



Kutsadura atmosferikoaren kimika

Irakasleak:

**M. Carmen Gómez Navazo
Eduardo de la Torre Pascual
Estibaliz Sáez de Cámara Oleaga**

Bilboko Ingeniaritza Eskola

Argazkiaren egilea:
M. Carmen Gómez Navazo

ATMOSFERAREN KIMIKA GAS-FASEAN

3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA

3.1. Sarrera. Aztarna konposatuen iturri eta zuloak

3.2. Ozono troposferikoaren sorrera karbono monoxido (CO) eta metanotik (CH₄) abiatuta

3.3. CO eta CH₄ konposatuen oinarrizko kimika troposferan

3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA. Sarrera. Aztarna konposatuen iturri eta zuloak

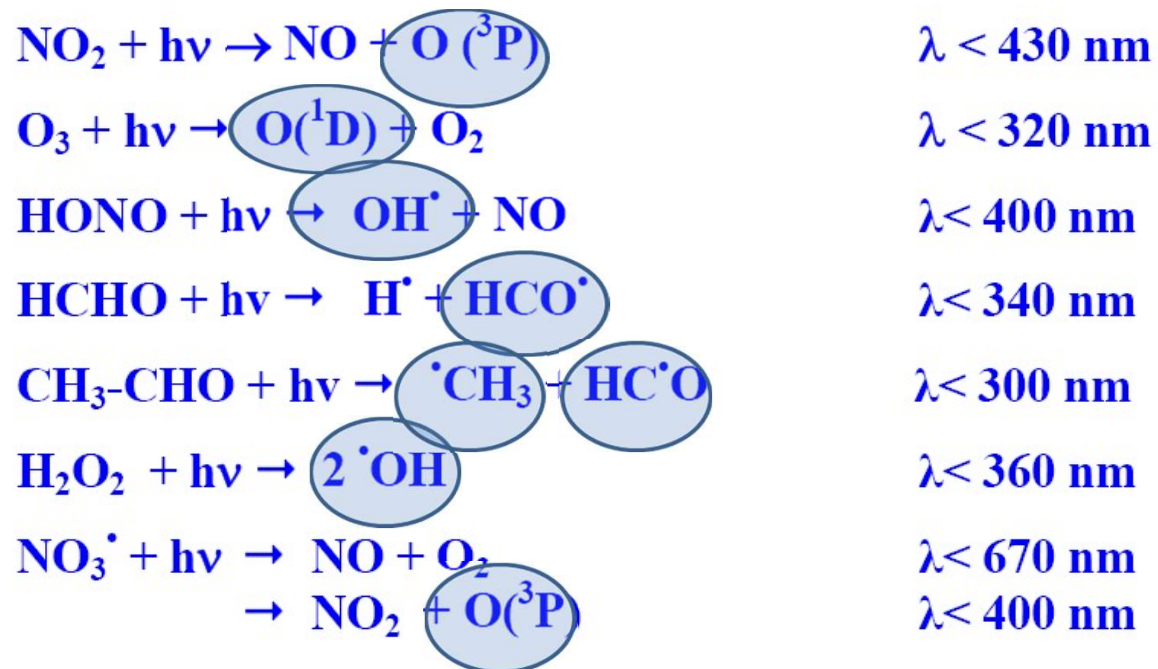
ATMOSFERAREN KIMIKAN GARRANTZIA DUTEN ERRADIKALAK

- * Oxigeno atomoak , O^{\bullet}
- * **hidroxilo, $\bullet OH$**
- * **hidroperoxilo, HO_2^{\bullet}**
- * Alkilo , RCH^{\bullet}
- * Alkilperoxilo , ROO^{\bullet}
- * Alkoxi RCH_2O^{\bullet}
- * **nitrato, NO_3^{\bullet}**


70eko hamarkadaren amaieran, alkiloa, alkilperoxiloa, alkoholia erradikalen garrantzia iradokitzen hasi ziren zientzialariak, batez ere, **hidroxiloa eta hidroperoxilo erradikalen garrantzia troposferaren kimikan**. Horiei, 80ko hamarkadan, **nitrato erradikala** gehitu zitzaion.

3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA. Sarrera. Aztarna konposatuen iturri eta zuloak

ATMOSFERAREN KIMIKAN GARRANTZIA DUTEN ERREAKZIO FOTOKIMIKOAK



3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA. Sarrera. Aztarna konposatuen iturri eta zuloak

- * Oxigeno atomoak \cdot , $O\cdot$
 - * **hidroxilo, $\cdot OH$**
 - * **hidroperoxilo, $HO_2\cdot$**
 - * Alkilo \cdot , $RCH\cdot$
 - * Alkilperoxilo \cdot , $ROO\cdot$
 - * Alkoxi $RCH_2O\cdot$
 - * **nitrato, $NO_3\cdot$**
- 

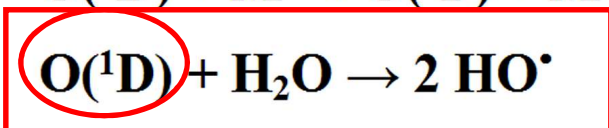
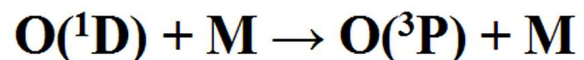
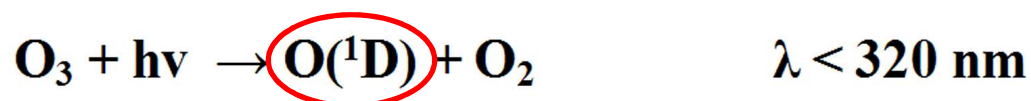
$\cdot OH$ erradikala troposferako espezie garbitzailerik garrantzitsuena da. Atmosferako “garbitzaile” deitzen zaio, horren erreaktibitatea dela eta

Erreaktibitate handia duen arren, kontzentrazio nabarmenetan mantentzen da, parte hartzen duen kate-prozesu batzuetan birsortzen baita.

