



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

1. UNITATE DIDAKTIKOA: ATMOSFERA-ZIENTZIEN OINARRI KIMIKOAK

1. GAIA: FOTOKIMIKA

1.1. Sarrera

1.2. Terminologia eta printzipioak

1.3. Errendimendu kuantikoak

1.4. Fotolisi-abiaduraren koefizienteak

1.5. Egoera foto-egonkorak

1. GAIA: FOTOKIMIKA

Sarrera

Ingurumenaren ikuspegitik, kutsatzaile atmosferiko garrantzitsuenak ez dira inongo iturritatik atmosferara zuzenean isurtzen (lehen mailako kutsatzaileak), baizik eta atmosferan sortzen dira prozesu fisiko-kimikoen bidez (**bigarren mailako kutsatzaileak**). Hona hemen adibide batzuk:

Oxidatzaile troposferikoak:

Ozonoa (O_3), erradikal askeak⁽¹⁾, hots, hidroxilo erradikala ($\bullet OH$) eta nitrato erradikala ($NO_3\bullet$)

Bigarren mailako aerosolak:

sulfatoak, nitratoak, bigarren mailako aerosol organikoak SOA (Secondary Organic Aerosol)

(1) **Erradikal askeak** parekatu gabeko elektroio bat gutxienez duten espezieak dira, puntu batez seinalatzen dira. Elektroien erakartze joera handia dela eta, erradikal askeak normalean oso erreaktiboak dira, eta, atmosferan gertatzen diren prozesu kimiko garrantzitsu gehienak eragiten dituzte.

1. GAIA: FOTOKIMIKA

Sarrera

Kimika atmosferikoak troposferan eguzki-erradiazioaren ondorioz gertatzen diren erreakzio kimikoak azaltzen ditu, hain zuzen ere, gasen **fotolisia** eta gas oxidagarrien **fotooxidazioa**. Kimika atmosferikoak, oro har, **bigarren mailako kutsatzaileen** agerpena eta espezie kimikoen **formazio-ezabapena** aztertzen ditu.

Kimika atmosferikoko **ikerketa esperimentalak** arazo ugari ditu:

1. Gertatzen den erreakzio atmosferiko **kantitate** handia.
2. **Erreakzio-abiadura** ugari.
3. **Erreaktibo gehienek kontzentrazio baxuak**, adibidez, erradikal askeenak.

1. GAIA: FOTOKIMIKA

Sarrera

Erreakziozko energia-iturriaren arabera, erreakzio atmosferikoak bi multzo handietan bereizten dira:

Fotokimikoak ⁽²⁾
egunez
fotoiek eraginda
eguzki-erradiazioa

Termikoak
egunez eta gauez
beroak eraginda
temperatura

Kimika atmosferikoaren ezaugarriarik garrantzitsuenak honakoa da: **erreakzio fotokimikoak** gertatzen dira **Eguzkiak igorritako erradiazio elektromagnetikoko fotoiak xurgatzearen** ondorioz, gehienbat espektroaren alde ikusgarrian eta ultramorean (UV).

(2) Erradiazio elektromagnetikoak eragindako prozesuak aztertzen dituen kimikaren adarra da **fotokimika**, aldaketa kimikoa dakarten **prozesu fisikoak eta kimikoak** biltzen ditu.

1. GAIA: FOTOKIMIKA

Sarrera

Erreakzio fotokimikoak eta erreakzio kimiko arruntak bereizten dituen beste ezaugarrietako bat da molekula bakoitzak erradiazioa xurgatzen duela $(hv)^{(3)}$ uhin-luzera jakin batzuetan (λ). Troposferan eta Estratosferan **Ozonoaren formazioa** bezalako prozesuak **fotokimikoki hasten** dira, geruza bakoitzean eguzki-erradiazio desberdinarekin.

Estratosferara uhin-luzera laburreko eguzki-erradiazioa iristen da, horien energia maila O_2 molekulak oxigeno-atomoetan hausteko gai da.



OZONOAREN FORMAZIOA (O_3)

O_3 ekoizteko erreakzio bakarrak $O\cdot$ inplikatzeko du.

Troposferan ez dira O_2 molekulak hausten, **goiko geruzek eguzki-erradiazio energetikoagoak iragazten baitute**. O_3 osatzeko behar diren oxigeno atomoen iturria nitrogeno dioxidoaren (NO_2) fotolisian (hausturan) dago.

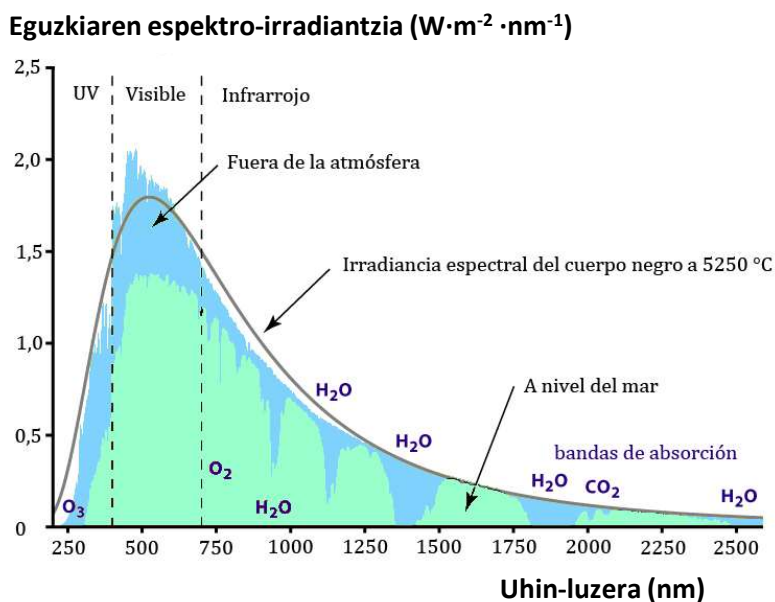


(3) Erreakzio fotokimiko batean UV argiko fotoi (estratosferan) edo UV-lkugai argiko fotoien (troposferan) parte hartzea hv . moduan erakusten da.

1. GAIA: FOTOKIMIKA

Sarrera

Zein da erreakzio fotokimikoak eragiteko gai den Lurrera iristen den eguzki-erradiazioaren uhin-luzeren tartea?



