

4ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: Ατμοσφαιρική Χημεία - Ιδιότητες Αερίων και Αιωρούμενων Σωματιδίων

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ 4^{ου} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

4. Ατμοσφαιρική Χημεία	1
4.1 Χημεία της τροπόσφαιρας	1
4.1.1 Ενώσεις του θείου.....	1
4.1.2 Ενώσεις του αζώτου	2
4.1.3 Ενώσεις του άνθρακα.....	3
4.1.4 Αλογονούχες ενώσεις.....	4
4.1.5 Σωματιδιακοί ρύποι	4
4.2 Φωτοχημεία στην ελεύθερη τροπόσφαιρα	6
4.2.1 Φωτοχημικός κύκλος του όζοντος και των οξειδίων του αζώτου	6
4.2.2 Χημεία του διοξειδίου του άνθρακα	9
4.2.3 Χημεία Υδρογονανθράκων.....	10
4.2.4 Χημεία Θειικών Ενώσεων	10
4.3 Στοιχεία Υδατικής Χημείας στην Ατμόσφαιρα.....	11
4.4 Χημεία της στρατόσφαιρας –Όζον	12
4.5 Θερμοδυναμική και Δυναμική Ατμοσφαιρικών Αιωρημάτων	15
4.5.1 Συσσωμάτωση	15
4.5.2 Συμπύκνωση - Εξάτμιση	17
4.5.3 Πυρηνοποίηση	19
4.5.4 Επαναιώρηση.....	21
Ασκήσεις 4 ^{ου} Κεφαλαίου.....	26

4. Ατμοσφαιρική Χημεία

Η Ατμόσφαιρα περιέχει χιλιάδες χημικές ενώσεις σε μικρές συγκεντρώσεις της τάξεως του 1 ανά εκατομμύριο ανά όγκο (ppm). Η περιοχή της τροπόσφαιρας συμπεριφέρεται ως δεξαμενή των αερίων και σωματιδιακών ρύπων. Η μεταφορά ρύπων από την τροπόσφαιρα στη στρατόσφαιρα είναι πολύ αργή (της τάξεως των χρόνων), ενώ η ανάμιξη μέσα στην τροπόσφαιρα γίνεται στη διάρκεια ορισμένων εβδομάδων. Είναι γνωστό, ότι η σύσταση της Ατμόσφαιρας αλλάζει τα τελευταία χρόνια και έχουμε αύξηση στις συγκεντρώσεις συγκεκριμένων αερίων όπως του CO₂, CH₄, N₂O καθώς και των αλογονούχων ενώσεων. Εκπομπές χημικών ενώσεων έχουμε από ανθρωπογενείς (π.χ. εκπομπές από αυτοκίνητα) και φυσικές διεργασίες (π.χ. εκπομπές από τη θάλασσα). Οι μετεωρολογικές συνθήκες είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας για τον καθορισμό των συγκεντρώσεων των διαφόρων χημικών ενώσεων στην Ατμόσφαιρα. Πρωταρχικό ρόλο στην ατμοσφαιρική χημεία παίζει ακόμη η ηλιακή ακτινοβολία, που οδηγεί σε φωτοχημικές αντιδράσεις καθώς και η υψηλή συγκέντρωση υδρατμών, που έχει ως αποτέλεσμα να έχουμε χημικές αντιδράσεις στην υδατική φάση.

Σημαντικές αντιδράσεις στην τροπόσφαιρα είναι η οξείδωση οργανικών και ανόργανων χημικών ενώσεων με τη βοήθεια της ηλιακής ακτινοβολίας.

4.1 Χημεία της τροπόσφαιρας

Στην Ατμόσφαιρα μπορούν να βρεθούν όλα τα χημικά στοιχεία του περιοδικού πίνακα. Κατατάσσοντας όμως τις ατμοσφαιρικές ενώσεις βάσει της χημικής τους σύστασης είναι ευκολότερο να χρησιμοποιήσουμε ορισμένες μόνο ομάδες χημικών ενώσεων οι οποίες παίζουν ένα σημαντικό ρόλο σε διάφορες φωτοχημικές αντιδράσεις. Αυτές είναι οι ακόλουθες:

1. Ενώσεις που περιέχουν θείο.
2. Ενώσεις που περιέχουν άζωτο.
3. Ενώσεις που περιέχουν άνθρακα.
4. Ενώσεις που περιέχουν αλογονούχες ενώσεις.

Κάθε χημική ένωση που εκπέμπεται στην Ατμόσφαιρα τελικά απομακρύνεται πάλι έτσι, ώστε να μιλάμε για κύκλο αυτής της χημικής ένωσης. Αυτός ο κύκλος ονομάζεται βιοχημικός κύκλος της συγκεκριμένης χημικής ένωσης. Ο βιοχημικός κύκλος αναφέρεται στη μεταφορά των χημικών ενώσεων στην Ατμόσφαιρα, στο νερό, στη βιόσφαιρα και στη Γη καθώς και στον τρόπο μεταφοράς μεταξύ των διαφόρων αποδεκτών.

Στις παρακάτω παραγράφους παρουσιάζουμε εκτενώς πληροφορίες για τις διάφορες κατηγορίες χημικών ενώσεων στην Ατμόσφαιρα.

4.1.1 Ενώσεις του θείου

Στην Ατμόσφαιρα οι θειικές ενώσεις έχουν συγκέντρωση μικρότερη γενικά από 1 ppm και προέρχονται τόσο από ανθρωπογενείς, όσο και από φυσικές πηγές εκπομπής. Το διοξείδιο του θείου (SO₂) προέρχεται από

ανθρωπογενείς και φυσικές πηγές και για καθαρές περιοχές μακριά από αστικά κέντρα η συγκέντρωσή του είναι μεταξύ 20 ppt και 1 ppb. Σε αστικές περιοχές η συγκέντρωση που μπορεί να φτάσει μέχρι και εκατοντάδες ppb.

Μια σημαντική ένωση θείου είναι το διμεθυλικό σουλφίδιο (CH_3SCH_3 , dimethyl sulfide (DMS)) που εκπέμπεται από τους ωκεανούς μετά από βιο-αποικοδόμηση του φυτοπλακτού. Η συγκέντρωσή του DMS στο οριακό στρώμα της θάλασσας κυμαίνεται από 80 έως 110 ppt, αλλά μπορεί να φθάσει μέχρι και το 1 ppb σε ευτροφικές περιοχές κοντά στην ξηρά.

Άλλες θειικές ενώσεις περιλαμβάνουν το υδρόθειο (H_2S) και το καρβονυλικό σουλφίδιο (OCS, carbonyl sulfide). Το OCS προέρχεται από την οξείδωση του διθειάνθρακα (CS_2), ο οποίος προέρχεται από εκπομπές από τους ωκεανούς και από καύση βιομάζας. Το OCS απόμακρύνεται με απορρόφηση από τα φυτά, με αντίδραση με υδροξύλιο και με απόμεικρυνση από το έδαφος. Το OCS είναι η πιο διαδεδομένη μορφή του θείου στην Ατμόσφαιρα λόγω της πολύ χαμηλής δραστηριότητάς του σε αυτήν.

4.1.2 Ενώσεις του αζώτου

Η πιο διαδεδομένη μορφή του αζώτου είναι αυτή του μοριακού αζώτου (N_2), η οποία όμως είναι χημικά ευσταθής και δε συμμετέχει σε χημικές αντιδράσεις στην Ατμόσφαιρα. Χημικά ενεργές ενώσεις αζώτου είναι το υποοξείδιο του αζώτου (N_2O), το μονοοξείδιο του αζώτου (NO), το διοξείδιο του αζώτου (NO_2), το νιτρικό οξύ (HNO_3) και τέλος η αμμωνία (NH_3).

Το υποοξείδιο του αζώτου είναι άχρωμο αέριο, που εκπέμπεται κυρίως από φυσικές πηγές και από δραστηριότητα μικροβίων στο έδαφος. Χρησιμοποιείται ως αναισθητικό και ενώ έχει πολύ μικρότερη συγκέντρωση από τις άλλες ενώσεις του αζώτου, επηρεάζει το κλίμα λόγω του πολύ μεγάλου χρόνου ζωής του στην Ατμόσφαιρα και της μεγάλης θερμοχωρητικότητας που παρουσιάζει ανά μόριο.

Το μονοοξείδιο του αζώτου προέρχεται από καύση σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ το διοξείδιο του αζώτου εκπέμπεται σε μικρές ποσότητες από καύσεις μαζί με το μονοοξείδιο του αζώτου. Το NO_2 παράγεται επίσης από την οξείδωση του μονοοξειδίου του αζώτου στην Ατμόσφαιρα. Το μεγαλύτερο μέρος του NO_2 και NO παράγεται από βακτήρια του εδάφους κατά την διεργασία της απονιτροποίησης. Το νιτρικό οξύ παράγεται από οξείδωση του διοξειδίου του αζώτου στην Ατμόσφαιρα και η αμμωνία παράγεται από φυσικές πηγές.

Τα οξείδια του αζώτου ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) είναι από το πιο σημαντικά μόρια στην ατμοσφαιρική χημεία και θα τα συναντήσουμε συχνά στη μελέτη των χημικών αντιδράσεων. Οι υψηλές συγκεντρώσεις των NO_x στην Ατμόσφαιρα προέρχονται κυρίως από ανθρωπογενείς πηγές. Από μελέτες που έχουν γίνει στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής το 45% των εκπομπών των NO_x προέρχονται από τις μεταφορές, το 30-35% προέρχεται από εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και το υπόλοιπο 20% από τη βιομηχανία.

Επίσης ως αντιδρόν άζωτο NO_y ονομάζουμε το άθροισμα των οξειδίων του αζώτου ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) καθώς και όλα τα προϊόντα από την οξείδωση των NO_x όπως το HNO_3 (νιτρικό οξύ-nitric acid), HNO_2 (νιτρώδες οξύ-nitrous acid), $\text{NO}_3^\bullet$ (νιτρική ελεύθερη ρίζα-nitrate radical), N_2O_5 (πεντοξείδιο του αζώτου - dinitrogen pentoxide), HNO_4 (υπεροξυνιτρικό οξύ - peroxyntic acid), το νιτρικό υπεροξυακετύλιο PAN (peroxyacetyl nitrate) (RC(O)OONO_2), τα νιτρικά αλκύλια (RONO_2), και τέλος τα νιτρικά υπεροξυαλκύλια (ROONO_2).

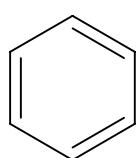
4.1.3 Ενώσεις του άνθρακα

Το άτομο του άνθρακα έχει τέσσερα ελεύθερα ηλεκτρόνια και έτσι μπορεί να μοιράζεται τους ελεύθερους δεσμούς του με τέσσερα άλλα άτομα. Στην περίπτωση που το άτομο του άνθρακα ενώνεται μόνο με άλλα άτομα άνθρακα και υδρογόνου με απλούς δεσμούς έχουμε τη δημιουργία μορίων, τα οποία ονομάζονται αλκάνια με γενικό τύπο $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ (π.χ. μεθάνιο (CH_4), προπάνιο (C_3H_8)).

Στην περίπτωση που τα αλκάνια αντιδράσουν και χάσουν ένα άτομο υδρογόνου, τότε το μόριο που προκύπτει ονομάζεται ρίζα αλκυλίου (π.χ. μεθύλιο ($\text{CH}_3^\bullet$)). Αν η ρίζα αυτή του αλκυλίου είναι σε υψηλότερη ενεργειακή βαθμίδα μπορεί να σχηματίσει μια ελεύθερη ρίζα η οποία συμβολίζεται με μια τελεία. Η ελεύθερη ρίζα αλκυλίου συμβολίζεται ως $\text{R}^\bullet$. Τα αλκύλια είναι χημικά ενεργά και παίζουν σημαντικό ρόλο στη χημεία της Ατμόσφαιρας.

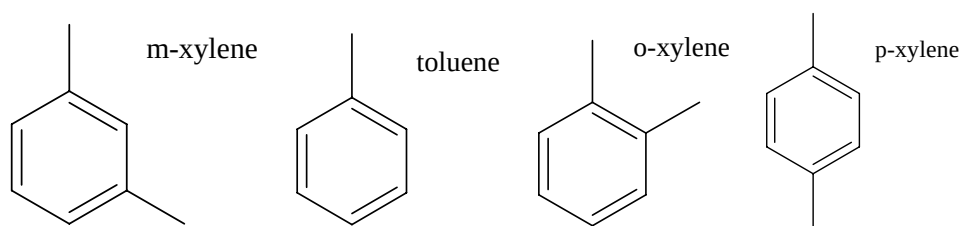
Μια άλλη κατηγορία χημικών ενώσεων που υπάρχουν στην Ατμόσφαιρα είναι τα αλκένια, που έχουν ένα διπλό δεσμό μεταξύ δύο γειτονικών ατόμων άνθρακα (π.χ. το αιθυλένιο $\text{CH}_2=\text{CH}_2$). Μόρια με δύο διπλούς δεσμούς ονομάζονται αλκαδιένια, ενώ με ένα τριπλό δεσμό ονομάζονται αλκίνια ($\text{HC}\equiv\text{CH}$).

Τέλος μια σημαντική κατηγορία υδρογονανθράκων είναι οι αρωματικές ενώσεις που αποτελούνται από 6 άτομα άνθρακα, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με τρεις απλούς και τρεις διπλούς δεσμούς που σχηματίζουν έναν κλειστό δακτύλιο. Η βασική τους μονάδα είναι το βενζόλιο (benzene).



benzene

Άλλοι κυκλικοί υδρογονάνθρακες που υπάρχουν στην τροπόσφαιρα είναι το μ-ξυλόλιο (m-xylene), το τολουόλιο (toluene), το ο-ξυλόλιο (o-xylene) και το p-ξυλόλιο (p-xylene).



Άλλες βασικές μορφές ενώσεων άνθρακα περιλαμβάνουν τους πτητικούς υδρογονάνθρακες (VOC, volatile organic compounds) και το μονοξείδιο του άνθρακα (CO).