Gainera, ez du oxigenoarekin erreakzionatzen. Libre mantentzen da.

3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA. Sarrera. Aztarna konposatuen iturri eta zuloak

OZONOA



Formazioko lehen mailako iturri nagusiak fotolitikoak dira.

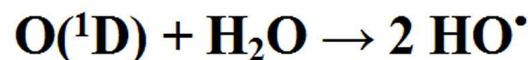
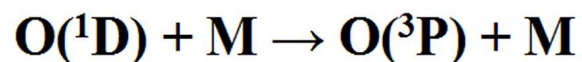
Ozonoaren fotolisia: oxigeno atomiko eszitatua sortzen da, eta gero lehia-prozesuetan desaktibatu egiten da gehienbat, N₂ eta O₂ molekula ugariekin talka egiten duelako.

·O (1D) zati txiki batek erreakzionatzen du ur-lurrunarekin, ·OH eratuz.

Beraz, atmosfera garbi samarretako ·OH kontzentrazioak, funtsean, ozonoaren eta ur-lurrunaren kontzentrazioen mende daude, eguzki-erradiazioaz gain.

3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA. Sarrera. Aztarna konposatuen iturri eta zuloak

OZONOA



AZIDO NITROSOA

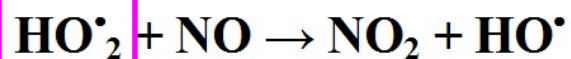
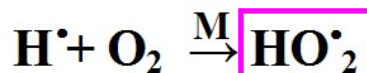
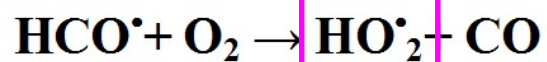


Azido nitrosoaren fotolisia: aire-masa kutsatuetan, goizeko lehen orduetan geratzen den azido nitrosoaren fotolisi azkarra, $\cdot\text{OH}$ bezalako erradikalen iturri garrantzitsua izan daiteke.

3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA.

Sarrera. Aztarna konposatuen iturri eta zuloak

FORMALDEHIDOA

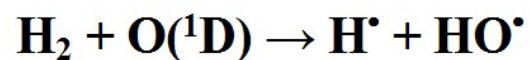
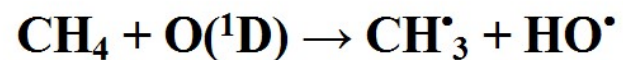
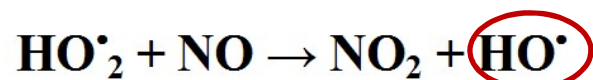
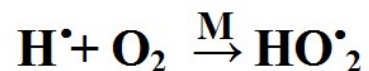
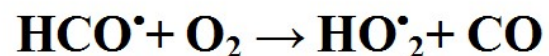


HO_2^\bullet eta HO^\bullet elkartrukea, NO-ak eraginda

Atmosfera kutsatuetan garrantzitsua da $\cdot\text{OH}$ erradikalen ekoizpena, HO_2^\bullet bidezko formaldehidoaren fotolisitik datorrena, egunaren erdiko orduetan, formaldehidoaren substantzia-aitzindarien kontzentrazioaren bilakaerarekin bat datorrena, hala nola hidrokarburoak.

3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA. Sarrera. Aztarna konposatuen iturri eta zuloak

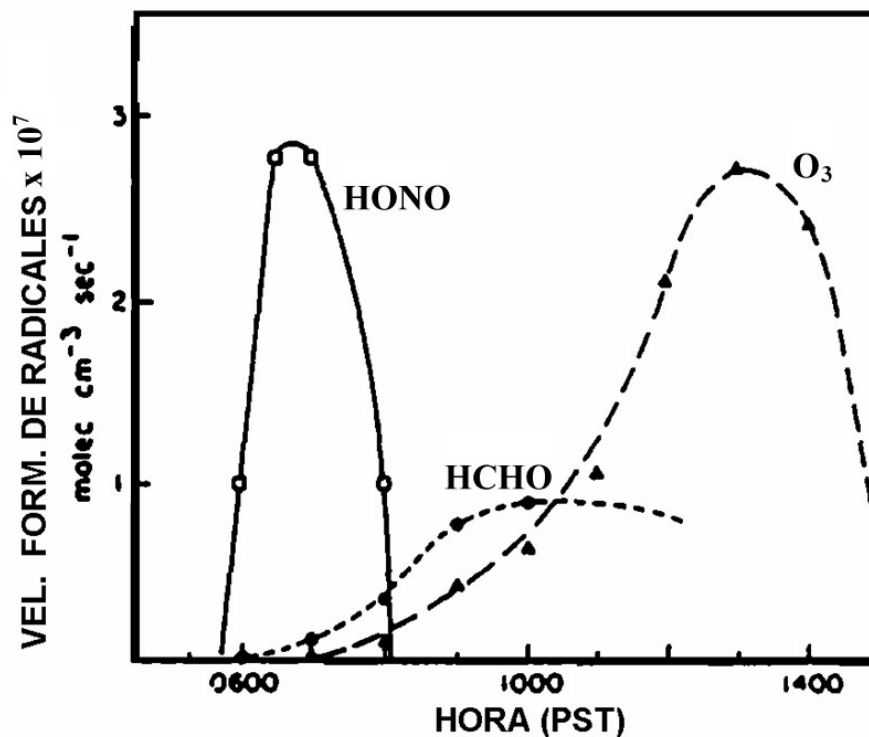
FORMALDEHIDOA



- O (1D) -ren erreakzioa metanoarekin eta hidrogeno molekulekin, baita hidrogeno peroxidoaren fotolisia ere, ·OH erradikalen iturriak dira, bigarren mailakoak.

3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA.

Sarrera. Aztarna konposatuen iturri eta zuloak



Ipar hemisferioaren latitude ertainetan, lurzoruaren mailan,, udako hilabeteetan eta eguerdian neurtutako gehienezko balioak $2 - 10 \cdot 10^6$ molekula cm^{-3} ingurukoak dira.