1. Irudia. Eguzki-erradiazioaren efektuak atmosferako gasengan.
 (Solivérez C. E. -k argitaratua, [ECYT AR-n CC BY-NC-SA 3.0](#) lizentziapean argitaratua [1])

Atmosferatik kanpo, eguzki-fluxua 5250 °C. inguruko gorputz beltzaren igorpenera hurbiltzen da. Sartzen den erradiazioaren gehieneko intentsitatea 500nm ingurukoa da, ikus daitekeen eskualdean, batez ere 200-3000nm tartean.

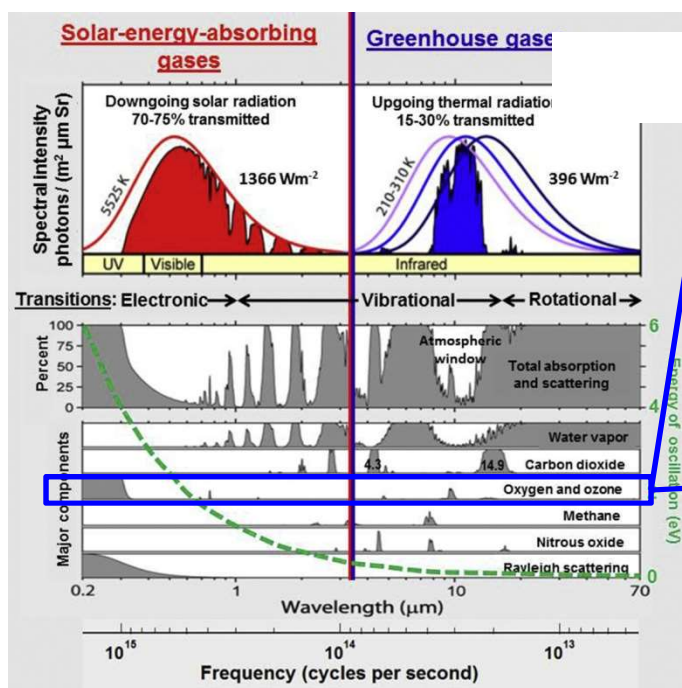
Eguzki-erradiazioa lurreko atmosferatik igarotzen denean, aldaketak izaten ditu, bai **intentsitatean**, bai **konposizioan**, osagai atmosferikoek xurgatzen eta sakabanatzen dutelako.

Erradiazio elektromagnetikorik energetikoenak, atmosferaren goiko aldean dauden molekula urriak ionizatzeke eta bereizteke adina energia duenak, **termosferan** tenperatura igotzea eta ionosfera sortzea eragiten du.

1. GAIA: FOTOKIMIKA

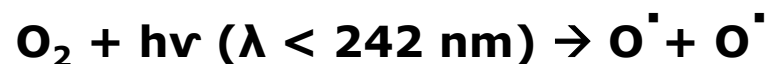
Sarrera

Zein da erreakzio fotokimikoak eragiteko gai den Lurrera iristen den eguzki-erradiazioaren uhin-luzeren tartea?



2. Irudia. Xurgapen-bandak lurreko atmosferan. (Peng-ShengWei -k argitaratua, [Heliyon](#) -en [CC BY](#) lizentziapean argitaratua [2])

Oxigeno molekularrak (O₂) erradiazio oso energetikoa xurgatzen du < 242 nm. Estratosferan eta estratosferaren gaineratik uhin laburreko erradiazioz fotodisoziatzen da:



Ozonoak (O₃) oso modu eraginkorrean xurgatzen du erradiazioa 200-300 nm artean (Hartley bandak), eta, estratosferan, O₃ bidezko erradiazio-xurgapen handi horrek energia handiko eguzki-erradiazioa Troposferara⁽⁴⁾ iristea iragazten du:



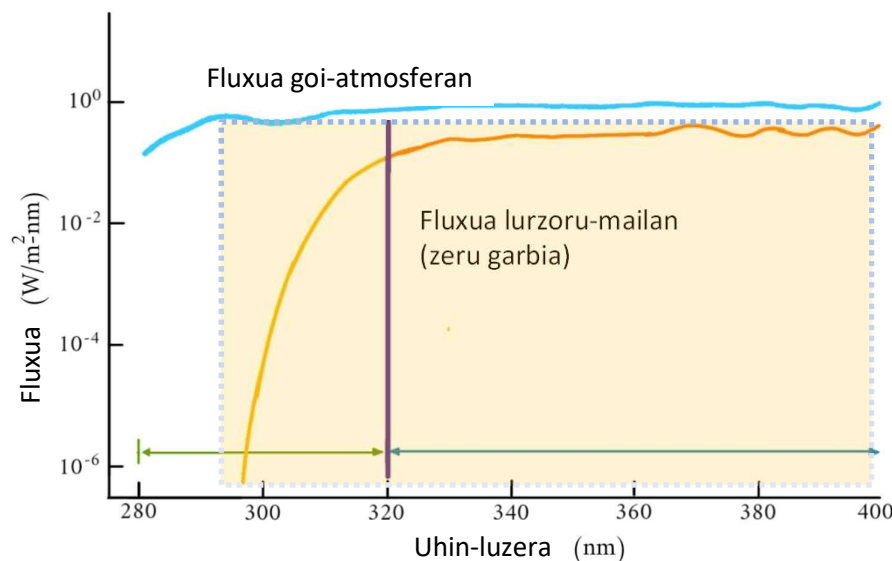
(4) O₃-ak intentsitate txikiagoko erradiazioa ere xurgatzen du 300-600 nm tartean (Huggins bandak) eta ikusgarrian (400-800nm artean, Chapuis bandak), horiek baitira Troposferako banda garrantzitsuak.

1. GAIA: FOTOKIMIKA

Sarrera

Zein da erreakzio fotokimikoak eragiteko gai den Lurrera iristen den eguzki-erradiazioaren uhin-luzeren tartea?

Goiko atmosferan espezie xurgatzaileak daudenez, **290 nm-tik gorako** eguzki-erradiazioa bakarrik dago erabilgarri Troposferan erreakzio fotokimikoak eragiteko.



3. Irudia. Eguzki-fluxua goi-atmosferan eta lurzoruaren mailan. Iturria: elaborazio propioa, MASTERS, G.M., ELA, W.P. *Introducción a la ingeniería medioambiental*. 3ª ed. Madrid: Pearson Educación, 2008-tik moldatua.