4.1.4 Αλογονούχες ενώσεις

Οι αλογονούχες ενώσεις στην Ατμόσφαιρα αποτελούν μια αρκετά ευρεία ομάδα που περιλαμβάνει μεταξύ άλλων ενώσεων τους αλογονωμένους υδρογονάνθρακες και τους χλωροφθοράνθρακες (CFCs-chlorofluorocarbons), οι οποίοι έχουν στο μόριο τους άτομα άνθρακα, χλωρίου και φθορίου, καθώς και τους υδροχλωροφθοράνθρακες (HCFCs-hydrochlorofluorocarbons) που περιλαμβάνουν άτομα υδρογόνου, άνθρακα, χλωρίου και φθορίου. Οι ανθρωπογενείς εκπομπές των αλογονούχων ενώσεων το 1990 ήταν περίπου 2.5 Tg/έτος.

Το ενδιαφέρον που έχει δοθεί στους χλωροφθοράνθρακες τα τελευταία χρόνια (ειδικότερα στον τριχλωροφθοράνθρακα CFCl_3 (CFC-11) που χρησιμοποιείται ως προωθητικό και στον διχλωροφθοράνθρακα CF_2Cl_2 (CFC-12) που χρησιμοποιείται ως ψυκτικό) οφείλεται στη συνεισφορά τους στην καταστροφή του όζοντος της στρατόσφαιρας. Οι χλωροφθοράνθρακες είναι πολύ σταθερές ενώσεις στην τροπόσφαιρα με πολύ μεγάλο χρόνο ζωής και κατανέμονται σχεδόν ομοιόμορφα στην Ατμόσφαιρα. Η συγκέντρωσή τους μειώνεται με το ύψος λόγω της φωτοδιάσπασης τους από την υπεριώδη ακτινοβολία σε μήκος κύματος 225 nm.

Λόγω της μεγάλης επίδρασης των CFCs στην καταστροφή της στοιβάδας του στρατοσφαιρικού όζοντος υπογράφηκε το 1987 η συνθήκη του Μόντρεαλ που οδήγησε σε σημαντικές μειώσεις των ανθρωπογενών εκπομπών.

4.1.5 Σωματιδιακοί ρύποι

Ως αιωρούμενα σωματίδια ονομάζουμε τα στερεά ή υγρά σωματίδια που βρίσκονται στον αέρα και έχουν διαμέτρους που κυμαίνονται από 2 nm μέχρι 200 μm . Τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν μεταβαλλόμενη χημική σύσταση, σχήμα και μέγεθος.

Η φυσική σύνθεση, η μορφολογία, οι φυσικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες των σωματιδίων μεταβάλλονται ανάλογα με τη γεωγραφική περιοχή και το χρόνο παραμονής τους σε διάφορες γεωγραφικές περιοχές και παρουσιάζουν χρονική μεταβλητότητα (Finlayson-Pitts and Pitts, 2001).

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των σωματιδίων αυτών είναι η μεγάλη μεταβολή στο μέγεθος τους που κυμαίνεται από λίγα νανόμετρα μέχρι αρκετά

μικρόμετρα, όπως αναφέρουμε παραπάνω. Για παράδειγμα σωματίδια που προέρχονται από μηχανές εσωτερικής καύσης (εκπομπές από αυτοκίνητα και εργοστάσια παραγωγής ενέργειας) έχουν μέγεθος που κυμαίνεται από 0.003 έως 1 μm . Η γύρη από τα λουλούδια και τα δένδρα καθώς και η σκόνη από το έδαφος αποτελούνται κυρίως από σωματίδια μεγαλύτερα από 2 μm . Επίσης σωματίδια που προέρχονται από την καύση του άνθρακα έχουν μέγεθος μεταξύ 0.1 και 50 μm (EPA, 1996).

Τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να συμμετέχουν σε φυσικο-χημικές μεταβολές στην Ατμόσφαιρα που περιλαμβάνουν αλλαγές στη χημική τους σύσταση και στο μέγεθος τους. Σε αυτές τις αλλαγές συμπεριλαμβάνονται η πυρινοποίηση, η συμπύκνωση, η εξάτμιση, η συσσωμάτωση, η κατακάθιση καθώς και η συμμετοχή σε χημικές αντιδράσεις.

Ο χρόνος ζωής των αιωρούμενων σωματιδίων στην Ατμόσφαιρα μεταβάλλεται μεταξύ ολίγων ημερών (για σωματίδια μεγάλου μεγέθους ($> 2 \mu\text{m}$)) και ολίγων εβδομάδων (για σωματίδια μικρού μεγέθους ($< 2 \mu\text{m}$)).

Οι σωματιδιακοί ρύποι περιλαμβάνουν διάφορες τοξικές ενώσεις όπως, π.χ. πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, εξαχλωροβενζόλια, μόλυβδο, πολυχλωριωμένα διφαινύλια, πολυχλωριωμένα διβενζοφουράνια και πολυχλωριωμένες βενζο-π-διοξίνες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα αιωρούμενα σωματίδια να αποτελούν μέσο μεταφοράς βαρέων μετάλλων και τοξικών ουσιών στην Ατμόσφαιρα.

Είναι κατανοητό, ότι το μέγεθος ενός ομογενούς δείγματος αιωρούμενων σωματιδίων (αεροσόλ) περιγράφεται μόνο από τη διάμετρο του. Στην Ατμόσφαιρα φυσικά έχουμε κατανομές σωματιδίων που έχουν διαφορετικά μεγέθη με διαμέτρους που μπορούν να διαφέρουν πάνω από δυο τάξεις μεγέθους (Hinds, 1999). Το μεγάλο εύρος μεγεθών των σωματιδίων στην Ατμόσφαιρα έχει ως αποτέλεσμα η μελέτη τους να γίνεται με τη βοήθεια στατιστικής ανάλυσης.

Υπάρχουν πολλοί τρόποι για την περιγραφή της κατανομής των αιωρούμενων σωματιδίων στην Ατμόσφαιρα. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος βασίζεται στη λογαριθμική κατανομή λόγω του ότι τα σωματίδια έχουν διαμέτρους που κυμαίνονται σε πολλές τάξεις μεγέθους. Η συνάρτηση που δίνει την αριθμητική συνάρτηση συχνότητας (αριθμό σωματιδίων) εκφράζεται ως:

$$df = \frac{1}{\sqrt{2\pi} d_p \ln(\sigma_g)} \times \exp \left[-\frac{(\ln d_p - \ln CMD)^2}{2(\ln \sigma_g)^2} \right] dd_p \quad (4-1)$$

όπου d_p η διάμετρος του σωματιδίου και CMD είναι η αριθμητική μέση (median) διάμετρος. Η CMD ορίζεται ως η διάμετρος που ο μισός αριθμός των ολικών σωματιδίων είναι μικρότερος από αυτή και ο άλλος μισός αριθμός μεγαλύτερος. Η μέση διάμετρος είναι ακόμη αυτή που χωρίζει την καμπύλη κατανομής της συχνότητας σε δύο ίσες περιοχές.

Επίσης σ_g είναι η γεωμετρική κανονική διασπορά που δίνεται για ρυθμό σωματιδίων N ως:

$$\ln \sigma_g = \left(\frac{\sum n_i (\ln d_i - \ln d_g)}{N - 1} \right)^{1/2} \quad (4-2)$$

όπου d_g είναι η γεωμετρική μέση (mean) διάμετρος.

Η γεωμετρική μέση διάμετρος d_g ορίζεται ως η N ρίζα του γινομένου των N τιμών ως:

$$d_g = (d_1 d_2 d_3 \dots d_N)^{1/N} \quad (4-3)$$

Ένας ακόμα όρος που χρησιμοποιείται συχνά στην περιγραφή του μεγέθους των σωματιδίων ενός αεροζόλ είναι η ισοδύναμη αεροδυναμική διάμετρος που εκφράζει το μέγεθος τους με ομοιόμορφο τρόπο. Πρόκειται για τη διάμετρο μιας σφαίρας με πυκνότητα 1 gr/cm^3 που έχει την ίδια ταχύτητα καθίζησης με το υπό εξέταση σωματίδιο.

4.2 Φωτοχημεία στην ελεύθερη τροπόσφαιρα

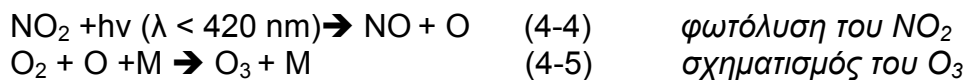
4.2.1 Φωτοχημικός κύκλος του όζοντος και των οξειδίων του αζώτου

Το όζον (O_3) ανήκει στην κατηγορία των δευτερογενών ρύπων της Ατμόσφαιρας. Προέρχεται από φωτοχημικές αντιδράσεις των πρωτογενών ρύπων –κυρίως των οξειδίων του αζώτου (NO_x), των υδρογονανθράκων και των πτητικών οργανικών υδρογονανθράκων (VOC)– στην Ατμόσφαιρα. Οι χημικές αυτές ενώσεις ελέγχονται για την εκτίμηση του επιπέδου ατμοσφαιρικής ρύπανσης, καθώς είναι μεγάλης φωτοχημικής οξειδωτικής ικανότητας. Το όζον έχει προκαλέσει το επιστημονικό ενδιαφέρον και βρίσκεται υπό περιβαλλοντικό έλεγχο και παρακολούθηση κυρίως σε αστικές περιοχές λόγω των επιπτώσεων του στη δημόσια υγεία.

Όπως περιγράψαμε παραπάνω από την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας δημιουργούνται *φωτοχημικοί ρύποι*, βασικότεροι από τους οποίους είναι το διοξείδιο του αζώτου και το όζον, που δημιουργούν τη φωτοχημική ρύπανση. Η ηλιακή ή υπεριώδης* ακτινοβολία, ως φωτοχημικός καταλύτης, συμβάλλει –μέσω διάσπασης μερικών χημικών δεσμών των NO_x και των VOC– στην παραγωγή ατομικού οξυγόνου, το οποίο με τη σειρά του παράγει όζον και δραστικές ελεύθερες ρίζες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης του όζοντος στην Ατμόσφαιρα να παρατηρείται κατά τις μεταμεσημβρινές ώρες. Η συγκέντρωση του όζοντος ποικίλει ανάλογα με τη συγκέντρωση των οξειδίων του αζώτου (NO_x) και των υδρογονανθράκων (HCs).

*είναι η περιοχή του φάσματος από 10-380 nm.

Το όζον παράγεται στην Ατμόσφαιρα, όταν μοριακό οξυγόνο (O_2) αντιδρά με ατομικό οξυγόνο (O), ενώ κύρια πηγή του ατομικού οξυγόνου στην τροπόσφαιρα είναι η φωτοδιάσπαση του NO_2 :

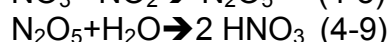


όπου M είναι μια τρίτη ένωση συνήθως N_2 ή O_2 , που απορροφά την επιπλέον ενέργεια ταλάντωσης της αντίδρασης και σταθεροποιεί το μόριο του όζοντος που σχηματίζεται.

Οι αυξημένες ποσότητες όζοντος αφαιρούνται από την Ατμόσφαιρα με διάφορους τρόπους. Αυτοί συμπεριλαμβάνουν (σε περιορισμένο βαθμό) τις αντιδράσεις με επιφάνειες φυτών, εδάφους και μια ποικιλία υλικών. Ο κύριος τρόπος απόμάκρυνσης είναι οι χημικές αντιδράσεις με τα NO_x , ενώ το NO αποτελεί τον κύριο καθαριστή του όζοντος μέσω της αντίδρασης:



Οι παραπάνω τρεις αντιδράσεις μας δίνουν το φωτολυτικό κύκλο των οξειδίων του αζώτου. Παράλληλα αντιδράσεις με NO_2 που λαμβάνουν χώρα τη νύχτα καταστρέφουν το O_3 και παράγουν HNO_3 με τη βοήθεια του σχηματισμού του N_2O_5 . Πιο συγκεκριμένα έχουμε (Κουιμτζή κ.α., 1998):



Το HNO_3 απομακρύνεται σε σωματιδιακή μορφή ως όξινη βροχή. Κατά τη διάρκεια της ημέρας έχουμε σχηματισμό του HNO_3 με ρυθμό περίπου 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{ώρα}$ βάσει της αντίδρασης:



Σε περίπτωση που υπάρχει αρκετή αμμωνία στην Ατμόσφαιρα έχουμε τη δημιουργία NH_4NO_3 που είναι και το πιο πιθανό προϊόν, ενώ σε αντίθετη περίπτωση έχουμε το νιτρικό οξύ στην αέρια φάση.

