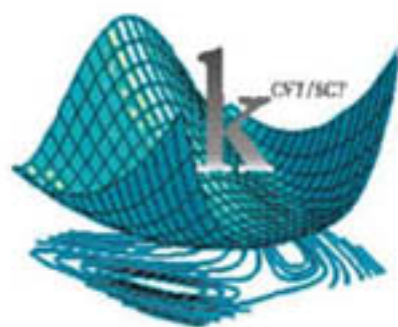


II. FONAMENTS QUÍMICS I METODOLÒGICS



CAPÍTOL 2. **La Química Atmosfèrica.**

Aquest capítol és una introducció a alguns aspectes de la Química Atmosfèrica. Com que els treballs que es presenten en aquesta tesi són de Química Teòrica aplicada a la Química Atmosfèrica hem cregut oportú afegir aquest capítol com a complement.

Les reaccions que s'han estudiat en aquesta tesi tenen lloc majoritàriament en la troposfera, però el seu resultat pot influir en la química general de l'atmosfera. És per això que també hem inclòs un breu apartat dedicat a la química de l'estratosfera. A més a més, aquest ens servirà per il·lustrar, en línies generals, com s'ha desenvolupat històricament un dels temes més rellevants de l'estudi de la Química Atmosfèrica: el forat de la capa d'ozó.

L'apartat dedicat a la química de la troposfera mostrarà principalment els processos directament relacionats amb les reaccions estudiades, les quals representen tres grups diferents d'espècies químiques que inicien la seva degradació a l'atmosfera per reacció amb el radical hidroxil.

Per encetar el capítol, primer es comentaran algunes característiques de l'atmosfera terrestre.

2.1 L'atmosfera terrestre. Descripció general.

En la introducció s'ha parlat dels models^{1,2} que es construeixen per tal d'estudiar la Química Atmosfèrica. Aquest apartat permetrà veure, a més a més de les condicions en què es donen les reaccions químiques que s'han estudiat, altres aspectes que cal tenir en compte en els models: la variació de la temperatura, de la pressió, la radiació, el transport, i els cicles d'intercanvi de matèria entre l'atmosfera i la superfície de la Terra.

2.1.1 Composició química de l'atmosfera.

L'atmosfera terrestre s'estén fins al voltant dels 400 km d'alçada i la pressió mitjana que exerceix sobre la superfície de la Terra és de 0.984×10^5 Pa. La massa molecular de l'aire es pot aproximar a 28,96 g/mol, que combinat amb la pressió mitja, ens dóna una massa total d'uns $5,2 \times 10^{18}$ kg. Dins de l'atmosfera, la meitat de la massa està en els primers 5,5 km, el 99,0% en els primers 30 km i el 99,999% per sota dels 80 km d'alçada.

L'atmosfera de la Terra, a diferència de la dels planetes més externs del sistema Solar, és oxidant, però no sempre ha estat així. Aparentment, la seva evolució és l'única que ha permès la vida en tot el sistema solar. La vida dels organismes depèn de l'atmosfera per moltes raons i, al mateix temps, la composició química actual de l'atmosfera terrestre és el resultat de processos geològics, físics, químics i un paper molt important el tenen els processos biològics. A la Taula 1 es dóna la composició mitja relativa dels gasos que més hi abunden. Els valors que es donen corresponen a la part de l'atmosfera més propera a la superfície de la Terra que, com s'ha vist, conté quasi tota la massa. Per tant, es pot aproximar la seva composició mitja a la composició mitja de tota l'atmosfera.

Els tres gasos més abundants són el nitrogen, l'oxigen i l'argó amb un 78%, 21% i 0,93% respectivament. La resta de gasos estan en concentracions tan petites que són traces dins de l'atmosfera. Tot i això, són de vital importància per l'efecte hivernacle, la capa d'ozó, l'smog i altres aspectes medi ambientals.

Taula 1. Composició mitja relativa de l'atmosfera terrestre²⁷.