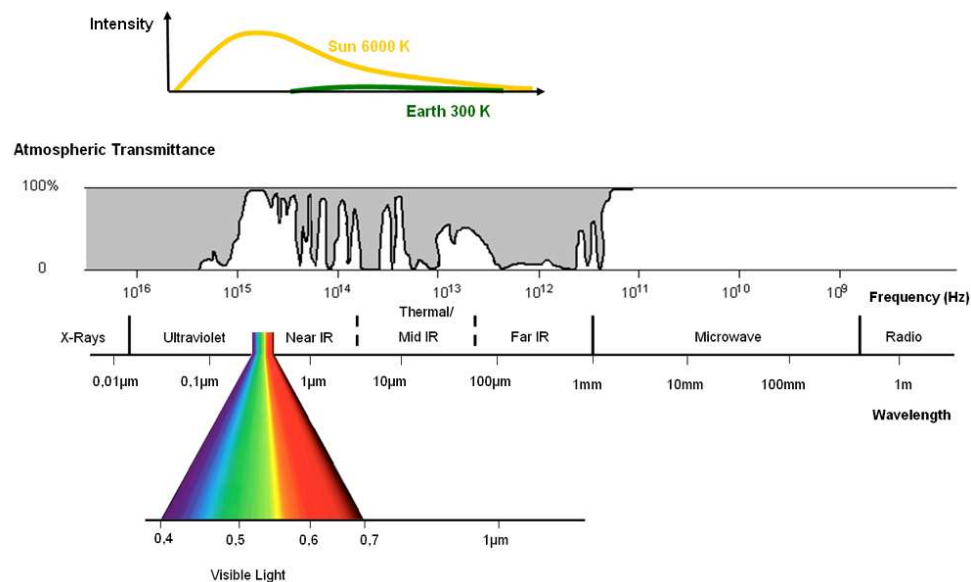
Troposferara UV-B eta UV-A erradiazio oso arindua baino ez da iristen, eta erradiazio ikusgaiekin batera troposferak energia nahikoa du hainbat prozesu fotokimiko eragiteko.

1. GAIA: FOTOKIMIKA

Sarrera

Fotokimikan UV-tik Ikusgarrira doan uhin-luzera tartea da interesgarriena:

- **UV-inguruko tartea**, **200 eta 400 nm tartean**, azpibanatu egin ohi da:
200-280 nm **UV-C**; 280-320 nm **UV-B**; 320-400 nm **UV-A**;
- **Ikusgarri tartea**, espektro elektromagnetikoaren oso eremu txikia irudikatzen du, **400 - 700 nm tartean**



4. Irudia. Espektro elektromagnetikoa. (Reuter R.-ek argitaratua, [SEOS-en CC-BY-NC-SA lizentziapean argitaratua \[3\]](#))

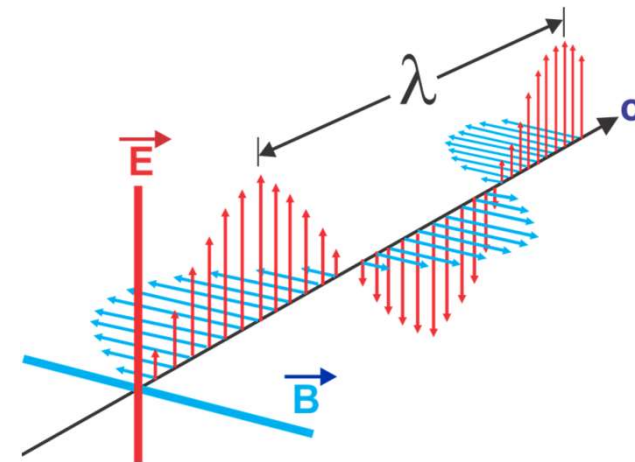
1. GAIA: FOTOKIMIKA

Sarrera

Erradiazio elektromagnetikoak **uhin-propietateak eta partikula-propietateak** ditu. Horrela, argiaren abiadura ($c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) bidaiatzen duten uhin-multzotzat har daiteke.

Uhin baten gandorren bitarteko distantzia erradiazioaren **uhin-luzera** (λ) da, eta segundo batean puntu finko batetik igarotzen diren oszilazio osoen kopurua **maiztasuna** (ν) da.

Uhin-luzera eta maiztasuna **alderantziz proportzionalak** dira honako erlazioaren bidez:



5. Irudia. Uhin elektromagnetikoak. (helder100-ek argitaratua, [Pixabay](#)-en [Pixabay](#) lizentziapean argitaratua [4])

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

1. GAIA: FOTOKIMIKA

Sarrera

Energiaren ikuspegitik, egokiagoa izaten da argia fotoi izeneko partikulez osatuta dagoela kontsideratzea. **Fotoi** bakoitzak E energia du, honela definitua:

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

Fotoi mol baten energia kantitatea horrela kalkulaten da:

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

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

Non:

$$N_A = \text{fotoi molak } (6,023 \cdot 10^{23} \text{ fotoi})$$

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

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

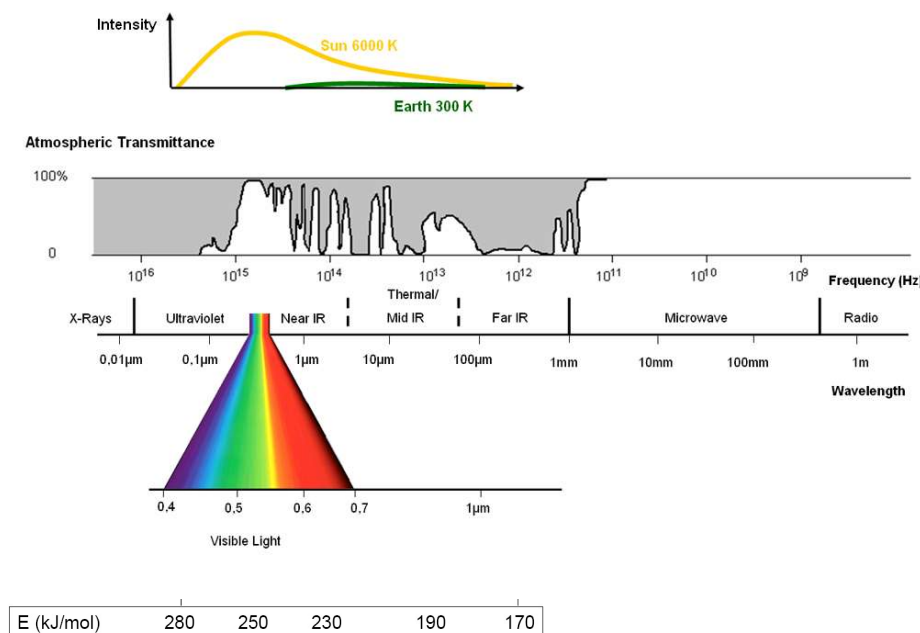
Horrela, **substantzia-mol batek xurgatutako energia** erlazionatzen duen formula sinplea lortzen da, molekula bakoitzak **uhin-luzera jakin bateko argi-fotoi** bat xurgatzen duenean.