Επίσης οι οξυγονωμένες οργανικές ενώσεις κάτω από την επίδραση ακτινοβολίας παράγουν όζον. Αναλυτικότερα οι συγκεντρώσεις του NO και των υδρογονανθράκων αυξάνουν σταδιακά νωρίς το πρωί, οπότε και πυκνώνει η κυκλοφορία σε αστικές περιοχές. Λίγο μετά την ανατολή οι μικρές συγκεντρώσεις διοξειδίου του αζώτου αρχίζουν να υφίστανται φωτοδιάσπαση και να παράγουν ατομικό οξυγόνο για τη δημιουργία όζοντος και οξυγονωμένων ενώσεων των υδρογονανθράκων. Επιπλέον η επίδραση των προοδευτικά αυξανόμενων συγκεντρώσεων των υπεροξυαλκυλίων (RO_2) με την πάροδο της ημέρας γίνεται εμφανής. Τα υπεροξυαλκύλια αρχίζουν να αντιδρούν με το NO επιταχύνοντας το σχηματισμό του NO_2 και μειώνοντας τις συγκεντρώσεις του NO , όπως φαίνεται από την παρακάτω αντίδραση:



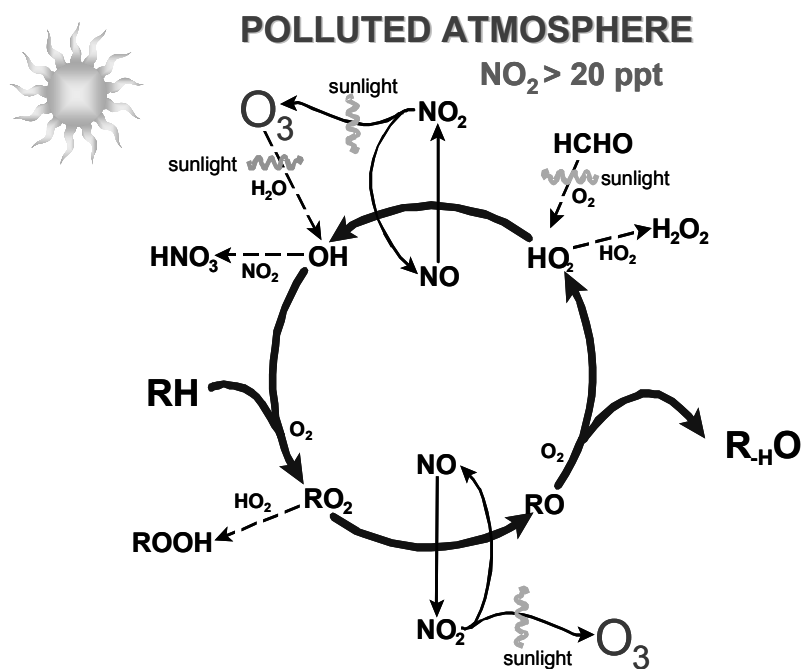
Οι αυξανόμενες συγκεντρώσεις διοξειδίου του αζώτου με τη σειρά τους και η εντονότερη ηλιακή ακτινοβολία επιταχύνουν την παραγωγή ατομικού οξυγόνου (με διάσπαση του NO₂) και επομένως την αύξηση των συγκεντρώσεων του O₃ και των άλλων οξειδωτικών ενώσεων. Όταν το NO μειωθεί σημαντικά, το O₃ αυξάνει γρήγορα. Ταυτόχρονα η ισχυρά οξειδωτική Ατμόσφαιρα μετατρέπει τα υπεροξυαλκυλικά σε άλλες οργανικές ενώσεις και έτσι η συγκέντρωση των υπεροξυαλκυλίων ελαττώνεται, όπως περιγράφεται στις εξισώσεις 4-12 έως 4-14:



Συνοψίζοντας, μετά την αύξηση των επιπέδων των NO_x και των υδρογονανθράκων παρατηρείται αύξηση των επιπέδων του O₃, ως αποτέλεσμα των φωτοχημικών αντιδράσεων που μειώνουν τα επίπεδα των πρωτογενών ρύπων. Αυτές οι συγκεντρώσεις των NO_x αυξάνονται και διατηρούνται για μια περίοδο 1-4 ωρών και στη συνέχεια ακολουθεί μείωση ως αποτέλεσμα της διασποράς τους, του μετασχηματισμού του NO₂ σε HNO₃ και της αφαίρεσης από τις επιφάνειες των φυτών και του εδάφους. Κατά τις νυχτερινές ώρες η παραγωγή του όζοντος σταματά.

Σε μια ρυπασμένη Ατμόσφαιρα οι συγκεντρώσεις του O₃ σε συγκεκριμένο χώρο και χρόνο εξαρτώνται από την ένταση του φωτός, το λόγο NO₂/NO, τις συγκεντρώσεις δραστικών τύπων των υδρογονανθράκων (π.χ. ολεφινών) καθώς και άλλων ενώσεων, όπως είναι π.χ. οι αλδεΐδες και το μονοξείδιο του άνθρακα που αντιδρούν φωτοχημικά και παράγουν RO₂. Η αύξηση του λόγου NO₂/NO που προκαλείται από ατμοσφαιρικές αντιδράσεις που εμπλέκουν τις RO₂ ρίζες, συνεπάγεται σημαντικές αυξήσεις στα επίπεδα του όζοντος.

Για την προσομοίωση των φωτοχημικών ρύπων μπορούν να χρησιμοποιηθούν φωτοχημικά μοντέλα, τα οποία προβλέπουν τις μέγιστες συγκεντρώσεις όζοντος και τις συνθήκες ενός επεισοδίου ρύπανσης. Εξαιτίας των αβεβαιοτήτων που εμπεριέχει η χρήση των μοντέλων αυτών, προτιμάται να γίνεται καταρχήν μέτρηση των ωριαίων επιπέδων NO₂ και O₃ από σταθμούς μέτρησης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και στη συνέχεια να γίνεται εφαρμογή του κατάλληλου φωτοχημικού μοντέλου κατά τη διάρκεια των επιλεγμένων επεισοδίων ρύπανσης, έτσι ώστε να βαθμονομηθούν και να επαληθευτούν οι προβλέψεις του. Στο Σχήμα 4-1 παρουσιάζονται διαγραμματικά οι φωτοχημικές αντιδράσεις στην τροπόσφαιρα του όζοντος και των οξειδίων του αζώτου.



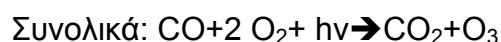
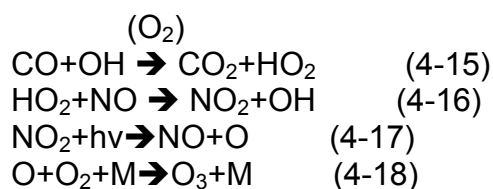
Σχήμα 4-1: Χημικές αντιδράσεις με την παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας σε ρυπασμένη Ατμόσφαιρα.

Μια ολοκληρωμένη παρουσίαση ενός χημικού μηχανισμού που χρησιμοποιείται ευρέως σε ατμοσφαιρικά μοντέλα παρουσιάζεται στους πίνακες 4-4 και 4-5 στο τέλος αυτού του Κεφαλαίου.

4.2.2 Χημεία του διοξειδίου του άνθρακα

Το μονοξείδιο του άνθρακα βρίσκεται στην Ατμόσφαιρα προερχόμενο από πηγές καύσης, απομακρύνεται με φυσικές και χημικές διεργασίες, ενώ έχει μέσο χρόνο παραμονής στην Ατμόσφαιρα ίσο με 36 ημέρες. Το μονοξείδιο του άνθρακα οξειδώνεται σε διοξείδιο του άνθρακα μετά από αντίδραση με άτομα οξυγόνου, όζοντος ή διοξειδίου του αζώτου.

Η ατμοσφαιρική οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω σειρά αντιδράσεων:

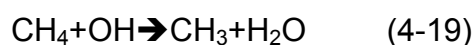


Από την παραπάνω σειρά αντιδράσεων έχουμε την παραγωγή όζοντος λόγω του ότι η οξείδωση του NO σε NO_2 γίνεται από τη ρίζα HO_2 και όχι από το όζον.

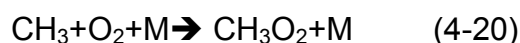
4.2.3 Χημεία Υδρογονανθράκων

Υπάρχει μεγάλος αριθμός υδρογονανθράκων στην Ατμόσφαιρα και ιδιαίτερα στις αστικές περιοχές, με αποτέλεσμα οι χημικές αντιδράσεις των βιογενών και ανθρωπογενών υδρογονανθράκων καθώς και των NO_x να κυριαρχούν σε σχέση με την οξείδωση του μεθανίου. Είναι εμφανές ότι λόγω των διαφορετικών μορφών των υδρογονανθράκων (όπως π.χ. αλκάνια, αλκένια και αρωματικοί υδρογονάνθρακες που βρίσκονται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στις αστικές περιοχές) έχουμε μεγάλο αριθμό σύνθετων χημικών αντιδράσεων.

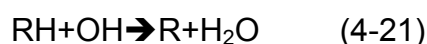
Τα αλκάνια αντιδρούν κυρίως με το υδροξύλιο και απομακρύνονται έτσι από την Ατμόσφαιρα. Για παράδειγμα το μεθάνιο αντιδρά με το υδροξύλιο σύμφωνα με την αντίδραση:



Στη συνέχεια η μεθυλική ρίζα που παράγεται αντιδρά σχεδόν αμέσως με ένα μόριο οξυγόνου για να δώσει τη ρίζα του μεθυλο-υπεροξειδίου (CH_3O_2):



Στην τροπόσφαιρα το CH_3O_2 συνεχίζει να αντιδρά με τα NO , NO_2 , HO_2 και RO_2 . Γενικά για τα αλκάνια μπορούμε να γράψουμε τις παρακάτω γενικές αντιδράσεις με OH και NO_3 , αλλά όπως έχουμε τονίσει και παραπάνω η πιο σημαντική αντίδραση είναι αυτή με το OH (> 90%):



Αντίδραση με τη ρίζα υδροξυλίου ακολουθούν όλοι οι υδρογονάνθρακες. Την μεγαλύτερη ταχύτητα αντίδρασης να έχουν τα αλκένια, μετά οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες και τέλος τα αλκάνια. Στον Πίνακα 4-1 δίνονται οι σταθερές της ταχύτητας αντίδρασης ενός αριθμού υδρογονανθράκων με το OH σε θερμοκρασία 25°C στην τροπόσφαιρα.

Πίνακας 4-1: Σταθερές της ταχύτητας αντίδρασης ορισμένων υδρογονανθράκων με το OH σε θερμοκρασία 25°C (Πηγή: Κουιμτζή κ.α., 1998).

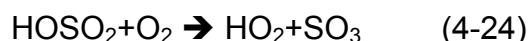
Ένωση	Σταθερά ταχύτητας ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
Μεθάνιο	$6,2 \times 10^9$
Αιθυλένιο	$8,5 \times 10^{12}$
Προπαδιένιο	$9,8 \times 10^{12}$
Βενζόλιο	$1,3 \times 10^{12}$
Τολουόλιο	$6,2 \times 10^{12}$
Αιθυλοβενζόλιο	$7,5 \times 10^{12}$

4.2.4 Χημεία Θεικών Ενώσεων

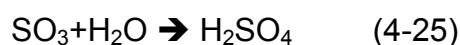
Ενώσεις του θείου βρίσκονται στην Ατμόσφαιρα σε οξειδωτικές ή ανηγμένες μορφές, κατά τις οποίες το σθένος του θείου που μεταβάλλεται από -2 μέχρι +4. Από τη στιγμή που εκπέμπονται οι θειικές ενώσεις στην Ατμόσφαιρα και ιδιαίτερα οι αναγωγικές βιογενείς ενώσεις λαμβάνει χώρα η μετατροπή τους στην οξειδωτική κατάσταση με σθένος του θείου +4 (SO_2 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) και τελικά στην κατάσταση +6 που είναι και η οξειδωτική κατάσταση του θειικού οξέος.

Οι πιο σημαντικές πηγές θείου στην Ατμόσφαιρα προέρχονται από ανθρωπογενείς εκπομπές, αλλά και από τους ωκεανούς, όπως περιγράφεται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 7.

Το διοξείδιο του θείου είναι η πιο σημαντική ένωση του θείου στην Ατμόσφαιρα και οξειδώνεται τόσο στην αέρια όσο και στη σωματιδιακή φάση. Στην αέρια φάση έχουμε την αντίδραση του SO_2 με το OH που μπορεί να περιγραφεί ως:

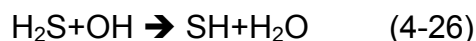


Το SO_3 που σχηματίζεται αντιδρά με τους υδρατμούς στην αέρια ή στην υγρή φάση μετά από απορρόφηση από σταγονίδια και δημιουργεί θειικό οξύ ως εξής:



Η συγκέντρωση του SO_2 στην Ατμόσφαιρα υποδηλώνει και τη ρύπανσή της και κυμαίνεται σε τιμές κοντά στο 1 ppb σε αστικές περιοχές. Τιμές κοντά σε 0.2 ppb συναντώνται σε απομακρυσμένες περιοχές.

Οι ενώσεις του θείου με χαμηλό σθένος αντιδρούν με τις ρίζες OH και με το NO_3 . Το H_2S αντιδρά έχουμε κυρίως με υδροξύλιο, όπου το προϊόν της αντίδρασης SH συμμετέχει σε μια σειρά αντιδράσεων που δίνουν τελικά διοξείδιο του θείου:



Η κύρια πηγή θείου από τους ωκεανούς προέρχεται από την οξείδωση του CH_3SCH_3 (DMS) με τις ρίζες OH και NO_3 . Ο χρόνος ζωής του DMS στην τροπόσφαιρα κυμαίνεται από μια έως μερικές ημέρες. Η οξείδωση του πραγματοποιείται κυρίως μέσω του NO_3 στις ψυχρές και σκοτεινές περιοχές και μέσω OH στα χαμηλά γεωγραφικά πλάτη.

4.3 Στοιχεία Υδατικής Χημείας στην Ατμόσφαιρα

Το νερό αποτελεί αναπόσπαστο στοιχείο της ζωής στον πλανήτη μας. Στην Ατμόσφαιρα βρίσκεται μόνο το 0.001% της συνολικής ποσότητας ύδατος. Η

δημιουργία των νεφών αποτελεί την πιο εμφανή μορφή της σημαντικής επίδρασης του νερού στις φυσικές διεργασίες στην Ατμόσφαιρα.

Η ισορροπία ενός χημικού στοιχείου μεταξύ της αέριας και υγρής φάσης μπορεί να περιγραφεί με τη βοήθεια του Νόμου του Henry. Έτσι εάν έχουμε την ισορροπία ενός χημικού στοιχείου A στην αέρια (g) και υγρή φάση (aq) ($A(g) \leftrightarrow A(aq)$) μπορούμε να γράψουμε:

$$[A(aq)] = H_A p_A \quad (4-27)$$

όπου p_A είναι η μερική πίεση του στοιχείου A στην αέρια φάση (atm), $[A(aq)]$ η συγκέντρωση του συστατικού στην υγρή φάση (mol L^{-1}), και H_A ο συντελεστής Henry ($\text{mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$). Αέρια με υψηλή διαλυτότητα έχουν μεγάλο συντελεστή Henry.

