



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

AGM – Tópicos em química atmosférica

Profa. Responsável: Adalgiza Fornaro

**Unidades de concentração e
Lei barométrica**

setembro de 2023

Química da atmosfera

1- Qual a composição química da atmosfera natural e atual (interferência das atividades antrópicas)?

2- O que determina a composição química da atmosfera natural e atual (interferência das atividades antrópicas)?

3- Quais as quantidades e como expressar as unidades destas quantidades dos gases atmosféricos?

Atmosfera terrestre

Gás	Símbolo	Quantidade				
Nitrogênio	N ₂	78.08%	77.30%	76.52%	75.74%	74.96%
Oxigênio	O ₂	20.95%	20.74%	20.53%	20.32%	20.11%
vapor de água	H₂O	0%	1%	2%	3%	4%
Argônio	Ar	0.93%	0.92%	0.91%	0.90%	0.89%

Ar seco

Composição do ar seco ao nível do mar

Constituent	Molar mass* (g·mol ⁻¹)	Composition (%)	
		Volume	Mass
nitrogen, N ₂	28.02	78.09	75.52
oxygen, O ₂	32.00	20.95	23.14
argon, Ar	39.95	0.93	1.29
carbon dioxide, CO ₂	44.01	0.03	0.05

99,97% da composição em volume
99,95% da composição em massa

Massa molar da mistura de gases da atmosfera terrestre

$$28,02 \times 0,7552 + 32,00 \times 0,2314 + 39,95 \times 0,0129 = 29,08 \text{ g mol}^{-1}$$

Table 1-1 Mixing ratios of gases in dry air

Gas	Mixing ratio (mol/mol)
Nitrogen (N ₂)	0.78
Oxygen (O ₂)	0.21
Argon (Ar)	0.0093
Carbon dioxide (CO ₂)	365x10 ⁻⁶
Neon (Ne)	18x10 ⁻⁶
Ozone (O ₃)	0.01-10x10 ⁻⁶
Helium (He)	5.2x10 ⁻⁶
Methane (CH ₄)	1.7x10 ⁻⁶
Krypton (Kr)	1.1x10 ⁻⁶
Hydrogen (H ₂)	500x10 ⁻⁹
Nitrous oxide (N ₂ O)	320x10 ⁻⁹

Composição do ar seco ao nível do mar.

Gás		% volume	
Nitrogênio	N ₂	78,084	780.840 ppm
Oxigênio	O ₂	20,948	209.480 ppm
Argônio	Ar	0,934	9.340 ppm
<u>Dióxido de carbono</u>	CO ₂	0,038*	380 ppm
Neônio	Ne	0,00182	18,18 ppm
Hidrogênio	H ₂	0,0010	
Hélio	He	0,00052	
<u>Metano</u>	CH ₄	0,00018*	1,8 ppm
Criptônio	Kr	0,0001	
Monóxido de carbono	CO	0,00001*	
Xenônio	Xe	0,000008	
<u>Ozônio</u>	O ₃	0,000002*	
Amônia	NH ₃	0,000001	
Dióxido de nitrogênio	NO ₂	0,0000001*	
Dióxido de enxofre	SO ₂	0,00000002*	
<u>Óxido nitroso</u>	N ₂ O	0,00003*	

* Gases traço de importância ambiental.

Material particulado 0,01 ppm
~ 10-20 µg m⁻³

A Tabela 1-1- no slide anterior lista as taxas de mistura de alguns dos principais gases atmosféricos, considerando ar seco, pois vapor de água varia até 5% (ou na ordem de 10^{-6} - 10^{-2} mol/mol).

O mais abundante é o nitrogênio molecular (N_2) com proporção de mistura $N_2 = 0,78$ mol / mol; o N_2 representa 78% de todas as moléculas da atmosfera.

Em seguida em abundância estão o oxigênio molecular (O_2) com $O_2 = 0,21$ mol / mol e argônio (Ar) com $Ar = 0,0093$ mol / mol.

Outros gases além de N_2 , O_2 , Ar e H_2O estão presentes na atmosfera em concentrações extremamente baixas e são chamados de gases-traço.

Apesar de suas baixas concentrações, esses gases traço podem ser de importância crítica para o efeito estufa, a camada de ozônio, a poluição do ar e outras questões ambientais.

As proporções de mistura de gases traço são comumente fornecidas em unidades de partes por milhão de volume (ppmv ou simplesmente ppm), partes por bilhão de volume (ppbv ou ppb) ou partes por trilhão de volume (pptv ou ppt); 1 ppmv = 1×10^{-6} mol / mol, 1 ppbv = 1×10^{-9} mol / mol e 1 pptv = 1×10^{-12} mol / mol.

Por exemplo:

a concentração (ou **razão de mistura**) atual de CO_2 é 415 ppmv (415×10^{-6} mol / mol).

UNIDADES de CONCENTRAÇÃO

Fração molar – para um gás ideal é o mesmo que fração por volume.

Também chamado **razão de mistura**, ou razão de mistura por volume.

fração

$$[\text{O}_2] = 1/5$$

porcentagem

$$[\text{Ar}] = 1\%$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = \text{até } 4\%$$

partes por milhão (10^{-6})

$$[\text{CH}_4] = 1,7 \text{ ppm}$$

partes por bilhão (10^{-9})

$$[\text{O}_3] = 30 \text{ ppb}$$

partes por trilhão (10^{-12})

$$[\text{CCl}_2\text{F}_2] = 100 \text{ ppt}$$

Pure & Appl. Chem., Vol. 67, Nos 8/9, pp. 1377–1406, 1995.
Printed in Great Britain.
© 1995 IUPAC

INTERNATIONAL UNION OF PURE
AND APPLIED CHEMISTRY

APPLIED CHEMISTRY DIVISION
COMMISSION ON ATMOSPHERIC CHEMISTRY*

UNITS FOR USE IN ATMOSPHERIC CHEMISTRY

(IUPAC Recommendations 1995)

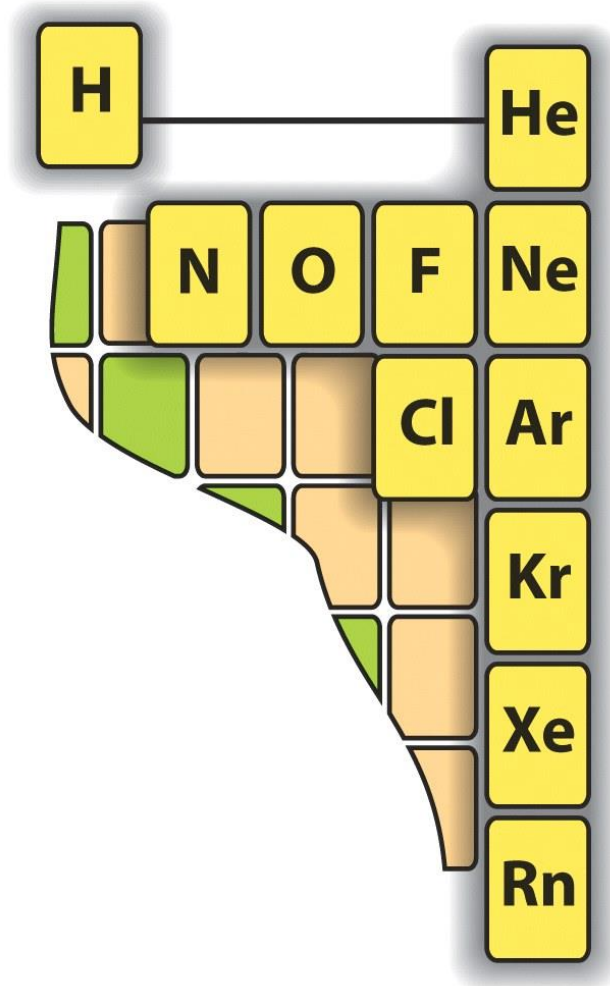
Prepared for publication by

STEPHEN E. SCHWARTZ¹ and PETER WARNECK²

¹Environmental Chemistry Division, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY 11973, USA

²Abteilung Biogeochemie, Max-Planck-Institut für Chemie, Saarstr. 23, D-55020 Mainz, Germany

ELEMENTOS QUE FORMAM GASES NAS CONDIÇÕES NORMAIS



Substância no estado gasoso é
definida por 4 qualidades:

- **Volume**
- **Quantidade de matéria (mol)**
- **Temperatura**
- **Pressão**

➤ A pressão é a força atuando em um objeto por unidade de área:

$$P = \frac{F}{A}$$

➤ A gravidade exerce uma força sobre a atmosfera terrestre

➤ Uma coluna de ar de 1 m^2 de seção transversal exerce uma força de 10^5 N .