1. GAIA: FOTOKIMIKA

Sarrera

Osatu hurrengo taula espektroaren UV-Ikusgarria eskualdeari dagozkion uhin-luzerei lotutako energiekin.

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	



1. GAIA: FOTOKIMIKA

Terminologia eta printzipioak

Fotokimikaren legeak

1. Legea. Aktibazio fotokimikoaren printzipioa; Grotthus-Draper Legea.

“Espezie kimiko batek xurgatutako argiak bakarrik sor ditzake aldaketa fotokimikoak.”

Erreakzio fotokimiko bat espezie kimiko batek **fotoi ($h\nu$)** bat **xurgatzen duenean** hasten da, elektronikoki kitzikatutako egoera batera igaroz. Azken honi **ABSORZIOA** edo **AKTIBAZIO FOTONIKOA** deritzo.



Erradiazioak aktibaziorako behar den energia hornitzen du
Erradiazio-absorzioa = aldaketa fotokimikoa gertatzeko beharrezko energia

1. GAIA: FOTOKIMIKA

Terminologia eta printzipioak

Fotokimikaren legeak

2. Legea: *Aktibazio kuantikoaren printzipioa. "Stark eta Einstein" legea.*

"Xurgatutako argiaren kuant bakoitzak (fotoia) molekula bat aktibatzen du sekuentzia fotokimiko baten lehen etapan"

$$1 \text{ fotoi} = h\nu = 1 \text{ molekula kitzikatua}$$

Aktibazio kuantikoaren printzipioak argi zehazten duenez, fotoi bat xurgatzeak **molekula bat aktibatzea besterik ez** dakar berekin, eta ez nahitaez molekula horrek gerora erreakzionatzea.

1. GAIA: FOTOKIMIKA

Terminologia eta printzipioak

Erreakzio fotokimiko guztien artean, fotodisoziazio-erreakzioak (fotodisoziazioa edo fotolisia) dira garrantzitsuenak kimika atmosferikoan, **erradikal askeak** bezalako espezieak sortzen baitira.

Fotodisoziazio-erreakzio horiek gerta daitezke fotoi xurgatuaren energiak disoziazio-erreakzioa gauzatzeko behar den energia-atalasea gainditzen badu:

Fotoiaren energia $h\nu$ > Molekularen disoziazio energia

Izan ere, gas-faseko fotokimika troposferikoan prozesurik garrantzitsuena erreaktiboan fotolisia da, zuzenean edo bigarren mailako erreakzio termikoen bidez gertatzen dena, erradikal askeak sortuz, hala nola, $\bullet\text{OH}$, $\text{HO}\bullet_2$ y $\text{RO}\bullet_2$.

Espezie horiek osatzen dute **nukleoa troposferaren kimikan**, bai atmosfera garbietan, bai kutsatuetan.

1. GAIA: FOTOKIMIKA

Terminologia eta printzipioak

Kimika atmosferikoan garrantzitsuak diren erreakzio fotokimiko batzuk



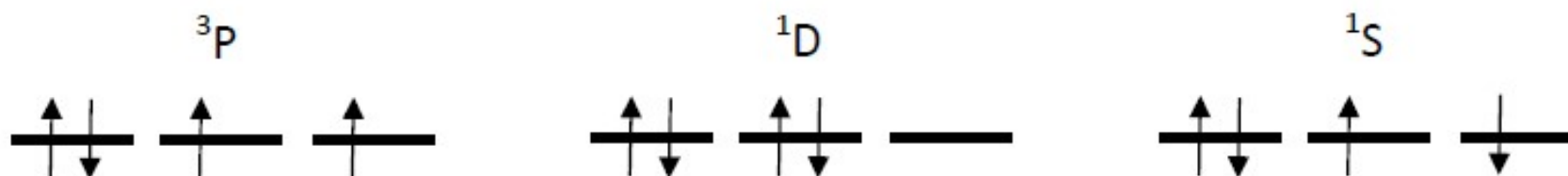
Estratosfera:



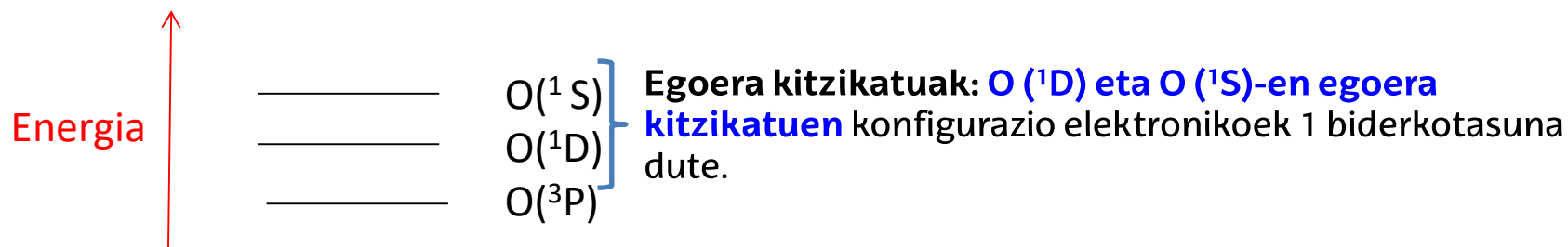
1. GAIA: FOTOKIMIKA

Terminologia eta printzipioak

OXIGENO ATOMOAREN ENERGIA-EGOERAK ($1s^2 2s^2 2p^4$)



Oxigeno-atomoaren konfigurazio elektronikoak, lau elektroiek 2p orbitaletan duten kokapenaren arabera:

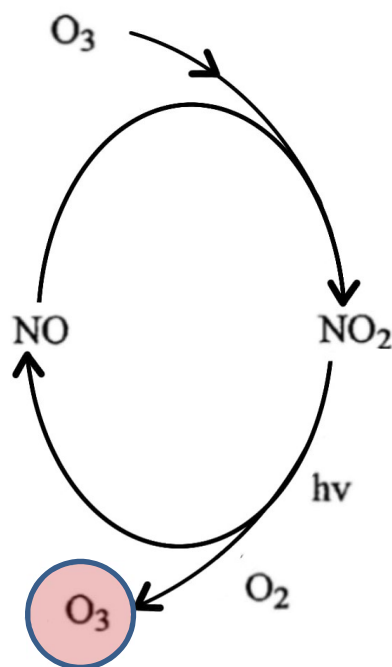
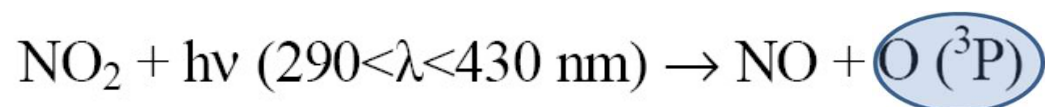


Oinarrizko egoera: O (³P) oinarrizko egoeraren konfigurazio elektronikoak 3 biderkotasuna du, aniztasun handieneko orbital okupatu bati dagokion spina.