Ο νόμος του Henry έχει εφαρμογή σε αραιά διαλύματα. Σε διαλύματα που δεν είναι αραιά η συγκέντρωση του διαλύτη $[A(aq)]$ σε ισορροπία με την πίεση p_A δεν ακολουθεί το νόμο του Henry. Υπάρχει μεγάλη διαφορά στις τιμές των συντελεστών Henry ($\text{mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$) για τα διάφορα ατμοσφαιρικά αέρια. Έτσι και στους 298K έχουμε $H_{O_3} = 1.3 \times 10^{-3}$, $H_{SO_2} = 1.23$, $H_{HCl} = 727$, $H_{CH_3COOH} = 8.8 \times 10^3$ και $H_{NO_3} = 2.1 \times 10^5 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$.

Η θερμοκρασιακή μεταβολή ενός συντελεστή ισορροπίας, όπως είναι ο συντελεστής του νόμου του Henry, δίνεται από την εξίσωση van't Hoff ως:

$$\frac{d \ln H_A}{dT} = \frac{\Delta H_A}{RT^2} \quad (4-28)$$

όπου ΔH_A η ενθαλπία της αντίδρασης σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση. Η ΔH_A είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και σε μικρές μεταβολές της θερμοκρασίας είναι σχεδόν σταθερή, με αποτέλεσμα με ολοκλήρωση της παραπάνω εξίσωσης με τη θερμοκρασία βρίσκουμε, ότι:

$$H_A(T_2) = H_A(T_1) \times \exp \left[\frac{\Delta H_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \quad (4-29)$$

Ο συντελεστής Henry γενικά αυξάνεται, όταν η θερμοκρασία μειώνεται, γεγονός που δείχνει μεγαλύτερη διαλυτότητα του αερίου σε μικρότερες θερμοκρασίες. Για παράδειγμα ο συντελεστής Henry για το SO_2 αυξάνεται από 1.24 σε $3.28 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ όταν η θερμοκρασία μειωθεί από 298 σε 273K.

4.4 Χημεία της στρατόσφαιρας –Οζον

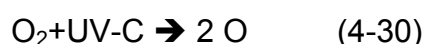
Το όζον είναι το πιο σημαντικό αέριο που υπάρχει στη στρατόσφαιρα και είναι υπεύθυνο για την αύξηση της θερμοκρασίας στο στρώμα αυτό, όπως έχουμε ήδη εξετάσει στο Κεφάλαιο 1. Εάν το στρώμα του όζοντος μεταφερθεί στην επιφάνεια της Γης σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, τότε η στήλη του όζοντος θα αποτελείται από ένα στρώμα πάχους 3 mm.

Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει μελέτη για τη μείωση του στρώματος του όζοντος στη στρατόσφαιρα σε ύψη μεταξύ 12 και 30 χιλιομέτρων. Η μείωση του όζοντος παρατηρείται το Σεπτέμβριο και τον Οκτώβριο, που είναι η αρχή της άνοιξης στην Ανταρκτική. Είναι ενδιαφέρον να μελετήσουμε τους μηχανισμούς που οδηγούν στη μείωση του όζοντος και στη δημιουργία της τρύπας του όζοντος στην Ανταρκτική και αυτό θα μας απασχολήσει στην ενότητα αυτή.

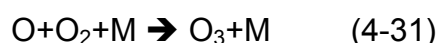
Γνωρίζουμε ότι η ηλιακή ακτινοβολία που φθάνει στα ανώτερα στρώματα της Ατμόσφαιρας περιέχει και το υπεριώδες τμήμα της, το οποίο χωρίζεται σε τρεις περιοχές που διακρίνονται ανάλογα με το μήκος κύματος της υπεριώδους ακτινοβολίας A, B και C (Σχήμα 4-2) ως εξής:

- UV-A όταν $\lambda=320-400$ nm,
- UV-B όταν $\lambda=290-320$ nm,
- UV-C όταν $\lambda<290$ nm.

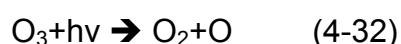
Το όζον δημιουργείται στη στρατόσφαιρα σε ύψος περίπου 30 Km, όπου η ηλιακή υπεριώδης ακτινοβολία με μήκος κύματος λ μικρότερο των 242 nm (UV-C) διασπά το μοριακό οξυγόνο σε δύο άτομα οξυγόνου:



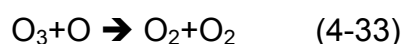
Στη συνέχεια το ατομικό οξυγόνο αντιδρά με το μοριακό οξυγόνο παρουσία ενός τρίτου σώματος (N_2 ή O_2) και έχουμε παραγωγή όζοντος ως εξής:



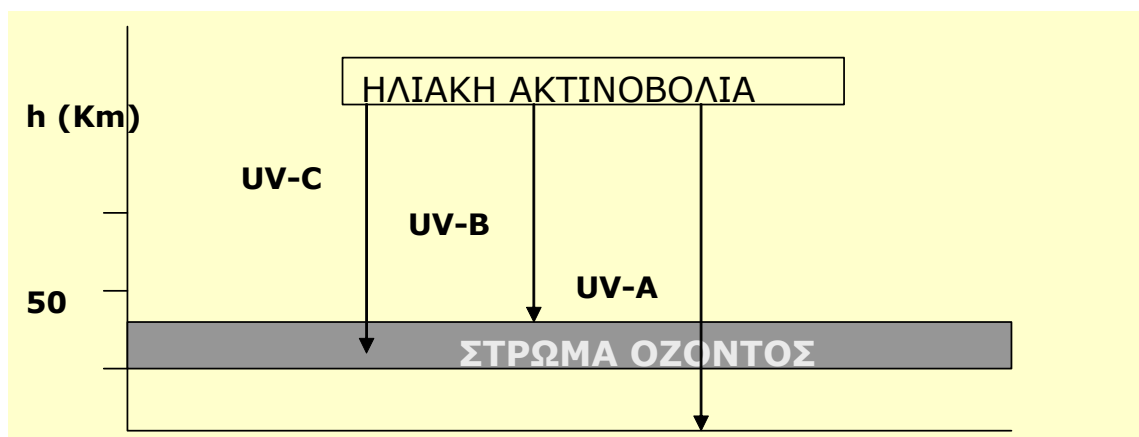
Στη συνέχεια το μόριο του O_3 διασπάται με την απορρόφηση της ακτινοβολίας UV-B και UV-C ως εξής:



Επίσης το O_3 μπορεί να αντιδράσει και με το ατομικό οξυγόνο σύμφωνα με την αντίδραση:

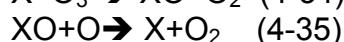


Η παραπάνω φωτοχημική θεωρία προτάθηκε από τον Chapman το 1930, αλλά δε μπορεί να εξηγήσει τις χαμηλές συγκεντρώσεις όζοντος που παρατηρούνται τα τελευταία χρόνια. Θα μελετήσουμε στη συνέχεια την καταστροφή του όζοντος και από άλλα χημικά στοιχεία. Είναι κατανοητό, ότι για να έχουμε χημικά στοιχεία που καταστρέφουν το όζον, πρέπει να βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις ή να είναι στοιχεία με χαμηλή συγκέντρωση που ξαναδημιουργούνται από καταλυτικούς κύκλους.



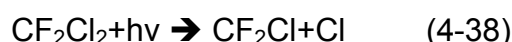
Σχήμα 4-2: Είσοδος της ηλιακής υπεριώδους ακτινοβολίας στην Ατμόσφαιρα της Γης και απόρροφηση της από τη στοιβάδα του όζοντος στη Στρατόσφαιρα.

Στην αρχή της δεκαετίας του 1970 έχουμε μια σημαντική επιστημονική ανακάλυψη από τους Crutzen (1970) και Johnston (1971), οι οποίοι έδειξαν την επίδραση των οξειδίων του αζώτου (NO_x) στην καταστροφή του όζοντος χωρίς να καταναλώνονται τα ίδια. Στη συνέχεια έχουμε την εργασία των Molina και Rowland (1974) που απέδειξαν τη συνεισφορά των χλωροφθορανθράκων στην καταστροφή του όζοντος. Επομένως πρέπει να προσθέσουμε στο μηχανισμό Chapman έναν επιπλέον καταλυτικό κύκλο για μια ελεύθερη καταλυτική ρίζα X (όπου X μπορεί να είναι H , OH , NO , Cl ή Br):



Όπως βλέπουμε έχουμε καταλυτικό κύκλο, διότι η ελεύθερη ρίζα X δεν καταναλώνεται από τις αντιδράσεις και αναδημιουργείται. Το καθαρό αποτέλεσμα είναι η καταστροφή ενός μορίου όζοντος και ενός ατόμου οξυγόνου και η δημιουργία δύο μορίων οξυγόνου. Το πόσο σημαντικός είναι ο κύκλος για τη συγκεκριμένη ρίζα X εξαρτάται από τη συγκέντρωση της και τις σταθερές της ταχύτητας αντίδρασης της στον κύκλο. Στις περισσότερες περιπτώσεις η αντίδραση (4-34) είναι πολύ γρήγορη, οπότε ο κύκλος καθορίζεται από την αντίδραση (4-35).

Συγκεκριμένα οι χλωροφθοράνθρακες (όπως π.χ. το CFCl_3 και το CF_2Cl_2) διασπώνται στη Στρατόσφαιρα από την υπεριώδη ακτινοβολία με ταυτόχρονη παραγωγή ατόμων χλωρίου:



Στη συνέχεια το ατομικό Cl ακολουθεί τον καταλυτικό κύκλο που περιγράψαμε πριν για την καταστροφή του όζοντος.

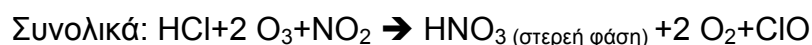
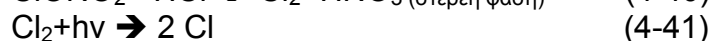
Ενώ έχουμε καταστροφή του όζοντος από τους CFCs έχει παρατηρηθεί από το 1985 η δραστική μείωση της στοιβάδας του όζοντος στην Ανταρκτική που

ονομάζεται “τρύπα του όζοντος”. Η μείωση αυτή είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτή που προβλεπόταν λόγω της διάσπασης των CFCs. Έχει αποδειχθεί, ότι η καταστροφή αυτή οφείλεται σε ετερογενείς αντιδράσεις που συμβαίνουν στην επιφάνεια των αιωρούμενων σωματιδίων. Όπως γνωρίζουμε πάνω από την Ανταρκτική έχουμε τη δημιουργία των πολικών στρατοσφαιρικών νεφών (Polar Stratospheric Clouds, (PSCs)) σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (- 80 °C). Τα πολικά αυτά νέφη αποτελούνται από παγοκρυστάλλους νερού με διαλυμένο νιτρικό οξύ. Η παρουσία των νεφών αυτών υποβοηθά σημαντικά την καταστροφή του όζοντος.

Η αρχή των αντιδράσεων αυτών γίνεται από τη φωτοδιάσπαση των CFC που έχουμε μελετήσει πριν με το σχηματισμό ενός μορίου ClONO₂:



Με την παρουσία όμως των PSCs έχουμε τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Οι παραπάνω αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα πάνω στην επιφάνεια των PSCs και είναι γρήγορες επιτρέποντας τη δημιουργία δραστικών στοιχείων (Cl) που καταστρέφουν το όζον. Το νιτρικό οξύ μειώνει τη συγκέντρωση του NO₂ και διαλύεται μέσα στην παγωμένη μάζα των σωματιδίων στα στρατοσφαιρικά νέφη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μένουν ελεύθερες δραστικές μορφές του χλωρίου, όπως το ClO ενώ εμποδίζεται ο σχηματισμός σταθερών μορίων, όπως είναι π.χ. το ClONO₂.

Το φαινόμενο της καταστροφής του όζοντος στη στρατόσφαιρα είναι πολύ επίκαιρο και ο αναγνώστης που ενδιαφέρεται μπορεί να εξετάσει την υπάρχουσα πλούσια βιβλιογραφία (π.χ. Finlayson Pitts and Pitts, 2000 και την υπάρχουσα βιβλιογραφία σε αυτή την αναφορά).

4.5 Θερμοδυναμική και Δυναμική Ατμοσφαιρικών Αιωρημάτων

4.5.1 Συσσωμάτωση

Συσσωμάτωση (coagulation) είναι η διαδικασία, κατά την οποία ατμοσφαιρικά αιωρήματα συγκρούονται μεταξύ τους λόγω της σχετικής κίνησης που έχουν το ένα με το άλλο και σχηματίζουν μεγαλύτερα σωματίδια. Το αποτέλεσμα των συγκρούσεων αυτών είναι η μείωση του αριθμού των σωματιδίων και η αύξηση του μεγέθους τους. Υπάρχουν διάφοροι λόγοι που οδηγούν στο φαινόμενο της συσσωμάτωσης. Όταν η σχετική κίνηση μεταξύ των σωματιδίων προέρχεται από την κίνηση Brown η διεργασία ονομάζεται θερμική συσσωμάτωση (thermal coagulation). Η σχετική κίνηση των σωματιδίων μπορεί να προέρχεται από εξωτερικές δυνάμεις όπως από τη

βαρύτητα, τα αεροδυναμικά φαινόμενα ή τις ηλεκτρικές δυνάμεις. Στην περίπτωση αυτή η διεργασία ονομάζεται κινηματική συσσωμάτωση.

Θα μελετήσουμε εδώ την πιο απλή μορφή συσσωμάτωσης που είναι η θερμική συσσωμάτωση για σφαιρικά σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από 0.1 μm . Στην ανάπτυξη που κάνουμε υποθέτουμε, ότι τα σωματίδια συσσωματώνονται μετά από κάθε σύγκρουση και ότι η αρχική μεταβολή του μεγέθους είναι μικρή. Σε κάθε σύγκρουση υπάρχει μείωση του αριθμού των σωματιδίων κατά ένα ανά μονάδα όγκου.