·OH erradikalaren batez besteko kontzentrazio globala $1 \cdot 10^6$ molekula cm^{-3} ingurukoa da

1. Grafikoa. Erradikalen sorrera-abiadurak HONO, HCHO eta O₃ konposatuen fotolisia eraginda eguneko orduaren arabera

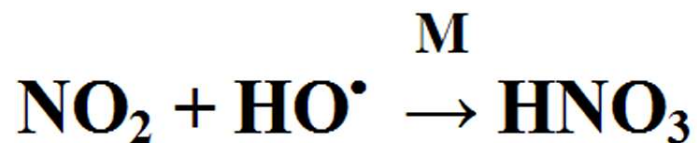
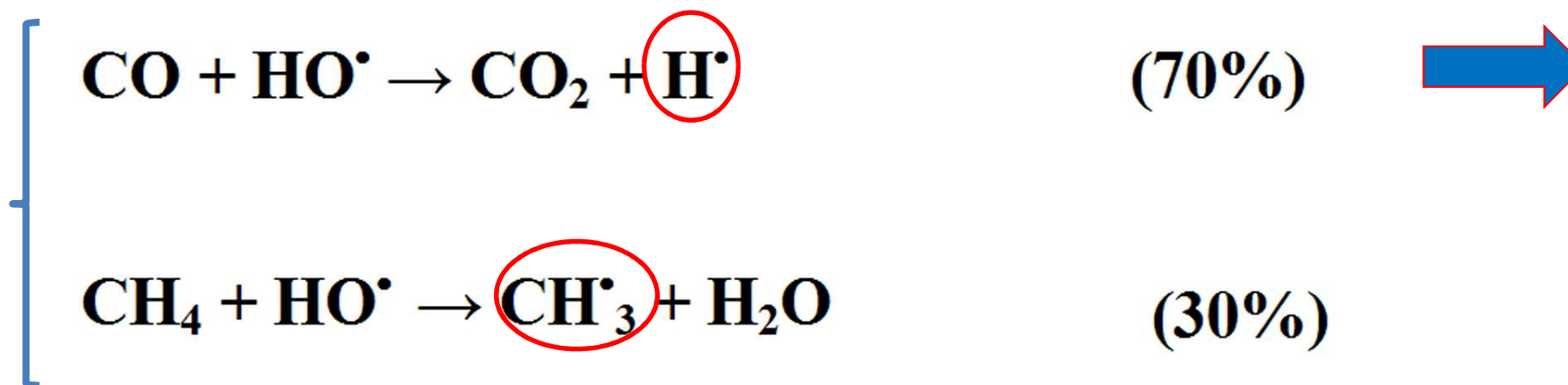
3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA. Sarrera. Aztarna konposatuen iturri eta zuloak

Erradikalen sorreraren inguruko (1. grafikoa) bi ohar:

- **Egunsentian**, HONOA da $\cdot\text{OH}$ erradikalaren aitzindaririk garrantzitsuena, geroago HCHO garrantzia hartzen duelarik aitzindarien, hidrokarburoen, kontzentrazioaren eboluzioaren arabera. Arratsaldean, aldiz, $\cdot\text{OH}$ erradikalen iturri nagusia *ozonoaren fotolisia* da.
- Bai bere aitzindariari bi oxidatu beharreko produktu batzuei gertatzen zaien bezala, **$\cdot\text{OH}$ erradikalaren kontzentrazioak eguneko orduarekin, latitudearekin, altitudearekin eta urte-sasoiarekin aldatzen dira**. Kontzentrazioak zerora jaisten dira gaueko ordu zentraletan, eta gehieneko kontzentrazioak eguerdian, udan eta ekuatorean izaten dira, erradiazioaren eta ur-lurrunaren erabilgarritasunaren arabera.

3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA. Sarrera. Aztarna konposatuen iturri eta zuloak

·OH-ren ZULO NAGUSIAK



Egunez, NO₂ pixkanaka ezabatzen da ·OH erradikalek eraginda; azido nitrikoa da kutsatutako atmosferetan produktu terminalik garrantzitsuen

3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA. Sarrera. Aztarna konposatuen iturri eta zuloak



- * Oxigeno atomoak , O^{\bullet}
- * **hidroperoxilo, HO_2^{\bullet}**
- * Alkilo , RCH^{\bullet}
- * **nitrato, NO_3^{\bullet}**
- * **hidroxilo, $\bullet OH$**
- * Alkilperoxilo , ROO^{\bullet}
- * Alkoxi RCH_2O^{\bullet}

HO_2^{\bullet} erradikalen kontzentrazio troposferikoek fotolisitik datozen espezieen portaera jarraitzen dute, balio maximoak dituzte eguerdian eta minimoak gauean.

Hala ere, harrigarria badirudi ere, HO_2^{\bullet} erradikalen kontzentrazioa ez da zerora jaisten gaueko orduetan.

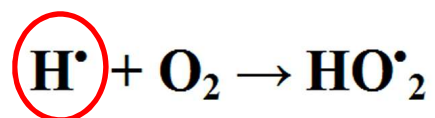
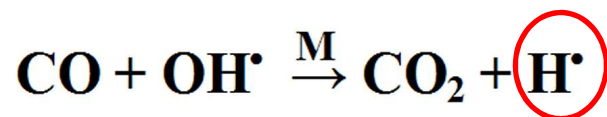
3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA.

Sarrera. Aztarna konposatuen iturri eta zuloak

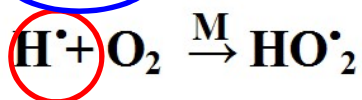
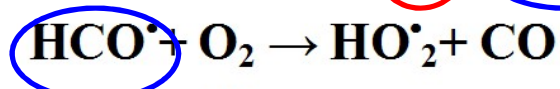
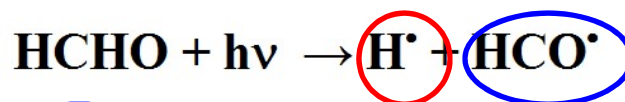
HO₂ ren ITURRI NAGUASIAK

H[•] (edo HCO[•]) sortzen duen edozein prozesu HO₂[•]-ren formazio troposferikoaren iturria da.

