



Química de la contaminación atmosférica

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

UNIDAD DIDÁCTICA 1: FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA

1.1.- Introducción

1.2.- Terminología y principios

1.3.- Rendimientos cuánticos

1.4.- Coeficientes de velocidad de fotólisis

1.5.- Estados fotoestacionarios

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.1.-Introducción

Gran parte de los contaminantes atmosféricos más importantes desde un punto de vista ambiental no se emiten directamente por ninguna fuente (**contaminantes primarios**), sino que se generan en la atmósfera mediante **procesos físico – químicos** (**contaminantes secundarios**). Son ejemplos:

Oxidantes troposféricos:

Ozono (O_3), radicales libres⁽¹⁾ como el radical hidroxilo ($\bullet OH$) y el radical nitrato ($NO_3\bullet$)

Aerosoles secundarios:

sulfatos, nitratos, aerosoles orgánicos secundarios SOA (Secondary Organic Aerosol)

(1) Los **radicales libres** son especies que contienen al menos un electrón no apareado denotado con un punto. Debido a la fuerte tendencia al apareamiento de los electrones, los radicales libres son normalmente muy reactivos, y causan la mayoría de los procesos químicos importantes que ocurren en la atmósfera.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.1.-Introducción

La **química atmosférica** trata de explicar los efectos de la radiación solar que inducen la **fotólisis** de gases traza y la **fotooxidación** de gases traza oxidables en la troposfera, y en general, la aparición de **contaminantes secundarios** y la **formación-destrucción** de las diferentes especies químicas.

La **investigación experimental** en química atmosférica se enfrenta con numerosos problemas:

1. Gran **cantidad** de reacciones atmosféricas que se producen.
2. Gran variedad de **velocidades de reacción**.
3. **Bajas concentraciones** de la mayoría de los reactivos, por ejemplo, los radicales libres.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.1.-Introducción

Según la **fuerza de energía de reacción**, se diferencian dos grandes grupos de reacciones atmosféricas:

Fotoquímicas ⁽²⁾
diurnas
movidas por fotones
radiación solar

Térmicas
diurnas y nocturnas
movidas por calor
temperatura

La característica más importante de la química atmosférica es que se producen **reacciones fotoquímicas**, como consecuencia de la **absorción de fotones de radiación electromagnética emitida por el Sol**, mayoritariamente, en la región visible y ultravioleta (UV) del espectro.

(2) La **fotoquímica** es la rama de la química que estudia los distintos procesos **inducidos por la radiación electromagnética**. El término engloba tanto los **procesos físicos** como los procesos que suponen un **cambio químico**.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.1.-Introducción

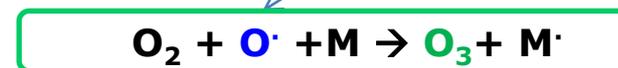
Otra de las características que diferencian las reacciones fotoquímicas de las reacciones químicas ordinarias es que cada molécula absorba radiación ($h\nu$)⁽³⁾ a **determinadas longitudes de onda (λ)**. Procesos como la **formación de ozono** en la **Troposfera** y en la **Estratosfera se inician fotoquímicamente**, en cada capa con la diferente radiación solar disponible:

A la **Estratosfera** llega radiación solar de longitud de onda corta, que es suficientemente energética como para romper las moléculas de O_2 en átomos de oxígeno.



FORMACIÓN DE OZONO (O_3)

La única reacción para la producción de O_3 implica a $O\cdot$



En la **Troposfera** no se rompen las moléculas de O_2 , ya que no dispone de radiación solar tan energética al llegar **filtrada por las capas superiores**. La fuente de átomos de oxígeno necesarios para formar O_3 proviene de la fotólisis (ruptura) del dióxido de nitrógeno (NO_2)



(3) La participación de un fotón de luz UV en la Estratosfera o UV-Visible en la Troposfera en una reacción fotoquímica se muestra en forma de $h\nu$.



FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.1.-Introducción

Las energías puestas en juego en la **activación de moléculas por vía fotoquímica** (inducidas por la intensa radiación solar) son muy superiores a las de las reacciones térmicas.

Esto hace que en los procesos fotoquímicos las moléculas alcancen suficiente energía como para pasar a **estados excitados**. El producto de una reacción fotoquímica puede estar en un **estado energético excitado electrónicamente**, denotado por un asterisco (*), por ejemplo:



Las especies en estado energético excitado electrónicamente tienen, en general, propiedades muy diferentes a las del estado fundamental, y por consiguiente una reactividad distinta. Pueden dar lugar, por tanto, a **productos muy diferentes** de los que se dan en las reacciones térmicas
→ La absorción de radiación solar, principalmente visible y ultravioleta, por las especies químicas puede provocar reacciones fotoquímicas que no ocurren en ausencia de luz.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.1.-Introducción

¿Cuál es el rango de longitudes de onda de la radiación solar que llega a la superficie de la Tierra, capaz de provocar reacciones fotoquímicas?

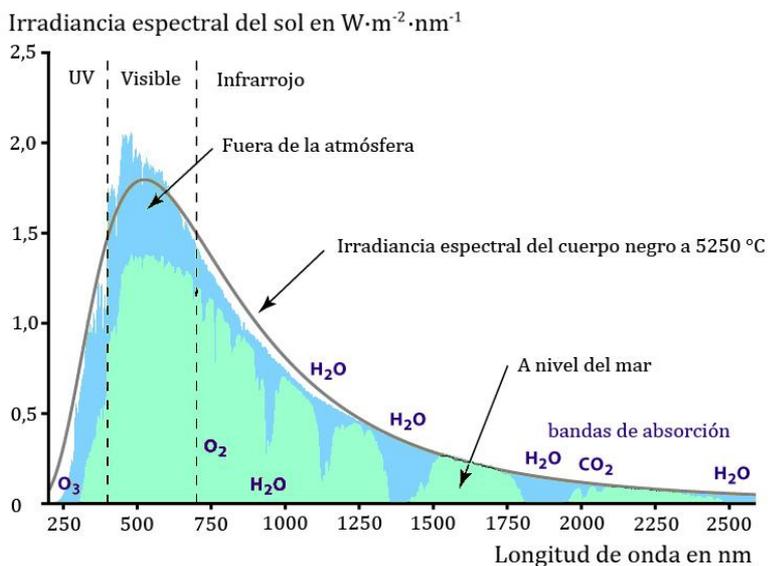


Imagen 1. Modificación espectral de la radiación solar a su paso por la atmósfera terrestre. (Imagen de Solivérez C. E., publicada en ECYT_AR con permiso CC BY-NC-SA 3.0)

Fuera de la atmósfera, el flujo solar se aproxima a la emisión de cuerpo negro a unos $5250^\circ C$. La intensidad máxima de radiación entrante es de unos 500nm, en la región visible, esencialmente en el rango 200-3000nm.

