



Universidade de São Paulo
Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas
Departamento de Ciências Atmosféricas
DCA/IAG/USP

AGM5823 – Tópicos em química atmosférica

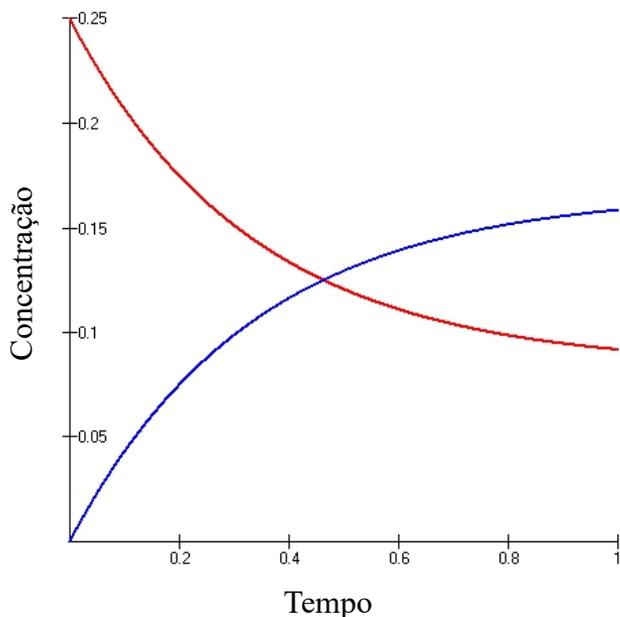
Profa. Responsável: Adalgiza Fornaro

Cinética Química de Reações Atmosféricas

AGM5823 – agosto de 2023

Cinética química estuda

- velocidade das reações,
- fatores que alteram essas velocidades e
- desenvolvimento de mecanismos de reações entre os reagentes para se chegar nos produtos.



A linha azul descreve a formação do produto.

A linha vermelha descreve a diminuição de concentração do reagente (A) com constante de velocidade de 1 min^{-1}

$$\text{velocidade de reação} = \frac{d[A]}{dt} = k_f [A]$$

Velocidade \propto concentração dos reagentes

Constante de proporcionalidade ou constante de velocidade de reação,
 k_f

- Principais tipos de reações atmosféricas
- Reações Térmicas
 - Reações biomoleculares
 - Reações de três corpos
- Reações de fotólise
 - Fluxo actínico
 - Cálculo da taxa de fotólise
 - Espécies atmosféricas importantes que sofrem fotólise
- Reações assistidas por radicais
 - Definição de espécies radicais
 - Destino dos radicais livres: iniciação radical, propagação e terminação
- Famílias Químicas

Principais tipos de reações atmosféricas

i) **reações térmicas** nas quais a colisão de moléculas ou o intervalo das vibrações das moléculas causam uma reação. Estas reações são:

- a) reações de decomposição: uma espécie se transforma em duas espécies
- b) reações de combinação: duas espécies tornam-se uma espécie
- c) reações desproporcionais: duas espécies tornam-se duas espécies diferentes

ii) **reações fotoquímicas** nas quais a absorção de um fóton proporciona energia para reação.

Vários processos podem ocorrer após absorção do fóton.

- a) reação de desativação colisional: molécula excitada colide com outra e fica de-energizada.
- b) reação de fotodissociação; espécie “vibra separada”.
- c) reações de rearranjo intramolecular: a espécie muda de estrutura.
- d) reações de fotoisomerização: as espécies mudam de um isômero para outro, por exemplo, trans para cis.
- e) reação direta: as espécies excitadas reagem diretamente com outra molécula.

Velocidade de reação

$$\textit{velocidade de reação} = \frac{d[A]}{dt} = k_f [A]$$

Constante de velocidade de
reação, k_f

ou constante de fotólise (j) para
reações de interação com radiação

Lei de velocidade de reação

Para reações da forma mais geral



onde os coeficientes estequiométricos a, b, c e d não são todos unitários, a taxa em termos de desaparecimento de A pode não ser igual à taxa em termos de desaparecimento de B ou do aparecimento de C ou D. Para considerar tais diferenças em estequiometria, a taxa (ou velocidade) da reação (1) é definida por convenção como:

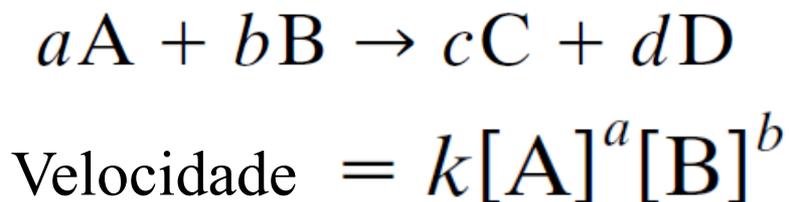
$$\text{velocidade} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Em sistemas de interesse atmosférico, a lei da velocidade ou expressão da velocidade para uma reação, seja elementar ou global, é a equação que expressa a dependência da velocidade nas concentrações dos reagentes. Em algumas reações (principalmente aquelas em solução), produtos também podem aparecer na lei de velocidade. Para a reação geral global (1), a lei da velocidade tem a forma:

$$\text{Velocidade} = k[A]^m [B]^n [C]^p [D]^q$$

onde, dependendo do mecanismo da reação, m, n, p e q podem ser zero, números inteiros ou frações.

A importância de distinguir entre reações elementares e globais surge na formulação de leis de velocidade. Apenas para reações elementares, a lei da velocidade pode ser escrita diretamente a partir da equação estequiométrica. Assim, para a reação elementar geral em fase gasosa:

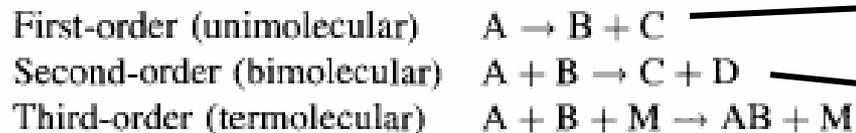


onde $(a + b) \leq 3$ por definição de uma reação elementar.

A constante de velocidade, k , é simplesmente a constante de proporcionalidade na expressão que relaciona a velocidade de uma reação às concentrações de reagentes e/ou produtos, cada um expresso com o expoente apropriado. A ordem de uma reação é definida como a soma dos expoentes na lei de velocidade.

Ordem de reações

Três tipos de ordem de reações químicas



Velocidade:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_2[A][B]$$

A ordem de uma reação é definida como a soma dos expoentes na lei de velocidade. A ordem em relação a cada espécie que aparece na lei da velocidade é o expoente da concentração dessa espécie

Na atmosfera, de longe a classe mais importante de reações de primeira ordem são as reações de fotodissociação nas quais a absorção de um fóton de luz ($h\nu$) pela molécula induz mudanças químicas.

Nas reações em fase gasosa, as concentrações são geralmente expressas em moléculas cm^{-3} e o tempo em segundos. Assim, as **unidades de k (constantes de velocidade)** são:

primeira ordem, s^{-1} ;

segunda ordem, $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$;

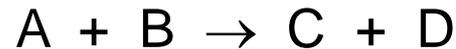
terceira ordem, $\text{cm}^6 \text{molécula}^{-2} \text{s}^{-1}$.

Uma constante de velocidade é uma medida quantitativa da rapidez com que as reações ocorrem e, portanto, é um indicador de quanto tempo um determinado conjunto de reagentes sobreviverá na atmosfera sob um determinado conjunto de concentrações de reagentes. No entanto, a constante de velocidade por si só não é um parâmetro que por si só esteja prontamente relacionado com o período médio de tempo que uma espécie sobreviverá na atmosfera antes de reagir. Parâmetros mais intuitivamente significativos são a *meia-vida* ($t_{1/2}$) ou o tempo de *vida natural* (τ), este último geralmente referido simplesmente como “tempo de vida”, de um composto no que diz respeito à reação com uma espécie lábil, como os radicais OH ou NO₃.

Relações entre a constante de velocidade, meias-vidas e tempos de vida para reações de primeira, segunda e terceira ordem.

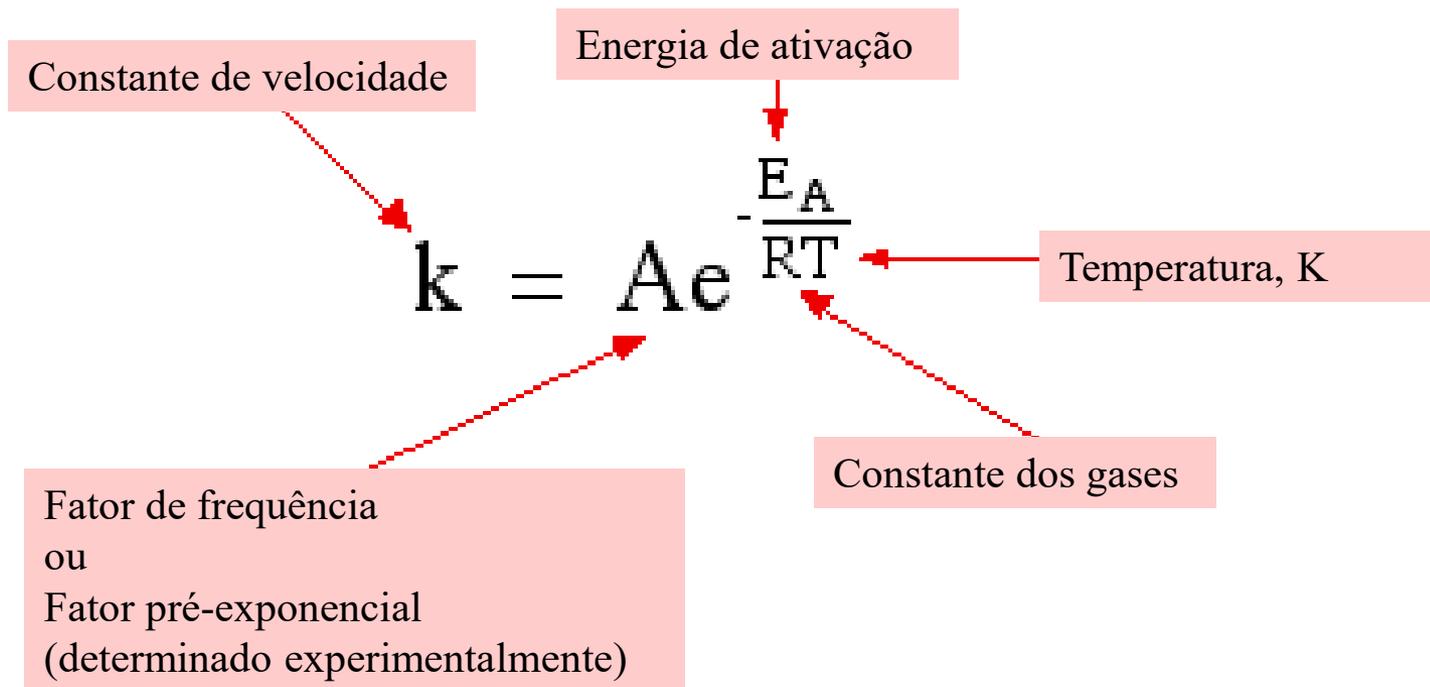
Reaction order	Reaction	Half-life of A	Lifetime of A
First	(1) $A \xrightarrow{k_1} \text{Products}$	$t_{1/2}^A = 0.693/k_1$	$\tau^A = 1/k_1$
Second	(2) $A + B \xrightarrow{k_2} \text{Products}$	$t_{1/2}^A = 0.693/k_2[B]$	$\tau^A = 1/k_2[B]$
Third	(3) $A + B + C \xrightarrow{k_3} \text{Products}$	$t_{1/2}^A = 0.693/k_3[B][C]$	$\tau^A = 1/k_3[B][C]$

