

AGM5823 – Tópicos em Química Atmosférica

Lista de exercícios.

- 1) Na atmosfera, o metanol (CH_3OH) pode ser oxidado a formaldeído (HCHO) de acordo com diferentes mecanismos iniciais que podem ser de acordo com qual dos átomos de hidrogênio irá reagir primeiro: o do CH_3 ou do OH . Descreva as duas diferentes seqüências de reações que podem representar esta oxidação do metanol.
- 2) Considerando as reações que ocorrem na troposfera livre, qual a importância do radical $\text{OH}\cdot$? Descreva as reações de formação desse radical.
- 3) Faça um gráfico indicando o perfil diurno da concentração das principais espécies envolvidas na formação do *smog* fotoquímico em atmosferas poluídas urbanas: O_3 , NO , NO_2 , aldeídos e hidrocarbonetos (HC). Faça uma breve descrição do que está acontecendo com cada um destes compostos.
- 4) Escreva as reações químicas e a lei de velocidade envolvidas: a) na condição do estado foto-estacionário do ozônio troposférico b) na quebra do estado foto-estacionário.
- 5) Mostre a série de etapas e a reação global da oxidação do eteno (H_2CCH_2) até dióxido de carbono. Considere a decomposição fotoquímica do aldeído intermediário, produzindo $\text{R}\cdot$ e $\text{HCO}\cdot$. Considere que todos os radicais hidroperóxido sejam convertidos novamente em hidroxila via reação com monóxido de nitrogênio. Escreva a reação total final após a soma de todos esses processos juntos.
- 6) O que são PAN (nome e fórmula estrutural). Porque estes compostos são importantes na química da atmosfera? Mostre as reações de formação e de degradação destes compostos.
- 7) Quais poluentes do ar que os conversores catalíticos automotivos podem controlar? Descreva o processo pelo qual o “catalisador de 3 vias” de leito duplo funciona para transformar esses poluentes.
- 8) Escreva o mecanismo de reação de oxidação do etanol: as reações intermediárias e reação global. Qual é o principal produto intermediário destas reações? Mostre e discuta sobre as reações que ocorrem na atmosfera e que produzem etanol. Qual a importância destas reações para as concentrações de etanol, considerando o inventário global para este COV?
- 9) Descrever e interpretar as isopletras de ozônio. Para que são aplicadas, qual sua importância? Como interpretar as diferenças entre os gráficos de isopletras apresentados nos slides?

10) Qual a importância dos COVs nas reações fotoquímicas, como é a reatividade dos diferentes compostos orgânicos.

11) Considerando o mecanismo de oxidação do metano (reações da tabela 1 do livro: G.P. Brasseur, J.J. Orlando, G.S. Tyndall, Atmospheric Chemistry and global change, Oxford University Press, New York, 1999), mostrar as reações e discutir a contribuição da oxidação do metano para produção de ozônio em condição de muito NOx e deficiente de NOx (ver também capítulo 11 do livro: D.J. Jacob, "Introduction to Atmospheric Chemistry", Princeton University Press, Princeton, 1999).

Tabela 1. Mecanismo de reação do metano (pg. 333 do livro Brasseur et al., 1999).

Reaction	k (298 K) ^a	E/R ^b
(9.27) $\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{H}_2\text{O}$	6.3×10^{-15}	1.8×10^3
(9.28) $\text{CH}_3\cdot + \text{O}_2 + M \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\cdot + M$	1.1×10^{-12}	-1.2×10^3
(9.29) $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{NO}_2$	7.6×10^{-12}	-2.8×10^2
(9.30) $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$	5.6×10^{-12}	-8.0×10^2
(9.31) $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot + \text{CH}_3\text{O}_2\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{O}_2$	1.4×10^{-13}	7.5×10^2
(9.32) $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot + \text{CH}_3\text{O}_2\cdot \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2$	2.6×10^{-13}	-3.8×10^2
(9.33) $\text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	1.9×10^{-15}	9.0×10^2
(9.34) $\text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{NO}_2 + M \rightarrow \text{CH}_3\text{ONO}_2 + M$	1.5×10^{-11}	0
(9.35) $\text{CH}_3\text{OOH} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{OH}$	$6.5 \times 10^{-6(c)}$	
(9.36a) $\text{CH}_3\text{OOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	5.2×10^{-12}	-2.0×10^2
(9.36b) $\text{CH}_3\text{OOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	2.2×10^{-12}	-2.0×10^2
(9.37a) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	1.3×10^{-13}	6.0×10^2
(9.37b) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} (+ \text{O}_2) \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	7.7×10^{-13}	6.0×10^2
(9.38) $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{NO}_2$	$1.6 \times 10^{-6 c}$	
(9.19a) $\text{CH}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$	$4.6 \times 10^{-5 c}$	
(9.19b) $\text{CH}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{HCO} + \text{H}$	$3.5 \times 10^{-5 c}$	
(9.39) $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	1.0×10^{-11}	0
(9.40) $\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{HCO} + \text{HNO}_3$	5.8×10^{-16}	2.9×10^3
(9.41) $\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})\text{O}_2\cdot$	5.0×10^{-14}	-6.0×10^2
(9.42) $\text{CH}_2(\text{OH})\text{O}_2\cdot \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	1.3×10^2	7.0×10^3
(9.43) $\text{CH}_2(\text{OH})\text{O}_2\cdot + \text{NO} (+\text{O}_2) \rightarrow \text{HCOOH} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	7.6×10^{-12}	-1.8×10^2
(9.20) $\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$	5.5×10^{-12}	-1.4×10^2
(9.24) $\text{CO} + \text{OH} (+\text{O}_2) \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HO}_2$	2.4×10^{-13}	0

^aRate coefficient at 298 K and 1 atm pressure; units are $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for bimolecular reactions and s^{-1} for photolysis reactions.

^bActivation energy at 298 K, divided by gas constant R ; units are K.

^cPhotodissociation rate coefficient for typical high sun conditions.

Rate coefficient data from DeMore *et al.*, 1997, and Atkinson *et al.*, 1997.