Cuando la radiación solar pasa a través de la atmósfera terrestre sufre modificaciones, tanto en su **intensidad** como en su **composición**, debido a su **absorción y dispersión** por los diversos constituyentes atmosféricos.

La radiación electromagnética más energética, con energía suficiente para ionizar y disociar las escasas moléculas presentes en la parte alta de la atmósfera, causa el aumento de temperatura en la **termosfera** y la formación de la ionosfera.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.1.-Introducción

¿Cuál es el rango de longitudes de onda de la radiación solar que llega a la superficie de la Tierra, capaz de provocar reacciones fotoquímicas?

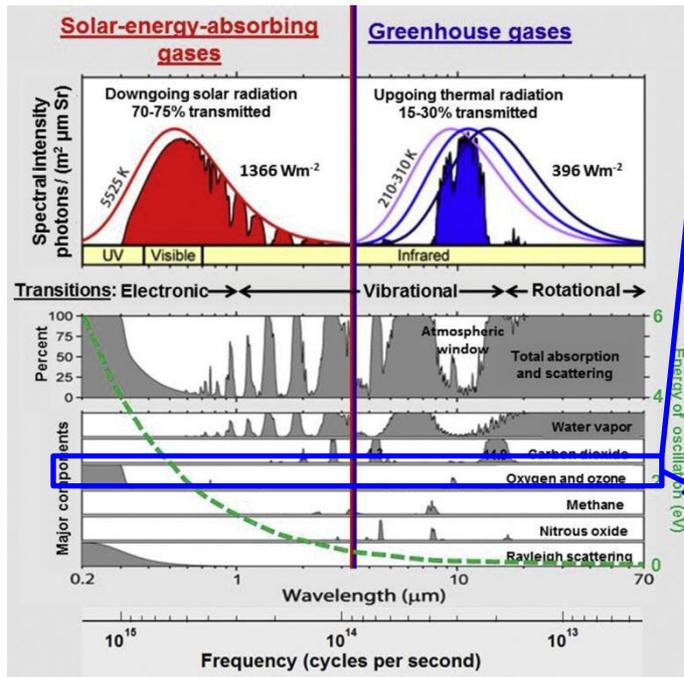


Imagen 2. Bandas de absorción en la atmósfera terrestre.
(Imagen de [Robert A., Rohde](#), publicada en [Heliyon](#) con permiso [CC BY](#))

El oxígeno molecular (O_2) absorbe radiación muy energética $\lambda < 242 \text{ nm}$. Se fotodisocia por absorción de radiación onda corta en la Estratosfera y por encima de ésta:



El ozono (O_3) absorbe de manera muy efectiva radiación entre 200-300 nm (bandas Hartley), y esta fuerte absorción de radiación por el O_3 en la Estratosfera filtra la llegada de radiación solar de alta energía a la Troposfera⁽⁴⁾:



(4) El O_3 también absorbe radiación con intensidades menores en el intervalo 300-600 nm (bandas Huggins) y en el visible (bandas Chapuis entre 400-800nm) que son las bandas importantes en la Troposfera

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.1.-Introducción

¿Cuál es el rango de longitudes de onda de la radiación solar que llega a la superficie de la Tierra, capaz de provocar reacciones fotoquímicas?

Debido a la presencia de especies absorbentes en la atmósfera superior, solo la radiación solar **a partir de 290 nm** está disponible para provocar reacciones fotoquímicas en la Troposfera.

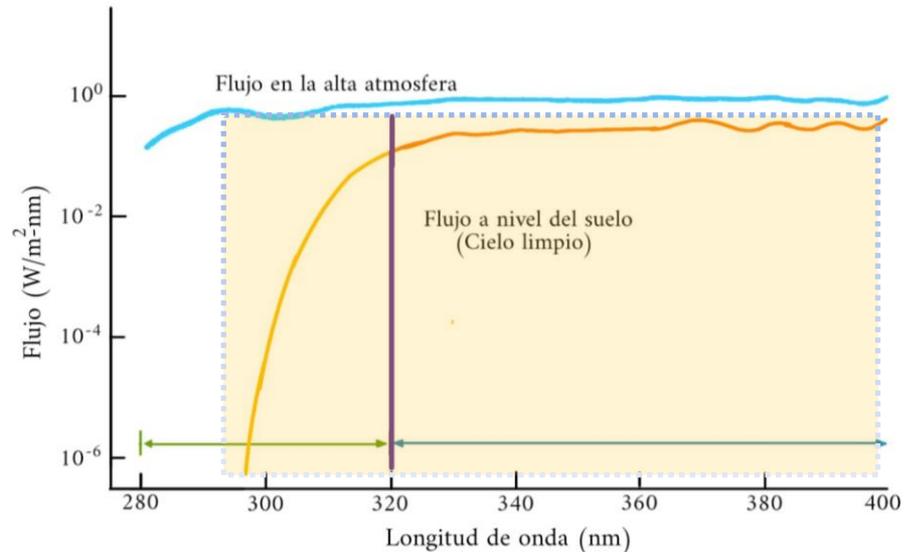


Imagen 3. Flujo solar en la alta atmósfera y a nivel del suelo. Fuente: elaboración propia. (Adaptado de MASTERS, G.M., ELA, W.P. Introducción a la ingeniería medioambiental. 3ª ed. Madrid: Pearson Educación, 2008).

A la **Troposfera** sólo llega **muy atenuada radiación UV-B y UV-A**, con energía suficiente junto con las **radiaciones visibles** para provocar diversos procesos **fotoquímicos**.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.1.-Introducción

En fotoquímica interesa prácticamente el rango que va del **UV al Visible**.