Gas	Composició mitja relativa (mol/mol)
Nitrogen (N ₂)	0,78
Oxigen (O ₂)	0,21
Argó (Ar)	0,0093
Diòxid de carboni (CO ₂)	365x10 ⁻⁶
Neó (Ne)	18x10 ⁻⁶
Ozó (O ₃)	(0,01-10)x10 ⁻⁶
Heli (He)	5,2x10 ⁻⁶
Metà (CH ₄)	1,7x10 ⁻⁶
Criptó (Kr)	1,1x10 ⁻⁶
Hidrogen (H ₂)	0,5x10 ⁻⁶
Òxid nítrós (N ₂ O)	0,3x10 ⁻⁶
Monòxid de carboni (CO)	(0,04-0,2)x10 ⁻⁶
Diòxid de sofre (SO ₂)	1x10 ⁻¹⁰
Sulfur d'hidrogen (H ₂ S)	1x10 ⁻¹⁰

La composició de la taula és de l'aire sec, sense vapor d'aigua; el percentatge de vapor d'aigua a l'atmosfera és molt variant i oscil·la entre els 10⁻⁶ i 10⁻² mols per mol d'aire.

2.1.2 Aspectes físics de l'atmosfera.

Hi ha tres característiques físiques de l'atmosfera terrestre que són fonamentals per comprendre tot el que hi passa: el perfil de temperatura i la variació de la pressió amb l'alçada, i l'absorció de radiació.

Com es mostra a la Figura 3, el gradient de temperatura no té sempre el mateix signe i és en base a aquest fet que es fa una de les particions verticals de l'atmosfera²⁸. La **troposfera** és la part que va de la superfície de la Terra fins a 8-18 km d'alçada, depenent de la latitud i de

l'estació de l'any; en ella, la temperatura disminueix en augmentar l'alçada. L' **estratosfera** és la capa següent que s'estén fins a una alçada d'uns 50 km, i es caracteritza perquè la temperatura augmenta amb l'alçada. La zona de pas entre la troposfera i l'estratosfera s'anomena **tropopausa**. Per sobre de l'estratosfera i fins als 80 km la temperatura torna a baixar, és la mesosfera (amb la corresponent estratopausa); i la segueixen la mesopausa i la termosfera, on la temperatura torna a pujar amb l'alçada. Finalment, hi ha l'exosfera que és bàsicament isotèrmica.