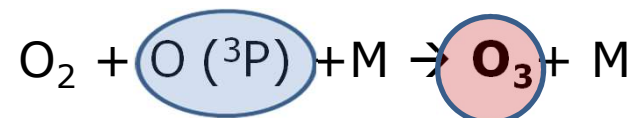
1. GAIA: FOTOKIMIKA

Terminologia eta printzipioak

NO₂-ren fotolisia $\lambda < 430$ nm uhin-luzeretan (Troposferan):



NO₂-aren fotolisiak erraz jarraitzen du airean, presio atmosferikoan:



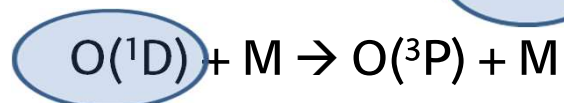
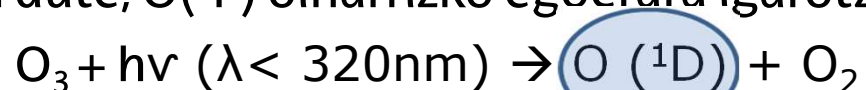
Bi erreakzioen sekuentzia hori **troposferan O₃ ekoizteko** ezagutzen den iturri antropogeniko esanguratsu bakarra da (aurrerago ikusten da).

6. Irudia. Ozono troposferikoa eratzeko/suntsitzeko zikloa. Iturria: elaborazio propioa ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment*, 2000, vol.34, p. 2063-2101-tik moldatua.

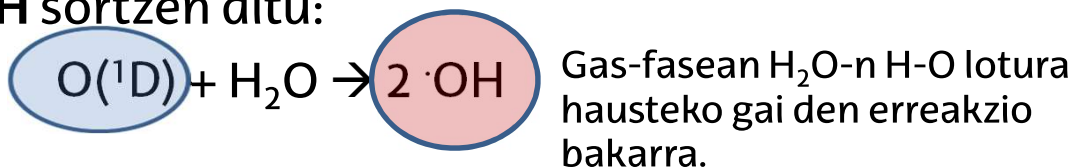
1. GAIA: FOTOKIMIKA

Terminologia eta printzipioak

O₃-aren fotolisia $\lambda < 320$ nm-ko uhin-luzeretan garrantzitsua da, bai estratosferan, bai troposferan. O(¹D) egoera kitzikatuan dauden oxigeno atomoek normalean N₂ edo O₂⁽⁵⁾-rekin talka egiten dute eta gehiegizko energia xahutzen dute, O(³P) oinarrizko egoerara igarotzen denean:



Noizean behin, ordea, O(¹D)-k H₂O molekula batekin talka egiten duenean **bi erradikal** •OH sortzen ditu:



Aurrerago ikusiko dugun bezala, O₃-aren fotolisia •OH erradikalen (atmosfera-ko detergentea) iturri nagusia da.

(5) M molekula geldo bat da (batez ere N₂ edo O₂), oxigeno atomoaren elektroiak oinarrizko egoerara itzultzen direnean sortutako energia uxatzen duena.

1. GAIA: FOTOKIMIKA

Terminologia eta printzipioak

Errendimendu kuantiko primarioa (ϕ)

Fotoi baten xurgapenaren ondorioz egoera kitzikatuen eraketa eta egoera kitzikatu horietatik eratorritako berehalako prozesuak prozesu fotokimiko primarioak dira.

Aktibazio kuantikoaren printzipioa gogoratu, honek bakarrik suposatzen du molekula batek xurgatzen duen fotoi bakoitzak **sekuentzia fotokimiko baten lehen etapara arte aktibatzen duela**; beraz, molekula aktibatzea besterik ez dakar, eta ez derrigorrez molekula ondoren erreakzionatzea. Adibidez, energia berriro igorri daiteke edo beste molekula batera transferitu daiteke.

Beraz, aktibazio kuantikoaren printzipioak ez du nahitaez esan nahi fotoi bat xurgatu duen molekula batek gero erreakzionatzen duenik, hau da, **ez du esan nahi ondorengo prozesu berezi bat jasaten duenik**.

1. GAIA: FOTOKIMIKA

Errendimendu kuantikoak

Errendimendu kuantiko primario (ϕ)

Fotokimikako eraginkortasun "ezaren" faktorea kuantitatiboki hartzen da kontuan errendimendu kuantiko primarioaren kontzeptua ulertzeko. i prozesurako, **prozesu fisikorako edo aldaketa kimikorako** errendimendu kuantiko primarioa ekuazio honek ematen du:

$$\Phi_i = \frac{\textit{i prozesuak desaktibatzen dituen molekula kitzikatuen kopurua}}{\textit{fotoiak xurgatzen dituzten molekulen kopurua}}$$

"Fotoiak xurgatzen dituzten eta i prozesua jasaten duten molekulen frakzioa."

1. GAIA: FOTOKIMIKA

Errendimendu kuantikoak

Errendimendu kuantiko primarioa (ϕ)

Molekula aktibatuak hainbat prozesu **fotofisiko edota aldaketa kimiko** jasan ditzake, beraz, prozesu bakoitzeko errendimendu kuantiko primarioak hartuko dira kontuan.