- La zona **UV-cercano**, entre **200 y 400 nm**, suele subdividirse:
200-280 nm **UV-C**; 280-320 nm **UV-B**; 320-400 nm **UV-A**;
- La zona **Visible**, representa una región muy pequeña del espectro electromagnético, entre unos **400 - 700 nm**

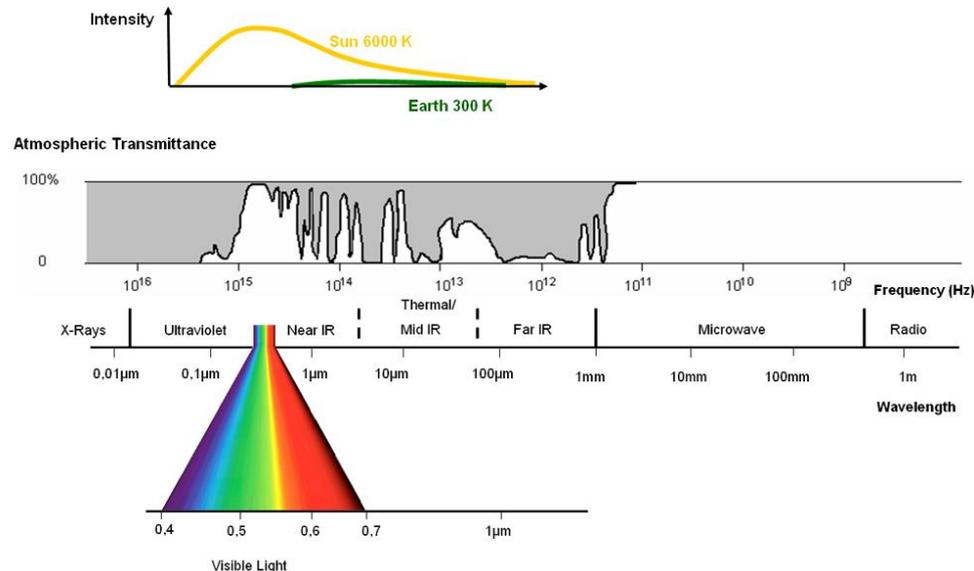


Imagen 4. Espectro electromagnético (Imagen de [Carl von Ossietzky University of Oldenburg](#), publicada en [SEOS](#) con permiso [CC BY-NC-SA](#))

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.1.-Introducción

La radiación electromagnética posee **propiedades de onda y de partícula**. Así, se puede considerar como un conjunto de ondas que viajan a la velocidad de la luz, $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

La distancia entre cresta y cresta de una onda es la **longitud de onda (λ)** de la radiación, y el número de oscilaciones completas que pasan por un punto fijo en 1 segundo es la **frecuencia (ν)**.

La longitud de onda y la frecuencia son **inversamente proporcionales** a través de la relación:

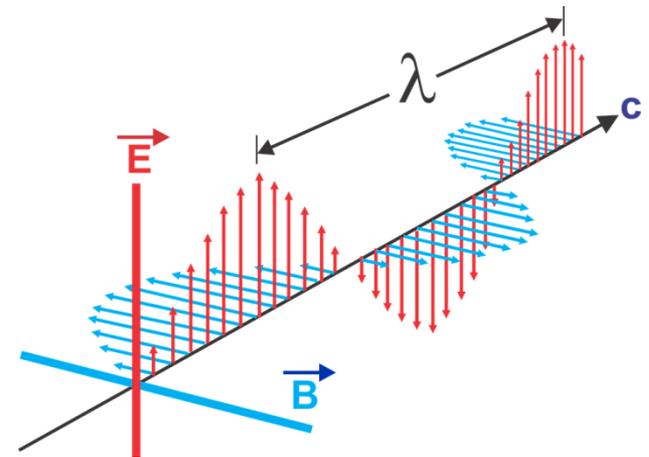


Imagen 5. Ondas electromagnéticas. (Imagen de [helder100](#), con licencia [Pixabay](#))

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.1.-Introducción

Desde un **punto de vista energético**, suele ser más conveniente considerar la luz como constituida por “partículas” denominadas **fonones**. Cada fotón tiene una energía E, definida por:

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

La energía de un mol de fonones se obtiene:

$$E = N_A h \nu$$

$$E = N_A h c / \lambda$$

$$E \text{ (kJ/mol)} = 1.2 \times 10^5 / \lambda \quad (\lambda \text{ in nm})$$

Donde:

$$N_A = \text{mol de fonones (} 6,023 \cdot 10^{23} \text{ fonones)}$$

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

$$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

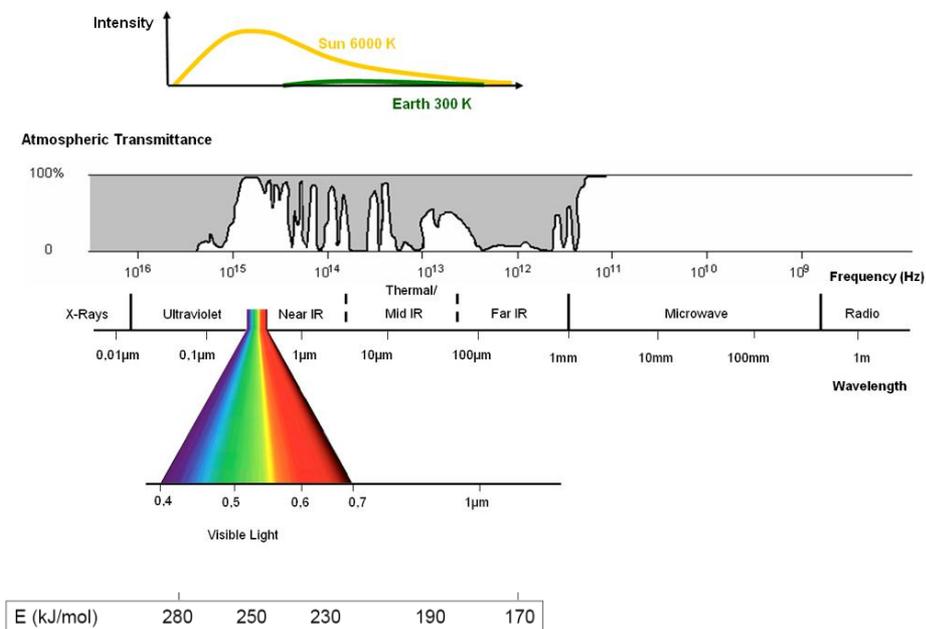
Se obtiene así una formula simple que relaciona la **energía absorbida por un mol de sustancia** cuando cada molécula absorbe un **fotón de luz de una determinada longitud de onda**

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.1.-Introducción

Completad la siguiente tabla con las energías asociadas a las longitudes de onda correspondientes a la región UV-Visible del espectro.