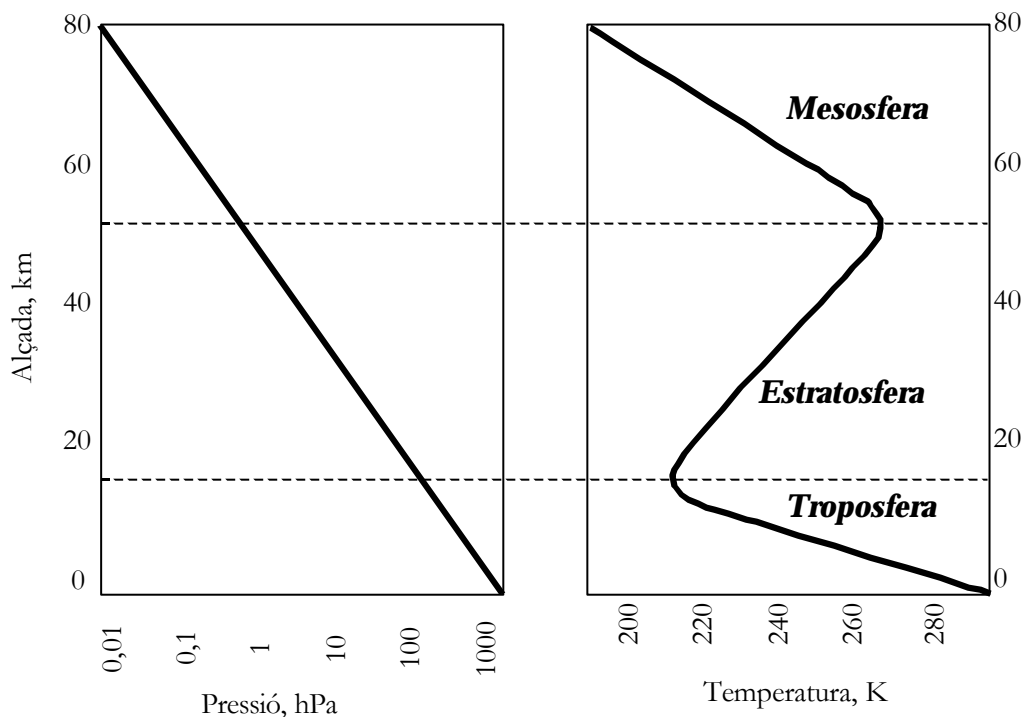


Figura 3. Variació de la pressió i la temperatura atmosfèriques amb l'alçada.

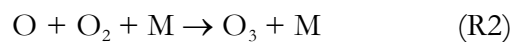
Per entendre aquest perfil de temperatura s'ha de tenir en compte que l'atmosfera no és un sistema aïllat sinó que rep radiació exterior, principalment del Sol. Un 28% d'aquesta radiació és reflectida per l'atmosfera; la radiació que entra a l'atmosfera de longitud d'ona (λ) < 300 nm és absorbida en el trencament d'enllaços de gasos com l' O_2 (la de $240 < \lambda < 320$ nm trenca l' O_3); la llum visible no és absorbida per res, de manera que arriba a la superfície de la Terra; i l'infraroig (IR) és absorbit per l'aigua, el diòxid de carboni i altres molècules de l'atmosfera.

La radiació visible és remesa per la superfície de la Terra en forma de radiació IR, que és absorbida a la zona baixa de l'atmosfera (on hi ha la major densitat de matèria) per molècules com l'H₂O, el CO₂ i el CH₄, que la tornen cap a la Terra. És el conegut com l' *Efecte hivernacle*²⁷, i és el responsable que la temperatura mitja a la superfície de la Terra sigui de 288 K i que, per tant, hi hagi la vida tal i com la coneixem. La temperatura serà més elevada com major sigui la densitat de molècules que absorbeixen la radiació. Per aquest motiu, la temperatura a la *troposfera* disminueix en augmentar l'alçada (es pot veure en la Figura 3 que la pressió disminueix amb l'alçada i, per tant, la densitat també).

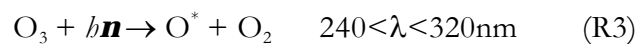
La radiació solar de longitud d'ona inferior al visible ($\lambda < 320\text{nm}$) és absorbida per dissociar la molècula d'oxigen abans d'arribar a la troposfera:



Si la densitat de O₂ i la total és suficientment alta es forma l'ozó (inicialment en un estat excitat que s'estabilitza per xocs amb altres molècules):



L'ozó format també pot destruir-se amb l'absorció de radiació o per reacció amb àtoms d'oxigen (en parlar de la química de l'estratosfera es veuran altres vies de destrucció d'aquest ozó en les que intervenen gasos traces):

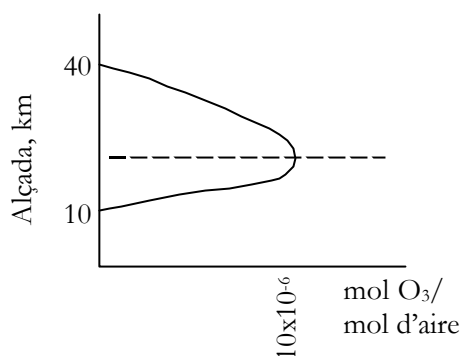


El conjunt d'aquestes quatre reaccions formen l'anomenat *cicle de Chapman* (establert l'any 1930). El seu balanç global, depenent de la densitat de l'aire i de la radiació incident a cada alçada, dona el perfil mostrat en la Figura 4 per a la concentració d'ozó. Observem que el màxim està a l'estratosfera, a uns 25-30 km d'alçada.

Aquesta radiació absorbida pel O_2 i el O_3 s'acaba transformant en calor que porta a l'escalfament de l'atmosfera. Aquest fet té una gran importància en el perfil de temperatures i en l'estabilitat vertical de l'atmosfera. El perfil de temperatura per sobre de la troposfera dependrà del balanç entre radiació que arriba i densitat de matèria. L'augment de temperatura de l'*estratosfera* va lligat a l'absorció de l'ozó.

