

## **TEMA 3. “INTRODUCCIÓN A LOS PROCESOS QUÍMICOS Y FOTOQUÍMICOS DE LA ATMÓSFERA”.**

### ***3.1. Características químicas de la atmósfera.***

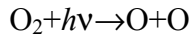
Tal como se ha adelantado en el Tema 1 la evolución y estructura de la atmósfera es el resultado de la combinación de una multitud de factores de origen geológico, meteorológico, biológico e incluso humano que han condicionado sus propiedades químicas. En resumen la composición de la atmósfera está determinada por tres grandes factores:

1. Emisiones: tanto de seres vivos, como combustión de biomasa, erupciones volcánicas, productos de la industria y agricultura.
2. Transporte: los fenómenos de circulación global, convección e intercambio entre estratos atmosféricos y dispersión provocan una mayor concentración de ciertas moléculas en determinadas zonas de la atmósfera.
3. Reacciones químicas y fotoquímicas troposféricas y estratosféricas.

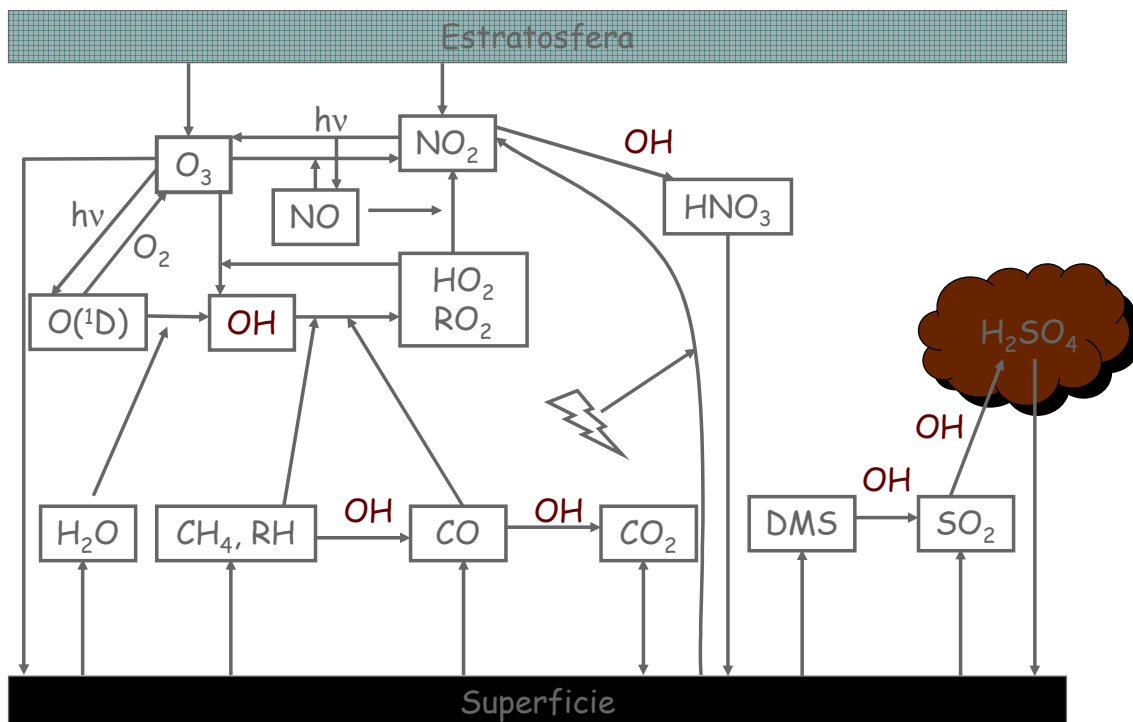
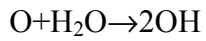
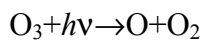
Desde un punto de vista químico, la atmósfera terrestre se puede considerar como un sistema de combustión a baja temperatura en el que la energía solar se emplea para iniciar una serie de reacciones de carácter oxidante. La mayoría de las reacciones están promovidas fotoquímicamente, y necesitan de la intervención de radicales hidroxilo y del ozono, que a su vez produce radicales. Los radicales son especies químicas de enorme importancia atmosférica ya que son moléculas muy reactivas que son responsables del inicio de la mayoría de las reacciones de oxidación.