Name	Typical wavelength (nm)	Typical range of energies (kJ/mol)
Visible		
Red	700	
Orange	620	
Yellow	580	
Green	530	
Blue	470	
Violet	420	
Near ultraviolet	400-200	



FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.2.-Terminología y principios

Leyes de la fotoquímica

1ª Ley. Principio de activación fotoquímica "Ley de Grotthus-Draper"

"Solo la luz absorbida por una especie química es capaz de producir cambios fotoquímicos en ella"

Una reacción fotoquímica se inicia mediante la **absorción de un fotón ($h\nu$)** por parte de una especie química, haciendo que pase un estado electrónicamente excitado. Se denomina **ABSORCIÓN** o **ACTIVACIÓN FOTÓNICA**



La radiación suministra la energía necesaria para la activación
Absorción de radiación = energía para el cambio fotoquímico

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.2.-Terminología y principios

Leyes de la fotoquímica

2ª Ley: Principio de activación cuántica "Ley de Stark y Einstein"

"Cada cuanto de luz (fotón) absorbido activa una molécula a la primera etapa de una secuencia fotoquímica"

1 fotón = $h\nu$ = 1 molécula excitada

Como claramente especifica el principio de activación cuántica, la absorción de un fotón **sólo presupone la activación de una molécula** y no necesariamente que ésta reaccione posteriormente.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.2.-Terminología y principios

Una **reacción fotoquímica** comprende los siguientes procesos:

- **Procesos primarios**

- **Activación o excitación:** absorción de un fotón, con la formación de un estado de energía superior, denominado habitualmente estado excitado.

- **Desactivación:** los procesos que se derivan de esos estados excitados. La molécula activada puede perder el exceso de energía mediante **procesos fotofísicos** y/o mediante **procesos que suponen un cambio químico**. Así, las reacciones que ocurren ***después de la absorción de un fotón*** de luz, que produce una especie excitada electrónicamente, son determinadas en gran medida por la forma en que ***la especie excitada pierde su exceso de energía***.

- **Procesos secundarios:** comprende las reacciones provocadas por las especies producidas en los procesos anteriores.



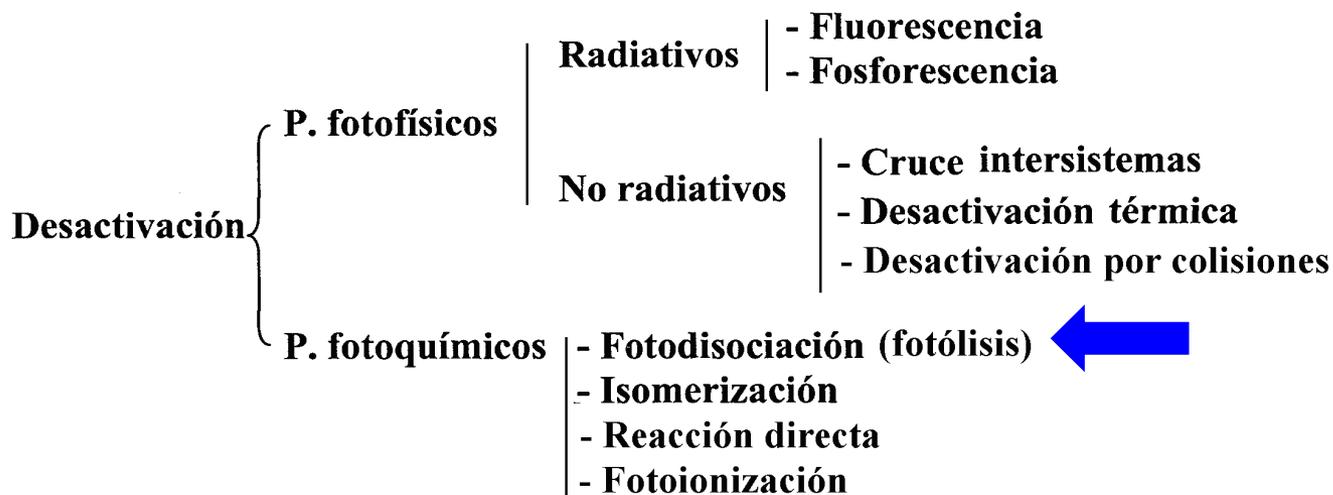
FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.2.-Terminología y principios

Una especie excitada (A^*) no experimentará necesariamente una reacción, sino que podrán darse varios procesos que compiten entre sí. **DEACTIVACIÓN:** la especie en estado excitado tenderá a perder su exceso de energía.



A' podrá ser igual o diferente de A **dependiendo del proceso por el cual A^* se desactive.** La especie excitada podrá perder su exceso de energía, por **distintos mecanismos:**



FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.2.-Terminología y principios

De todas las reacciones fotoquímicas, las reacciones de fotodisociación (fotodisociación o fotólisis) son las más importantes en química atmosférica, ya que resultan especies tales como **radicales libres**.

Este tipo de reacciones de fotodisociación pueden ocurrir si la energía del fotón absorbido supera el umbral de energía requerida para llevar a cabo la reacción de disociación:

Energía del fotón $h\nu$ > Energía de disociación de la molécula

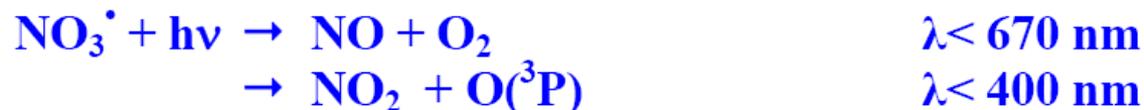
De hecho, el proceso más importante en fotoquímica troposférica en fase gaseosa es la **fotólisis en fragmentos reactivos** que, directamente o vía reacciones térmicas secundarias, son la fuente de radicales libres tales como el $\bullet\text{OH}$, $\text{HO}\bullet_2$ y $\text{RO}\bullet_2$.

Estas especies constituyen **el núcleo en la química de la troposfera**, tanto de atmósferas limpias como contaminadas.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.2.-Terminología y principios

Algunas reacciones fotoquímicas de importancia en química atmosférica



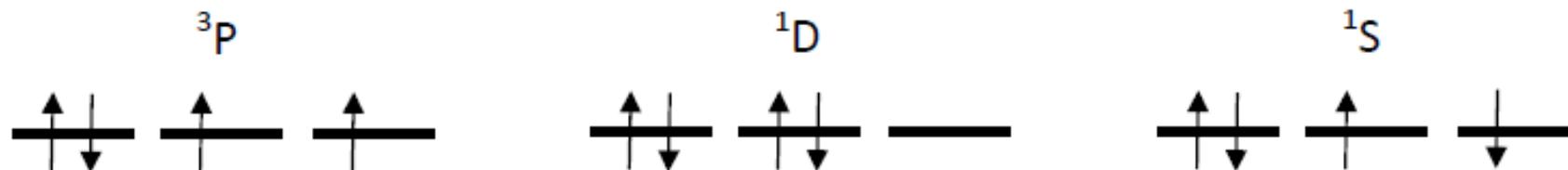
Estratosfera:



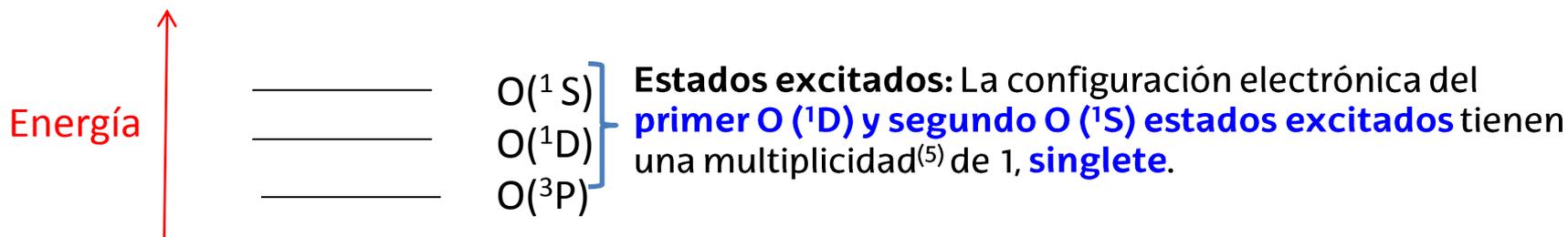
FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.2.-Terminología y principios

ESTADOS ENERGÉTICOS DEL ÁTOMO DE OXÍGENO ($1s^2 2s^2 2p^4$)



Configuraciones electrónicas del átomo de oxígeno determinadas por la disposición de los cuatro electrones en los orbitales 2p:



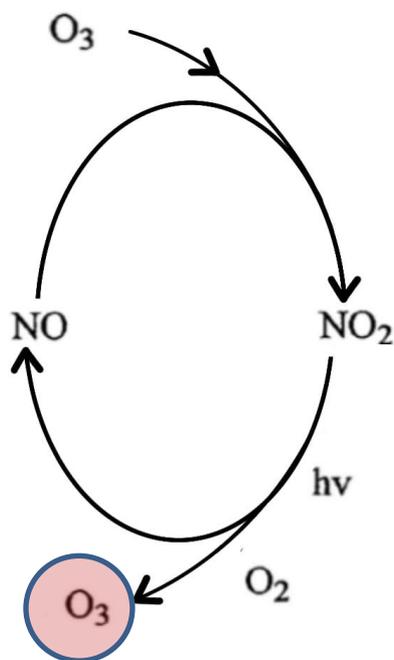
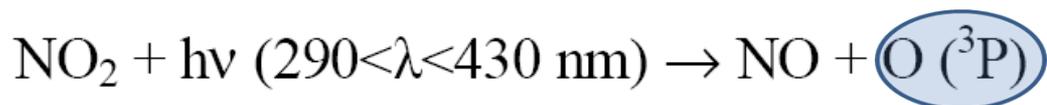
Estado fundamental: La configuración electrónica del **estado fundamental O (3P)** tiene una multiplicidad de 3, **triplete**, correspondiente a un orbital ocupado con la máxima multiplicidad de spin.

(5) Multiplicidad = $2S + 1$, donde S es el spin. El spin de un electrón es (+/-) $\frac{1}{2}$.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.2.-Terminología y principios

Fotólisis del NO₂ a longitudes de onda $\lambda < 430$ nm en la Troposfera:



La fotólisis del NO₂ continúa fácilmente en el aire, a presión atmosférica:



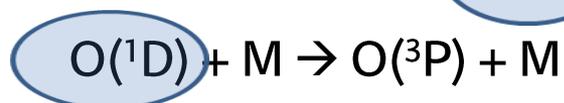
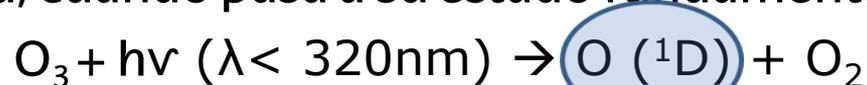
Esta secuencia de dos reacciones es la única fuente antropogénica significativa conocida de **producción de O₃ en la troposfera**. (lo veremos)

Imagen 6. 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).

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.2.-Terminología y principios

La fotólisis del O_3 a longitudes de onda $\lambda < 320$ nm es importante tanto en la Estratosfera como en la Troposfera. Los átomos de oxígeno en estado excitado $O(^1D)$ colisionan habitualmente con N_2 u $O_2^{(6)}$ disipando el exceso de energía, cuando pasa a su estado fundamental $O(^3P)$:



De vez en cuando, sin embargo, $O(^1D)$ choca con una molécula de H_2O y produce dos **radicales $\cdot OH$** :



Como veremos más adelante, la **fotólisis del O_3 es la principal fuente de radicales $\cdot OH$** que son "el detergente de la atmosfera".

(6) M es una molécula inerte (principalmente N_2 o O_2) que disipa la energía generada cuando los electrones del átomo de oxígeno vuelven al estado fundamental.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.3.- Rendimientos cuánticos

Rendimiento cuántico primario(ϕ)

Los procesos fotoquímicos primarios engloban la absorción de un fotón con formación de estados excitados y los procesos inmediatos derivados de esos estados excitados.

Recordando el principio de activación cuántica, éste solo presupone que cada fotón absorbido por una molécula la activa hasta la primera etapa de una secuencia fotoquímica, por tanto **sólo presupone la activación de la molécula** y no necesariamente que ésta reaccione posteriormente. Por ejemplo, la energía puede ser re-emitida o se puede transferir a otra molécula.

Por tanto, el principio de activación cuántica no implica necesariamente que una molécula que ha absorbido un fotón, reaccione posteriormente, es decir, **no implica que sufra un proceso particular posterior**.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.3.- Rendimientos cuánticos

Rendimiento cuántico primario(ϕ)

Este **factor de "ineficacia"** en fotoquímica se toma en cuenta cuantitativamente introduciendo el concepto de **rendimiento cuántico primario**. El rendimiento cuántico primario para el **proceso i**, **proceso físico o cambio químico**, viene dado por la ecuación:

$$\Phi_i = \frac{\text{número de moléculas excitadas que se desactivan por el proceso } i}{\text{número de moléculas que absorben fotones}}$$

"La fracción de moléculas que absorben fotones y sufren el proceso i"

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.3.- Rendimientos cuánticos

Rendimiento cuántico primario(ϕ)

Si la molécula activada puede sufrir varios procesos, **fotofísicos y/o cambios químicos**, se tendrán en cuenta varios rendimientos cuánticos primarios, uno por cada proceso.