Figura 4.

Variació de la concentració d'ozó amb l'alçada, segons el cicle de Chapman.



Aquesta font externa d'energia, la radiació solar, també es veu afectada per la presència d'aerosols, sobretot en les atmosferes urbanes on aquests abunden. L'aigua atmosfèrica també juga un paper molt important pel que fa a la temperatura, gràcies als seus processos de canvi de fase. En realitat, els aerosols i els núvols no són només importants per la seva interacció amb la llum solar, sinó també per les reaccions químiques que es produeixen en la seva superfície i en el seu interior (reaccions heterogènies gas-sòlid, gas-líquid i reaccions homogènies en dissolució). Així doncs, la temperatura a cada part de l'atmosfera depèn tant de fenòmens químics com físics.

Un altre punt, estretament relacionat amb el perfil de temperatura, és com s'esdevé el transport de matèria en l'atmosfera²⁷⁻²⁹. Pel que fa a les dues parts de l'atmosfera més rellevants des del punt de vista químic, les seves característiques principals són:

A l'*estratosfera* els moviments convectius verticals són lents (de l'ordre d'anys), com a conseqüència de l'augment de temperatura amb l'altitud; es diu que és estable respecte als moviments verticals. El transport de matèria és bàsicament horitzontal i això li dóna una estructura de capes.

La *troposfera*, degut al gradient negatiu de temperatura i al fet que està en contacte amb la superfície terrestre, es caracteritza per moviments convectius de masses d'aire tant verticals com horitzontals. En la troposfera tenen lloc els fenòmens meteorològics, els quals són molt importants en el transport. Dins de la troposfera es diferencia la *zona o capa de mescla*, que és la part més propera a la superfície terrestre. En ella el relleu, els edificis, la fricció i el contacte amb els oceans tenen un efecte important en el moviment tant vertical com horitzontal de les masses d'aire; les turbulències hi són habituals.

Finalment, pel que fa al temps d'intercanvi d'aire entre la troposfera i l'estratosfera, en sentit ascendent és d'entre cinc a deu anys i té lloc principalment en els tròpics. En el sentit invers, és d'un a dos anys i té lloc a latituds mitjanes.

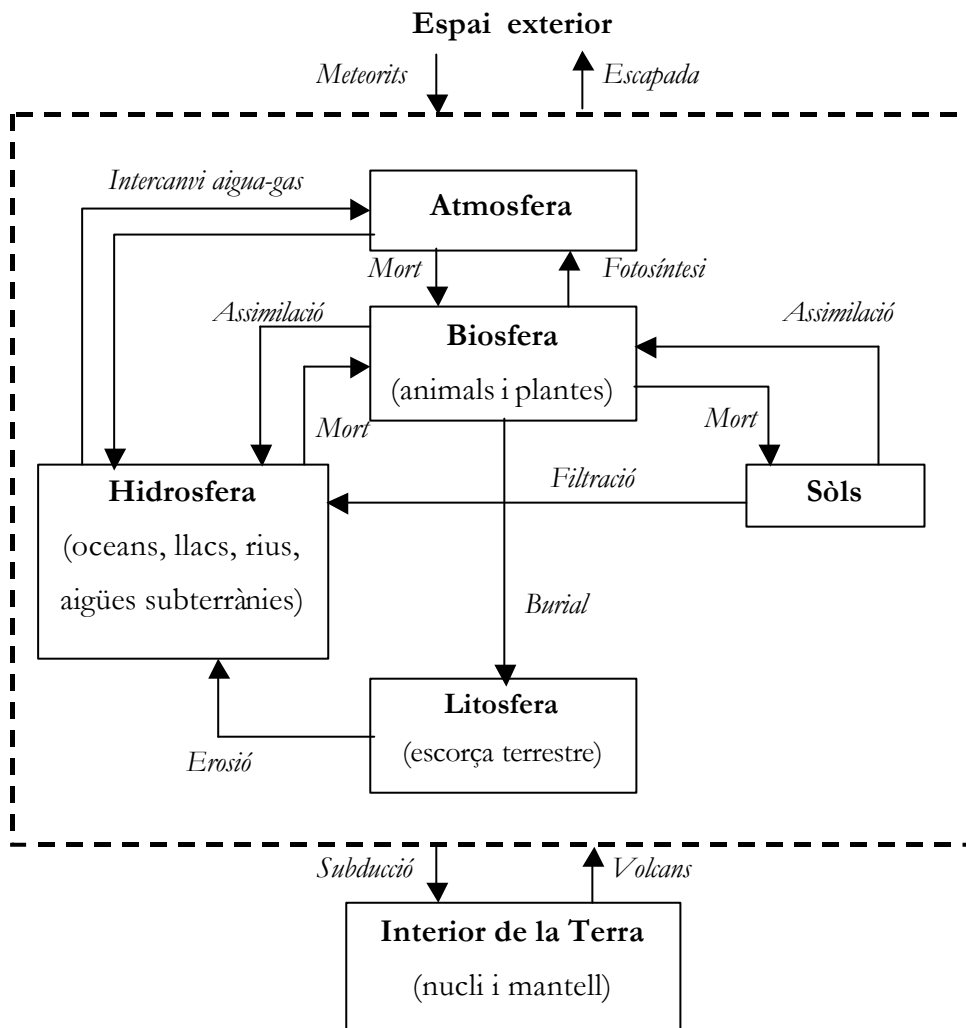
El tipus de transport que es dona a cada alçada i a cada zona de la Terra, junt amb els temps de vida de cada espècie, s'haurà de tenir en compte per determinar la distribució dels diferents components atmosfèrics, i per establir l'àrea d'acció dels contaminants segons el seu focus d'emissió.