H[•] atomoen erreakzioa airearen oxigeno molekularrekin



Formaldehidoaren foto-disoziazioa



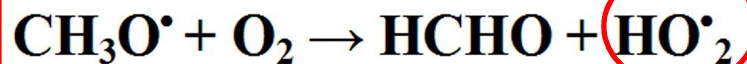
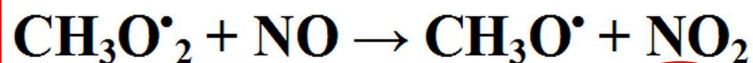
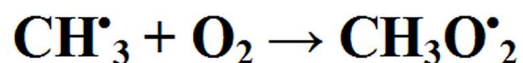
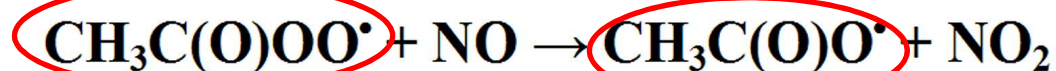
$$\lambda < 370 \text{ nm}$$

Eguzki-argia dagoenean, hidroperoxilo erradikalak formaldehidoaren fotolisiaren bidez eratzen dira atmosfera kutsatuetan.

3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA.

Sarrera. Aztarna konposatuen iturri eta zuloak

Gauean zehar, peroxiazetil nitratoaren (PAN) adibide bat da. $\text{H}\cdot$ (edo $\text{HCO}\cdot$) sortzen duen edozein prozesu $\text{HO}_2\cdot$ ren formazio troposferikoaren iturria da.



Ibilbide honek erradikal libreak sortzeko duen garrantzia tenperaturak baldintzatzen du, deskonposizio-abiadura azkar handitzen baita tenperaturarekin.

Erradikalen kontzentrazioa ez da zerora jeisten gau-orduetan. Hori da erradikalen sorreraren iturrietako bat.

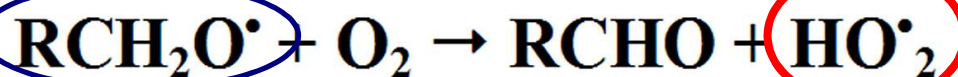
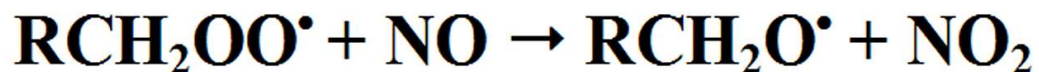
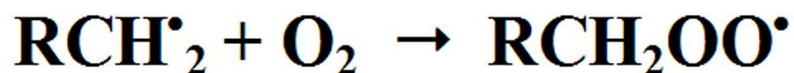
3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA.

Sarrera. Aztarna konposatuen iturri eta zuloak

H ren absortzioa NO_3^\bullet eraginda.



NO_3^\bullet erradikalak rol garrantzitsua du deposizio azidoan

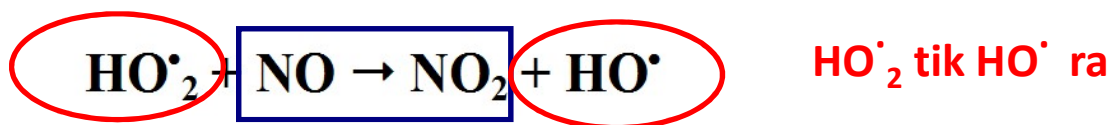


Alcoxi RO^\bullet produzitzen duen edozein prozesu (HCO^\bullet edo $\text{RCH}_2\text{O}^\bullet$) HO_2^\bullet troposferikoaren iturri nagusia da.

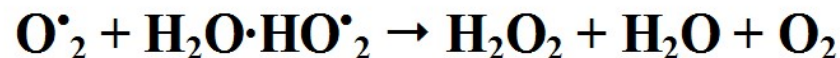
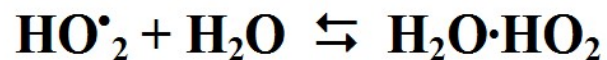
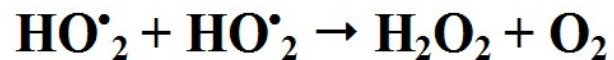
3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA.

Sarrera. Aztarna konposatuen iturri eta zuloak

Atmosfera “kutsatuetan”, HO₂[•] erradikalak gehienbat NO konposatuak parte hartzen duen erreakzioetan kontsumitzen da:



Aldiz, landa-eremuetako inguruetan edota bestelako atmosfera “garbietan” hidrogeno peroxidoa sortzen da:



Amaitzeko
mekanismoa

3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA.

Sarrera. Aztarna konposatuen iturri eta zuloak

Gas-fasean dauden molekula oxidatzaileen ohikoak diren eguneko batez besteko **kontzentrazioak (molekulak / cm³)** egunean zehar troposferan hauek dira:

molécula	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

·OH y HO₂ konposatuen iturria ingurunearen baldintzen arabera da, baita eguna edo gaua den eta **hidrokarburo, CO, NO, NO₂** eta **ozono** kontzentrazioen arabera.

Atmosferako espezie oxidatzaile nagusien denbora-banaketa honakoa da:

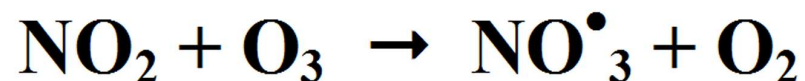
- **·OH-ren kontzentrazio maximoak egunean zehar**, iturri nagusiak fotolitikoak baitira.
- Ordea, **NO₃ gehienez gaez**, egunean zehar egindako fotolisi azkarraren bidez

Bi espezieak ozonoaren kontzentrazioaren menpekoak dira.