Cuando se tienen en cuenta todos los procesos fotofísicos y los cambios químicos, la suma de sus rendimientos cuánticos primarios debe ser la unidad:

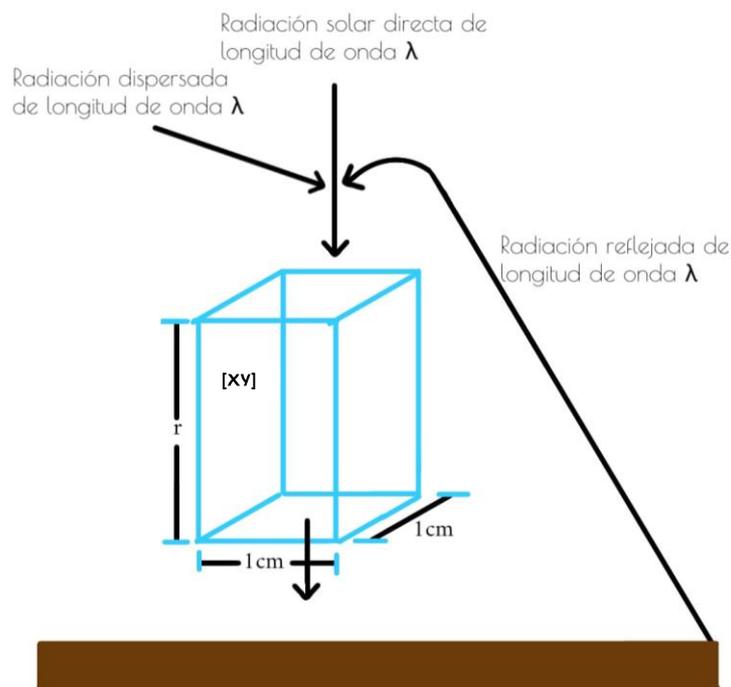
$$\Sigma \phi_i = 1$$

Rendimientos **fotofísicos primarios pequeños** ($\phi_i \ll 1$), indican que los procesos **químicos primarios** pueden ser importantes.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.4.- Coeficientes de velocidad de fotólisis

Para calcular la **velocidad de una reacción fotoquímica** en la Troposfera, necesitamos saber el número de fotones absorbidos por unidad de volumen de aire que contiene una concentración dada $[XY]$ (moléculas·cm⁻³) de una molécula absorbente XY.



El número de fotones absorbidos por una molécula XY en la región de longitudes de onda entre λ y $\lambda+d\lambda$ capaces de producir especies activadas en la Troposfera, es el producto de:

- su coeficiente de absorción $\sigma(\lambda)$ (cm⁻²·moléculas⁻¹),
- el flujo actínico espectral $J(\lambda)$ (fotones cm⁻² s⁻¹ nm⁻¹),
- y la concentración de XY (moléculas·cm⁻³):

$$\sigma(\lambda) \cdot J(\lambda) \cdot d\lambda \cdot [XY]$$

fotones cm⁻³ s⁻¹

Imagen 7. Fotones absorbidos en la Troposfera por una molécula XY. Fuente: elaboración propia.
 (Adaptado de FINLAYSON-PITTS, B.J., PITTS, Jr. J.N. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. San Diego, California: Academic Academic Press, 2000).

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.4.- Coeficientes de velocidad de fotólisis

$\sigma(\lambda)$ coeficiente de absorción ($\text{cm}^2 \cdot \text{moléculas}^{-1}$)

Medido por la sección transversal eficaz de absorción de la molécula XY

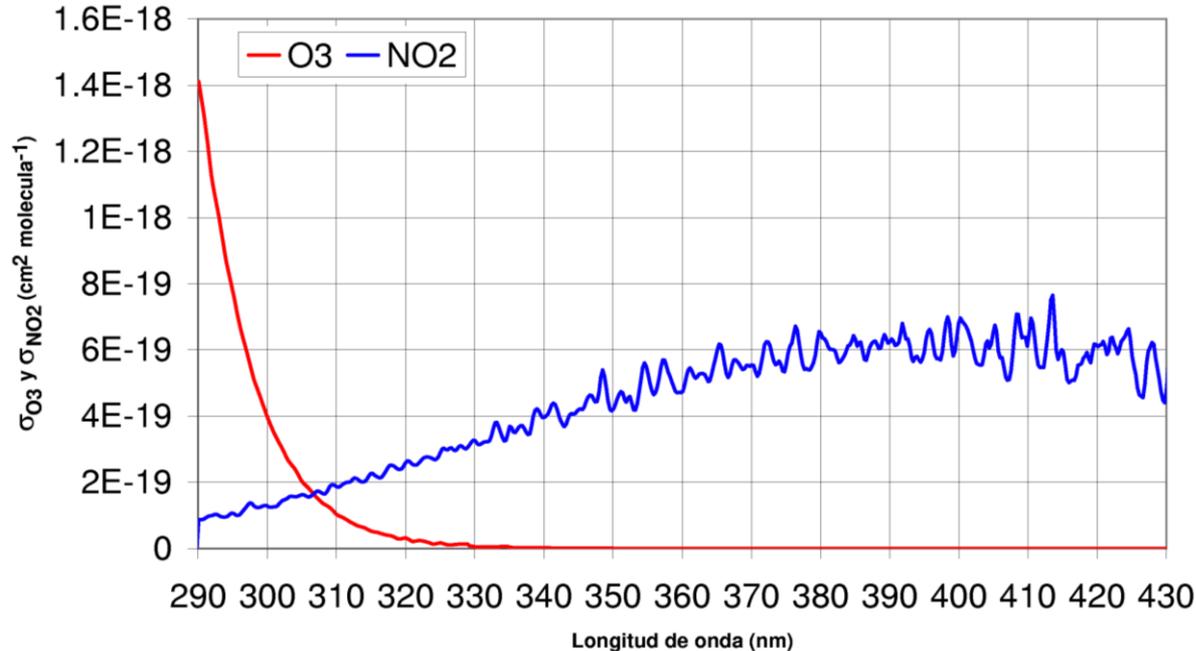


Imagen 8. Sección transversal eficaz de absorción del O_3 y NO_2 en función de la longitud de onda. Fuente: elaboración propia.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.4.- Coeficientes de velocidad de fotólisis

• $J(\lambda)$ Flujo actínico (fotones $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{nm}^{-1}$)

Número total de fotones de longitud de onda λ incidente en un punto, por unidad de superficie y de tiempo, desde cualquier dirección: los que inciden sobre ella directamente, los reflejados por la superficie terrestre y los dispersados por los componentes de la atmósfera, que absorbe una molécula y es capaz de provocar cambios fotoquímicos.