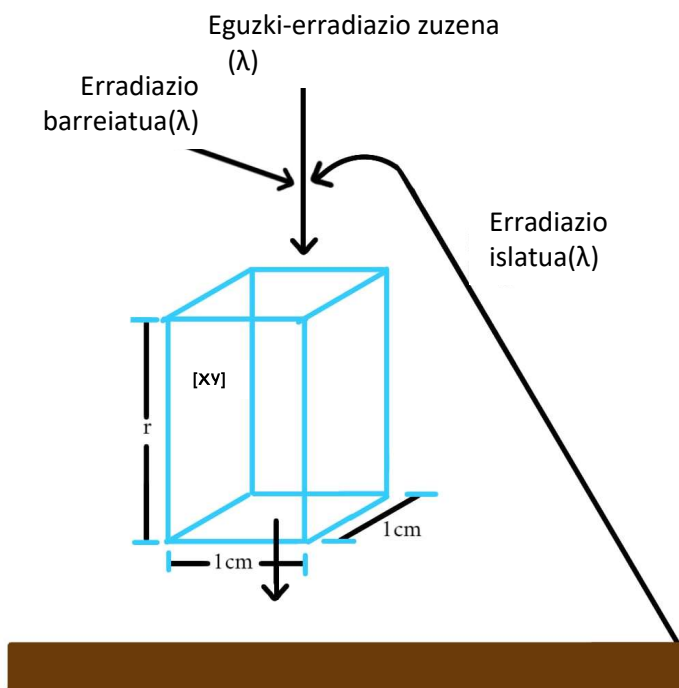
Prozesu fotofisiko eta aldaketa kimiko guztiak kontuan hartzen direnean, haien etekin kuantiko primarioen baturak bat izan behar du:

$$\Sigma \phi_i = 1$$

1. GAIA: FOTOKIMIKA

Fotolisi-abiaduraren koefizienteak

Troposferan, **erreakzio fotokimiko baten abiadura** kalkulatzeko, aire-bolumenaren unitate batek, XY molekula xurgatzaile [XY] (molekula·cm⁻³) kontzentrazio jakina duena, xurgatzen duen fotoi kopurua jakin behar dugu.



Troposferan aktibatutako espezieak sortzeko gai den XY molekula batek xurgatzen duen fotoi kopurua, λ eta $\lambda+d$ uhin-luzeren tartean, hurrengoaren arabera da:

- xurgapen-koefizientea $\sigma(\lambda)$ (cm⁻²·molekula⁻¹),
- fluxu aktiniko espektrala $J(\lambda)$ (fotoi cm⁻² s⁻¹ nm⁻¹),
- XY-ren kontzentrazioa (molekula·cm⁻³):

$$[1] \sigma(\lambda) \cdot J(\lambda) \cdot d\lambda \cdot [XY]$$

fotoi cm⁻³ s⁻¹

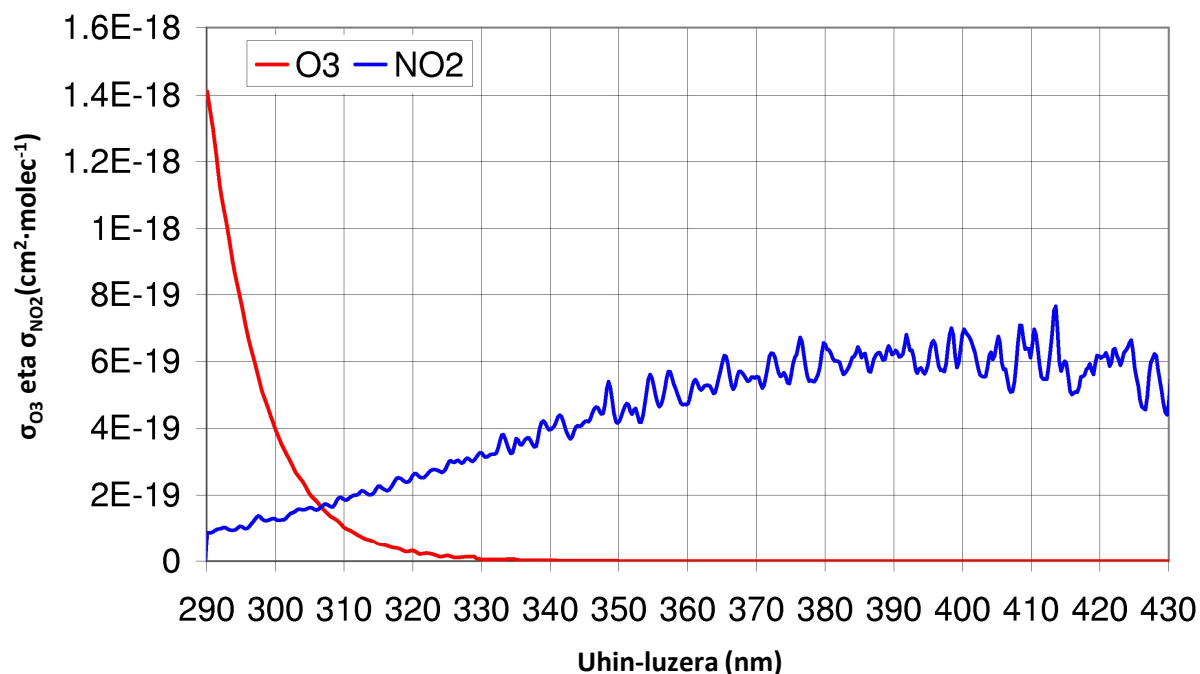
7. Irudia. XY molekula batek troposferan xurgatutako fotoiak. Iturria: elaborazio propioa FINLAYSON-PITTS, B.J., PITTS, Jr. J.N. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. San Diego, California: Academic Academic Press, 2000 –tik moldatua.

1. GAIA: FOTOKIMIKA

Fotolisi-abiaduraren koefizienteak

$\sigma(\lambda)$ xurgapen-koefizientea ($\text{cm}^2 \cdot \text{molekula}^{-1}$)