Velocidades de reações térmicas: reações bimoleculares



Expressão da velocidade de reação: $-\frac{d}{dt}[A] = -\frac{d}{dt}[B] = k[A][B]$

Constante da velocidade de reação para gases: Equação de Arrhenius



Fator A

- A está relacionado à seção transversal molecular \times velocidade média de colisão relativa \times fator estérico.
 - O valor máximo possível da constante de velocidade de uma reação bimolecular é alcançado se toda colisão molecular entre A e B resultar em reação. Isso é chamado de taxa de colisão cinética gasosa, que teria um valor máximo de $\pi d^2 v$ que é $2,5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ seg}^{-1}$.
 - que é a taxa de colisão gás-cinética.
 - O valor correspondente da constante de velocidade de segunda ordem, k , em 298 K para moléculas de interesse na química atmosférica está na faixa de $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
 - A maioria das reações tem constantes de velocidade menores que isso.
- (1) A energia de ativação, E_a , deve ser superada para que a reação prossiga.
 - (2) Moléculas que são geometricamente complexas podem ter que estar alinhadas adequadamente no ponto de colisão para que a reação ocorra e o alinhamento perfeito não é alcançado em todas as colisões.

Exemplos

$$k = A \cdot e^{-\left(\frac{E}{RT}\right)}$$

- *Oxidação do metano:* $\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

$$A = 2,8 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecules s}^{-1}$$

$$k = 2.0 \times 10^{-12} \exp(-1575/T)$$

constante de velocidade @298K: $k = 6,33 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecules s}^{-1}$

constante de velocidade @230K: $k = 1,12 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecules s}^{-1}$

- *Consumo de ozônio:* $\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_2$

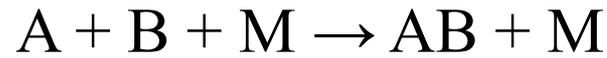
$$A = 2,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecules s}^{-1}$$

$$k = 2.0 \times 10^{-12} \exp(-1400/T)$$

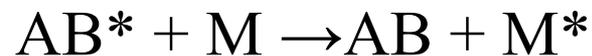
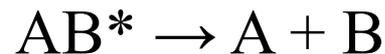
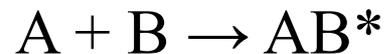
constante de velocidade @298K: $k = 1,8 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecules s}^{-1}$

constante de velocidade @230K: $k = 4,5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecules s}^{-1}$

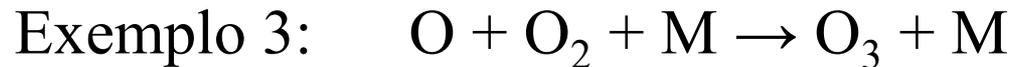
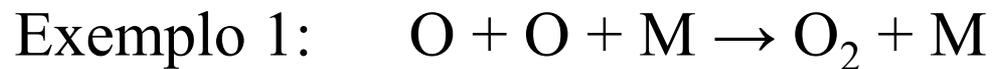
Reações de três corpos



- Na verdade, a reação de três corpos não ocorre como resultado da colisão simultânea de todas as três moléculas A, B e M. A probabilidade de tal evento acontecer é praticamente zero.
- O que realmente ocorre é que as moléculas A e B colidem para produzir um intermediário energético AB^* .
- Para que AB^* prossiga para o produto AB, seu excesso de energia deve ser removido através da colisão com outra molécula denotada por M, para a qual o excesso de energia é transferido.
- O terceiro corpo M é qualquer molécula inerte que pode remover o excesso de energia de AB^* e eventualmente dissipá-lo na forma de calor (N_2 , O_2 na atmosfera).



Reações de três corpos: exemplos



Aproximação de estado pseudo-estacionário (PSSA)

- Quando um intermediário (por exemplo, AB^*) tem um tempo de vida muito curto e reage assim que é produzido, a taxa de geração de AB^* é igual à taxa de desaparecimento.
- O PSSA é uma forma fundamental de lidar com esses intermediários reativos ao derivar a taxa global de um mecanismo de reação química.

$$\text{Velocidade de produção de } AB^* = \text{velocidade de consumo de } AB^*$$
$$R_3 = R_4 + R_5$$

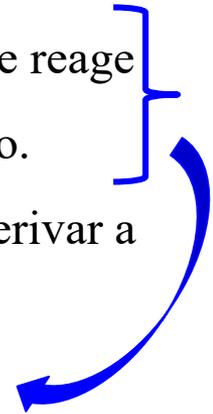
$$k_3[A][B] = k_4[AB^*] + k_5[AB^*][M]$$

$$[AB^*] = \frac{k_3[A][B]}{k_4 + k_5[M]}$$



$$\frac{d[AB]}{dt} = k_5[AB^*][M]$$

$$\frac{d[AB]}{dt} = \frac{k_3 k_5 [A][B][M]}{k_4 + k_5 [M]}$$



Velocidade de formação de produto de reações de três corpos: limite de alta pressão e baixa pressão

$$\frac{d[AB]}{dt} = \frac{k_3 k_5 [A][B][M]}{k_4 + k_5 [M]}$$

A velocidade de formação de AB depende da concentração de M, isto é, dependente da pressão.

(1) Caso limite de baixa pressão: $R \propto [M]$

$$k_5 [M] \ll k_4, \rightarrow \frac{d[AB]}{dt} = \frac{k_3 k_5}{k_4} [A][B][M]$$

$k_o = k_3 k_5 / k_4$ é referido como a constante de velocidade limite de baixa pressão.
Reação de terceira ordem

(2) Caso limite de alta pressão: R independente de [M].

$$[M] \text{ é suficientemente grande. } \rightarrow k_5 [M] \gg k_4, \rightarrow \frac{d[AB]}{dt} = k_3 [A][B]$$

k_3 é referido como a constante de velocidade limite de alta pressão k_∞ .
Reação de segunda ordem.

Velocidade de formação de produto de reações de três corpos: Forma geral

$$\frac{d[AB]}{dt} = \frac{k_o[A][B][M]}{1 + \frac{k_o}{k_\infty}[M]}$$

- (1) Em baixa pressão, a reação é uma reação de terceira ordem, enquanto em alta pressão é uma reação de segunda ordem.
- (2) A pressão na qual a reação muda da 3ª para a 2ª ordem torna-se baixa com o aumento da complexidade da molécula do produto AB.



é uma reação de 3ª ordem até 10^4 atm



é uma reação de 2ª ordem em condições troposféricas.

Reações de fotólise

A luz solar impulsiona a química da atmosfera. As reações que envolvem a quebra de uma ligação química por um fóton incidente são chamadas de reações de fotólise.

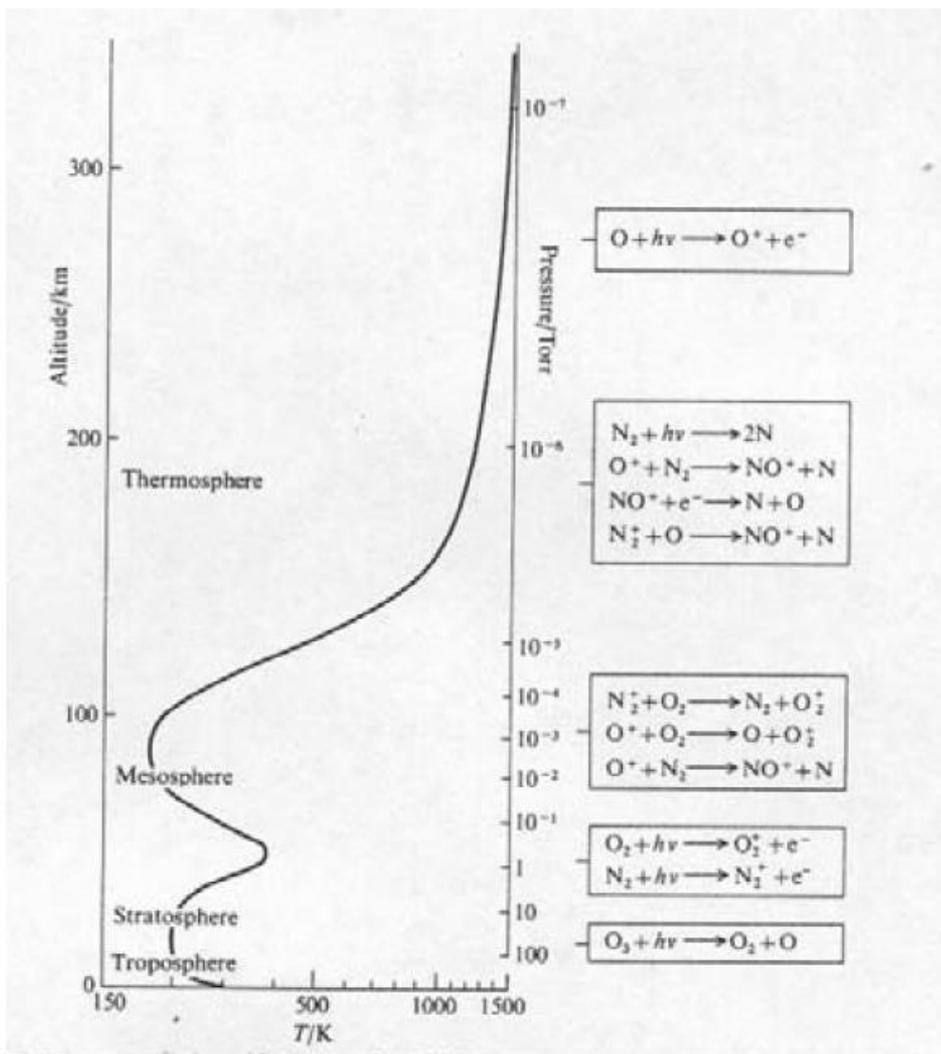
Comparação das energias dos fótons com as energias das ligações químicas.