3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA. Sarrera. Aztarna konposatuen iturri eta zuloak

NO[•]₃ ERRADIKALA

Horren iturri nagusia honakoa da:



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

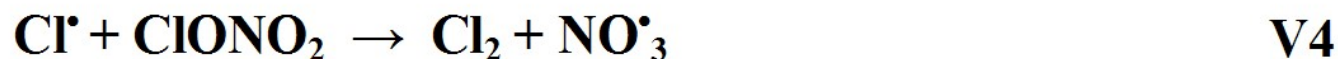
Iturri hori ozono kontzentrazioak baldintzatzen du eta hori, aldi berean, NO₂ kontzentrazioaren araberakoa da.

Fotoliktikoa ez den iturri baten adibidea da.

Hau da troposferako NO₃ erradikalaren iturri garrantzitsuena troposferan, ozonoa kantitate aski handietan dagoelako, eta NO₂ gauez fotolizatzen ez denez, eskuragarri dago.

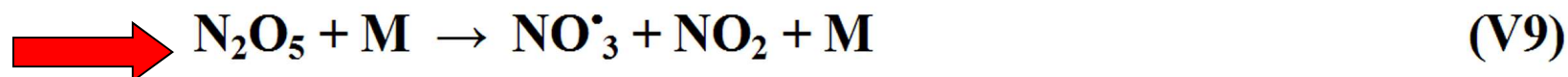
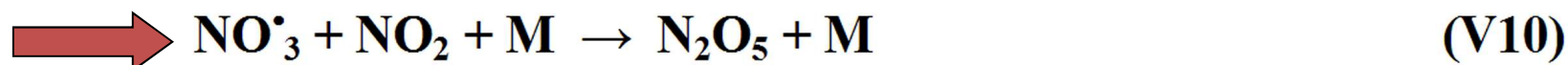
3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA. Sarrera. Aztarna konposatuen iturri eta zuloak

NO₃[•] erradikalaren iturri potentzialak



3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA. Sarrera. Aztarna konposatuen iturri eta zuloak

NO_3^\bullet eta N_2O_5 berez lotuta daude; beraz, konposatu horitako bat sortzen /ezabatzen duten erreakzioek, zeharka, bestearengan eragina dute.

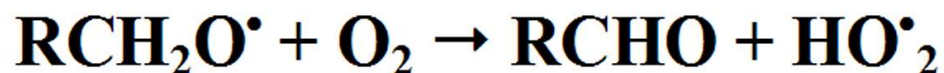
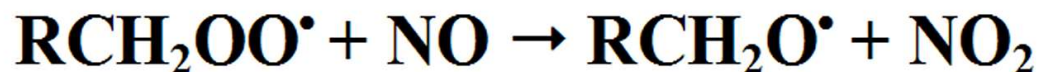
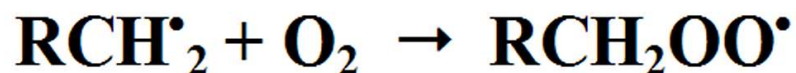
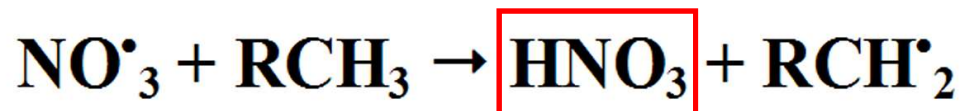
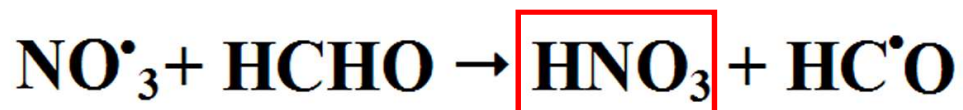


N_2O_5 ak NO_3^\bullet erradikalaren aldi baterako erreserba gisa jardun dezake N_2O_5 a eskualde hotzenetan sortu ohi da (V10) eta gune beroagoetara garraiatu, non N_2O_5 konposatua deskonposa daiteke NO_3^\bullet eta NO_2 (V9) ekoitziz.

3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA.

Sarrera. Aztarna konposatuen iturri eta zuloak

NO₃[•] erradikalaren zulo nagusiak troposferan



NO₃[•] erradikalak eginkizun garrantzitsu bat du deposizio azidoan

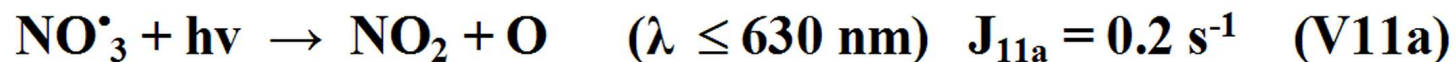
NO₃[•] erradikalak alkanoekin eta aldehidoekin erreakzionatzen du HNO₃ sortzeko hidrogenoaren abstrakzioaren bidez. Horrez gain, gas-fasean dauden nitratoak (nitrato organikoak, adibidez) dituzten espezieen eraketan parte hartzen du.

3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA.

Sarrera. Aztarna konposatuaren iturri eta zuloak

Nitrato erradikalaren beste gau-hustubide edo zulo batzuk daude; izan ere, bai NO_3 bai N_2O_5 hidrolisia jasaten dute HNO_3 konposatuaren formazioarekin eta nahiz eta erreakzio hori motela izan gas-fasean, oso eraginkor eta azkarra da gainazalen gainean.

Fotolisia



Angelu zenitala = 0°

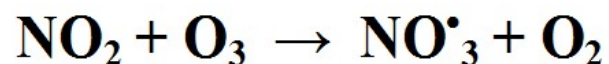
11a eta 11b bateratuz, fotolisiaren $t_{1/2} = 5 \text{ s}$



3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA. Sarrera. Aztarna konposatuen iturri eta zuloak

Nitrato erradikalaren eguneko bizi-denbora mugatzen duten bi prozesu nagusiak horren fotolisia eta NO bidezko erreakzio azkarra dira.