El ozono y el radical hidroxilo se forman a partir de las siguientes reacciones:

ESQUEMA BÁSICO DE LA FORMACIÓN DE OZONO.



ESQUEMA BÁSICO DE LA FORMACIÓN DE OH.



**Figura 3.1. Esquema básico de la química troposférica.** La combinación de una serie de emisiones superficiales, el intercambio con la estratosfera, y un conjunto de reacciones fotoquímicas y de oxidación, la mayoría de ellas catalizada por el radical OH, determinan la composición básica de la troposfera.

En la Figura 3.1 podemos observar cómo funciona a grandes rasgos la química de la troposfera. Una parte importante de ella no son más que reacciones iniciadas por la luz o fotoquímicas. Entre ellas se encuentra, como ya se ha visto, la fotodisociación del ozono que libera oxígeno atómico. Este a su vez se combina con la molécula de agua para producir radicales OH. Otra reacción fotoquímica muy importante en la troposfera es la fotodisociación del dióxido de nitrógeno, el cual origina ozono a través de la formación de oxígeno atómico. Reacciones importantes de oxidación, provocadas por el radical OH, son las que oxidan los hidrocarburos (RH) para producir CO y CO<sub>2</sub>, así como la formación de ácido nítrico y sulfúrico a partir de sus correspondientes óxidos.

En muchos sistemas químicos lo habitual es determinar concentraciones a través de equilibrios y constantes de equilibrio. Sin embargo, la atmósfera no es un sistema en equilibrio y su composición está determinada por la cinética de las reacciones que en ella tienen lugar. Por ello, dedicaremos el resto del tema a tratar los mecanismos de la cinética química y la fotoquímica con especial atención a la Química Atmosférica.

### 3.2. Fundamentos de cinética química.

En este apartado se tratarán los fundamentos de la cinética química de reacciones. Para ello definiremos algunos conceptos básicos tales como **velocidad de reacción**, **ley de velocidad** y **orden de reacción**.

#### 3.2.1 Velocidad de Reacción

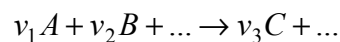
Se define la velocidad de reacción  $v$  como:

$$v = \frac{d\xi}{dt}$$

donde  $\xi$  es un parámetro de extensión de la reacción que se define como:

$$v = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

siendo  $n_i$  el número de moles del componente  $i$  y  $\nu_i$  su coeficiente estequiométrico. Entonces para una reacción como:

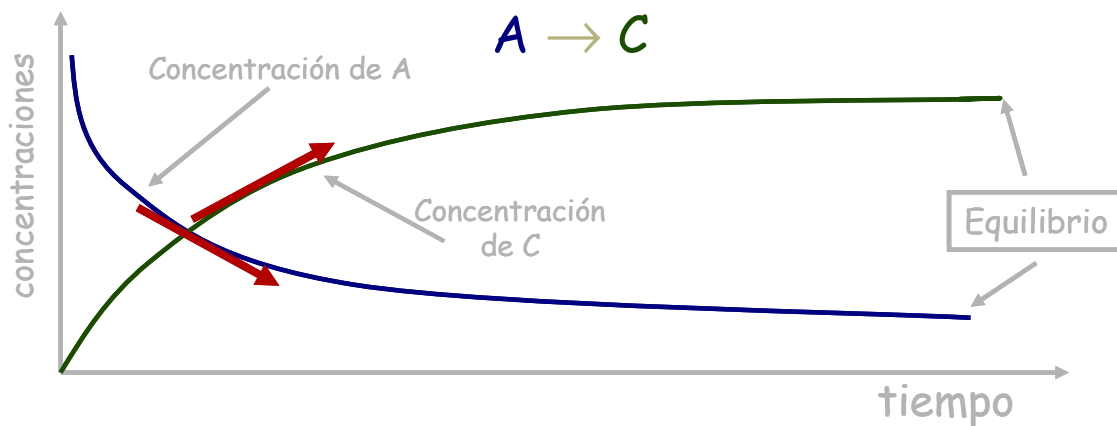


tendríamos:

$$v = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\nu_1} \cdot \frac{dn_1}{dt} = -\frac{1}{\nu_2} \cdot \frac{dn_2}{dt} = \dots$$

Como la concentración  $C=n/V$ , para reacciones a volumen constante se puede escribir una nueva velocidad análoga, pero con  $C$  en lugar de  $n$ :

$$v = -\frac{1}{\nu_1} \cdot \frac{dC_1}{dt} = -\frac{1}{\nu_2} \cdot \frac{dC_2}{dt} = \dots$$



**Figura 3.2. Cinética de una reacción química.** La concentración de reactivo desciende con el tiempo, la del producto aumento. La velocidad de la reacción es la derivada de la concentración del producto o la del reactivo cambiada de signo.