Name	Typical wavelength (nm)	Typical range of energies (kJ/mol)
Visible		
Red	700	170
Orange	620	190
Yellow	580	210
Green	530	230
Blue	470	250
Violet	420	280
Near ultraviolet	400-200	300-600
Vacuum ultraviolet	200-50	600-2400

O-O₂ bond in O₃: 105 kJ/mol

O-NO bond in NO₂: 300 kJ/mol

Reações de fotólise que ocorrem em várias altitudes na atmosfera.



O que acontece depois que uma espécie química absorve luz?

A etapa principal de uma reação de fotólise é:



X^* : um estado eletronicamente excitado da molécula X.

X^* posteriormente sofre processos físicos ou químicos.

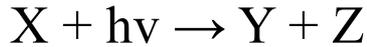
Processos físicos:



Processos químicos:



A forma geral das reações de fotólise:



A velocidade (taxa) de $-\frac{d}{dt}[X] = \frac{d}{dt}[Y] = \frac{d}{dt}[Z] = k[X]$

k (j): constante de velocidade de fotólise, unidade: s^{-1} .

Determinação de k :

$$k = q_x \sigma_x I$$

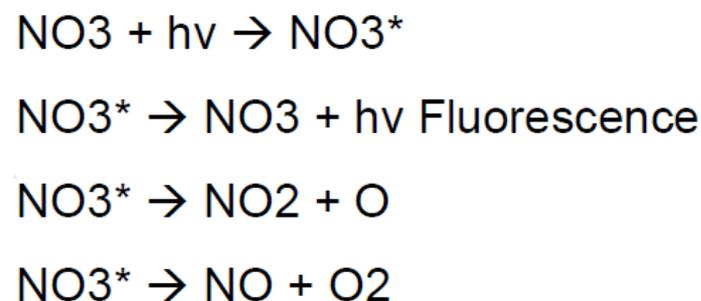
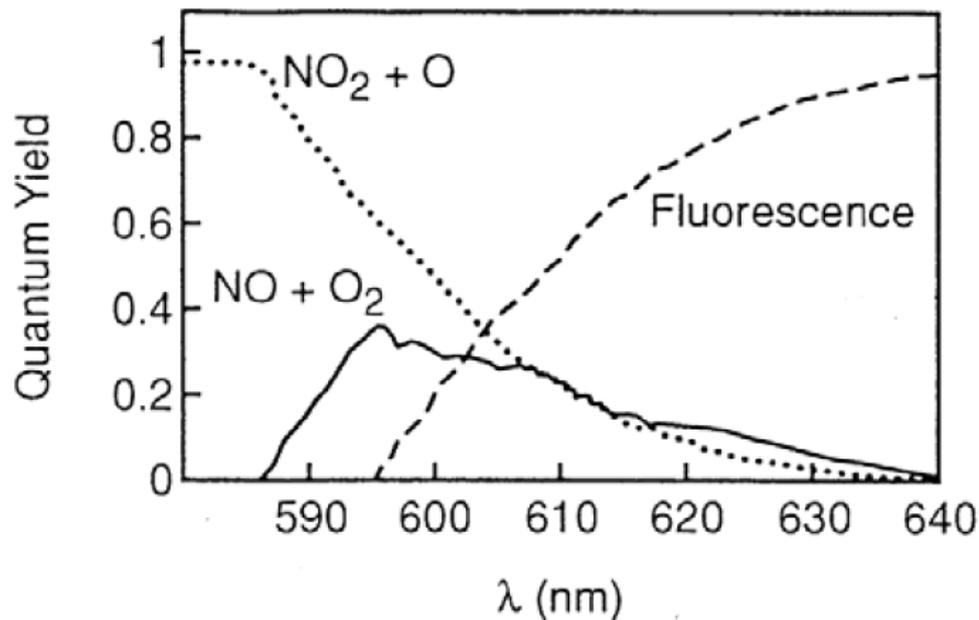
q_x : rendimento quântico (moléculas fóton⁻¹), variando de 0 a 1.

(ou seja, a probabilidade de que a absorção de um fóton faça com que a fotólise de X produza Y e Z)

σ_x : seção transversal de absorção em unidades de cm^2 molécula⁻¹.

I : fluxo actínico – é o número de fotos que cruzam uma unidade de área horizontal por unidade de tempo em qualquer direção (unidade: fótons $cm^{-2} s^{-1}$).

Exemplo: rendimento quântico (q_x , moléculas fóton⁻¹), variando de 0 a 1.

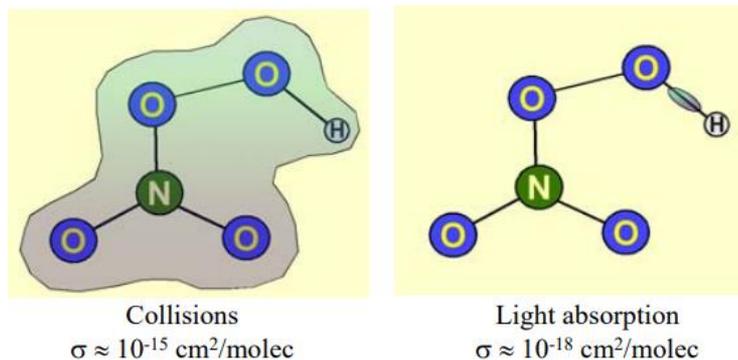


Rendimentos quânticos para fotólise de NO_3 : linha pontilhada, $\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}$; linha sólida, $\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$; linha tracejada, rendimento quântico de fluorescência (adaptado de Johnston et al., 1996).

Interpretação física de σ

σ , seção transversal de absorção ($\text{cm}^2/\text{molécula}$)

- **Área efetiva** da molécula que o fóton precisa atravessar para ser absorvido.
- Quanto maior a seção transversal de absorção, mais fácil é foto excitar a molécula.
- Por exemplo: ácido pernítico, HNO_3

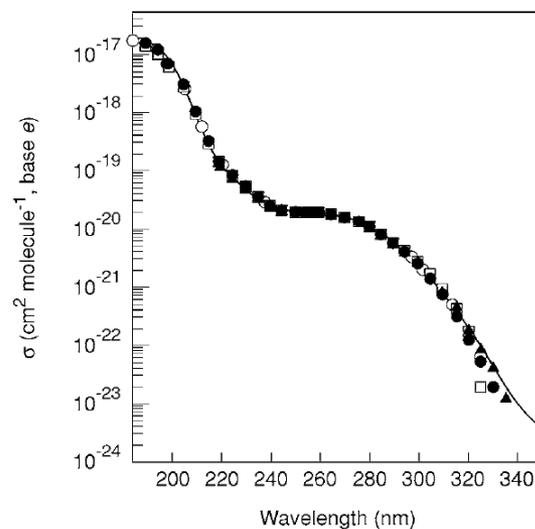
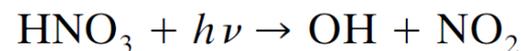


As seções transversais de absorção são determinadas em várias concentrações de fase gasosa em 1 atm de ar ultrapuro usando um espectrofotômetro UV-visível convencional.

Um método alternativo, experimentalmente mais conveniente, é medir o espectro de absorção do composto dissolvido num solvente orgânico inerte.

(Finlayson-Pitts & Pitts, cap. 3 e 4)

ácido nítrico, HNO_3



Espectro de absorção (linha sólida) de HNO_3 a 298 K. Os símbolos representam dados relatados em estudos anteriores de outros laboratórios.

Velocidade de fotodissociação

$$\frac{dn_A}{dt} = -n_A \int_{\lambda} \underbrace{\phi(\lambda)}_{\text{Rendimento quântico}} \underbrace{\sigma(\lambda)}_{\text{Rendimento quântico}} \underbrace{\left(\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} L(\lambda, \theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \right)}_{j_A} \underbrace{d\lambda}_{dw} \quad \text{F}(\lambda) = \text{fluxo actínico}$$

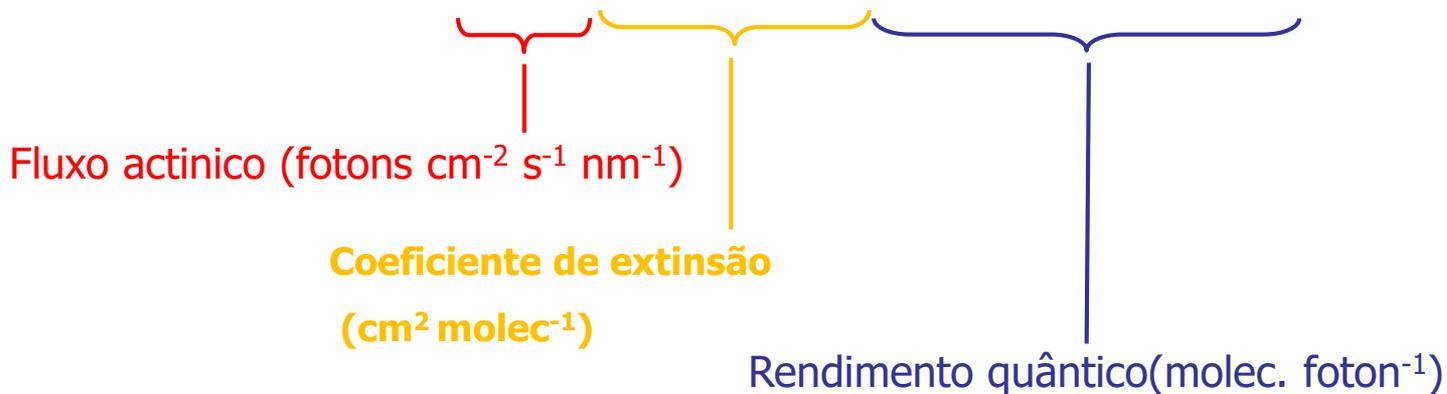
Valores típicos de j para latitudes médias, ao meio dia variam a partir de $\sim 1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para $j_{\text{O(1D)}}$ até $\sim 0,2 \text{ s}^{-1}$ para j_{NO_3} .
 O fluxo actínico nestas condições é $\sim 2 \times 10^{14} \text{ fotons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ em 315-320 nm, e $7 \times 10^{14} \text{ fotons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ em 360-365 nm.

