



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

Radiação eletromagnética e reações atmosféricas

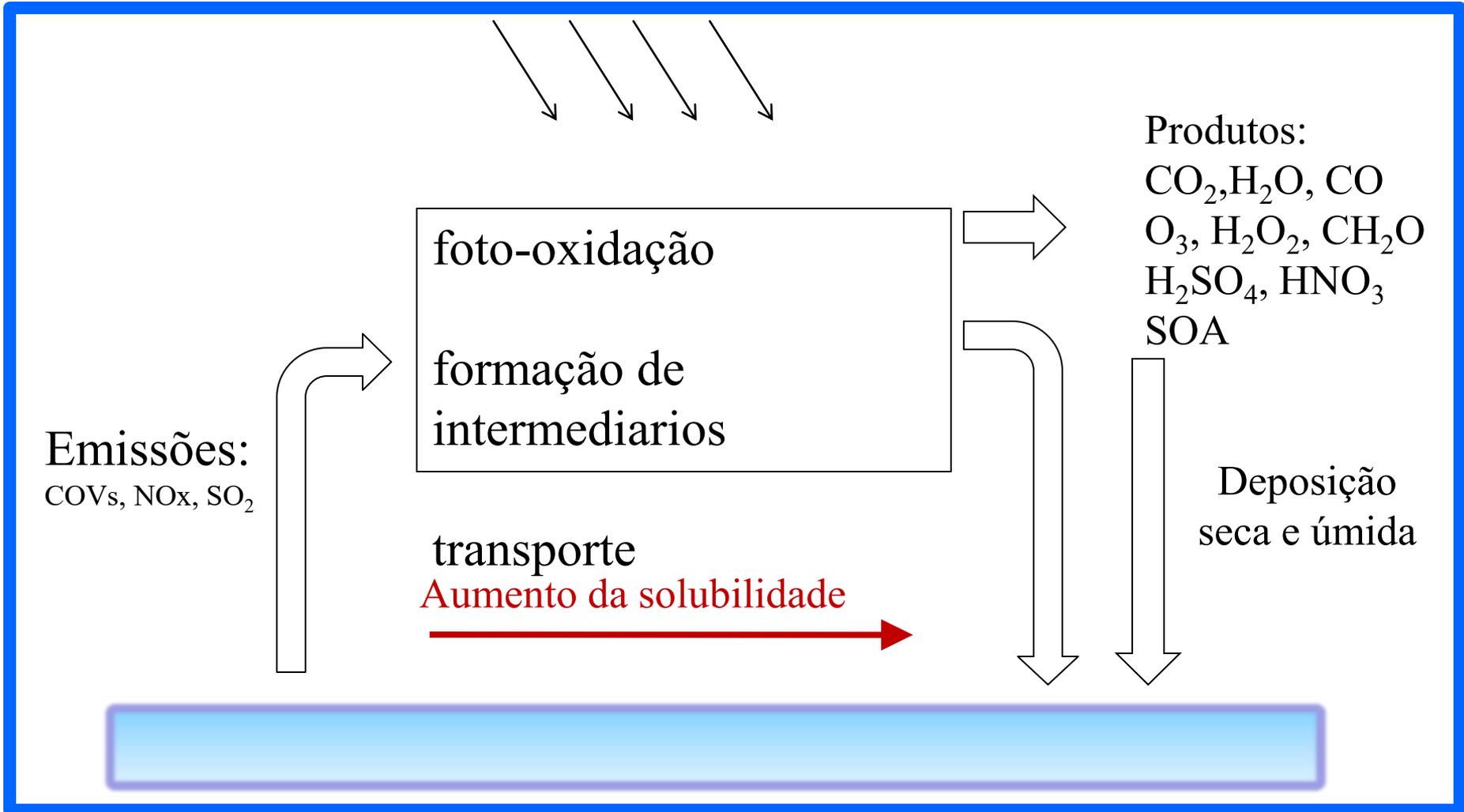
agosto de 2023

Importância da interação entre radiação e matéria para a atmosfera:

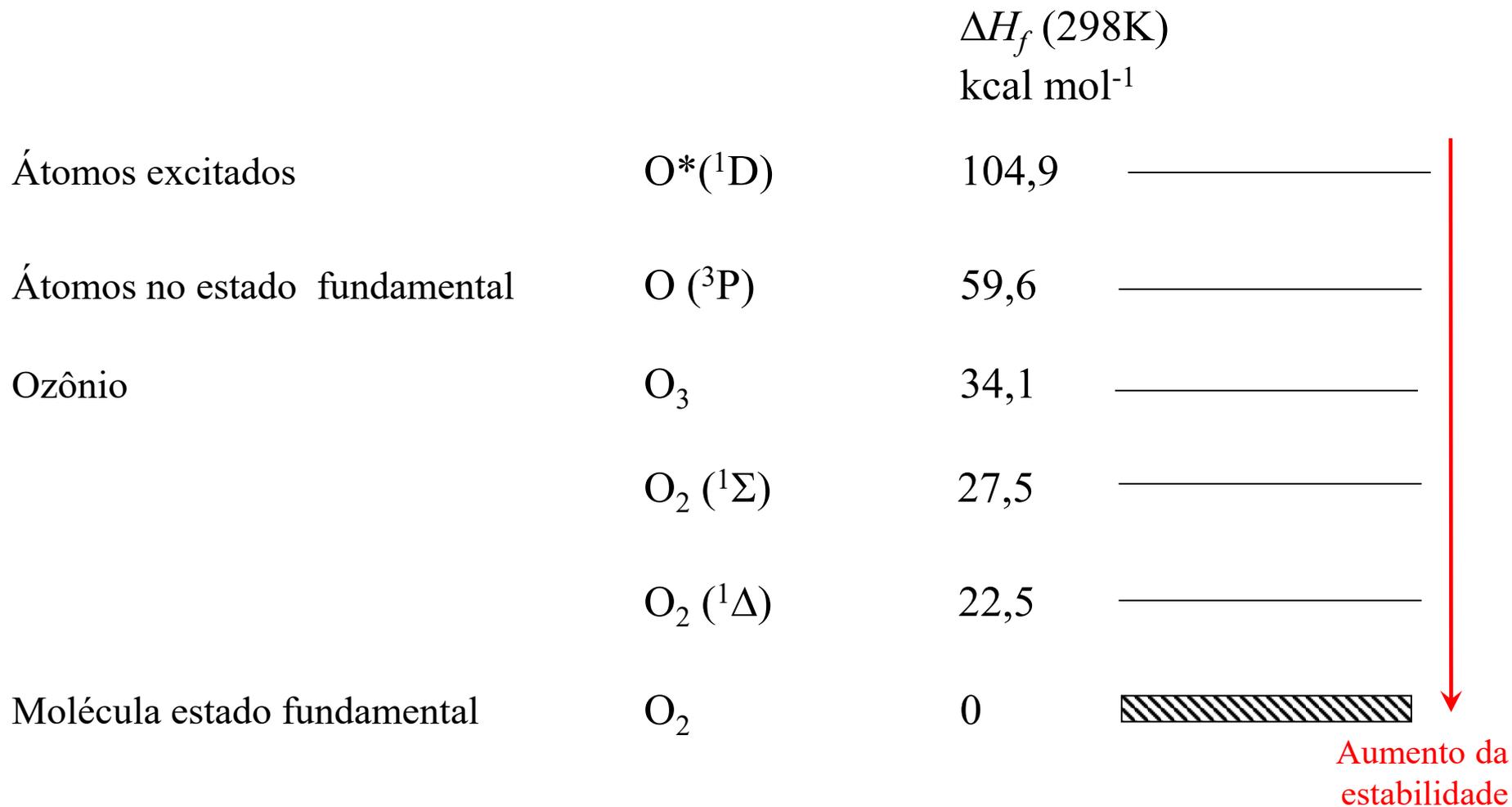
- Reações químicas
- Balanço energético

Ciclo de vida na atmosfera: reações químicas

Radiação solar UV



Estados energéticos do oxigênio na atmosfera



Fotoquímica

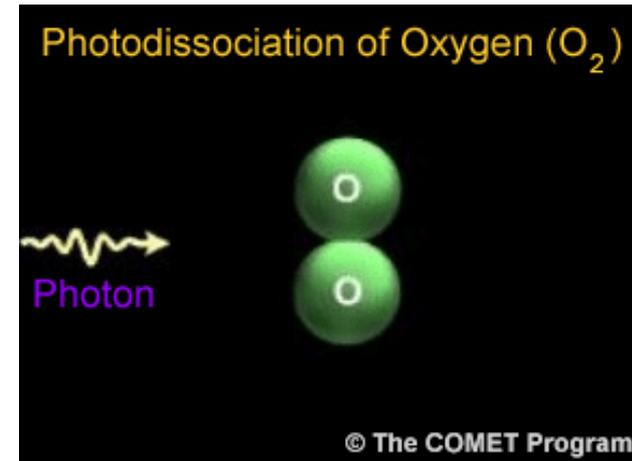
➤ Termodinâmica apenas não pode explicar quantidades atmosféricas de O_3 , O , O^*

➤ É necessário

– Entrada de energia, p.ex.



– Reações químicas, p.ex.

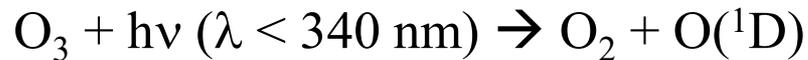


= Fotoquímica

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

Energia quantizada e fótons

- **Planck:** a energia só pode ser liberada (ou absorvida) por átomos em certos pedaços (ou pacotes) de tamanhos mínimos, chamados **quantum**.

- A relação entre a energia de cada fóton e a frequência é

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

onde h é a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J s).

- A intensidade da radiação é uma indicação do número de fótons presentes.
- Para entender a quantização, considere a subida em uma rampa *versus* a subida em uma escada:
 - ✓ na rampa, há uma alteração constante na altura,
 - ✓ na escada há uma alteração gradual e “quantizada” na altura.

Quanto de energia é necessária para romper ligações químicas?



$$\Delta H_{\text{formação}} \quad 0 \qquad 59,6 + 59,6 \qquad \text{kcal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{reação}} = 119 \text{ kcal/mol}$$

Corresponde a
E para 1 mol de fótons

Qual o λ de interesse?

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad h = \text{Planck's constant} = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{sec}$$

$$E = 119 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \frac{4.184 \times 10^3 \text{ J}}{\text{kcal}} \frac{\text{mol}}{6.02 \times 10^{23} \text{ fótons}} = 8.28 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{(6.6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{sec})(3 \times 10^8 \text{ m/sec})}{8.28 \times 10^{-19} \text{ J}} = 2.4 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$\lambda = 240 \text{ nm}$$

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

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

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

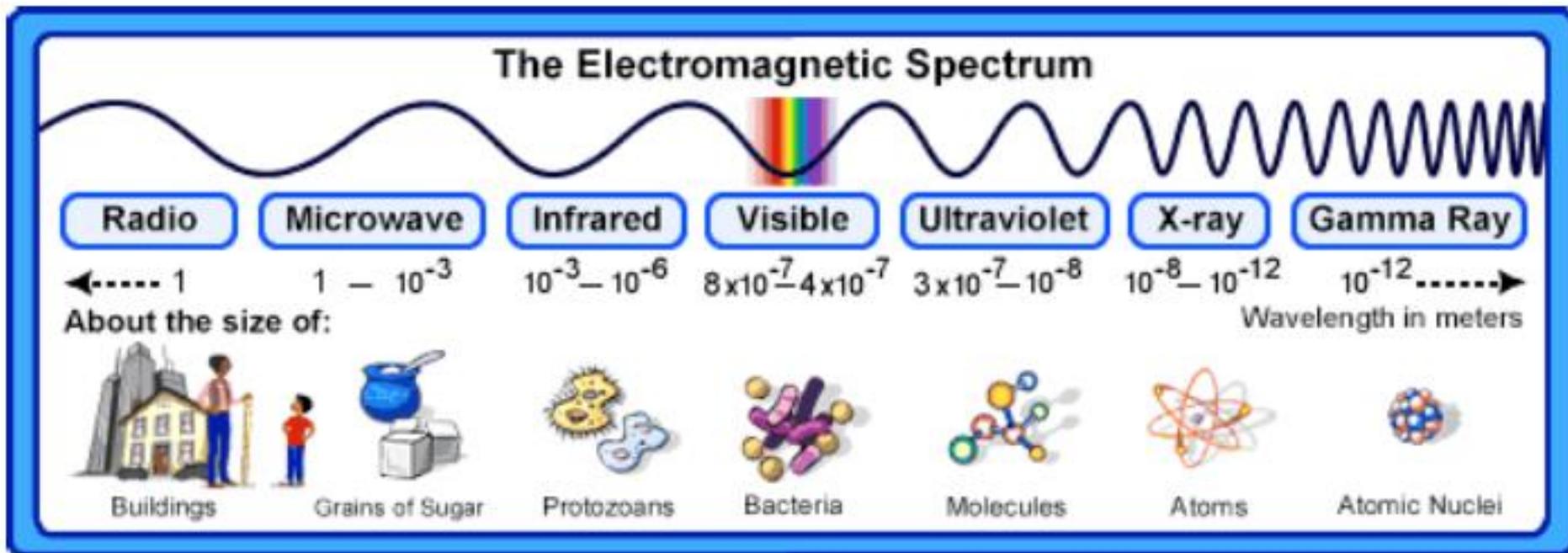
$$\text{C-H, O-H, C-O} \sim 400 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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;

Espectro eletromagnético



Unidades usadas para energias do fóton e comprimentos de ondas:

– 1 eV = 8065.54 cm⁻¹ = 96.4853 kJ/mol = 23.0605 kcal/mol

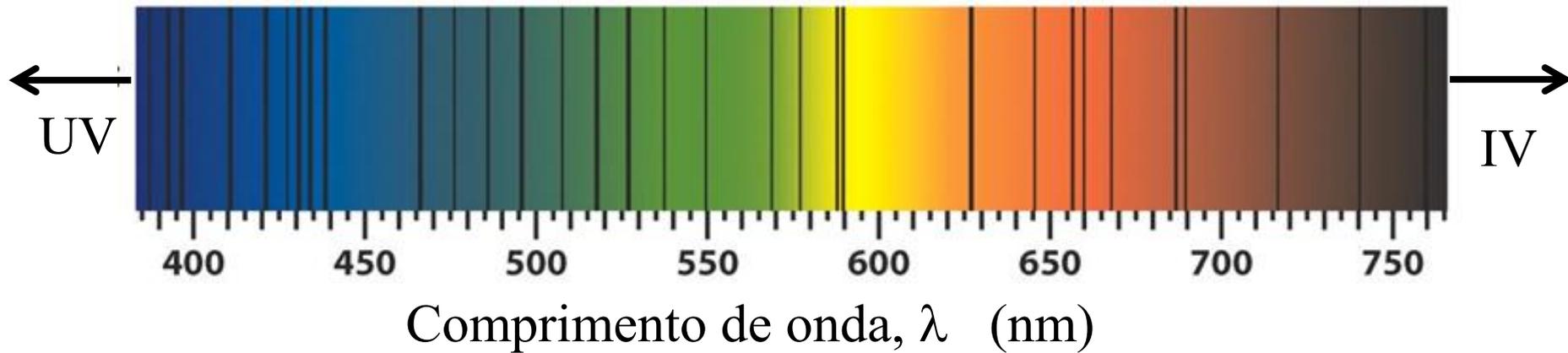
– 1 Å = 0.1 nm = 10⁻¹⁰ m; micron = 10⁻⁶ m = 1000 nm

h = constante de Planck = 6,626 x 10⁻³⁴ J s

ν = número de onda = cm⁻¹

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$
$$E = h\nu$$
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Espectro eletromagnético na região do visível



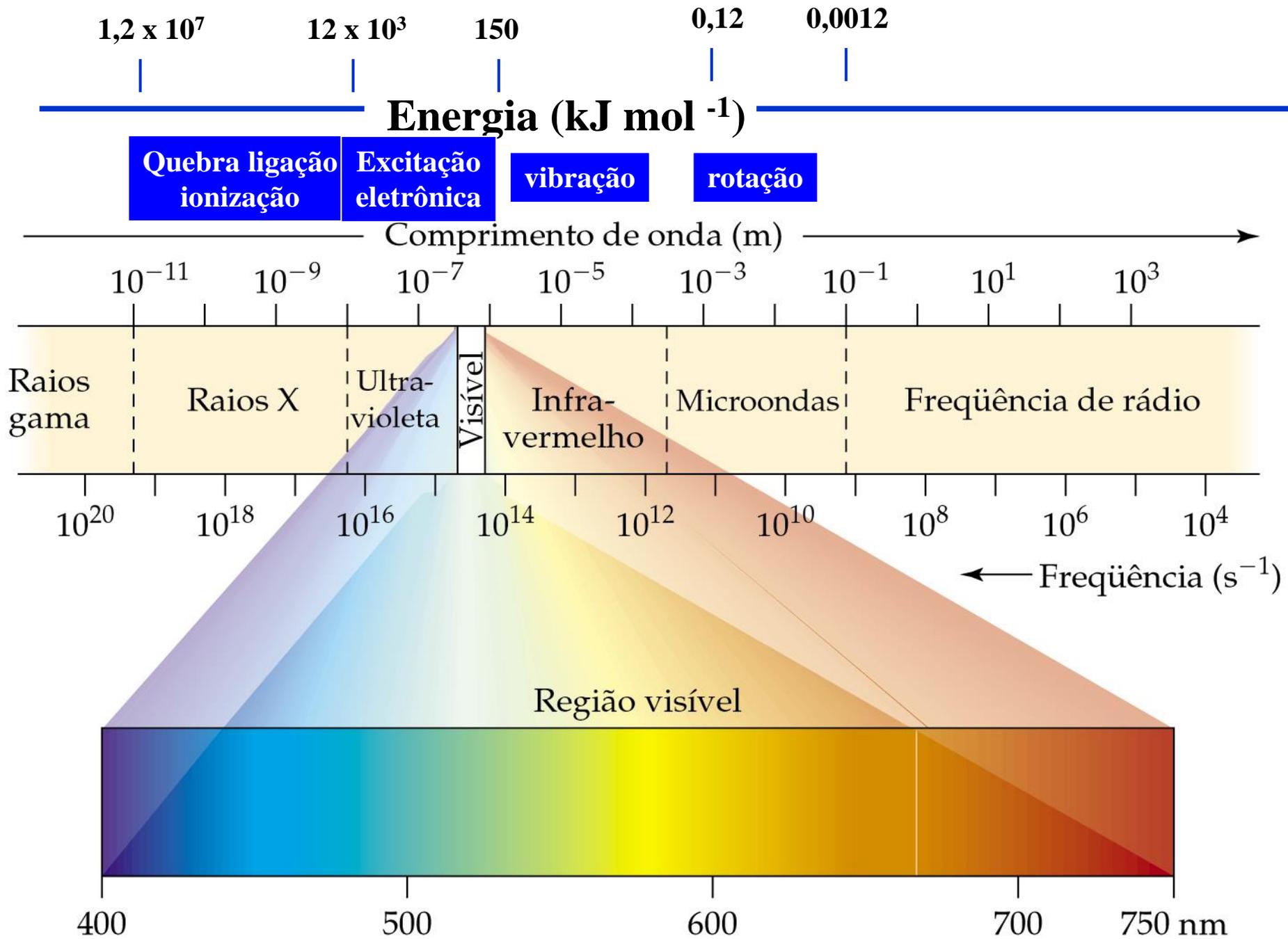
Tipo, frequência (f), comprimento de onda (λ) e energia (E) da radiação eletromagnética.

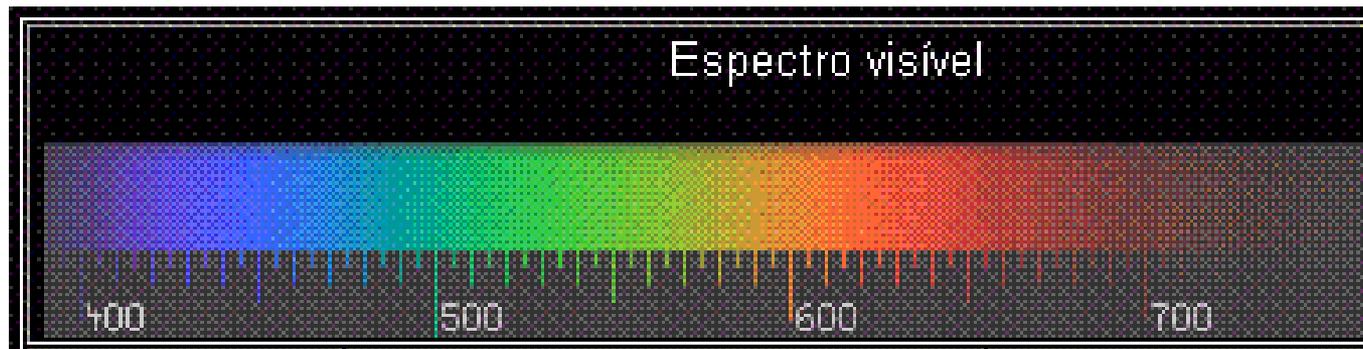
Radiation type	Frequency (10^{14} Hz)	Wavelength (nm, 2 sf)*	Energy per photon (10^{-19} J)
x-rays and γ -rays	$\geq 10^3$	≤ 3	$\geq 10^3$
ultraviolet	8.6	350	5.7
visible light			
violet	7.1	420	4.7
blue	6.4	470	4.2
green	5.7	530	3.8
yellow	5.2	580	3.4
orange	4.8	620	3.2
red	4.3	700	2.8
infrared	3.0	1000	2.0
microwaves and radio waves	$\leq 10^{-3}$	$\geq 3 \times 10^6$	$\leq 10^{-3}$

f ↓

λ ↑

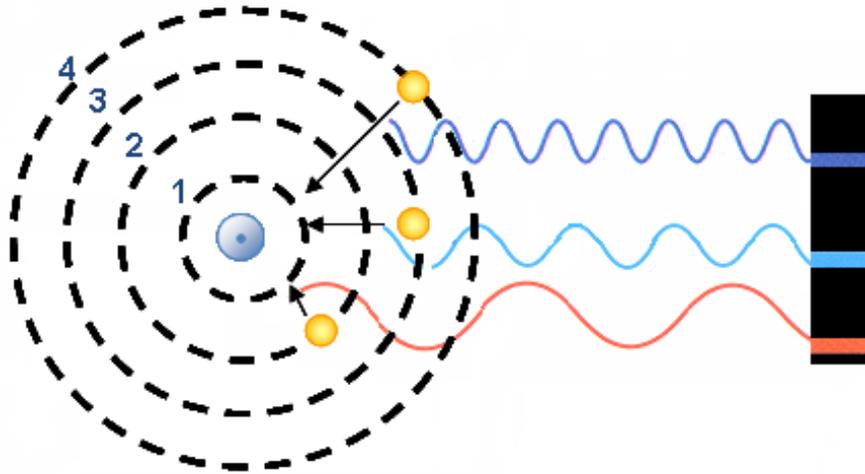
E ↓





UV ← **violeta** **azul** **Ciano ou turquesa** **verde** **amarelo** **laranja** **vermelho** → IV

Cor	Comprimento de onda (nm)	Freqüência (THz)
violeta	~ 380-440	~ 790-680
azul	~ 440-485	~ 680-620
ciano	~ 485-500	~ 620-600
verde	~ 500-565	~ 600-530
amarelo	~ 565-590	~ 530-510
laranja	~ 590-625	~ 510-480
vermelho	~ 625-740	~ 625-740



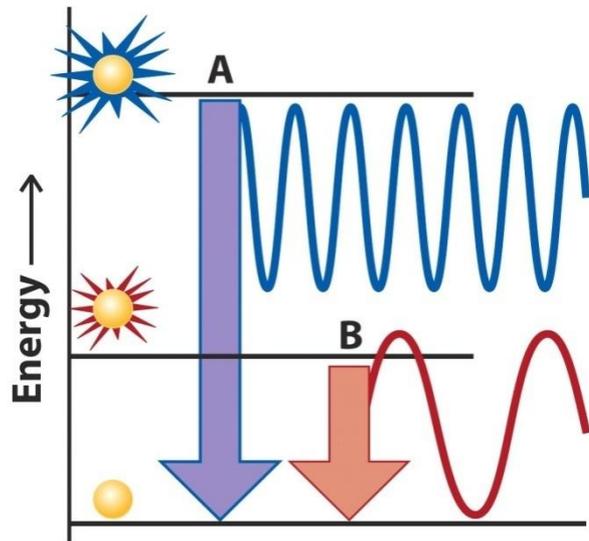
ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

$$\Delta E = E_{\text{superior}} - E_{\text{inferior}}$$

Condição de frequência de Bohr

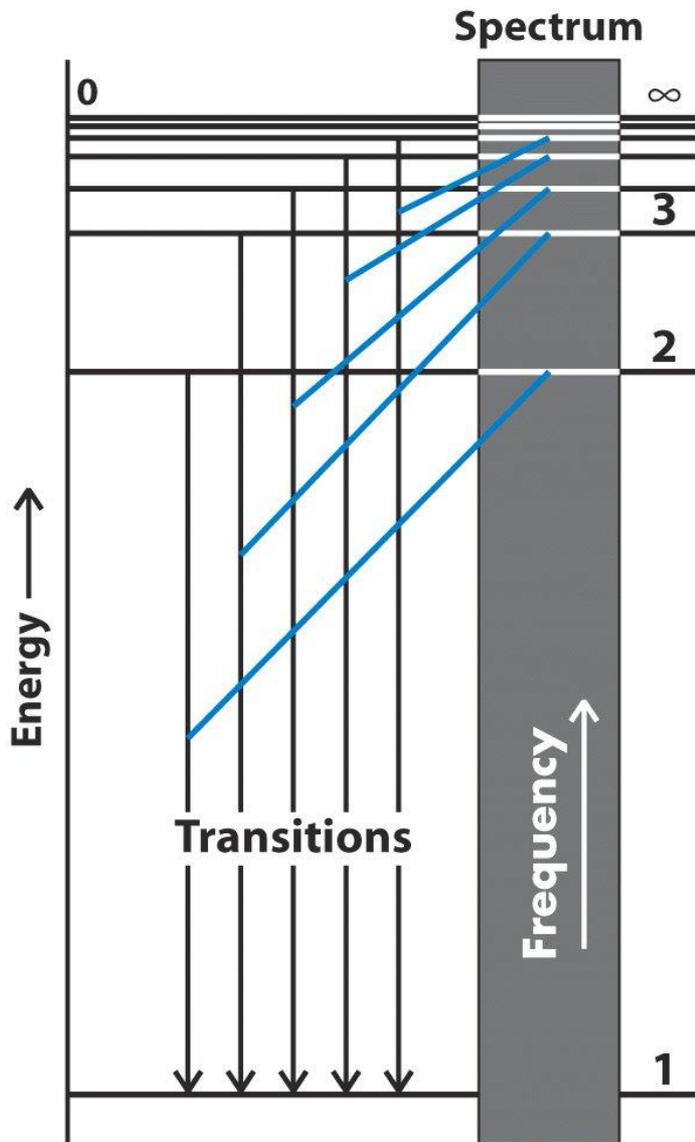
$$E_{\text{fóton}} = h \nu$$

↳ C^{te} de Plank



$$h \nu = E_{\text{superior}} - E_{\text{inferior}}$$

Quando um átomo sofre uma transição de um estado de energia mais alta para um estado de energia mais baixa, ele perde energia que é emitida como um fóton. Quanto maior a energia perdida, maior será a frequência (e menor o comprimento de onda) da radiação emitida.



O espectro do átomo de H mostra o arranjo dos níveis de energia do átomo, porque cada linha provém da transição de elétrons entre dois estados específicos. A frequência da radiação emitida é proporcional à diferença de energia entre os dois níveis de energia envolvidos.