### 3.2.2 Ley de Velocidad y orden de reacción

Se sabe experimentalmente que la velocidad de la mayoría de las reacciones químicas se puede escribir en función de las concentraciones de los reactivos, en la siguiente forma:

$$v = -\frac{1}{\nu_1} \cdot \frac{dC_1}{dt} = kC_1^\alpha C_2^\beta \dots$$

donde  $k$  es la **constante de velocidad**, los exponentes se denominan órdenes parciales de la reacción y a su suma **orden total de reacción**. Tanto la constante de velocidad como los órdenes de reacción son magnitudes que se determinan experimentalmente y que han de darse como dato para obtener la velocidad de reacción en función de las concentraciones de los reactivos.

### 3.2.3 Reacciones elementales y mecanismos de reacción

Se denomina reacción elemental a aquella que transcurre en un solo paso. En este caso, los órdenes de reacción coinciden con los coeficientes estequiométricos. La inmensa mayoría de las reacciones elementales son reacciones unimoleculares, esto es, sólo interviene una molécula, como es el caso de la descomposición fotoquímica del

ozono; o bien bimoleculares, cuando intervienen dos moléculas, como es el caso de la formación de  $\text{NO}_2$  a partir de  $\text{NO}$  y ozono. La mayoría de las reacciones que se estudian en Contaminación Atmosférica son reacciones elementales, uni o bimoleculares.

### 3.2.4 Cinética de primer y segundo orden y tiempo de vida media

Cuando una reacción es de primer orden, como es el caso de una reacción unimolecular, la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de reactivo (orden de reacción 1). En ese caso es fácil obtener cómo varía la concentración con el tiempo integrando la ecuación de velocidad:

$$\frac{dC}{dt} = -kC(t) \rightarrow \int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = -\int_0^t k dt \rightarrow C(t) = C_0 \exp(-kt) \quad (3)$$

que muestra que la concentración decae exponencialmente con el tiempo. La constante de velocidad  $k$  se puede determinar representando  $\ln(C/C_0)$  frente a  $t$ , obteniendo una recta de pendiente  $-k$ . Si definimos el tiempo de vida media  $t_{1/2}$  como el tiempo necesario para que  $C(t)=C_0/2$ , se puede demostrar fácilmente que

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (4)$$

Para una reacción de segundo orden o bimolecular:

$$\frac{dC}{dt} = -kC^2(t) \rightarrow \int_{C_0}^C \frac{dC}{C^2} = -\int_0^t k dt \rightarrow \frac{1}{C(t)} = \frac{1}{C_0} + kt$$

y el tiempo de vida medio:

$$t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$$

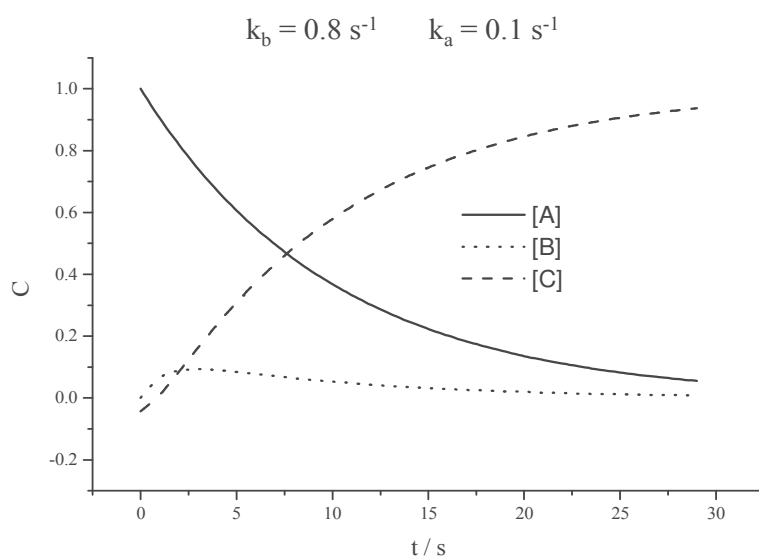
En este caso podemos representar  $1/C$  frente a  $t$  y extraer el valor de  $k$  con la pendiente de la recta.