XY molekula xurgatzeko zeharkako sekzio eraginkorrak neurtuta



8. Irudia. O_3 eta NO_2 xurgatzeko zeharkako sekzio eraginkorra, uhin-luzeraren arabera.
Iturria: elaborazio propioa

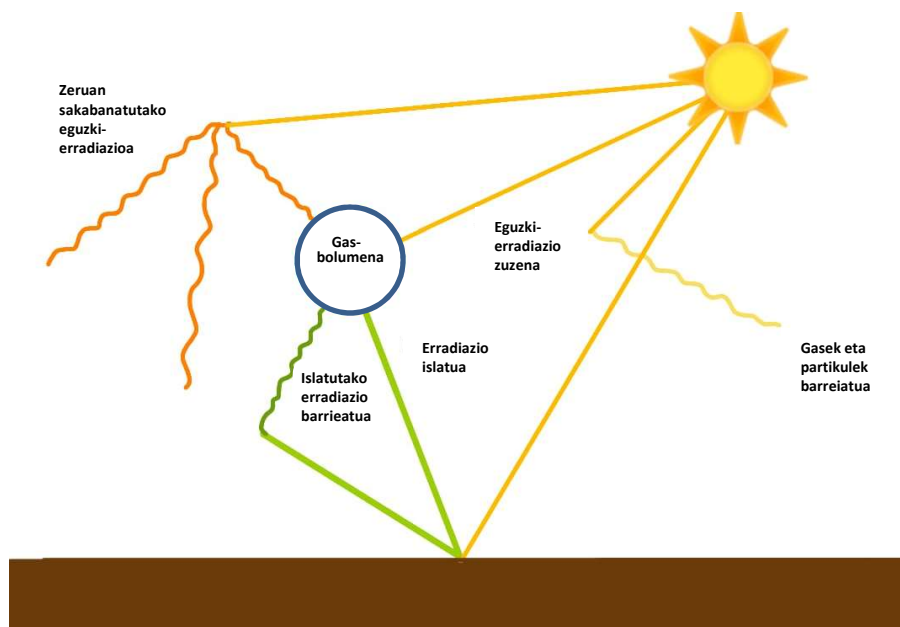
1. GAIA: FOTOKIMIKA

Fotolisi-abiaduraren koefizienteak

- $J(\lambda)$ Fluxu aktinikoa (fotoi $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{nm}^{-1}$)

Puntu batean intzidente den λ uhin-luzerako fotoien guztizko kopurua, gainazal- eta denbora-unitate bakoitzeko, edozein norabidetatik: Zuzenean eragiten dutenak, lurrazalean islatutakoak eta atmosferaren osagaiek barreiatutakoak, baita molekula bat xurgatzen duena eta aldaketa fotokimikoak eragiteko gai dena ere.

Fluxu aktinikoa **eguzki-inklinazioaren θ angeluaren** araberakoa izango da: Urtaroa, eguneko ordua, latitudea, itsas mailaren gaineko altuera eta albedoa, besteak beste.



9. Irudia. Atmosferaren gas-bolumen batera iristen diren erradiazio-iturri desberdinak. Iturria: elaborazio propioa 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 –tik moldatua.

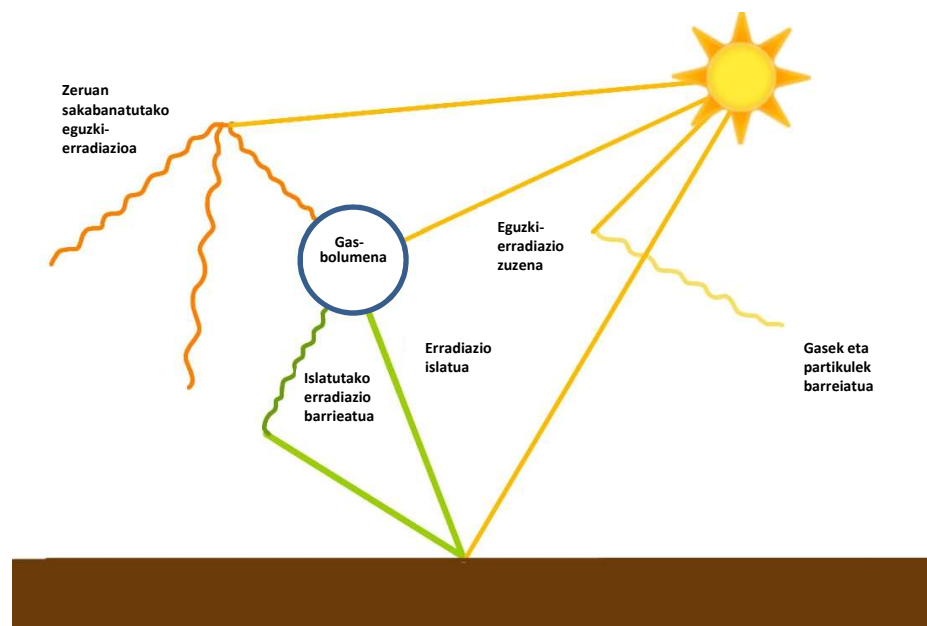
1. GAIA: FOTOKIMIKA

Fotolisi-abiaduraren koefizienteak

Prozesu fotokimikoen bidez sortutako edo eraldatutako **kutsatzaileen kantitateak eta kontzentrazioak** zenbatesteko, lehenengo datu gisa, prozesu fotokimikoak eragiten duen **eguzki-erradiazioaren intentsitatea** ezagutu behar da, prozesua igarotzen den lekuan.

Aldagai horiek guztiak sakon aztertu dira.

Fluxu aktinikoen $J(\lambda)$ taulekin lan egingo dugu, aldagai horien guztien arabera.



9. Irudia. Atmosferaren gas-bolumen batera iristen diren erradiazio-iturri desberdinak. Iturria: elaborazio propioa 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 –tik moldatua.

1. GAIA: FOTOKIMIKA

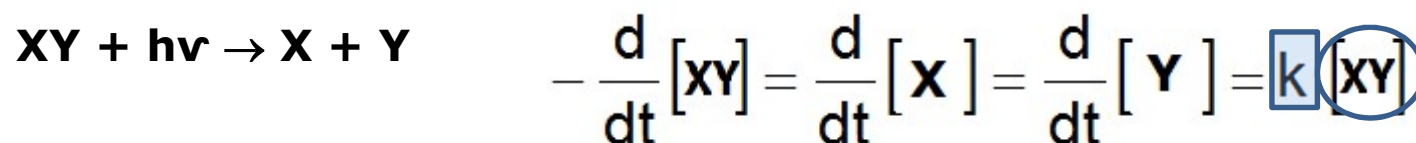
Fotolisi-abiaduraren koefizienteak

XY espezie baten fotolisiaren erreakzio-abiadura kalkulatzeko, aurreko adierazpena [1] fotolisiaren errendimendu kuantikoarekin $\Phi_i(\lambda)$ biderkatuz kalkulatzen da.

Horrela, XY-ren fotolisi-abiadura, λ eta $\lambda+d\lambda$ uhin-luzerako tarteterako, honakoa izango da :

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

Troposferan xurgapena posible den uhin-luzera guztietarako integratuz, edota $\Phi_i(\lambda)$ zero ez denean, fotolisiaren abiadura (abiadura zinetikoa) horrela kalkulatzen da:



Fotolisiaren konstante zinetikoa k edo k_p (s^{-1}) honako espresioa jarraituz kalkulatzen da:

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

1. GAIA: FOTOKIMIKA

Fotolisi-abiaduraren koefizienteak

Fotolisi-erreakzio batean k_p (s^{-1}) abiadura-konstante eraginkorra/lehen ordeneko konstante zinetikoa da, eta horren unitateak s^{-1} dira.