“j-Valores”: Definição



$$-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = j_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2]$$

$$j_{\text{NO}_2} = \int_0^{\infty} I(\lambda) \sigma_{\text{NO}_2}(\lambda, T) \phi_{\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}}(\lambda, T) d\lambda$$

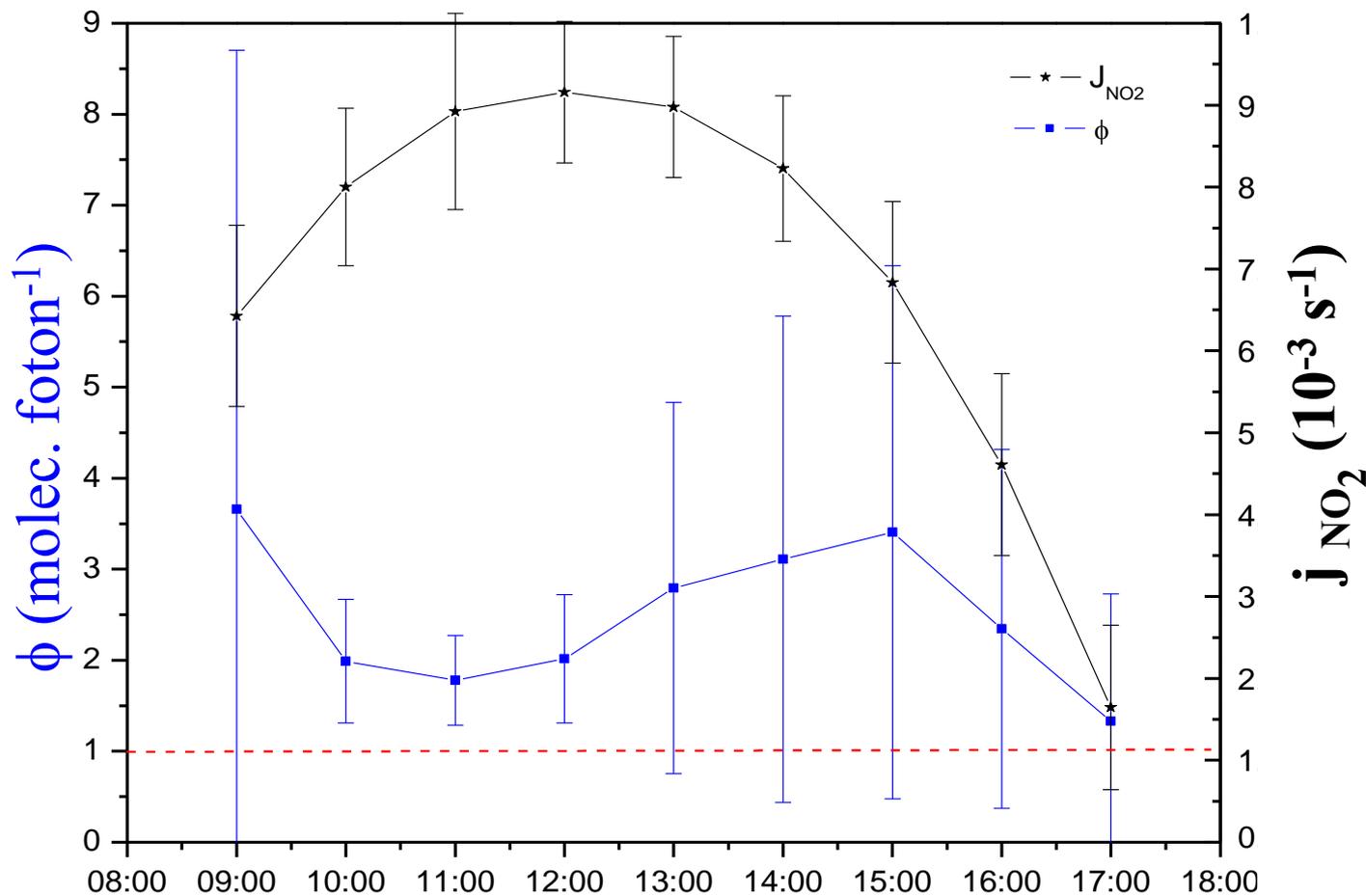


$F(\lambda)$ = fluxo actínico

Descreve a intensidade de luz disponível para absorção molecular (reação química).

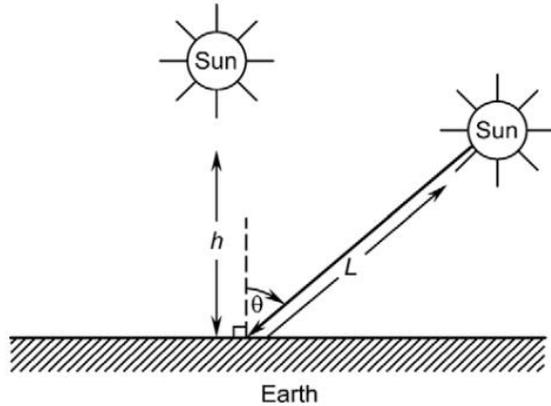
Depende:

- ❖ Localização geográfica;
- ❖ Tempo (horário do dia);
- ❖ Estação do ano (inverno ou verão, ou...);
- ❖ Ausência de nuvens;
- ❖ Quantidade total de O_3 ou partículas que absorvem ou espalham a radiação que atravessa a atmosfera.



Valores médios da constante de fotólise (J_{NO_2}) e do coeficiente do estado foto-estacionário (ϕ) para os 61 dias analisados e respectivos desvio padrão para a estação do Parque Ibirapuera.

Fluxo actínico

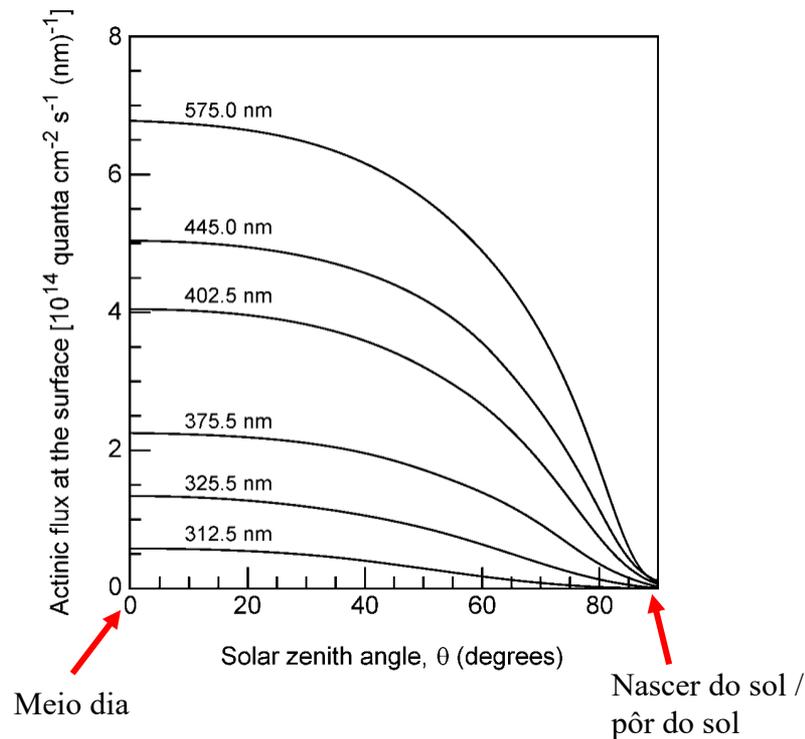


Definição do ângulo zenital solar em um ponto da superfície da Terra.

O fluxo actínico (fótons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{nm}^{-1}$) na superfície da Terra é afetado pela extensão da absorção e dispersão da luz na atmosfera, pelo ângulo zenital, pela extensão da reflexão da superfície e pela presença de nuvens.

Como a posição do Sol em relação ao zênite num determinado local varia, o comprimento do percurso do feixe solar através da atmosfera muda em função da hora do dia e do ano. Isto dá origem a grandes mudanças na distribuição espectral da energia transmitida. Além disso, variações sazonais em fatores como a coluna total de O_3 podem causar grandes variações no fluxo actínico.

Estimativa do fluxo actínico: modelo de transferência radiativo.



Nos comprimentos de onda mais curtos em um ângulo zenital fixo, o rápido aumento no fluxo actínico com o comprimento de onda é principalmente devido à forte diminuição da absorção de O_3 nesta região.