Suele ser habitual considerar que las reacciones bimoleculares atmosféricas son de pseudoprimer orden, lo que conlleva a considerar la concentración de uno de los reactivos constante. De esta forma, la ecuación de velocidad es análoga a (3).

### 3.2.5 La aproximación de estado estacionario

En muchas ocasiones, el producto de una reacción es el reactivo de una segunda reacción y así sucesivamente, ocurriendo una reacción en varios pasos: son las denominadas reacciones consecutivas. En muy pocos casos es posible obtener una resolución analítica de las ecuaciones diferenciales simultáneas que supone este tipo de reacciones, por lo que normalmente se utiliza la integración numérica computacional para determinar los parámetros y tiempos de interés.

En este apartado veremos un sistema de reacción consecutiva simple con resolución analítica exacta: se trata de una reacción irreversible con dos pasos de primer orden. En realidad existe solución general para una reacción con n pasos que cumpla estos requisitos, pero no veremos el caso general.



**Figura 3.3. Ilustración de la aproximación de estado estacionario.** En una reacción consecutiva en tres pasos la concentración de reactivos inicial (A) siempre desciende con el tiempo y la de producto final (C) siempre se incrementa con el tiempo. Sin embargo la concentración de intermedio (B) primero sube pero luego se estabiliza para mantenerse constante: este es el llamado estado estacionario.

Consideremos pues la reacción:



Las ecuaciones diferenciales simultáneas resultan ser:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_a [A] \rightarrow [A] = [A]_0 \exp(-k_a t) \quad (6)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_a[A] - k_b[B] = k_a[A]_0 \exp(-k_a t) - k_b[B] \quad (7)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_b[B] \quad (8)$$

En la figura 3.3 podemos observar cómo evolucionan las concentraciones de las tres especies con el tiempo resultado de resolver este sistema de ecuaciones diferenciales. La forma en la que evoluciona B, el llamado intermedio de reacción, sugiere que podemos utilizar la llamada **aproximación de estado estacionario**, que nos evita el tener que resolver el problema matemático en toda su extensión.

La aplicación de la aproximación del estado estacionario implica que la especie intermedia B se encuentra en estado estacionario, es decir  $d[B]/dt=0$ :

$$\frac{d[B]}{dt} = k_a[A] - k_b[B] = 0 \rightarrow [B] = [A] \frac{k_a}{k_b} \quad (12)$$

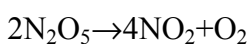
Introduciendo (12) en (8) y viendo que  $[A]=[A]_0 \exp(-k_a t)$ :

$$\frac{d[C]}{dt} = k_b[B] = k_a[A]_0 \exp(-k_a t) \quad (13)$$

De donde se colige inmediatamente por integración que:

$$[C] = [A]_0 \{1 - \exp(-k_a t)\} \quad (14)$$

Ejemplo de la aplicación de la hipótesis del estado estacionario es la descomposición del pentóxido de nitrógeno  $N_2O_5$ :



Esta ecuación resulta de sumar una serie de pasos intermedios:





Aplicando el estado estacionario a los reactivos intermedios NO y NO<sub>3</sub>:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_b[\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3] - k_c[\text{NO}] \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] = 0$$

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = k_a[\text{N}_2\text{O}_5] - k_a'[\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3] - k_b[\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3] = 0$$

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = -k_a[\text{N}_2\text{O}_5] + k_a'[\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3] - k_c[\text{NO}] \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$$

Mediante un poco de álgebra, con las tres ecuaciones de velocidad obtenemos una ecuación de velocidad de primer orden de la forma:

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = -\frac{2k_a k_b [\text{N}_2\text{O}_5]}{k_a' + k_b}$$

