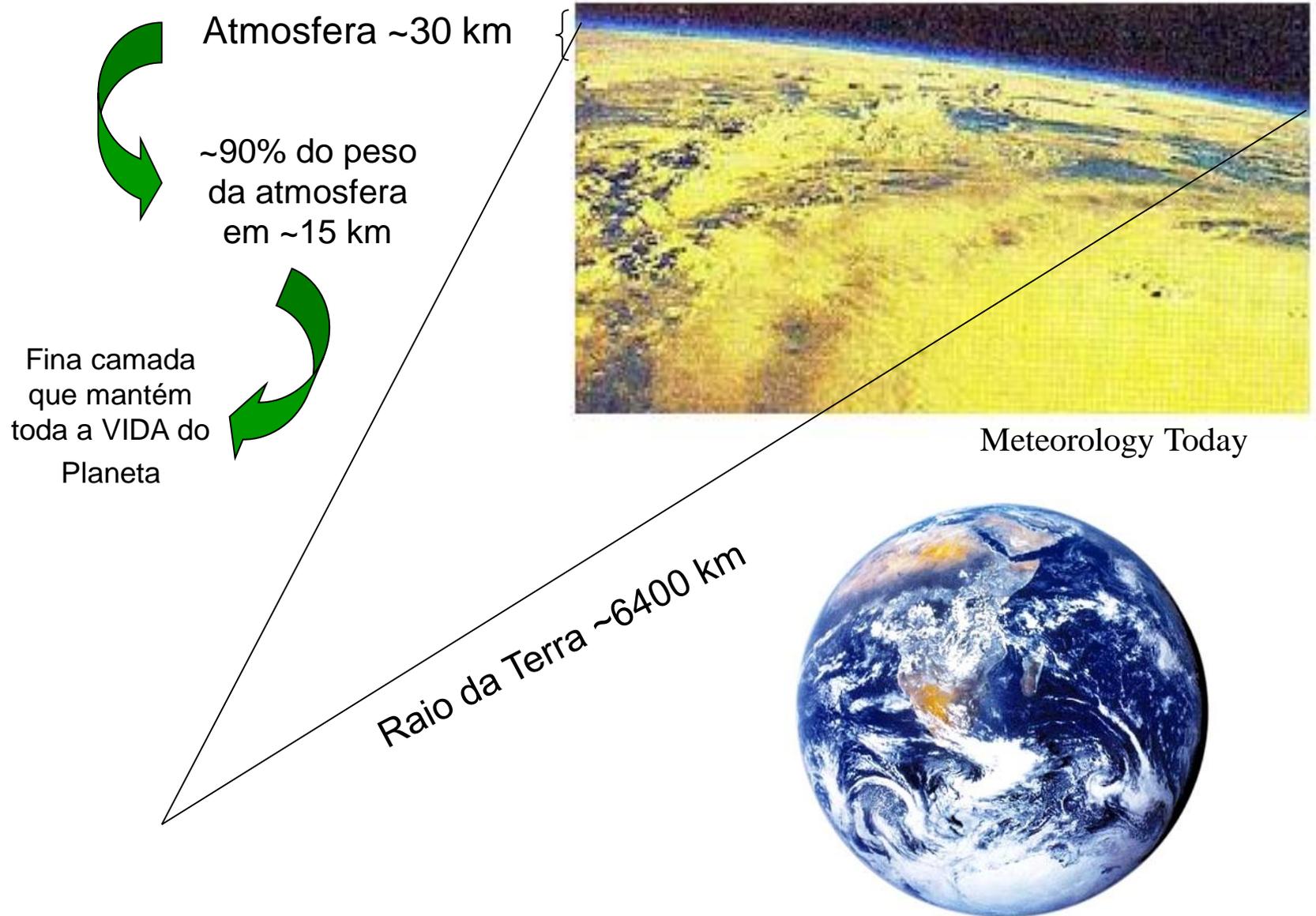


Espessura da atmosfera



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

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

$$28,02 \times 0,7552 + \mathbf{N_2} + 32,00 \times 0,2314 + \mathbf{O_2} + 39,95 \times 0,0129 + \mathbf{Ar} = \mathbf{29,08 \text{ g mol}^{-1}}$$

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

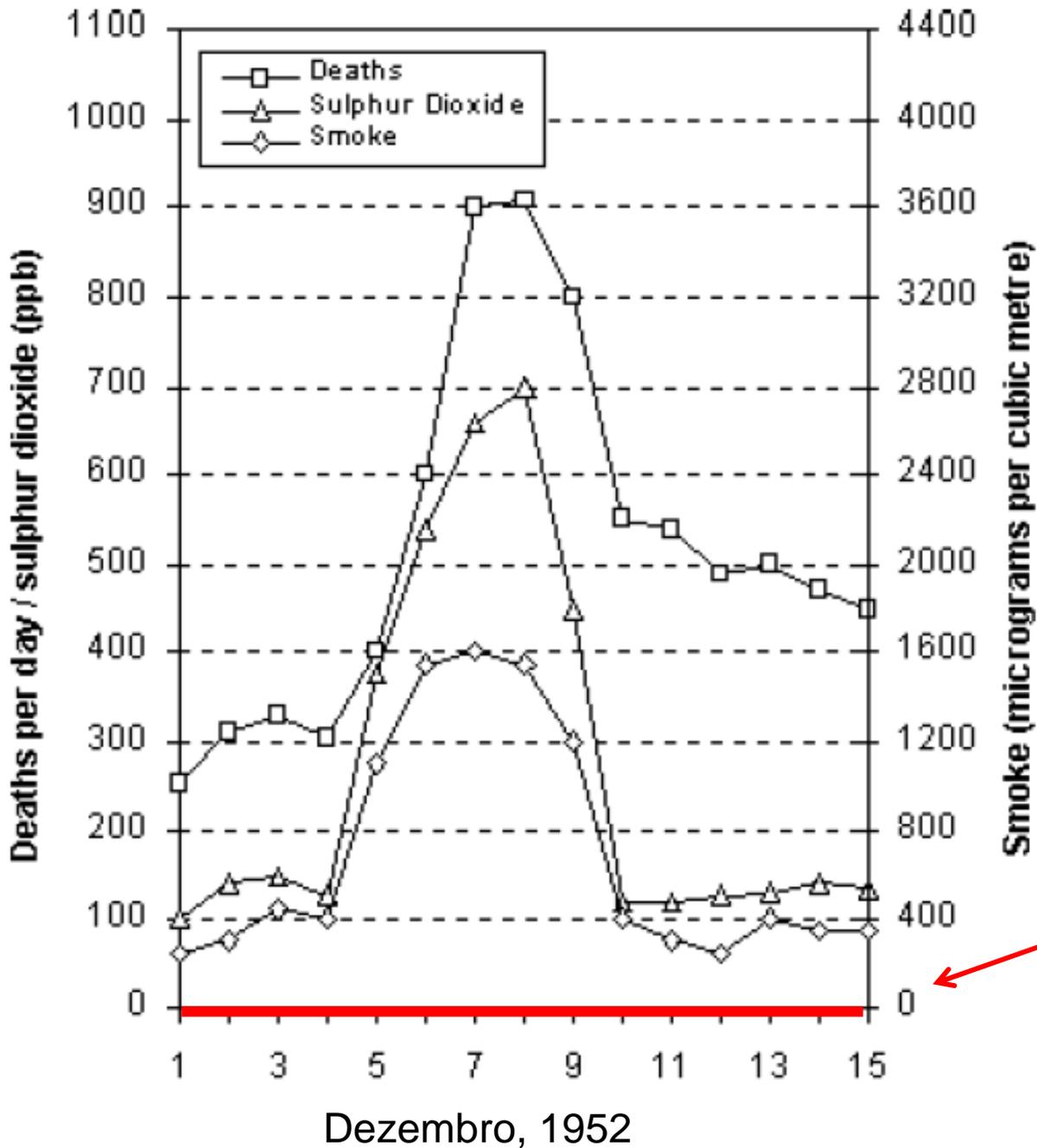
(IUPAC Recommendations 1995)