Ο αριθμός σωματιδίων στο χρόνο t ($N(t)$) δίνεται από τη σχέση:

$$N(t) = \frac{N_o}{1 + N_o K_o t} \quad (4-44)$$

όπου N_o ο αρχικός αριθμός σωματιδίων και K_o ο συντελεστής συσσωμάτωσης που δίνεται από τη σχέση $K_o = 4\pi d_p D$ (m^3/s) (d_p η διάμετρος των σωματιδίων και D ο συντελεστής διάχυσης).

Από την εξίσωση 4-44 ο ρυθμός συσσωμάτωσης είναι ανάλογος του N^2 που δηλώνει υψηλούς ρυθμούς για υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων ενώ για μικρότερες συγκεντρώσεις έχουμε μικρότερο ρυθμό. Η συσσωμάτωση σωματιδίων περιορίζεται σε σωματίδια μεγαλύτερα από 0.1 μm μια και η εξίσωση 4-44 δεν περιγράφει επακριβώς τη μεταβολή της συγκέντρωσης σε απόσταση ενός μέσου ελεύθερου μήκους από την επιφάνεια του σωματιδίου. Η απόκλιση μεγαλώνει όσο η διάμετρος μικραίνει και γίνεται σημαντική για διαμέτρους μικρότερες των 0.4 μm . Διόρθωση του συντελεστή συσσωμάτωσης προτάθηκε από τον Fuchs με την παρακάτω σχέση:

$$K = K_o \beta \quad (4-45)$$

Σε κανονικές συνθήκες τιμές για τις συναρτήσεις β , K_o και K δίνονται στον Πίνακα 4-2.

Πίνακας 4-2: Συντελεστές συσσωμάτωσης σε κανονικές συνθήκες (Πηγή: Hinds, 1999).

Διάμετρος (μm)	Συντελεστής διόρθωσης β	K_o (m^3/s)	K (m^3/s)
0.004	0.037	$168 \cdot 10^{-16}$	$6.2 \cdot 10^{-16}$
0.01	0.14	$68 \cdot 10^{-16}$	$9.5 \cdot 10^{-16}$
0.04	0.58	$19 \cdot 10^{-16}$	$10.7 \cdot 10^{-16}$
0.1	0.82	$8.7 \cdot 10^{-16}$	$7.2 \cdot 10^{-16}$
0.4	0.95	$4.2 \cdot 10^{-16}$	$4.0 \cdot 10^{-16}$
1.0	0.97	$3.4 \cdot 10^{-16}$	$3.4 \cdot 10^{-16}$
4	0.99	$3.1 \cdot 10^{-16}$	$3.1 \cdot 10^{-16}$
10	0.99	$3.0 \cdot 10^{-16}$	$3.0 \cdot 10^{-16}$

4.5.2 Συμπύκνωση - Εξάτμιση

Όταν τα σταγονίδια στην Ατμόσφαιρα έχουν δημιουργηθεί τότε θα συνεχίζουν να αυξάνονται σε μέγεθος με συμπύκνωση υδρατμών. Ο ρυθμός αύξησης του μεγέθους των σταγονιδίων εξαρτάται από τη σχετική υγρασία, το μέγεθος του σωματιδίου και το σχετικό μέγεθος των σωματιδίων ως προς το μέσο ελεύθερο μήκος¹. Στην πρώτη φάση της αύξησης του μεγέθους του σωματιδίου η διάμετρος του μεγέθους του είναι μικρότερη από το μέσο ελεύθερο μήκος.

Σε αυτή την κατάσταση ο ρυθμός αύξησης εξαρτάται από το ρυθμό των τυχαίων μοριακών συγκρούσεων μεταξύ των σωματιδίων και των μορίων των υδρατμών. Ο ρυθμός αύξησης της διαμέτρου του σωματιδίου στην περίπτωση αυτή δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{d(d_p)}{dt} = \frac{2 M a_c (p_\infty - p_d)}{\rho_p N_a \sqrt{2\pi m k T}} \quad \text{για } d_p < \lambda \quad (4-46)$$

όπου p_∞ είναι η μερική πίεση των υδρατμών στο αέριο που περιβάλλει το σταγονίδιο αλλά αρκετά μακριά από την επιφάνεια του και p_d είναι η μερική πίεση των υδρατμών στην επιφάνεια της σταγόνας, a_c είναι ο συντελεστής συμπύκνωσης που δηλώνει το ποσοστό των μορίων που προσκολλώνται στην επιφάνεια των σταγονιδίων μετά την πρόσκρουση, M είναι το μοριακό βάρος του υγρού, ρ_p είναι η πυκνότητα του υγρού και N_a είναι ο αριθμός Avogadro.

Στην περίπτωση που τα σωματίδια είναι αρκετά μεγαλύτερα από το μέσο ελεύθερο μήκος, ο ρυθμός αύξησης της ακτίνας της σταγόνας δίνεται από το ρυθμό διάχυσης των μορίων στην επιφάνεια της σταγόνας. Ο ρυθμός, με τον οποίο μόρια συγκρούονται με τη σταγόνα, μπορεί να υπολογιστεί βάσει της θεωρίας της συσσωμάτωσης αλλά με διαφορετικό συντελεστή μια και τα μόρια έχουν πολύ μικρότερη διάμετρο από τη σταγόνα και η σταγόνα έχει πολύ μικρότερο συντελεστή διάχυσης από τα μόρια.

Στην περίπτωση αυτή ο ρυθμός αύξησης του μεγέθους ενός σταγονιδίου γράφεται ως:

$$\frac{d(d_p)}{dt} = \frac{4 M D_v}{R \rho_p d_p} \left(\frac{p_\infty}{T_\infty} - \frac{p_d}{T_d} \right) \phi \quad \text{για } d_p > \lambda \quad (4-47)$$

όπου R είναι η σταθερά των αερίων και ϕ είναι ο συντελεστής διόρθωσης του Fuchs. Η σχέση αυτή έχει στηριχθεί στη θεωρία της διάχυσης των μορίων στην επιφάνεια της σταγόνας. Η εξίσωση διάχυσης καθώς και η έννοια της μεταβολής δεν ισχύουν σε απόσταση μικρότερη του ενός ελεύθερου μήκους

¹ Ορίζουμε ως μέσο ελεύθερο μήκος λ του αερίου τη μέση απόσταση που μετακινείται ένα μόριο μεταξύ δύο διαδοχικών συγκρούσεων

από την επιφάνεια της σταγόνας. Ο συντελεστής διόρθωσης του Fuchs ονομάζεται και συντελεστής διόρθωσης του Knudsen και δίνεται ως:

$$\varphi = \frac{2\lambda + d_p}{d_p + 5.33(\lambda^2 / d_p) + 3.42\lambda} \quad (4-48)$$

Στην περίπτωση που η αύξηση του μεγέθους της σταγόνας γίνεται αργά (όταν η σχετική υγρασία είναι μεταξύ 1 και 1.05), τότε η θερμοκρασία της σταγόνας είναι ίδια με τη θερμοκρασία του αέρα και η πίεση στην επιφάνεια της σταγόνας μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση που δίνει την πίεση ισορροπίας. Σε περιπτώσεις που έχουμε αρκετά γρήγορη αύξηση του μεγέθους της σταγόνας, τότε έχουμε και αύξηση της θερμοκρασίας της σταγόνας λόγω απελευθέρωσης της λανθάνουσας θερμότητας (latent heat) από τη διαδικασία της συμπύκνωσης.

Στην Ατμόσφαιρα υπάρχουν κατά κύριο λόγο σωματίδια που είναι διαλυτά και στη συνέχεια του κεφαλαίου αυτού θα εξετάσουμε την επίδραση ενός διαλυτού σωματιδίου στην αύξηση του μεγέθους μιας σταγόνας νερού. Θα εξετάσουμε συγκεκριμένα το σωματίδιο του χλωριούχου νατρίου ως παράδειγμα λόγω της παρουσίας του σε μεγάλες ποσότητες από εκπομπές από τη θάλασσα. Εισαγωγή αλατιού σε νερό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του σημείου βρασμού του νερού ελαττώνοντας την πίεση ισορροπίας πάνω από την επιφάνεια του νερού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους.

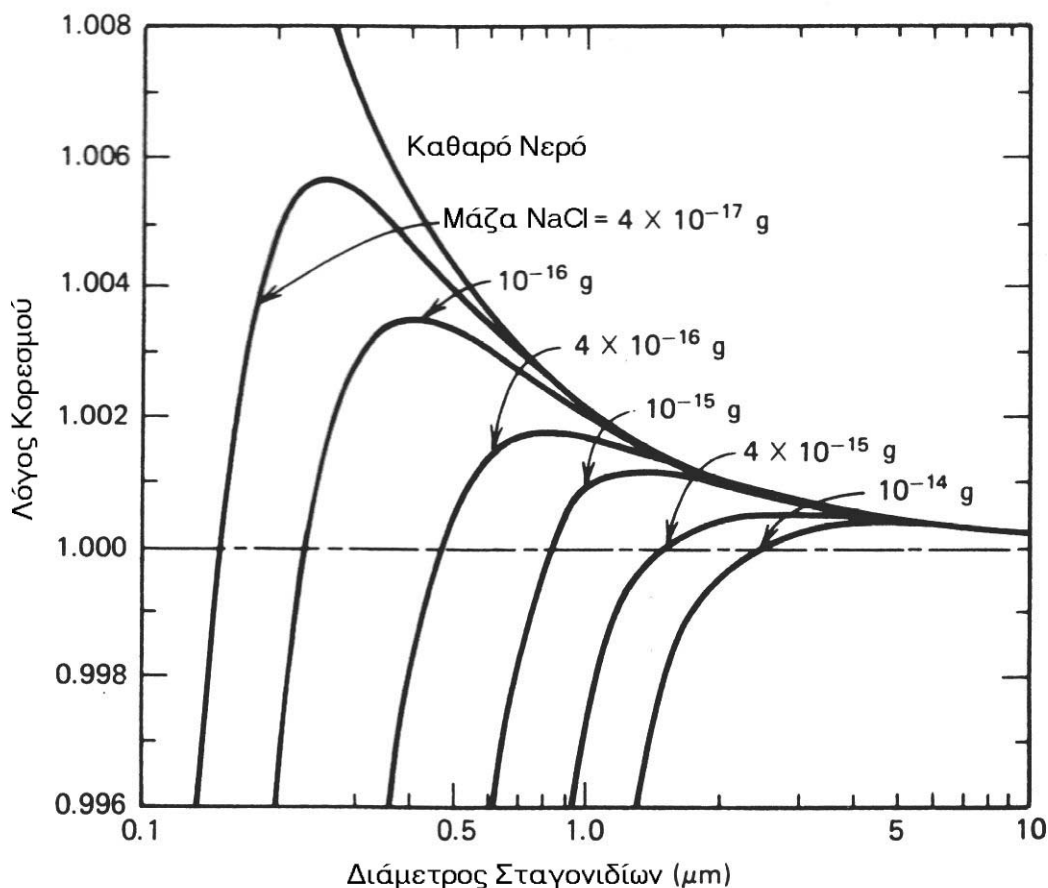
Το αλάτι όταν διαλύεται στο νερό ως γνωστόν αυξάνει το σημείο βρασμού του διαλύματος και ταπεινώνει το σημείο πήξης του, λόγω ελάττωσης της τάσης των ατμών. Η έλξη επίσης του διαλυμένου άλατος με τα μόρια του νερού επιτρέπει το σχηματισμό σταθερών σταγόνων σε κορεσμένο ή ακόρεστο περιβάλλον.

Για μια σταγόνα που φέρει εν διαλύσει συστατικά όπως NaCl έχουμε δύο ανταγωνιστικά φαινόμενα που ελέγχουν τη σχέση μεταξύ του λόγου Kelvin και του μεγέθους του σωματιδίου. Πρώτον, η συγκέντρωση του άλατος σε μια σταγόνα θα αυξηθεί με τη μείωση του μεγέθους της σταγόνας όπως είναι προφανές. Δεύτερον, ανταγωνιστικό αυτού του φαινομένου είναι το γνωστό φαινόμενο Kelvin, το οποίο προκαλεί μια αύξηση της τάσης των ατμών στην επιφάνεια της σταγόνας όσο το μέγεθος του σωματιδίου μειώνεται. Η σχέση μεταξύ του λόγου Kelvin και του μεγέθους της σταγόνας που περιέχει τα εν διαλύσει συστατικά είναι η εξής:

$$K_R = \frac{p_d}{p_s} = \left(1 + \frac{6imM_w}{M_s \rho \pi d_p^3} \right) \exp \left(\frac{4\gamma M_w}{\rho RT d_p} \right) \quad (4-55)$$

όπου m η μάζα του διαλυμένου συστατικού μοριακού βάρους M_s , M_w το μοριακό βάρος του διαλύτη (συνήθως του νερού), ρ η πυκνότητα του διαλύτη και i ο αριθμός των ιόντων του μορίου του άλατος εν διαλύσει.

Στο Σχήμα 4-3 φαίνεται, ότι η παρουσία του διαλυμένου άλατος μεταβάλλει δραματικά το σχήμα της καμπύλης που διαχωρίζει την εξάτμιση από τη συμπύκνωση.



Σχήμα 4-3: Λόγος κορεσμού συναρτήσει του μεγέθους της σταγόνας καθαρού νερού και σταγόνων που περιέχουν χλωριούχο νάτριο σε θερμοκρασία 293 K (20°C). Για κάθε καμπύλη η περιοχή πάνω από αυτήν είναι η περιοχή συμπύκνωσης, ενώ η περιοχή κάτω από την καμπύλη είναι η περιοχή εξάτμισης (Πηγή: Hinds, 1999).