### 3.2.6 Dependencia con la temperatura de la velocidad de una reacción: Ecuación de Arrhenius

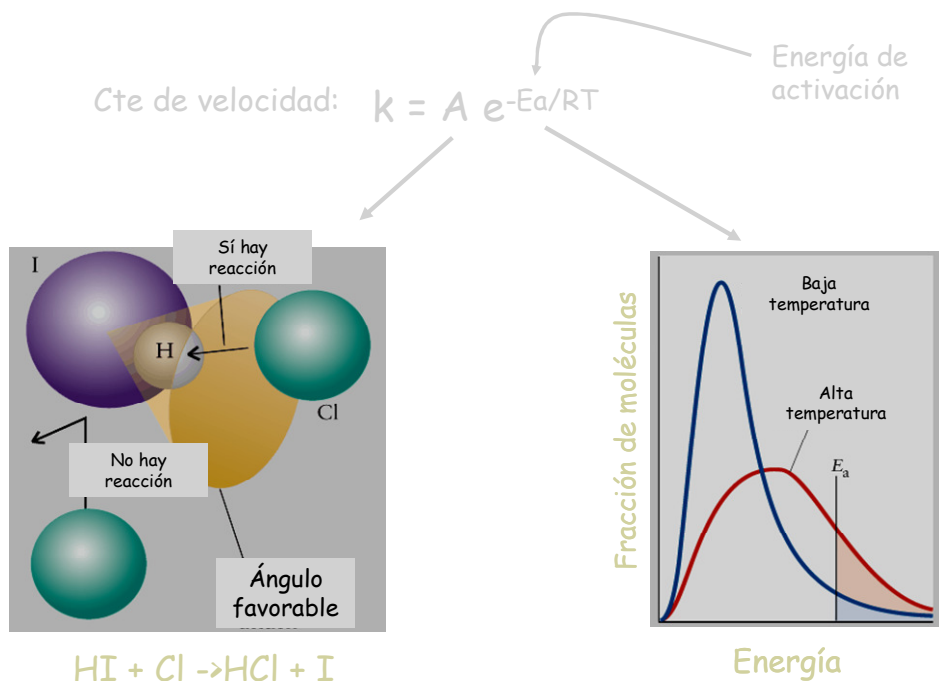
En 1889, Arrhenius teniendo en cuenta la ley de acción de masas y la ecuación de Van't Hoff que da la variación de la constante de equilibrio con la temperatura, propuso que una ecuación similar debería gobernar la variación de la constante de velocidad con la temperatura:

$$\frac{d \ln k}{dt} = -\frac{E_a}{RT^2}$$

donde  $E_a$  es la denominada energía de activación. Esta ecuación se puede integrar fácilmente suponiendo que ésta no varía con la temperatura:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (15)$$

El factor A, factor de frecuencia o factor preexponencial está relacionado con la constante de integración de la ecuación diferencial y, según las teorías estadísticas de colisión y de esferas duras, está relacionado con la eficiencia de la reacción en función de la orientación molecular (factor estérico) y con el diámetro de colisión efectivo.

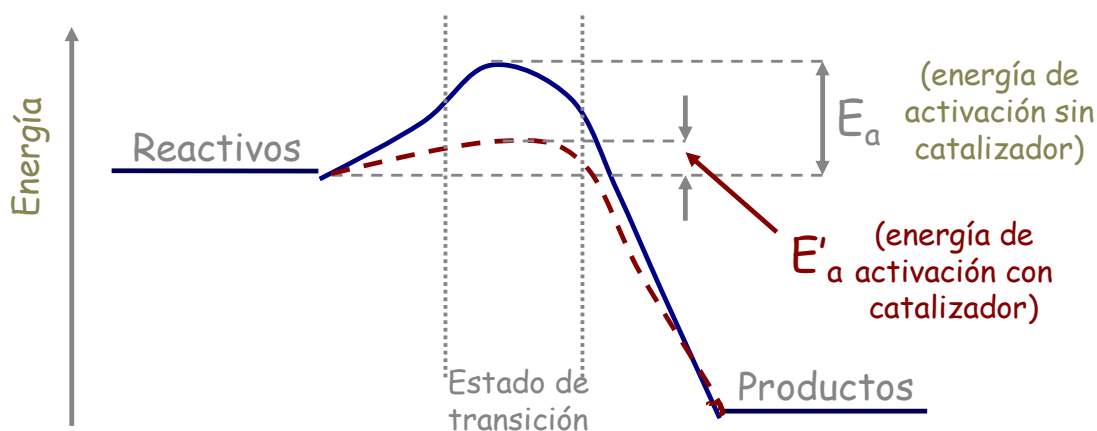


**Figura 3.4. Origen de la ecuación de Arrhenius.** La ecuación de Arrhenius tiene en cuenta la eficacia de las colisiones que tienen lugar entre las partículas a través del factor A, y la fracción de moléculas que superan la energía de activación mínima para que se inicie la reacción.