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



OMS, 2005 –
 recomendação
 média 24-horas

SO₂

8 ppb

MP₁₀

50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

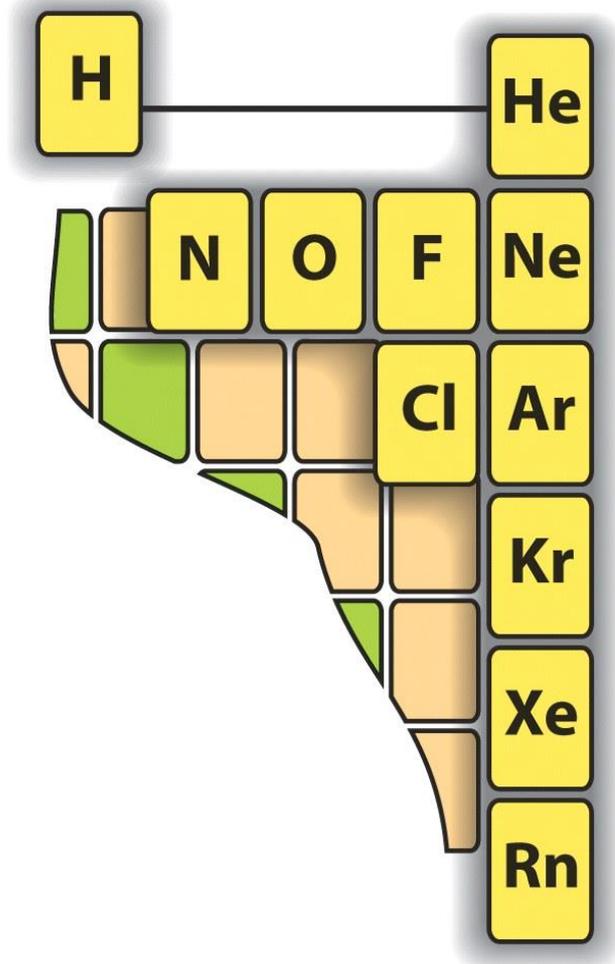
Níveis de ozônio são expressos tipicamente em parte por bilhão por volume (**ppbv** ou **ppb**), que representam a fração de moléculas de ozônio no total de moléculas de ar. Níveis típicos de ozônio (razões de mistura):

background natural (pré-industrial):	10-20 ppb
Regiões remotas no Hemisfério Norte:	20-40 ppb (variando por estação e latitude)
Áreas rurais durante eventos de poluição	80-100 ppb
Pico de O ₃ em áreas urbanas durante eventos de poluição	120-200 ppb (240 – 400 µg m⁻³)
Máximo urbano de O ₃ (Los Angeles, Mexico City)	490 ppb
Camada de ozônio estratosférico	15000 ppb
USEPA padrão para a saúde de ozônio (proposta de revisão):	125 ppb, 1-hora exposição 85 ppb, 8 horas de exposição
CONAMA (Brasil)	80 ppb, 1 hora de exposição

Ibirapuera - 13/10/2014

Hora	NO2 µg/m ³		CO ppm			O3 µg/m ³			MP2.5 µg/m ³		
	Média Horária	Índice / Qualidade	Média horária	Média 8 h	Índice / Qualidade	Média horária	Média 8 h	Índice / Qualidade	Média horária	Média 24 h	Índice / Qualidade
1:00	--	--	1.5	1.4	6	18	54	21	80	53	85
2:00	59	12	1.2	1.5	7	40	41	16	80	55	88
3:00	66	13	1.3	1.5	7	26	26	10	64	55	88
4:00	68	14	1.3	1.5	7	21	19	8	44	54	86
5:00	56	11	--	1.5	7	34	20	8	46	53	85
6:00	51	10	1.1	1.4	6	--	21	8	69	55	88
7:00	64	13	1.2	1.3	6	26	24	10	22	54	86
8:00	90	18	1.5	1.3	6	20	27	11	60	55	88
9:00	116	23	1.6	1.3	6	37	29	12	91	55	88
10:00	97	19	1.4	1.3	6	90	36	14	92	55	88
11:00	38	8	0.9	1.3	6	157	55	22	86	55	88
12:00	23	5	0.7	1.2	5	182	78	31	79	54	86
13:00	19	4	0.7	1.1	5	199	102	43	59	53	85
14:00	20	4	0.7	1.1	5	204	114	59	34	53	85
15:00	21	4	0.8	1	4	231	140	93	46	52	83
16:00	25	5	0.8	0.9	4	241	168	136	67	53	85
17:00	25	5	0.9	0.9	4	235	192	183	51	53	85
18:00	39	8	1	0.8	4	189	205	202	56	52	83
19:00	66	13	1.2	0.8	4	108	199	197	24	52	83
20:00	78	16	1.3	0.9	4	69	185	169	26	53	85
21:00	53	11	1	0.9	4	93	171	142	4	53	85
22:00	44	9	0.9	1	4	112	160	119	25	53	85
23:00	50	10	0.9	1	4	97	143	97	35	54	86
24:00	62	12	1	1	4	68	121	68	16	52	83

ELEMENTOS QUE FORMAM GASES NAS CONDIÇÕES NORMAIS



Substância no estado gasoso é
definida por 4 qualidades:

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

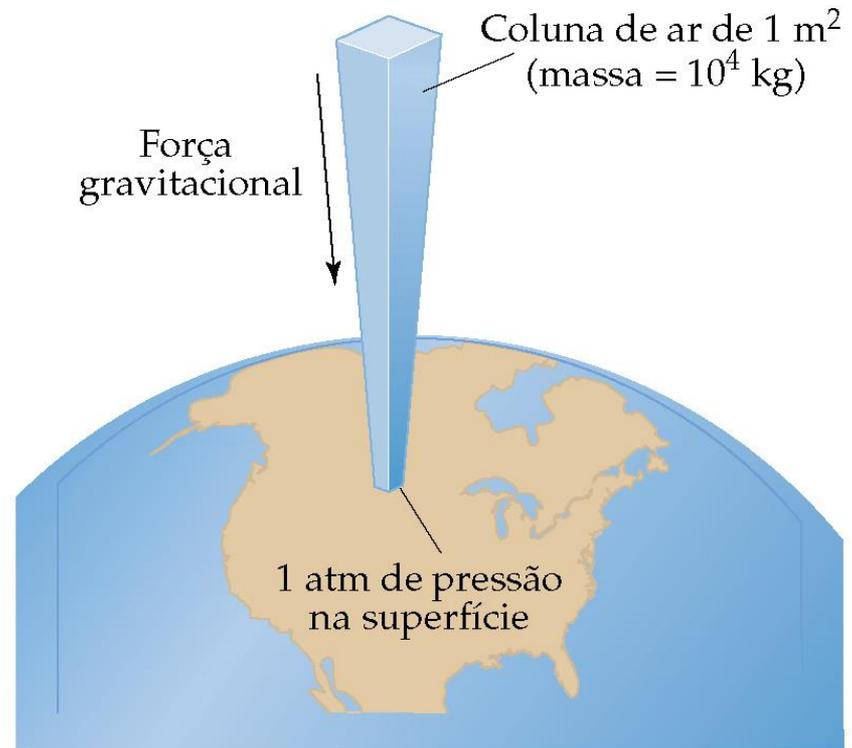
➤ A pressão é a força atuando em um objeto por unidade de área:

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

➤ 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 .