O zero da energia corresponde à separação completa entre o próton e o elétron. Os números à direita identificam os níveis de energia (ex. de números quânticos).

$$\nu \propto \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \quad n = 3, 4, \dots$$

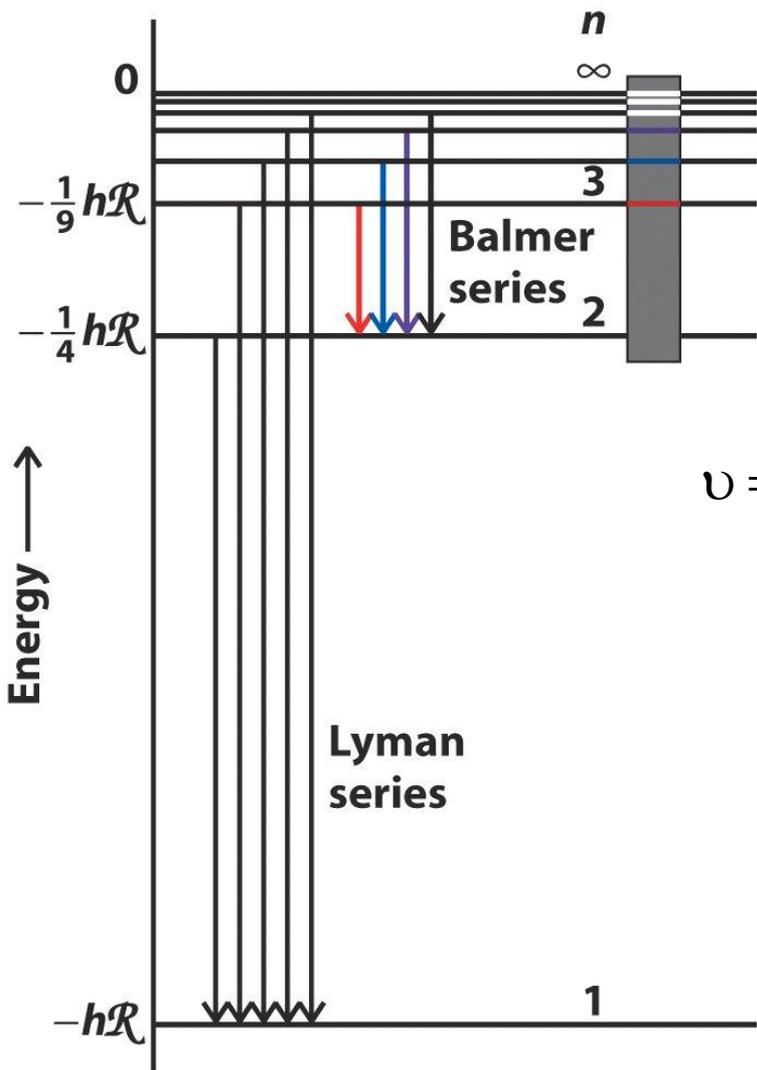
Espectros de linhas e o modelo de Bohr

Espectros de linhas

- **Balmer:** descobriu que as linhas no espectro de linhas visíveis do hidrogênio se encaixam em uma simples equação.
- Mais tarde, Rydberg generalizou a equação de Balmer para:

$$\frac{1}{\lambda} = \left(\frac{R_H}{h} \right) \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

onde R_H é a constante de Rydberg ($1,096776 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$), h é a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$), n_1 e n_2 são números inteiros ($n_2 > n_1$).



Níveis de energia permitidos para o átomo de hidrogênio segundo a equação,

$$\nu = \mathcal{R} \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right], n_1 = 1, 2, \dots, n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2$$

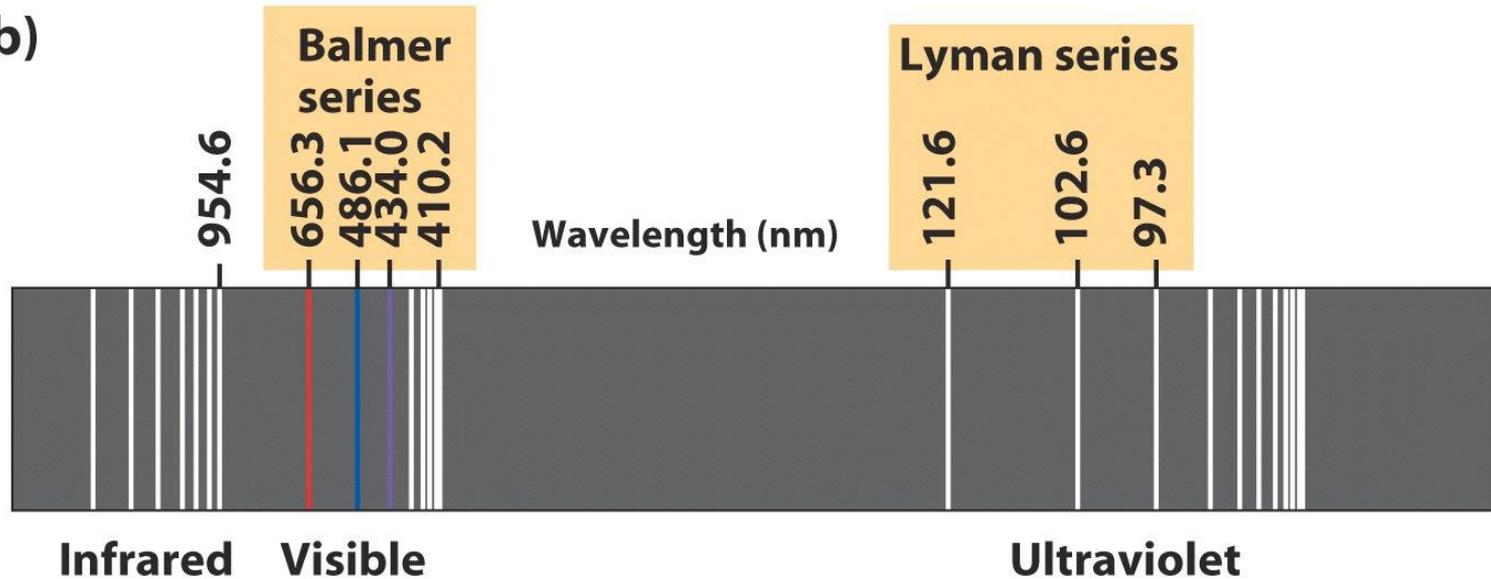
C^{te} de Rydberg = $3,29 \times 10^{15}$ Hz

Os níveis são nomeados pelo número quântico n , que varia de 1 (para o estado mais baixo) até o infinito (para a separação total entre o próton e o elétron).

(a)



(b)

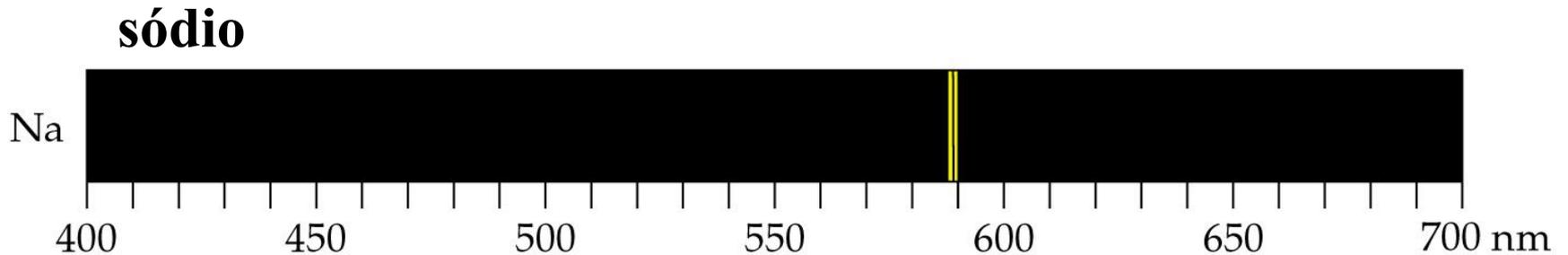


a) Espectro visível.

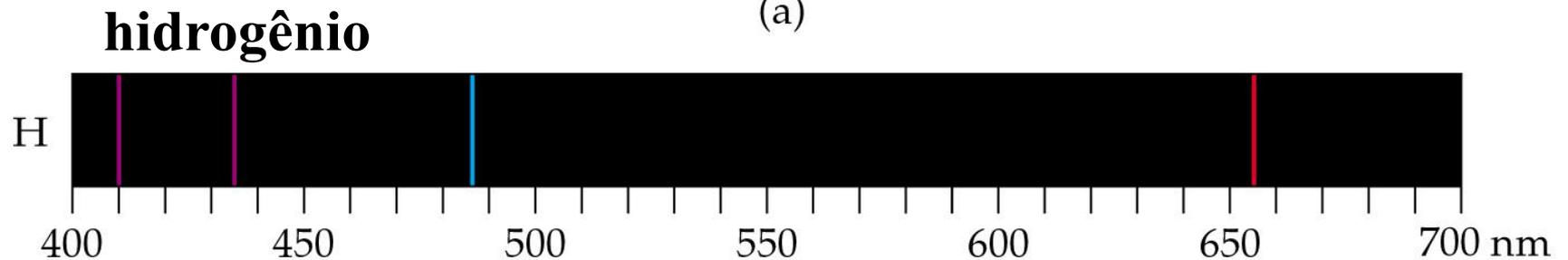
b) Espectro completo do átomo de hidrogênio. As linhas espectrais foram distribuídas em vários grupos, chamados de séries, duas das quais são mostradas com seus nomes.

O modelo de Bohr

- As cores de gases excitados surgem devido ao movimento dos elétrons entre os estados de energia no átomo.



(a)



(b)

O modelo de Bohr

- Já que os estados de energia são quantizados, a luz emitida por átomos excitados deve ser quantizada e aparecer como espectro de linhas.
- Após muita matemática, Bohr mostrou que

$$E = \left(- 2.18 \times 10^{-18} \text{ J} \right) \left(\frac{1}{n^2} \right)$$

onde n é o número quântico principal (por exemplo, $n = 1, 2, 3, \dots$ e nada mais).

O modelo de Bohr

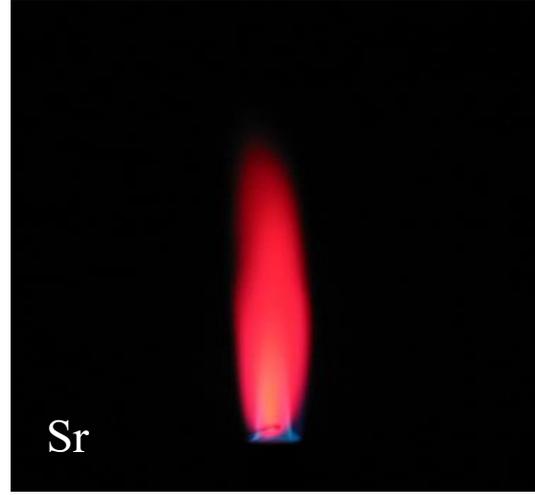
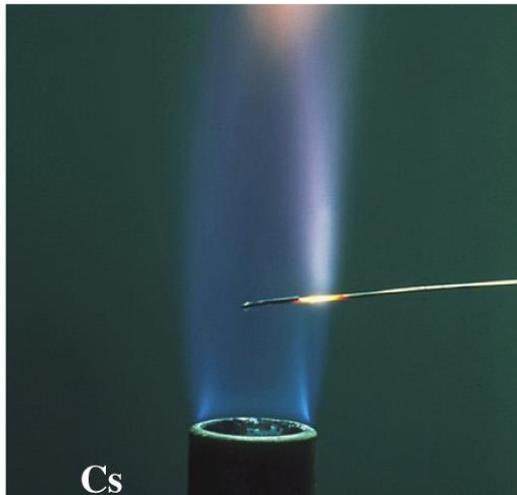
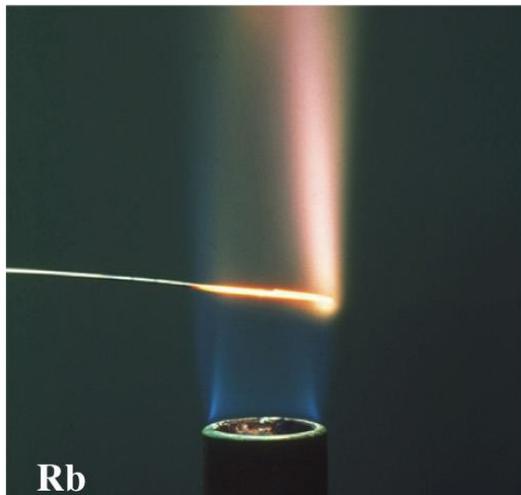
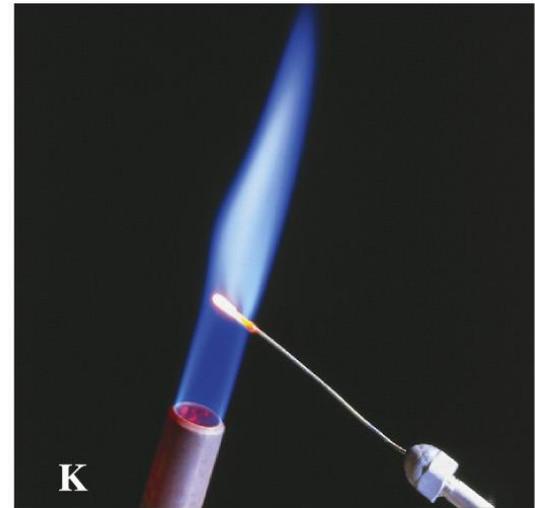
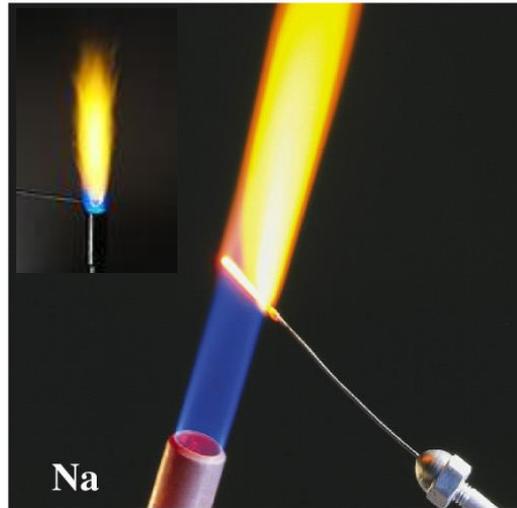
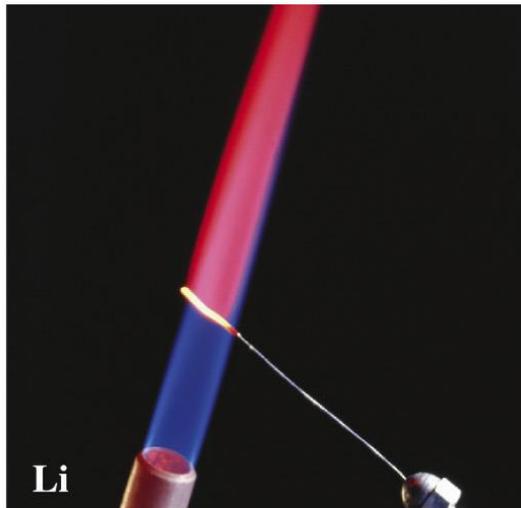
- A primeira órbita no modelo de Bohr tem $n = 1$, é a mais próxima do núcleo e convencionou-se que ela tem energia negativa.
- A órbita mais distante no modelo de Bohr tem n próximo ao infinito e corresponde à energia zero.
- Os elétrons no modelo de Bohr podem se mover apenas entre órbitas através da absorção e da emissão de energia em quantum ($h\nu$).

O modelo de Bohr

- Pode-se mostrar que

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \left(-2.18 \times 10^{-18} \text{ J} \right) \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

- Quando $n_i > n_f$, a energia é emitida.
- Quando $n_f > n_i$, a energia é absorvida.



Em geral, os metais, sobretudo os alcalinos e alcalinos terrosos são os elementos cujos elétrons exigem menor energia para serem excitados.

Limitações do modelo de Bohr

- Pode explicar adequadamente apenas o espectro de linhas do átomo de hidrogênio.
- Os elétrons não são completamente descritos como partículas pequenas.

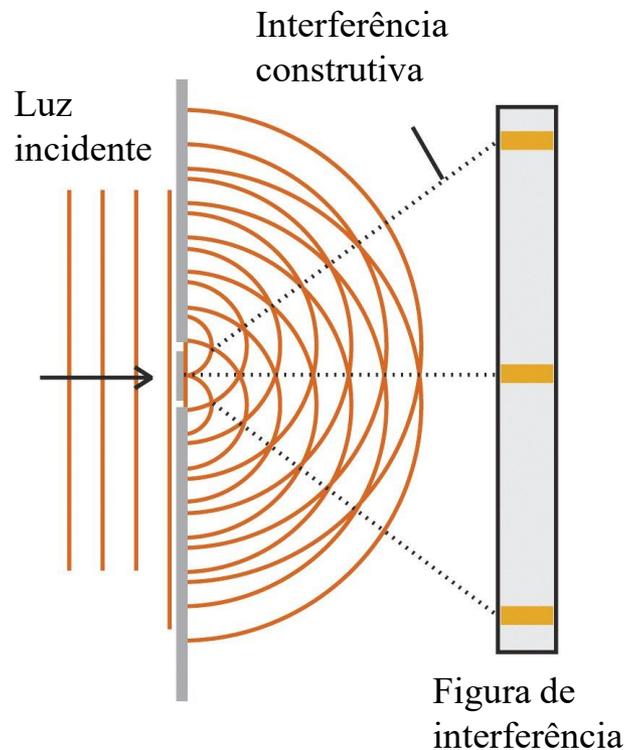
Dualidade onda-partícula

O efeito fotoelétrico demonstra que a radiação eletromagnética consiste de fótons que se comportam como partículas.

Também o fenômeno da **difração** (padrão de intensidades máximas e mínimas geradas por um objeto colocado no caminho de um feixe de luz – figura ao lado) mostra a radiação eletromagnética como onda.

No modelo de ondas – intensidade da radiação é proporcional ao quadrado da amplitude da onda.

No modelo de partículas - intensidade da radiação é proporcional ao número de fótons presentes em cada instante.



O Comportamento ondulatório da matéria

- Sabendo-se que a luz tem uma natureza de partícula, parece razoável perguntar se a matéria tem natureza ondulatória.
- Utilizando as equações de Einstein e de Planck, De Broglie mostrou:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

- O momento, mv , é uma propriedade de partícula, enquanto λ é uma propriedade ondulatória.
- de Broglie resumiu os conceitos de ondas e partículas, com efeitos notáveis se os objetos são pequenos.

O princípio da incerteza

- **O princípio da incerteza de Heisenberg:** na escala de massa de partículas atômicas, não se pode determinar *exatamente* a posição, a direção do movimento e a velocidade simultaneamente.
- Para os elétrons: não se pode determinar seu momento e sua posição simultaneamente.
- Se Δx é a incerteza da posição e Δmv é a incerteza do momento, então:

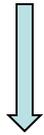
$$\Delta x \cdot \Delta mv \geq \frac{h}{4\pi}$$

Mecânica quântica e orbitais atômicos

- **Schrödinger** propôs uma equação que contém os termos onda e partícula.
- A resolução da equação leva às funções de onda.
- A função de onda fornece o contorno do orbital eletrônico.
- O quadrado da função de onda fornece a probabilidade de se encontrar o elétron, isto é, dá a densidade eletrônica para o átomo.

Equação de Schroedinger

- usada para calcular as funções de onda

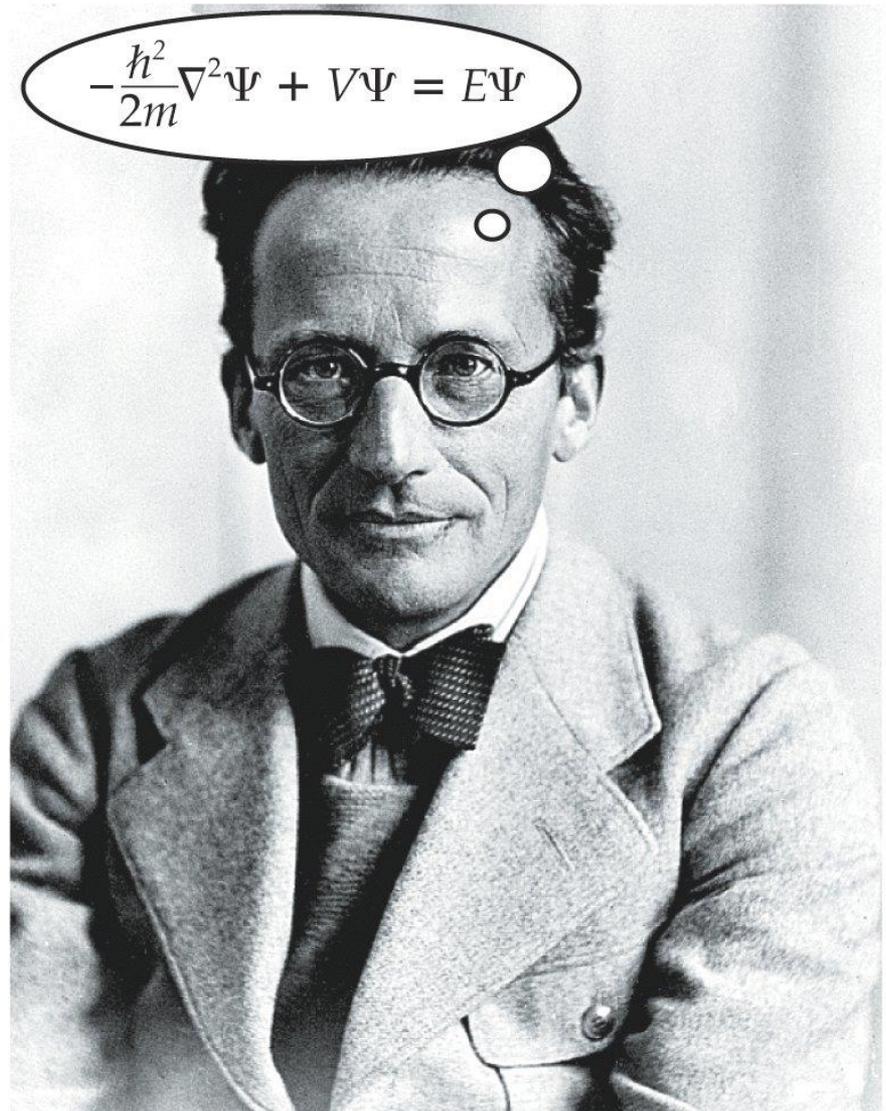


Probabilidade de encontrar uma partícula em uma região.

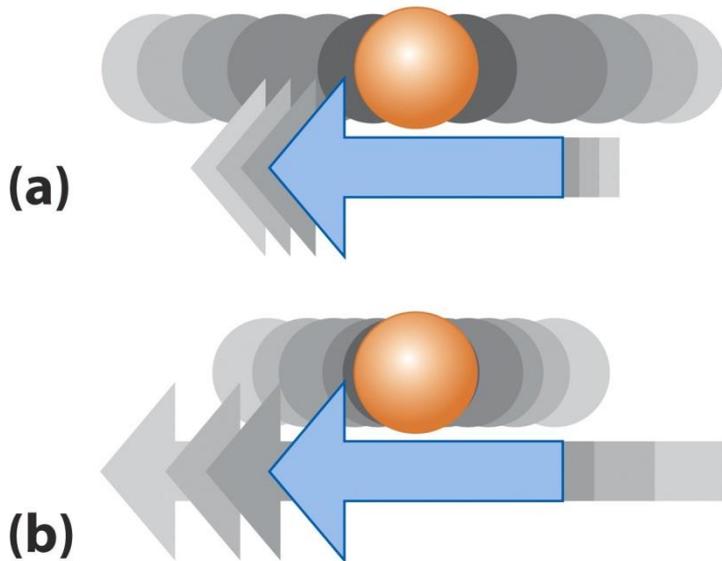
As energias permitidas para uma partícula de massa m em uma caixa em uma dimensão de comprimento L são

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

Erwin Schroedinger
(1887 – 1961)



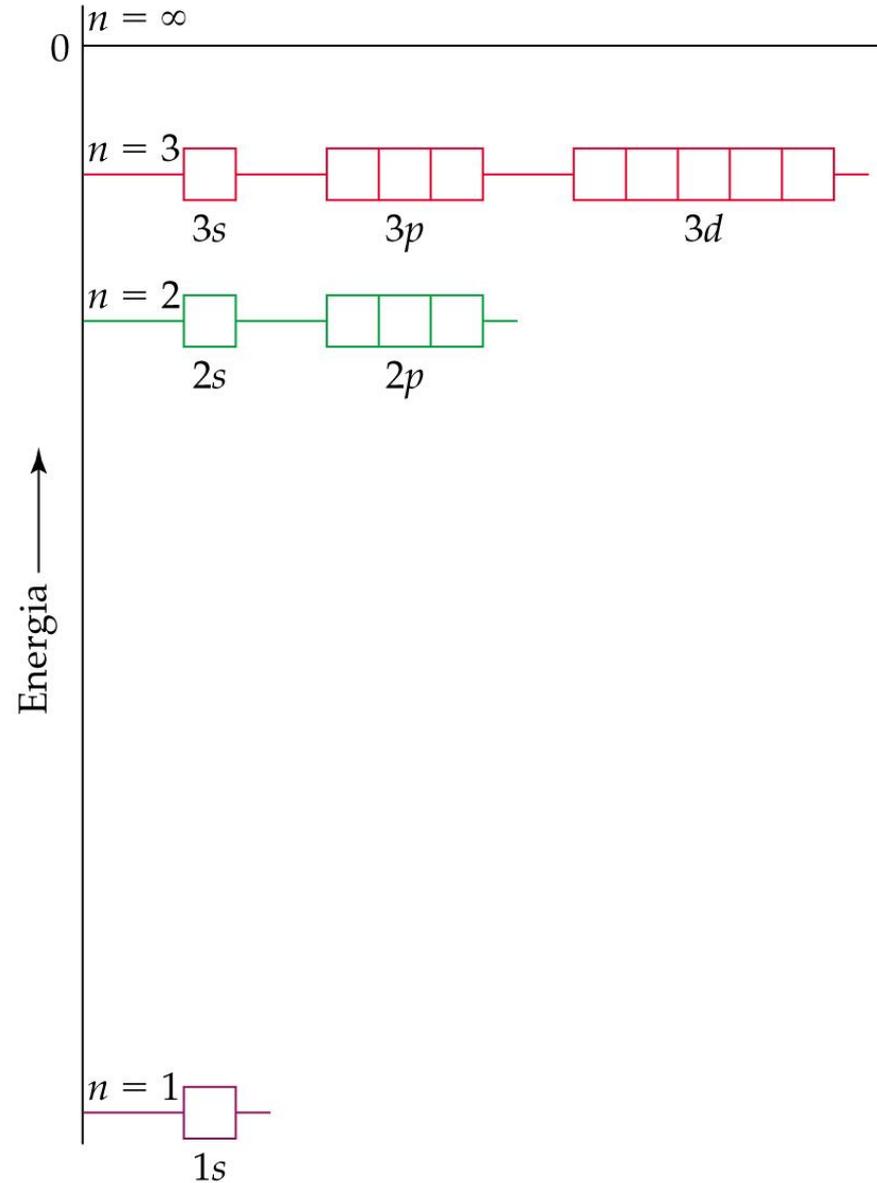
Princípio de incerteza

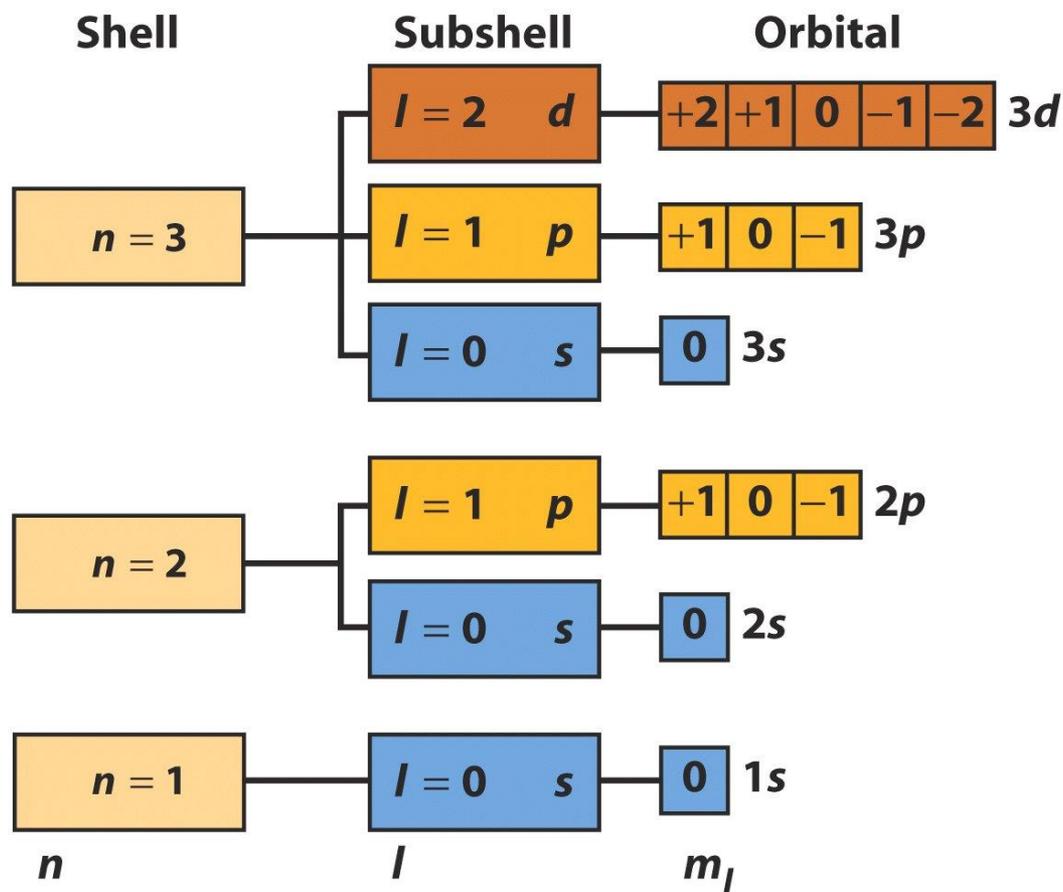


- a) Localização da partícula está mal definida; assim o momento da partícula (representada pela flecha) pode ser especificado com precisão razoável.
- b) Localização da partícula está bem definida e, assim, o momento não pode ser especificado com muita precisão.