4.5.3 Πυρηνοποίηση

Η πυρηνοποίηση είναι μια από τις βασικότερες διεργασίες που συμβαίνουν στην Ατμόσφαιρα και παίζει πρωταρχικό ρόλο σε φαινόμενα όπως η συμπύκνωση, η δημιουργία νέων σωματιδίων και νεφών στην Ατμόσφαιρα, η κρυστάλλωση και ο βρασμός. Η πυρηνοποίηση ορίζεται ως μεταβολή φάσεως από μια φάση σε μια άλλη (π.χ. από την αέρια φάση στην υγρή φάση). Η μεταβολή από την αέρια φάση στην υγρή φάση δεν γίνεται άμεσα αλλά μέσω της δημιουργίας μικρών συσσωματώσεων μορίων σε μορφή πυρήνων (clusters). Η ιδεατή αυτή κατάσταση της δημιουργίας μικρών σωματιδίων κατευθείαν από την αέρια φάση στην υγρή φάση δεν συμβαίνει εύκολα στην Ατμόσφαιρα λόγω του ότι προϋπάρχουν συγκεντρώσεις σωματιδίων με αποτέλεσμα να υπάρχει πυρηνοποίηση πάνω στην επιφάνεια αυτών των σωματιδίων. Η πυρηνοποίηση που γίνεται χωρίς την ύπαρξη σωματιδίων που προϋπάρχουν ονομάζεται ομογενής πυρηνοποίηση (homogeneous

nucleation), ενώ όταν προϋπάρχουν σωματίδια ονομάζεται ετερογενής πυρηνοποίηση (heterogeneous nucleation). Όταν στην πυρηνοποίηση λαμβάνει μέρος μόνο μια χημική ένωση, η διεργασία ονομάζεται ομομοριακή (homomolecular), ενώ όταν συμμετέχουν περισσότερες της μιας χημικές ενώσεις ονομάζεται ετερομοριακή (heteromolecular).

Στην Ατμόσφαιρα όπως έχουμε αναφέρει, ότι η ομογενής πυρηνοποίηση δεν συμβαίνει εύκολα και όταν συμβαίνει συμπεριλαμβάνει δύο ή και περισσότερα χημικά συστατικά. Ένα διφασικό σύστημα που παρουσιάζει ενδιαφέρον στην Ατμόσφαιρα είναι το σύστημα θειικό οξύ – νερό, το οποίο θα μελετήσουμε με λεπτομέρεια στο συγκεκριμένο κεφάλαιο. Ομογενής πυρηνοποίηση ενός μόνο αερίου, όπως του νερού, δεν είναι εφικτή στην Ατμόσφαιρα. Σε σχετική υγρασία 200% που είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτές που συμβαίνουν στην Ατμόσφαιρα και σε θερμοκρασία 20°C ο ρυθμός πυρηνοποίησης σταγονιδίων νερού στην Ατμόσφαιρα είναι 10-54 σταγονίδια $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$. Αυτό με άλλα λόγια σημαίνει, ότι πρέπει να περιμένουμε 1046 χρόνια για να δημιουργηθεί ένα σταγονίδιο νερού.

Ομογενής πυρηνοποίηση λαμβάνει χώρα μέσα σε ένα υπερκορεσμένο αέριο. Ο βαθμός συμπύκνωσης μιας χημικής ένωσης A που είναι διαλυμένη μέσα στον αέρα σε θερμοκρασία T ονομάζεται λόγος συμπύκνωσης και ορίζεται ως:

$$S = \frac{p_A}{p_A^s(T)} \quad (4-50)$$

όπου p_A είναι η μερική πίεση του αερίου A και $p_A^s(T)$ είναι η πίεση κορεσμού του A σε ισορροπία με την υγρή φάση σε θερμοκρασία T.

Η μελέτη της πυρηνοποίησης στο κεφάλαιο αυτό επικεντρώνεται στην ετερογενή πυρηνοποίηση πάνω σε στερεές και μη επιφάνειες. Αυτό διότι στην Ατμόσφαιρα υπάρχουν πάντοτε αιωρούμενα σωματίδια που μπορούν να δράσουν ως πυρήνες για την δημιουργία σωματιδίων.

Στις περισσότερες περιπτώσεις αιωρούμενα σωματίδια ή στερεές επιφάνειες αποτελούν το μέσο, όπου λαμβάνει χώρα μεταβολή φάσεως από την αέρια στην υγρή φάση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Υποθέστε το σχηματισμό ενός πυρήνα στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού. Το ελάχιστο έργο που απαιτείται για αυτή τη διεργασία δίνεται από τη σχέση:

$$W_{\min} = \sigma_{gl} F_{gl} + (\sigma_{gs} - \sigma_{ls}) F_{gs} + (P - P') V' + [\mu'(T, P') - \mu(T, P)] n \quad (4-51)$$

όπου οι δείκτες g, s, l εκφράζουν την ανάλογη διεπιφάνεια (g αναφέρεται στην αέρια, s στη στερεή και l στην υγρή φάση) και n τον αριθμό των μορίων του πυρήνα. Επίσης σ είναι η επιφανειακή τάση, F_{ij} είναι η επιφάνεια μεταξύ των συστατικών i και j, P είναι η πίεση του αέρα και P' είναι η πίεση μέσα στο συσσωμάτωμα, V είναι ο όγκος του συσσωματώματος και μ, μ' είναι τα χημικά δυναμικά στη φάση του συσσωματώματος και την αέρια φάση αντίστοιχα.

Στην τριπλή διεπιφάνεια υγρού, στερεού και αερίου (Σχήμα 4-4) έχουμε ισορροπία και ικανοποιείται η σχέση:

$$\sigma_{gl} \cos(\pi-\theta) + \sigma_{gs} = \sigma_{ls} \quad (4-52)$$

όπου σύμφωνα με τη γεωμετρία του σχήματος 4-4 έχουμε την παρακάτω έκφραση για το ελάχιστο έργο του σχηματισμού της επιφάνειας ως εξής:

$$\sigma_{gl} F_{gl} + (\sigma_{gs} - \sigma_{ls}) F_{gs} = \pi R^2 \sigma [2(1+\cos\theta) + \sin^2\theta \cos\theta] \quad (4-53)$$

όπου η επιφανειακή τάση σ με τον ανάλογο δείκτη αναφέρεται στην διεπιφάνεια υγρού – αερίου - στερεού. Το ελάχιστο έργο που απαιτείται για το σχηματισμό ενός κρίσιμου πυρήνα δίνεται από τη σχέση:

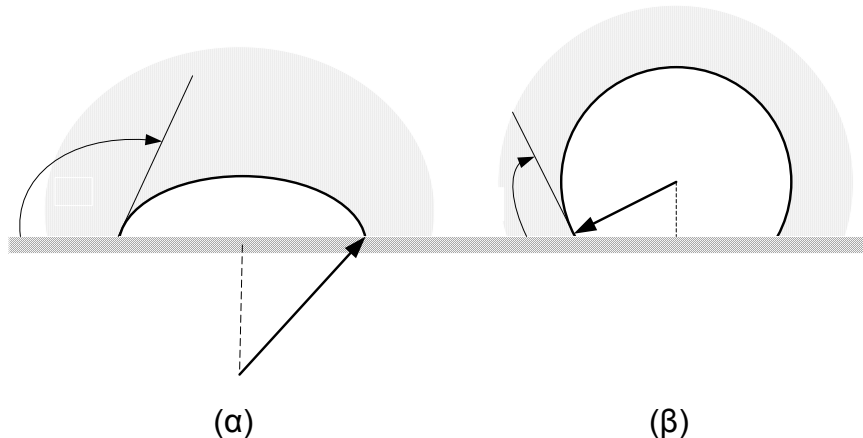
$$W_{\min} = \frac{16\pi\sigma^3}{3(P'-P)} \cdot \frac{(1+\cos\theta)^2(2-\cos\theta)}{4} \quad (4-54)$$

Η έκφραση για το ρυθμό της ετερογενούς πυρηνοποίησης J , όπως προκύπτει από τη βιβλιογραφία είναι η εξής:

$$J = N_{\text{tot}}^{2/3} \alpha \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi m B (2 - \cos\theta)}} \exp\left[\frac{16\pi\sigma^3}{3kT(P^e - P)^2} \cdot \psi(\theta)\right] \quad (4-55)$$

όπου N_{tot} είναι ο ολικός αριθμός της πυκνότητας μονομορίων στη μετασταθή φάση, α η διαθέσιμη επιφάνεια για την ετερογενή πυρηνοποίηση ανά μονάδα όγκου της υγρής φάσης, $B \approx 1 - \frac{1}{3}(1 - \frac{P}{P^e})$ όπου P^e η τάση ατμών ισορροπίας

και $\psi(\theta)$ ο γεωμετρικό παράγοντας $\frac{(1+\cos\theta)^2(2-\cos\theta)}{4}$ στην εξίσωση 4-55.



Σχήμα 4-4: Σχηματισμός μιας σταγόνας υγρού σε στερεή επιφάνεια υπό συνθήκες (α) μικρής και (β) μεγάλης διάβρεξης (wetting). Η διάβρεξη αναφέρεται στην επαφή στερεού-υγρού.

4.5.4 Επαναιώρηση

Η επαναιώρηση σωματιδίων λόγω της επίδρασης της τυρβώδους ροής από τον αέρα είναι μια σημαντική διεργασία που λαμβάνει χώρα μεταξύ της Ατμόσφαιρας και των διαφόρων επιφανειών. Η επαναιώρηση έχει μεγάλη

συνεισφορά στη διάβρωση των εδαφών κυρίως γύρω από τις όχθες ποταμών.

Τα μοντέλα που χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση της επαναιώρησης βασίζονται είτε σε ισορροπία δυνάμεων ή σε ισορροπία ενέργειας (Lazaridis et al., 1998). Στα μοντέλα ισορροπίας δυνάμεων έχουμε επαναιώρηση, όταν οι αεροδυναμικές ανυψωτικές δυνάμεις (aerodynamic lift forces) γίνονται μεγαλύτερες από τις δυνάμεις συνοχής (adhesion forces). Τα μοντέλα αυτά επεκτάθηκαν ώστε να περιλαμβάνουν τη στοχαστική φύση της τύρβης αναγνωρίζοντας, ότι οι ανυψωτικές δυνάμεις λόγω τύρβης δεν είναι σταθερές ως προς το χρόνο. Οι δυνάμεις αυτές υποτίθεται ότι είναι ασυνεχείς. Η στοχαστική φύση της επαναιώρησης γίνεται φανερή από πειράματα που δείχνουν, ότι η επαναιώρηση δεν γίνεται αμέσως αλλά εξαρτάται από το χρόνο. Ενώ γίνεται προσπάθεια για τη μοντελοποίηση του φαινομένου της επαναιώρησης σε πειράματα στο εργαστήριο, αυτό είναι πολύ δύσκολο να πραγματοποιηθεί στο περιβάλλον λόγω της πολυπλοκότητας του πεδίου τύρβης και των φυσικο-χημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στην τριπλή διεπιφάνεια (αέρα, στερεού και υγρού) που εμφανίζεται σε επιφάνειες του εδάφους.

Τα μοντέλα επαναιώρησης δίνουν τον συντελεστή επαναιώρησης (K) καθώς και το ρυθμό επαναιώρησης (Λ). Ο συντελεστής K ($1/m$) έχει οριστεί ως η αέρια συγκέντρωση στο ύψος αναπνοής διαιρούμενη προς την καθιζάμενη συγκέντρωση. Η ποσότητα αυτή είναι δύσκολο να μετρηθεί σε πολλές περιπτώσεις μια και η επιφάνεια του εδάφους δεν είναι ομογενής και επίσης μπορεί να έχουμε συνεισφορά ρύπων από διάφορες διευθύνσεις, πράγμα που περιπλέκει την ανάλυση μας. Ο ρυθμός επαναιώρησης συντελεστής Λ ($1/s$) ορίζεται ως ο λόγος της ροής από την επιφάνεια διαιρούμενος προς την αρχική επιφανειακή συγκέντρωση.

Πολλά μοντέλα υπάρχουν και για τους δύο συντελεστές αλλά τα μοντέλα αυτά παρουσιάζουν μια μεταβλητότητα και αβεβαιότητα, όταν εφαρμόζονται σε δεδομένα που ελήφθησαν μετά από μετρήσεις σε μεγάλο εύρος χρόνου.

Ουσιαστικά τα μοντέλα που χρησιμοποιούνται σε ατμοσφαιρικές εφαρμογές είναι εμπειρικά και βασίζονται σε υπάρχοντα πειραματικά δεδομένα με αποτέλεσμα να έχουμε σοβαρές διαφοροποιήσεις ανάλογα με τα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιούνται (Loosmore, 2003). Στη συνέχεια θα παρουσιάσουμε ως εφαρμογή τέσσερα ευρέως χρησιμοποιούμενα μοντέλα για το συντελεστή K :

$$1. K = 10^{-6} \{t < 1 \text{ ημερα}\}, K = 10^{-6} / t \{1 < t < 1000 \text{ ημερες}\}$$

$$2. K = 10^{-6} / t \{t < 1000 \text{ ημερες}\}$$

$$3. K = 10^{-4} \exp(-0.15\sqrt{t}) + 10^{-9}$$

$$4. K = [10^{-5} \exp(-0.07t) + 6 \times 10^{-9} \exp(-0.003t) + 10^{-9}] \times 10^{\pm 1}$$

Στις παραπάνω σχέσεις το t έχει μονάδες σε ημέρες και το K είναι σε μονάδες $1/m$. Το πρώτο μοντέλο προέρχεται από το NCRP (NCRP, 1999) και έχει χρησιμοποιηθεί για γρήγορη αντίδραση σε επείγουσες καταστάσεις. Το δεύτερο μοντέλο αποτελεί μια προσαρμογή του πρώτου μοντέλου και περιλαμβάνει την χρονική απόκριση και την πρώτη ημέρα. Το τρίτο και το τέταρτο μοντέλο περιμένουμε να δίνει καλύτερη προσέγγιση για εκπομπές από παλιές πηγές. Τα τελευταία δύο μοντέλα βασίζονται σε μια σειρά πρόσφατων πειραμάτων. Το τελευταίο μοντέλο βασίζεται σε ένα μεγάλο όγκο δεδομένων από παλιές πηγές επαναιώρησης και δίνει την καλύτερη προσέγγιση για σενάρια που βασίζονται σε χρόνιες εκπομπές. Η εφαρμογή του μοντέλου αυτού όμως για επαναιώρηση μικρού χρονικού εύρους δεν είναι γνωστή. Επίσης το τελευταίο μοντέλο περιλαμβάνει το συντελεστή αβεβαιότητας 10. Για τον ενδιαφέροντο αναγνώστη διαπραγματευόμαστε μια πιο διεξοδική μελέτη του φαινομένου της επαναιώρησης της σκόνης από το έδαφος στο Κεφάλαιο 7.