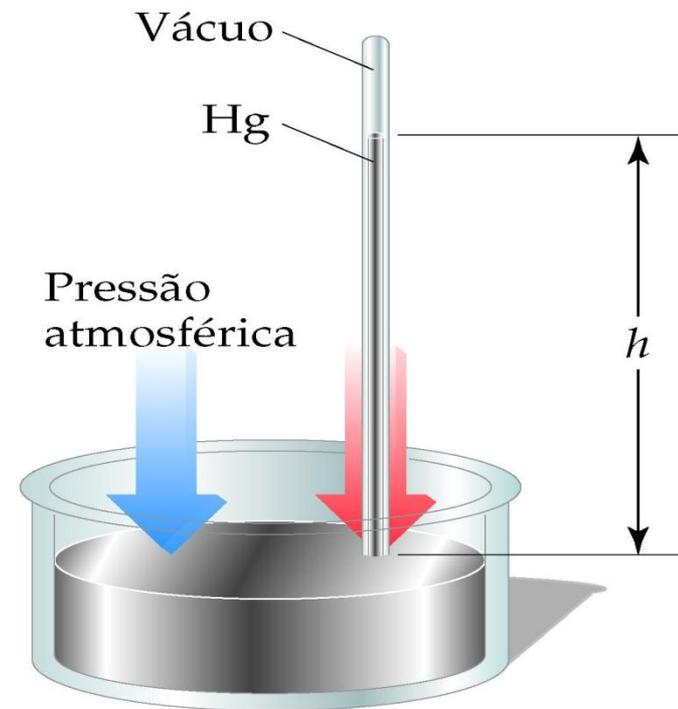
➤ A pressão de uma coluna de ar de 1 m^2 é de 100 kPa .



A pressão atmosférica e o barômetro

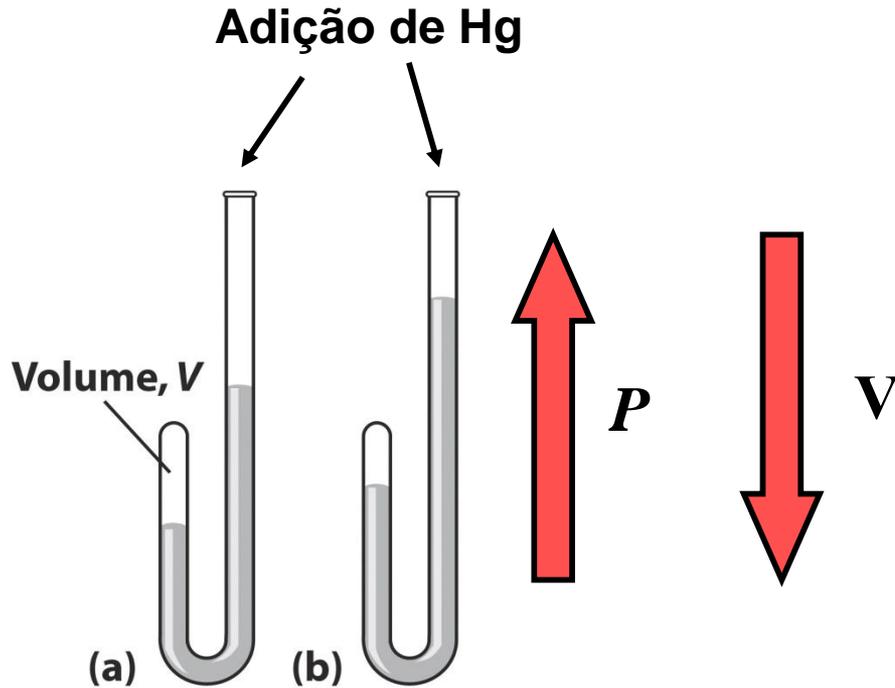
- Unidades SI: $1 \text{ N} = 1 \text{ kg m/s}^2$; $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$.
- A pressão atmosférica é medida com um barômetro.
- Se um tubo é inserido em um recipiente de mercúrio aberto à atmosfera, o mercúrio subirá 760 mm no tubo.
- A pressão atmosférica padrão é a pressão necessária para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

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

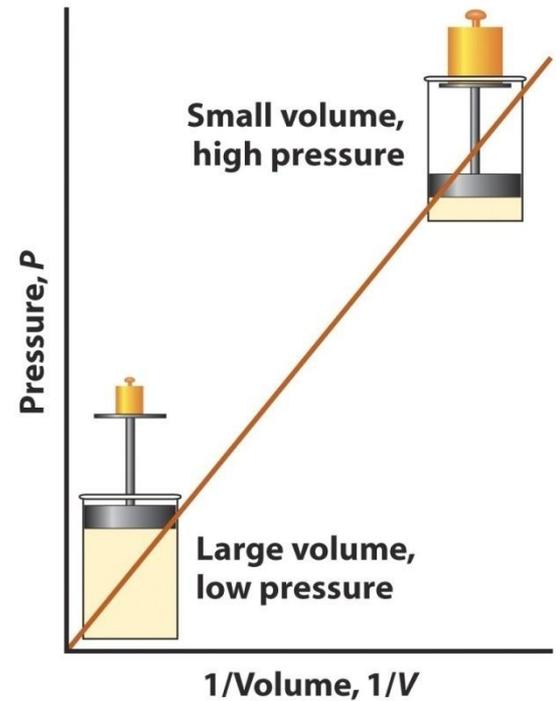
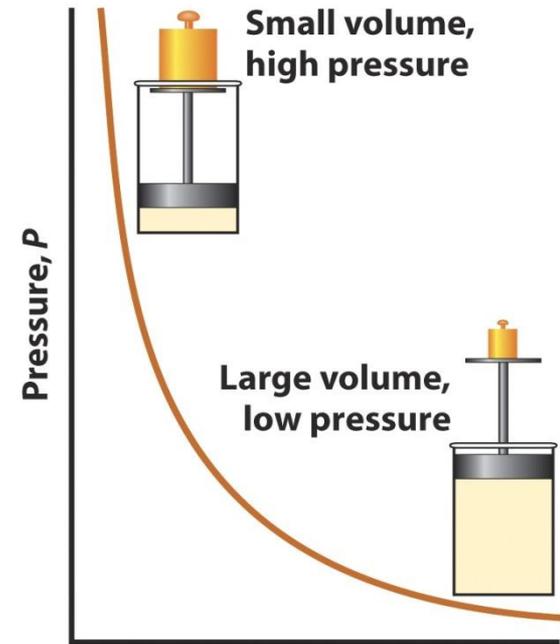


LEIS DOS GASES

Lei de Boyle (1662)



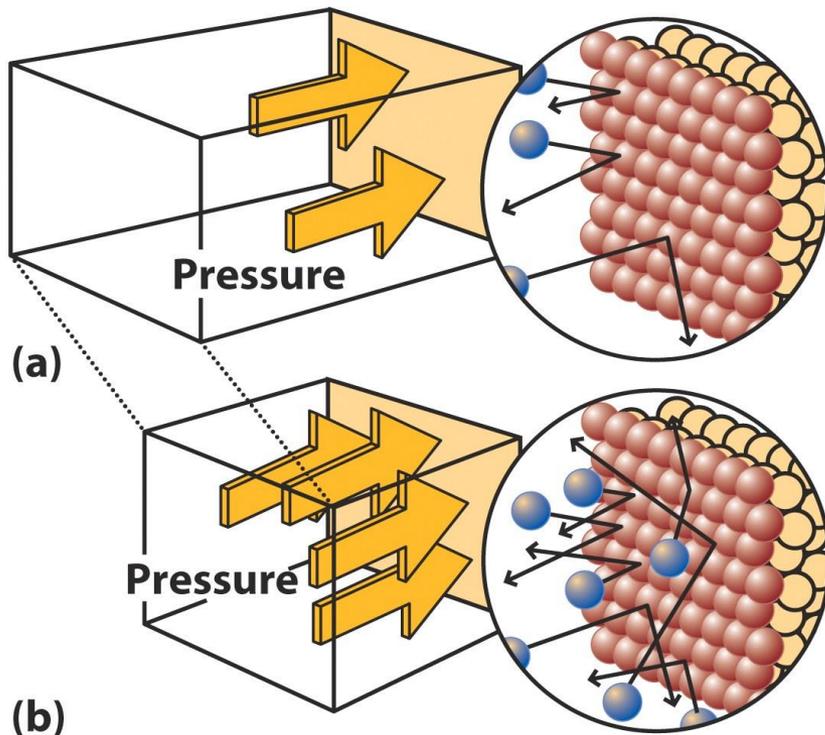
$$P \propto \frac{1}{V}$$



LEIS DOS GASES

Lei de Boyle (1662)

