicales iniciados por fotólisis de HONO, HCHO y O₃ en función de la hora del día.

Como ocurre con algunos de sus precursores y/o productos a oxidar, **las concentraciones de $\cdot\text{OH}$ varían con la hora del día, latitud, altitud y época del año.** Decaen a cero en las horas centrales nocturnas y las concentraciones máximas se dan a mediodía, en verano y en el ecuador, de acuerdo con la disponibilidad de radiación y de vapor de agua.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.1.- Introducción. Fuentes y sumideros de las diferentes especies traza

El $\cdot\text{OH}$ es la especie “limpiadora” más importante de la troposfera. Se le llama el “**detergente de la atmósfera**”, debido a su alta reactividad.

A pesar de su alta reactividad, *se mantiene a concentraciones apreciables*, porque *se regenera* en varios de los procesos en cadena en los que participa.

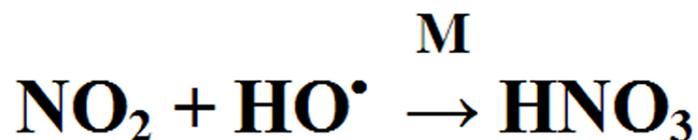
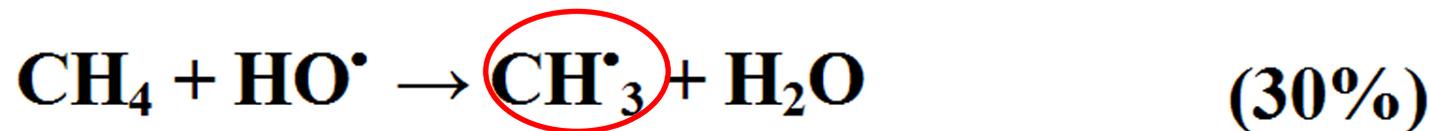
Además **NO REACCIONA CON O_2 , PERMANECE LIBRE.**

Los radicales $\cdot\text{OH}$ *dominan la química de las horas diurnas* tanto en **atmósferas limpias** como **contaminadas**, *iniciando cadenas de reacciones* por ataque a compuestos orgánicos y CO.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.1.- Introducción. Fuentes y sumideros de las diferentes especies traza

PRINCIPALES SUMIDEROS DE ·OH



Durante el día, el **NO₂** se elimina lentamente por el radical **·OH**, siendo el ácido nítrico el producto terminal más importante en atmósferas contaminadas

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.1.- Introducción. Fuentes y sumideros de las diferentes especies traza



* átomos de oxígeno, O^{\bullet}

* hidroperoxilo, HO_2^{\bullet}

* alquilo, RCH^{\bullet}

* nitrato, NO_3^{\bullet}

* hidroxilo, $^{\bullet}OH$

* alquilperoxilo, ROO^{\bullet}

* alcoxi, RCH_2O^{\bullet}

Las concentraciones troposféricas de radicales HO_2^{\bullet} siguen el comportamiento típico que se espera de especies procedentes de fotólisis, con valores máximos a medio día y mínimos nocturnos.

Sin embargo, aunque parezca sorprendente, la concentración de radicales HO_2^{\bullet} no decae a cero durante las horas nocturnas.

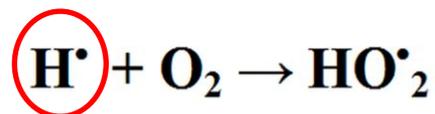
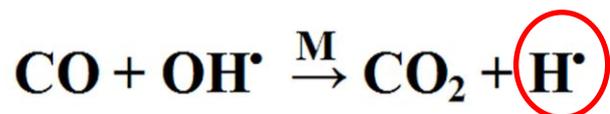
QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.1.- Introducción. Fuentes y sumideros de las diferentes especies traza

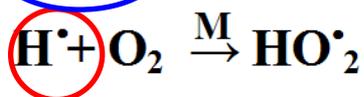
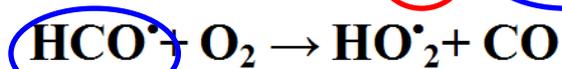
PRINCIPALES FUENTES DE HO₂

Cualquier proceso que produzca H[•] ó HCO[•] es una fuente de formación troposférica de HO₂[•]

- Reacción de átomos de H[•] (procedentes de la reacción entre el CO y OH[•]) con el oxígeno molecular del aire.