Orbitais e números quânticos

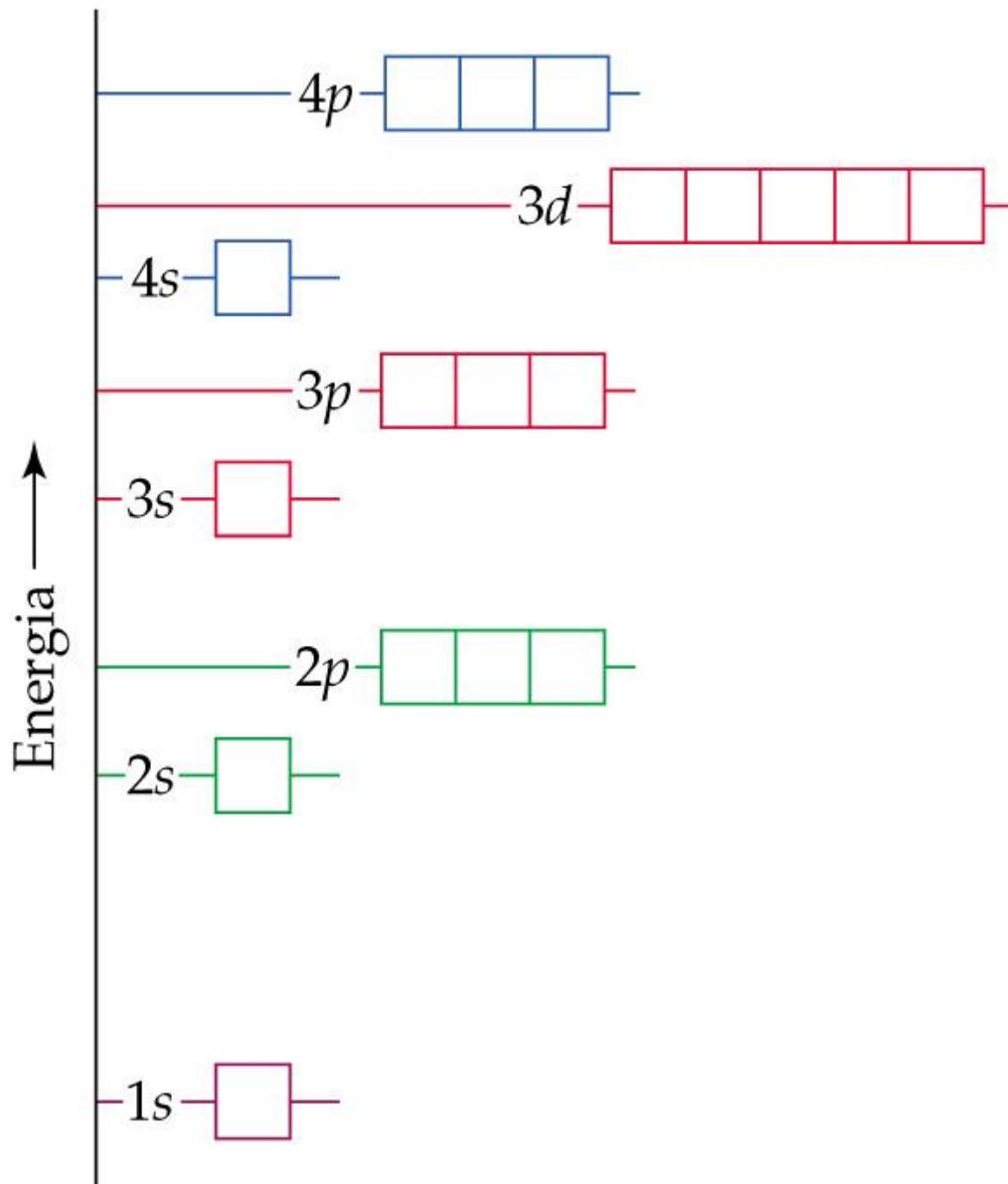
- Os orbitais podem ser classificados em termos de energia para produzir um **diagrama de Aufbau**.
- Observe que o seguinte diagrama de Aufbau é para um sistema de um só elétron.
- À medida que n aumenta, o espaçamento entre os níveis de energia torna-se menor.





Sumário do arranjo das camadas, subcamadas e orbitais em um átomo e os números quânticos correspondentes. Note que o número quântico m_l é uma caracterização alternativa dos orbitais individuais: em química é mais comum usar x, y e z.

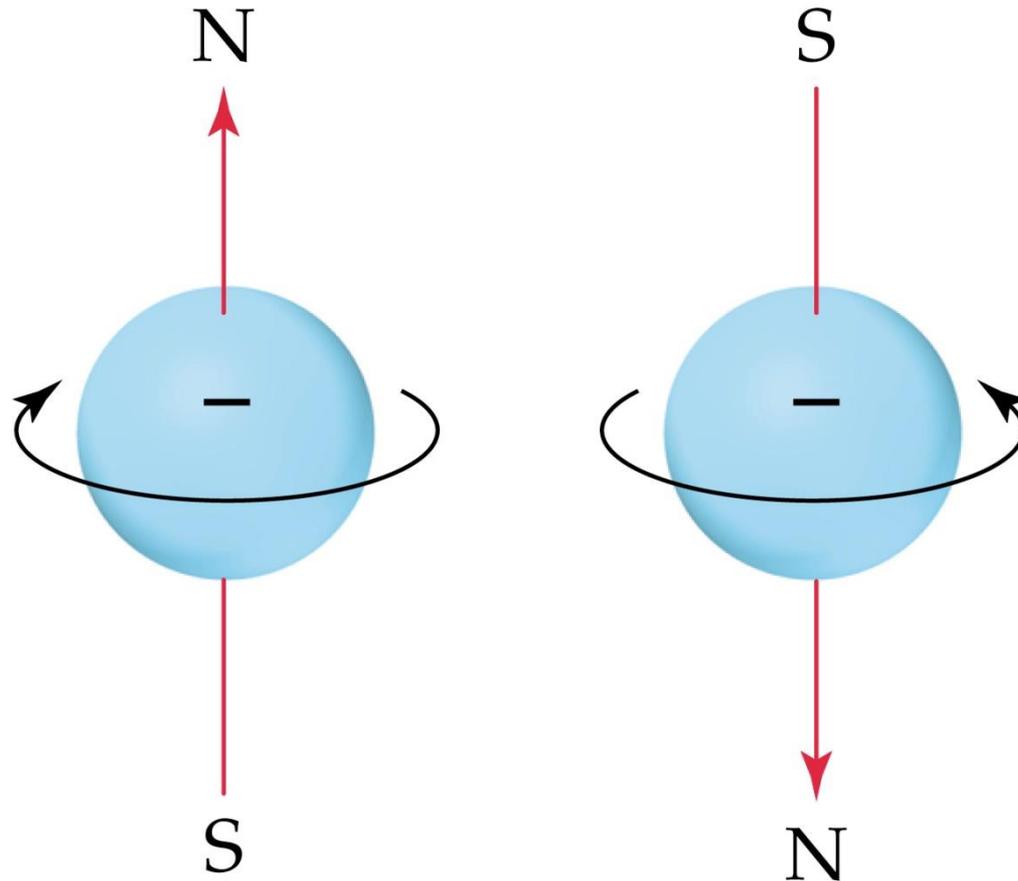
Átomos polieletrônicos



Spin eletrônico e o princípio da exclusão de Pauli

- O espectro de linhas de átomos polieletrônicos mostra cada linha como um par de linhas minimamente espaçadas.
- Stern e Gerlach planejaram um experimento para determinar o porquê.
- Um feixe de átomos passou através de uma fenda e por um campo magnético e os átomos foram então detectados.
- Duas marcas foram encontradas: uma com os elétrons girando em um sentido e uma com os elétrons girando no sentido oposto.

Spin eletrônico e o princípio da exclusão de Pauli

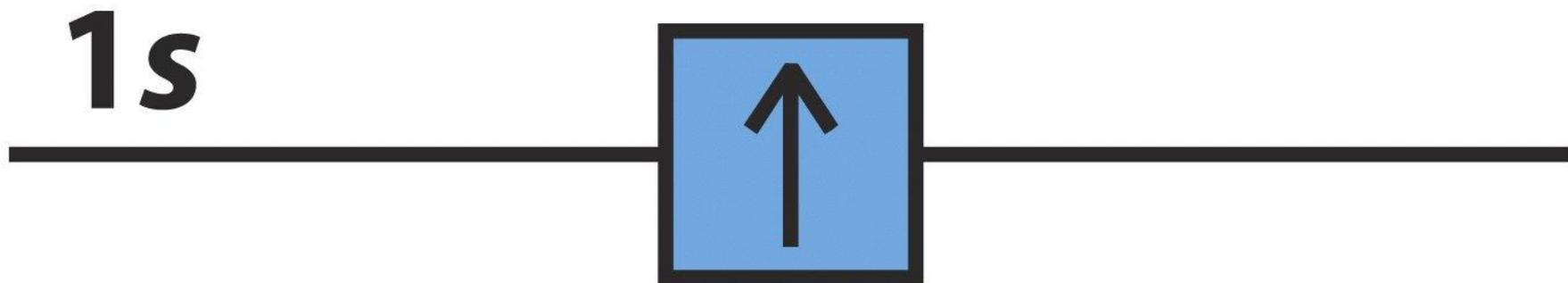


Spin eletrônico e o princípio da exclusão de Pauli

- Já que o spin eletrônico é quantizado, definimos m_s = número quântico de rotação = $\pm 1/2$.
- **O princípio da exclusão de Pauli:** dois elétrons não podem ter a mesma série de 4 números quânticos. Portanto, dois elétrons no mesmo orbital devem ter spins opostos.

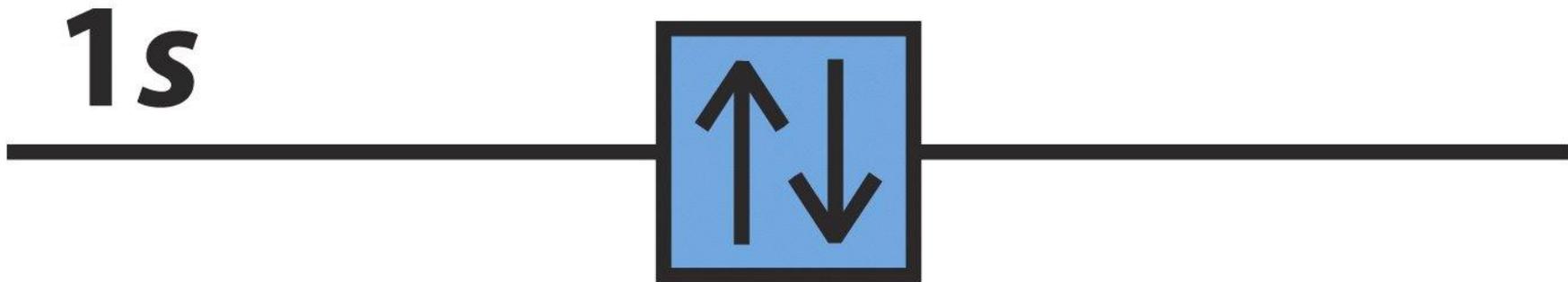
Regra de Hund

- As configurações eletrônicas nos dizem em quais orbitais os elétrons de um elemento estão localizados.
- Três regras:
 - Os orbitais são preenchidos em ordem crescente de n .
 - Dois elétrons com o mesmo spin não podem ocupar o mesmo orbital (**Pauli**).
 - Para os orbitais degenerados, os elétrons preenchem cada orbital isoladamente antes de qualquer orbital receber um segundo elétron (**regra de Hund**).