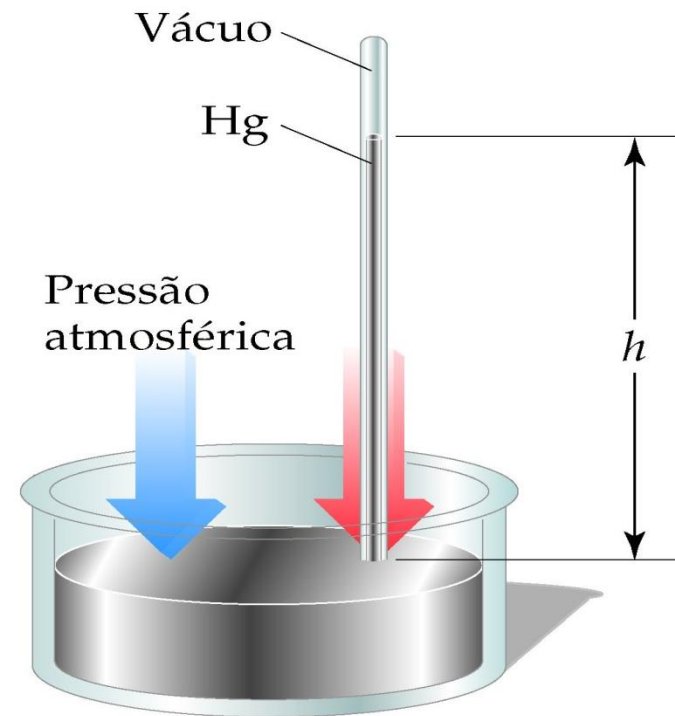
➤ A pressão de uma coluna de ar de 1 m^2 é de 100 kPa .



A pressão atmosférica e o barômetro

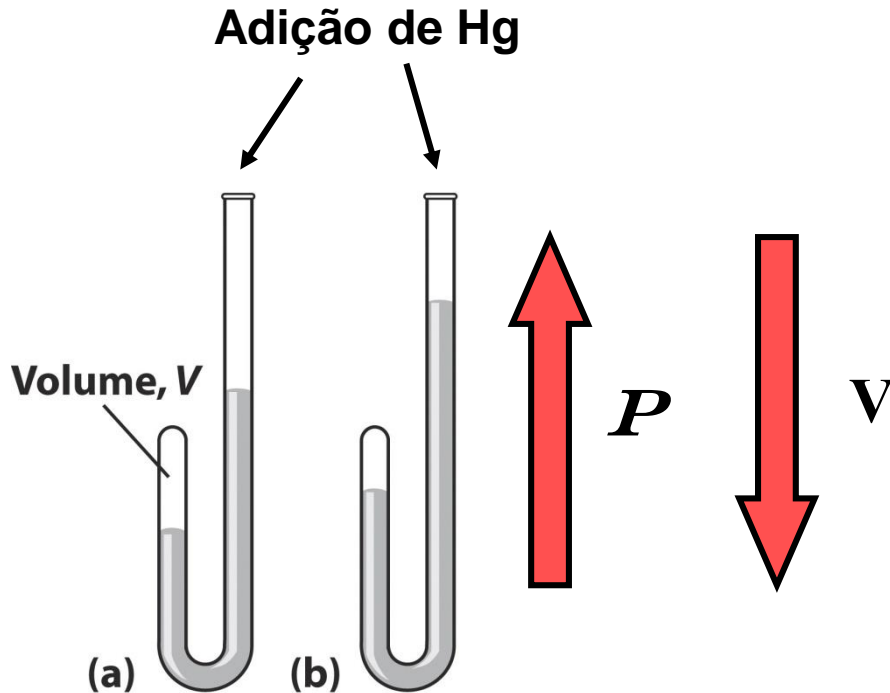
- Unidades SI: $1 \text{ N} = 1 \text{ kg m/s}^2$; $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$.
- A pressão atmosférica é medida com um barômetro.
- Se um tubo é inserido em um recipiente de mercúrio aberto à atmosfera, o mercúrio subirá 760 mm no tubo.
- A pressão atmosférica padrão é a pressão necessária para suportar 760 mm de Hg em uma coluna.
- Unidades:

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr} \\ = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 101,325 \text{ kPa}.$$

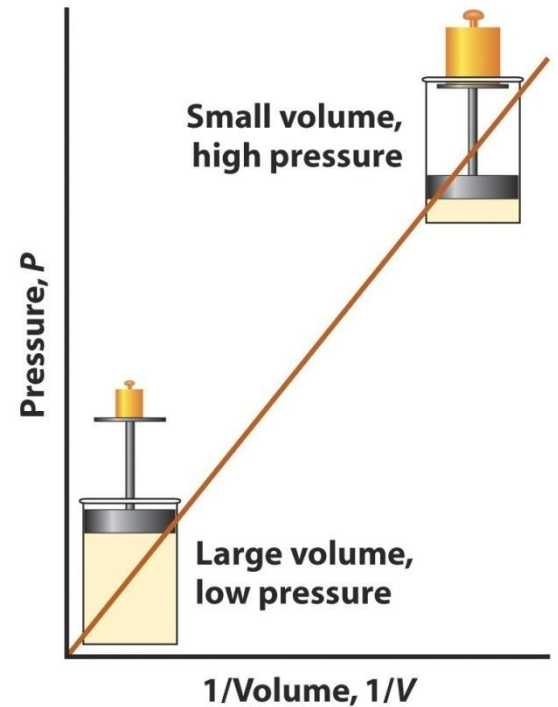
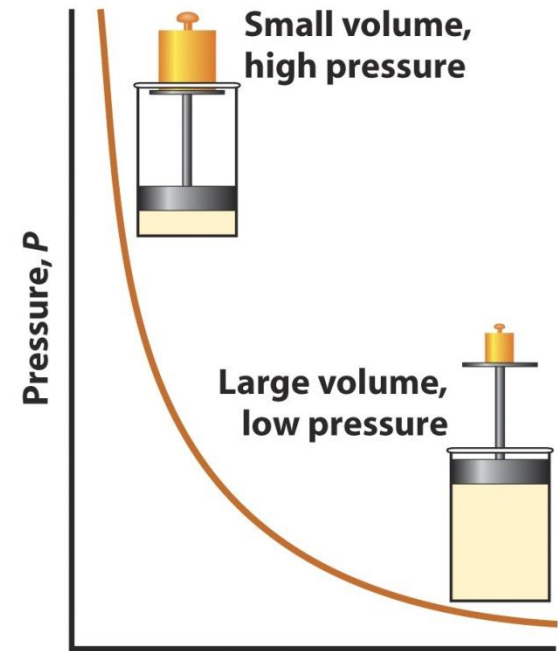


LEIS DOS GASES

Lei de Boyle (1662)



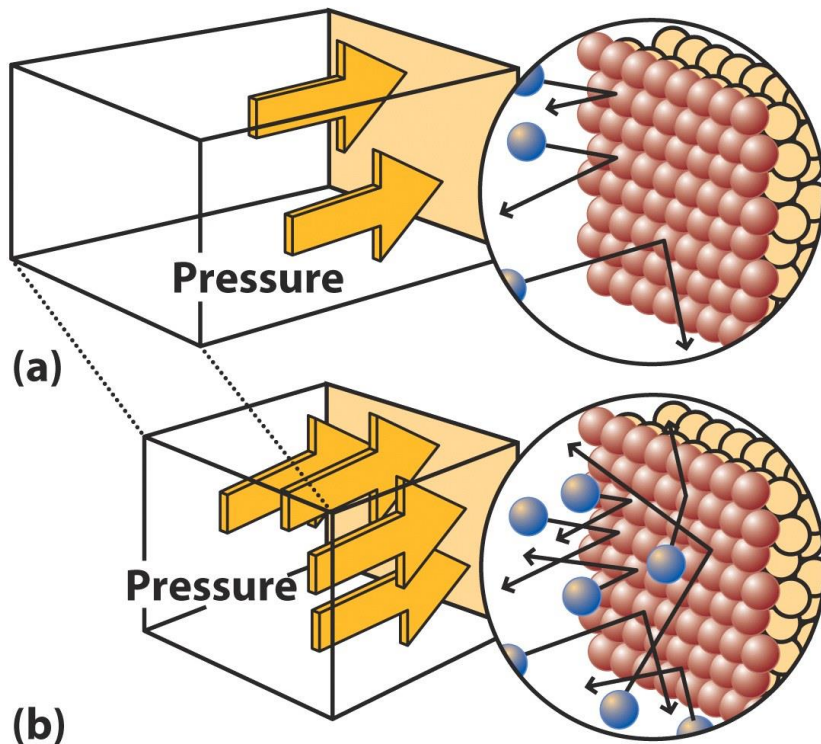
$$P \propto \frac{1}{V}$$



LEIS DOS GASES

Lei de Boyle (1662)