El flujo actínico dependerá del **ángulo de inclinación solar θ** : estación del año, hora del día, latitud, altura sobre el nivel del mar y el albedo, entre otros factores.

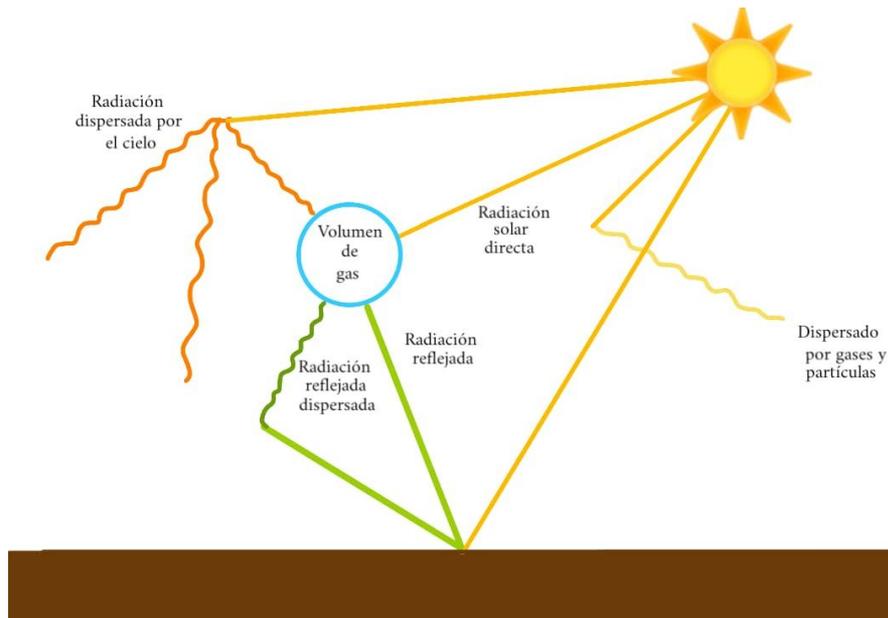


Imagen 9. Diferentes fuentes de radiación que llegan a un volumen de gas en la Atmósfera. Fuente: elaboración propia (Adaptado de FINLAYSON-PITTS, B.J., PITTS, Jr. J.N. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications. San Diego, California: Academic Academic Press, 2000).

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.4.- Coeficientes de velocidad de fotólisis

La estimación de las **cantidades y concentraciones** de los contaminantes formados o transformados a través de **procesos fotoquímicos** exige conocer, como primer dato, la **intensidad de la radiación solar** que provoca el proceso fotoquímico, en el **lugar donde transcurre el proceso**.

Todas estas variables han sido estudiadas intensamente.

Nosotros vamos a trabajar con **tablas de flujo actínico $J(\lambda)$** , en función de todas ellas.

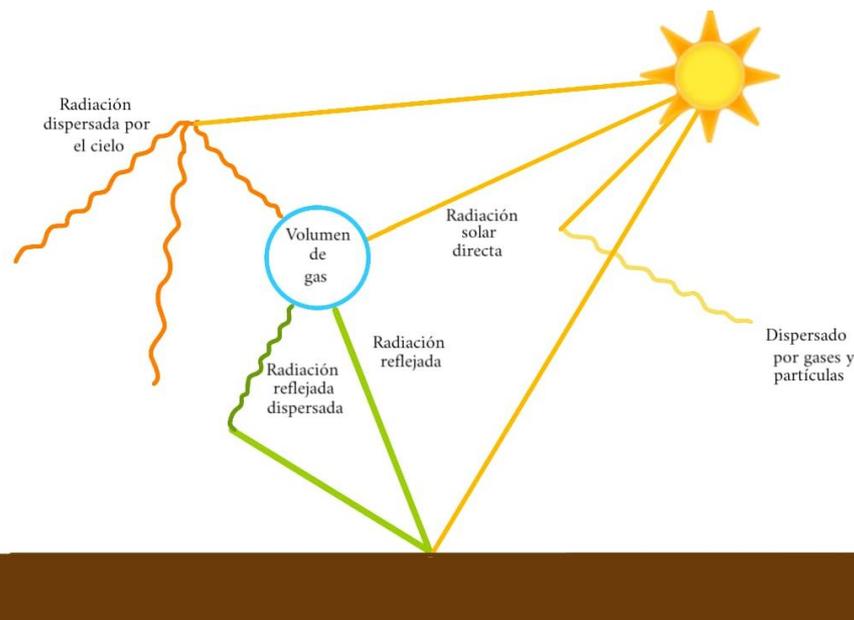


Imagen 9. Diferentes fuentes de radiación que llegan a un volumen de gas en la Atmósfera. Fuente: elaboración propia (Adaptado de FINLAYSON-PITTS, B.J., PITTS, Jr. J.N. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications. San Diego, California: Academic Academic Press, 2000).

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

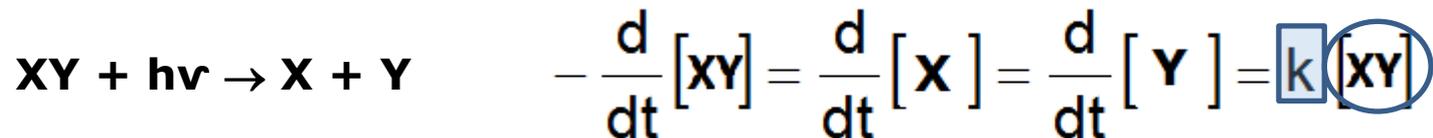
TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.4.- Coeficientes de velocidad de fotólisis

La velocidad de reacción de una especie XY para sufrir un proceso particular, por ejemplo la fotólisis, se calcula multiplicando la expresión anterior [1] por el rendimiento cuántico de fotólisis, $\Phi_i(\lambda)$.

Así, la **velocidad de fotólisis** de XY en la región de longitud de onda entre λ y $\lambda+d\lambda$ es:

$$v(\lambda) = \sigma(\lambda) \cdot \Phi_i(\lambda) \cdot J(\lambda) \cdot d\lambda \cdot [XY] \text{ moléculas cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Que se integra para todas las posibles longitudes de onda en la Troposfera a la que hay absorción y/o $\Phi_i(\lambda)$ es distinto de cero, para obtener la velocidad total de fotólisis:



Donde el coeficiente de **velocidad del proceso de fotólisis k o k_p** (s^{-1}) se puede determinar a partir de la siguiente expresión:

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

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.4.- Coeficientes de velocidad de fotólisis

k_p (s^{-1}) es una constante de velocidad efectiva/coeficiente cinético de primer orden, con unidades s^{-1} , para una reacción de fotólisis dada.