Παράδειγμα: Σχηματισμός Οργανικών Αιωρούμενων Σωματιδίων από Βιογενείς Υδρογονάνθρακες

Στο παράδειγμα αυτό θα μελετήσουμε την οζονόλυση του α και β πινενίου (Πίνακας 7-2). Η μελέτη βασίζεται στην πειραματική εργασία των Stanier and Pandis (2002), του Breinbjerg (2003), και του Winterhalter και των συνεργατών του (2003).

Σκοπός μας είναι να βρούμε την απόδοση (yield) σε αιωρούμενα σωματίδια από τα τερπένια. Η απόδοση Y μπορεί να ορισθεί ως εξής:

$$Y = \text{Παραγωγή SOA} / \text{Κατανάλωση HC} \quad (4-56)$$

όπου SOA αναφέρεται στην παραγωγή δευτερογενών οργανικών αιωρούμενων σωματιδίων (secondary organic aerosols) και το HC σε υδρογονάνθρακες που καταναλώθηκαν για την παραγωγή των σωματιδίων αυτών.

Τα πιο σημαντικά οξειδωτικά μέσα για την παραγωγή των SOA στην Ατμόσφαιρα είναι τα $\text{OH}^\cdot$, O_3 , O και NO_3 που αντιδρούν με μονοτερπένια. Τα μονοτερπένια ανήκουν στην κατηγορία OLE3 του Πίνακα 4-5. Στη βιβλιογραφία πολλές φορές χρησιμοποιούνται σταθερές τιμές στους συντελεστές απόδοσης και για τις τέσσερις αντιδράσεις των μονοτερπενίων με OH , O_3 , O και NO_3 όπως:

$$Y = 762 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ ppm}^{-1} = 0.137 \quad (4-57)$$

Όπως βλέπουμε, σταθερές τιμές των αποδόσεων Y δηλώνουν μη εξάρτηση από τη θερμοκρασία αλλά και ούτε από τη συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων. Πρόσφατες έρευνες έχουν δείξει, ότι η απόδοση Y για οργανικά αιωρούμενα σωματίδια εξαρτάται από την ποσότητα της οργανικής ύλης που προϋπάρχει στην Ατμόσφαιρα (M_0) και έχει τη μορφή (Odum et al., 1996; Hoffmann et al., 1997; Griffin et al., 1999; Barthelmie and Pryor, 1999)

$$Y = M_0 \sum_i \frac{\alpha_i K_i}{1 + K_i M_0} \quad (4-58)$$

όπου α_i είναι οι ξεχωριστές αποδόσεις για το οξειδωτικό προϊόν i , και K_i είναι η αναλογούμενη σταθερά ισορροπίας απορρόφησης.

Ο Griffin και οι συνεργάτες του (1999) έχουν χρησιμοποιήσει ένα μοντέλο δύο προϊόντων για το σχηματισμό αιωρούμενων σωματιδίων από τα προϊόντα οξείδωσης του μονοτερπενίου.

Το μοντέλο Griffin α - K χρησιμοποιείται στις υψηλής θερμοκρασίας συνθήκες των πειραμάτων θαλάμου αερίου. Για τις χαμηλότερες θερμοκρασίες προτείνεται ένα άλλο θερμοκρασιακά ρυθμισμένο μοντέλο Griffin (Sheehan, 2001). Υποτίθεται ότι οι μεταβολές θερμοκρασίας στις τιμές K σχετίζονται με τις αλλαγές στην πίεση ατμού, ενώ οι αλλαγές με τη θερμοκρασία στα α_i μπορούν να αγνοηθούν. Οι τιμές K εκφράζονται ως εξής:

$$K_i(T) = K_i \times (T/T_{ref})^{\alpha} \times \exp(H/R \times (1/T - 1/T_{ref})) \quad (4-59)$$

όπου $T_{ref} = 35^{\circ}\text{C}$, R η σταθερά ιδανικού αερίου ($0.0019872 \text{ kcal/mol K}$) και H η ενθαλπία εξάτμισης των προϊόντων ($10\text{-}30 \text{ kcal/mol}$ στα περισσότερα πειράματα (Stanier, 2002 Sheehan και Bowman, 2001)).

Στον Πίνακα 4-3 συνοψίζονται οι συντελεστές α και K από τα πειράματα με α -πινένιο, β -πινένιο και λιμονένιο που πραγματοποίησαν ο Griffin και οι συνεργάτες του (Griffin et al, 1999). Δε βρέθηκε κανένα στοιχείο για την αντίδραση $\text{OLE3} + \text{OH}$. Κατά συνέπεια έχουμε υιοθετήσει συντελεστές που προέρχονται από τα πειράματα φωτοοξείδωσης.

Πίνακας 4-3: α και K που παρουσιάζονται από τον Griffin και τους συνεργάτες του (1999).

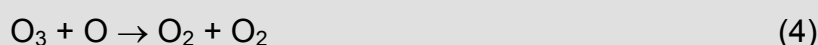
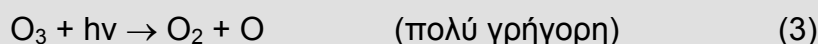
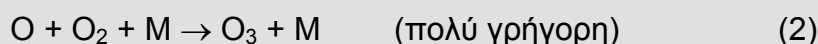
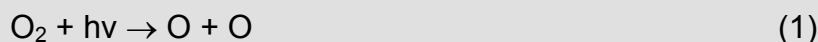
Αντιδράσεις		α_1	α_2	K_1	K_2
$\text{OLE3} + \text{OH}$	α - πινένιο ^a	0,038	0,362	0,171	0.0040
	β - πινένιο	0,130	0,406	0,044	0.0049
	λιμονένιο ^a	0,239	0,363	0,055	0.0053
$\text{OLE3} + \text{O}_3$	α - πινένιο	0,125	0,102	0,088	0.0788
	β - πινένιο	0,026	0,485	0,195	0.0030
	λιμονένιο	0,250	0,200	0,100	0.0200
$\text{OLE3} + \text{NO}_3$	α - πινένιο ^b	1.000		0.0115	
	β - πινένιο	1.000		0.0163	
	λιμονένιο ^b	1.000		0.0115	

^a συντελεστές για τη φωτοοξείδωση των μονοτερπενίων

^b η παραγωγή αερολύματος για τη ριζική οξείδωση των νιτρικών αλάτων του α -πινενίου και λιμονενίου θεωρείται παρόμοια με τη μέση παραγωγή αερολύματος για τη ριζική οξείδωση των νιτρικών αλάτων των μονοτερπενίων

Ασκήσεις 4^{ου} Κεφαλαίου**Άσκηση 1**

Παρουσιάζουμε το μηχανισμό Chapman (1930) για την καταστροφή του όζοντος στην Στρατόσφαιρα σε μήκη κύματος στην υπεριώδη ακτινοβολία ($\lambda < 242\text{nm}$) που περιγράφεται από τις αντιδράσεις:

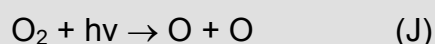


Δείξτε, ότι για τοπικά σταθερές συγκεντρώσεις ατόμων οξυγόνου στο μηχανισμό Chapman έχουμε συγκέντρωση ατομικού οξυγόνου ίση με:

$$[\text{O}] = \frac{J_{\text{O}_3} [\text{O}_3]}{K_2 [\text{O}_3] [\text{M}]}$$
 όπου J_{O_3} είναι ο συντελεστής φωτόλυσης του όζοντος και ότι οι ρυθμοί παραγωγής και καταστροφής του όζοντος είναι $3R_1$ και $2R_4$ αντίστοιχα.

Άσκηση 2

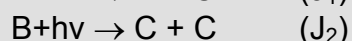
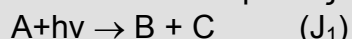
Υπολογίστε την αναλυτική λύση για την καταστροφή του μοριακού οξυγόνου μέσω της αντίδρασης:



Εάν το οξυγόνο καταστρέφεται από την παραπάνω αντίδραση αλλά δεν δημιουργείται ξανά, πόσος χρόνος θα χρειαστεί για να μειωθεί η συγκέντρωση του στο 10% της αρχικής τιμής;

Άσκηση 3

Δίνονται οι αντιδράσεις:



Όπου J_1 και J_2 είναι οι συντελεστές φωτόλυσης.

(α) Γράψτε το ρυθμό αντίδρασης για τις ενώσεις A, B, C.

(β) Βρείτε τη χρονικά μεταβαλλόμενη λύση για κάθε χημική ένωση με αρχικές τιμές $[\text{A}]_{t=0}$, $[\text{B}]_{t=0}$ και $[\text{C}]_{t=0}$. Υποθέστε ότι J_1 και J_2 είναι σταθερά στο χρόνο. (γ) Όταν ο χρόνος πλησιάζει το άπειρο ($t \rightarrow \infty$), τί γίνεται με τη συγκέντρωση της ένωσης C $[\text{C}]$; Ποιό είναι το $[\text{C}]_{t \rightarrow \infty}$ όταν $J_1 = 0$;

Άσκηση 4

Αν η αριθμητική συγκέντρωση του όζοντος είναι $N=1,5 \times 10^{12}$ μόρια/cm³, η θερμοκρασία είναι $T=285\text{K}$ και η πίεση στην Ατμόσφαιρα $p_d=980\text{mb}$, να βρεθεί η αναλογία όγκου, η αναλογία μάζας ξηρού αέρα και η μερική πίεση του όζοντος.

Άσκηση 5

Υπολογίστε τη μεταβολή στην αριθμητική συγκέντρωση και το μέγεθος των σωματιδίων που συμβαίνει για χρονική περίοδο 10 λεπτών για σωματίδια με διάμετρο 0.8 μm με αρχική αριθμητική συγκέντρωση 10⁸/cm³. Υποθέστε ότι λαμβάνει χώρα μια απλή συσσωμάτωση σωματιδίων ενός συγκεκριμένου μεγέθους κάτω από κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Πίνακας 4-4: Κατάλογος των χημικών αντιδράσεων που χρησιμοποιούνται στο μηχανισμό CB-IV. Στον Πίνακα παρουσιάζονται μόνο τα κύρια προϊόντα των αντιδράσεων χωρίς να δοθεί η πλήρης στοιχειομετρία των αντιδράσεων.

		Αντιδράσεις	Σταθερά ρυθμού αντίδρασης στους 298 K ($\text{ppm}^{-n} \text{ min}^{-1}$)
(1)	$\text{NO}_2 + h\nu$	---> $\text{NO} + \text{O}$	Εξαρτώμενο από την ακτινοβολία
(2)	O	---> O_3	4,32E+06
(3)	$\text{O}_3 + \text{NO}$	---> NO_2	2,66E+01
(4)	$\text{O} + \text{NO}_2$	---> NO	1,38E+04
(5)	$\text{O} + \text{NO}_2$	---> NO_3	2,31E+03
(6)	$\text{O} + \text{NO}$	---> NO_2	2,44E+03
(7)	$\text{O}_3 + \text{NO}_2$	---> NO_3	4,73E-02
(8)	$\text{O}_3 + h\nu$	---> O	Εξαρτώμενο από την ακτινοβολία
(9)	$\text{O}_3 + h\nu$	---> O1D	Εξαρτώμενο από την ακτινοβολία
(10)	O1D	---> O	4,25E+05
(11)	$\text{H}_2\text{O} + \text{O1D}$	---> 2 OH	3,26E+00
(12)	$\text{O}_3 + \text{OH}$	---> HO_2	1,00E+02
(13)	$\text{O}_3 + \text{HO}_2$	---> OH	3,00E+00
(14)	$\text{NO}_3 + h\nu$	---> ,89 NO_2 + ,89 O + ,11 NO	Εξαρτώμενο από την ακτινοβολία
(15)	$\text{NO}_3 + \text{NO}$	---> 2 NO_2	4,42E+04
(16)	$\text{NO}_3 + \text{NO}_2$	---> $\text{NO} + \text{NO}_2$	5,90E-01
(17)	$\text{NO}_3 + \text{NO}_2$	---> N_2O_5	1,85E+03
(18)	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$	---> 2 HNO_3	1,90E-06
(19)	N_2O_5	---> $\text{NO}_3 + \text{NO}_2$	2,78E+00
(20)	$\text{NO} + \text{NO}$	---> 2 NO_2	1,54E-04
(21)	$\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	---> 2 HONO	3,00E-08
(22)	$\text{OH} + \text{NO}$	---> HONO	9,80E+03
(23)	$\text{HONO} + h\nu$	---> $\text{OH} + \text{NO}$	Εξαρτώμενο από την ακτινοβολία

		Αντιδράσεις	Σταθερά ρυθμού αντίδρασης στους 298 K ($\text{ppm}^{-n} \text{ min}^{-1}$)
(24)	$\text{OH} + \text{HONO}$	---> NO_2	9,77E+03
(25)	$\text{HONO} + \text{HONO}$	---> $\text{NO} + \text{NO}_2$	1,50E-05
(26)	$\text{OH} + \text{NO}_2$	---> HNO_3	1,68E+04
(27)	$\text{OH} + \text{HNO}_3$	---> NO_3	2,18E+02
(28)	$\text{HO}_2 + \text{NO}$	---> $\text{OH} + \text{NO}_2$	1,23E+04
(29)	$\text{HO}_2 + \text{NO}_2$	---> PNA	0,00E+00
(30)	PNA	---> $\text{HO}_2 + \text{NO}_2$	0,00E+00
(31)	$\text{OH} + \text{PNA}$	---> NO_2	0,00E+00
(32)	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2$	---> H_2O_2	4,14E+03
(33)	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	---> H_2O_2	2,18E-01
(34)	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu$	---> 2 OH	Εξαρτώμενο από την ακτινοβολία
(35)	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	---> HO_2	2,52E+03
(36)	$\text{OH} + \text{CO}$	---> HO_2	3,22E+02
(37)	$\text{FORM} + \text{OH}$	---> $\text{HO}_2 + \text{CO}$	1,50E+04