- fotodisociación del formaldehído



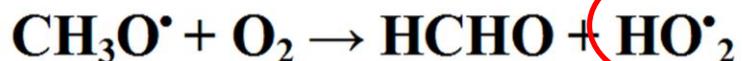
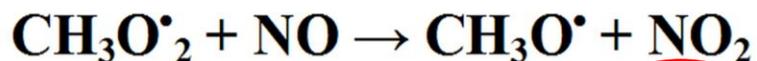
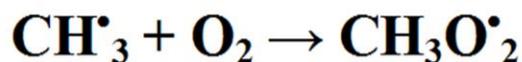
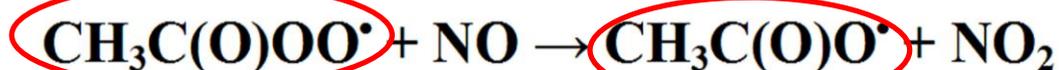
Cuando existe luz solar los radicales HO₂[•] se forman a través de la fotólisis del formaldehído, en atmósferas contaminadas.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.1.- Introducción. Fuentes y sumideros de las diferentes especies traza

PRINCIPALES FUENTES DE HO₂

► Por la noche un ejemplo típico es la descomposición térmica del nitrato de peroxiacetilo (PAN):



Durante la noche, la concentración de radicales no cae a cero.

Esta es una de las vías de generación de radicales libres por la noche.

La importancia relativa de esta ruta para generación de radicales libres **depende mucho de la temperatura**, ya que la velocidad de descomposición **se incrementa rápidamente** con la temperatura

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

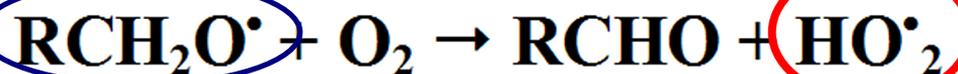
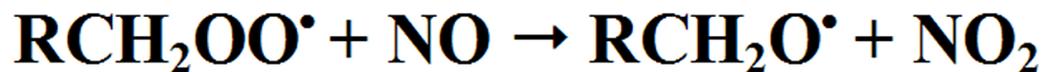
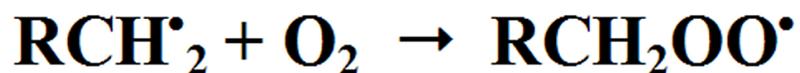
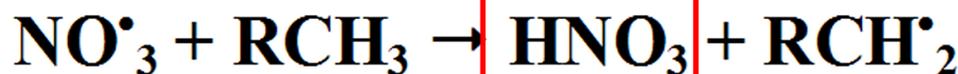
3.1.- Introducción. Fuentes y sumideros de las diferentes especies traza

PRINCIPALES FUENTES DE HO₂

► Otro caso: Absorción de H por el NO₃



El NO₃[•] juega un papel importante en la deposición ácida



Cualquier proceso que produzca radicales alcoxi RO[•] (como HCO[•] o RCH₂O[•]) es una fuente de formación troposférica de HO₂

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

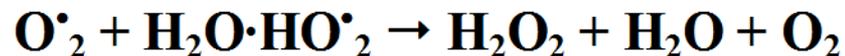
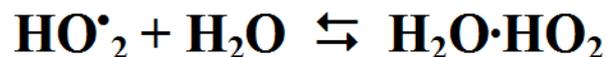
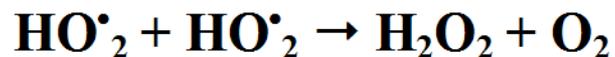
3.1.- Introducción. Fuentes y sumideros de las diferentes especies traza

PRINCIPALES SUMIDEROS DE HO₂[•]

En atmósferas contaminadas los radicales HO₂[•] son consumidos principalmente a través de reacciones con el NO:



En ambientes rurales y "remotos" (poco contaminados) la formación de peróxido de hidrógeno.