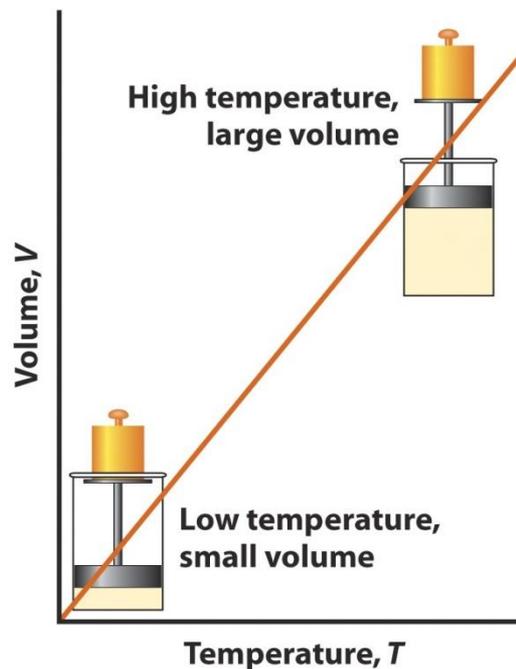
A pressão de uma quantidade fixa de gás em temperatura constante é inversamente proporcional ao volume



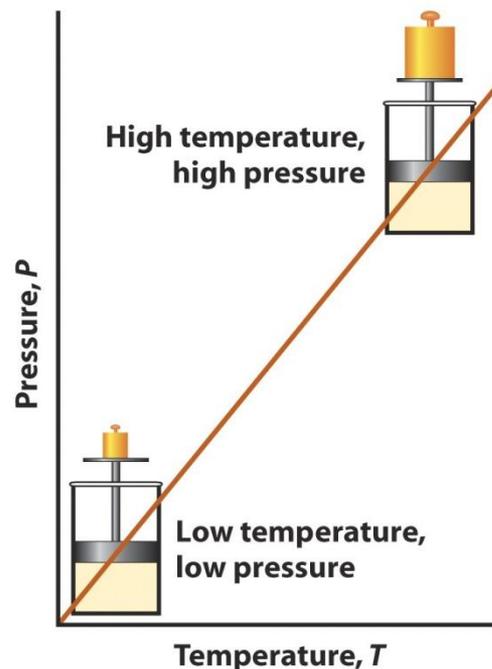
Lei de Boyle: $P = \frac{c^{te}}{V}$ ou
 $PV = c^{te}$

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

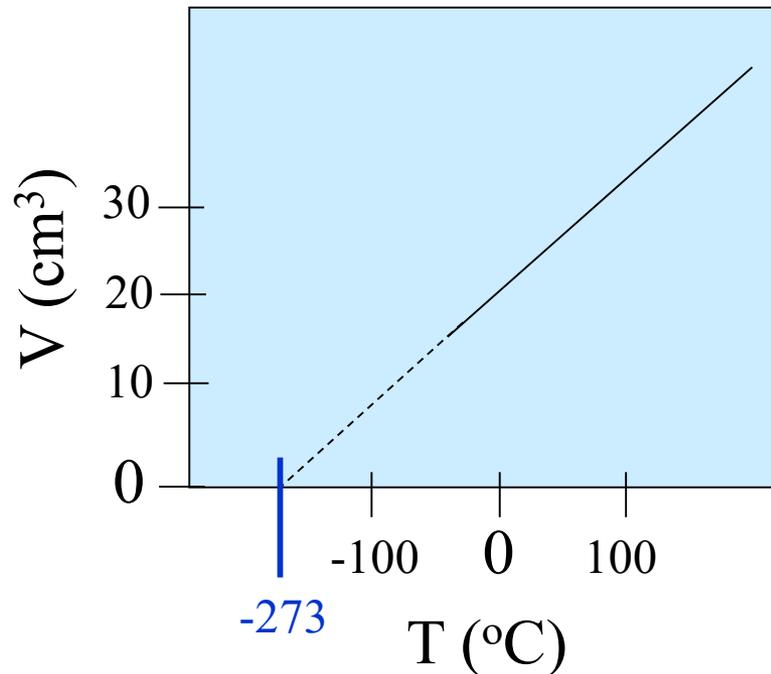
Nas mesmas condições de T e P , um determinado n°. de moléculas de gás ocupa o mesmo V , independentemente de sua identidade química

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

LEIS DOS GASES

Relação temperatura – volume: Lei de Charles

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

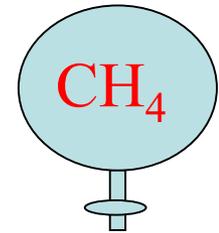
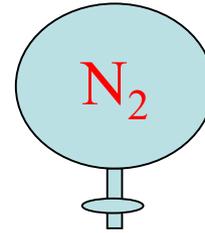
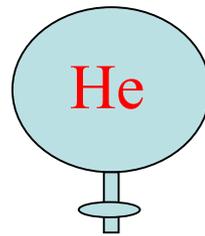


Volume de um gás em um sistema fechado como função da T à P cte. A linha tracejada é uma extrapolação para T nas quais a substância não é mais um gás.

$$T \text{ (K)} = T \text{ (}^\circ\text{C)} + 273,15$$

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

$$V \propto t$$

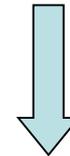
(P, n cte)

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 1mol \Rightarrow 22,41 L

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

Valores numéricos da constante dos gases (R) em várias unidades

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

^a Unidade SI.

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

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

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

ou, a concentração de i , c_i

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

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.

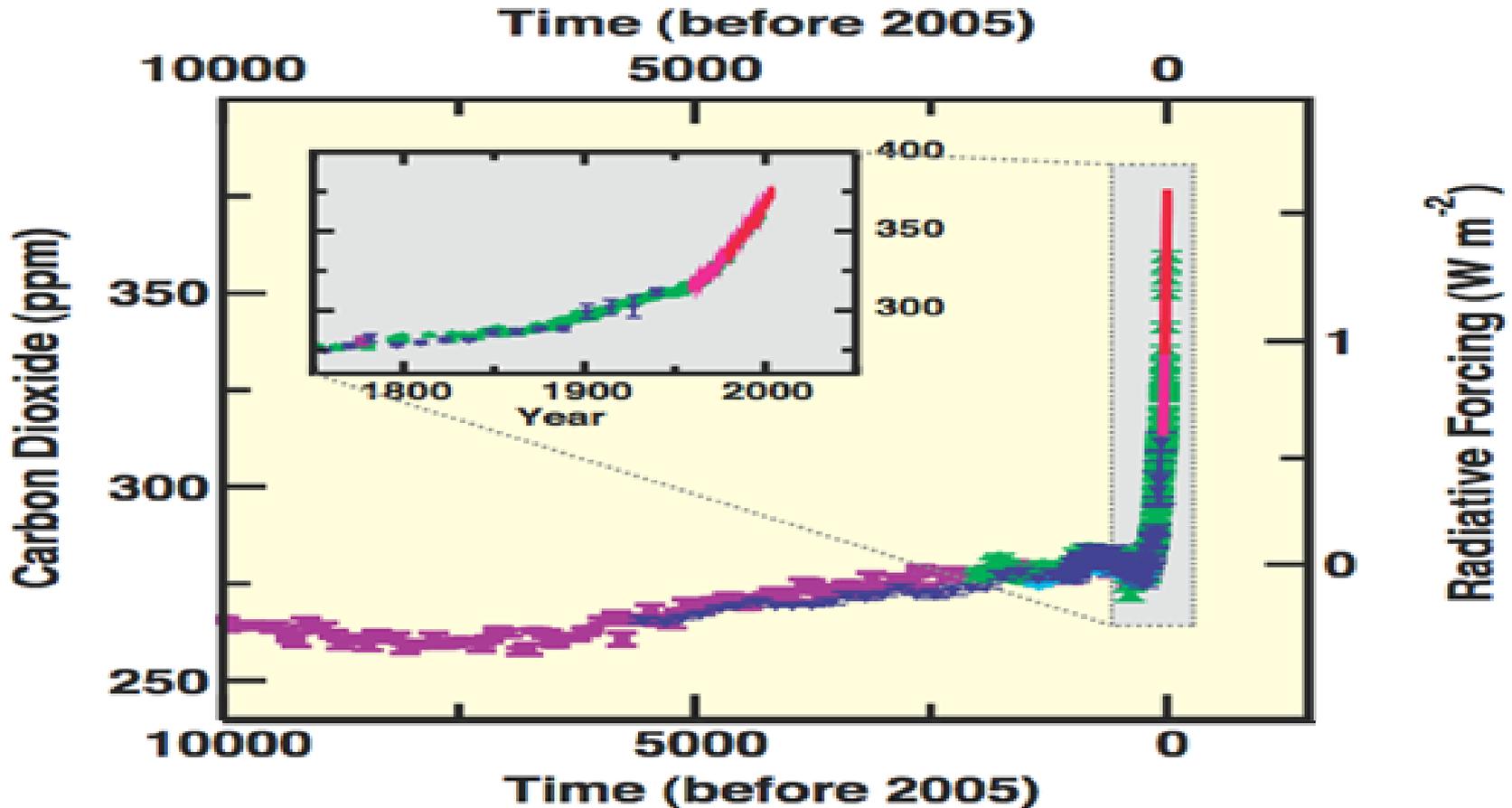
Gás		% volume	
Nitrogênio	N ₂	78,084	780.840 ppm
Oxigênio	O ₂	20,948	209.480 ppm
Argônio	Ar	0,934	9.340 ppm
<u>Dióxido de carbono</u>	CO ₂	0,038*	380 ppm
Neônio	Ne	0,00182	18,18 ppm
Hidrogênio	H ₂	0,0010	
Hélio	He	0,00052	
<u>Metano</u>	CH ₄	0,00018*	1,8 ppm
Criptônio	Kr	0,0001	
Monóxido de carbono	CO	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 nítrico</u>	N ₂ O	0,00003*	