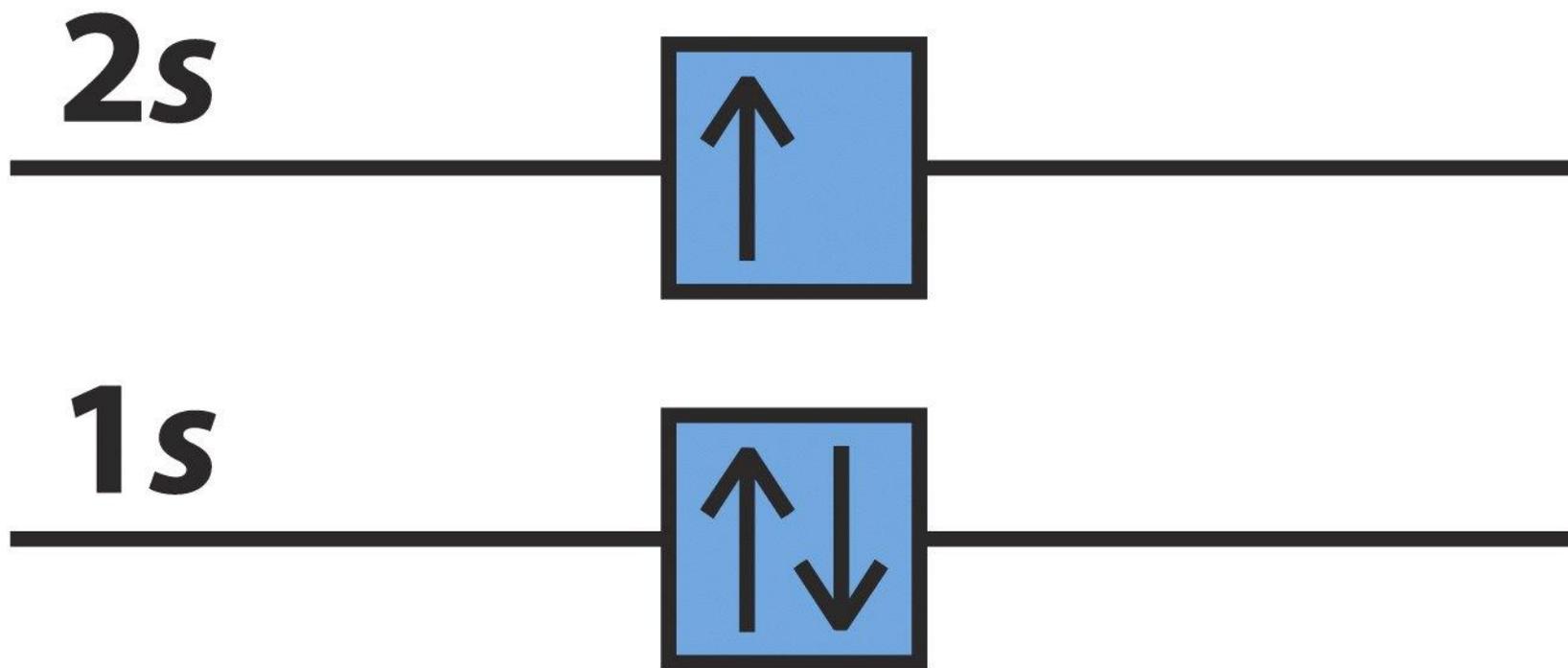


1s

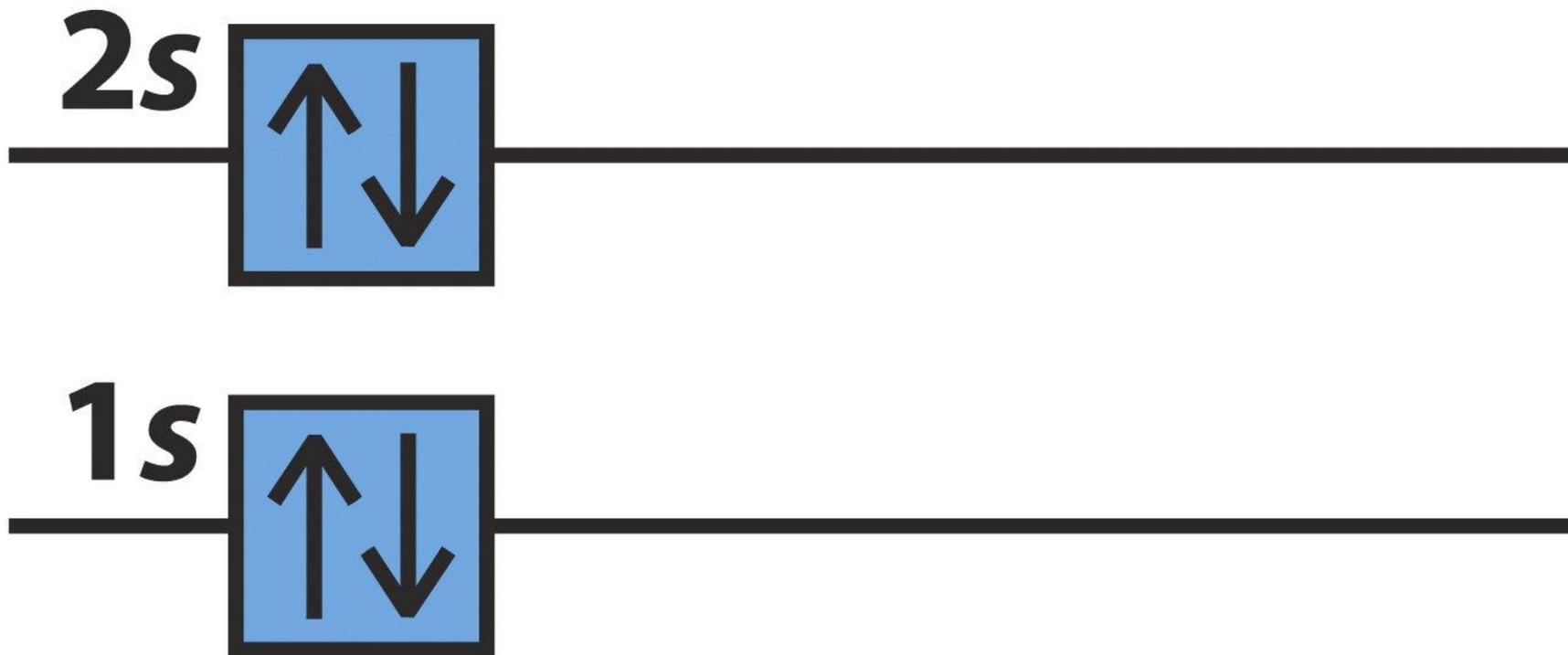
1 H 1s¹



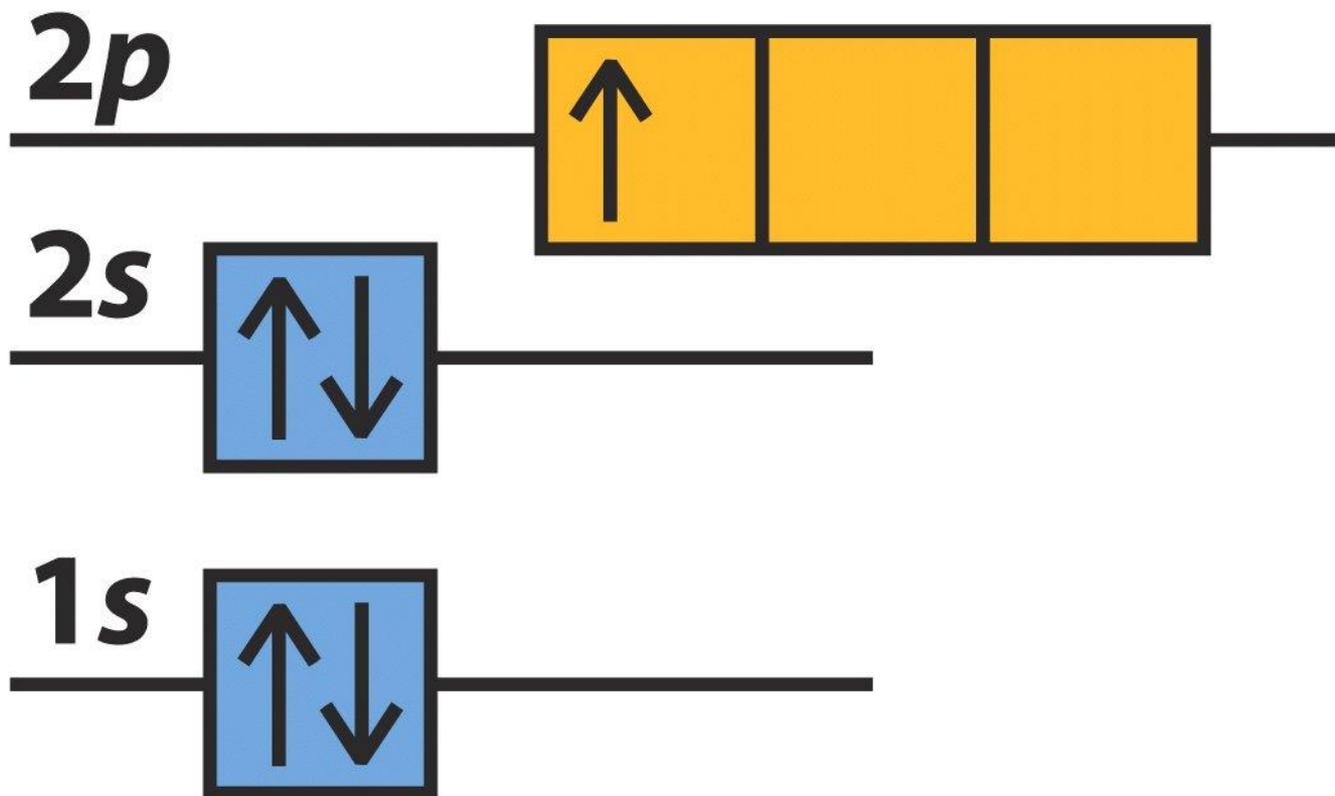
2 He $1s^2$



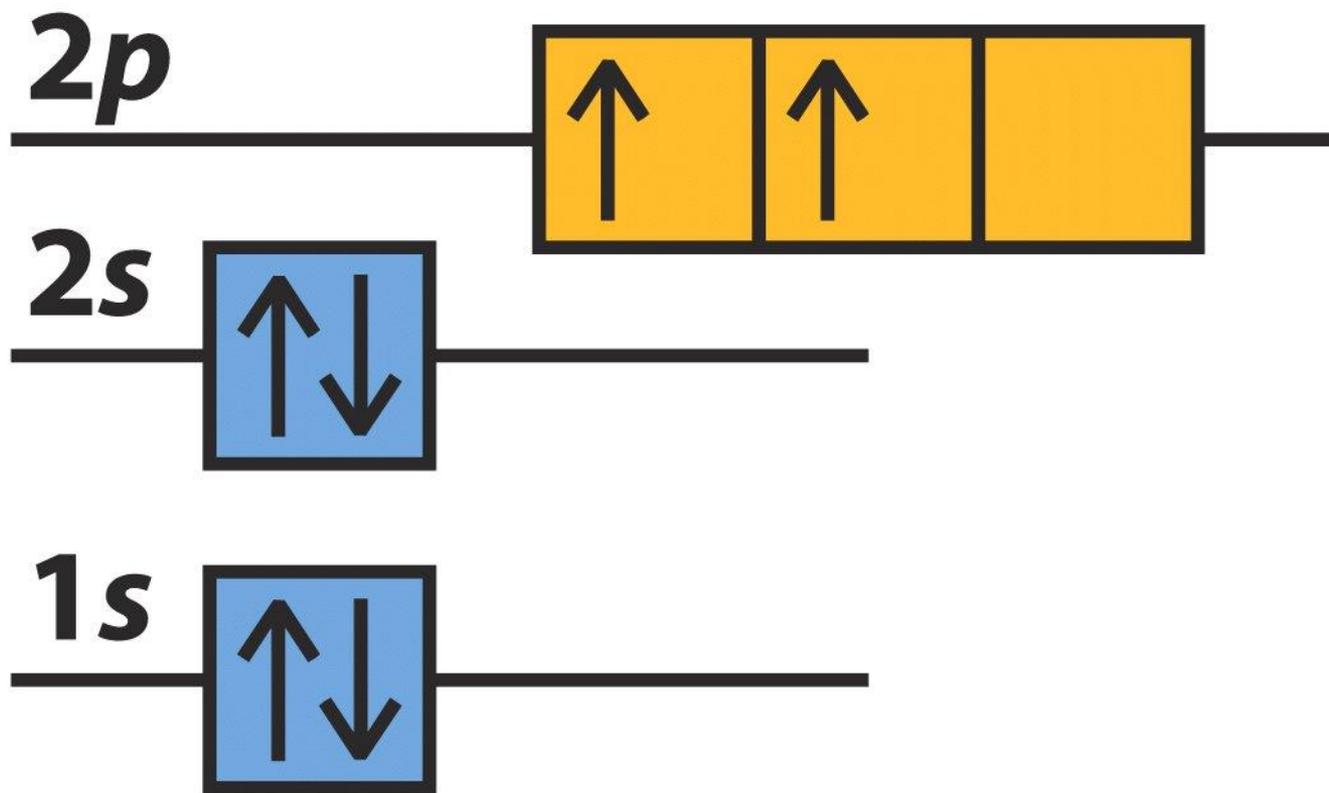
3 **Li** $1s^2 2s^1$



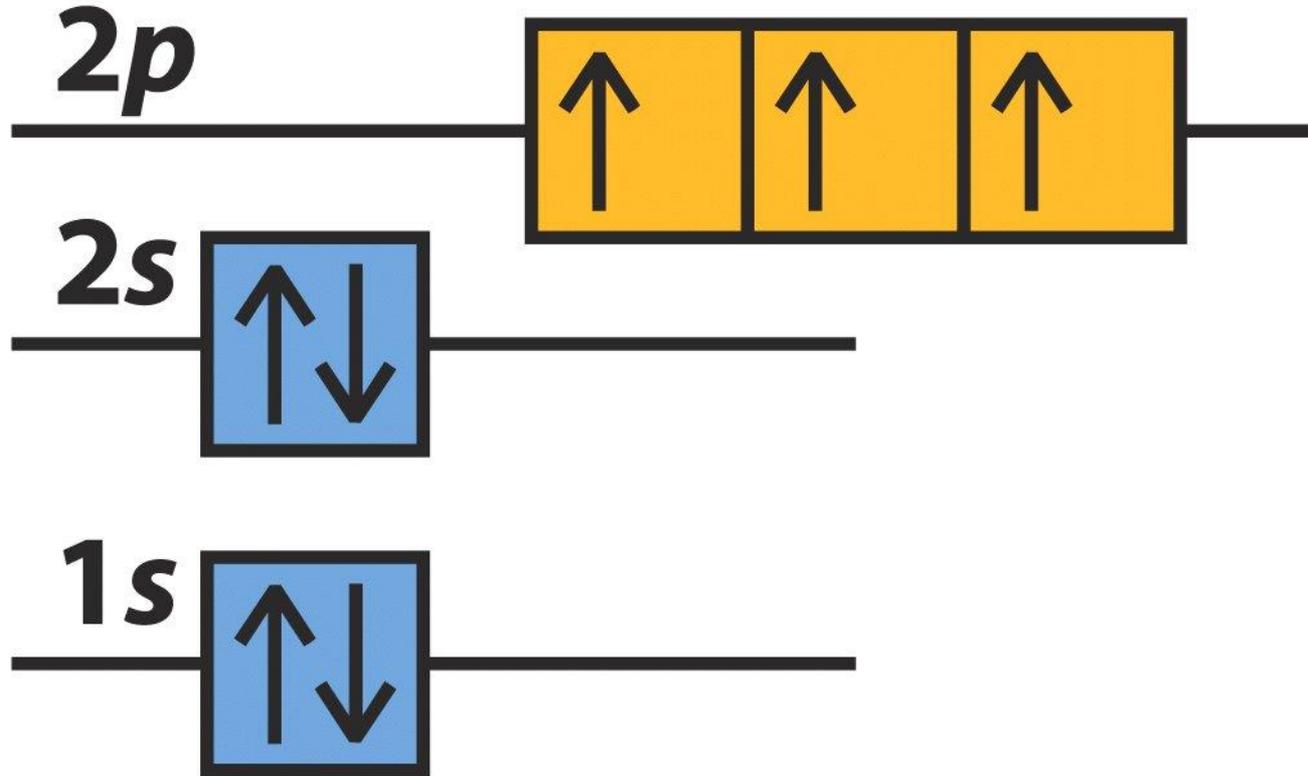
4 Be $1s^2 2s^2$



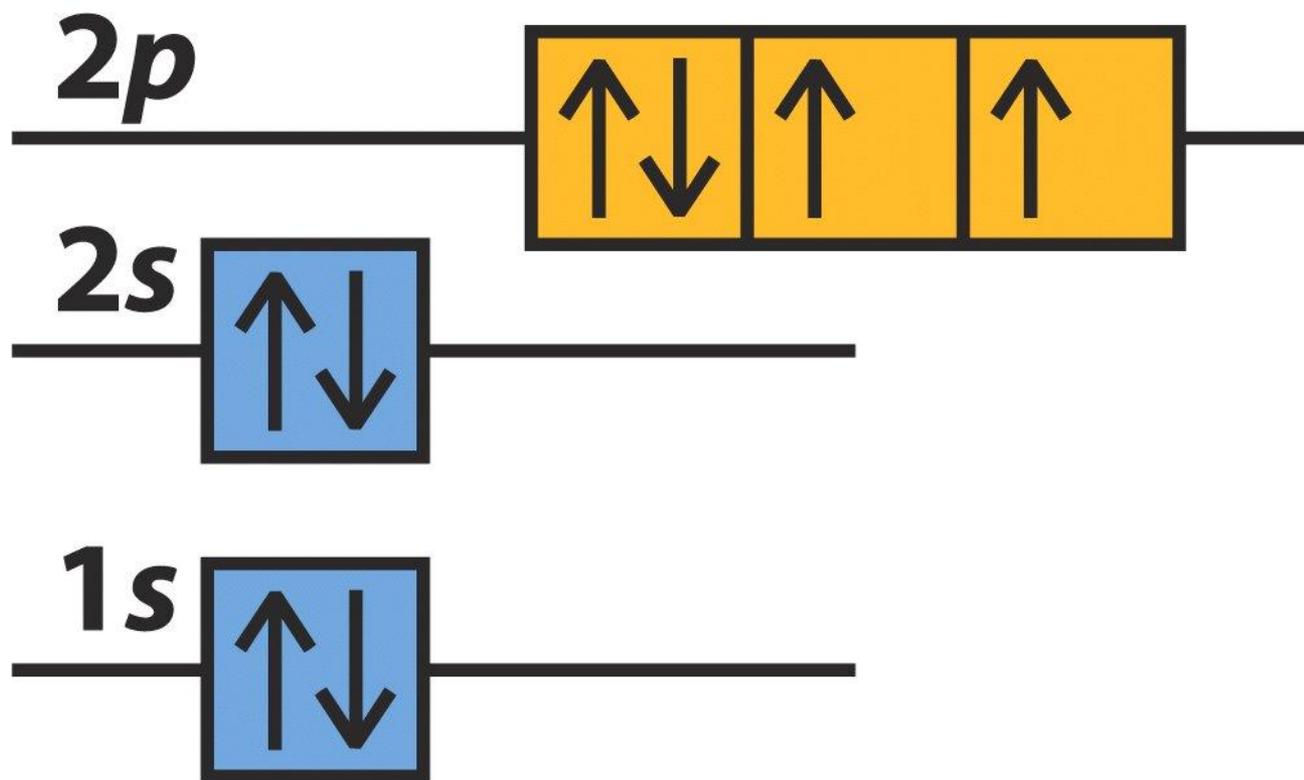
5 B $1s^2 2s^2 2p^1$

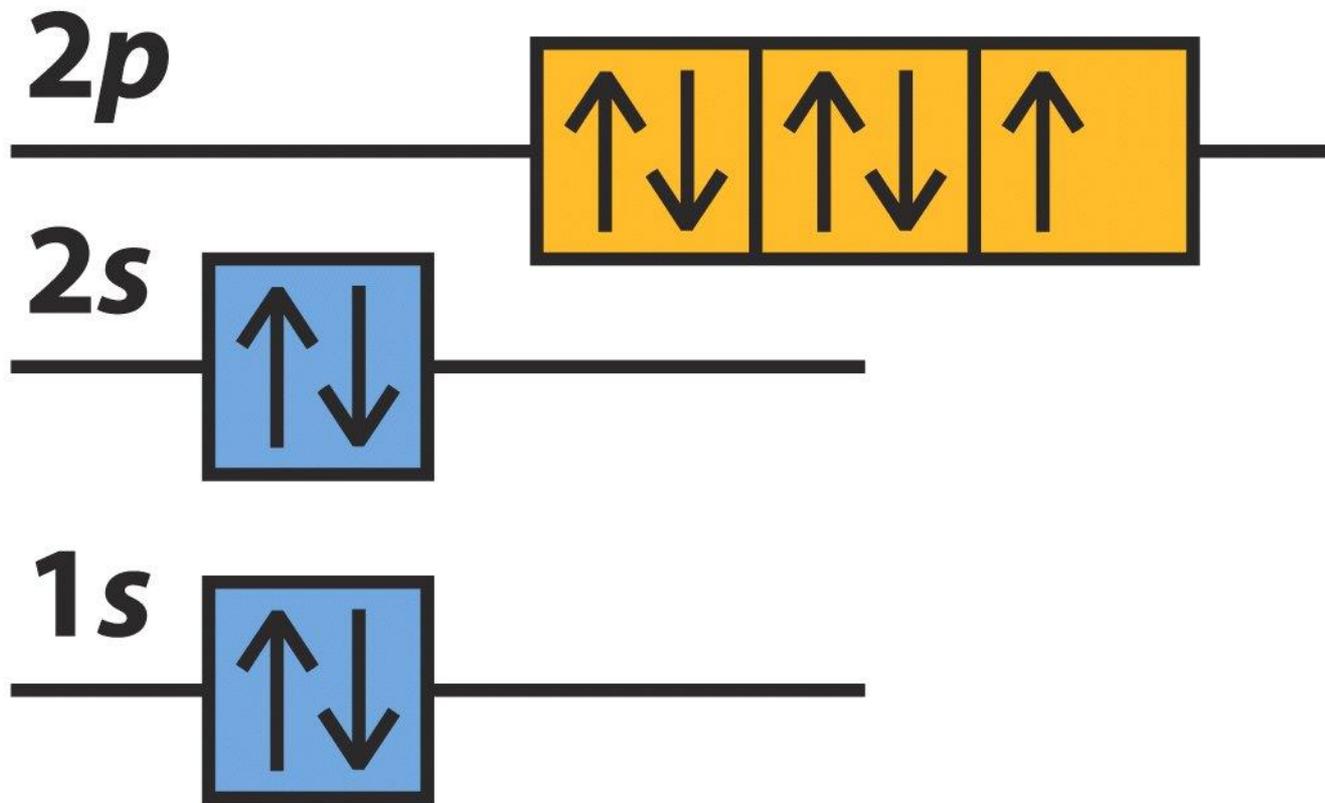


Nitrogênio



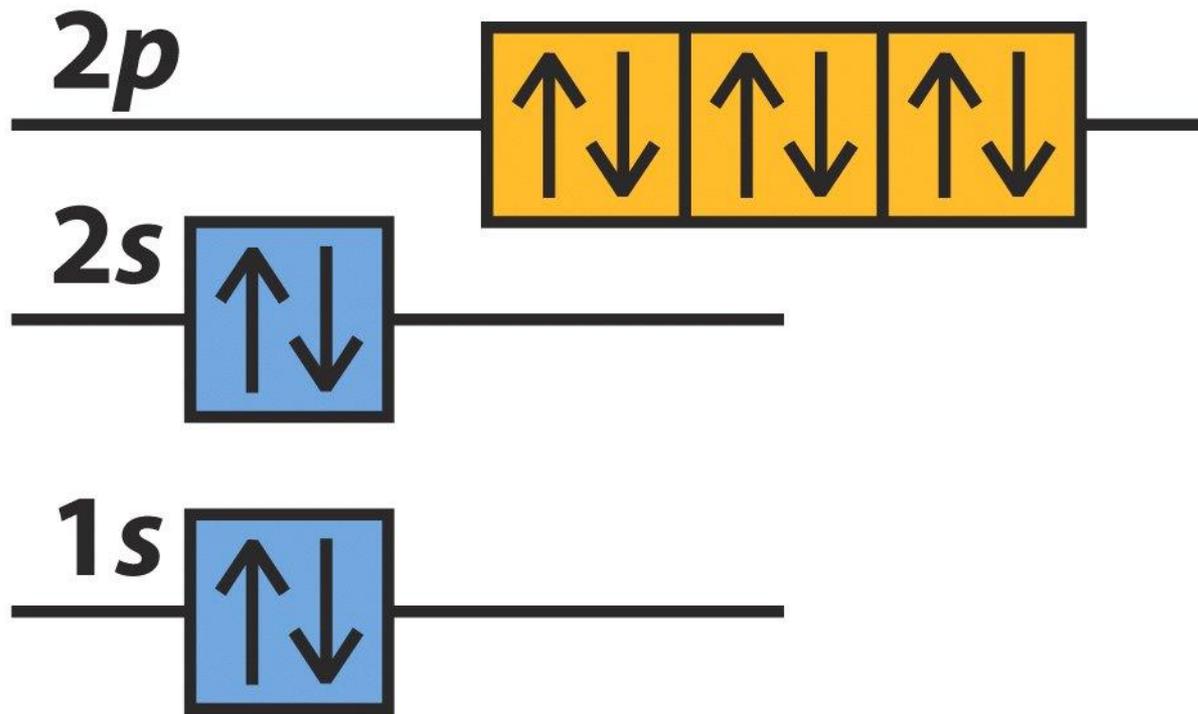
Oxigênio





9





10 **Ne** $1s^2 2s^2 2p^6$

Orbitais moleculares
Espécies importantes para atmosfera

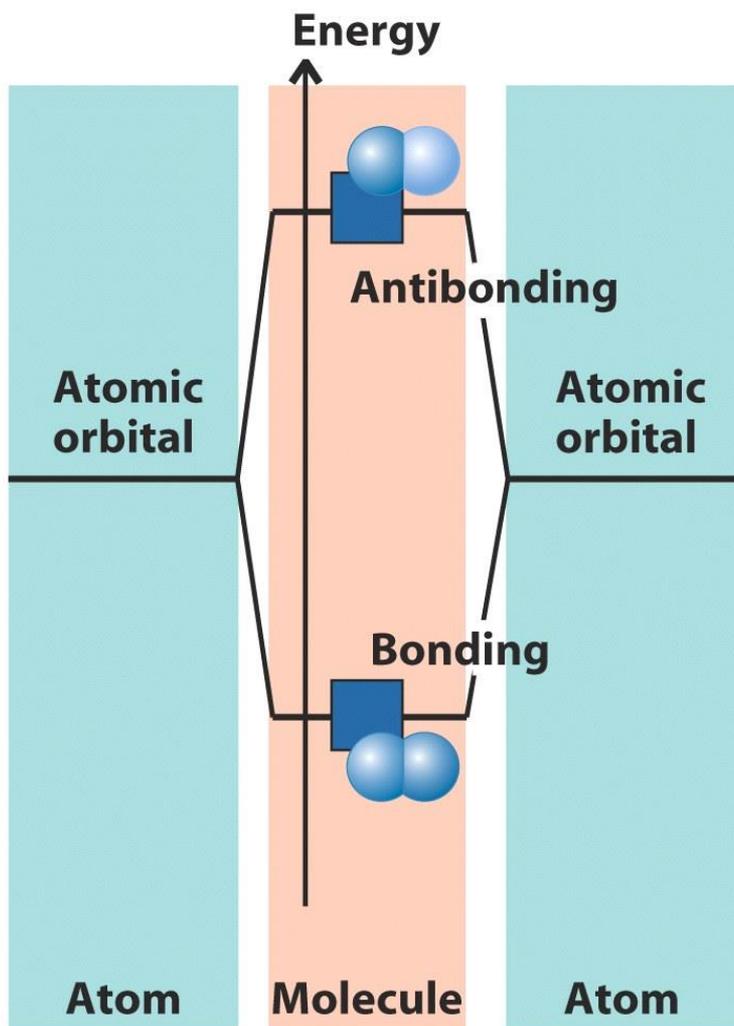
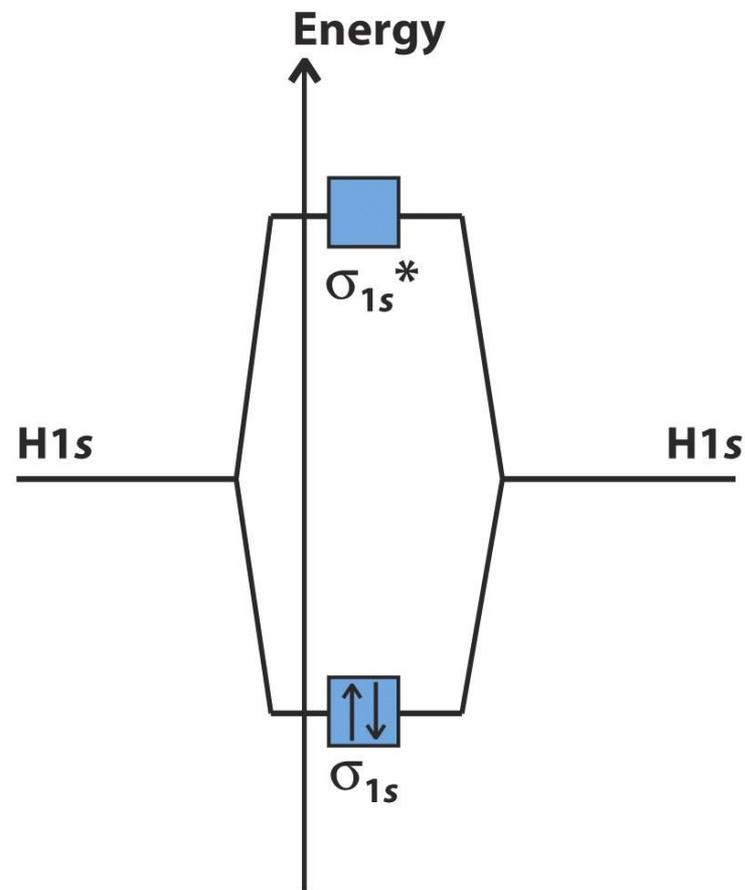


Diagrama de energia dos orbitais moleculares ligantes e antiligantes, que podem ser construídos a partir de dois orbitais s . Os sinais diferentes dos orbitais s (que indicam como eles se combinam para formar o orbital molecular) são representados por diferentes tonalidades de azul.

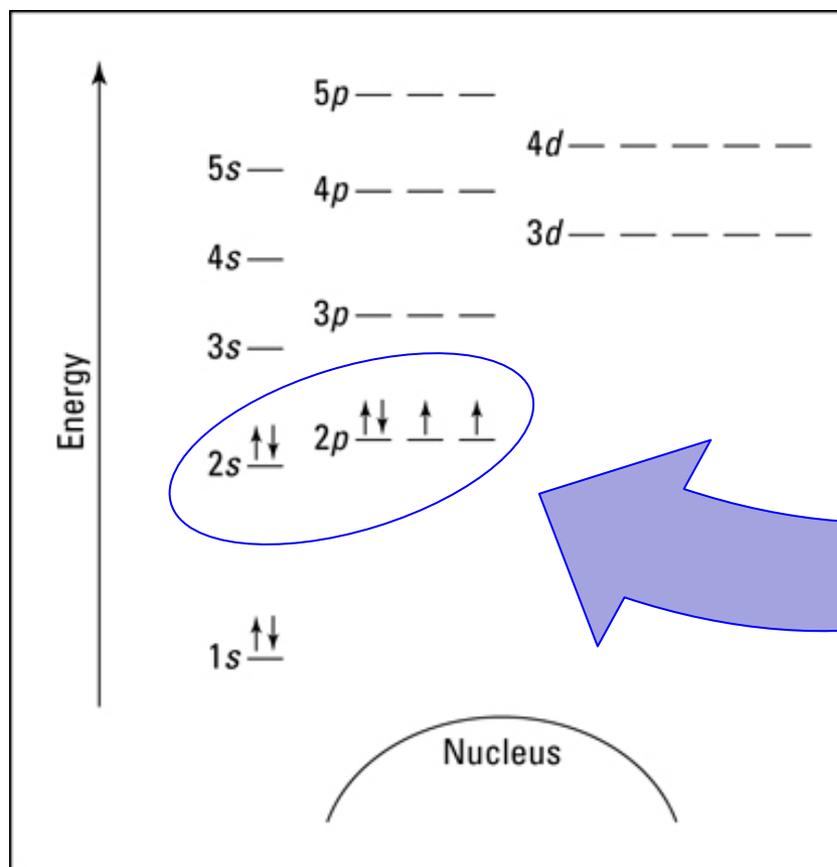


Os dois elétrons da molécula H_2 ocupam o orbital molecular de menor energia (ligante) e formam uma molécula estável.

Elétrons do oxigênio atômico no estado fundamental: O (3P)

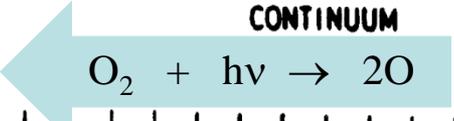
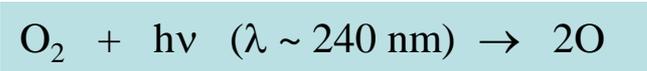
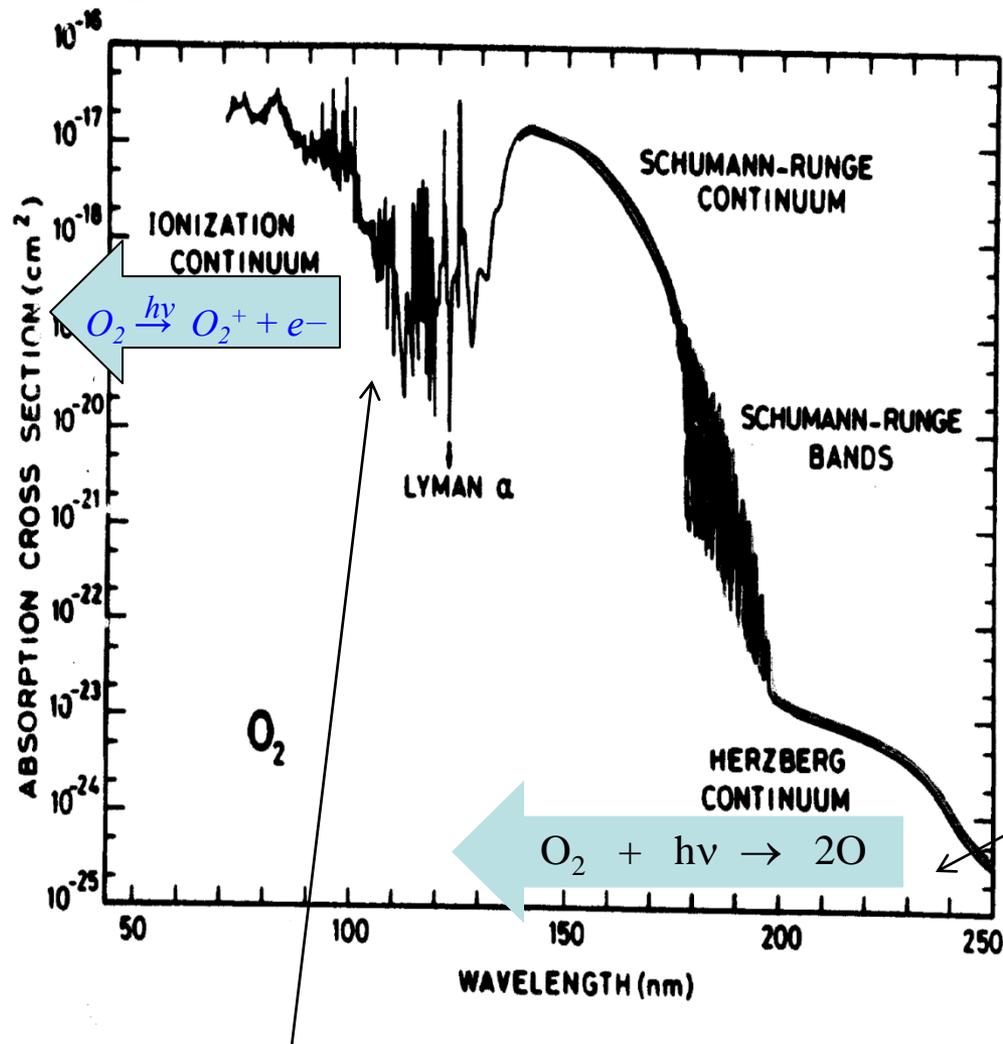


elétrons de valência



Interação de oxigênio molecular com radiação

Espectro de absorção ($\lambda < 240\text{nm}$) do oxigênio molecular (O_2)



Interação de oxigênio molecular com radiação

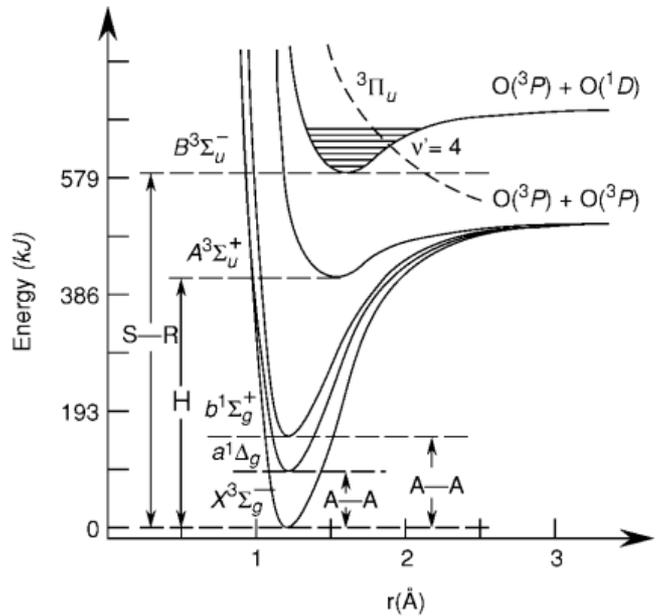


FIGURE 4.1 Potential energy curves for ground and first four excited states of O_2 . S-R = Schumann-Runge system, H = Herzberg continuum, A-A = atmospheric bands (adapted from Gaydon, 1968).

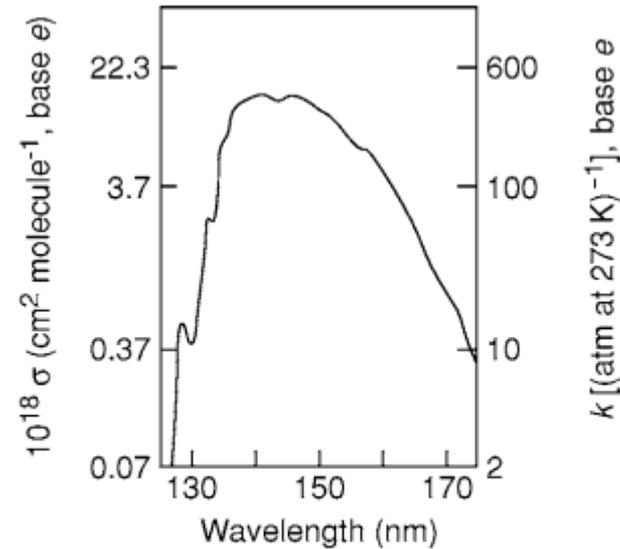
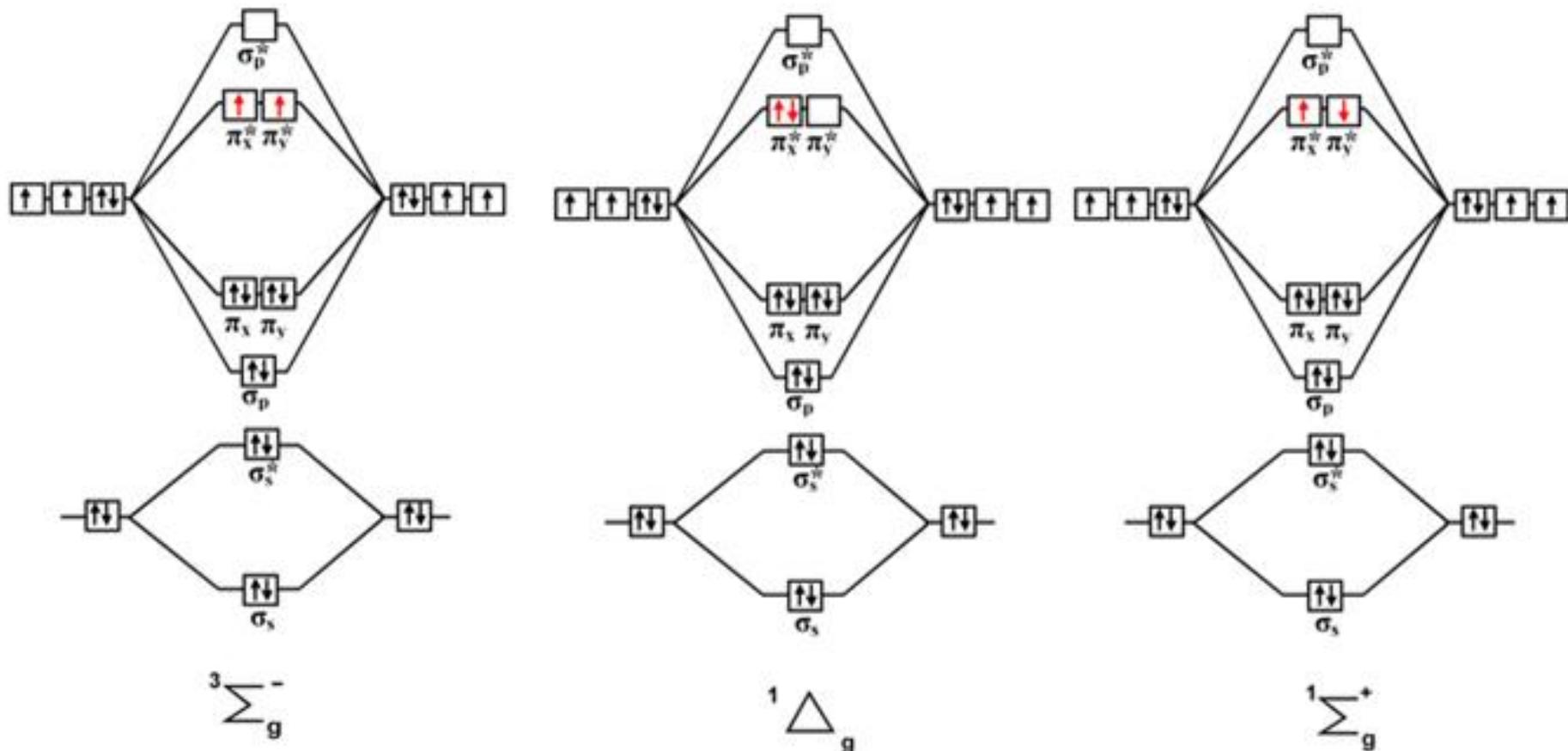


FIGURE 4.2 Absorption coefficients for O_2 in the Schumann-Runge continuum. Note log scale. (Adapted from Inn, 1955.)