Mecanismos de terminación

Ya habíamos visto la Interconversión HO₂[•] a HO[•] vía NO

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.1.- Introducción. Fuentes y sumideros de las diferentes especies traza

Las concentraciones promedio diurnas típicas en la troposfera para moléculas oxidantes en fase gaseosa son:

La importancia relativa de las fuentes de OH y HO_2 dependerá claramente de las condiciones particulares de la zona, de si es de **día** o de **noche**, así como de la concentración de **hidrocarburos, CO, NO, NO₂ y ozono**

molécula	concentración (molécula/cm ³)		
	Invierno	verano	verano (contaminado)*
OH	0.5 10 ⁶	2 10 ⁶	5 10 ⁶
HO ₂	1 10 ⁷	1 10 ⁸	5 10 ⁸
O	# 10 ⁴	# 10 ⁴	# 10 ⁵
CH ₃ O ₂	3 10 ⁶	5 10 ⁷	5 10 ⁸
NO ₃ **		2-10 10 ⁹	
O ₃	0.5 10 ¹²	1 10 ¹²	6 ≅ 10 ¹²

* Aire urbano contaminado en la capa límite planetaria

** Durante la noche únicamente. Durante el día las concentraciones < 10⁶

Distribución temporal de las principales especies atmosféricas oxidantes:

- **OH** concentraciones máximas **durante el día**, ya que sus principales fuentes son fotolíticas.
- **NO₃** máximo **durante la noche**, principalmente por fotólisis rápida durante el día

Ambas especies están relacionadas con la **abundancia de O₃**

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.1.- Introducción. Fuentes y sumideros de las diferentes especies traza

EL RADICAL NO_3^\bullet

La más importante fuente:



$$k_{1(298\text{ K})} = 3.2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{moléc} \cdot \text{s}$$

limitada por el O_3 disponible, y éste a su vez condicionado por la abundancia de NO_2

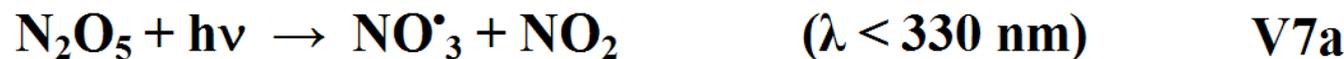
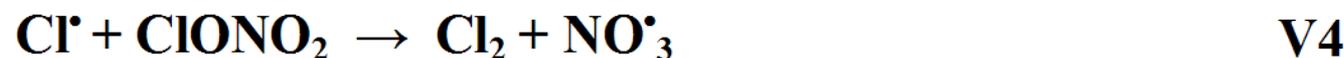
(ejemplo de fuente de radicales "no fotolítica")

Esta es la fuente de NO_3^\bullet más importante de la troposfera debido a que el O_3 está presente en cantidades suficientemente grandes en la atmósfera, y como NO_2 no se fotoliza por la noche está disponible.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.1.- Introducción. Fuentes y sumideros de las diferentes especies traza

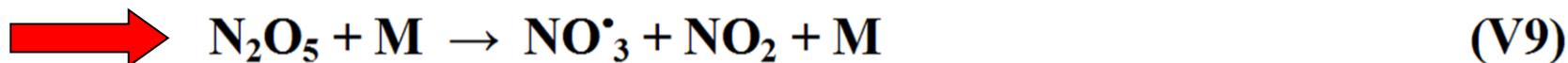
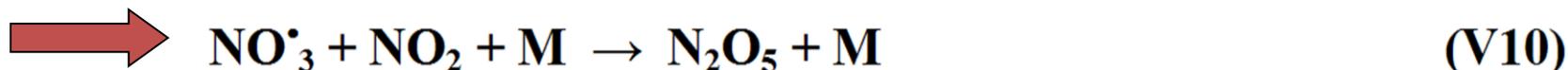
Fuentes potenciales de NO₃ atmosférico



QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.1.- Introducción. Fuentes y sumideros de las diferentes especies traza

El NO_3^\bullet y el N_2O_5 están intrínsecamente ligados, de forma que las reacciones que forman/eliminan uno indirectamente lo hacen con el otro.