* Gases traço de importância ambiental.

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

Aumento da concentração atmosférica do CO₂ nos últimos 1000 anos

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) document, 2007



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

Concentração de CO₂ é medida como razão de mistura

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}

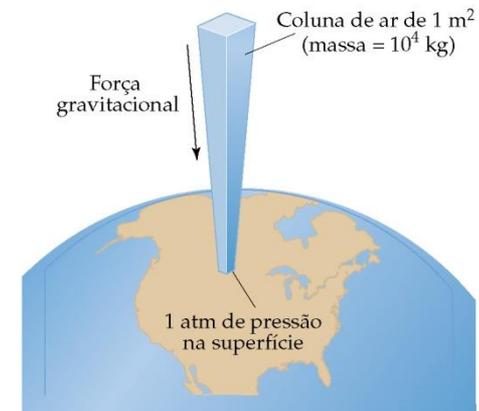
Adequado para:

- 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

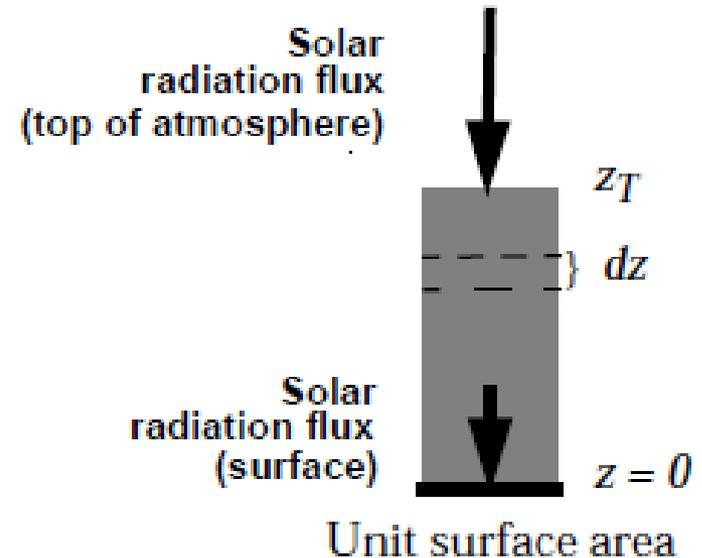
$$\text{Column concentration} = \int_0^{\infty} n(z) dz$$



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

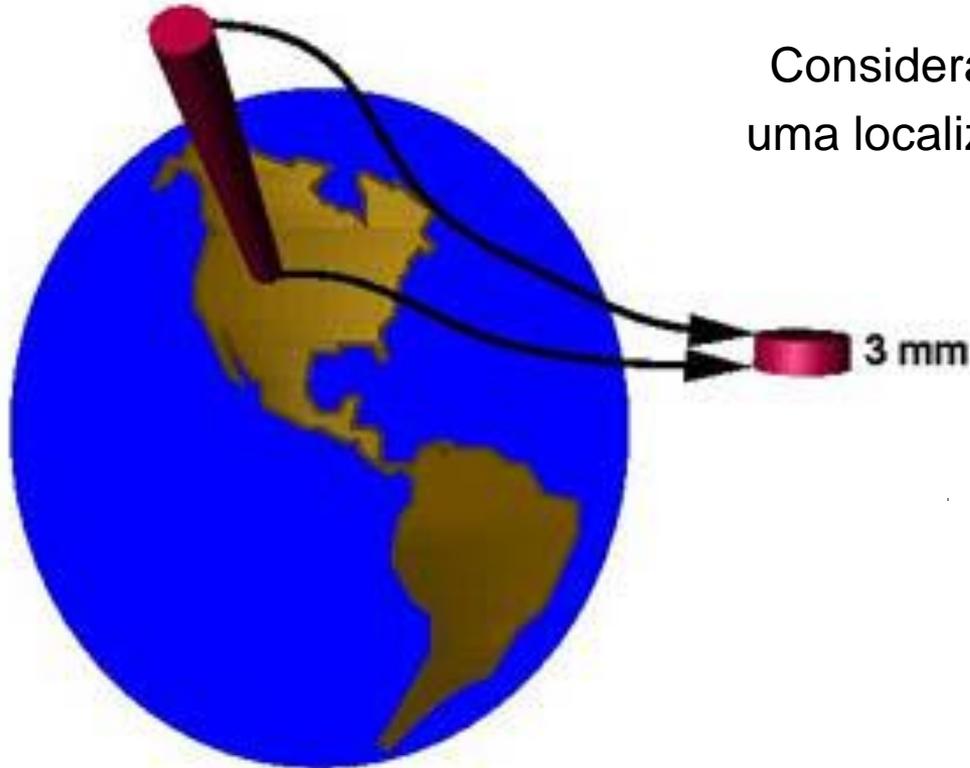


Concentrações na coluna atmosférica são medidas em moléculas cm^{-2} , $atm*cm$ ou Unidades Dobson, DU.

$$1 atm*cm = 1000 DU = 2.69 \times 10^{19} cm^{-2}$$

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).

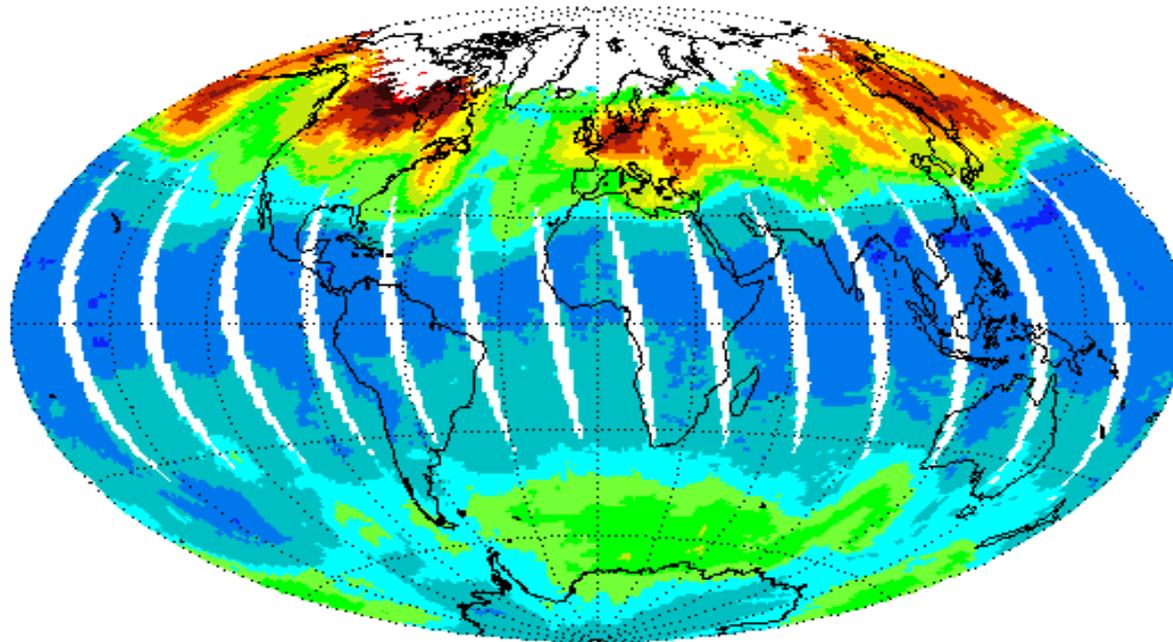
• 100 unidades Dobson correspondem a 1mm de espessura.