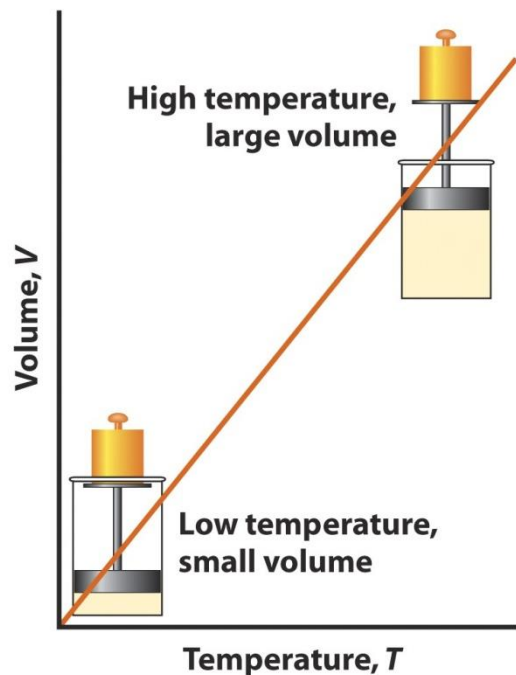
A pressão de uma quantidade fixa de gás em temperatura constante é inversamente proporcional ao volume



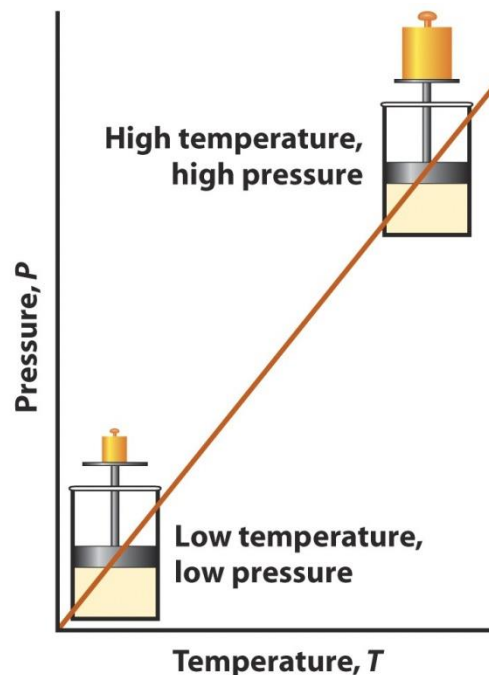
Lei de Boyle: $P = \frac{c^{te}}{V}$ ou
 $PV = c^{te}$

LEIS DOS GASES

Lei de Charles: desenvolvida por Jacques Charles e Joseph Louis Gay-Loussac



$$V \propto T$$



$$P \propto T$$

Quando a temperatura de um gás aumenta, a velocidade média das moléculas aumenta.

Assim, para manter a P constante com o aumento de T, o V de gás deve aumentar para que menos moléculas possam se chocar com as paredes no mesmo intervalo de tempo

LEIS DOS GASES

Princípio de Avogadro: *o volume molar (V_M) de uma substância qualquer é o volume ocupado por um mol de moléculas.*

Ideal gas	22.41
Argon	22.09
Carbon dioxide	22.26
Nitrogen	22.40
Oxygen	22.40
Hydrogen	22.43

Volumes de gases na mesma P e mesma T

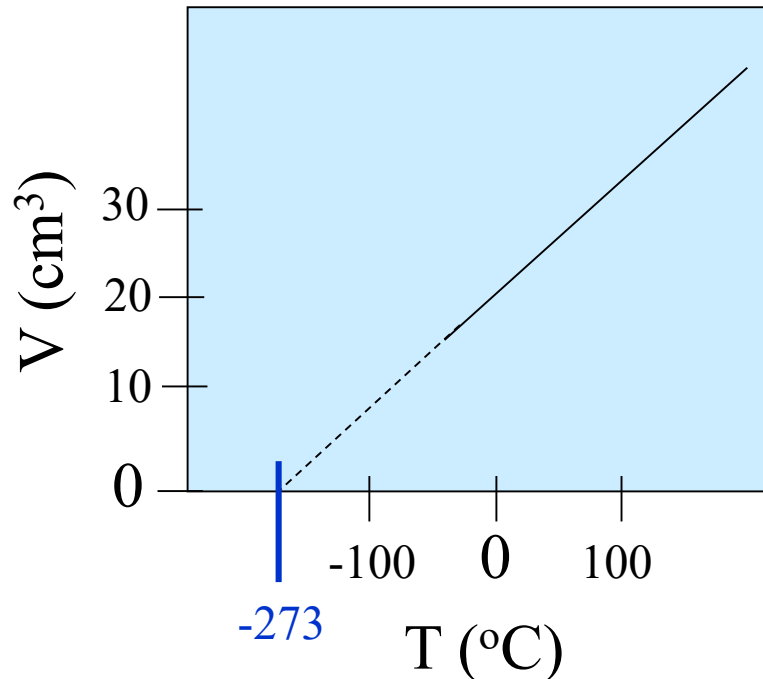
Nas mesmas condições de T e P , um determinado n°. de moléculas de gás ocupa o mesmo V , independentemente de sua identidade química

$$V = n V_M \longrightarrow V \propto n$$

LEIS DOS GASES

Relação temperatura – volume: Lei de Charles

Escala Kelvin → Zero absoluto = 0 K = -273,15 °C

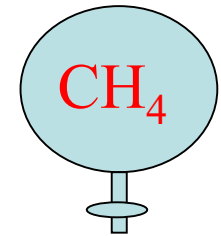
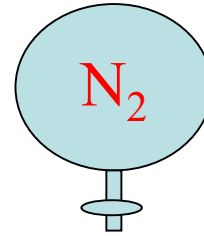
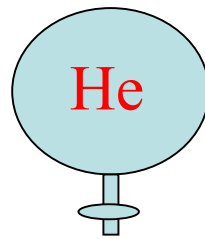


Volume de um gás em um sistema fechado como função da T à P cte. A linha tracejada é uma extrapolação para T nas quais a substância não é mais um gás.

$$T (K) = T (°C) + 273,15$$

LEIS DOS GASES

Relação quantidade de matéria – volume: Lei de Avogadro



Volume

22,4 L

22,4 L

22,4 L

Pressão

1 atm

1 atm

1 atm

Temperatura

0 °C

0 °C

0 °C

Massa Molar do gás

4,00 g

28,0 g

16,0 g

Número de
moléculas do gás

$6,02 \times 10^{23}$

$6,02 \times 10^{23}$

$6,02 \times 10^{23}$

LEIS DOS GASES IDEAIS

Lei de Boyle

$$P \propto \frac{1}{V}$$

(T, n cte)

Lei de Charles

$$V \propto T$$

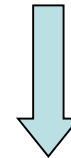
(P, n cte)

Princípio de Avogadro

$$V \propto n$$

(P, T cte)

Combinando as três leis: $PV = \text{constante} \times nT$



$R = \text{constante dos gases}$

CNTP [0°C (273,15 K) e 1 atm] \Rightarrow 1 mol \Rightarrow 22,41 L

$$R = 8,21 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

TABELA 10.2 Valores numéricos da constante dos gases, R , em várias unidades

Unidades	Valores numéricos
L atm mol ⁻¹ K ⁻¹	0,08206
J mol ⁻¹ K ^{-1a}	8,314
cal mol ⁻¹ K ⁻¹	1,987
m ³ Pa mol ⁻¹ K ^{-1a}	8,314
L torr mol ⁻¹ K ⁻¹	62,36

^a Unidade SI.

Observação para Termodinâmica atmosférica:

$$\begin{aligned} \text{Constante dos gases para ar seco} &= R_d = R / MM_{\text{ar seco}} \\ &= 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} / 28,97 \text{ kg kmol}^{-1} = R_d = \mathbf{287 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Constante dos gases para vapor de água} &= R_v = R / MM_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} / 18,016 \text{ kg kmol}^{-1} = R_v = \mathbf{461 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ atm} &= 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} \\ (\text{Pa} &= \text{N m}^{-2}) \\ (1 \text{ m}^3 &= 10^3 \text{ L}) \\ \text{J} &= \text{Nm} \end{aligned}$$

LEIS DOS GASES IDEAIS

$$PV = nRT \quad \Rightarrow \quad \frac{P}{RT} = \frac{n}{V} \quad \Rightarrow \quad \frac{P}{RT} = \frac{m}{MV}$$

Combinada com a densidade de um gás:

$$\frac{PM}{RT} = \frac{m}{V} = d$$

Quantidade de matéria → **mol** (unidade SI)

“quantidade de matéria de um sistema que contém tantas unidades elementares quantos são os átomos contidos em 0,012 kg de carbono 12”

O número de átomos ou moléculas em 1 mol é o número de Avogrado,

$$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Concentração → relações entre a quantidade de uma substância (soluto) e o volume total do material (solvente)

Unidades de medida da abundância de espécies químicas na atmosfera

$$\text{Concentração do soluto} = \frac{\text{Quantidade do soluto (i)}}{\text{Quantidade de solução (solvente)}}$$

Concentração (ou abundância) absoluta

a) concentração de número

$$C_n (i) = n_i = \frac{\text{Número de partículas } i}{\text{volume}} \left(\frac{\textit{partícula}}{m^3} \right) \text{ ou } \left(\frac{\textit{partícula}}{cm^3} \right)$$

b) concentração de massa

$$C_m (i) = c_i = \frac{\text{Massa das partículas}}{\text{volume}} \left(\frac{kg}{m^3} \right) \text{ ou } \left(\frac{kg}{cm^3} \right)$$

c) concentração em mol por metro cúbico (ou por dm^{-3})

$$C_a (i) = \frac{n_i}{V(\textit{litros})} = \frac{m_i}{M_i \times V(dm^3)} = \frac{m_i}{M_i \times V(dm^3)} \left(mol dm^{-3} \right)$$

Concentração (ou abundância) relativa

Fração molar – para um gás ideal é o mesmo que fração por volume. Também chamada **razão de mistura**, ou razão de mistura por volume.

fração	$[O_2] = 1/5$
porcentagem	$[Ar] = 1\%$
	$[H_2O] = \text{até } 4\%$
partes por milhão (10^6)	$[CH_4] = 1,7 \text{ ppm}$
partes por bilhão (10^9)	$[O_3] = 30 \text{ ppb}$
partes por trilhão (10^{12})	$[CCl_2F_2] = 100 \text{ ppt}$

Razão de mistura é definida como a razão quantitativa do número de mols da espécie i (n_i) de uma espécie i (analito) num dado volume, V , pela quantidade total de mols (número total de mols n_T) de todos os constituintes do mesmo volume, V (concomitantes + analito).