Wavelength interval (nm)	Exponent ^b	Solar zenith angle (deg)										
		0	10	20	30	40	50	60	70	78	86	
Actinic fluxes (photons cm ⁻² s ⁻¹)												
290–292	14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
292–294	14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
294–296	14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
296–298	14	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
298–300	14	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
300–302	14	0.07	0.07	0.06	0.04	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
302–304	14	0.18	0.18	0.15	0.12	0.08	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
304–306	14	0.33	0.32	0.29	0.23	0.16	0.09	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00
306–308	14	0.51	0.49	0.45	0.37	0.28	0.17	0.08	0.02	0.00	0.00	0.00
308–310	14	0.66	0.65	0.60	0.51	0.40	0.27	0.14	0.04	0.01	0.00	0.00
310–312	14	0.99	0.97	0.90	0.79	0.64	0.45	0.25	0.09	0.02	0.00	0.00
312–314	14	1.22	1.19	1.12	1.00	0.82	0.61	0.36	0.14	0.04	0.00	0.00
314–316	14	1.37	1.34	1.27	1.14	0.96	0.73	0.46	0.20	0.06	0.01	0.01
316–318	14	1.67	1.64	1.56	1.42	1.22	0.95	0.62	0.29	0.10	0.01	0.01
318–320	14	1.70	1.68	1.60	1.47	1.27	1.01	0.69	0.34	0.13	0.02	0.02
320–325	14	5.30	5.24	5.03	4.66	4.10	3.34	2.36	1.27	0.52	0.10	0.10
325–330	14	7.72	7.63	7.36	6.88	6.15	5.12	3.75	2.15	0.96	0.22	0.22
330–335	14	8.26	8.17	7.91	7.44	6.70	5.65	4.23	2.50	1.16	0.29	0.29
335–340	14	7.98	7.91	7.67	7.24	6.56	5.59	4.25	2.58	1.23	0.33	0.33
340–345	14	8.64	8.57	8.32	7.88	7.17	6.15	4.73	2.91	1.40	0.38	0.38
345–350	14	8.73	8.65	8.42	7.99	7.30	6.30	4.88	3.04	1.47	0.40	0.40
350–355	14	10.00	9.92	9.67	9.20	8.43	7.31	5.71	3.60	1.76	0.47	0.47
355–360	14	8.98	8.91	8.69	8.28	7.62	6.64	5.22	3.33	1.64	0.43	0.43
360–365	14	9.97	9.90	9.67	9.23	8.52	7.46	5.91	3.80	1.88	0.49	0.49
365–370	15	1.24	1.23	1.20	1.15	1.07	0.94	0.75	0.48	0.24	0.06	0.06
370–375	15	1.10	1.09	1.07	1.02	0.95	0.84	0.67	0.44	0.22	0.06	0.06
375–380	15	1.26	1.25	1.22	1.17	1.09	0.97	0.78	0.52	0.26	0.07	0.07
380–385	15	1.06	1.06	1.04	1.00	0.93	0.82	0.67	0.45	0.23	0.06	0.06
385–390	15	1.17	1.16	1.14	1.10	1.03	0.92	0.75	0.50	0.26	0.06	0.06
390–395	15	1.17	1.17	1.14	1.10	1.03	0.92	0.76	0.51	0.27	0.07	0.07
395–400	15	1.43	1.42	1.40	1.35	1.26	1.13	0.93	0.64	0.33	0.08	0.08
400–405	15	2.02	2.01	1.98	1.91	1.79	1.61	1.33	0.91	0.48	0.12	0.12
405–410	15	1.97	1.96	1.92	1.86	1.75	1.57	1.30	0.90	0.48	0.12	0.12
410–415	15	2.06	2.04	2.01	1.94	1.83	1.65	1.37	0.96	0.51	0.12	0.12
415–420	15	2.09	2.08	2.05	1.98	1.87	1.69	1.41	0.99	0.54	0.13	0.13
420–430	15	4.13	4.11	4.04	3.92	3.70	3.36	2.82	2.00	1.09	0.26	0.26
430–440	15	4.26	4.24	4.18	4.05	3.84	3.50	2.96	2.12	1.17	0.28	0.28
440–450	15	5.05	5.03	4.96	4.82	4.57	4.18	3.56	2.58	1.45	0.34	0.34
450–460	15	5.66	5.64	5.56	5.39	5.12	4.67	3.98	2.90	1.65	0.38	0.38
460–470	15	5.75	5.72	5.64	5.48	5.21	4.77	4.08	3.00	1.72	0.39	0.39
470–480	15	5.86	5.83	5.75	5.60	5.32	4.89	4.19	3.10	1.80	0.41	0.41
480–490	15	5.74	5.72	5.64	5.49	5.23	4.81	4.14	3.08	1.80	0.40	0.40
490–500	15	5.94	5.91	5.83	5.68	5.42	5.00	4.31	3.22	1.90	0.42	0.42
500–510	15	6.10	6.07	5.99	5.82	5.54	5.09	4.38	3.27	1.92	0.42	0.42
510–520	15	5.98	5.95	5.87	5.71	5.44	5.00	4.32	3.24	1.92	0.41	0.41
520–530	15	6.20	6.17	6.09	5.92	5.64	5.20	4.49	3.37	2.00	0.42	0.42
530–540	15	6.38	6.38	6.27	6.10	5.81	5.35	4.63	3.48	2.07	0.42	0.42
540–550	15	6.37	6.34	6.26	6.10	5.81	5.35	4.63	3.49	2.08	0.42	0.42
550–560	15	6.55	6.52	6.43	6.26	5.96	5.49	4.74	3.57	2.13	0.43	0.43
560–570	15	6.61	6.58	6.49	6.31	6.01	5.53	4.78	3.59	2.13	0.41	0.41
570–580	15	6.69	6.66	6.57	6.39	6.09	5.60	4.84	3.64	2.17	0.41	0.41
580–600	16	1.35	1.34	1.32	1.29	1.23	1.13	0.98	0.74	0.45	0.09	0.09
600–620	16	1.36	1.35	1.34	1.30	1.24	1.14	0.99	0.75	0.46	0.09	0.09
620–640	16	1.37	1.37	1.35	1.31	1.26	1.16	1.01	0.78	0.48	0.10	0.10
640–660	16	1.38	1.37	1.35	1.32	1.26	1.17	1.02	0.79	0.50	0.11	0.11
660–680	16	1.43	1.42	1.40	1.37	1.31	1.21	1.06	0.83	0.53	0.12	0.12
680–700	16	1.40	1.40	1.38	1.34	1.28	1.19	1.05	0.82	0.54	0.12	0.12

Efeito absorção por O₃

Valores de fluxo actínico $F(\lambda)$ na superfície da Terra em função do intervalo de comprimento de onda e do ângulo zenital solar dentro de intervalos de comprimento de onda específicos a partir da melhor estimativa do albedo de superfície calculado por Madronich (1998)^a

^a The authors are grateful to Dr. Sasha Madronich for generously providing these calculations.

^b This column lists the power of 10 by which all entries should be multiplied. For example, at $\theta = 0^\circ$ the total actinic flux in the wavelength interval from 306 to 308 nm is 0.51×10^{14} photons cm⁻² s⁻¹.

Cálculo das velocidades de fotólise

Os três parâmetros, q_x , σ_x e I , variam com o comprimento de onda. É necessário integrar ao longo do espectro de comprimento de onda para obter a taxa total de fotólise:

$$k = \int_{\lambda=290nm}^{\lambda_i} q_x(\lambda) \sigma_\lambda(\lambda) I_\lambda d\lambda$$

λ_i : o maior comprimento de onda em que ocorre a absorção de luz (comprimento de onda mais curto para a fotoquímica na troposfera é 290 nm; a luz <290 nm é removida pelas moléculas de ar acima da troposfera).

Na prática, a soma do produto $q(\lambda) \sigma(\lambda) I(\lambda)$ em intervalos de comprimento de onda discretos $\Delta\lambda$ é usada.

$$k = \sum_{\lambda=290nm}^{\lambda_i} \overline{q(\lambda) \sigma(\lambda) I'(\lambda)}$$

$\sigma(\lambda)$ e $q(\lambda)$ os valores calculados em média ao longo de um intervalo de comprimento de onda $\Delta\lambda$ centrado em λ , ($\sigma(\lambda)$: $\text{cm}^2 \text{molécula}^{-1}$)

$I'(\lambda)$: fluxo actínico em fótons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ somado no intervalo de comprimento de onda $\Delta\lambda$ centrado em λ .

Métodos experimentais para medição de k

- acompanhar as taxas simultâneas de desaparecimento das espécies de interesse e de um orgânico de referência em uma mistura irradiada de NO-orgânico-ar.
- ❖ limitação: o valor mínimo de k que pode ser medido com precisão é cerca de $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Esta é uma taxa relativamente rápida. Portanto, enquanto taxas de fotólise de nitrito, α -dicarbonilas e nitrosaminas puderam ser medidas, as de aldeídos e cetonas simples não puderam.
- utilizar seções transversais de absorção determinadas experimentalmente $\sigma(\lambda)$, $q(\lambda)$ disponíveis na literatura, em combinação com estimativas de fluxo actínico $I(\lambda)$, para calcular k.
- ❖ limitação: muitos valores de $q(\lambda)$ disponíveis na literatura foram obtidos em pressões reduzidas na ausência de ar, o que sujeita o k calculado a erros significativos.

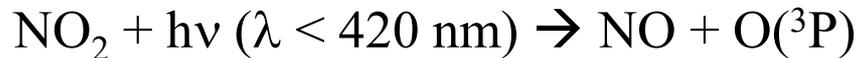
Algumas reações de fotólise



fonte de O_3 na estratosfera



fonte de OH na troposfera



fonte de O_3 na troposfera



fonte de HOx, em todo lugar



fonte de OH em atm. remota



fonte de radicais em atm. urbana

Espécies atmosféricas importantes que sofrem fotólise

Species	Photochemical process	comment
ozone	$O_3 + h\nu \rightarrow O^1D + O_2 \lambda < 320 \text{ nm}$ $O_3 + h\nu \rightarrow O^3P + O_2 \lambda \geq 320 \text{ nm}$	Not significant in tropospheric chemistry
Nitrogen dioxide	$NO_2 + h\nu \rightarrow O^3P + NO \lambda < 397.8 \text{ nm}$	A key step in ozone formation chemistry
Nitrous acid	$HONO + h\nu \rightarrow OH + NO \lambda < 400 \text{ nm}$	A major source for OH radicals
Organic nitrite	$RONO + h\nu \rightarrow RO + NO \lambda < 430 \text{ nm}$	
Nitric acid	$HNO_3 + h\nu \rightarrow OH + NO_2$ $200\text{nm} < \lambda < 320\text{nm}$	
Organic nitrate	$RCH_2NO_2 + h\nu \rightarrow RCH_2O + NO_2$ $200\text{nm} < \lambda < 330\text{nm}$	
Peroxyacetyl nitrate (PAN)	$CH_3C(O)OONO_2 \rightarrow CH_3C(O)OO + NO_2$ $200\text{nm} < \lambda < 300\text{nm}$	Negligible compared to its thermal decomposition
Nitrate radical	$NO_3 + h\nu \rightarrow NO + O_2, \lambda \geq 580 \text{ nm}$ $\rightarrow NO_2 + O^3P \ 470\text{nm} < \lambda < 580\text{nm}$	
Nitrosyl chloride	$ClNO + h\nu \rightarrow Cl + NO \lambda < 540 \text{ nm}$	Important in marine urban environments
Hydrogen peroxide	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2 OH \lambda \leq 360 \text{ nm}$	A source for OH radicals
formaldehyde	$HCHO + h\nu \rightarrow H + HCO \lambda < 370 \text{ nm}$ $\rightarrow H_2 + CO \lambda < 370 \text{ nm}$	
acetaldehyde	$CH_3CHO + h\nu \rightarrow CH_3 + HCO \lambda < 330 \text{ nm}$ $\rightarrow CH_4 + CO \lambda < 300 \text{ nm}$	
acetone	$CH_3COCH_3 + h\nu \rightarrow CH_3 + CH_3CO$ $\lambda < 330 \text{ nm}$	
dicarbonyls	e.g. $(CHO)_2 + h\nu \rightarrow 2 CO + H_2$ $\rightarrow HCHO + CO$ $\lambda < 470 \text{ nm}$	Photolysis predominates over reaction with OH or O_3

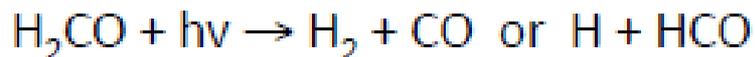
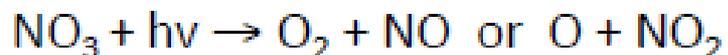
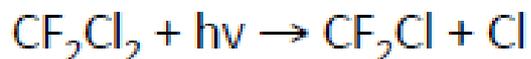
Importância da espectroscopia e fotoquímica

Muitos dos processos químicos na atmosfera são iniciados por fótons:

- Fotólise do ozônio gerando o radical OH (o mais importante oxidante atmosférico)



- A fotodissociação de muitas moléculas atmosféricas é muitas vezes mais rápida do que qualquer outra reação química envolvendo estas mesmas moléculas:



etc.

➤ fotólise dos CFCs na estratosfera

➤ fonte de OH na troposfera

➤ fonte de O₃ na troposfera

➤ remoção de NO₃ gerado a noite

➤ fonte de átomos de cloro

➤ etapa importante da oxidação de

moléculas orgânicas

Espécies radicais

Descrição dos radicais na Wikipedia:

Em química, os radicais (frequentemente chamados de radicais livres) são átomos, moléculas ou íons com [elétrons desemparelhados](#) em uma configuração de camada aberta.