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

CAMADA DE OZÔNIO ESTRATOSFÉRICO

EP/TOMS Total Ozone Feb 3, 2003



Dark Gray < 100, Red > 500 DU

GSFC/916



GEN:035:2003

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

Formula barométrica

- é uma equação matemática que relaciona a pressão de um gás, P , em equilíbrio hidrostático na altitude, z (ou h), com temperatura termodinâmica, T , sujeito a um campo gravitacional constante

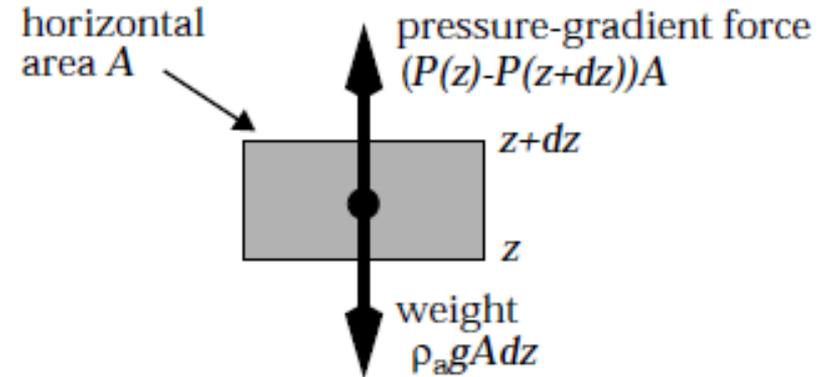
$$P = P_0 e^{\frac{-Mg}{RT}h}$$

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

Lei barométrica

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:



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

Rearranjando,

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

$\frac{dP}{dz}$ por definição.

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

Lei do gas ideal:

$$\rho_a = \frac{PM_a}{RT}$$

Definindo H como a escala de altura da atmosfera:

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

Substituindo:

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

Admitindo que a atmosfera é isotérmica com a altura:

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

Analogamente:

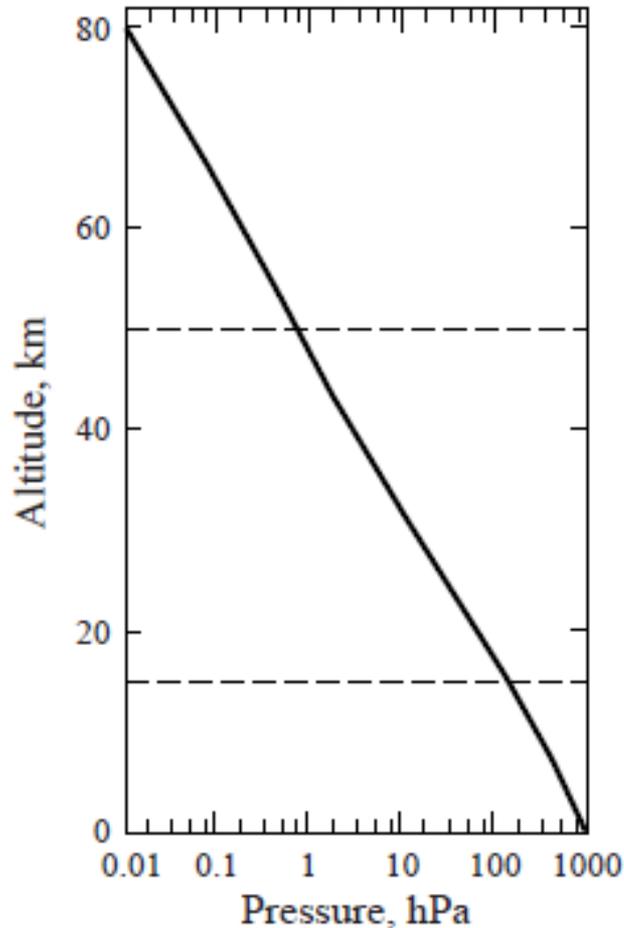
$$\rho_a(z) = \rho_a(0) e^{-\frac{z}{H}}$$

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

Lei barométrica

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

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



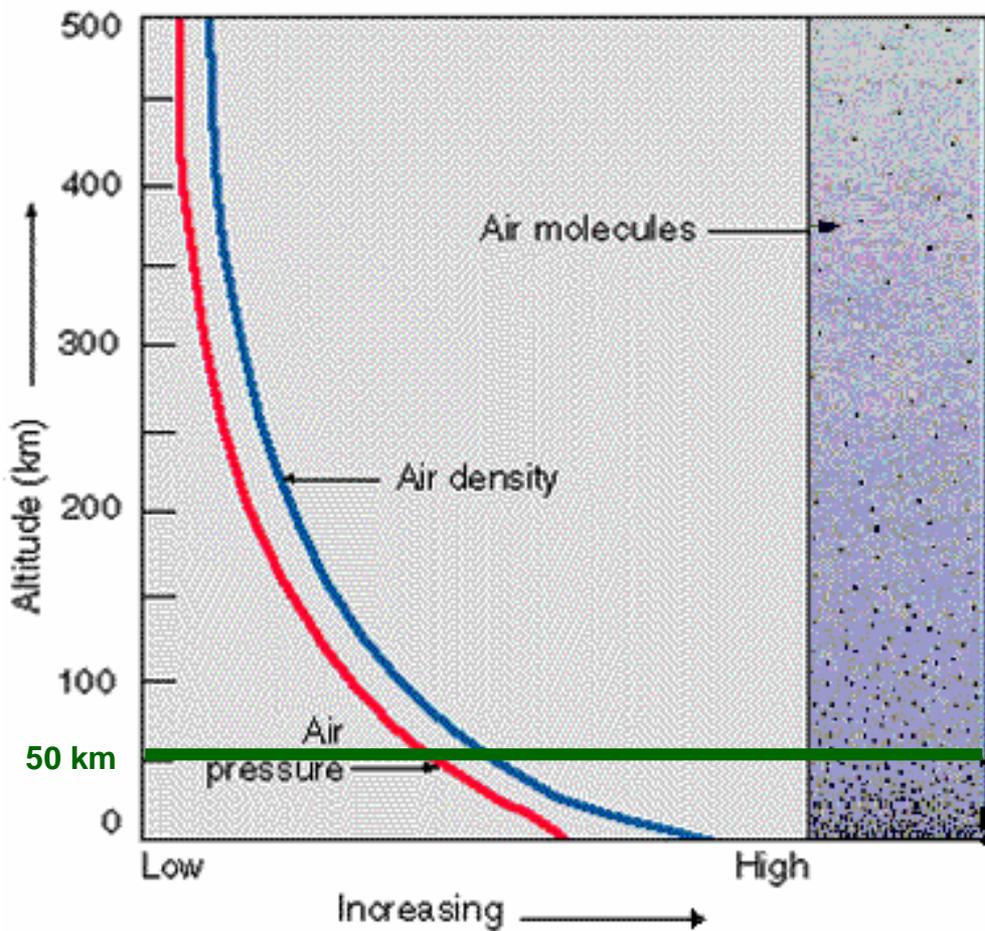
Para temperatura atmosférica média de 250 K:

escala de altura $H = 7,4$

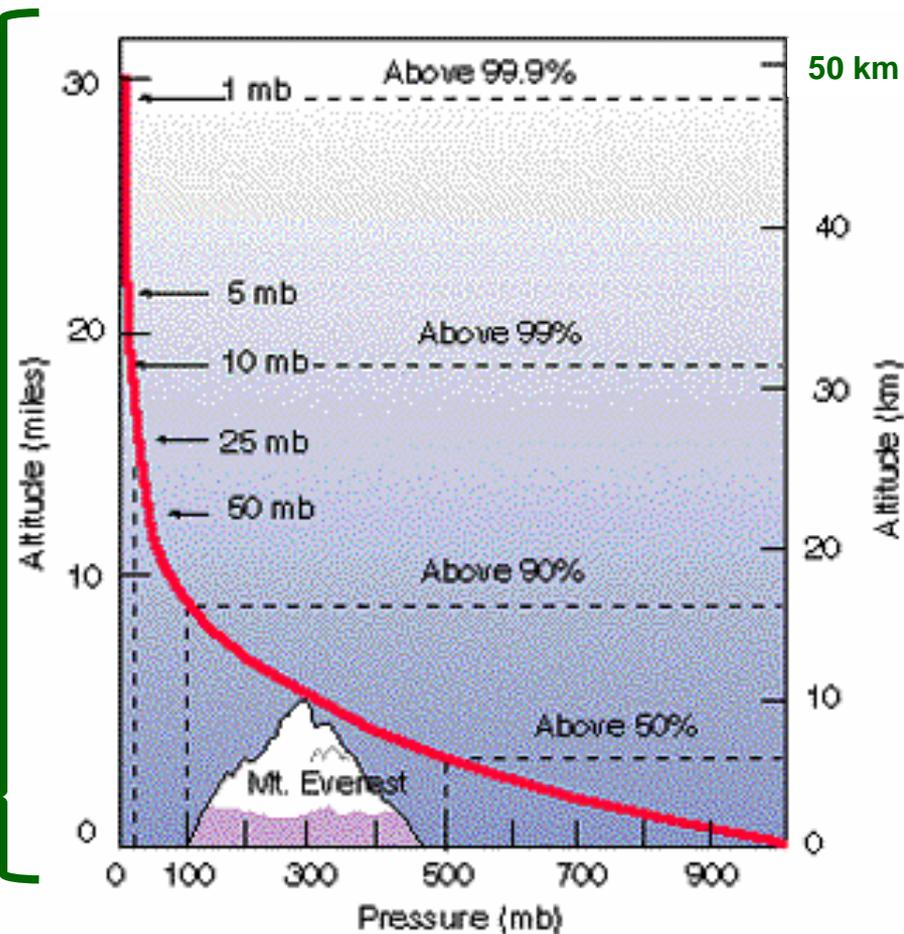
(alguns autores arredondam para 8).

A Lei barométrica explica a dependência exponencial de P com z

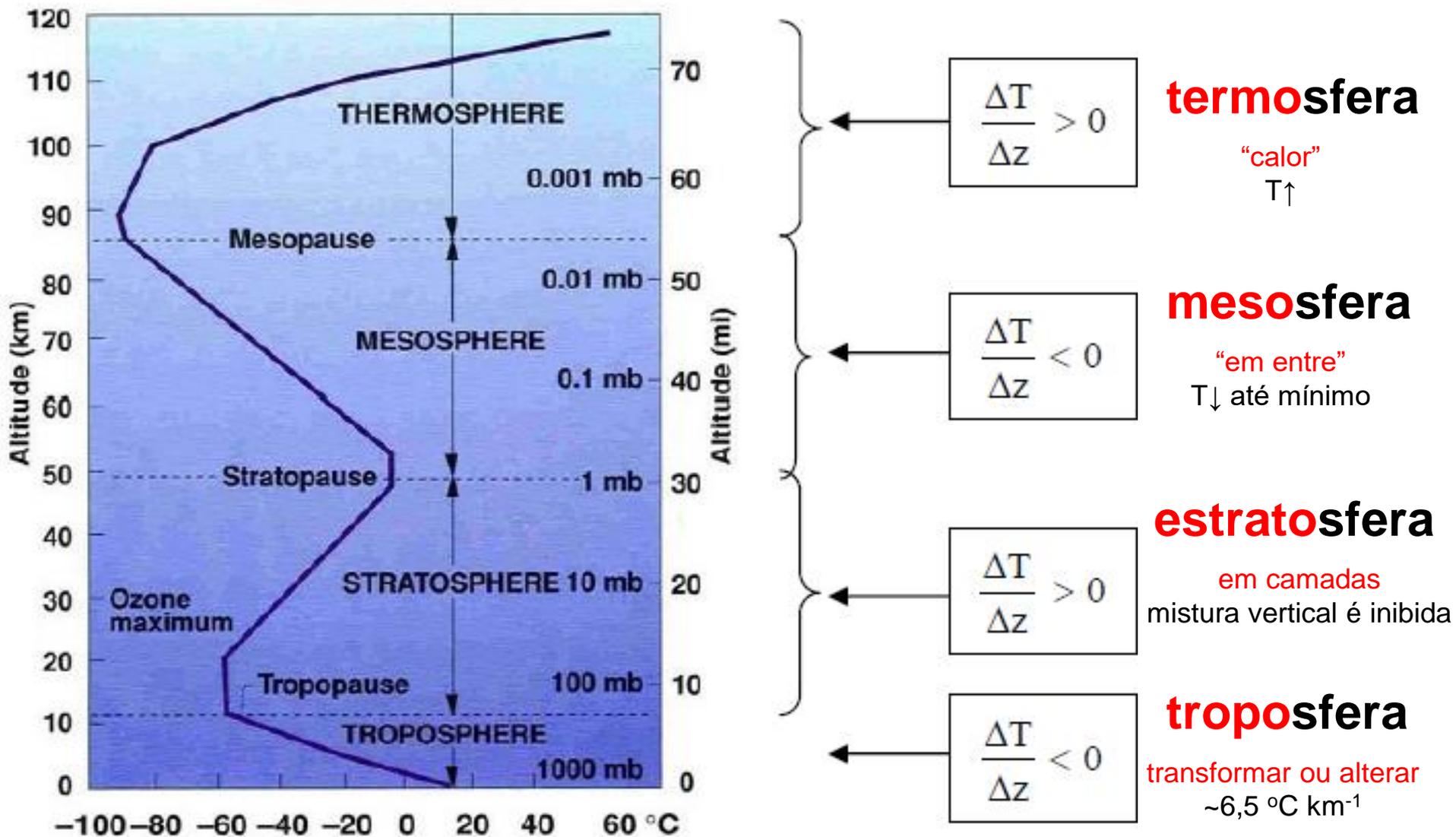
A escala de altura ou altura potencial (H) é o intervalo (de altura) no qual a variação da pressão atmosférica é dada pelo fator $1/e$.