2.1.3 Cicles biogeoquímics.

Aquest terme es refereix al flux dels elements químics entre els diferents dipòsits de la Terra (inclosa l'atmosfera). Si les concentracions atmosfèriques d'alguns elements com el nitrogen i l'oxigen són quasi constants, la producció i la desaparició d'aquests ha d'estar balancejada, si més no a escales curtes de temps. A la Figura 5 es presenta un esquema general d'aquest flux.

Els cicles biogeoquímics dels que es parla més sovint són el del carboni, el de l'oxigen, el del nitrogen i el del sofre. Actualment s'ha vist que l'activitat humana (principalment després de la revolució industrial) pot estar alterant punts clau d'aquests cicles biogeoquímics. I el major problema és que, tot i les hipòtesis existents, es desconeix la capacitat de reacció que la Terra pot tenir a una pertorbació, simplement, perquè encara no entenem del tot com funciona el nostre planeta.

Figura 5. Esquema general del flux de matèria entre els dipòsits de la Terra i dels processos implicats²⁷. La divisió entre dipòsits pot ser més o menys concreta segons el que es vulgui estudiar.



2.2 Química de l'estratosfera.

En la introducció s'ha parlat de l'alta reactivitat que tenen moltes de les molècules implicades en els processos atmosfèrics. Això es tradueix en una certa manca d'especificitat, en el sentit que una mateixa molècula pot donar lloc a tot un ventall de reaccions diferents. Aquesta característica de la Química Atmosfèrica és un dels factors que dificulta el seu estudi cinètic. Donades les diferents característiques entre l'estratosfera i la troposfera, la seva química s'acostuma a explicar per separat, però cada cop es tenen més evidències de la influència que els processos troposfèrics tenen sobre l'estratosfera, i viceversa.

2.2.1 Cicles catalítics de destrucció de l'ozó.

En els darrers anys l'ozó (O_3) ha esdevingut probablement una de les molècules més populars de l'atmosfera terrestre. La seva importància es deu a que la radiació que absorbeix és letal per als organismes unicel·lulars, per a les cèl·lules superficials de plantes i animals, i pot destruir o modificar l'ADN.