TABLE 4.2 Threshold Wavelengths for the Production of Ground-State or Electronically Excited Oxygen Atoms from O_2 Photolysis^a

Electronic state of oxygen atoms ^b	Threshold wavelength (nm)
$O(^3P) + O(^3P)$	242.4
$O(^3P) + O(^1D)$	175.0
$O(^3P) + O(^1S)$	133.2

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

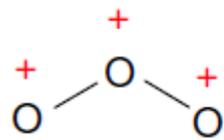
TABLE 4.2 Threshold Wavelengths for the Production of Ground-State or Electronically Excited Oxygen Atoms from O₂ Photolysis^a

Electronic state of oxygen atoms ^b	Threshold wavelength (nm)
O(³ P) + O(³ P)	242.4
O(³ P) + O(¹ D)	175.0
O(³ P) + O(¹ S)	133.2

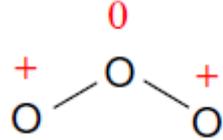
TABLE 4.5 Wavelength Threshold (nm) Below Which Indicated Reactions Are Energetically Possible in the Photolysis of O₃^a

Electronic state of oxygen atom	Electronic state of molecular O ₂				
	³ Σ _g ⁻	¹ Δ _g	¹ Σ _g ⁺	³ Σ _u ⁺	³ Σ _u ⁻
³ P	1180	612	463	230	173
¹ D	411	310	267	168	136
¹ S	237	199	181	129	109

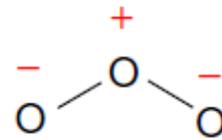
Ozônio – O₃



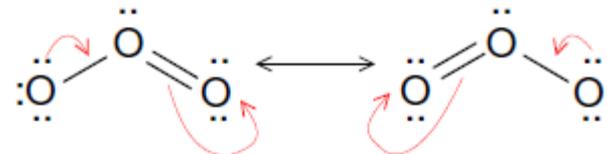
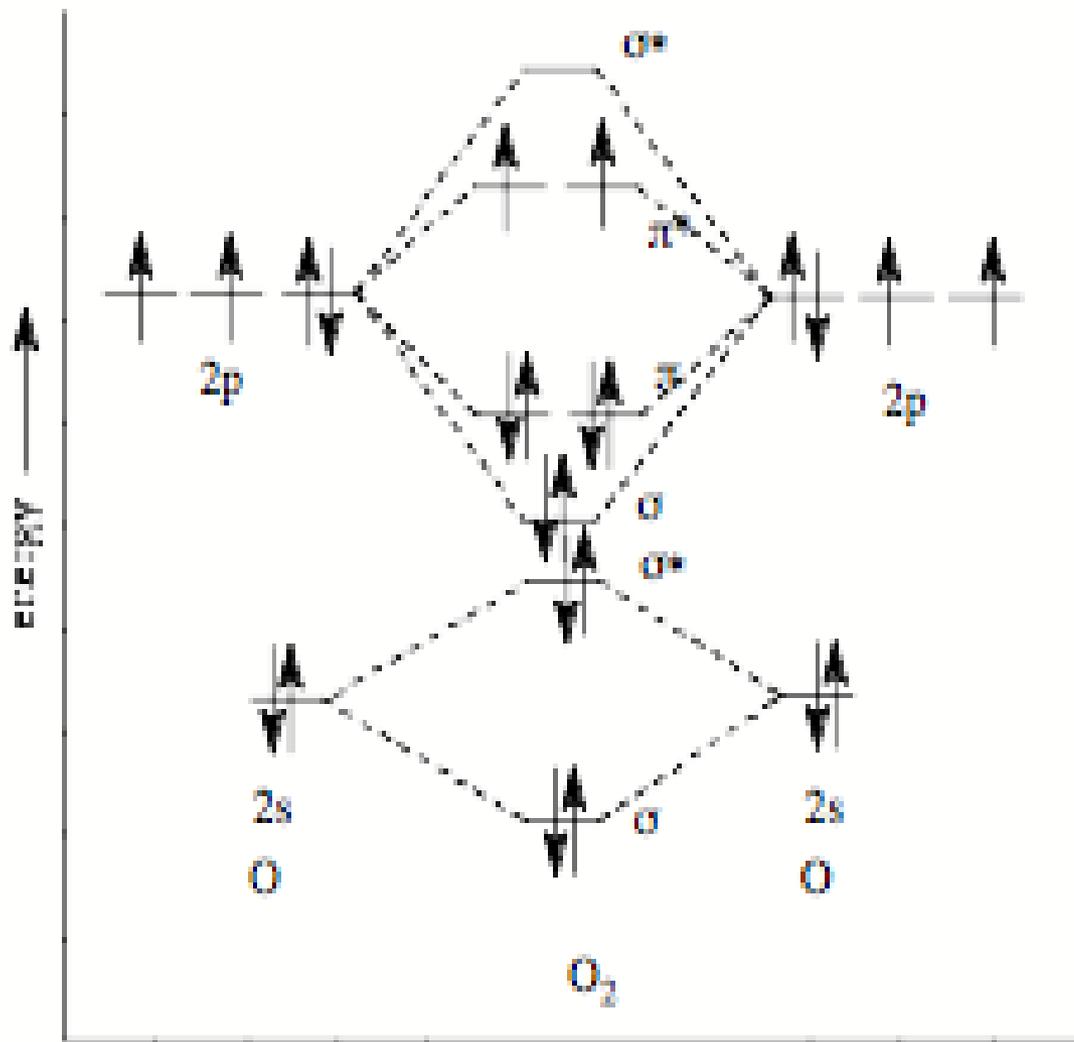
ligante



Não ligante



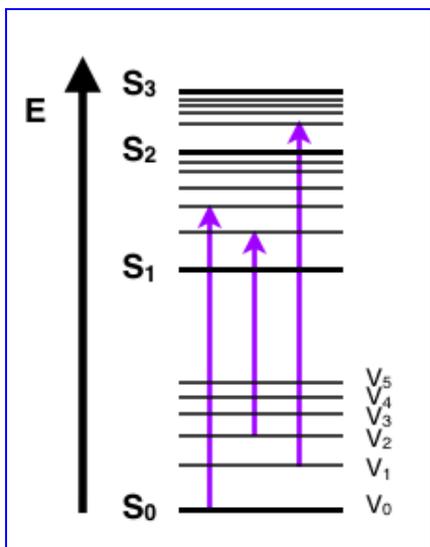
Anti-ligante



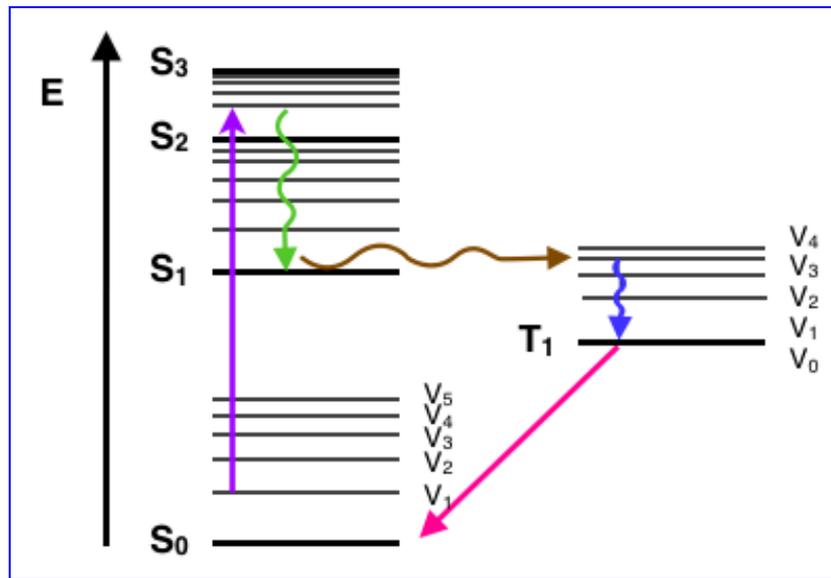
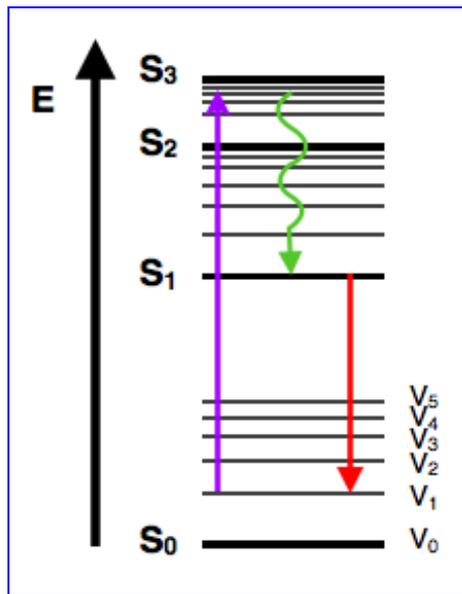
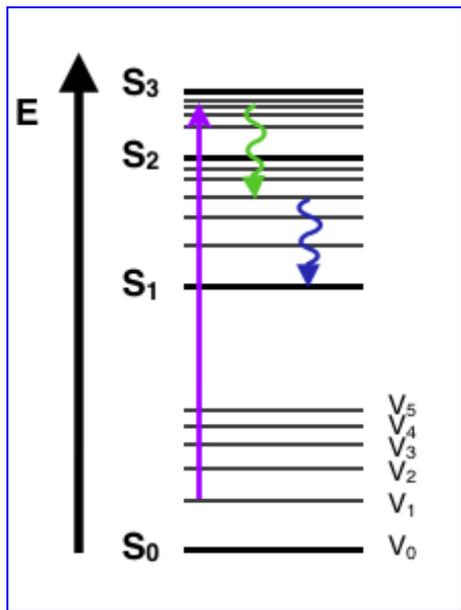
Ozônio = 24 eletrons

Diagramas de Jablonski: **processos físicos** na interação matéria com energia

Absorbância, **conversão interna**, **vibração ou relaxação**, **cruzamento intersistema**, **fluorescência**, **fosforescência**



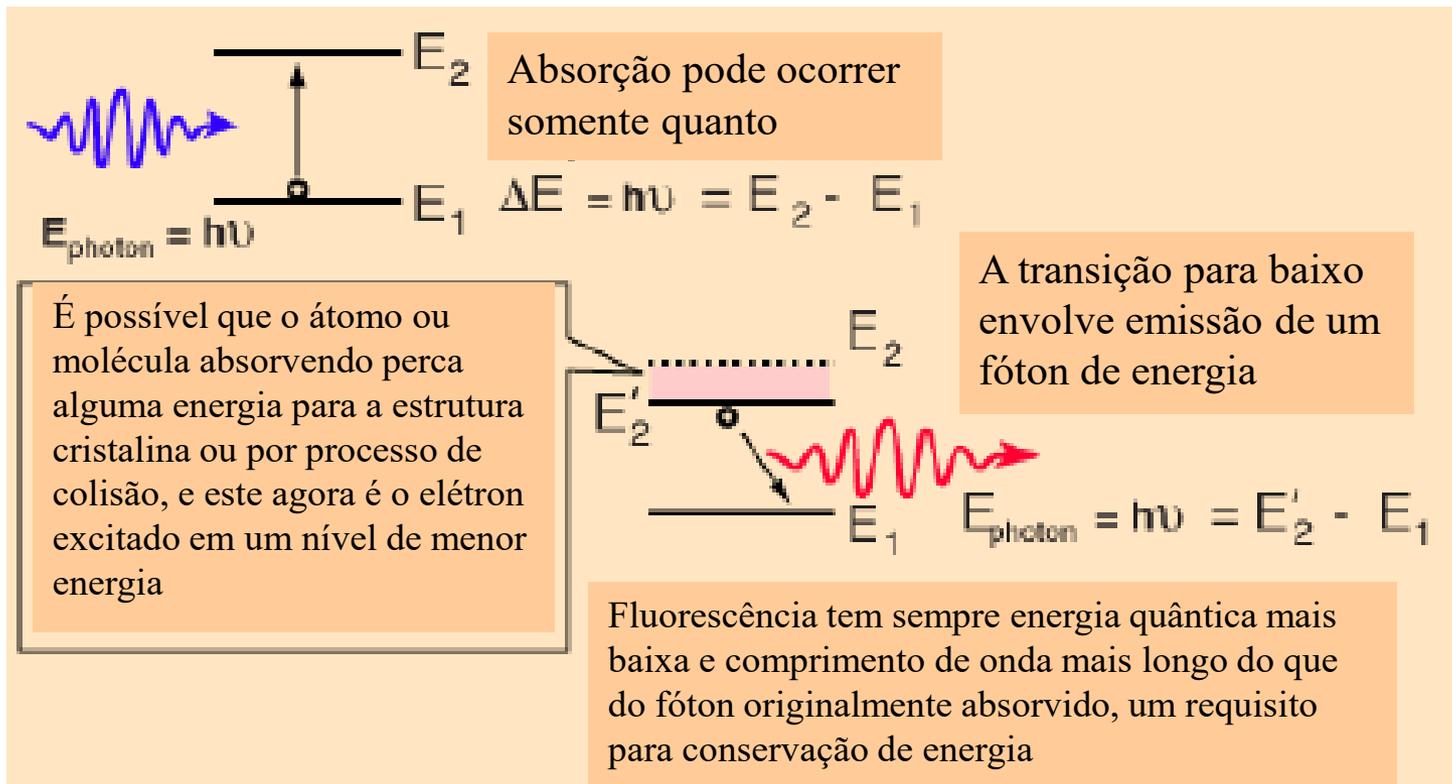
Transição	escala de tempo	Processo radiativo?
Absorção	10^{-15} s	sim
Conversão interna	10^{-14} - 10^{-11} s	não
Vibração e Relaxação	10^{-14} - 10^{-11} s	não
Fluorescência	10^{-9} - 10^{-7} s	sim
Cruzamento intersistema	10^{-8} - 10^{-3} s	não
Fosforescência	10^{-4} - 10^{-1} s	sim



≠ de bioluminescência

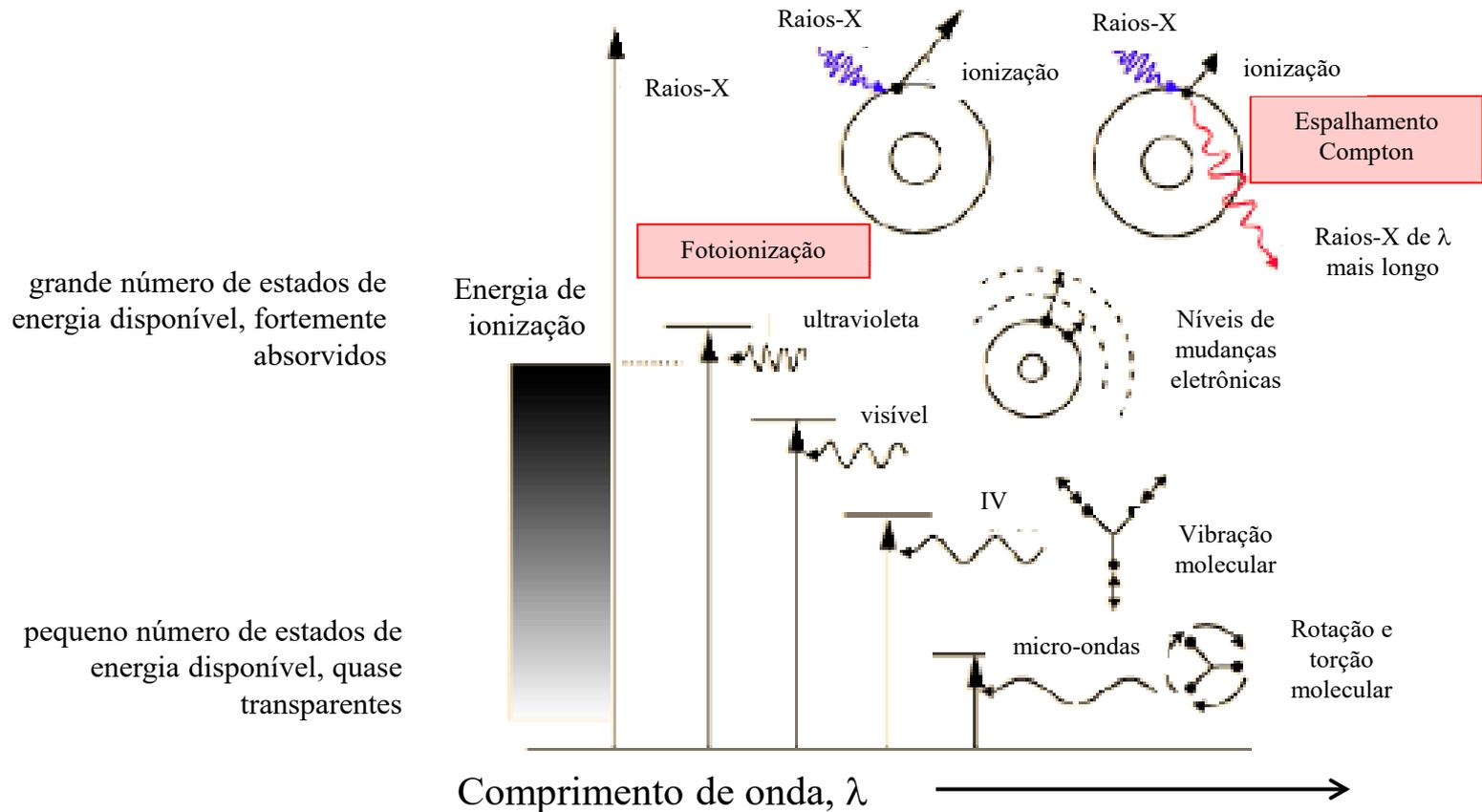


Fluorescência



- **Luz fluorescente** explica este fenômeno: certos fósforos emitem luz visível quando bombardeadas por luz UV muito mais eficientemente do que luz incandescente.
- Também agentes branqueadores em detergentes....

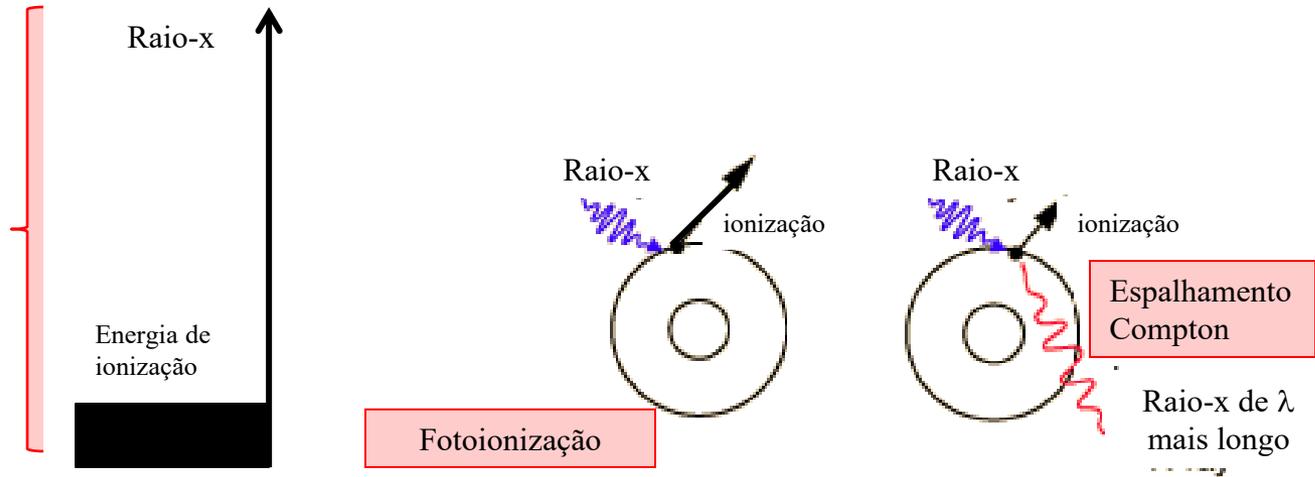
Interações da radiação com a matéria



Se não houver nenhum nível de energia quantizado disponível adequado ao quantum de energia da radiação incidente, então o material será transparente para esta radiação

Interações de raios-x

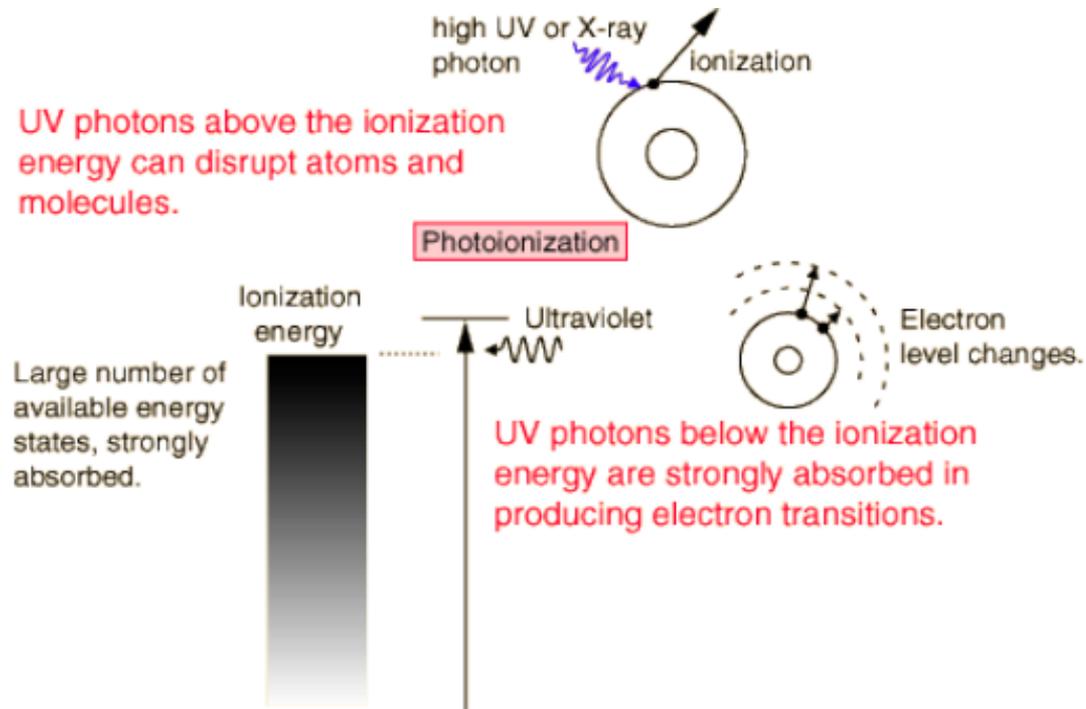
Energia dos fótons de raios-x são muito acima da energia de ionização dos átomos



Quantum energético de fótons de raios-x são muito altos para ser absorvido por transições eletrônicas na maioria dos átomos – resultado possível é somente a completa remoção de um elétron de um átomo.

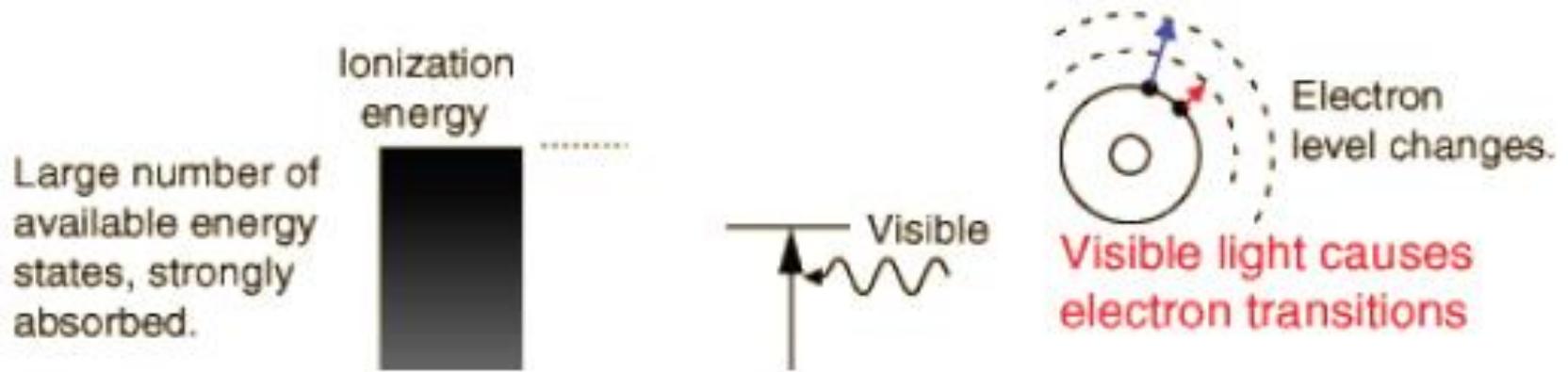
- Portanto, todos os raios-x são radiações ionizantes
- Se toda a energia do raio-x é dado a um elétron, é chamada de ionização
- Se parte da energia é dada para um elétron e o restante para um fóton de menor energia, é chamado de espalhamento Compton

Interações no ultravioleta



- Radiação UV próxima (apenas mais curta do que comprimentos de onda visíveis) é absorvida muito fortemente na camada superficial da pele por transições de elétrons
- Energias superiores, energias de ionização para muitas moléculas podem ser alcançadas. e os processos de ionização mais perigosos podem ocorrer
- Queimaduras solares é primariamente um efeito da radiação UV, e a ionização produz o risco de câncer de pele

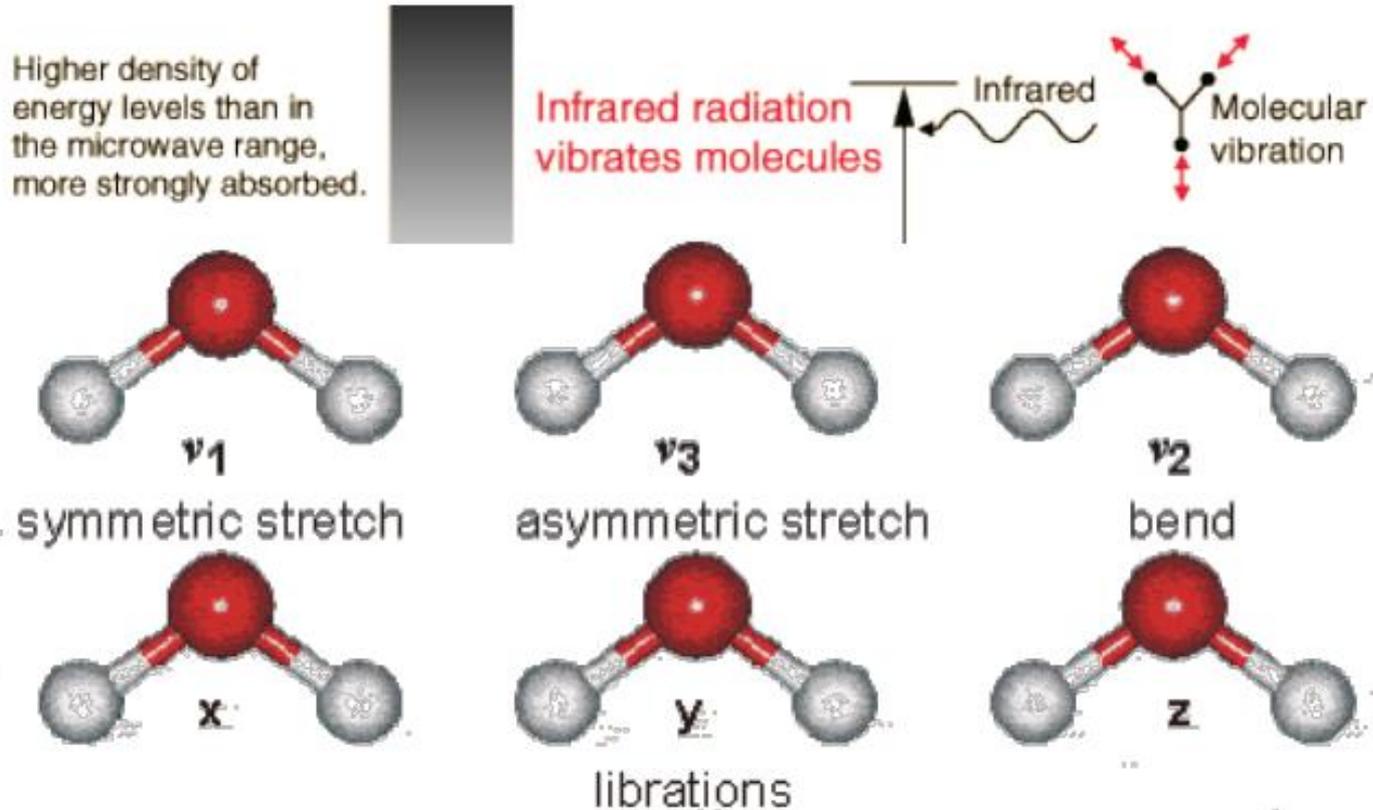
Interações no visível



A luz visível também é absorvida por transições de elétrons

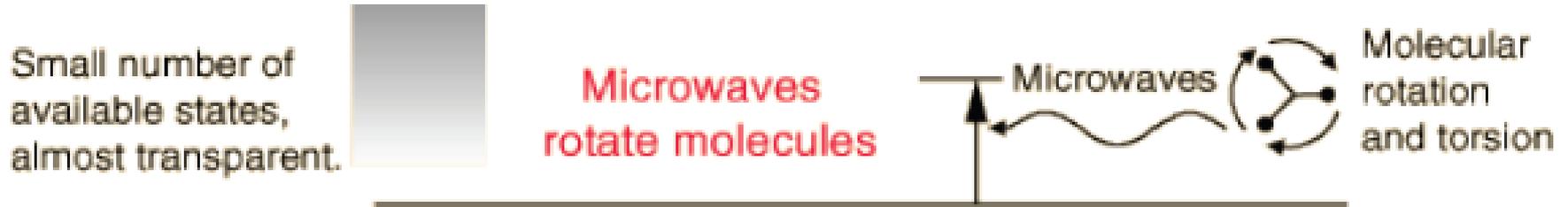
- comprimentos de onda azuis tem energias superiores em relação a comprimentos de onda vermelhos: daí luz vermelha é menos fortemente absorvida do que a luz azul
- Absorção de luz visível provoca aquecimento, mas não de ionização.