Razão de mistura, ξ (csi) [pela IUPAC: x_i ou $x(i)$]

É definida como a razão entre a quantidade (ou massa) da substância num dado volume pela quantidade (ou massa) de todos os constituintes no volume.

A razão de mistura para a espécie i é:

$$\xi_i = x_i = c_i / c_{\text{total}}$$

c_i é a concentração molar de i

c_{total} é a concentração molar total do ar

A partir da Lei do Gás Ideal, a concentração molar em qualquer ponto da atmosfera é

$$c_{\text{total}} = N/V = p / RT$$

Então a razão de mistura e a concentração molar relacionam-se por:

$$x_i = c_i / (p/RT) = (p_i/RT / (p/RT)) = p_i/p$$

em que p_i é a pressão parcial da espécie i

A concentração (mol m^{-3}) depende da pressão e temperatura a partir da lei do gás ideal. Razão de mistura, que é uma fração molar, é mais adequada do que concentração para descrever abundância das espécies no ar, principalmente, quando variações espaciais e temporais estão envolvidas

A concentração de moléculas no ar em qualquer pressão e temperatura pode ser calculada a partir da lei do gás ideal.

$$C_{\text{total}} = N/V = p / RT$$

Se $T = 298\text{K}$ e $p = 1 \text{ atm}$, a concentração expressa em moléculas cm^{-3} é

.....

$$= 2,463 \times 10^{19} \text{ moléculas cm}^{-3}$$

Conversão da razão de mistura (ppm) para $\mu\text{g m}^{-3}$ (ou vice-versa)

Algumas concentrações atmosféricas são expressas em termos de massa por volume, frequentemente $\mu\text{g m}^{-3}$. Sendo a concentração m_i , em $\mu\text{g m}^{-3}$ a concentração molar da espécie i , em mol m^{-3} é

$$c_i = 10^{-6} m_i / M_i$$

onde M_i é a massa molecular da espécie i

Preste atenção: a concentração molar total do ar na pressão p e temperatura T é

$$c_{\text{total}} = p / RT$$

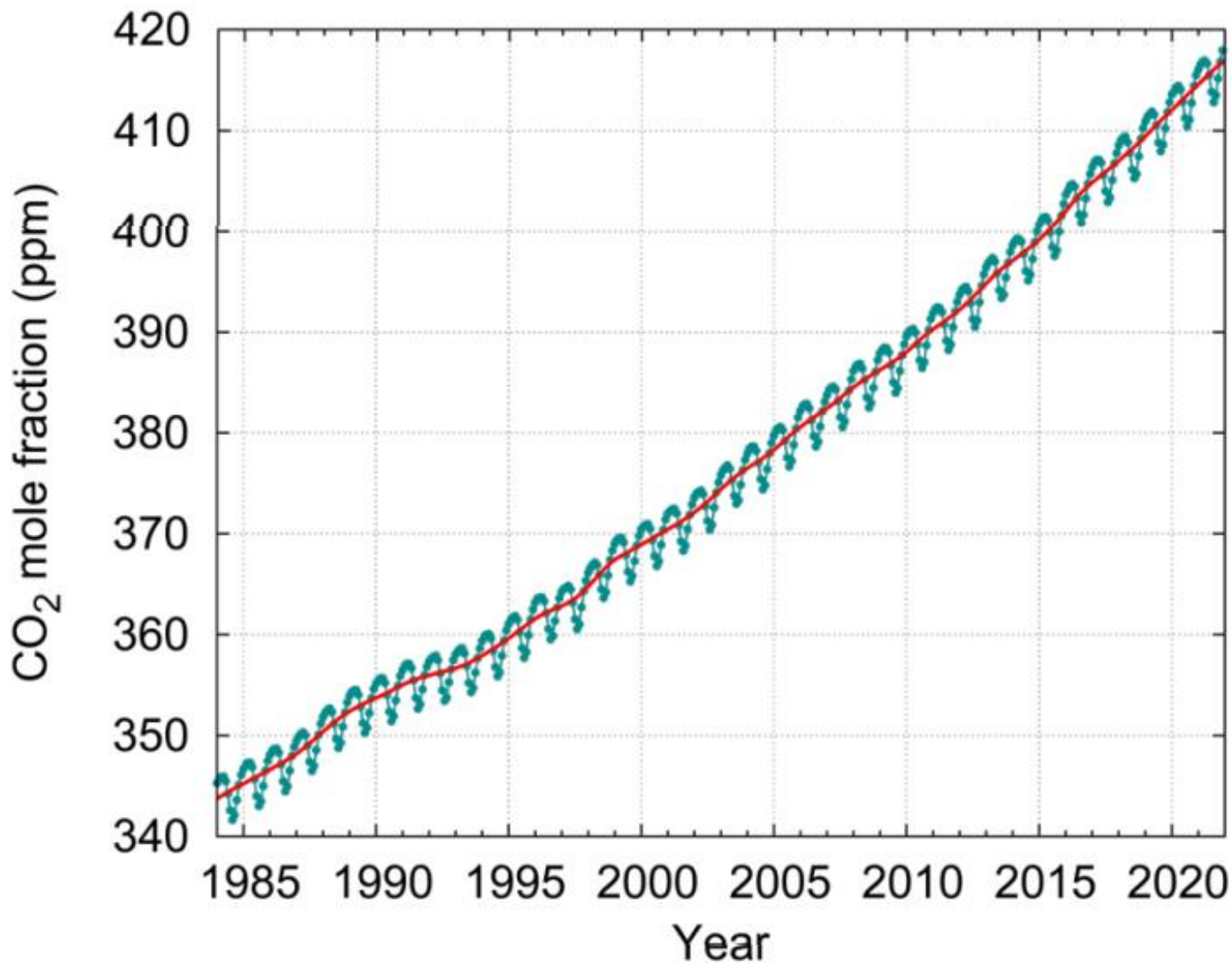
Então, a razão de mistura de i , x_i

$$x_i = (RT / pMM_i) \cdot \text{concentração (g m}^{-3}\text{)}$$

ou, a concentração de i , c_i

$$\text{concentração (g m}^{-3}\text{)} = (pMM_i / RT) \cdot x_i$$

Fração molar média global de CO₂ de 1984 a 2021.



Unidades de concentração: partes por milhão (ppm): número de moléculas de CO₂ por 10⁶ moléculas de ar

A quantidade de CO₂ é medida como razão de mistura

A linha vermelha é a média mensal com a variação sazonal removida; os pontos azuis e a linha azul representam as médias mensais. **Observações de 147 estações foram usadas para esta análise.**

WMO GREENHOUSE GAS BULLETIN

The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations through 2021

No. 18 | 26 October 2022

Table. Global annual surface mean abundances (2021) and trends of key greenhouse gases from the GAW in situ observational network for GHGs. The units are dry-air mole fractions, and the uncertainties are 68% confidence limits. The averaging method is described in GAW Report No. 184 [3].

	CO ₂	CH ₄	N ₂ O
2021 global mean abundance	415.7±0.2 ppm	1908±2 ppb	334.5±0.1 ppb
2021 abundance relative to 1750 ^a	149%	262%	124%
2020–21 absolute increase	2.5 ppm	18 ppb	1.3 ppb
2020–21 relative increase	0.61%	0.95%	0.39%
Mean annual absolute increase over the past 10 years	2.46 ppm yr ⁻¹	9.2 ppb yr ⁻¹	1.01 ppb yr ⁻¹

^a Assuming a pre-industrial mole fraction of 278.3 ppm for CO₂, 729.2 ppb for CH₄ and 270.1 ppb for N₂O. The number of stations used for the analyses was 147 for CO₂, 149 for CH₄ and 108 for N₂O.