El N_2O_5 puede actuar como reserva temporal de NO_3^\bullet

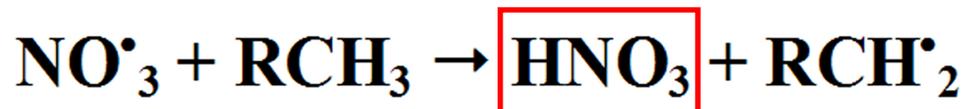
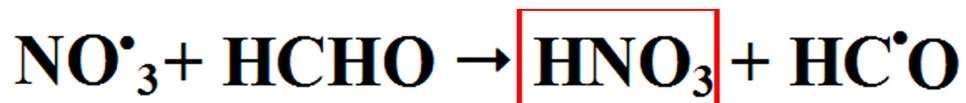
El N_2O_5 se puede formar en las regiones mas frías (V10)

y ser transportado a zonas mas cálidas, donde el N_2O_5 se descompondría en NO_3^\bullet y NO_2 (V9)

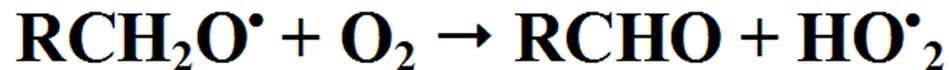
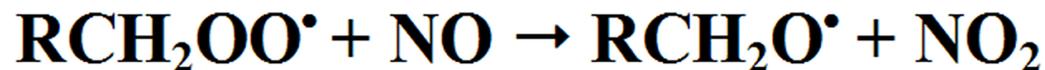
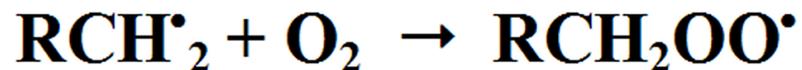
QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.1.- Introducción. Fuentes y sumideros de las diferentes especies traza

Sumideros de NO_3^\bullet en la troposfera



El NO_3^\bullet juega un papel importante en la deposición ácida



El radical NO_3^\bullet reacciona con alcanos y aldehídos para formar HNO_3 mediante la abstracción de hidrógeno, y participa en la formación de especies que contienen **nitratos en fase gaseosa**, tales como **nitratos orgánicos**.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.1.- Introducción. Fuentes y sumideros de las diferentes especies traza

Hay **otros sumideros** nocturnos de radical nitrato, ya que tanto el NO_3 como el N_2O_5 sufre hidrólisis **con formación HNO_3** ,

y aunque la reacción es **lenta en fase gas**

es muy efectiva sobre superficies

_(het.: agua líquida y sólida, disoluciones ác. y aerosoles de diversos tipos)

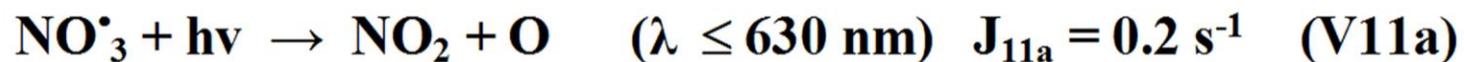
.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.1.- Introducción. Fuentes y sumideros de las diferentes especies traza

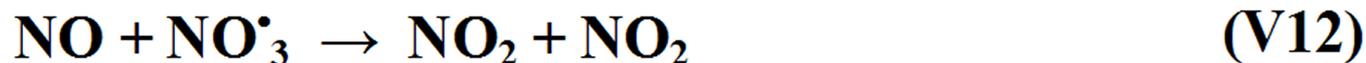
Sumideros de NO_3^\bullet en la troposfera

Fotólisis



(para ángulos cenitales = 0°)

Combinando 11a y 11b, $t_{1/2}$ de fotólisis = 5 s

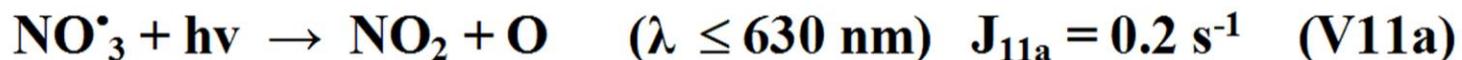


Los dos principales procesos que limitan el tiempo de vida del radical nitrato durante el día son su **fotólisis** y la rápida **reacción con NO**.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.1.- Introducción. Fuentes y sumideros de las diferentes especies traza

Fotólisis

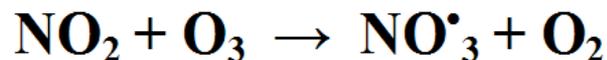


(para ángulos cenitales = 0°)

Combinando 11a y 11b, $t_{1/2}$ de fotólisis = 5 s



Por tanto, solo se pueden alcanzar altas concentraciones de radical nitrato **por la noche**, cuando haya NO_2 y O_3 y las **concentraciones** de especies como **NO** u otros **hidrocarburos (RH)**, con los que NO_3^\bullet reacciona, sean **bajas**