Interações no infravermelho

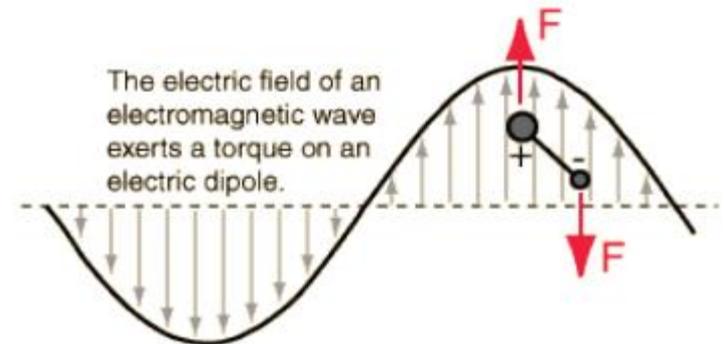


- Energia quântica dos fótons IV (0,001-1,7 eV) coincide com as escalas de energias que separa estados quânticos de **vibrações moleculares**
- Vibrações surgem em **ligações moleculares** que não são rígidas, mas se comportam como molas

Interações de micro-ondas



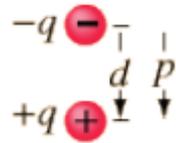
- Energia quântica dos fótons de micro-ondas (0,00001-0,001 eV) coincide com as escalas de energias que separa **estados quânticos de torção e rotações moleculares**
- Note que o **movimento rotacional das moléculas é quantizado**, como as transições eletrônicas e vibracional, associado a absorção de emissões de linhas
- Absorção de radiação de micro-ondas faz causa aquecimento devido ao aumento da atividade rotacional molecular
- fornos de micro-ondas usa micro-ondas de alta intensidade para aquecer material



Momento de dipolo molecular

Para uma molécula absorver radiação IV, deve sofrer uma variação líquida do momento de dipolo como resultado do movimento vibracional ou rotacional.

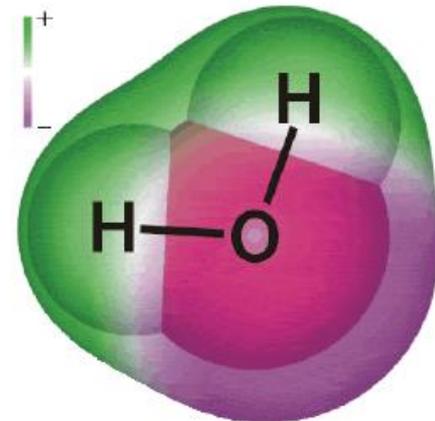
O momento de dipolo elétrico para um par de cargas opostas de q magnitude é a magnitude da carga vezes a distância entre eles, com a direção no sentido da carga positiva.



A carga total em uma molécula é zero, mas é a natureza das ligações químicas tal que cargas positivas e negativas não se sobrepõem completamente na maioria moléculas. Tais moléculas são ditas **polar**, porque possuem um momento de **dipolo elétrico** permanente.

A **água** é um bom exemplo de uma molécula polar:

Moléculas com simetria de espelho como oxigênio, nitrogênio e dióxido de carbono não têm momentos de dipolo permanentes.



Constituintes chave na atmosfera

Molecule	Structure	Permanent Electric Dipole Moment?
Oxygen	linear	No (magnetic dipole)
Nitrogen	linear	No
Carbon Monoxide	linear	Yes
Carbon Dioxide	linear	No
Nitrous Oxide	linear	Yes
Water	asymmetric top	Yes
Ozone	asymmetric top	Yes
Methane	spherical top	No

- Diatomic, homonuclear molecules (e.g., N_2 , O_2) have no permanent electric dipole moment (also CO_2)
- Molecular N_2 , the most abundant atmospheric constituent, has no rotational absorption spectrum
- Oxygen (O_2) has rotational absorption bands at 60 and 118 GHz
- Linear and spherical top molecules have the fewest distinct modes of rotation, and hence the simplest absorption spectra
- Asymmetric top molecules have the richest set of possible transitions, and the most complex spectra
- Note lack of permanent electric dipole moment in CO_2 and CH_4

Absorção

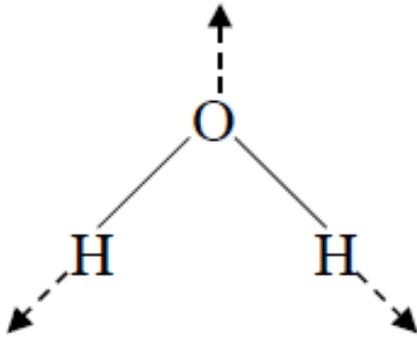
-Processo vibracional

- pequenos deslocamentos dos átomos a partir de sua posição de equilíbrio

- N átomos $\rightarrow 3N$ possíveis modos vibracionais.

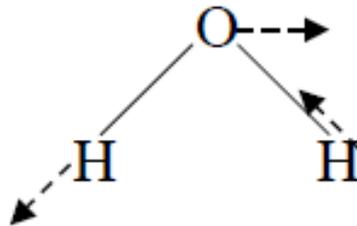
A molécula de água tem 3 frequências clássicas $\nu_1 \nu_2 \nu_3$ que correspondem a 3 comprimentos de onda:

$\lambda_1 = 3,106 \mu\text{m}$
(estiramento simétrico de OH)



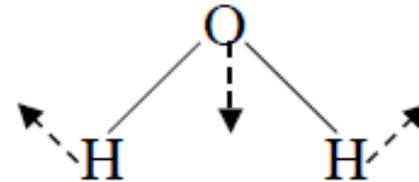
$\lambda_1 = 3.106 \mu\text{m}$

$\lambda_3 = 2,903 \mu\text{m}$
(estiramento assimétrico de OH)



$\lambda_3 = 2.903 \mu\text{m}$

$\lambda_2 = 6,08 \mu\text{m}$
(dobra de HOH – “bend”)



$\lambda_2 = 6.08 \mu\text{m}$

Infravermelho (IV) – modos ativos e inativos

☐ apenas moléculas com modos vibracionais que mudam o momento de dipolo podem interagir com luz e levam a absorção.

☐ CO_2 é ativo no IV, mas não todos os modos vibracionais de sua molécula são ativos.

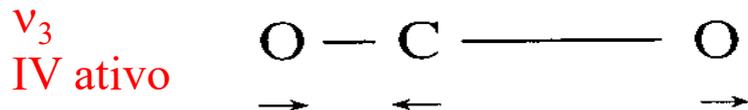
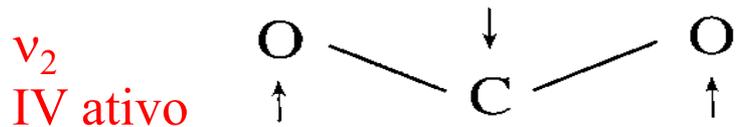
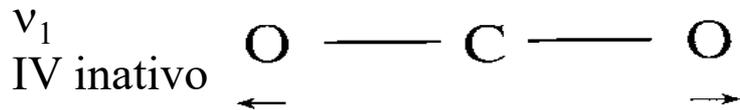
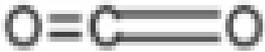


Ilustração dos modos vibracionais ativos e inativos do CO_2 .

Os modos ν_2 e ν_3 causam mudança no momento de dipolo e, portanto, são ativos no infravermelho (IV).

Principais absorções no Infra-Vermelho para alguns gases atmosféricos

gás	Faixas de absorção (cm ⁻¹)	Tipo de ligação causando a absorção	
<div style="border: 1px solid red; padding: 5px; display: inline-block;"> Água H₂O </div>	3800-3600		Estiramento assimétrico “bend” (dobra, curva)
<div style="border: 1px solid red; padding: 5px; display: inline-block;"> Dióxido de carbono CO₂ </div>	2400-2200		Estiramento assimétrico
<div style="border: 1px solid red; padding: 5px; display: inline-block;"> óxido nitroso N₂O </div>	2400-2200		Estiramento simétrico
<div style="border: 1px solid red; padding: 5px; display: inline-block;"> N₂O </div>	1400-1200		Estiramento assimétrico
<div style="border: 1px solid red; padding: 5px; display: inline-block;"> Ozônio O₃ </div>	2400-2200		Estiramento simétrico
<div style="border: 1px solid red; padding: 5px; display: inline-block;"> O₃ </div>	1200-1000		Estiramento assimétrico

Principais absorções no Infra-Vermelho para alguns gases atmosféricos

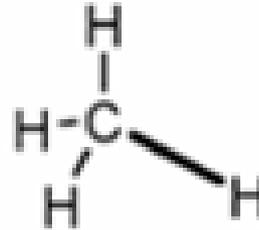
gás

Faixas de absorção (cm⁻¹)

Tipo de ligação causando a absorção

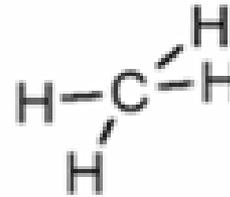
metano
CH₄

3200-3000



Estiramento assimétrico

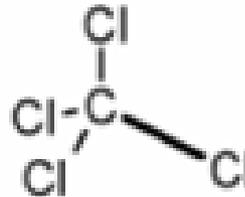
1400-1200



“bend”
(dobra, curva)

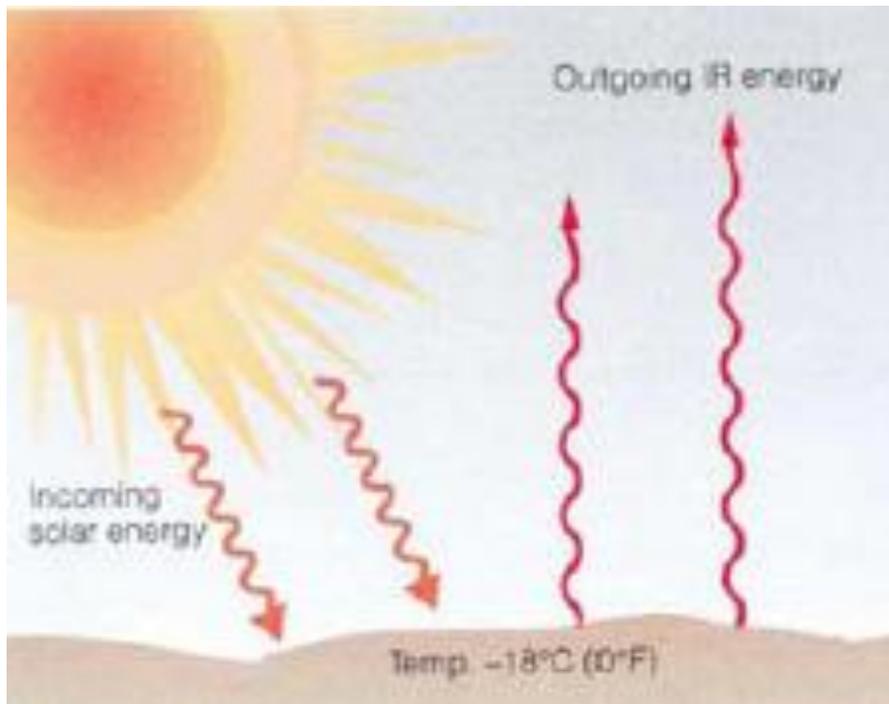
Tetracloreto de carbono
CCl₄

1000-600

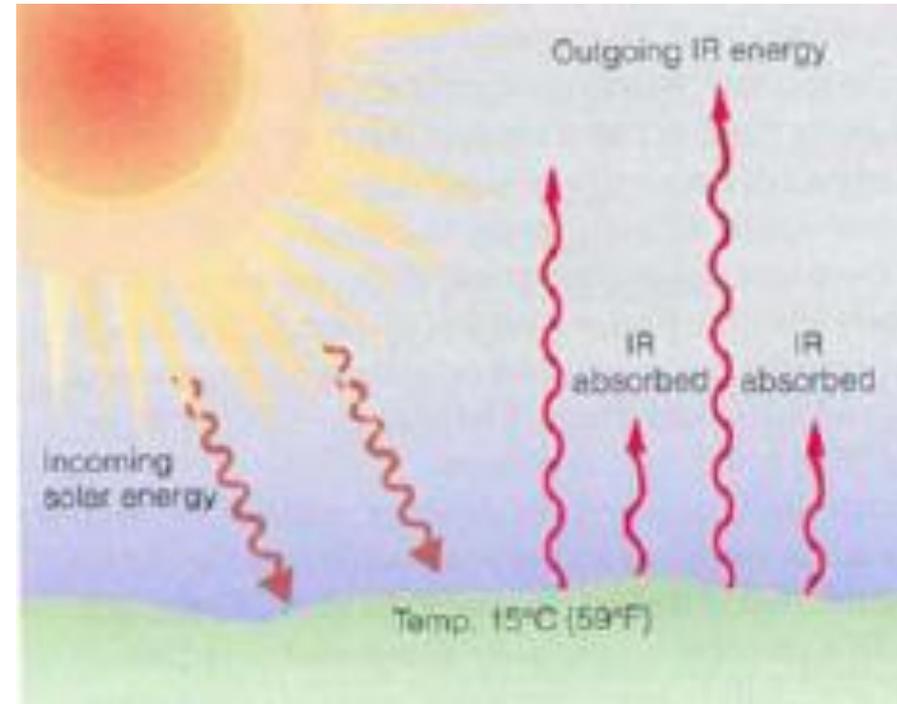


Estiramento assimétrico

Efeito estufa



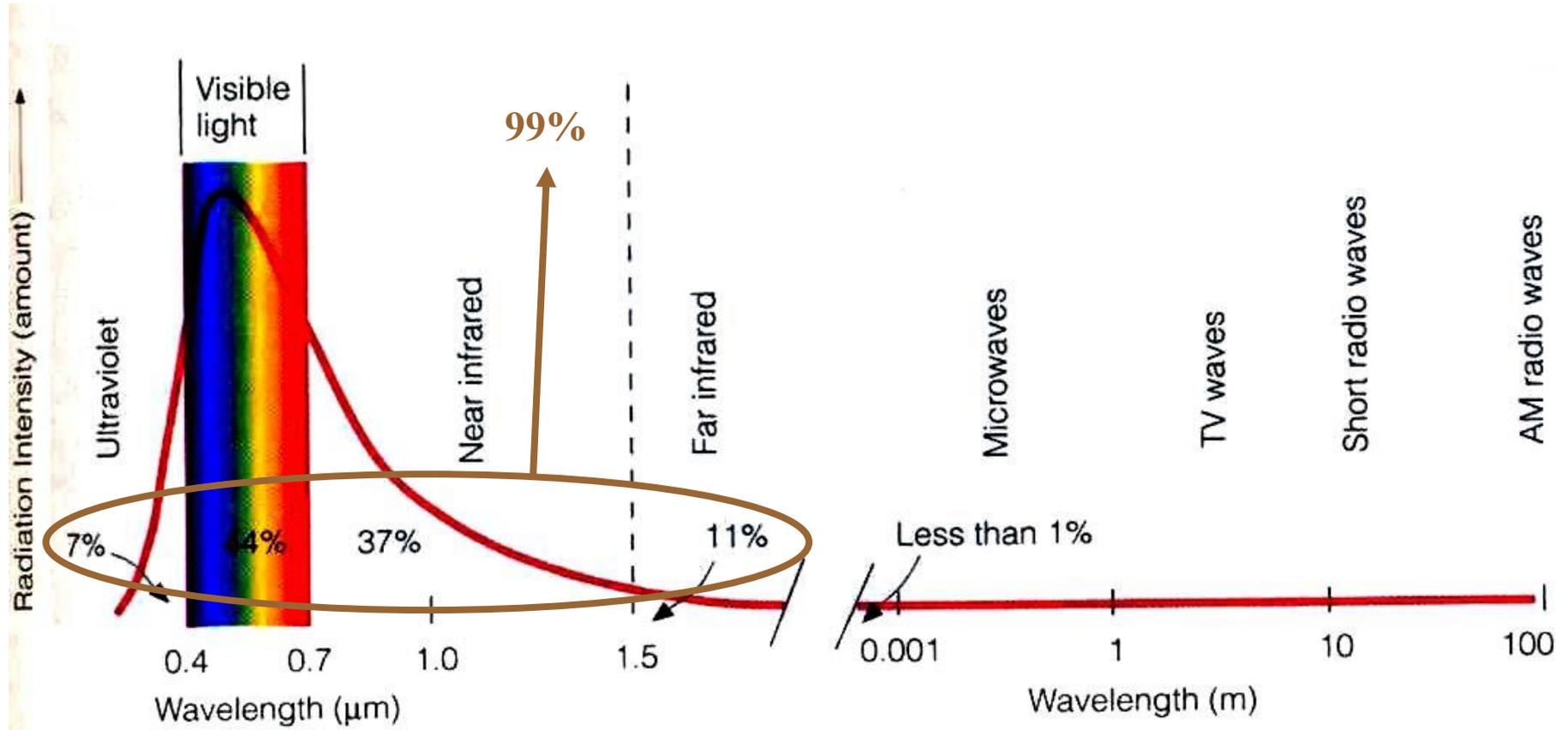
Temperatura -18 °C



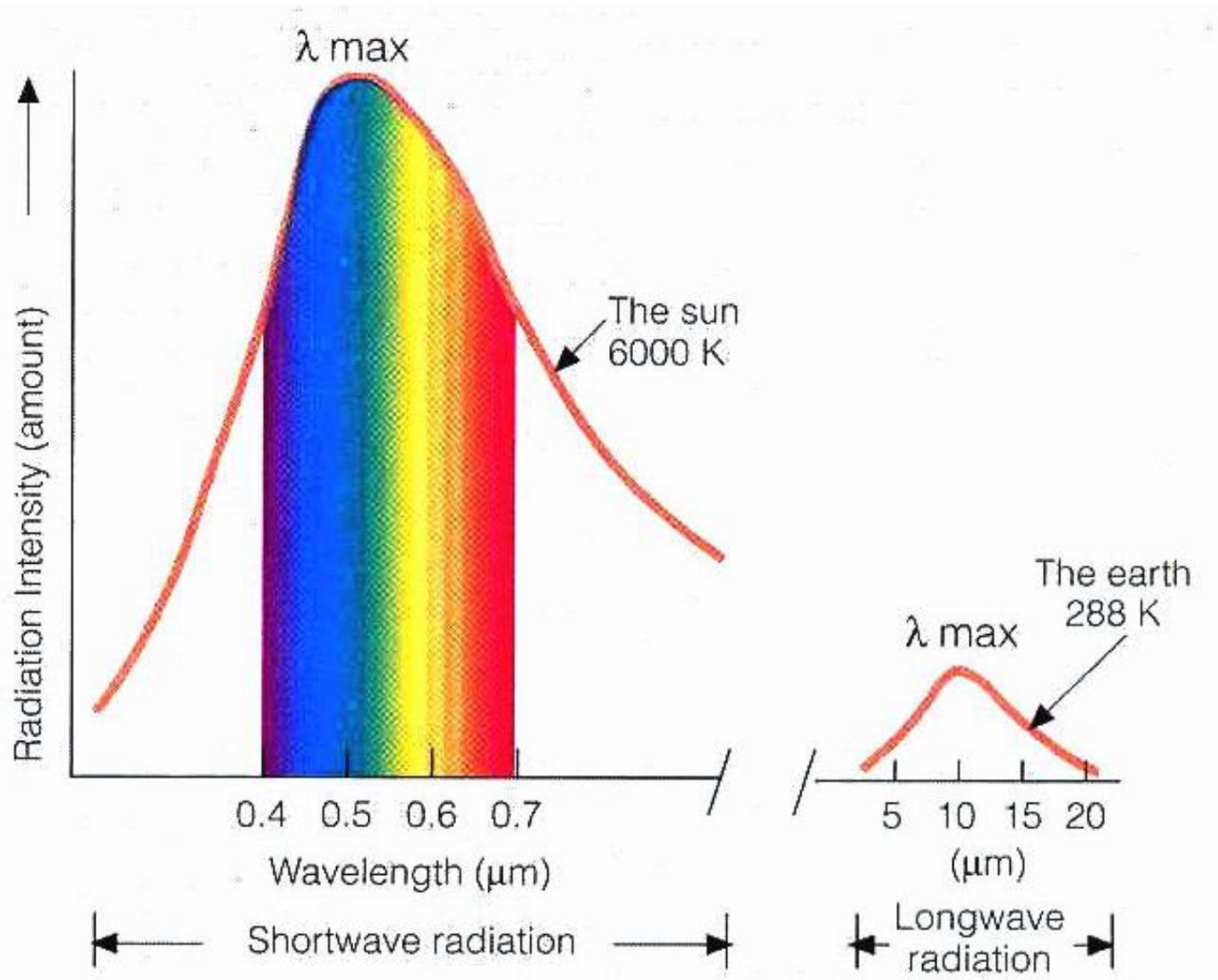
Temperatura 15 °C

Gases estufa: H_2O , CO_2 , N_2O , CH_4

A força motriz das reações na atmosfera é fornecida pelo sol. A radiação solar pode ser descrita como equivalente à emissão de um corpo negro a 5800 K, filtrada por absorções por gases atmosféricos, aerossóis e nuvens. O resultado é uma forte dependência da altitude, latitude e do ângulo zênite da radiação disponível (Vaida, V., Sunlight initiated atmospheric photochemical reactions, International Journal of Photoenergy, 7(2), 61-70, 2005).

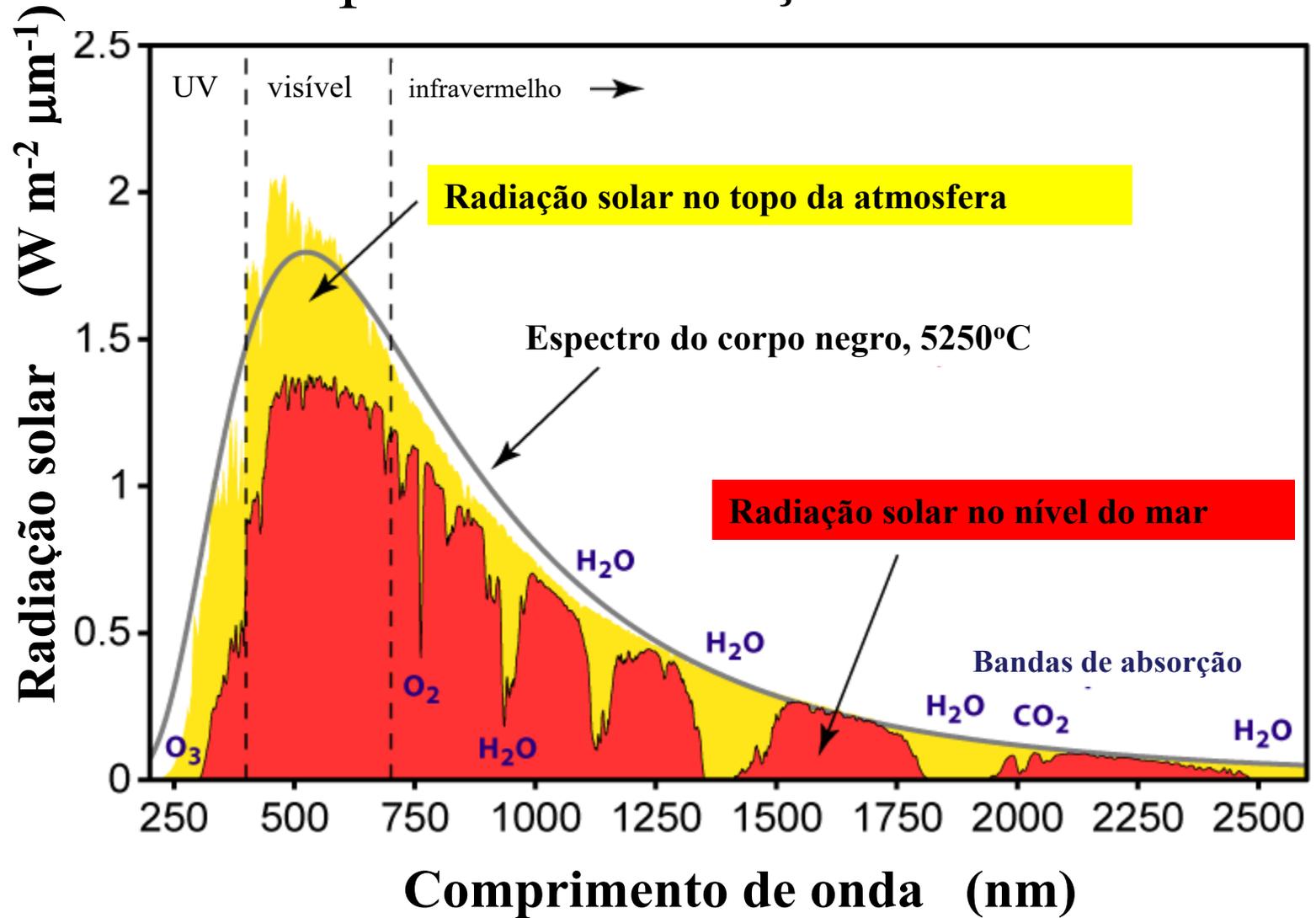


Espectro de emissão do Sol (Fonte: Meteorology Today)

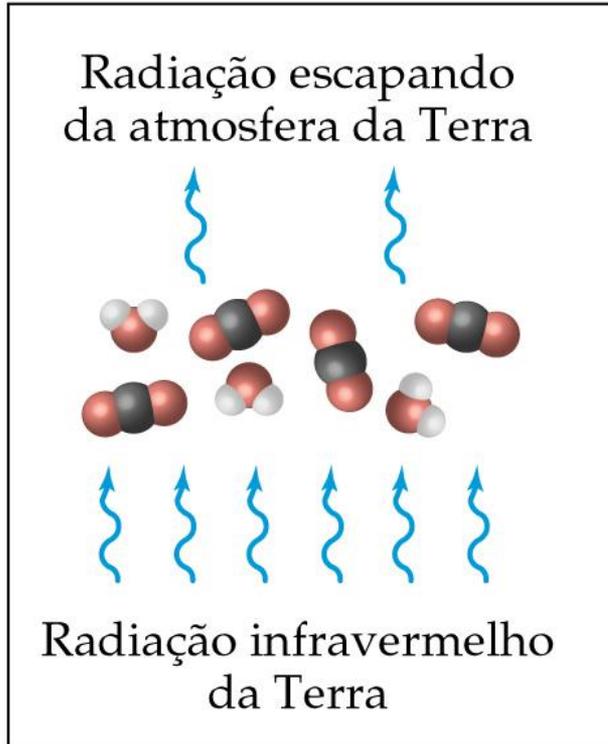


Comparação entre espectro de emissão de energia através da radiação do Sol e da Terra (Fonte: Meteorology Today)