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

Si se conocen las **secciones eficaces o transversales de absorción** $\sigma(\lambda)$ de las moléculas reactivas, y los **rendimientos cuánticos primarios** $\Phi(\lambda)$ de su transformación en productos en función de λ , juntamente con los **flujos actínicos** $J(\lambda)$ evaluados para la época del año, latitud, altura, hora solar, se podrá evaluar:

el **coeficiente de velocidad para la reacción fotoquímica** considerada en las condiciones geográficas y temporales indicadas.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.4.- Coeficientes de velocidad de fotólisis

En la troposfera el **coeficiente de velocidad de fotólisis** debe incluir todas las λ **desde 290 nm hasta λ_i que es la mayor longitud de onda a la que hay absorción y/o Φ es distinto de cero**

$$k_p (s^{-1}) = \sum_{\lambda=290\text{nm}}^{\lambda_i} \sigma(\lambda)\phi(\lambda)J(\lambda)\Delta\lambda$$

$\sigma(\lambda)$ sección transversal de absorción de XY en $\text{cm}^2 \text{molec}^{-1}$ **promediado** sobre el intervalo de longitud de onda $\Delta\lambda$, centrado en λ .

$\Phi(\lambda)$ rendimiento cuántico primario de XY para ese proceso de fotólisis **promediado** sobre el intervalo de longitud de onda $\Delta\lambda$, centrado en λ .

$J(\lambda)$ flujo actínico en **fotones $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$** **sumado** sobre el intervalo de longitud de onda $\Delta\lambda$, centrado en λ , a un ángulo cenital Θ concreto.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.5.- Estados fotoestacionarios

Los **óxidos de nitrógeno** juegan un papel fundamental en la Troposfera.

NO: óxido nítrico o monóxido de nitrógeno

NO₂: dióxido de nitrógeno

Se generan fundamentalmente en la combustión de combustibles fósiles. **Se emiten principalmente en forma de NO** (aprox. 95%), pero en la Troposfera se oxida rápidamente a NO₂, en presencia de O₃



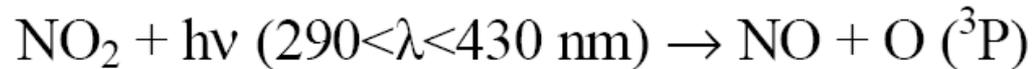
Por ello, se consideran de forma conjunta como **NO_x (NO + NO₂)**

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

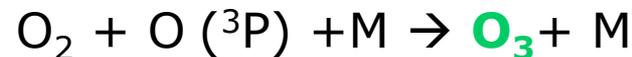
TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.5.- Estados fotoestacionarios

Cuando los NO_x se irradian con la luz solar se forma **ozono troposférico**.

El proceso comienza con la fotólisis del NO₂ a longitudes de onda < 430 nm, que produce monóxido de nitrógeno, **NO**, y **átomos de oxígeno en estado base, O (³P)** :



La fotólisis del NO₂ continúa fácilmente en el aire, a presión atmosférica:



Esta secuencia de dos reacciones es la única fuente antropogénica significativa conocida de **producción de O₃ en la troposfera**.

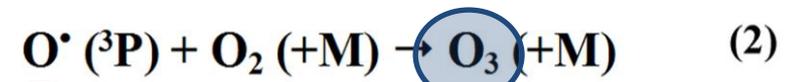
FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.5.- Estados fotoestacionarios

Si combinamos todas ellas, constituyen un **“ciclo nulo”** que ni crea ni destruye **ozono de forma neta**:

Durante el día el NO_2 sufre una fotólisis que produce átomos de oxígeno, capaces de formar O_3 .

Sin embargo, gran parte del O_3 formado se consume casi inmediatamente en la oxidación del NO .



Aunque hay una alta conversión NO_2 en O_3 , las moléculas de O_3 formadas se consumen inmediatamente en la oxidación del NO .

Equilibrio: estado foto-estacionario $\text{NO-NO}_2\text{-O}_3$

Se puede obtener una expresión para la concentración de O_3 en estado foto-estacionario en función de NO , NO_2 , y las constantes de las reacciones (1) y (3):

Relación de Leighton

$$[\text{O}_3] = \frac{k_1 [\text{NO}_2]}{k_3 [\text{NO}]}$$

el O_3 troposférico se mantiene en equilibrio dinámico con los NO_x (“ciclo nulo”)



FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.5.- Estados fotoestacionarios

El hecho de que las reacciones fotoquímicas dependan de la radiación solar tiene muchas consecuencias:

- **Química nocturna vs química diurna**

Debido a que para la fotólisis solo es eficiente la radiación solar, es necesario distinguir "química diurna" de "química nocturna", ya que **por la noche no pueden ocurrir reacciones fotoquímicas.**

En la troposfera, la química del ozono está profundamente relacionada con el radical hidroxilo $\cdot\text{OH}$ "el detergente de la atmósfera", que se produce principalmente por la **fotólisis del ozono**. Por consiguiente, las principales reacciones fotoquímicas diurnas, como veremos en los siguientes temas, difieren mucho de las reacciones que se dan durante la noche.

En la estratosfera, las reacciones de fotólisis participan en la producción de radicales de cloro, que juegan un papel clave como catalizadores en la **destrucción de ozono**, y que como veremos en el tema 2, no se dan durante la noche polar.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 1. FOTOQUÍMICA. 1.5.- Estados fotoestacionarios

• Química troposférica vs química estratosférica

En la atmósfera, la parte disponible de la radiación solar depende de la altitud → las principales reacciones fotoquímicas que tienen lugar en la atmósfera también.

El O₂ y el O₃ filtran la radiación UV solar en la Estratosfera y por encima de ésta, de tal forma que a la Troposfera llega radiación solar de $\lambda \leq 290$ nm. Además, el rendimiento cuántico de radiación solar de onda larga ($\lambda \geq 730$ nm) es insignificante. Como resultado, **la radiación solar eficaz para provocar fotólisis en la Troposfera se encuentra en rango $290\text{nm} \leq \lambda \leq 730\text{nm}$** . Esto tiene un fuerte impacto en las fuentes de **átomos de oxígeno, que son necesarios para la formación de ozono**:



La única reacción para la producción de O₃ implica a los átomos de oxígeno

Una posible fuente de átomos de oxígeno es la fotólisis de moléculas de O₂



Esta reacción **solo es posible en la Estratosfera** debido a las longitudes de onda requeridas. En la Troposfera, la única fuente conocida de átomos de oxígeno es la fotólisis de NO₂, lo que explica la **profunda conexión entre los NO_x y el O₃ en la Troposfera**