Exercício 1-

Determinar a concentração (em $\mu\text{g m}^{-3}$) para óxido nitroso (N_2O) com razão de mistura de 311 ppb quando $p = 1 \text{ atm}$ e $T = 298 \text{ K}$.

Exercício 2-

Medidas do dimetil sulfeto, DMS (CH_3SCH_3), durante o experimento ACE-1 realizado em novembro-dezembro de 1995 na Tasmânia variaram entre 250 a 500 ng m^{-3} . Converter esses valores para razão de mistura em ppt a 298 K no nível do mar.

Exercício 1-

Determinar a concentração (em $\mu\text{g m}^{-3}$) para óxido nitroso (N_2O) com razão de mistura de 311 ppb quando $p = 1 \text{ atm}$ e $T = 298 \text{ K}$.

Qual a pergunta:

Concentração, $c_i = [\text{N}_2\text{O}] = \text{___?___} \mu\text{g m}^{-3}$

O que foi dado:

Razão de mistura = $\xi_i = x_i = 311 \text{ ppb} = 311 \times 10^{-9}$

Pressão = $p = 1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 1,01325 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$

Temperatura = $T = 298 \text{ K}$

Lembrar que: $\text{Pa} = \text{N m}^{-2}$

Resolver com a equação:

$$\text{concentração (g m}^{-3}\text{)} = (pMM_i / RT) \cdot x_i$$

Massa molar do óxido nitroso = 44 g mol^{-1}

$R = 8,314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,314 \text{ N m mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Exercício 2-

Medidas do dimetil sulfeto, DMS (CH_3SCH_3), durante o experimento ACE-1 realizado em novembro-dezembro de 1995 na Tasmânia variaram entre 250 a 500 ng m^{-3} . Converter esses valores para razão de mistura em ppt a 298 K no nível do mar.

Qual a pergunta:

Razão de mistura, $x_i = [\text{DMS}] = \text{___?___ ppt}$

O que foi dado:

Concentração = $c_i = 250$ a 500 ng m^{-3} $x = 250$ a $500 \times 10^{-9} \text{ g m}^{-3}$

Pressão = nível do mar = 1 atm = $1,01325 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$

Temperatura = $T = 298 \text{ K}$

$$x_i = (RT/pMM_i) \cdot \text{concentração (g m}^{-3}\text{)}$$

Massa molar do óxido nitroso = 62 g mol^{-1}

$R = 8,314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,314 \text{ N m mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Exercício 1-

Determinar a concentração (em $\mu\text{g m}^{-3}$) para N_2O (óxido nitroso) com razão de mistura de 311 ppb quando $p = 1 \text{ atm}$ e $T = 298 \text{ K}$.

$$x_i \text{ ou } \xi = 311 \text{ ppb} = 311 \times 10^{-9}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$C_{\text{N}_2\text{O}} = ? \mu\text{g m}^{-3}$$

$$p = 1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} \\ (\text{Pa} = \text{N m}^{-2})$$

$$M_i = MM_{\text{N}_2\text{O}} = (14 \times 2) + 16 = 44 \text{ g mol}^{-1}$$

$$R = 8,314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$= 8,314 \text{ N m}^{-2} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,314 \text{ N m mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{concentração (g m}^{-3}\text{)} = (pM_i / RT) \cdot x_i$$

$$\text{concentração de } \text{N}_2\text{O} = 559 \mu\text{g m}^{-3}$$

Exercício 2-

Medidas do dimetil sulfeto , DMS (CH_3SCH_3), durante o experimento ACE-1 realizado em novembro-dezembro de 1995 na Tasmânia variaram entre 250 a 500 ng m^{-3} .

Converter esses valores para razão de mistura em ppt a 298 K no nível do mar.

$$x_i \text{ ou } \xi = ?$$

$$T = 298\text{K}$$

$$C_{\text{DMS}} = 250 \text{ a } 500 \text{ ng } m^{-3} = 250 \text{ a } 500 \cdot 10^{-9} \text{ g } m^{-3}$$

$$p = 1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

(Pa = N m^{-2})

$$M_i = \text{MM}_{\text{DMS}} = 12 \times 2 + 32 + 1 \times 6 = 62 \text{ g mol}^{-1}$$

$$R = 8,314 \text{ Pa } m^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$= 8,314 \text{ N m}^{-2} m^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,314 \text{ N m mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$x_i = (RT / pM_i) \cdot \text{concentração (g } m^{-3})$$

$$x_i \text{ ou } \xi =$$

razão de mistura do composto $\text{CH}_3\text{SCH}_3 = 98 \text{ ppt}$ e 197 ppt .

Densidade de número, n_X [moléculas cm^{-3}] ou

[átomos cm^{-3}] ou [partículas cm^{-3}] ou [radicais cm^{-3}]

ou apenas cm^{-3} ou m^{-3}

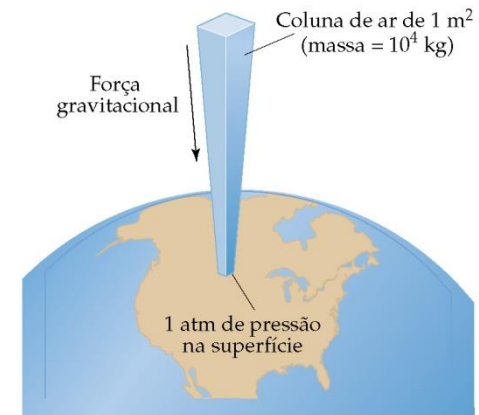
Adequado para:

- cálculos de velocidade de reações
- propriedades ópticas da atmosfera

$$n_X = \frac{\text{\# molecules of X}}{\text{unit volume of air}}$$

Adequada para medida de absorção da radiação pela atmosfera

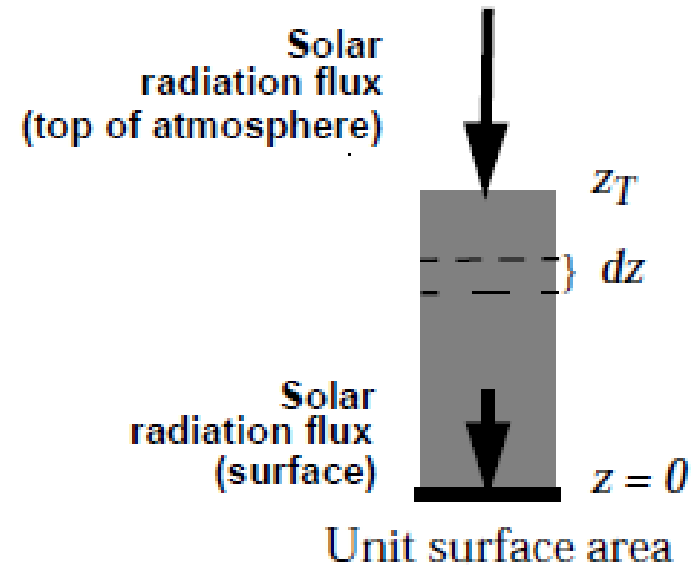
$$\text{Column concentration} = \int_0^{\infty} n(z) dz$$



Absorção de radiação por uma coluna atmosférica de gás ou partículas (poeira)

$$Column = \int_0^{z_T} n_X dz .$$

Esta coluna atmosférica determina a eficiência total com que o gás absorve ou dispersa a luz passando através da atmosfera. Por exemplo, a eficiência com que a camada de ozônio impede que a radiação de UV solar prejudicial cheguem a Superfície da terra é determinada pela coluna atmosférica de ozônio



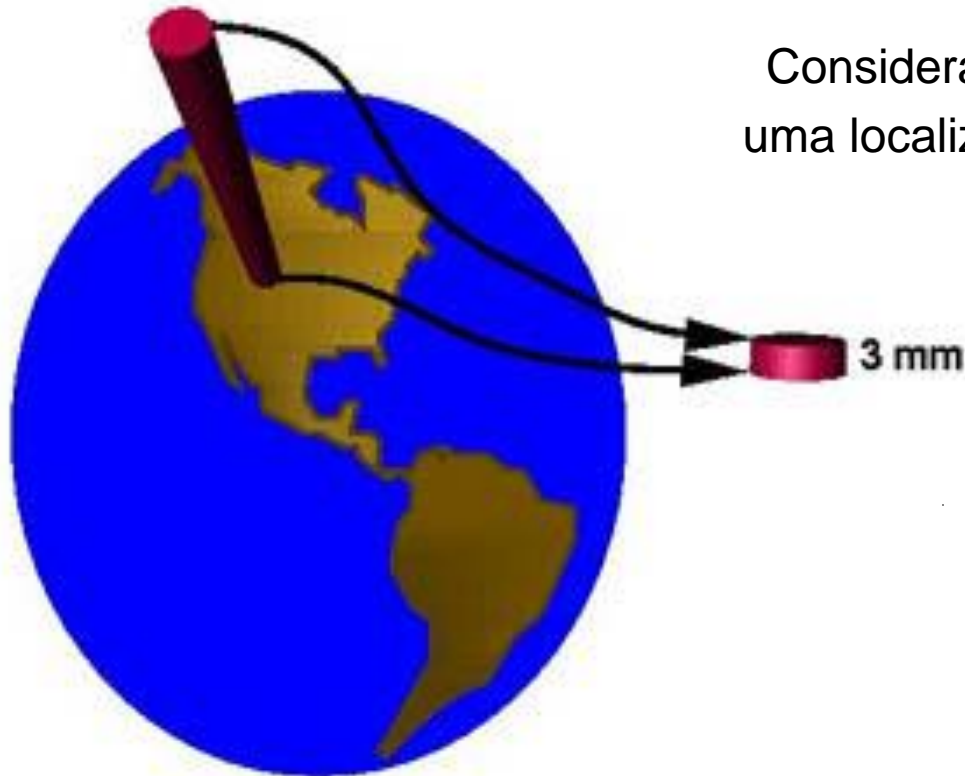
Concentrações na coluna atmosférica são medidas em moléculas cm^{-2} , $atm \cdot cm$ ou Unidades Dobson, DU.