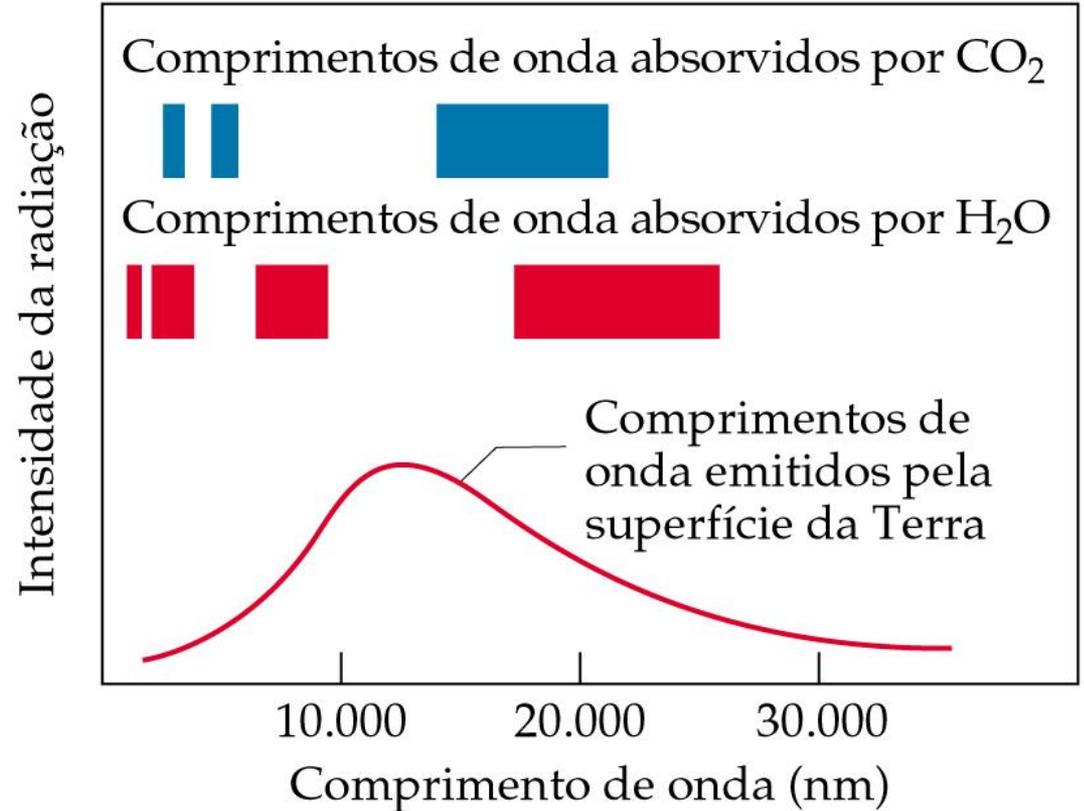
Espectro da radiação solar



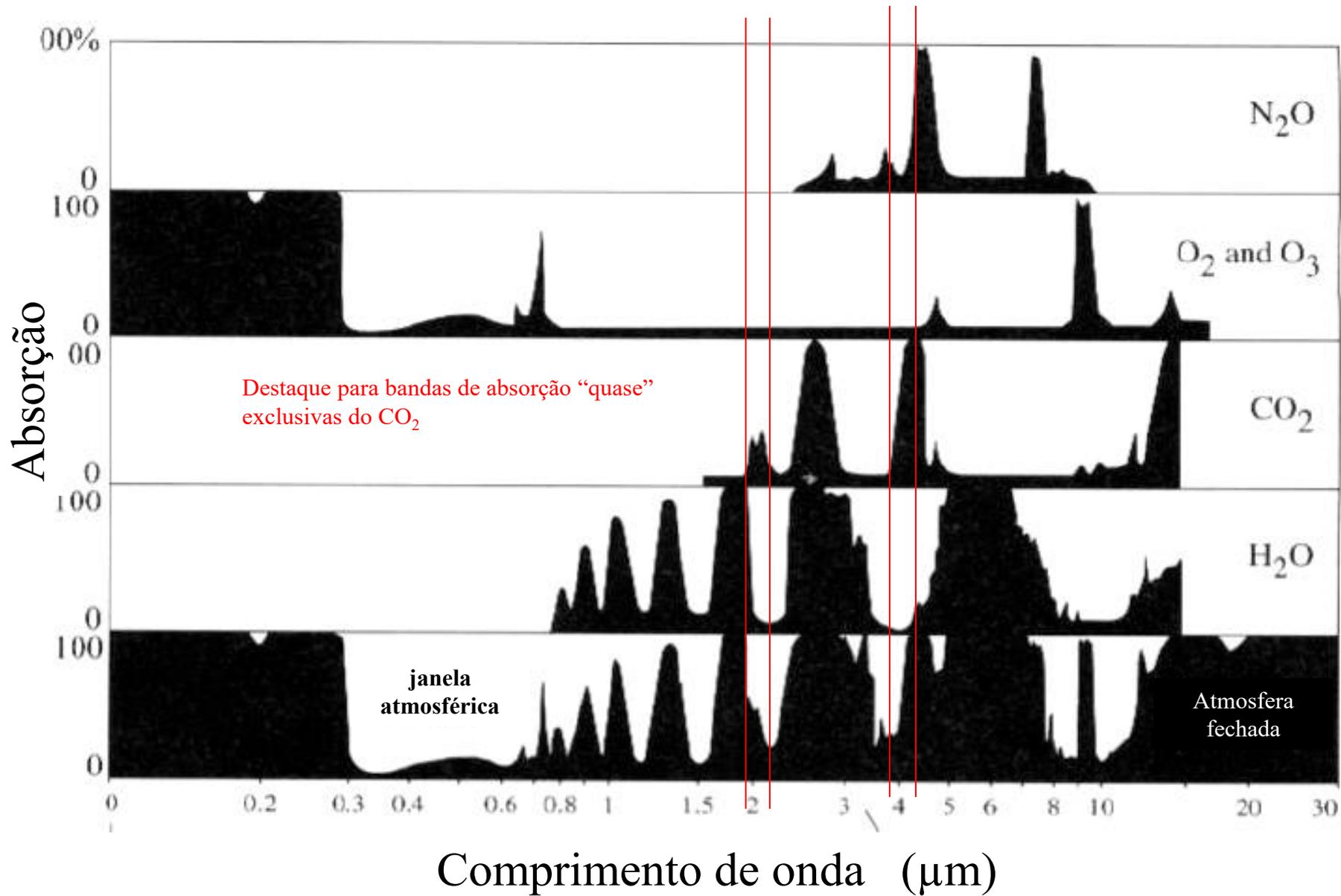
A química e a troposfera

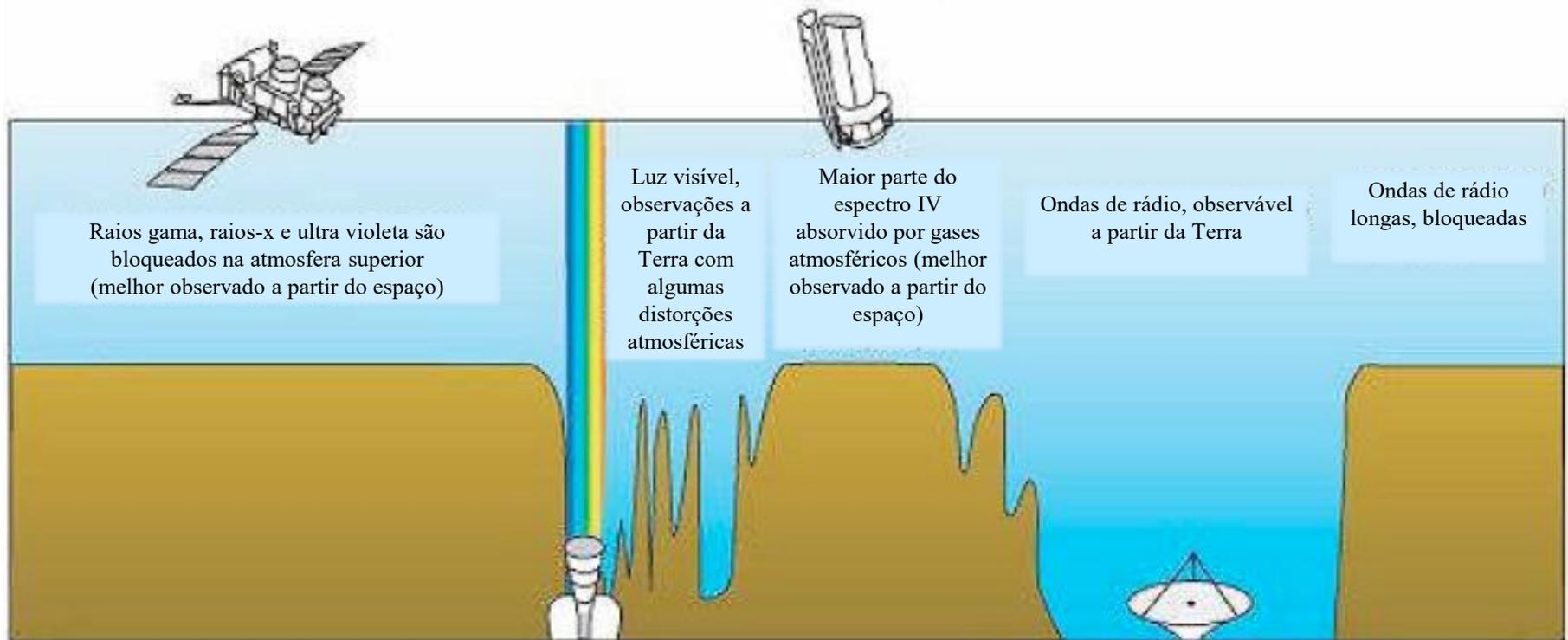
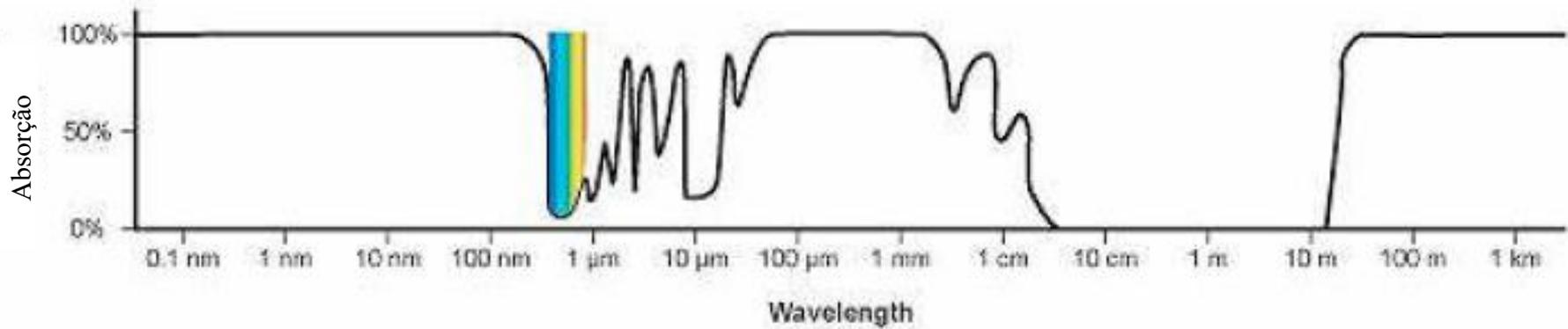


(a)

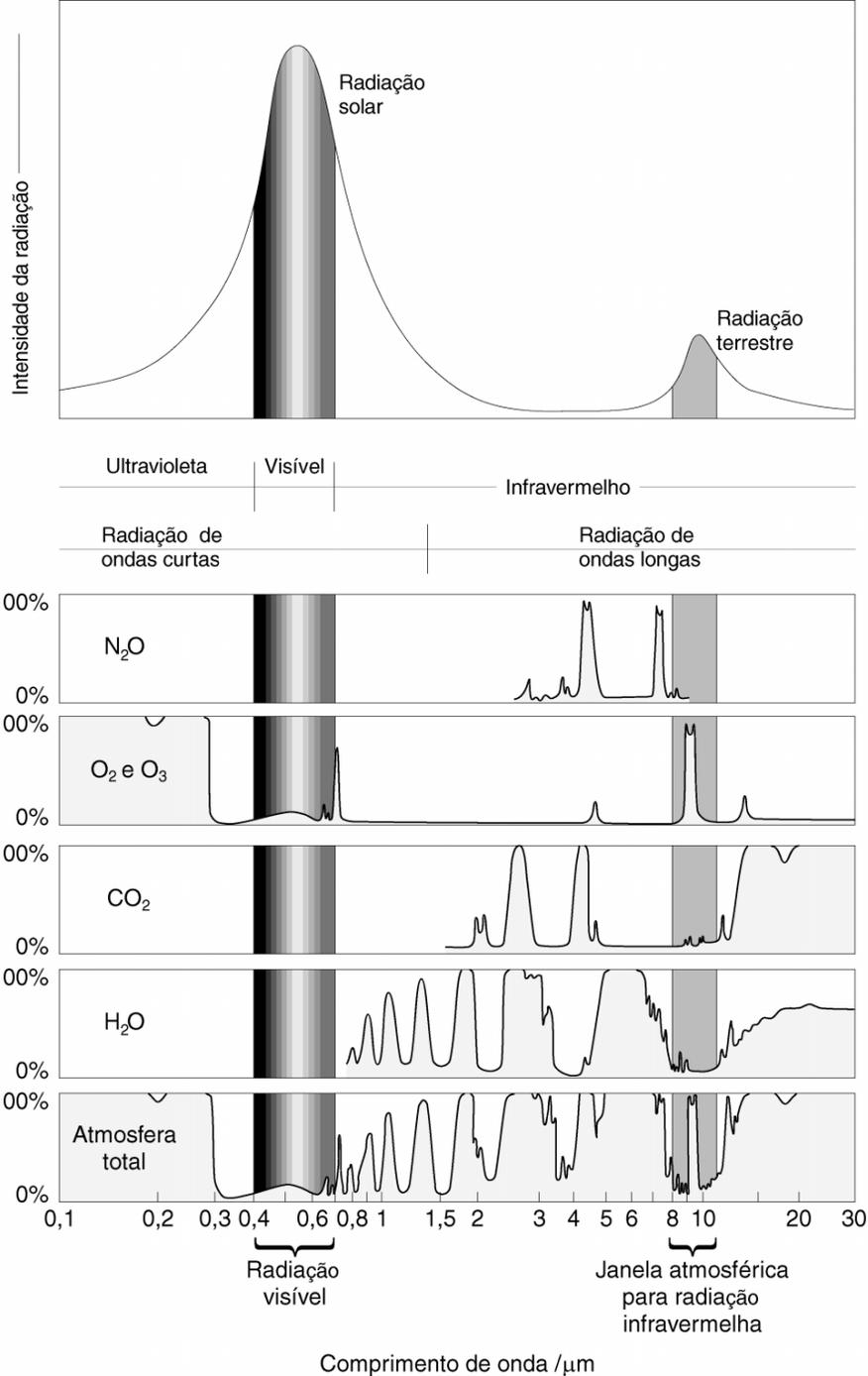


(b)



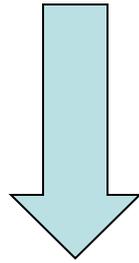


Opacidade (oposto de transmitância) da atmosfera terrestre para vários comprimentos de onda da radiação eletromagnética, incluindo a luz visível.



Absortividade de alguns gases atmosféricos e da atmosfera como um todo em função do comprimento de onda. Note que existem duas janelas atmosféricas à radiação. A primeira é para a radiação solar, entre 0,3 e 1 μm , causando o aquecimento da superfície da Terra. A outra ocorre entre cerca de 7 e 13 μm , permitindo que parte da radiação emitida pela superfície terrestre escape para o espaço. [Adaptado de Lutgens e Tarbuck, 1998, p. 41.]

Ligações químicas



Controladas pela configuração eletrônica dos átomos

Processos de absorção molecular

☐ Transições eletrônicas

- Comprimentos de onda UV e visível

☐ Vibrações moleculares

- Comprimentos de onda do infravermelho térmico

☐ Rotações moleculares

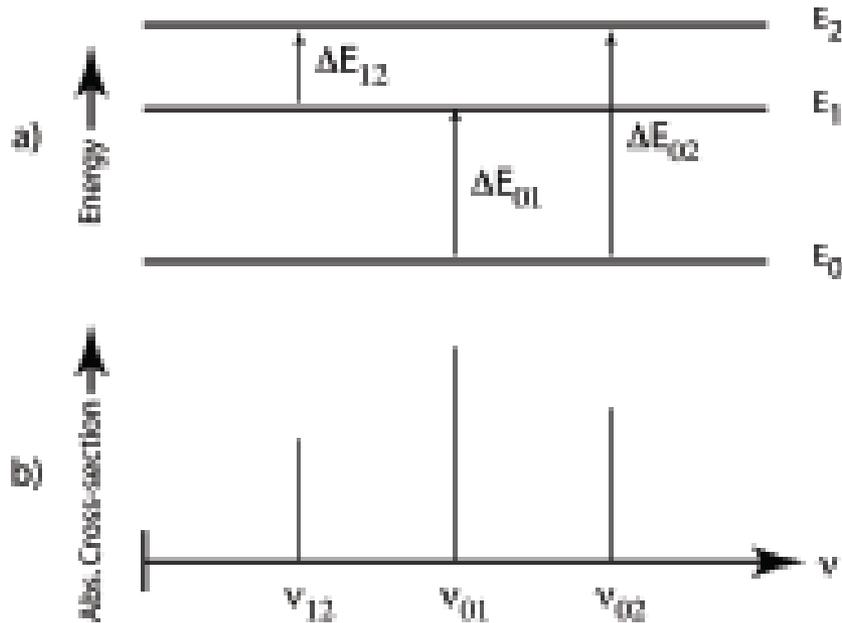
- Comprimentos de onda do IV-distante e ondas de rádio

☐ Cada um destes processos é quantizado

- Energia cinética translacional de moléculas não é quantizado



Espectro de absorção de moléculas



Molécula hipotética com 3 níveis de energia permitidos

Observe as relações para emissão!

$$\nu_{ij} = \Delta E_{ij}/h$$

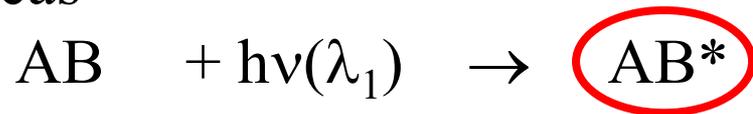
- (a) Transições permitidas
(b) posições das linhas de absorção no espectro da molécula

- Posições das linhas são determinadas pela mudança de energia das transições permitidas
- Intensidade da linha são determinadas pela fração de moléculas que estão num estado inicial particular necessários para a transição
- Transições degeneradas múltiplas com a mesma energia podem combinar

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;

Reações fotoquímicas



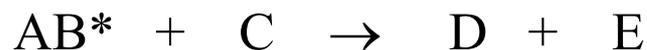
1- Reação de dissociação



2- Reação de ionização



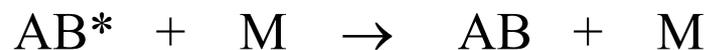
3- Reação química direta, formando novos produtos



4- Fluorescência com foto-emissão



5- Reação de estabilização por colisão (*quenching*) com um terceiro corpo



6- Transferência de energia intermolecular (com outra molécula) ou intramolecular.

Na atmosfera, a fotodissociação é a reação mais significativa em nível químico.

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

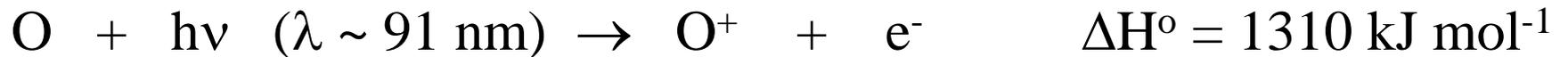
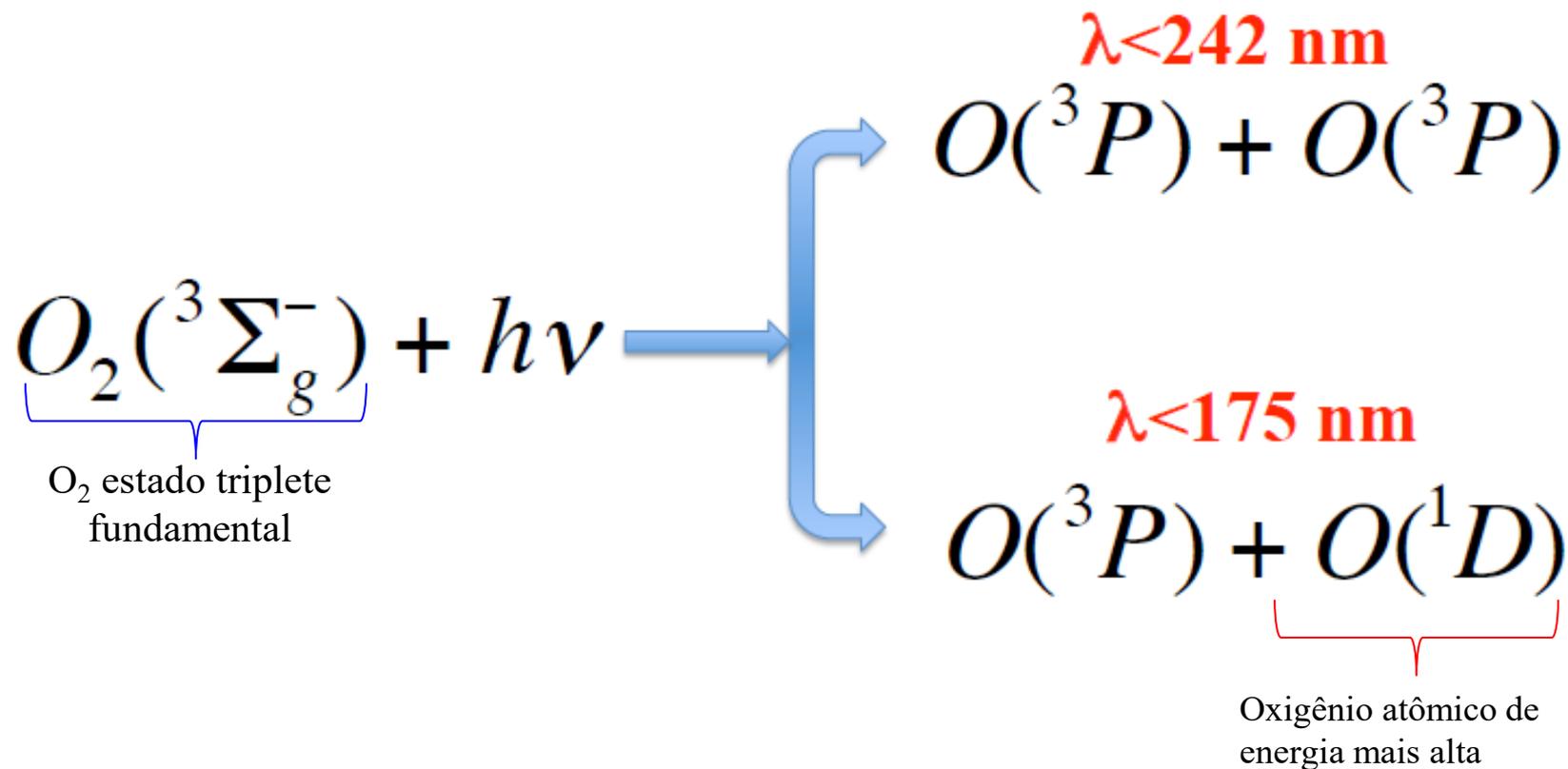


Foto dissociação da molécula de O₂



Fotodissociação

- Lembre-se

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

logo, quanto maior a frequência, menor o comprimento de onda e maior a energia de radiação.

- Para que uma reação química induzida por radiação ocorra, os fótons devem ter energia suficiente para quebrar as ligações necessárias, e as moléculas devem absorver os fótons.
- A fotodissociação é a quebra de uma ligação química induzida por radiação.

Fotodissociação

- Na atmosfera superior, a fotodissociação provoca a formação de átomos de oxigênio:



Fotoionização

- A fotoionização é a ionização de moléculas (e átomos) provocada pela radiação.

Fotoionização

- 1924: os elétrons foram descobertos na atmosfera superior. Portanto, os cátions devem estar presentes na atmosfera superior.
- A fotoionização ocorre quando uma molécula absorve um fóton de energia suficiente para remover um elétron.
- Os comprimentos de onda da luz que provocam fotoionização e fotodissociação são filtrados pela atmosfera.