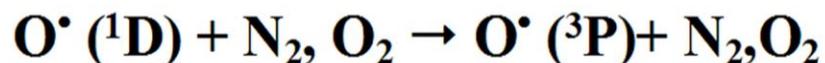
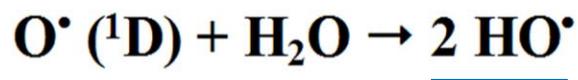
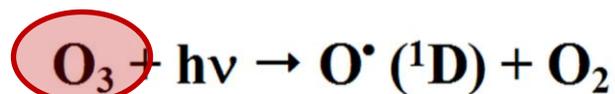


QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

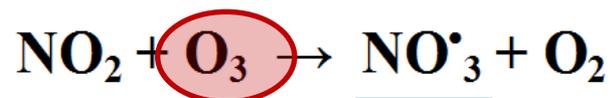
3.2.- Formación de ozono troposférico a partir de CO y CH₄

- El **ozono troposférico** es un **potente oxidante**.
- El **ozono troposférico** está involucrado en la formación de **radicales libres •OH**.

De hecho, la fotólisis del ozono es la principal fuente de radicales •OH que son “el detergente de la atmósfera”, a través de diferentes reacciones que gobiernan la **química diurna** en la troposfera.



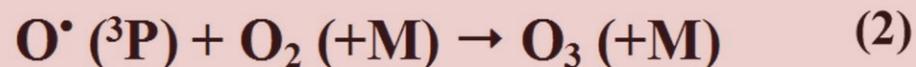
- El **ozono troposférico** está involucrado en la formación de **radical nitrato NO₃•** que gobiernan la **química nocturna** en la troposfera.



QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.2.- Formación de ozono troposférico a partir de CO y CH₄

ESTADO FOTOESTACIONARIO DE NO-NO₂-O₃



En la troposfera el NO reacciona rápidamente con O₃ para formar NO₂ **(3)**. Durante el día el NO₂ sufre una fotólisis que produce átomos de oxígeno, capaces de regenerar NO y ozono **(1)** y **(2)**

$$k_1 (s^{-1})=j (s^{-1})= \int_{\lambda=290\text{nm}}^{\lambda_i} \sigma(\lambda) \phi(\lambda) J(\lambda) d\lambda$$

Coeficiente de fotodisociación de NO₂ en la troposfera

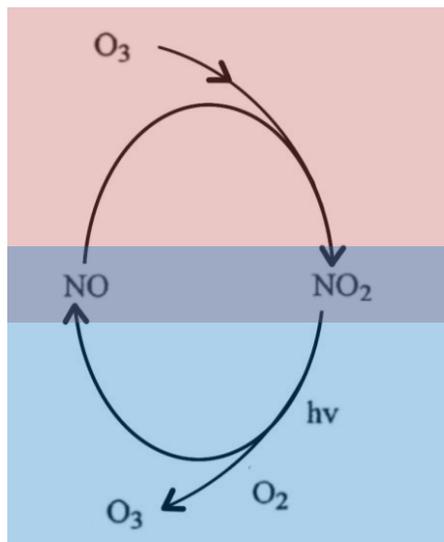
QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.2.- Formación de ozono troposférico a partir de CO y CH₄

Tendencia general:

NO destruye ozono

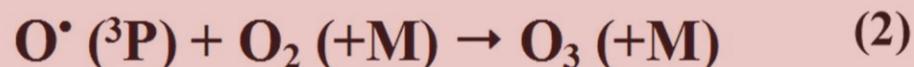
NO₂ crea ozono



$$[O_3] = \frac{k_1 [NO_2]}{k_3 [NO]}$$

La **disponibilidad de NO₂**, afecta a la tasa de **producción de ozono**, mientras que la **disponibilidad de NO** afecta a la tasa de **destrucción de ozono**.

Imagen 1. Ciclo de formación/destrucción de ozono troposférico. Fuente: elaboración propia. (Adaptado de ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. Atmospheric Environment, 2000, vol.34, p. 2063-2101).



QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.2.- Formación de ozono troposférico a partir de CO y CH₄

Tendencia general:

NO destruye ozono

NO₂ crea ozono

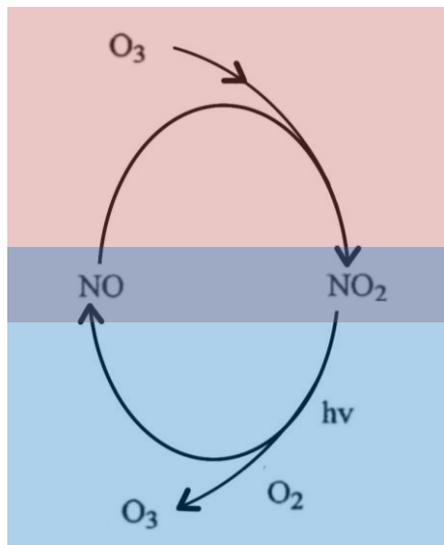


Imagen 1. Ciclo de formación/destrucción de ozono troposférico. Fuente: elaboración propia (Adaptado de ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. Atmospheric Environment, 2000, vol.34, p. 2063-2101).

En principio, cualquier reacción que produzca la **oxidación de NO a NO₂** **sin consumo de O₃**, (si no se da la reacción 3.....) puede llevar a la **producción neta de O₃**

Concretamente, los radicales peroxi: **hidroperoxilo HO₂** y **alquilperoxilo RO₂** juegan este papel



Tendencia general con radicales peroxi:

NO se oxida a NO₂ sin destruir ozono

NO₂ crea ozono

Hay tres mecanismos básicos de oxidación fotoquímica, en los que intervienen **CO, CH₄ y COVs** además de los **NOx** para **producir ozono**.

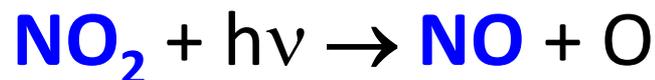
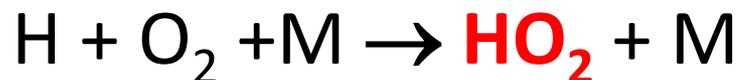
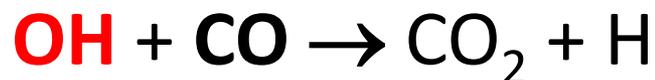
Se inician por ataque de **•OH** que consumen **CO, CH₄ y COVs**: el **combustible de la reacción**.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.2.- Formación de ozono troposférico a partir de CO y CH₄

Producción de ozono a partir de CO

Los NO_x juegan un papel importante



En teoría, se podría formar **una molécula de ozono** por ataque de OH a CO

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.2.- Formación de ozono troposférico a partir de CO y CH₄

Producción de ozono a partir de CH₄

Los NO_x juegan un papel importante

¡ La química es análoga (conceptualmente) a la del CO !

Los radicales alquil peroxilo RO₂
(que en el caso del CH₄ son metilperoxilo, CH₃OO),
hacen el mismo papel que los hidroperoxilo HO₂



De nuevo se produce ozono O₃ ,
y los radicales **HO_x** (OH, HO₂) y **RO_x** (RO, RO₂),
que participan en la reacción “se conservan”, (propagación)
y no aparecen en la reacción neta.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.2.- Formación de ozono troposférico a partir de CO y CH₄

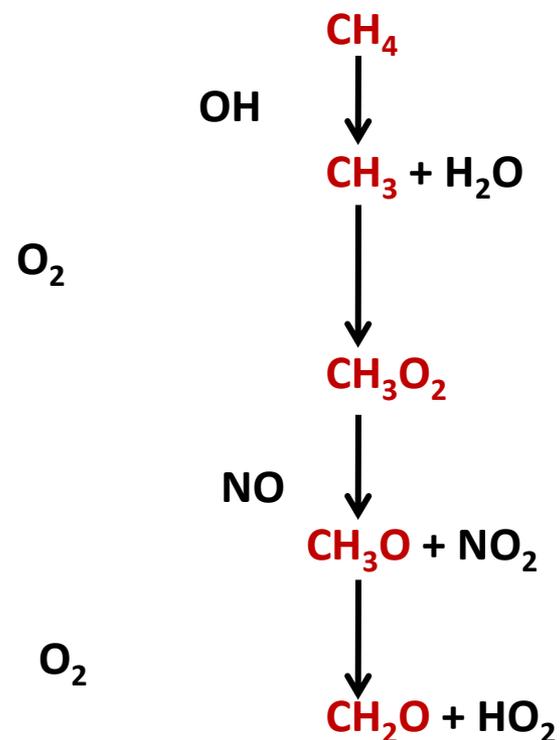
Producción de ozono a partir de CH₄

Los NO_x juegan un papel importante

¡ La química es análoga (conceptualmente) a la del CO !