(38)	FORM + hv	---> 2 HO ₂ + CO	Εξαρτώμενο από την ακτινοβολία
(39)	FORM + hv	---> CO	Εξαρτώμενο από την ακτινοβολία
(40)	FORM + O	---> OH + HO ₂ + CO	2,37E+02
(41)	FORM + NO ₃	---> HNO ₃ + HO ₂ + CO	9,30E-01
(42)	ALD2 + O	---> C2O3 + OH	6,36E+02
(43)	ALD2 + OH	---> C2O3	2,40E+04
(44)	ALD2 + NO ₃	---> C2O3 + HNO ₃	3,70E+00
(45)	ALD2 + hv	---> XO ₂ + 2 HO ₂ + CO + FORM	Εξαρτώμενο από την ακτινοβολία
(46)	C2O3 + NO	---> NO ₂ + XO ₂ + FORM + HO ₂	2,82E+04

		Αντιδράσεις	Σταθερά ρυθμού αντίδρασης στους 298 K (ppm ⁻ⁿ min ⁻¹)
(47)	C2O3 + NO ₂	---> PAN	1,37E+04
(48)	PAN	---> C2O3 + NO ₂	2,54E-02
(49)	C2O3 + C2O3	---> 2 XO ₂ + 2 FORM + 2 HO ₂	3,70E+03
(50)	C2O3 + HO ₂	---> ,79 FORM + ,79 XO ₂ + ,79 HO ₂ + ,79 OH	9,60E+03
(51)	OH	---> XO ₂ + FORM + HO ₂ + HO ₂	2,10E+01
(52)	PAR + OH	---> ,87 XO ₂ + ,13 XO ₂ N + ,11 HO ₂ + ,11 ALD2 + ,76 ROR + -,11 PAR + 8 COC	1,20E+03
(53)	ROR	---> 1,1 ALD2 + ,96 XO ₂ + ,94 HO ₂ + -2,1 PAR + ,04 XO ₂ N + ,02 ROR	1,37E+05
(54)	ROR	---> HO ₂	9,55E+04
(55)	ROR + NO ₂	--->	2,20E+04
(56)	O + OLE	---> .63 ALD2 + .38 HO ₂ + .28 XO ₂ + .3 CO + .2 FORM + .02 XO ₂ N + .22 PAR + .2 OH + 20 COC	5,92E+03
(57)	OH + OLE	---> FORM + ALD2 + XO ₂ + HO ₂ + -1 PAR + 20 COC	4,20E+04
(58)	O ₃ + OLE	---> ,5 ALD2 + ,74 FORM + ,33 CO + ,44 HO ₂ + ,22 XO ₂ + ,1 OH + -1 PAR + 20 COC	1,80E-02
(59)	NO ₃ + OLE	---> ,91 XO ₂ + ,09 XO ₂ N + FORM + ALD2 + -1 PAR + NO ₂ + 20 COC	1,14E+01
(60)	O + ETH	---> FORM + ,7 XO ₂ + CO + 1,7 HO ₂ + ,3 OH	1,08E+03
(61)	OH + ETH	---> XO ₂ + 1,56 FORM + HO ₂ + ,22 ALD2	1,19E+04
(62)	O ₃ + ETH	---> FORM + ,42 CO + ,12 HO ₂	2,70E-03
(63)	OH + TOL	---> ,08 XO ₂ + ,36 CRES + ,44 HO ₂ + ,56 TO ₂ + 402 COC	9,15E+03
(64)	TO ₂ + NO	---> ,9 NO ₂ + ,9 HO ₂ + ,9 OPEN	1,20E+04

		Αντιδράσεις	Σταθερά ρυθμού αντίδρασης στους 298 K ($\text{ppm}^{-n} \text{ min}^{-1}$)
(65)	TO2	---> CRES + HO ₂	2,50E+02
(66)	OH + CRES	---> ,4 CRO + ,6 XO2 + ,6 HO ₂ + ,3 OPEN + 221 COC	6,10E+04
(67)	NO ₃ + CRES	---> CRO + HNO ₃ + 221 COC	3,25E+04
(68)	CRO + NO ₂	--->	2,00E+04
(69)	OPEN + hv	---> C2O3 + HO ₂ + CO	Εξαρτώμενο από την ακτινοβολία
(70)	OPEN + OH	---> XO2 + 2 CO + 2 HO ₂ + C2O3 + FORM	4,40E+04
(71)	OPEN + O ₃	---> .03 ALD2 + ,63 C2O3 + ,7 FORM + ,03 XO2 + ,69 CO + ,08 OH + ,76 HO ₂ + ,2 MGLY	1,50E-02
(72)	OH + XYL	---> ,7 HO ₂ + ,5 XO2 + ,2 CRES + ,8 MGLY + 1,1 PAR + ,3 TO2 + 416 COC	3,62E+04
(73)	OH + MGLY	---> XO2 + C2O3	2,60E+04
(74)	MGLY + HV	---> C2O3 + HO ₂ + CO	Εξαρτώμενο από την ακτινοβολία
(75)	O + ISOP	---> ,6 HO ₂ + ,8 ALD2 + ,55 OLE + ,5 XO2 + ,5 CO + ,45 ETH + ,9 PAR	2,70E+04
(76)	OH + ISOP	---> XO2 + FORM + ,67 HO ₂ + ,13 XO2N + ETH + ,4 MGLY + ,2 C2O3 + ,2 ALD2	1,42E+05
(77)	O ₃ + ISOP	---> FORM + ,4 ALD2 + ,55 ETH + ,2 MGLY + ,1 PAR + ,06 CO + ,44 HO ₂ + ,1 OH	1,80E-02
(78)	NO ₃ + ISOP	---> XO2N	4,70E+02
(79)	XO2 + NO	---> NO ₂	1,20E+04
(80)	XO2 + XO2	--->	2,00E+03
(81)	XO2N + NO	--->	1,20E+04

		Αντιδράσεις	Σταθερά ρυθμού αντίδρασης στους 298 K ($\text{ppm}^{-n} \text{ min}^{-1}$)
(82)	SO ₂ + OH	---> HO ₂ + SO ₄	1,11E3
(83)	SO ₂	---> HSO ₄	Εξαρτώμενο από την υγρασία
(84)	SO ₂ + H ₂ O ₂	---> HSO ₄	Εξαρτώμενο από την υγρασία
(85)	XO2 + HO ₂	--->	8,90E+3
(86)	XO2N	--->	2,00E+03
(87)	XO2N + XO2	--->	2,00E+03
(88)	XO2N + HO ₂	--->	8,90E+03
(89)	O + OLE2	---> ,63 ALD2 + ,38 HO ₂ + ,28 XO2 + ,3 CO + ,2 FORM + ,02 XO2N + ,22 PAR + ,2 OH + 1236 COC	5,92E+03
(90)	OH + OLE2	---> FORM + ALD2 + XO2 + HO ₂ + 1 PAR + 1236 COC	4,20E+04
(91)	O ₃ + OLE2	---> ,5 ALD2 + ,74 FORM + ,33 CO + ,44 HO ₂ + ,22 XO2 + ,1 OH + 1 PAR + 1236 COC	1,80E-02
(92)	NO ₃ + OLE2	---> .91 XO2 + .09 XO2N + FORM + ALD2 + 1 PAR +	1,14E+01

		NO ₂ + 1236 COC	
(93)	MEOH + OH	---> FORM + HO ₂	1,60E+03
(94)	ETOH + OH	---> ALD2 + HO ₂	4,30E+03
(95)	MTBE + OH	---> 1,37 XO ₂ + ,98 HO ₂ + ,42 FORM + ,97 PAR + ,02 XO ₂ N	4,18E+03

Πίνακας 4-5: Κατάλογος των χημικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται στο μηχανισμό CB-IV.

Χημική Ένωση	Περιγραφή
NO	Μονοξείδιο του αζώτου
NO ₂	Διοξείδιο του αζώτου
O ₃	Όζον
CO	Μονοξείδιο του άνθρακα
SO ₂	Διοξείδιο του θείου
NH ₃	Αμμωνία
HNO ₃	Νιτρικό οξύ
H ₂ O ₂	Υπεροξείδιο του υδρογόνου
NO ₃	Τριοξείδιο του αζώτου
N ₂ O ₅	Πεντοξείδιο του αζώτου
PAN	περοξυ-ακυλ-νιτρικά
HONO	Νιτρώδες οξύ
PNA	Υπερνιτρικό οξύ
CRES	Κρεσόλες
PAR	Δεσμός παραφίνης
ETH	Αιθένιο
OLE	Δεσμός ολεφίνης
OLE2	Μονοτερπένια με δεσμούς ολεφίνης
TOL	Τολουόλιο
XYL	Ξυλένιο
ISOP	Ισοπρένιο
FORM	Φορμαλδεΰδη
ALD2	Αλδεΰδη
MGLY	Methyl glyoxal
MEOH	Μεθανόλη
ETOH	Αιθανόλη
MTBE	Μεθυλο-t-βουτυλο-αιθέρας
OPEN	Aromatic ring fragment acid
COC	Συμπυκνώσιμες οργανικές ενώσεις (αέρια)
HSO ₄	Θειικό οξύ (αέριο)
HCL	Υδροχλωρικό οξύ
OH	Ρίζα υδροξύλιο
HO ₂	Υδροπεροξυ-ομάδα
C2O3	Υπεροξυ-ακετυλομάδα
XO ₂	Υπεροξυ-ομάδα μετατροπής των NO σε NO ₂
CRO	Υπεροξυ-ομάδα από την αντίδραση των CRES με OH (Methyl peroxy radical)
ROR	Secondary organic oxy radical
O	Άτομο οξυγόνου στη θεμελιώδη κατάσταση
O1D	Διεγερμένο άτομο οξυγόνου
TO ₂	Υπεροξυ-ομάδα
XO ₂ N	NO-to-Nitrate operation
H ₂ O	Νερό

Βιβλιογραφία 4^{ου} Κεφαλαίου

- Atkinson, R. (1997), **Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1 Alkanes and Alkenes**, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **26**, 215-290.
- Barthelmie, R.J., and S.C. Pryor (1999). **A model mechanism to describe oxidation of monoterpenes leading to secondary organic aerosol**, 1 α -pinene and β -pinene, *J. Geophys. Res.* **104**, 23657-23699.
- Breinsbjerg, B. (2003). **A study of the temperature effect on oxidation products and aerosol yield from the ozonolysis of β -pinene**, M. Sc. Thesis, Odense University, Denmark.
- Crutzen, P. J. (1970). **The influence of nitrogen oxides on atmospheric ozone content**. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* **96**, 320-325.
- Finalyson Pitts B. J. and Pitts J. N. Chemistry of the upper and lower atmosphere. Academic Press (2000).
- Griffin, R.J., D.R. Cocker III, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (1999). **Organic Aerosol formation from oxidation of biogenic hydrocarbons**, *J. Geophys. Res.* **104**, 3555-3567.
- Griffin, R.J., D.R. Cocker III, and J.H. Seinfeld (1999b). **Estimate of global atmospheric organic aerosol from oxidation of biogenic hydrocarbons**, *Geophys. Res. Lett.* **26**, 2721-2724.
- Griffin, R.J., D. Dabdub, J.H. Seinfeld (2002). **Secondary organic aerosol. 1. Atmospheric chemical mechanism for production of molecular constituents**, *J. Geophys. Res.* **107**, 4332
- Hoffmann, T., J. R. Odum, F. Bowman, D. Collins, D. Klockow, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld (1997). **Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons**, *J. Atmos. Chem.* **26**, 189-222.
- Johnston, H. S. (1971). **Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysts from supersonic transport exhaust**. *Science* **173**, 517-522.
- Hinds W. C. **Aerosol Technology**. Wiley Interscience (1999).
- Khamaganov, V.G., and R.A. Hits (2001). **Rate constants for the gas-phase reaction of ozone with isoprene, α -pinene, β -pinene, and limonene as a function of temperature**, *J. Phys. Chem.* **105**, 815-822.
- Κουιμτζή, Θ., Φυτιανού, Κ. και Σαμαρά, Κ. (1998) **Χημεία Περιβάλλοντος**. University Studio Press.

Lazaridis M., Drossinos, Y. And Georgopoulos, P. G. (1998). **Turbulent Resuspension of small Nondeformable particles**. Journal of Colloid and Interface Science 204, 24-32.

Loosmore G. A. (2003), **Evaluation and development of models for resuspension of aerosols at short times after deposition**. Atmospheric Environment 37, 639-647.

Molina, M. J. and Rowland, F. S. (1974). **Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalyzed destruction of ozone**. *Nature* **249**, 810-812.

NCRP (1999), **Recommended screening limits for contaminated surface soil and review of factors relevant to site-specific studies**. NCRP Report No. 192.

Odum, J.R., T. Hoffmann, F. Bowman, D. Collins, R.C. Flagan, and J. H. Seinfeld (1996). **Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yield**, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2580-2585.

Seinfeld, J.H., and S.N. Pandis (1998). **Atmospheric Chemistry and Physics**, Wiley-Interscience, New York.

Sheehan, P.E., F.M. Bowman (2001). **Estimated Effects of Temperature on Secondary Organic Aerosol Concentration**. *Environ. Sci. & Technol.* **35**, 2129-2135.

Stanier, C.O., and S.N. Pandis (2002). **Secondary organic aerosols: Laboratory results for gas-aerosol partitioning and its dependence on temperature and relative humidity**, Aerosol Conference in Taiwan, September 2002.

Winterhalter, R., R. Van Dingsen, B.R. Larsen, N.R. Jensen, and J. Hjort (2003). **LC-MC analysis of aerosol particles from the oxidation of α -pinene by ozone and OH-radicals**. Presented at the EAC2003 Meeting.

Yu, J., D. Cocker, R. Griffin, R. Flagan, J. Seinfeld (1999). **Gas-Phase Oxidation of Monoterpenes: Gaseous and Particulate Products** *J. Atmos. Chem.*, **34**, 207-258.