Esses elétrons desemparelhados são geralmente altamente reativos, portanto é provável que os radicais participem de reações químicas.

Os radicais desempenham papel importante na combustão, na química atmosférica, na polimerização, na química do plasma, na bioquímica e em muitos outros processos químicos, incluindo a fisiologia humana.

Por exemplo, o superóxido e o óxido nítrico regulam muitos processos biológicos, como o controle do tônus vascular.



Hydroxyl radical



Hydroperoxy radical

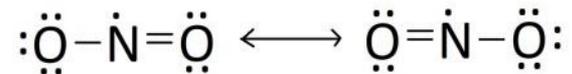
$\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{OCH}_3$, $\text{Cl}\cdot$, etc

O que é um radical livre?

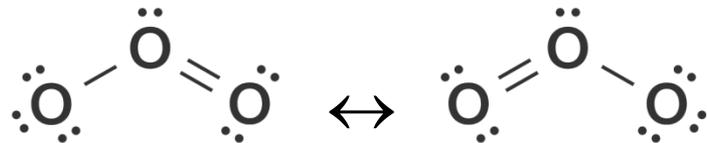
- Os radicais livres têm **um elétron externo desemparelhado**,
- Frequentemente são, identificados por um ponto: NO_2^\bullet ou OH^\bullet ,
- são muito reativos,
- frequentemente são formados por fotólise,
- reação entre um radical e um não radical leva à formação de outro radical,
- a reação entre dois radicais leva a formação de um não radical.

Exemplos:

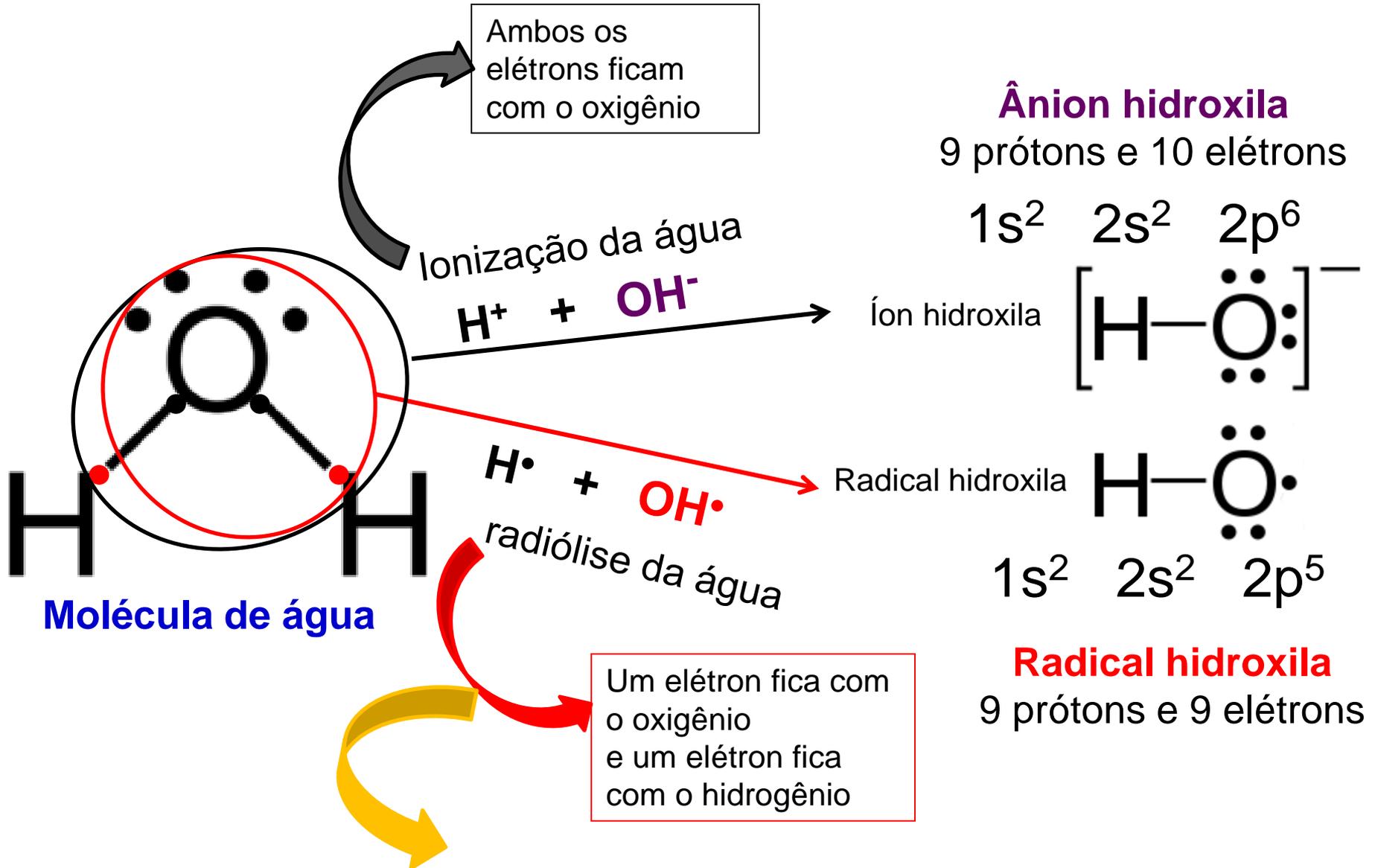
Dióxido de nitrogênio – NO_2



Ozônio – O_3 não é radical!!!



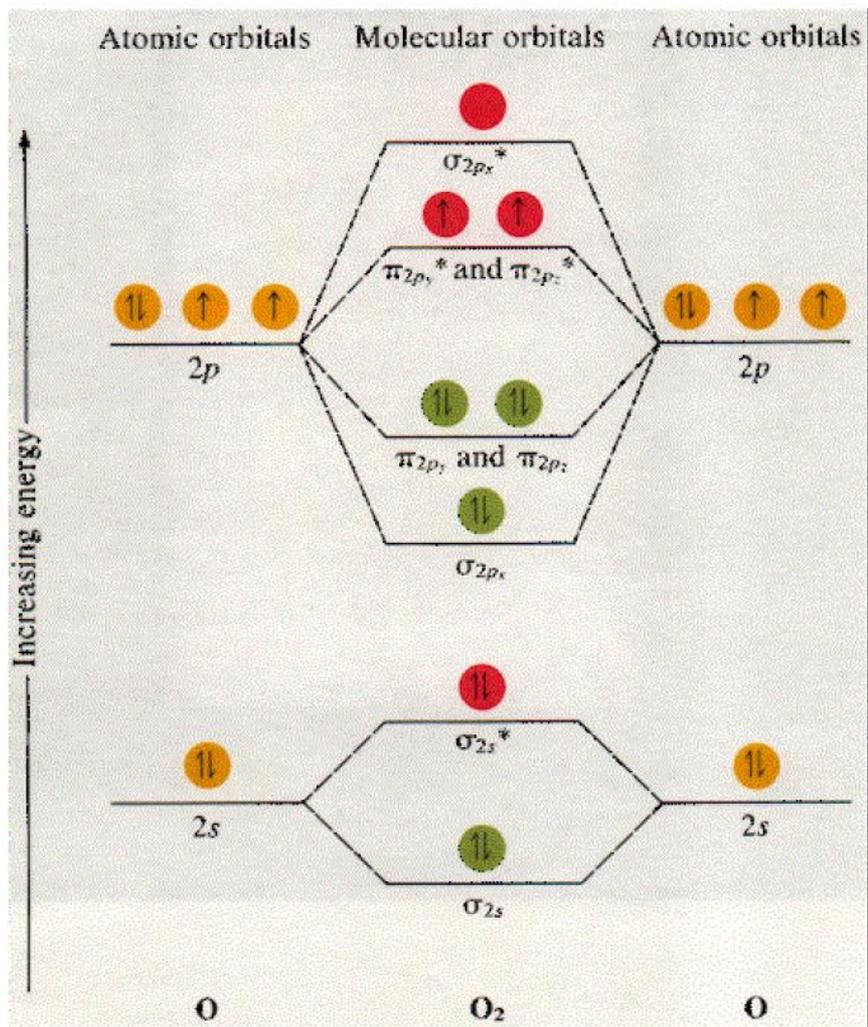
Radical hidroxila produzido pela radiólise da água



Precisa muita energia para ocorrer radiólise, por exemplo, **reação de água com O^1D**

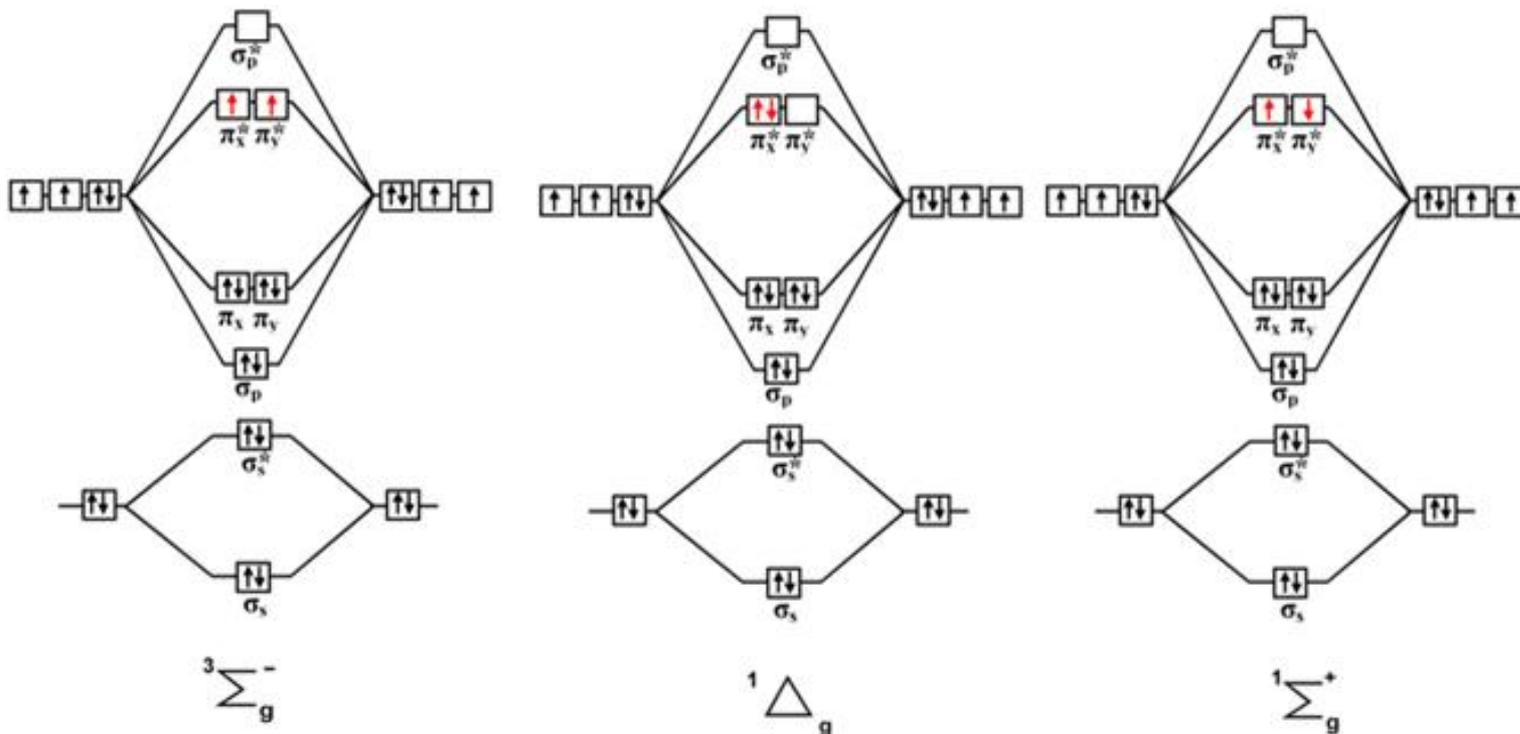
O O₂ é uma espécie radical?