La oxidación de todos los hidrocarburos sigue un patrón similar, con 4 pasos básicos.

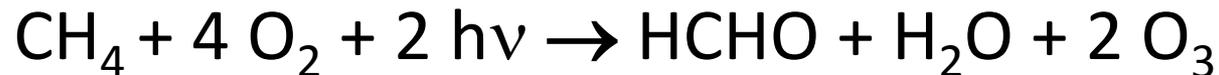
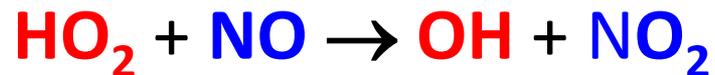
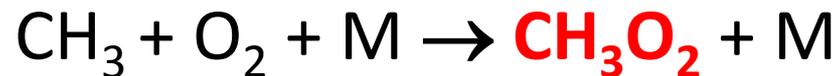
1. Reacción con OH:
2. Radical R[•] adiciona O₂, y forma un radical peroxilo RO₂[•]
3. Los radicales RO₂[•] pueden reaccionar con NO dando lugar a un radical alcoxi RO[•] (Puede haber otros caminos que ya veremos).
4. Los radicales RO[•] reaccionan con O₂, y forman un compuesto carbonilo (Puede haber otros caminos que ya veremos).



QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.2.- Formación de ozono troposférico a partir de CO y CH₄

Producción de ozono a partir de CH₄



Se producen compuestos secundarios ozono O₃ y un compuesto carbonilo, mientras los HO_x (OH, HO₂) y los RO_x (RO, RO₂) se conservan.

¡ Propagación !

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.3.- Química básica del CO y el CH₄ en la troposfera

En la **troposfera natural**, donde las **concentraciones de COVs son relativamente pequeñas**, los mecanismos de formación de ozono troposférico se rigen por la **oxidación del CO y del CH₄** (en lugar de los COVs).

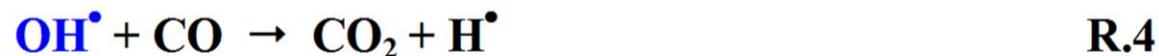
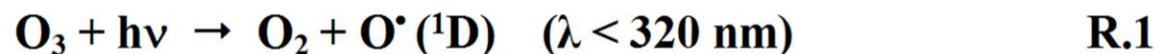
La concentración de NO es un factor crítico en la química de la troposfera natural.

De hecho, durante el proceso de oxidación del CO y del CH₄ se puede producir O₃ o puede que no se produzca, dependiendo de la concentración de NO.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.3.- Química básica del CO y el CH₄ en la troposfera

Durante el proceso de oxidación del CO se puede producir O₃ o puede que no se produzca, dependiendo de la concentración de NO.



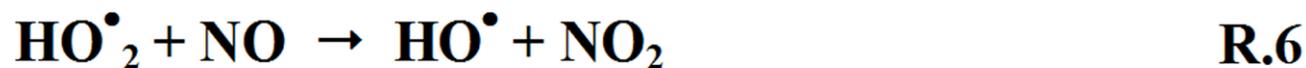
el HO₂[•] presente dependerá de [NO], ya que éste se oxidará a NO₂,



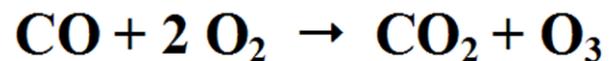
QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.3.- Química básica del CO y el CH₄ en la troposfera

Concentración de NO suficientemente alta



Sumando las reacciones



Si la concentración de NO es suficientemente alta, el HO₂[•] oxida NO a NO₂, y el NO₂ se fotoliza **produciendo ozono**.