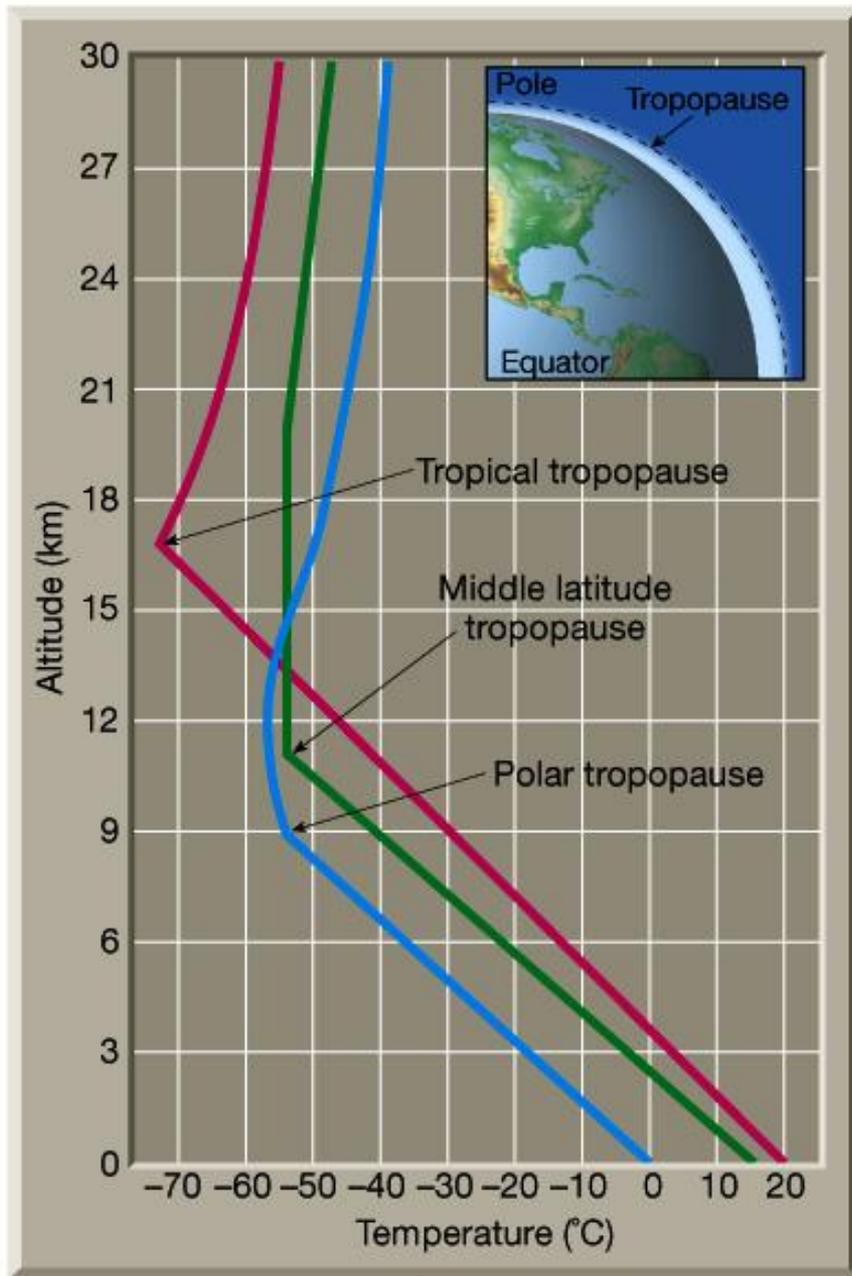
Distribuição vertical de massa na atmosfera.



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



Perfil vertical de temperatura na atmosfera (Fonte: Meteorology Today)



Estrutura atmosférica:
variação do perfil da
temperatura em
diferentes latitudes

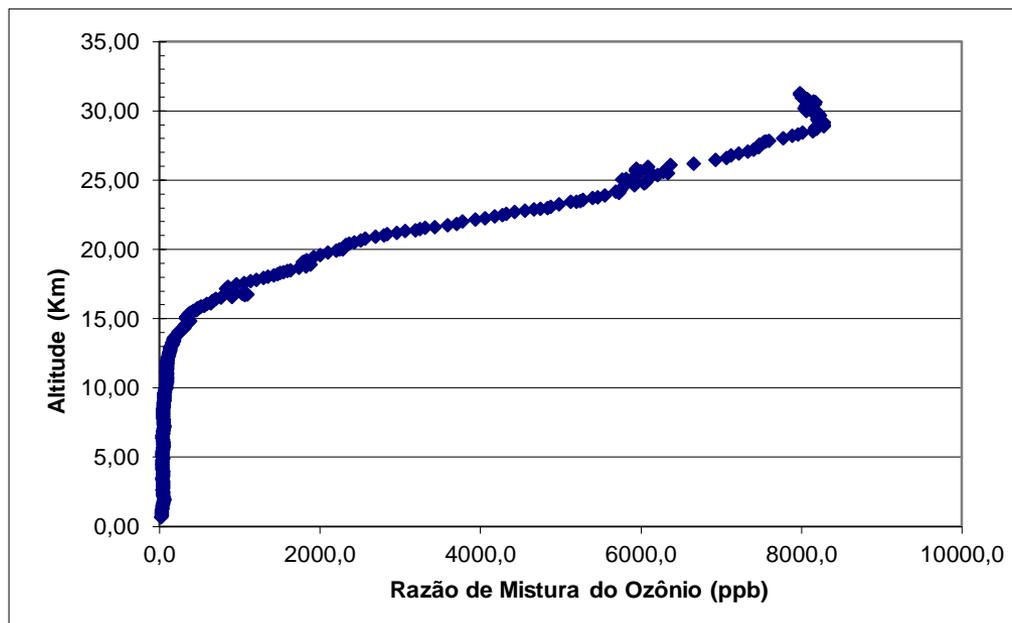
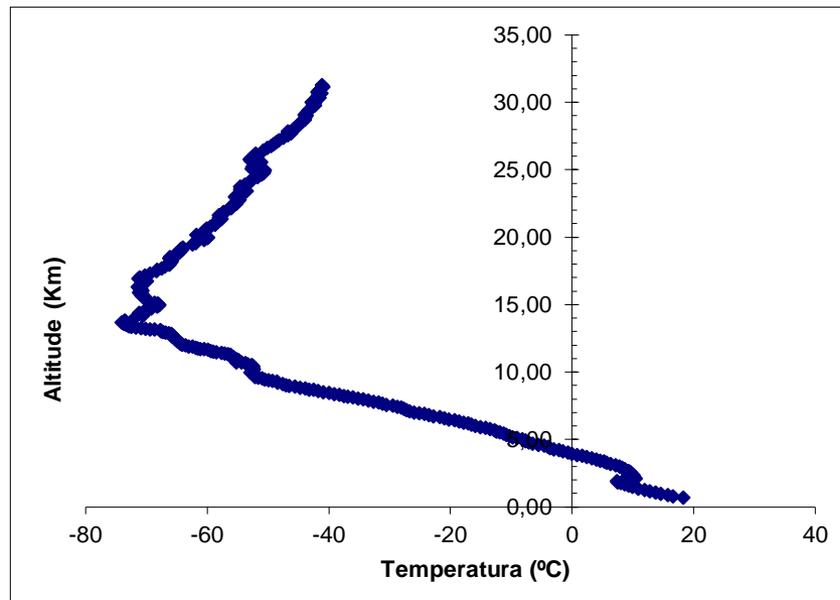
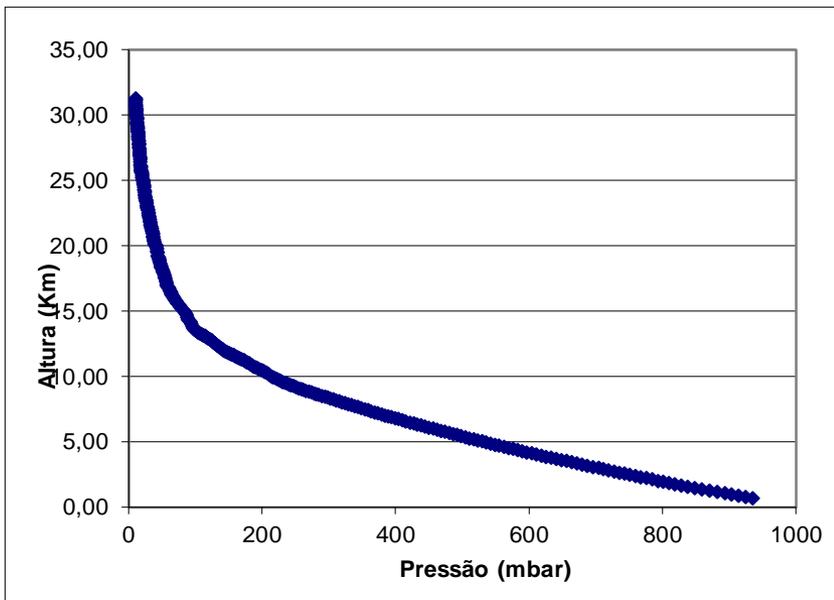
Temperatura, pressão, razão de mistura e densidade de número em diferentes alturas da estratosfera.

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:

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

$$[M] = N_2 + O_2 + Ar + CO_2 \Rightarrow \text{Sendo } [M_0] = 2,55 \times 10^{19} \text{ moléculas cm}^{-3} \text{ (288 K, 1 atm)}$$



Sondagem de ozônio de 16 de maio de 2008, IAG-USP