El concepto de energía de activación es de vital importancia en la Teoría del Estado de Transición. En esta teoría se supone que una reacción elemental se lleva a cabo a través de un complejo activado, es decir, una especie química muy reactiva situada en el máximo de la superficie de potencial. La altura de la superficie de potencial es una medida de directa de la energía de activación.

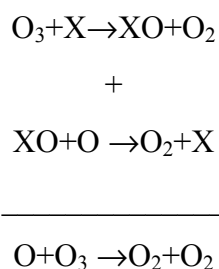
En el contexto de la Teoría del Estado de transición es fácil de entender el efecto de un **catalizador** en la velocidad de una reacción. Existen catalizadores positivos y

negativos (o inhibidores). Los catalizadores positivos son sustancias que idealmente no se agotan en la reacción, pero que aceleran el proceso al disminuir la energía de activación.



**Figura 3.5. Concepto de Energía de Activación y efecto de un catalizador positivo.** Una reacción química transcurre a través de cierto camino (el camino de reacción) el cual implica superar una barrera energética (la energía de activación). Una sustancia que actúe como catalizador positivo modifica el camino de reacción (el mecanismo) de tal forma que la energía de activación es más pequeña y la reacción, en virtud de la ecuación de Arrhenius, es más rápida.

Un ejemplo de catálisis atmosférica es la llevada a cabo por multitud de sustancias X (NO, radicales Cl...) en los procesos de descomposición del ozono.



Como se puede observar, el catalizador no se ha consumido en la reacción global.

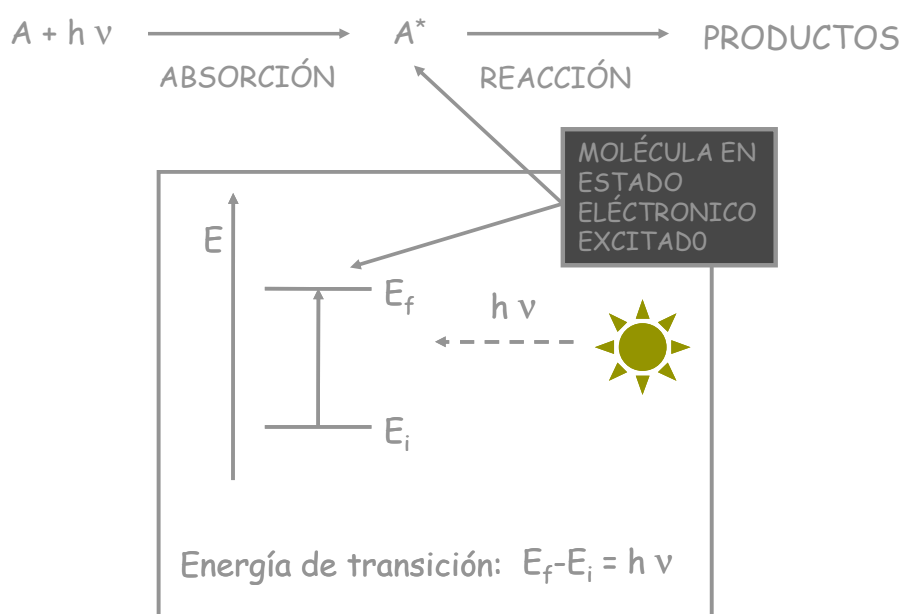
### 3.3. Fundamentos de fotoquímica.

La fotoquímica es la ciencia que estudia las reacciones y procesos fotoquímicos. Estos son los que tienen lugar o son iniciados por la luz, ya sea visible, ultravioleta o infrarrojo.

El inicio de una reacción fotoquímica es la absorción de un fotón de radiación por parte de una molécula. La energía de un fotón viene dada por la ecuación de Planck

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

donde  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$ , es la frecuencia de la radiación (medida en  $s^{-1}$ ) y  $\lambda$  es la longitud de onda (medida normalmente en  $nm = 10^{-9} m$ )



**Figura 3.5. Esquema de una reacción fotoquímica.** Una reacción fotoquímica se inicia con la absorción de un fotón de radiación. La energía del fotón tiene que coincidir con la diferencia de energía entre dos niveles *electrónicos* de la molécula.