Hortaz, gauez bakarrik lor daitezke nitrato erradikalaren kontzentrazio handiak, NO₂ eta O₃ daudenean eta NO edo beste hidrokarburo (RH) bezalako konposatuen kontzentrazioak baxuak direnean, NO₃·-arekin erreakzionatzen baitute

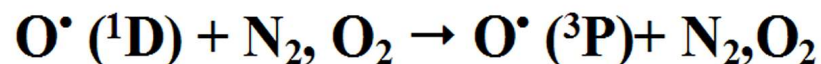
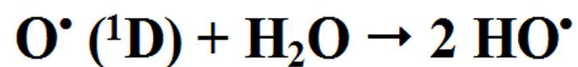
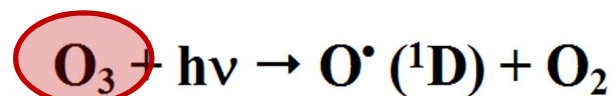


3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA.

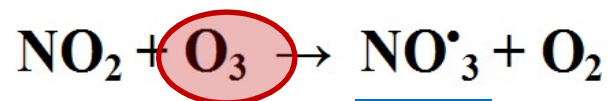
Ozono troposferikoaren sorrera karbono monoxido (CO) eta metanotik (CH₄) abiatuta

Ozono troposferikoa oxidatzaile potente bat da.

Ozono troposferikoa **•OH erradikal libreen eraketan** inplikatuta dago. Izan ere, ozonoaren fotolisia da erradikal horien iturri nagusia. Hidroxilo erradikalei atmosferaren “garbitzailea” deritze, **troposferan eguneko kimika** gobernatzen baitute erreakzio ezberdinen bidez.



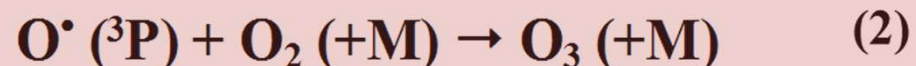
Ozono troposferikoa **nitrate erradikaren (NO[•]₃)** sorreran parte hartzen du ere, troposferan **gauko kimika** gobernatzen duena.



3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA.

Ozono troposferikoaren sorrera karbono monoxido (CO) eta metanotik (CH₄) abiatuta

NO-NO₂-O₃ KONPOSATUEN EGOERA FOTO-EGONKORRA



Troposferan nitrogeno monoxidoak (NO) ozonoarekin (O₃) azkar erreakzionatzen du eta nitrogeno dioxidoa (NO₂) sortu **(3)**. Egunean zehar NO₂ konposatuak fotolisia jasaten du oxigeno atomoak sortuz, NO eta ozonoa birsortzen dutenak **(1)** y **(2)**

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

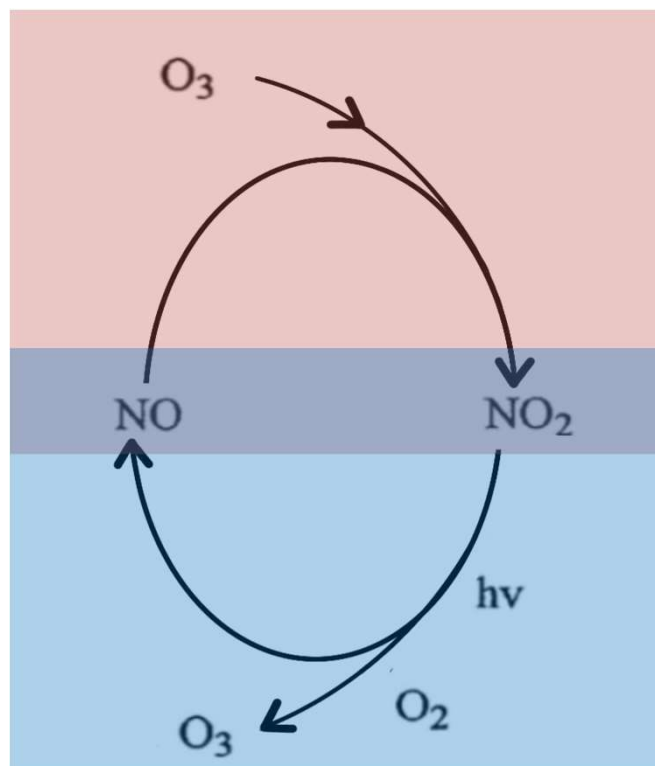
NO₂ konposatuaren fotolisi-koefizientea troposferan

3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA.

Ozono troposferikoaren sorrera karbono monoxido (CO) eta metanotik (CH₄) abiatuta

NO
konposatuak
OZONOA
SUNTSITZEN
du

NO₂
konposatuak
OZONOA
EKOIZTEN du



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

NO₂ konposatuaren eskuragarritasuna, ozonoren ekoizpen-tasa baldintzatzen du, aldiz **NO** konposatuaren eskuragarritasuna ozonoaren suntsitze-tasa.

1. Irudia. Ozono troposferikoaren sortze/suntsitze-prozesua. Iturria: ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. *Atmospheric Environment*, 2000, vol.34, p. 2063-2101.- tik moldatua

3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA. Ozono troposferikoaren sorrera karbono monoxido (CO) eta metanotik (CH₄) abiatuta

Ozonoa kontsumitu gabe **NO₂-tik NO₂-ra oxidazioa eragiten duen edozein erreakziok** (3. erreakzioa gertatzen ez bada: $O_3 + NO \rightarrow O_2 + NO_2$) **ozonoaren ekoizpena eragin dezake.**

Zehazki, peroxi erradikalak dira zeregin hori betetzen dutenak, hidroperoxilo HO·₂ eta alkilperoxilo RO·₂ erradikalak hain zuzen ere.