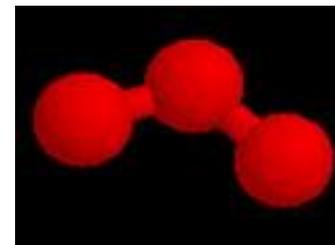
- O ozônio absorve fótons com comprimento de onda entre 240 e 310 nm.
- A maior parte do ozônio está presente na estratosfera (concentração máxima de ozônio a uma altitude de 20 km).
- Entre 30 e 90 km a fotodissociação de oxigênio é possível:



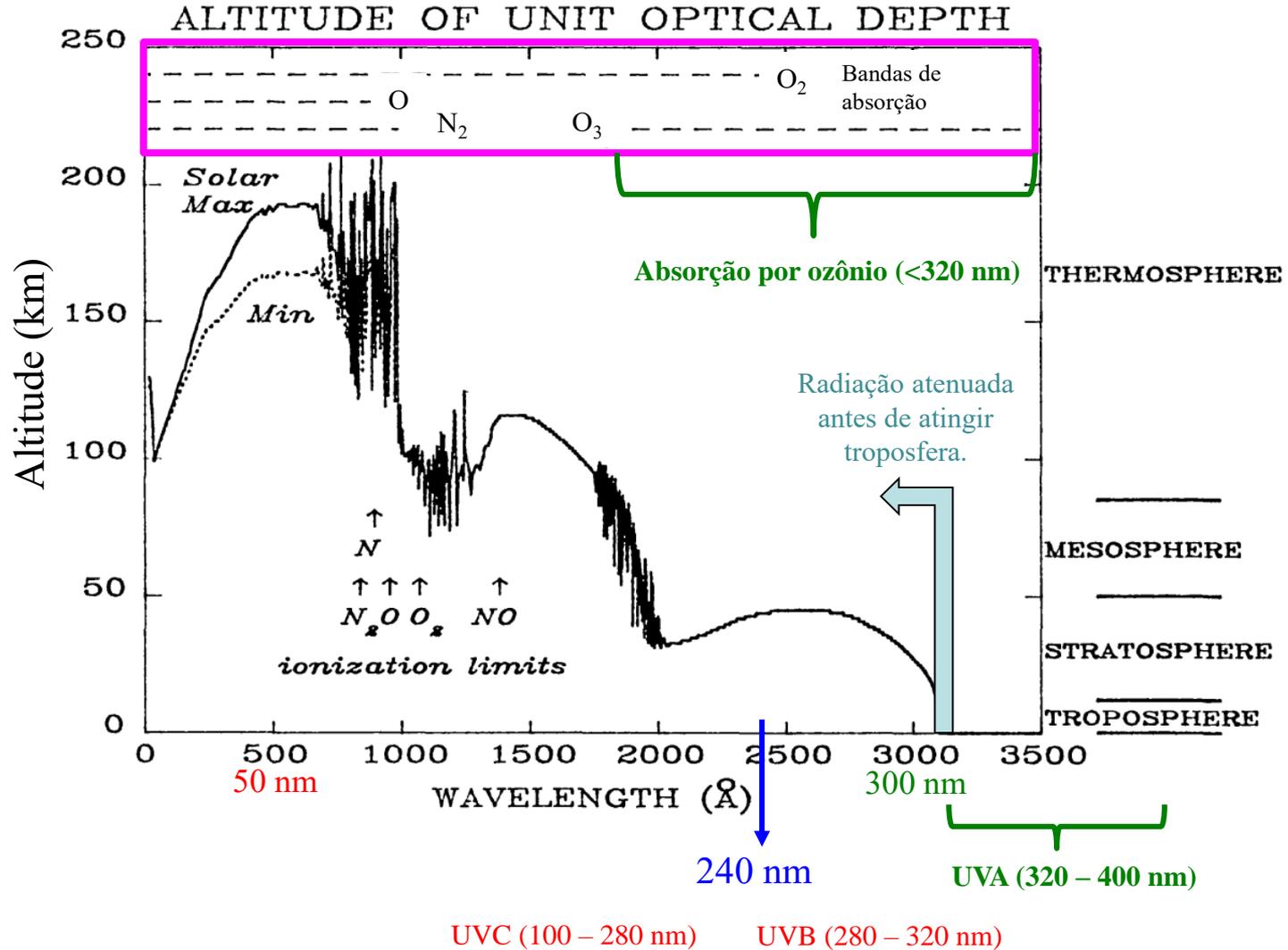
- Os átomos de oxigênio podem colidir com moléculas de oxigênio para formar ozônio com excesso de energia, O_3^* :



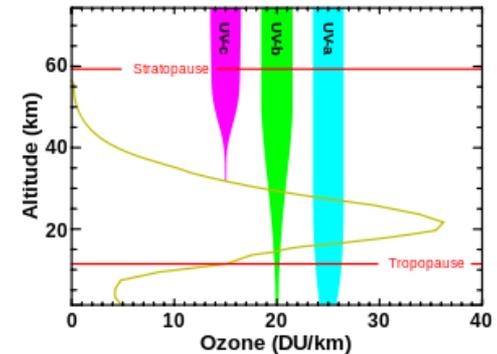
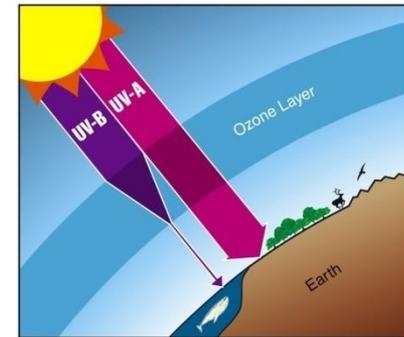
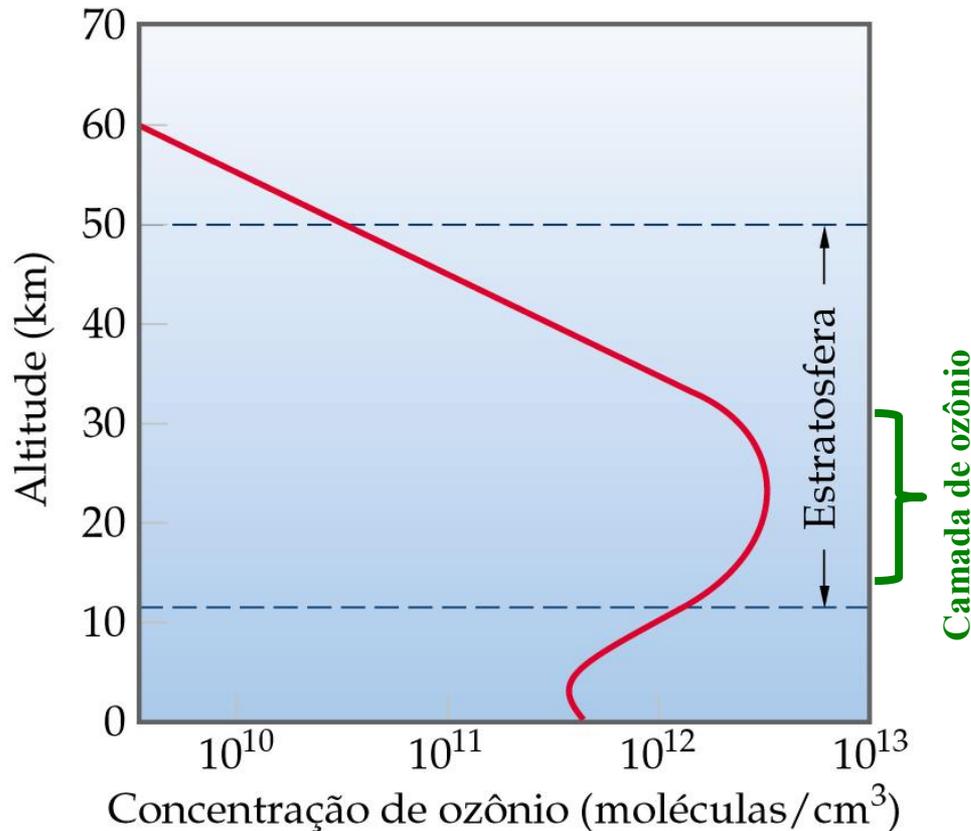
- O ozônio excitado pode desprender energia pela decomposição em átomos e moléculas de oxigênio (a reação inversa) ou pela transferência de energia para M (geralmente N_2 ou O_2):



Altitude na qual a radiação UV incidente é atenuada



- A formação de ozônio na atmosfera depende da presença de $O(g)$.
- A baixas altitudes, a radiação com energia suficiente para a formação de $O(g)$ é absorvida.
- A liberação de energia do O_3^* depende de colisões, as quais geralmente ocorrem a baixas altitudes.
- A associação de efeitos significa a formação máxima de ozônio na estratosfera.

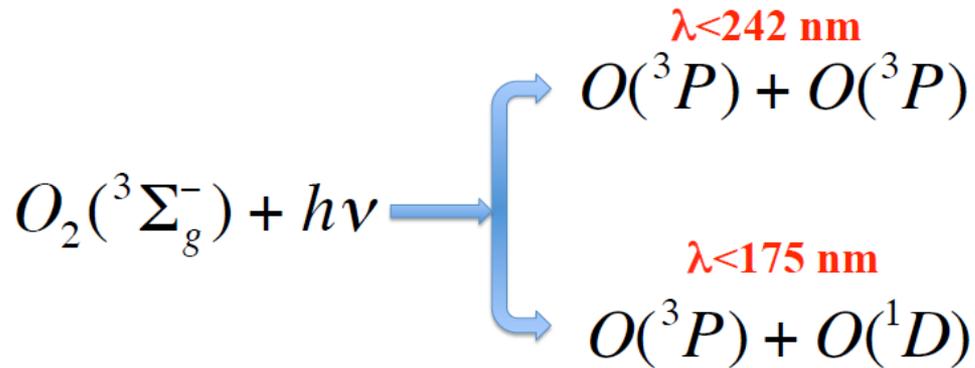


UVC (100 – 280 nm) → absorção por O_2

UVB (280 – 320 nm) → absorção por O_3

UVA (320 – 400 nm) → importante para síntese da Vit. D

Estratosfera



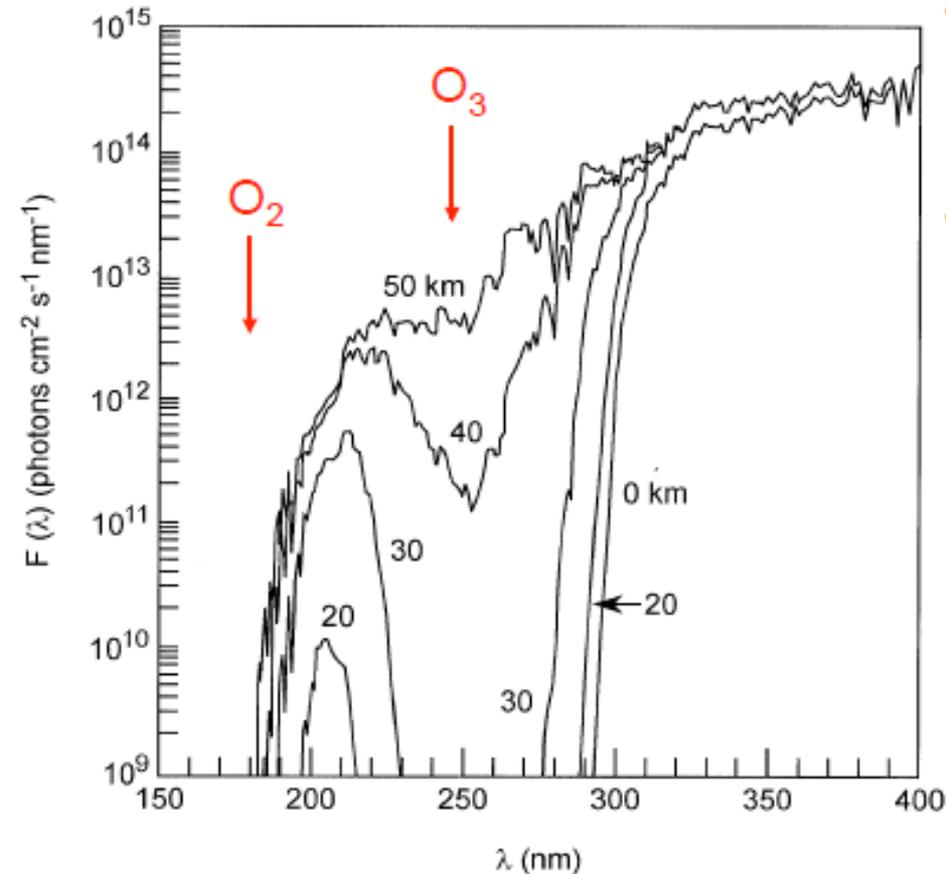
Temperatura \uparrow



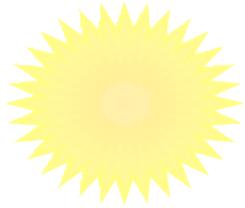
Reações que levam
ao aquecimento
fotoquímico da
estratosfera

Camada de ozônio $\sim 10^{12} - 10^{13}$ moléculas cm^{-3}

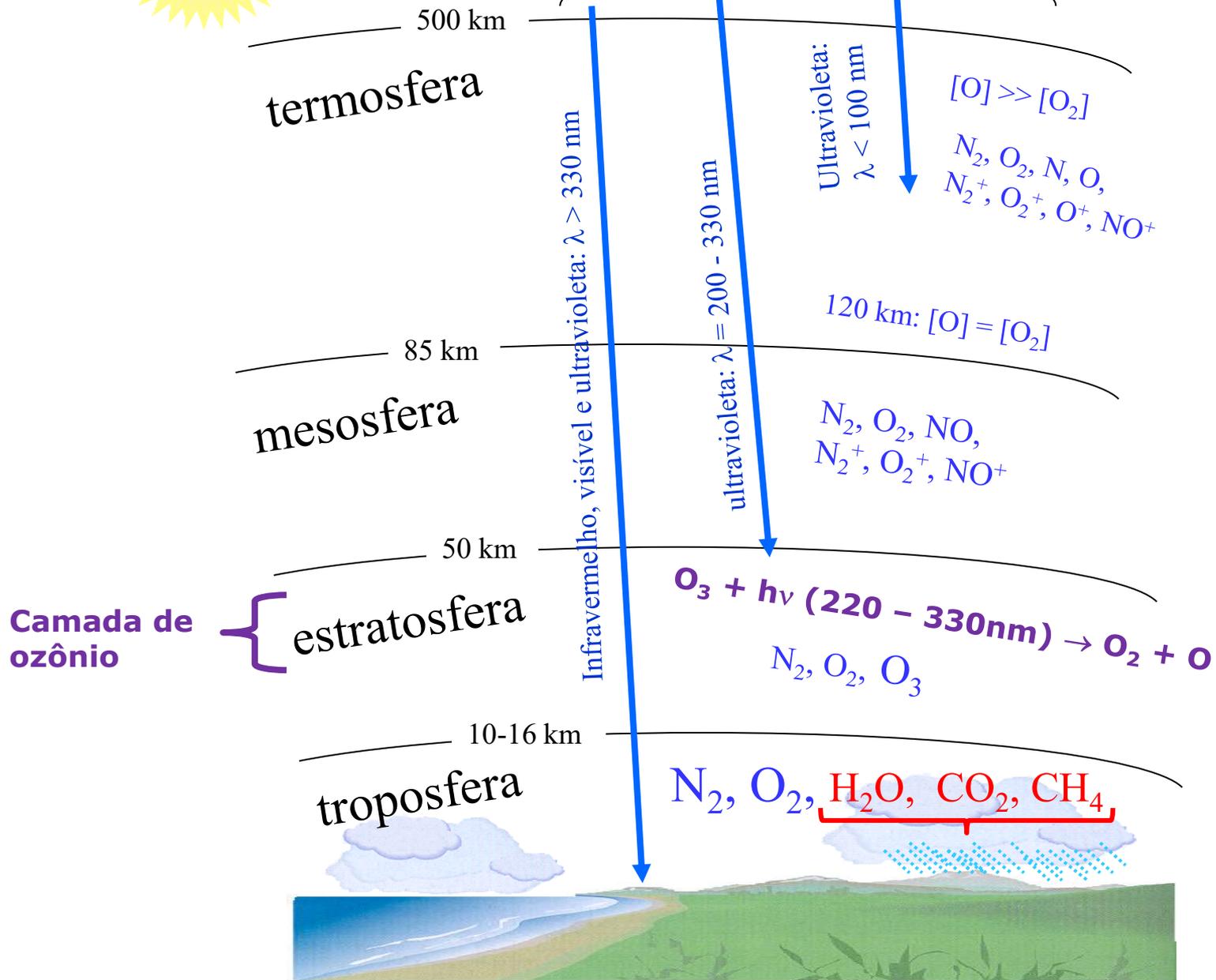
Espectro da radiação solar: UV filtrado ao passar pela atmosfera terrestre



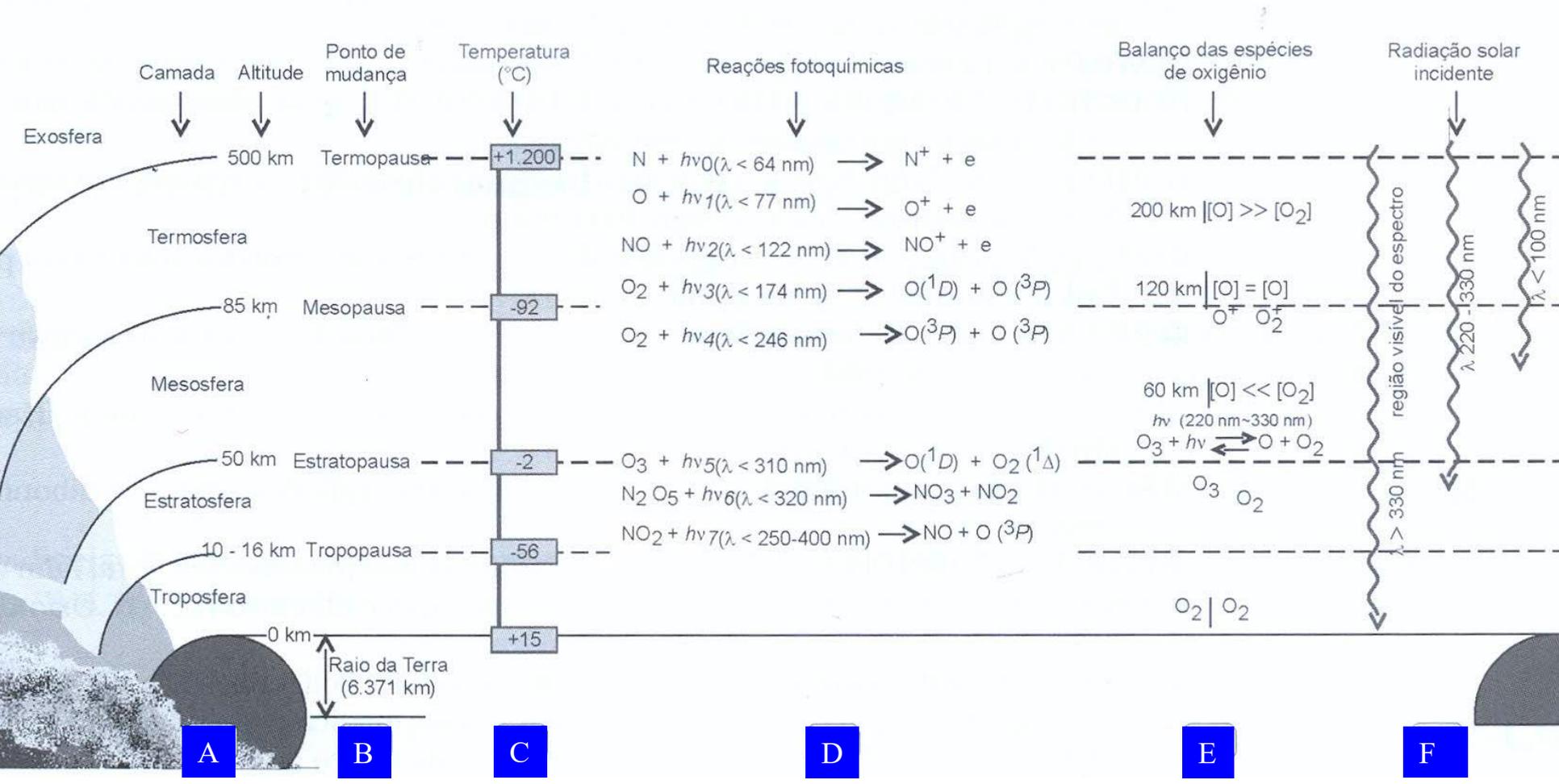
- Espectro solar é fortemente modulado por absorções atmosféricas.
- Lembre-se que fótons UV tem energia mais alta.
- O_2 absorve radiação UV extrema na mesosfera; O_3 absorve a maioria dos raios UV
- química na estratosfera é parcialmente impulsionada por aquelas absorções.
- apenas luz com $\lambda > 290$ nm penetra na região mais baixa da troposfera.
- Biomoléculas têm ligações (p. ex., C-H) que podem ser quebradas por absorção de UV, causando dano para a vida.
- Importância da proteção fornecida pela camada de O_3 .



Entrada de radiação solar



Estruturas da atmosfera



A) Camadas atmosféricas e respectivas altitudes;

B) região de mudança da camada;

C) temperatura na região de mudança da camada;

D) reações fotoquímicas;

E) balanço das espécies de oxigênio;

F) radiação solar que chega à superfície da Terra.

Quanto de energia é necessária para romper ligações químicas?



$$\Delta H_{\text{formação}} \quad 0 \quad 59,6 + 59,6 \quad \text{kcal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{reação}} = 119 \text{ kcal/mol}$$

Corresponde a Energia
para 1 mol de fótons

Qual o λ de interesse?

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad h = \text{Planck's constant} = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{sec}$$

$$E = 119 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \frac{4.184 \times 10^3 \text{ J}}{\text{kcal}} \frac{\text{mol}}{6.02 \times 10^{23} \text{ fótons}} = 8.28 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{(6.6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{sec})(3 \times 10^8 \text{ m/sec})}{8.28 \times 10^{-19} \text{ J}} = 2.4 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$\lambda = 240 \text{ nm}$$

Energia que quebra ligação



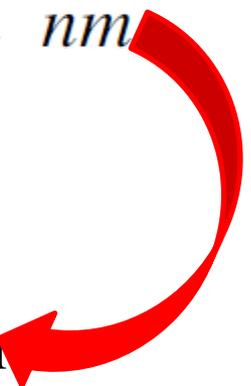
$$\Delta H_f \quad 34,1 \quad 0 \quad 59,6 \quad \text{kcal/mol}$$

Exercício:

Qual é a ΔH_r (kcal/mol) ?

- a. 0
- b. 25,5
- c. 34,1
- d. 93,7

$$\lambda = \frac{hc}{E} \Rightarrow 1122 \text{ nm}$$

IR próximo 

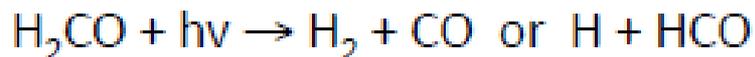
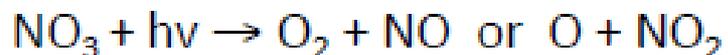
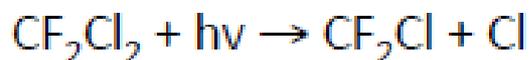
Importância da espectroscopia e fotoquímica

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

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 micro-ondas ($\lambda = 0,5 - 300 \text{ mm}$)
 - Excita movimentos rotacionais nas moléculas;

Fundamentos de espectroscopia

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

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

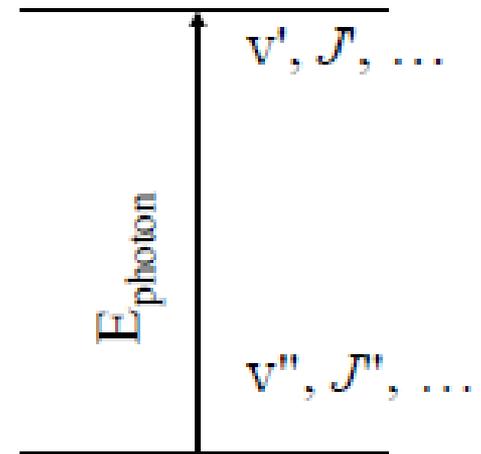
-Vamos nos concentrar em outros 3 tipos de energia:

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.



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.

O processo de transferência de energia (em geral na forma de calor) durante as reações químicas é denominado entalpia. A mudança de entalpia durante reações químicas tem sido calculada a partir das mudanças de entalpia de formação dos compostos envolvidos. Esta abordagem da termoquímica pode ser expressa em uma equação geral útil para muitos cálculos:

$$\Delta_r H^{\circ}_{298} = \sum v_{if} \Delta H^{\circ}_{298} (\text{produtos}) - \sum v_{ir} \Delta H^{\circ}_{298} (\text{reagentes})$$

O símbolo " v_i " é o coeficiente estequiométrico, o número de mols de cada reagente ou produto envolvido no balanço da equação termoquímica.

Calcule a energia da reação de fotólise referente a cada uma das reações anteriores para 1 fóton. Calcule o comprimento de onda relacionado à energia de 1 fóton (equação de Planck) para cada uma das reações escritas.

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

h = constante de Planck = $6,626 \times 10^{-34}$ J s

c = velocidade da luz = $2,998 \times 10^8$ m s⁻¹

N_A = constante de Avogadro = $6,022 \times 10^{23}$ mol⁻¹

Entalpias de algumas moléculas gasosas, átomos e radicais livres a 298 K.

Species	ΔH°_{f298} (kJ mol ⁻¹)	Species	ΔH°_{f298} (kJ mol ⁻¹)
H	218.0	CH ₃ O ₂ NO ₂	-44
H ₂	0	CO ₂	-393.5
O(³ P)	249.2	C ₂ H ₂	228.0
O(¹ D)	438.9	C ₂ H ₄	52.2
O ₂	0	C ₂ H ₅	120.9
O ₂ (¹ Δ)	94.3	C ₂ H ₆	-84.0
O ₂ (¹ Σ)	156.9	CH ₃ CN	64.3
O ₃	142.7	CH ₂ CO	-47.7
HO	39.3	CH ₃ CO	-10.0
HO ₂	14.6	CH-CHOH	115
H ₂ O	-241.8	CH ₃ CHO	-165.8
H ₂ O ₂	-136.3	C ₂ H ₅ O	-15.5
N	472.7	C ₂ H ₅ OH	-234.8
N ₂	0	C ₂ H ₄ OH	-34
NH	352	(CHO) ₂	-211.9
NH ₂	168.7	CH ₃ CO ₂	-207.5
NH ₃	-45.9	CH ₃ CO ₂ H	-432.0
NO	90.3	C ₂ H ₅ O ₂	-28.7
NO ₂	33.2	CH ₃ OOCH ₃	-125.7
NO ₃	73.7	CH ₃ C(O)O ₂	-172
N ₂ O	82.1	C ₂ H ₅ ONO	-103.8
N ₂ O ₄	9.1	C ₂ H ₅ ONO ₂	-154.0
N ₂ O ₅	11.3	C ₂ H ₅ OONO ₂	-63.2
HNO	112.9	C ₃ H ₆	20.2
HNO ₂	-79.5	n-C ₃ H ₇	97.5
HNO ₃	-135.1	i-C ₃ H ₇	90.0
HO ₂ NO ₂	-57	C ₃ H ₈	-104.5
CH ₃	146.4	CH ₃ COCH ₂	-23.9
CH ₄	-74.8	C ₂ H ₅ CHO	-187.4
CN	435	CH ₃ COCH ₃	-217.2
HCN	135	C ₃ H ₆ OH	-74
HCO	41.8	n-C ₃ H ₇ O	-41.4
CH ₂ O	-108.6	i-C ₃ H ₇ O	-52.3
CH ₃ O	17.2	i-C ₃ H ₇ OH	-272.5
CH ₂ OH	-12.1 ^d	CH ₃ COCHO	-271.1
CH ₃ OH	-201.6	C ₃ H ₅ O ₂	87.9
CO	-110.5	i-C ₃ H ₇ O ₂	-68.9
HCOOH	-378.8	n-C ₃ H ₇ ONO ₂	-174.1
CH ₃ O ₂	10.4	i-C ₃ H ₇ ONO ₂	-190.8
CH ₃ OOH	-131	CH ₃ C(O)O ₂ NO ₂	-258
HOCH ₂ O ₂	-162.1	S	277.2
CH ₃ ONO	-65.3	HS	143.0
CH ₃ ONO ₂	-119.7	H ₂ S	-20.6

Air pollution Degradation of air quality with negative effects on human health or the natural or built environment due to the introduction, by natural processes or human activity, into the atmosphere of substances (gases, aerosols) which have a direct (primary pollutants) or indirect (secondary pollutants) harmful effect. See also Aerosol and Short-lived climate forcers (SLCF).

Greenhouse gas (GHG) Greenhouse gases are those gaseous constituents of the atmosphere, both natural and anthropogenic, that absorb and emit radiation at specific wavelengths within the spectrum of terrestrial radiation emitted by the Earth's surface, the atmosphere itself and by clouds. This property causes the greenhouse effect. Water vapour (H₂O), carbon dioxide (CO₂), nitrous oxide (N₂O), methane (CH₄) and ozone (O₃) are the primary GHGs in the Earth's atmosphere. Moreover, there are a number of entirely human-made GHGs in the atmosphere, such as the halocarbons and other chlorine- and bromine-containing substances, dealt with under the Montreal Protocol. Beside CO₂, N₂O and CH₄, the Kyoto Protocol deals with the GHGs sulphur hexafluoride (SF₆), hydrofluorocarbons (HFCs) and perfluorocarbons (PFCs). See also Carbon dioxide (CO₂), Methane (CH₄), Nitrous oxide (N₂O) and Ozone (O₃).

Short-lived climate forcers (SLCF) Short-lived climate forcers refers to a set of compounds that are primarily composed of those with short lifetimes in the atmosphere compared to well-mixed greenhouse gases, and are also referred to as near-term climate forcers. This set of compounds includes methane (CH₄), which is also a well-mixed greenhouse gas, as well as ozone (O₃) and aerosols, or their precursors, and some halogenated species that are not well-mixed greenhouse gases. These compounds do not accumulate in the atmosphere at decadal to centennial time scales, and so their effect on climate is predominantly in the first decade after their emission, although their changes can still induce long-term climate effects such as sea level change. Their effect can be cooling or warming. A subset of exclusively warming short-lived climate forcers is referred to as short-lived climate pollutants. See also Long-lived climate forcers (LLCF). Short-lived climate pollutants (SLCP) See Short-lived climate forcers (SLCF).

Ozone (O₃) Ozone, the triatomic form of oxygen (O₃), is a gaseous atmospheric constituent. In the troposphere, it is created both naturally and by photochemical reactions involving gases resulting from human activities (smog). Tropospheric ozone acts as a greenhouse gas. In the stratosphere, it is created by the interaction between solar ultraviolet radiation and molecular oxygen (O₂). Stratospheric ozone plays a dominant role in the stratospheric radiative balance. Its concentration is highest in the ozone layer.

Methane (CH₄) One of the six greenhouse gases (GHGs) to be mitigated under the Kyoto Protocol and is the major component of natural gas and associated with all hydrocarbon fuels. Significant emissions occur as a result of animal husbandry and agriculture, and their management represents a major mitigation option.

Nitrous oxide (N₂O) One of the six greenhouse gases (GHGs) to be mitigated under the Kyoto Protocol. The main anthropogenic source of N₂O is agriculture (soil and animal manure management), but important contributions also come from sewage treatment, fossil fuel combustion, and chemical industrial processes. N₂O is also produced naturally from a wide variety of biological sources in soil and water, particularly microbial action in wet tropical forests.

Halocarbons A collective term for the group of partially halogenated organic species, which includes the chlorofluorocarbons (CFCs), hydrochlorofluorocarbons (HCFCs), hydrofluorocarbons (HFCs), halons, methyl chloride and methyl bromide. Many of the halocarbons have large global warming potentials. The chlorine and bromine-containing halocarbons are also involved in the depletion of the ozone layer.