De acuerdo con los postulados básicos de la Mecánica Cuántica (ver Figura 3.5), la energía del fotón absorbido debe coincidir con la diferencia de energía entre dos estados electrónicos de la molécula que sufre la reacción fotoquímica. El diagrama de niveles de energía es característico de cada sustancia y es el que determina su espectro de absorción.

Un concepto muy importante en fotoquímica es el de **rendimiento cuántico**. Definimos el rendimiento cuántico como:

$$\Phi = \frac{\text{número de moléculas que reaccionan}}{\text{número de fotones absorbidos}}$$

El rendimiento cuántico no es más que la probabilidad de que se de una determinada reacción o proceso fotoquímico. Es inherente a su definición que, si sumamos entre todas las reacciones posibles, tendríamos que  $\sum_i \Phi_i = 1$ .

Uno de los ejemplos más sobresalientes de reacción fotoquímica que tiene lugar en la troposfera es la fotodisociación del dióxido de nitrógeno. Cuando se ilumina esta sustancia con longitudes de onda por debajo de los 395 nm, los fotones absorbidos tiene suficiente energía para disociar la molécula, rompiendo el enlace N-O:



En procesos fotoquímicos disociativos de primer orden, la velocidad de fotodescomposición viene expresada en función del rendimiento cuántico de la reacción y de la intensidad absorbida, en fotones/cm<sup>3</sup>/s. de esta forma, la velocidad de descomposición de un compuesto A (como el NO<sub>2</sub> que vimos en el ejemplo anterior) sería:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \Phi I_a \quad (17)$$

Si suponemos que se cumple la ley de Lambert-Beer:

$$\ln \frac{I_f}{I_0} = -\sigma NL \rightarrow I_a = I_0 - I_f = I_0 (1 - \exp(-\sigma NL)) \quad (18)$$

Donde  $\sigma$  es la **sección eficaz** de la molécula (se podría definir de la forma intuitiva como la superficie específica o activa) en  $\text{cm}^2/\text{molécula}$  si  $N$  viene dada en  $\text{moléculas}/\text{cm}^3$ . Si la absorción es débil, se puede usar  $e^x = \sum \frac{1}{n!} x^n$  y reteniendo sólo a primer orden la ecuación (18) quedaría:

$$1 - \exp(-\sigma NL) \approx \sigma NL$$

De forma que rescribimos (17) como:

$$v = \Phi I_o \sigma N = jN \quad (19)$$

Para radiación monocromática se tendría:

$$j_\lambda = \Phi_\lambda (I_o)_\lambda \sigma_\lambda$$

Pero para la radiación atmosférica  $I_o$  se debe sustituir por el flujo solar actínico  $q(\lambda, z, \chi)$  (ver Figura 3.6) que es el número de fotones por unidad de tiempo, superficie y longitud de onda (en  $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{nm}^{-1}$ ), que depende como vemos de la altura y la latitud (ángulo zenital) además de la longitud de onda. Cuanto menor sea el ángulo zenital, menor energía llegará a la atmósfera y cuanto más alto esté el punto considerado, mayor será  $q$  (menos absorción ha sufrido la energía procedente del Sol por parte del vapor de agua y del  $\text{O}_2$  fundamentalmente).

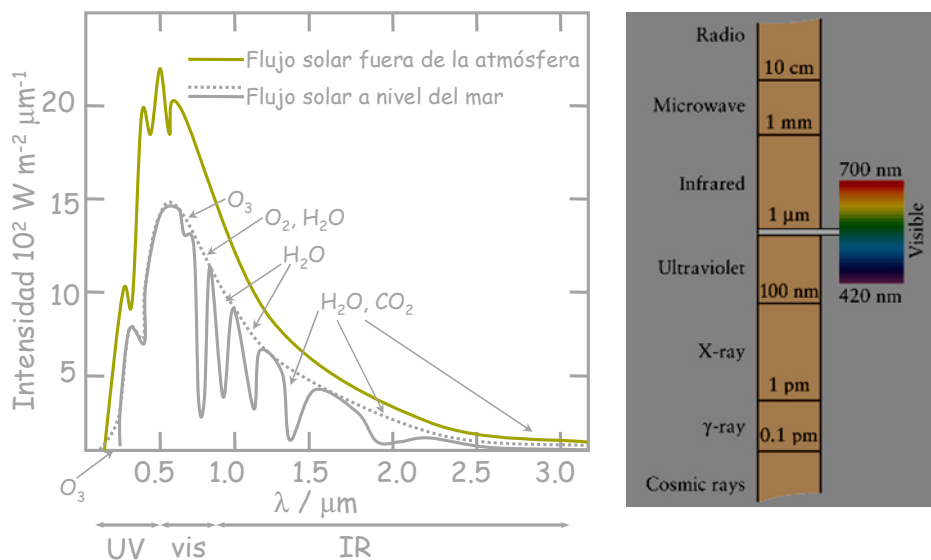
De esta forma, para una reacción fotoquímica, la constante de velocidad habría que determinarla para un rango de longitudes de onda para una altura y una latitud de forma integral:

$$j(z, \chi) = \int j(\lambda) d\lambda \quad (20)$$

Aunque en la práctica esta integral no es muy usada por su dificultad y se emplean términos sumatorios para evaluar los promedios:

$$j(z, \chi) = \sum_i \Phi(\lambda_i) q(\lambda_i, z, \chi) \sigma_i(\lambda_i) \quad (21)$$

Las secciones eficaces y rendimientos cuánticos de la mayoría de los compuesto importantes suelen encontrarse tabulados, así como muchos valores de  $j(z, \chi)$ .



**Figura 3.6. Flujo solar actínico y espectro electromagnético.** La velocidad de una reacción fotoquímica depende del flujo solar, que depende de la altitud, la longitud de onda (esto es, su posición en el espectro electromagnético) y el ángulo zenital.

## RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS

**3.1** Se estima que el tiempo de vida media de permanencia del CO en aire es de dos meses. Conforme a este dato, a qué velocidad desaparece una determinada cantidad de CO emitida a la atmósfera como consecuencia de las reacciones que sufre esta molécula. Suponer que la concentración inicial de CO es  $45000 \mu\text{g}/\text{m}^3$

La principal reacción del CO en la atmósfera es la reducción por parte del radical OH para dar  $\text{CO}_2$  y agua. El cálculo de la velocidad es trivial si consideramos que el CO sigue una cinética de pseudoprimer orden, considerando constante la concentración de OH.

$$v = -\frac{d[\text{CO}]}{dt} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} [\text{CO}] = 1.34 \cdot 10^{-7} [\text{CO}] \mu\text{g}/\text{m}^3$$

Si la concentración de CO fuera  $45000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $v$  valdría:

$$v = 6.017 \cdot 10^{-3} \mu\text{g m}^{-3} \text{ s}^{-1} = 21.66 \mu\text{g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$$

**3.2** Una muestra de 4-heptanona fue irradiada con luz de 313 nm y potencia 50 W durante 100 segundos y se produjeron a partir de ella y en ese tiempo  $2.8 \times 10^{-3}$  moles de etileno. Suponiendo que toda la luz fue absorbida por la 4-heptanona, ¿cuál es el rendimiento cuántico de la formación de etileno?

Para determinar el rendimiento cuántico  $\Phi$  hay que determinar las moléculas de 4-heptanona disociadas y los fotones absorbidos por ésta. Para calcular los moles de fotones absorbidos tenemos en cuenta que la potencia irradiada debe ser la energía suministrada por unidad de tiempo. Teniendo en cuenta la relación de Planck  $\epsilon = h\nu$  se tendría:

$$P = N \frac{h\nu}{t} = N \frac{hc}{\lambda t} \rightarrow N = \frac{P\lambda t}{hc} = 7.9 \cdot 10^{21} \text{ fotones absorbidos}$$

El cálculo de las moléculas disociadas es muy sencillo, suponiendo que se disocia para dar lugar únicamente a una molécula de etileno. Por tanto, si se forman  $2.8 \cdot 10^{-3}$  moles de etileno, esto corresponderá con la disociación de  $N_A$  veces  $2.8 \cdot 10^{-3}$  moléculas de 4-heptanona, que son  $1.704 \cdot 10^{21}$  moléculas/fotón. El rendimiento cuántico será entonces:



$$\Phi = \frac{1.704 \cdot 10^{21}}{7.9 \cdot 10^{21}} = 0.21$$