$$1 \text{ DU} = 2,69 \times 10^{20} \text{ moléculas de } O_3 \text{ m}^{-2}$$

$$1000 \text{ DU} = 2,69 \times 10^{19} \text{ moléculas de } O_3 \text{ cm}^{-2}$$

Unidades Dobson (UD)

Considera que toda coluna de o ozônio acima de uma localização está em condições de 0°C e 1 atm.



A espessura desta camada mede 3 mm, correspondendo a 300 UD (aproximadamente à média global).

• 100 unidades Dobson correspondem a 1mm de espessura.

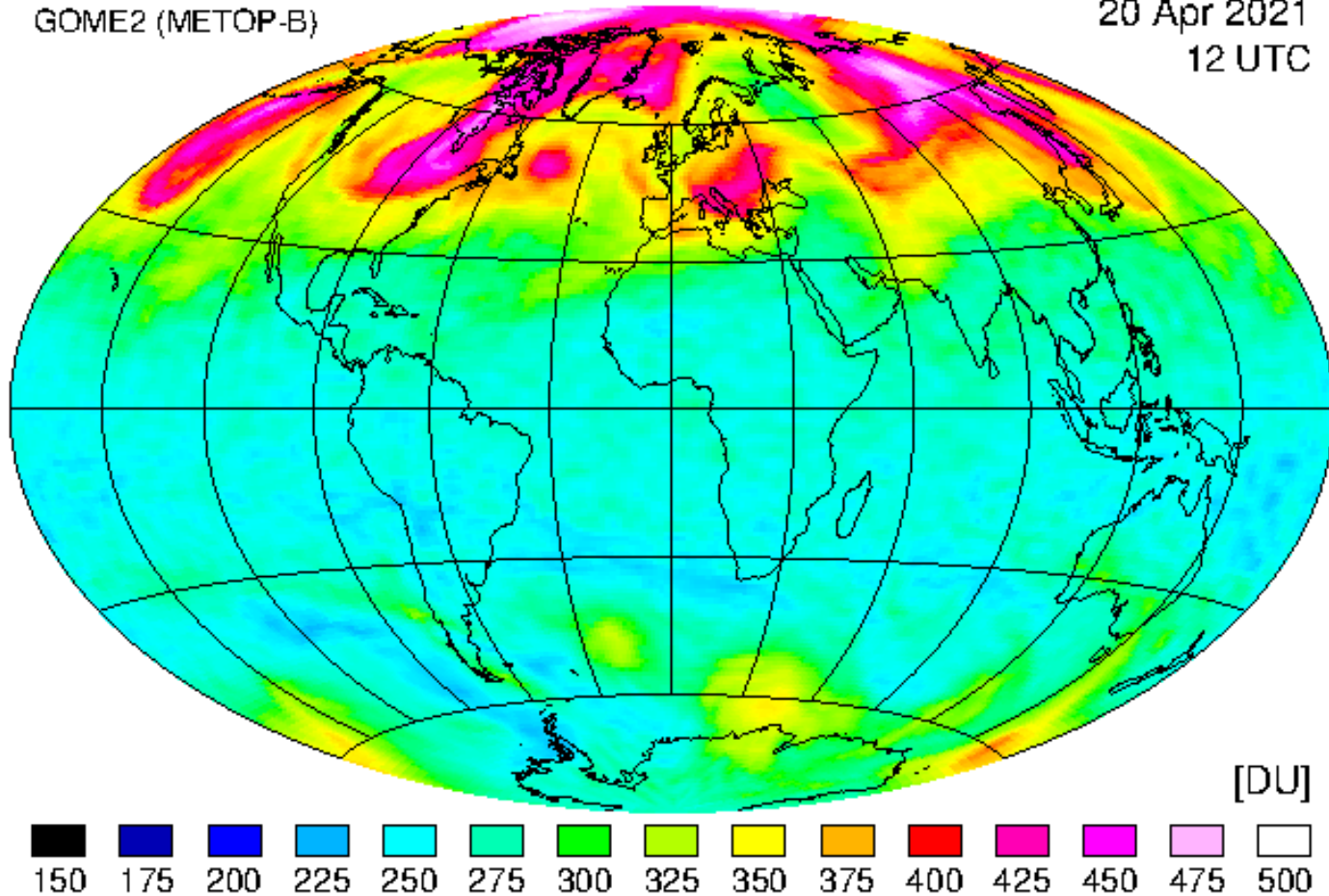


• A unidade Dobson é uma unidade conveniente para medidas da coluna total de ozônio

COLUNA DE OZÔNIO

KNMI / DLR / EUMETSAT
GOME2 (METOP-B)

Forecast total ozone (D+1)
20 Apr 2021
12 UTC



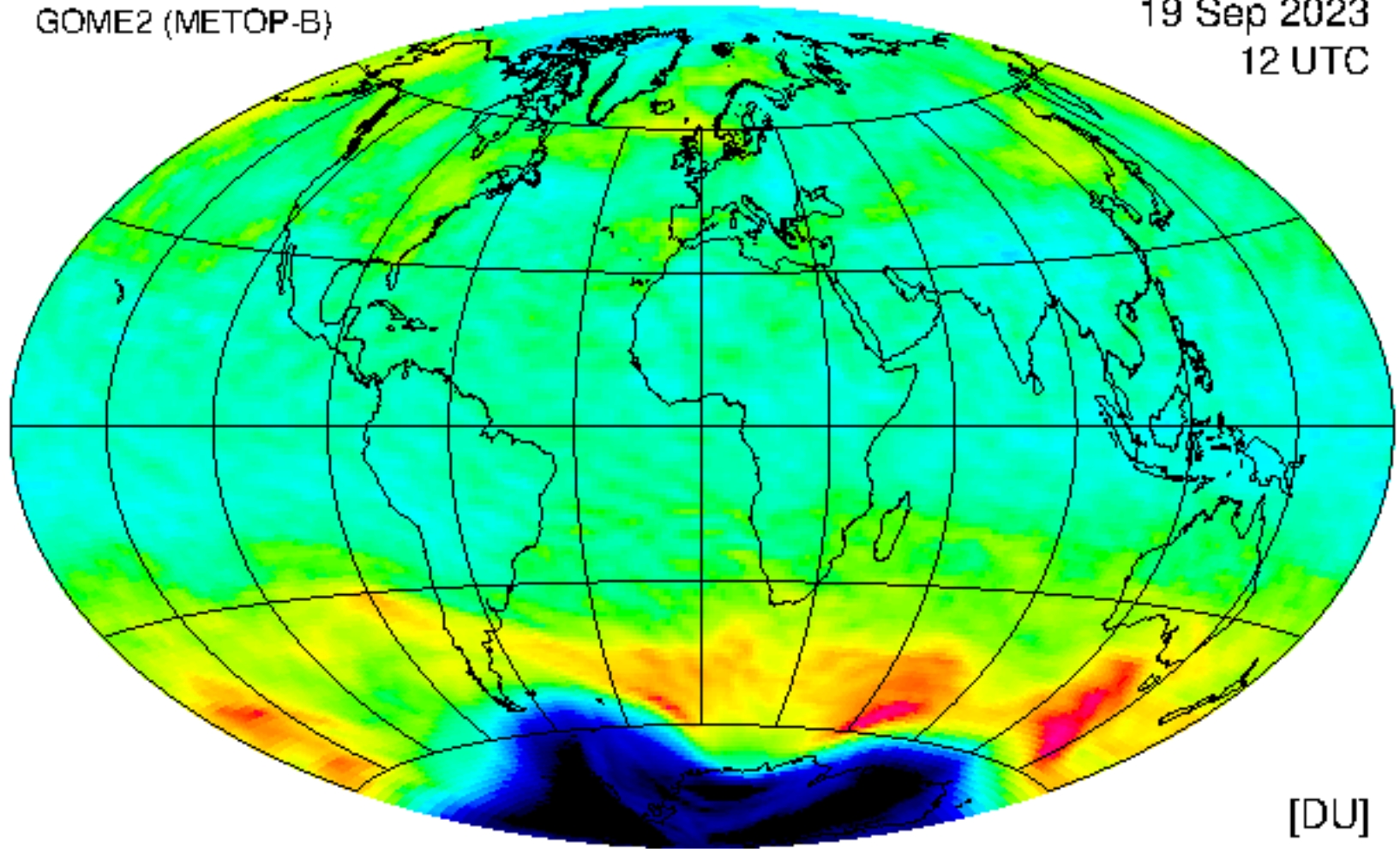
<https://www.temis.nl/protocols/O3forecast.php>