En el punt 2.1.2 s'ha parlat del *cicle de Chapman* (R1-R4) de formació i destrucció de l'ozó. Fins al 1964 es creia que aquest cicle era capaç d'explicar les concentracions d'ozó atmosfèric. La millora dels mètodes de mesura de constants de velocitat al laboratori i de determinació de les concentracions d'ozó estratosfèric, però, van mostrar que la reacció R4 era massa lenta per destruir-lo a la velocitat que era necessària per explicar les concentracions observades. Hi havia d'haver un altre procés paral·lel o més ràpid per a la seva destrucció. Però a l'estratosfera hi arriben molt poques substàncies de les que s'emeten a la superfície de la Terra, o de les que es formen a la troposfera, per dos motius: la troposfera actua com a depuradora de l'atmosfera, i el canvi de comportament en el gradient de temperatura entre la troposfera i l'estratosfera fa de barrera tèrmica. El resultat és que només les espècies més inertes a la troposfera poden arribar a suficient alçada i, tot i així, la seva concentració en l'estratosfera serà molt petita. L'única manera que aquestes traces intervinguin d'una manera

A finals dels anys cinquanta es va descobrir que l'oxidació de l'aigua podia ser un pas d'iniciació per un cicle en cadena de destrucció de l'ozó estratosfèric (Figura 6). La propagació tindria lloc a través de les reaccions R5 i R6 escrites anteriorment, on $X=OH$. Aquesta aigua arriba a l'estratosfera per transport des de la troposfera, o també s'origina *in situ* en algunes reaccions químiques. Aquest mecanisme és el principal responsable de la pèrdua d'ozó a la baixa estratosfera.

A finals dels anys seixanta es va començar a estudiar l'efecte dels òxids de nitrogen en la capa d'ozó. Com es pot veure en la Figura 7 el monòxid de nitrogen també catalitza la destrucció de l'ozó ($X=NO$ en R5). Aquest NO es forma per fotòlisi de l'òxid de dinitrogen i en els processos de combustió amb aire a alta temperatura. L'òxid de dinitrogen és l'espècie de nitrogen més abundant de l'estratosfera; es produeix degut a processos incomplets de nitrificació i desnitrificació en el sòl, i la utilització de grans quantitats de fertilitzants i adobs n'ha augmentat considerablement la seva concentració atmosfèrica. Mentre travessa la troposfera actua com a gas hivernacle i, un cop a l'estratosfera, és fotolitzat per donar NO.

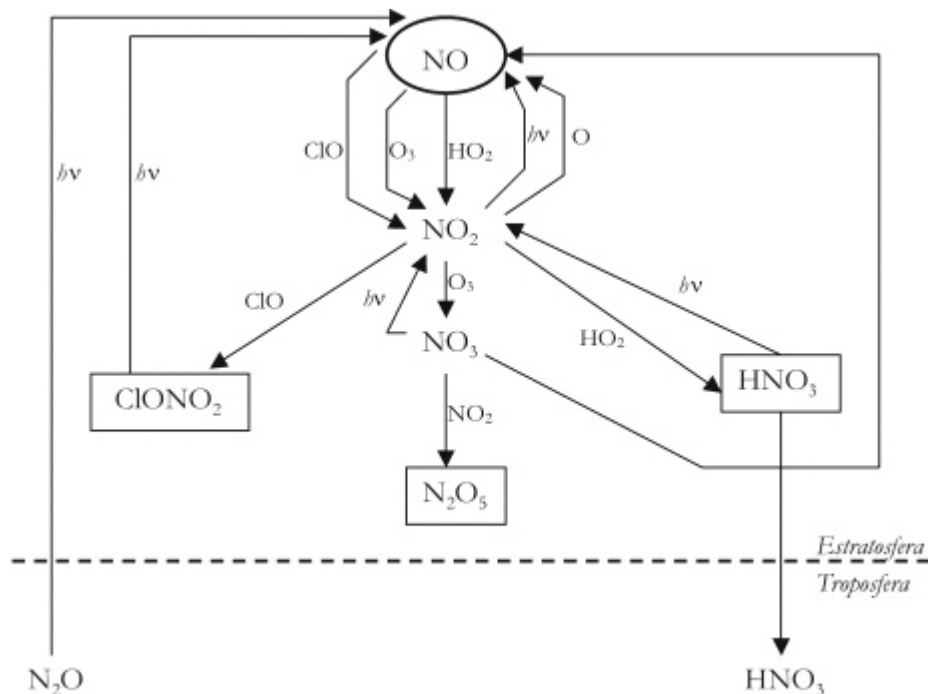


Figura 7. Esquema d'algunes de les reaccions dels compostos de nitrogen estratosfèrics.