Oxigênio no estado fundamental → $^3\Sigma_g^-$



- ❑ Os dois elétrons desemparelhados, ambos com mesmo número quântico spin ou “spins paralelos”.
- ❑ Para oxidar outro átomo ou molécula, o O₂ aceita um par de elétrons, sendo que ambos precisam ser de spins “antiparalelos” para ocupar os espaços vacantes no orbital π^* .
→ Impõe restrição para a transferência de elétrons.
- ❖ Princípio de Pauli, explica porque o O₂ no estado fundamental reage lentamente com muitos não radicais.

Diagramas dos orbitais moleculares para tres configurações eletrônicas do O₂



O₂ estado triplete fundamental

O₂ estados singlete Estados excitados

ΔH° (kJ mol⁻¹)

zero

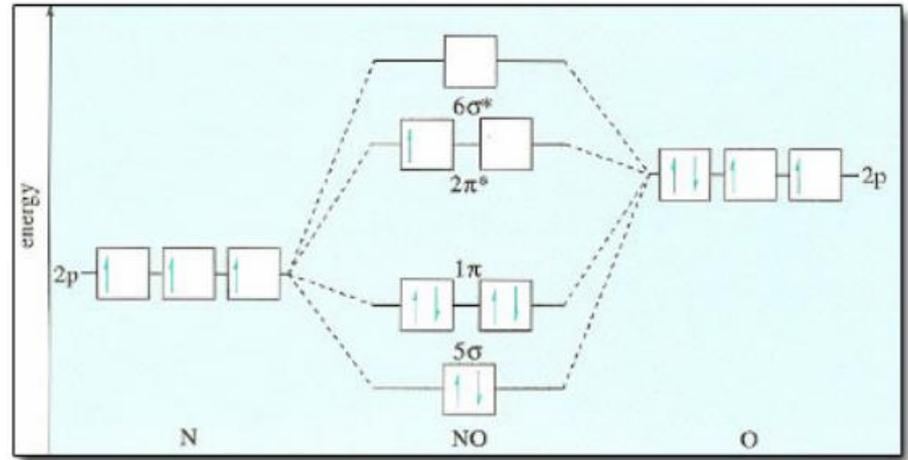
94,3

156,9

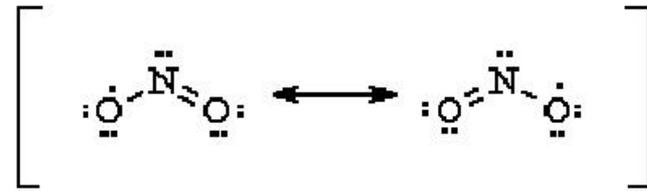
Por definição, os **oxigênios moleculares singlete não são radicais** → não têm elétrons desemparelhados → em ambos a restrição do spin é removida e a capacidade oxidante do O₂ é aumentada.

As espécies NO, NO₂ e NO₃ são radicais?

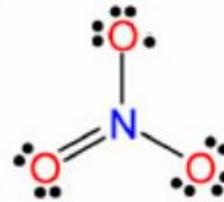
Orbital molecular de NO



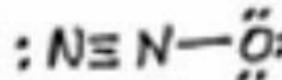
Estrutura de Lewis do NO₂

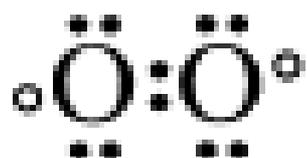
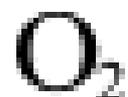


Estrutura de Lewis do NO₃

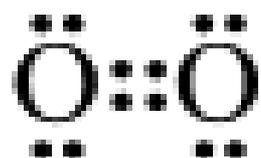


Estrutura de Lewis do N₂O

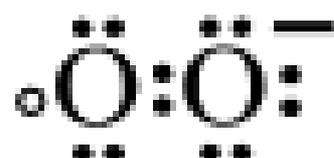




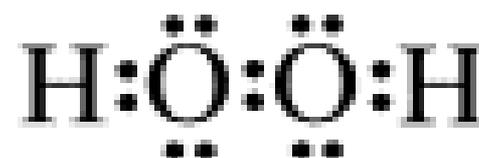
triplet oxygen



singlet oxygen



superoxide anion
radical



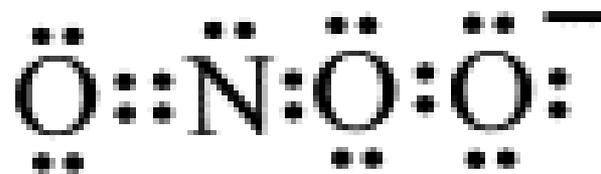
hydrogen peroxide



hydroxyl radical



nitric oxide
(nitrogen monoxide)

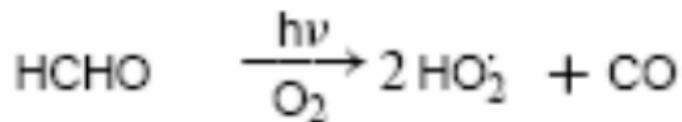
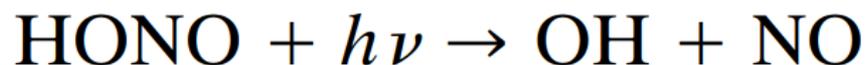
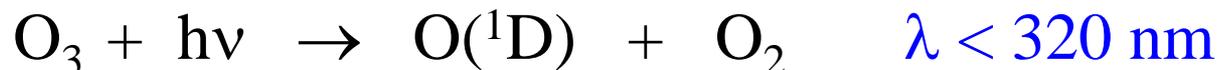
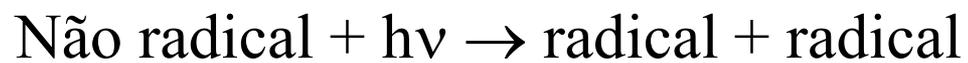


peroxynitrite anion

Destino dos Radicais: Iniciação Radical

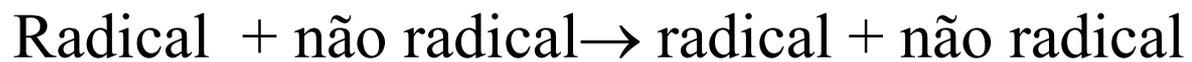
A iniciação radical é quase sempre um processo de fotólise ou a reação de uma espécie que foi previamente formada por um processo de fotólise (por exemplo, O_3 + olefinas).

Exemplos:

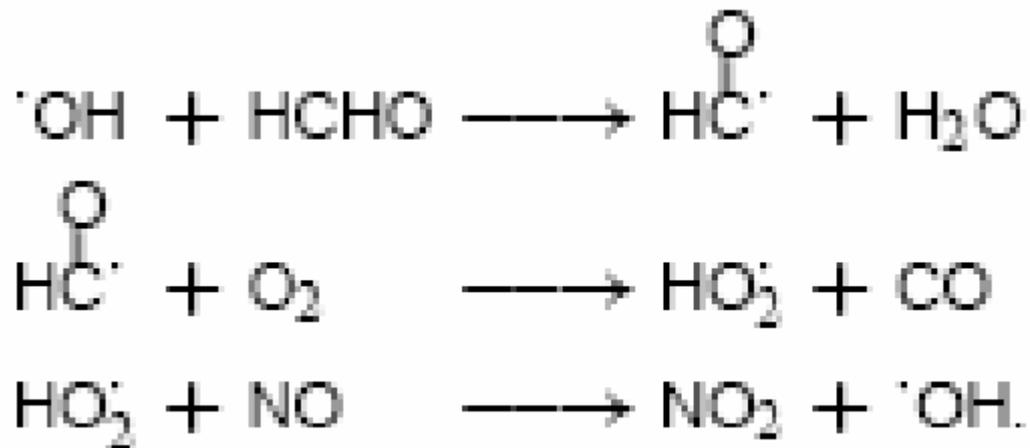


Destino dos Radicais: Propagação Radical

Para que uma etapa de reação seja uma etapa de propagação, deve haver tantos radicais produzidos quantos foram consumidos na etapa.

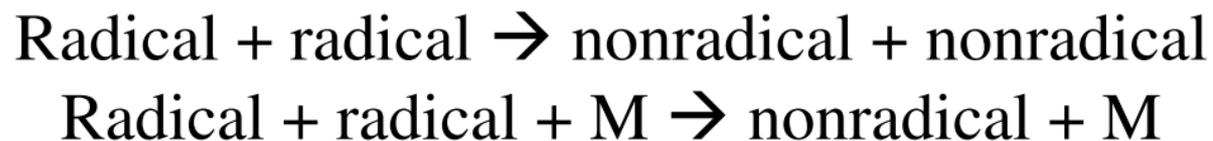


Exemplo:

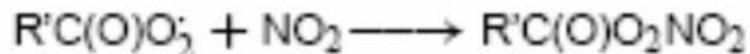
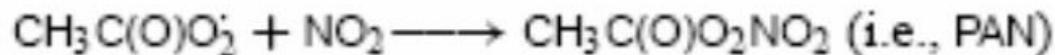
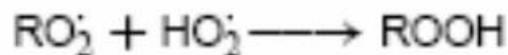
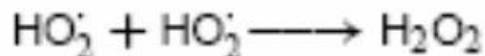


Destino dos Radicais: finalização Radical

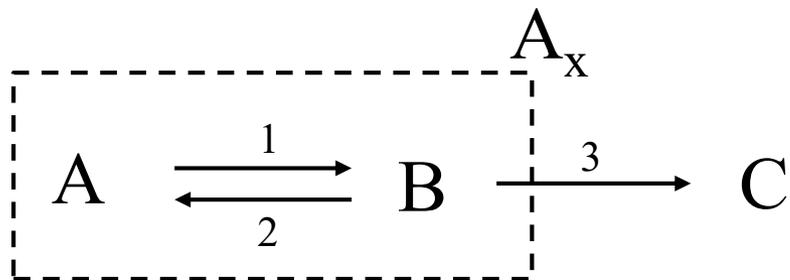
A terminação radical interrompe a propagação porque o radical reagente é incorporado em produtos estáveis.