1 “Unidade Dobson (DU)” = 0.01 mm ozônio na STP = 2.69×10^{16} moléculas cm^{-2}

Espessura da camada de ozônio é medido como concentração na coluna

KNMI / DLR / EUMETSAT
GOME2 (METOP-B)

Forecast total ozone (D+1)
19 Sep 2023
12 UTC



[DU]



Lei barométrica

- equação hipsométrica (função da pressão)
- Lei dos gases

$$p_2 = p_1 \exp \left[- \frac{(z_2 - z_1)}{H} \right]$$

$(z_2 - z_1)$ é denominado espessura geopotencial (ΔZ)

H, escala de altura: é o intervalo (de altura) no qual a variação da pressão atmosférica é dada pelo fator $1/e$

Qual a unidade de H?

$$[H] = \frac{RT}{g_0 MM_{ar\ seco}}$$

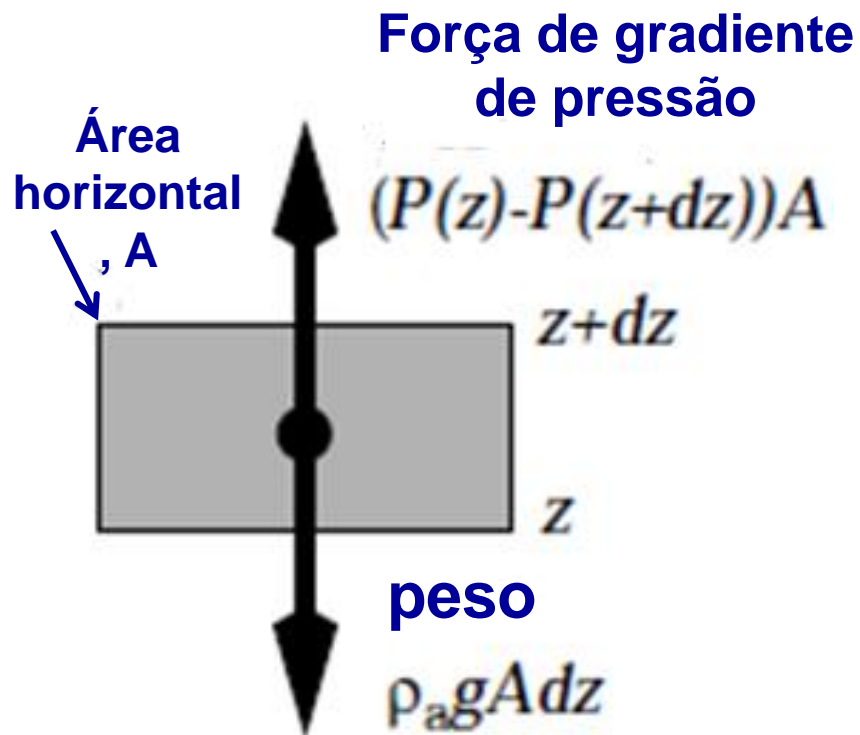
[

- R \rightarrow J mol⁻¹ K⁻¹
- T \rightarrow K
- $g_0 \rightarrow$ m s⁻²
- MM \rightarrow g mol⁻¹

Lembrar que J = Nm
e N é força!!! N = kg m s⁻²

Altura z(km)	Geopotencial Z (km)	Gravidade g (m s ⁻²)
1	1	9,8
10	9,99	9,77
500	463	8,43

Para explicar o perfil vertical da pressão, considere uma camada elementar da atmosfera (espessura dz , área horizontal) numa altitude z :



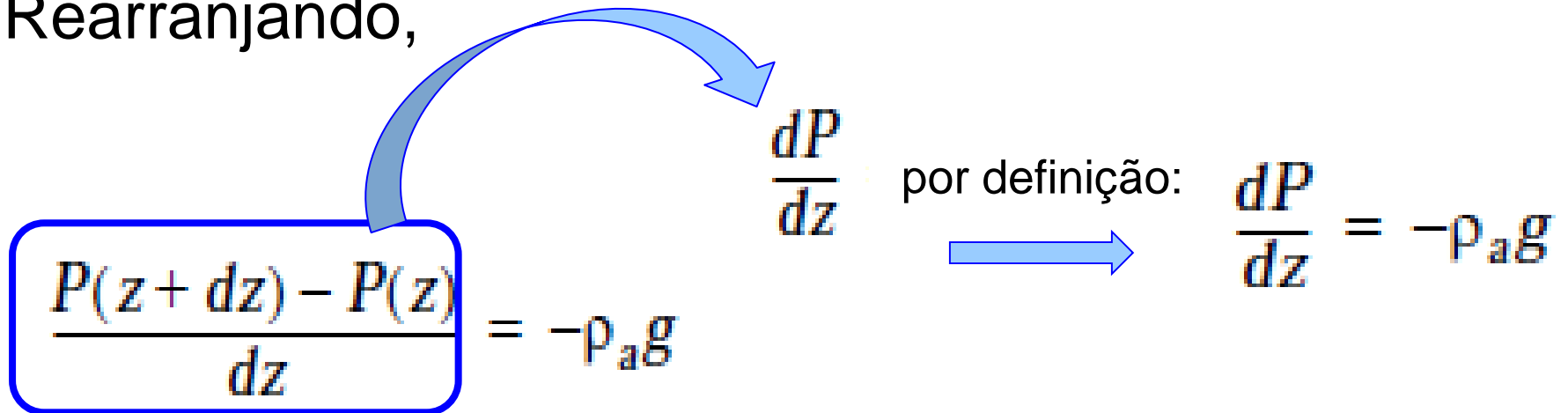
A atmosfera exerce uma força de pressão ascendente $P(z)A$ na parte inferior da camada e uma força descendente $P(z+dz)A$ na parte superior da camada.

A força resultante $(P(z)-P(z+dz))A$ é chamada de **força de gradiente de pressão**. Na camada em equilíbrio:

$$\rho_a g A dz = (P(z) - P(z + dz))A$$

$$\rho_a g A dz = (P(z) - P(z + dz))A$$

Rearranjando,


$$\frac{P(z + dz) - P(z)}{dz} = -\rho_a g$$

por definição: $\frac{dP}{dz} = -\rho_a g$

$$\frac{dP}{dz} = -\rho_a g$$

Lei do gas ideal: densidade, ρ : $\rho_a = \frac{PM_a}{RT}$

Substituindo:
$$\frac{dP}{P} = -\frac{M_a g}{RT} dz$$

Admitindo que a temperatura é constante na camada atmosférica:

$$\ln P(z) - \ln P(0) = -\frac{M_a g}{RT} z$$

$$\ln P(z) - \ln P(0) = - \frac{M_a g}{RT} z$$

P = pressão,

P(z) = pressão no nível ou altura z,

P(0) = pressão no nível do mar,

M = massa molar,

g = aceleração da gravidade,

R = constante universal dos gases,

T = temperatura,

z = altura

Lei barométrica

$$\ln P(z) - \ln P(0) = -\frac{M_a g}{RT} z \quad \rightarrow \quad P(z) = P(0) \exp\left(-\frac{M_a g}{RT} z\right)$$

Definindo H como a escala de altura da atmosfera:

$$H = \frac{RT}{M_a g}$$

Substituindo:

$$\ln P(z) - \ln P(0) = -\frac{z}{H} \quad \rightarrow \quad P(z) = P(0) e^{-\frac{z}{H}}$$

$$P(z) = P(0)e^{-\frac{z}{H}}$$

Analogamente, a lei barométrica pode ser aplicada para gases “inertes”:

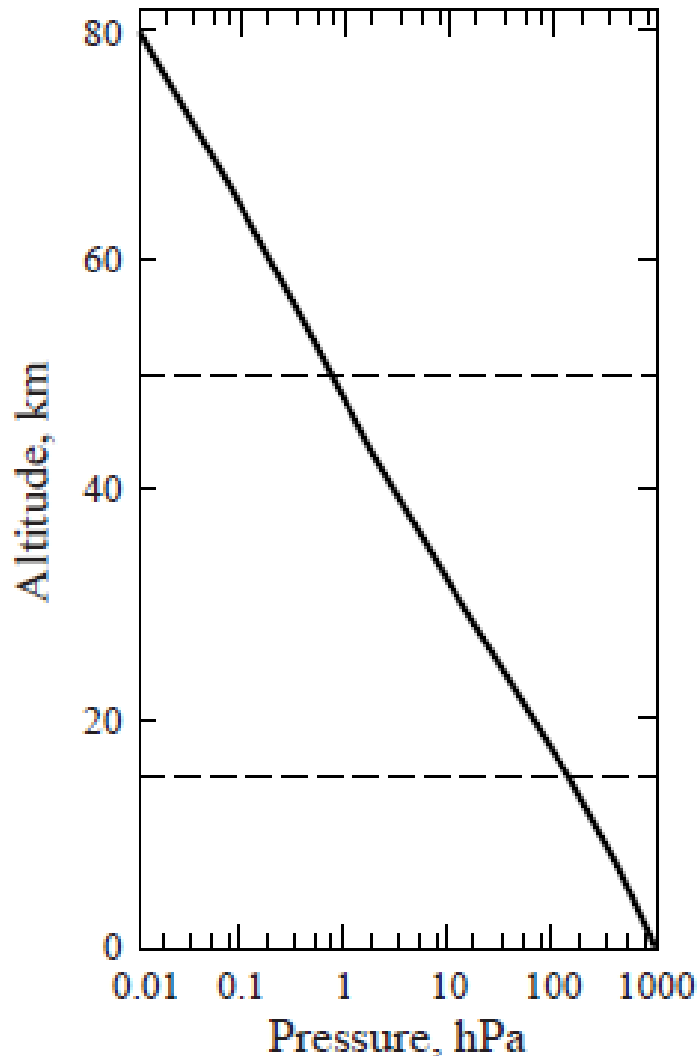
$$\rho_a(z) = \rho_a(0)e^{-\frac{z}{H}}$$

$$\text{ou } c(z) = c(0)e^{-\frac{z}{H}}$$

C_z é a concentração (ou a razão de mistura) da espécie inerte de interesse no nível z

C_0 é a concentração (ou a razão de mistura) da espécie inerte de interesse no nível do mar

Escala de altura da atmosfera, H:



Para temperatura atmosférica média de 250 K:

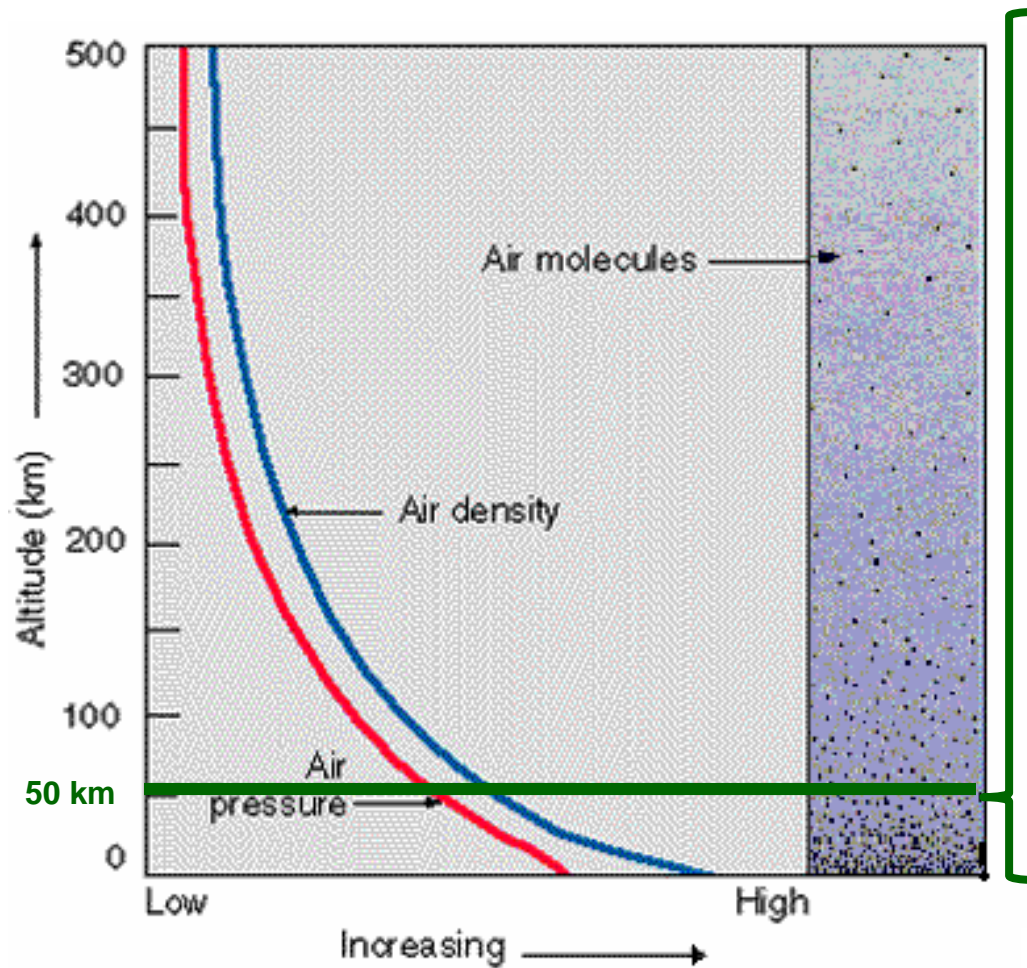
escala de altura $H = 7,4$ (ou $6,8$)
(alguns autores arredondam para 8).

A Lei barométrica explica a dependência exponencial de P com z

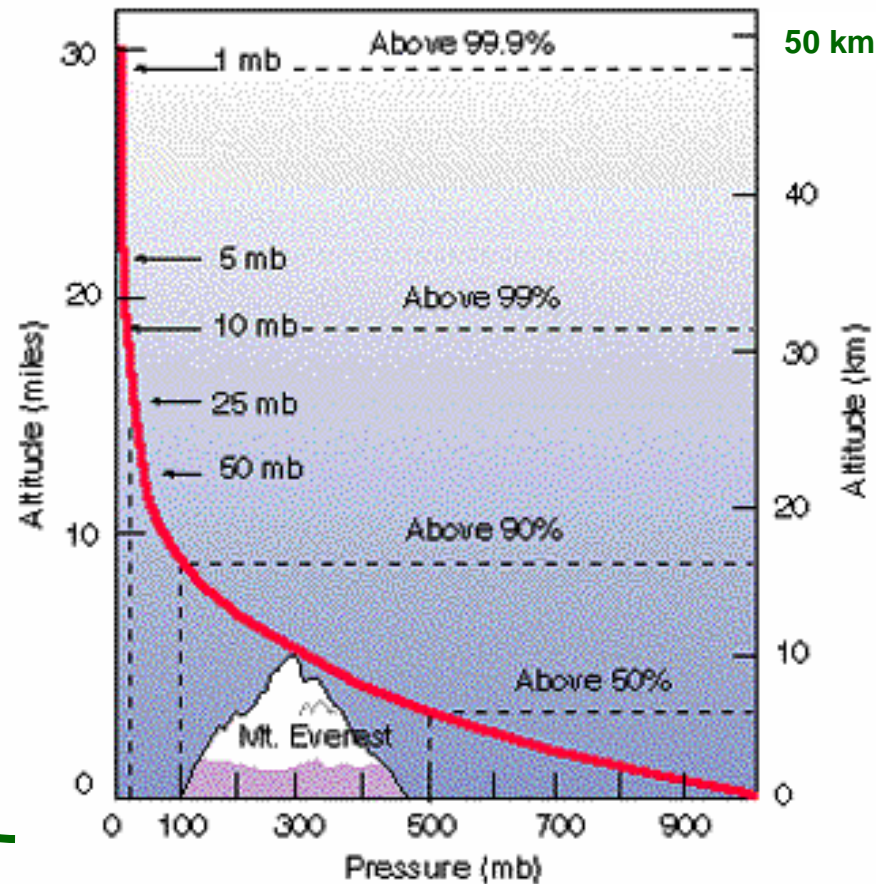
Lembre-se:

Para uma atmosfera em equilíbrio hidrostático, a pressão corresponde à massa total da atmosfera acima desse ponto.

Consequentemente, a pressão deve diminuir “monotonicamente” com a altura.



Distribuição vertical de massa na atmosfera.



Variação da pressão do ar na atmosfera.
(Fonte: Meteorology Today)

Temperatura, pressão, razão de mistura e densidade de número em diferentes alturas da estratosfera.

z , km	T , K	p , hPa	p/p_0		$[M]$, molecules cm^{-3}
20	217	55	0.054		1.4×10^{18}
25	222	25	0.025	$[M]$ diminui ~40 vezes	6.4×10^{17}
30	227	12	0.012		3.1×10^{17}
35	237	5.6	0.0055		1.4×10^{17}
40	251	2.8	0.0028		7.1×10^{16}
45	265	1.4	0.0014		3.6×10^{16}

Lembrando que nas diferentes altitudes:

$$[O_2] = 0,21 \times [M]$$

$$\text{Ar atmosférico} = [M] = N_2 + O_2 + \text{Ar} + CO_2 \Rightarrow$$

Sendo $[M_0] = 2,46 \times 10^{19}$ moléculas cm^{-3} (298 K, 1 atm)