Les espècies de les figures que estan dins d'un quadre són molècules estables que actuen com a dipòsits, en aquest cas dels òxids de nitrogen. La majoria descomponen fotoquímicament de manera molt lenta i van reincorporant òxids de nitrogen al cicle. S'estima que el 50% dels òxids de nitrogen de l'estratosfera estan emmagatzemats en forma de HNO_3 . Aquest, també pot passar a la troposfera d'on n'és eliminat per l'aigua de la pluja.

Quan als anys setanta es va introduir el NO en els models de formació i destrucció de l'ozó va semblar que el problema ja estava resolt, i que aquest mecanisme era la via principal de destrucció de l'ozó a la major part de l'estratosfera. Paul Crutzen va ser guardonat amb el Premi Nobel de Química de 1995 (el va compartir) per aquest treball.

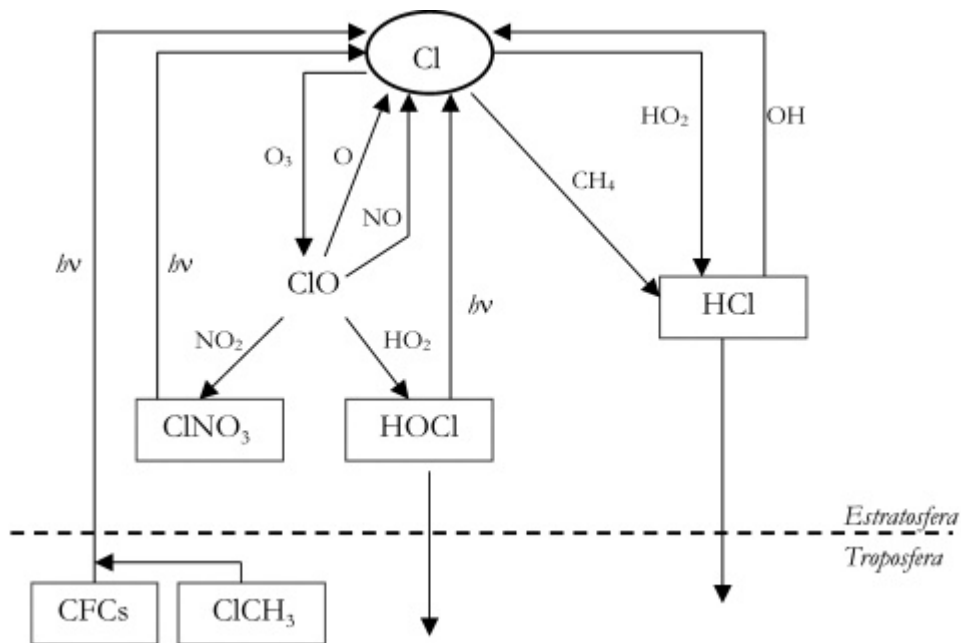


Figura 8. Esquema d'algunes de les reaccions del cicle del clor estratosfèric.
Pel brom es podria escriure un cicle semblant.

L'any 1974, Mario Molina i Sherwood Rowland van relacionar la presència de clorofluorocarbons (CFCs) a l'atmosfera amb la pèrdua d'ozó estratosfèric (Figura 8). L'origen dels CFCs és totalment antropogènic: es van començar a utilitzar als anys trenta com a refrigerants innocus, no inflamables i químicament estables, i el seu ús es va estendre ràpidament a la fabricació de plàstics, propulsors d'esprais, dissolvents, esterilitzants,

espumes contra incendis, etc. La seva estabilitat però, fa que arribin a l'estratosfera on són fotolitzats i alliberen àtoms de clor. Per aquest descobriment Molina i Rowland van compartir amb Crutzen el Premi Nobel. Efectivament, l'àtom de clor també pot actuar com a espècie catalítica en la destrucció de l'ozó ($X=Cl$ en R5).