Exemplo:



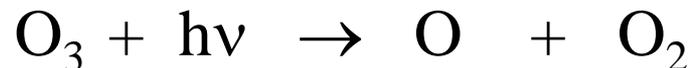
Famílias Químicas



- (1) Os compostos A e B reagem reversivelmente e B reage irreversivelmente a C. Suponha que a reação reversível seja rápida, comparada com a escala de tempo de conversão de B em C. Fisicamente, isso significa que uma vez que uma molécula de A reage para formar B, é muito mais provável que B reaja a A do que a C; de vez em quando, B reage para formar C.
- (2) Neste caso, A e B alcançam um equilíbrio em uma escala de tempo curta, e esse equilíbrio se ajusta lentamente à medida que parte de B reage para formar C.
- (3) O equilíbrio AB é apenas um estado pseudo-estacionário. Como A e B intercambiam rapidamente, é útil ver estas duas espécies como uma família química. Denotamos a família como A_x , onde $A_x = A + B$.
- (4) Em resumo, uma “família química” refere-se a dois compostos que interagem entre si com rapidez suficiente para tenderem a comportar-se quimicamente como um grupo.

Família química: um exemplo

Fotodissociação do ozônio para produzir O₂ e oxigênio atômico do estado fundamental:



Os átomos de oxigênio simplesmente se combinam com o O₂, na maioria das vezes, para reformar o ozônio:



Na maioria das regiões da atmosfera, a interconversão entre O e O₃ é tão rápida que as duas espécies são frequentemente consideradas juntas como a família química, O_x = O + O₃, que é denotada como “*odd* oxigênio”.

Radiação solar: iniciador das reações atmosféricas

Média das energias térmicas de colisões

$$\sim RT = 8.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times T$$

$$RT = 2.5 \text{ kJ mol}^{-1} @ 300 \text{ K}$$

Energia dos fótons ($E = h \nu$)

$$300 \text{ nm photon} = 380 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$600 \text{ nm photon} = 190 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Forças (energia) de ligação típicas

$$D_0(\text{O}_2) = 495 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$D_0(\text{Cl}_2) = 243 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{C-H, O-H, C-O} \sim 400 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Química da atmosfera
na Terra é dirigida por
fotólise, não por
excitação térmica

Tipos de radiação importantes na baixa atmosfera

- Radiação no ultravioleta e visível ($\lambda = 100 - 800 \text{ nm}$)
 - ❑ Excita os elétrons de ligação em moléculas;
 - ❑ **Capaz de quebrar ligações em moléculas** (\Rightarrow fotodissociação);
 - ❑ Fótons do ultravioleta ($\lambda = 100\text{-}300 \text{ nm}$) têm mais energia, podem romper as ligações mais fortes.
- Radiação no infravermelho ($\lambda = 0,8 - 300 \mu\text{m}$)
 - ❖ Excita os movimentos vibracionais em moléculas
 - ❖ em poucas exceções, a radiação IV não tem energia suficiente para quebrar ligações ou iniciar processos fotoquímicos).
- Radiação microondas ($\lambda = 0,5 - 300 \text{ mm}$)
 - Excita movimentos rotacionais nas moléculas;

Importância da espectroscopia e fotoquímica

Absorção de radiação solar e terrestre por moléculas atmosféricas influenciam diretamente no balanço de energia do planeta:

- Efeito estufa (H_2O , CO_2 , N_2O , CH_4 , etc)
- Inversão de temperatura na estratosfera (fotoquímica O_3)

Espectroscopia de moléculas atmosféricas é usada para detectá-las (métodos instrumentais de análise quantitativa):

- radical OH é detectado via transição eletrônica em 310 nm
- O_3 em superfície é detectado por transição eletrônica em 290 nm
- NH_3 é detectada via transição vibracional fundamental em 1065 cm^{-1}
- etc.

Fundamentos de espectroscopia

Moléculas tem energia na translação, vibração, rotação e estados eletrônicos

– Translação (T) não pode ser alterada diretamente com luz

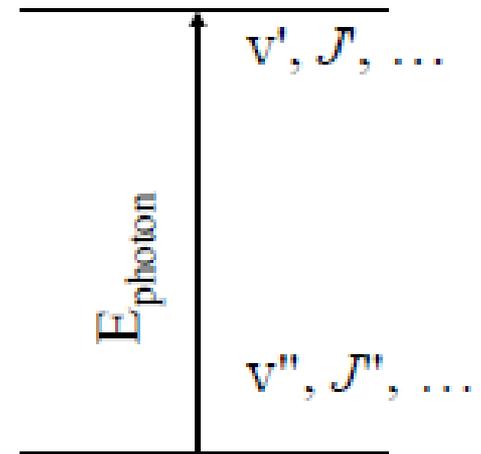
-Vamos nos concentrar em outros 3 tipos de energia:

Molécula pode absorver radiação eficientemente se:

– A energia do fóton corresponder a energia do espaçamento entre os níveis de quântica da molécula

– Transição óptica entre estes níveis quânticos é permitido pelas "regras de seleção"

– Transições “proibidas” podem ocorrer, mas são mais fracas.



Tipos de radiação importantes na baixa atmosfera

- Radiação no ultravioleta e visível ($\lambda = 100 - 800 \text{ nm}$)
 - ❑ Excita os elétrons de ligação em moléculas;
 - ❑ **Capaz de quebrar ligações em moléculas** (\Rightarrow fotodissociação);
 - ❑ Fótons do ultravioleta ($\lambda = 100\text{-}300 \text{ nm}$) têm mais energia, podem romper as ligações mais fortes.
- Radiação no infravermelho ($\lambda = 0,8 - 300 \mu\text{m}$)
 - ❖ Excita os movimentos vibracionais em moléculas
 - ❖ em poucas exceções, a radiação IV não tem energia suficiente para quebrar ligações ou iniciar processos fotoquímicos).
- Radiação microondas ($\lambda = 0,5 - 300 \text{ mm}$)
 - Excita movimentos rotacionais nas moléculas;

Influência da radiação solar na composição química da atmosfera

$$E = hc/\lambda$$

Por exemplo: Energia da radiação eletromagnética de 100nm.

$$\left. \begin{array}{l} h = 6,6 \times 10^{-34} \text{ J s} \\ c = 3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} \\ \lambda = 100 \times 10^{-9} \text{ m} \end{array} \right\} E = 2,0 \times 10^{-18} \text{ J} \quad \rightarrow \quad \text{Para 1 fóton}$$

Sendo que 1 mol de fótons contém $6,0 \times 10^{23}$ moléculas

$$E = 1200 \text{ k J mol}^{-1}$$

Composição majoritária do ar

{ 78% N₂
21% O₂

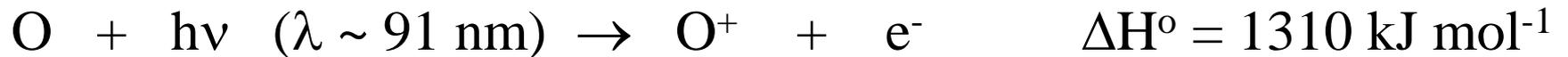
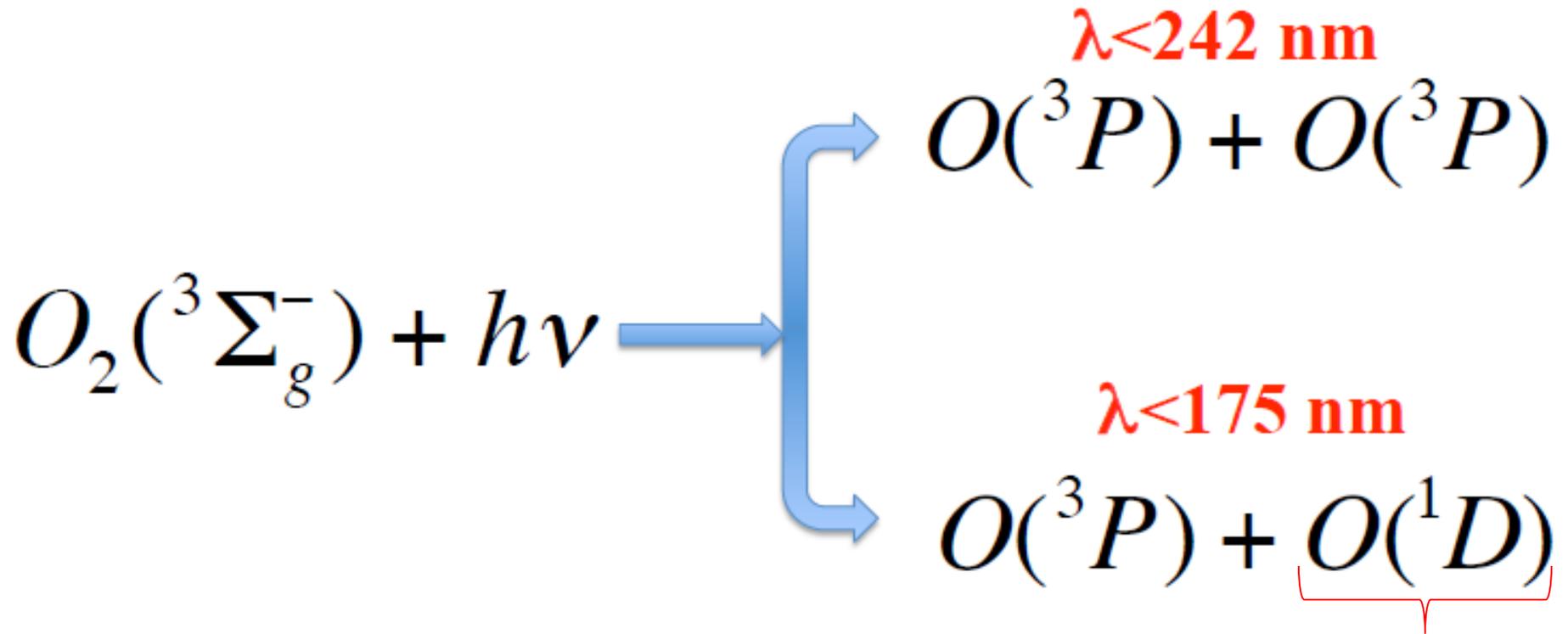


Foto dissociação da molécula de O₂



Oxigênio atômico de energia mais alta