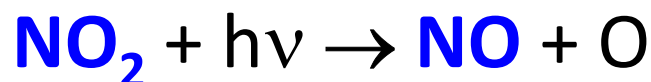
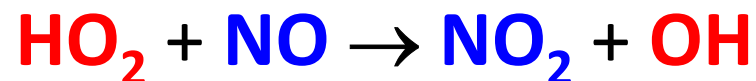
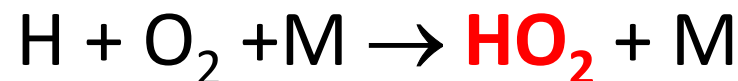
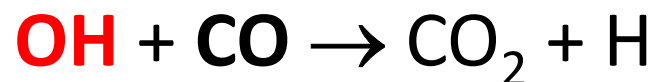
Peroxi erradikalak daudenean
NO oxidatzen da NO₂ –ra **ozonoa**
suntsitu gabe
NO₂ konposatuak ozonoa ekoizten du

Oxidazio fotokimikoko oinarrizko hiru mekanismo daude ozonoa sortzeko. Horietan **CO, CH₄ eta KOLek** parte hartzen dute, NO_x-ez gain.

•**OH erradialen erasoarekin** hasten dira CO, CH₄ eta KOLak kontsumitzen dutenak: erreakzioaren erregaia.

3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA. Ozono troposferikoaren sorrera karbono monoxido (CO) eta metanotik (CH₄) abiatuta

OZONAREN EKOIZPENA CO-TIK ABIATUTA



NO_x oxidoek eginkizun garrantzitsu bat daukate



Teorian, ozono molekula bat sor daiteke ·OH erradikalek CO-rekin erreakzionatzean.

3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA. Ozono troposferikoaren sorrera karbono monoxido (CO) eta metanotik (CH₄) abiatuta

OZONOAREN EKOIZPENA CH₄-TIK ABIATUTA
Honetan ere NO_x oxidoek eginkizun garrantzitsu bat dute.
Kimika antzekoa da ere (≈ CO), kontzeptualki behintzat

Alkil peroxilo erradikalak RO₂
(CH₄-aren ksuan metilperoxiloak dira, CH₃OO),
hidroperoxilo HO₂ erradikalak eginkizuna dute



Ozonoa (O₃) sortzen da ,
eta erreakzioan parte hartzen duten erradikalak
HO_x (·OH, HO₂) eta **RO_x** (RO, RO₂),
“mantendu” edo “gorde” egiten dira (hedapena)
eta ez dira erreakzioan agertzen.

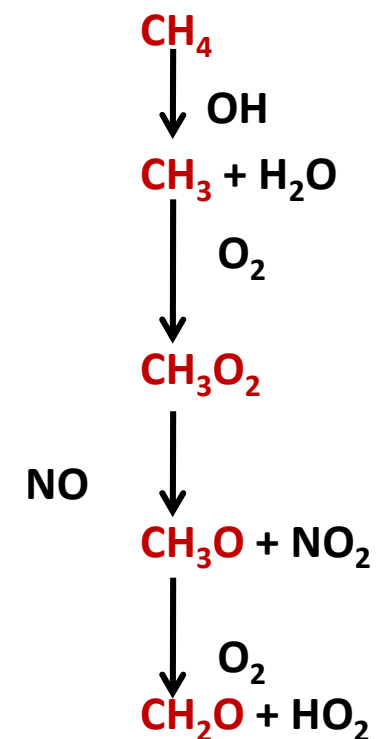
3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA.

Ozono troposferikoaren sorrera karbono monoxido (CO) eta metanotik (CH₄) abiatuta

OZONOAREN EKOIZPENA CH₄-TIK ABIATUTA

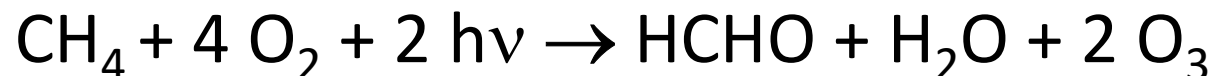
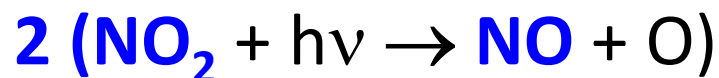
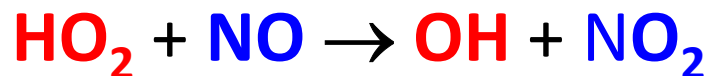
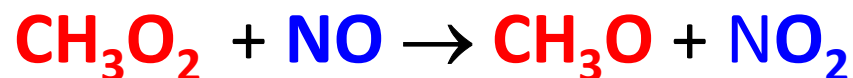
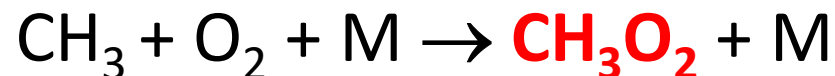
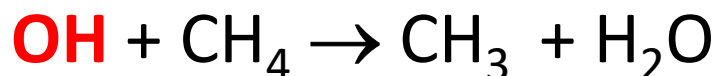
Hidrokarbuero guztien portaera antzekoa da, hurrengo oinarrizko 4 pausuak errepikatzen dira

1. ·OH-rekin erreakzionatu:
2. Erradikala R· O₂-a gaineratu, peroxilo erradikala RO₂· sortuz
3. RO₂· erradikalak NO-arekin erreakzionatu alkoxi erradikalak RO· sortuz (beste bide batzuk daude).
4. RO· erradikalak O₂-arekin erreakzionatzen dute karbonilo konposatu bat osatu (beste bide batzuk daude).



3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA.

Ozono troposferikoaren sorrera karbono monoxido (CO) eta metanotik (CH₄) abiatuta



Ozonoa O₃ eta karbonilo konposatu bat bezalako 2. mailako produktuak sortzen dira, HO_x (·OH, HO₂) eta los RO_x (RO, RO₂) “mantendu” egiten diren bitartean. **Hedapena!**

3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA. CO eta CH₄ konposatuen oinarrizko kimika troposferan

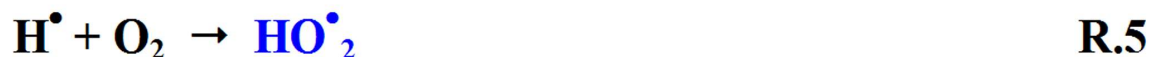
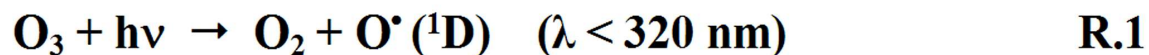
Troposfera naturalean, non KOLen kontzentrazioak nahiko txikiak diren, ozono troposferikoa ekoizteko mekanismoak CO eta CH₄ oxidazioek baldintzatzen dute (KOLen orde).