El dipòsit principal de clor a l'estratosfera (70%) és el HCl, essent la reacció del Cl amb el metà la principal responsable de la seva formació. El metà prové de fonts naturals i antropogèniques de la superfície terrestre i, tot i que en la troposfera reacciona amb el radical hidroxil, aproximadament un 15% arriba a l'estratosfera. L'augment del volum de substàncies alliberades en la troposfera pot estar contribuint a una disminució de la seva capacitat autodepuradora. Aquest fet, juntament amb l'augment d'emissions de metà com a conseqüència de l'activitat humana, fa que aquest gas s'acumuli a la troposfera i n'arribi més quantitat a l'estratosfera. Una part del HCl que es forma passa a la troposfera on és eliminat amb l'aigua de la pluja. El mateix li passa al HOCl, un altre dipòsit d'àtoms de Cl.

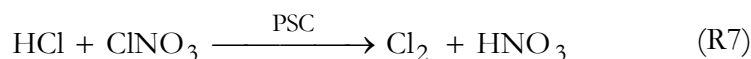
Finalment doncs, semblava que la química de l'ozó estratosfèric i de les espècies relacionades ja estava ben establerta. A part de les espècies que s'han dit explícitament, l'àtom d'hidrogen (H), el de brom (Br) i el monòxid de carboni (CO) també catalitzen la destrucció de l'ozó estratosfèric. La constant de velocitat de tots aquests processos catalítics a 223 K és uns dos ordres de magnitud superior a la del procés químic directe (R4).

2.2.3 Química heterogènia en l'estratosfera.

En els darrers anys s'han observat una sèrie de fenòmens estratosfèrics que els models existents eren incapaços d'explicar. Totes aquestes anomalies consisteixen en una disminució regional de la concentració d'ozó estratosfèric: el forat de la capa d'ozó Antàrtic, el possible desenvolupament d'un altre forat a l'Àrtic, i l'observació d'una disminució d'ozó en zones allunyades dels pols. En tots els casos l'explicació s'ha trobat incorporant noves reaccions en fase gas i reaccions en fase heterogènia als mecanismes fins llavors establerts²⁷.

En el cas del forat Antàrtic el fenomen sembla estar relacionat amb les baixes temperatures i la formació dels anomenats núvols estratosfèrics polars (PSCs, de l'anglès *Polar Stratospheric*

Clouds). Aquests núvols, que es formen durant l'hivern antàrtic, estan formats per una mescla d'aigua i HNO₃. En la seva superfície té lloc la reacció química següent:



Quan arriba la primavera, el clor és fotolitzat per formar àtoms de clor, els quals reaccionen amb l'ozó. L'etapa de terminació a ClNO₃ (substància dipòsit) no té lloc perquè el nitrogen està capturat a dins dels núvols. No serà fins a l'estiu, quan els núvols es desfaran, que la concentració d'ozó tornarà als seus valors normals.

En el Pol Nord, la disminució de la temperatura estratosfèrica dels darrers anys fa pensar en la formació de PSCs durant un període de temps prou llarg perquè es produeixi el mateix fenomen. Aquesta disminució de la temperatura estratosfèrica podria estar relacionada amb l'augment de la concentració de gasos hivernacles a la troposfera i amb l'augment d'aerosols.

En altres parts de l'estratosfera la formació dels PSCs no es dona perquè la temperatura no és prou baixa, però s'ha trobat un procés semblant a l'anterior que té lloc sobre la superfície d'aerosol de H₂SO₄ aquós, present a la baixa estratosfera. En aquest cas, l'augment d'aerosols estratosfèrics després de l'erupció del volcà Mt. Pinatubo (1991) sembla correlacionar amb la disminució d'ozó observada.

No es descriuran en més detall aquests processos, doncs l'objecte d'aquesta tesi són les reaccions homogènies en fase gas. Si que cal, de totes maneres, remarcar la necessitat de tenir en compte les reaccions heterogènies i les reaccions en dissolució en l'estudi de la Química Atmosfèrica.