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

Molekula erreaktiboen **xurgapeneko sekzio eraginkorrak** $\sigma(\lambda)$ ezagutzen badira, eta molekula horien **errendimendu kuantiko primarioak** ($\Phi(\lambda)$) ezagutzen badira (λ -ren arabera), **fluxu aktinikoekin** $J(\lambda)$ batera, urtearen garaiaren, latitudearen, altueraren eta eguzki-orduaren arabera, orduan, honako hau ebaluatu ahal izango da:

fotokimikorako abiadura-koefizientea, adierazitako baldintza geografiko eta tenporaletan.

1. GAIA: FOTOKIMIKA

Fotolisi-abiaduraren koefizienteak

Troposferan, **fotolisi-abiaduraren koefizienteak 290 nm-tik xurgapena gertatzen den uhin-luzera handienera arte (λ_i) bitarteko λ guztiak barne hartu behar ditu, edota Φ zero ez denean.**

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

$\sigma(\lambda)$ **batez besteko** XY-ren zeharkako xurgatze sekzioa ($cm^2 molek^{-1}$) $\Delta\lambda$ uhin-luzera tartean, λ tartearen zentroa izanik.

$\Phi(\lambda)$ **batez besteko** XY-ren errendimendu kuantiko $\Delta\lambda$ uhin-luzera tartean, λ tartearen zentroa izanik.

$J(\lambda)$ fluxu aktinikoaren (**fotoi $cm^{-2} s^{-1}$**) **gehiketa** $\Delta\lambda$ uhin-luzera tartean, λ tartearen zentroa izanik, angelu zenital Θ konkretu batean.

1. GAIA: FOTOKIMIKA

Egoera foto-egonkorrak

Troposferan, **nitrogeno oxidoak** oso garrantzitsuak dira.

NO: oxido nitrikoa edo nitrogeno monoxidoa

NO₂: nitrogeno dioxidoa

Batez ere erregai fosilen errektuntzan sortzen dira. Gehiengoa **NO**-forman isurtzen da (%95), baina troposferan **NO₂-ra** oso askar oxidatzen da O₃-rekin.



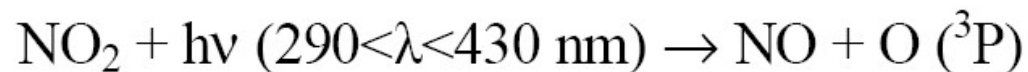
Horregatik deitzen zaie **NO_x (NO + NO₂)**

1. GAIA: FOTOKIMIKA

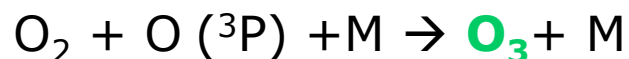
Egoera foto-egonkorrak

NO_x-ek eguzki argiarekin **ozono troposferikoa** sortzen dute.

NO₂-rekin erradiazioaren uhin-luzera < 430 nm denean gertatzen da, **NO** eta **O (³P) oxigeno atomoak** eratuz:



NO₂-ren fotolisiak erraz jarraitzen du airean presio atmosferikoan:



Bi erreakzioen sekuentzia hori da **troposferan O₃ ekoizteko** ezagutzen den iturri antropogeniko esanguratsu bakarra.

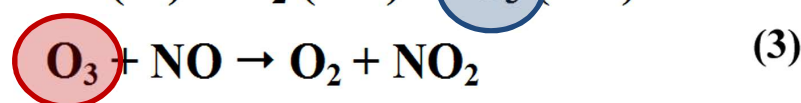
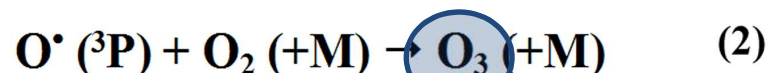
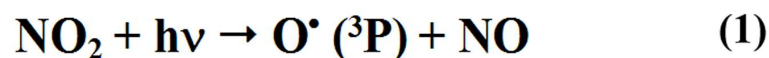
1. GAIA: FOTOKIMIKA

Egoera foto-egonkorrak

Erreakzio horiek guztiak konbinatuz gero, ozonoa ez da sortzen ezta suntsitzen ere, ekoizpen garbia nulua ematen duen zikloa osatzen da:

Egunean zehar NO_2 -ak oxigeno atomoak sortarazten dituen fotolisia jasaten du, O_3 sortzeko gai direnak.

Hala ere, sortutako O_3 -aren zati handi bat ia berehala kontsumitzen da NO -ren oxidazioan.



O_3 ekoizpen handia dagoen arren, sortutako O_3 molekulak berehala kontsumitzen dira NO -ren oxidazioan.

Oreka: egoera foto-egonkorrak $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{O}_3$

O_3 kontzentrazioarako adierazpen bat lor daiteke egoera foto-egonkorrean, NO , NO_2 eta erreakzioen konstanteen arabera (1) eta (3):

Leighton-en erlazioa

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

O_3 troposferikoa oreka dinamikoan mantentzen da NO_x -ekin ("ziklo nulua")

1. GAIA: FOTOKIMIKA

Egoera foto-egonkorrak

Erreakzio fotokimikoak eguzki-erradiazioaren araberakoak izateak ondorio asko ditu:

- **Gaueko kimika vs eguneko kimika**

Fotolisirako eguzki-erradiazioa bakarrik denez eraginkorra, beharrezkoa da "eguneko kimika" eta "gaueko kimika" bereiztea, **gauez ezin baita erreakzio fotokimikorik gertatu.**

Troposferan, ozonoaren kimikak lotura sakona du erradikal hidroxiloarekin $\cdot \text{OH}$, "atmosfera-aren detergentearekin", batez ere ozonoaren fotolisiaren ondorioz gertatzen dena. Ondorioz, eguneko erreakzio fotokimiko nagusiak, hurrengo gaietan ikusiko dugun bezala, gauean gertatzen diren erreakzioetatik oso ezberdinak dira.

Estratosferan, fotolisi-erreakzioek kloro-erradikalen ekoizpenean parte hartzen dute. Kloro horiek katalizatzaileak dira **ozonoaren suntsiketari**, eta 2. gaian ikusiko dugunez, ez dira gau polarrean gertatzen.