NO konposatuaren kontzentrazioa faktore kritiko bat da troposfera naturalaren kimikan.

Izan ere, CO eta CH₄ oxidazio-prozesuetan O₃ ekoitzi daiteke, edo gerta daiteke ez ekoiztea, NO konposatuaren kontzentrazioaren arabera.

3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA. CO eta CH₄ konposatuen oinarrizko kimika troposferan

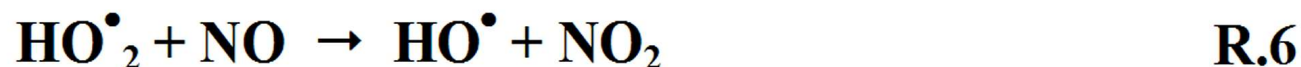
CO konposatuaren oxidazio-prozesuan O₃ ekoitzi daiteke ala ez, NO konposatuaren kontzentrazioaren arabera.



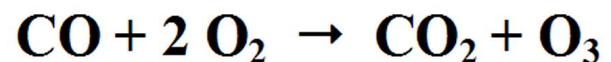
HO₂ konposatuaren kontzentrazioa [NO]ren araberakoa izango da, NO₂-ra oxidatuko delako

3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA. CO eta CH₄ konposatuen oinarrizko kimika troposferan

NO konposatuaren kontzentrazioa altua denean



Erreakzioak batuz



NO konposatuaren kontzentrazioa nahiko altua bada, HO₂[•] erradikalak nitrógeno monoxidoa (NO) dioxidora (NO₂) oxidatzen da eta NO₂ fotolizatzen da **O₃-a sortuz**.

NO-en kontzentrazioa nahiko altua bada, CO-ren oxidazioak ozonoa sortzen du.

3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA. CO eta CH₄ konposatuen oinarrizko kimika troposferan

NO konposatuaren kontzentrazioa baxua denean

Kasu horretan 6. erreakzioa (R.6) oso motela da eta hurrengoa gertatuko da:



4., 5. eta 8. erreakzioak batuz:



NO-en kontzentrazioa baxua bada, CO-ren oxidazioak EZ du ozonoa sortzen.

3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA. CO eta CH₄ konposatuen oinarrizko kimika troposferan

NO konposatuaren kontzentrazioa zeinetan aurreko erreakzio guzti horiek antzeko neurrian gertatuko diren, k_6 eta k_8 konstanteen balioetatik abiatuta kalkula daiteke:

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

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

Hurrengoa betetzen bada: $k_6 [\text{NO}] = k_8 [\text{HO}^\bullet_2]$, eta $[\text{HO}^\bullet_2] = 10^{-8} \text{ cm}^{-3}$,

Atmosfera naturalean duten kontzentrazioak dira, orduan :

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

$[\text{NO}] > 3 \text{ ppt}$ denean R.6 erreakzioak izango du lehentasuna, beraz, [CO konposatuaren ozonoa ekoitziko du.](#) Iparraldeko hemisferioan $[\text{NO}] > 5 \text{ ppt}$ izan daitezke, iturri antropogenikoak direla eta. Hegoaldekoan aldiz, $[\text{NO}]$ baxuagoak dira.

3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA. CO eta CH₄ konposatuen oinarrizko kimika troposferan

METANOA

Metanoa hidrokarburorik sinpleena da.

Bere erreaktibitatea nahiko txikia da, eta, beraz, atmosfera mota guztietan aurki daiteke.

Metanoak urtaroen araberako kontzentrazio-aldaketak erakusten ditu, udan neguan baino balio txikiagoak dituelarik.

Metanoaren hustubide nagusia ·OH erradikalekin duen oxidazio-erreakzioa da.

Troposferan bere kontzentrazioa ia konstante mantentzen da.

3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA. CO eta CH₄ konposatuen oinarrizko kimika troposferan

NO konposatuaren kontzentrazioa altua denean



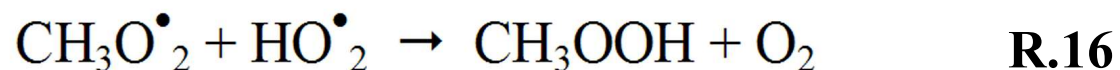
M



Bi NO oxidatu dira NO₂-ra eta bere fotolisiak bi O₃ sor ditzake; aldiz, [NO] baxua bada, 13. erreakzioa oso motela izango da eta hurrengo erreakzioa hobestu:

3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA. CO eta CH₄ konposatuen oinarrizko kimika troposferan

NO konposatuaren kontzentrazioa baxua denean



Kasu honetan ez da ozonoa sortzen metanoaren oxidazioan.

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

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

Konstante hauek abiatuta eta aurretik egindako kalkuluak errepikatuz, NO konposatuaren kontzentrazio minimoa 2 ppt ingurukoa dela lortu dugu.

NO-en kontzentrazioa > 2 ppt, 13. erreakzioak du lehentasuna eta ozonoa sortzen da.

3. GAIA. OINARRIZKO KIMIKA ATMOSFERIKOA. CO eta CH₄ konposatuen oinarrizko kimika troposferan

Troposfera naturalean, non KOLen kontzentrazioak nahiko baxuak direnez, ozono troposferikoa ekoizteko mekanismoak CO eta CH₄ oxidazioek eragiten dute gehienbat (KOLen ordez).

Nitrogeno monoxidoaren (NO) kontzentrazioa faktore kritiko bat da troposfera naturalaren kimikan.

Izan ere, CO eta CH₄ oxidazio-prozesuan O₃ sor daiteke, edo gerta daiteke ez sortzea, NO konposaturen kontzentrazioaren arabera.