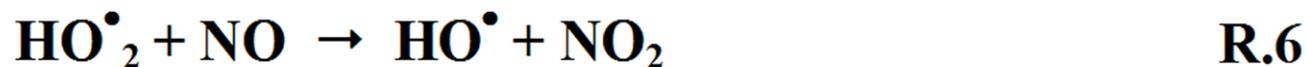
Si la concentración de NO es suficientemente alta,

la oxidación de CO produce ozono

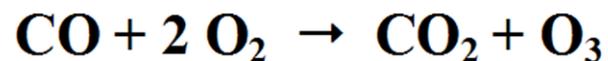
QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.3.- Química básica del CO y el CH₄ en la troposfera

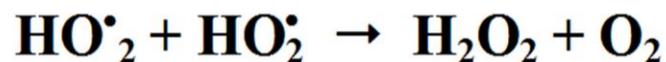
Concentración de NO suficientemente alta



Sumando las reacciones



si [NO] es muy baja la reacción 6 puede ser lenta y entonces:



R.8

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.3.- Química básica del CO y el CH₄ en la troposfera

Sumando 4, 5 y 8:

R.8



Si la concentración de NO es muy baja,
en este caso no se forma O₃ en la oxidación de CO

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.3.- Química básica del CO y el CH₄ en la troposfera

La concentración de NO para la cual todos esos caminos se desarrollarían en igual proporción puede calcularse teniendo en cuenta que los valores recomendados para las constantes k_6 , k_8

$$k_6 = 8.3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_8 = 5.6 \cdot 10^{-12} \quad "$$

deberá cumplirse que: $k_6 [\text{NO}] = k_8 [\text{HO}_2^\bullet]$, y $[\text{HO}_2^\bullet] = 10^8 \text{ cm}^{-3}$,
concentración típica en la atmósfera natural, tendremos que:

$$[\text{NO}] = \frac{k_8}{k_6} [\text{HO}_2^\bullet] = \frac{5.56 \cdot 10^{-12}}{8.3 \cdot 10^{-12}} 10^8 \text{ cm}^{-3} = 7 \cdot 10^7 \text{ molec. cm}^{-3} = 3 \text{ ppt}$$

Si $[\text{NO}] > 3\text{ppt}$ la reacción preferente será la R.6, en la que

la oxidación de CO produce ozono



QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.3.- Química básica del CO y el CH₄ en la troposfera

En el hemisferio norte puede haber [NO] > 5 ppt, debidas a fuentes antropogénicas. En hemisferio sur son menores.

Si [NO] > 3 la reacción preferente será la R.6, en la que

la oxidación de CO produce ozono

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.3.- Química básica del CO y el CH₄ en la troposfera

METANO

El metano es el hidrocarburo más simple.

Su reactividad es bastante reducida, y por tanto está omnipresente en todo tipo de atmósferas

El metano muestra variaciones estacionales de concentración, con valores **menores en verano** que en invierno. El principal sumidero de metano es su **reacción con los ·OH**

Dentro de la troposfera su concentración permanece prácticamente constante.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.3.- Química básica del CO y el CH₄ en la troposfera

Concentración de NO es suficientemente alta

METANO



M



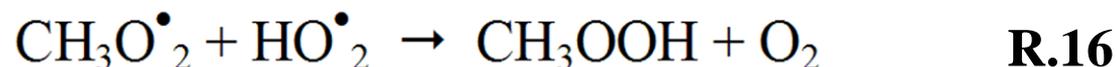
(dos NO han sido oxidadas a NO₂ y podrán surgir dos O₃ de su fotólisis.)

pero si [NO] es baja la reacción 13 puede ser muy lenta y favorecer la reacción:

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.3.- Química básica del CO y el CH₄ en la troposfera

Concentración de NO muy baja



en este caso no se forma O₃ en la oxidación del metano.

Si tomamos: $k_{13} = 7.6 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$k_{15} = 3 \cdot 10^{-12} \quad "$

realizando los cálculos de forma similar a los anteriores, obtendríamos un valor mínimo de NO de unas 2 ppt.

Si [NO] > 2 ppt la reacción preferente será la R.13, en la que

se produce ozono en la oxidación del metano

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

3.3.- Química básica del CO y el CH₄ en la troposfera

En la **troposfera natural**, donde las **concentraciones de COVs son relativamente pequeñas**, los mecanismos de formación de ozono troposférico se rigen por la **oxidación del CO y del CH₄** (en lugar de los COVs).

La concentración de NO es un factor crítico en la química de la troposfera natural.

De hecho, durante el proceso de oxidación del CO y del CH₄ se puede producir O₃ o puede que no se produzca, dependiendo de la concentración de NO.