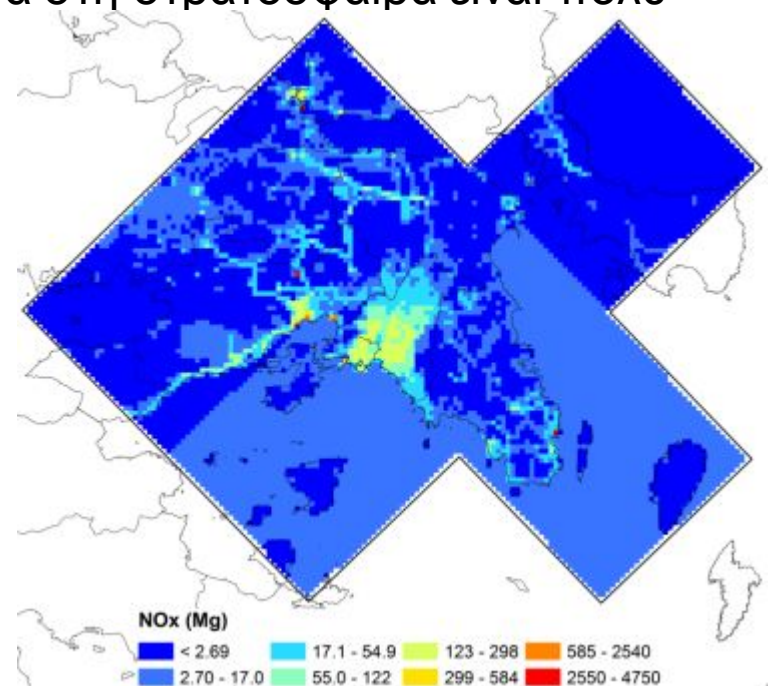


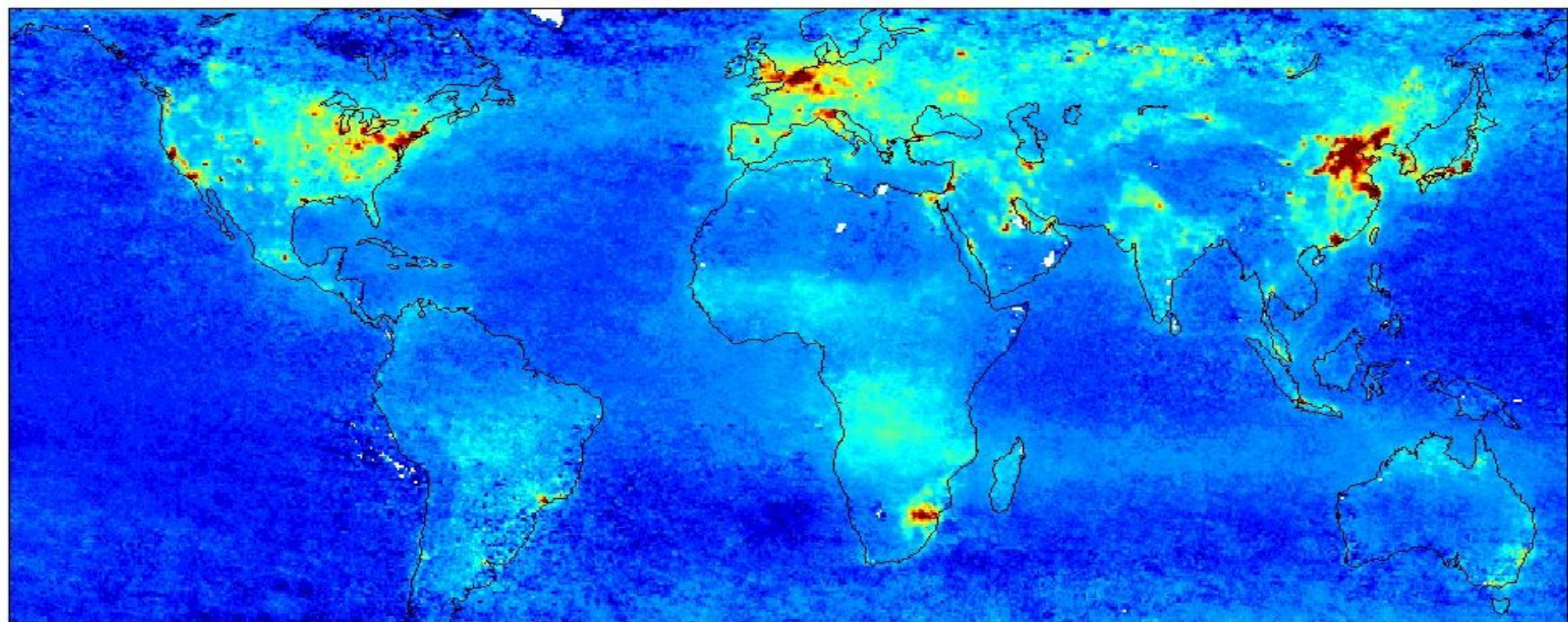
Ατμοσφαιρική Χημεία

- 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 αερίων και σωματιδιακών ρύπων.
- Η μεταφορά ρύπων από την τροπόσφαιρα στη στρατόσφαιρα είναι πολύ αργή (της τάξεως των χρόνων).
- ενώ η ανάμειξη μέσα στην τροπόσφαιρα γίνεται στη διάρκεια ορισμένων εβδομάδων.



Ατμοσφαιρικές χημικές ενώσεις είναι «ορατές» στο UV ή IR

NO₂ στήλη παρατηρούμενη από το δορυφόρο SCIAMACHY



0

1

2

3

4

5

6

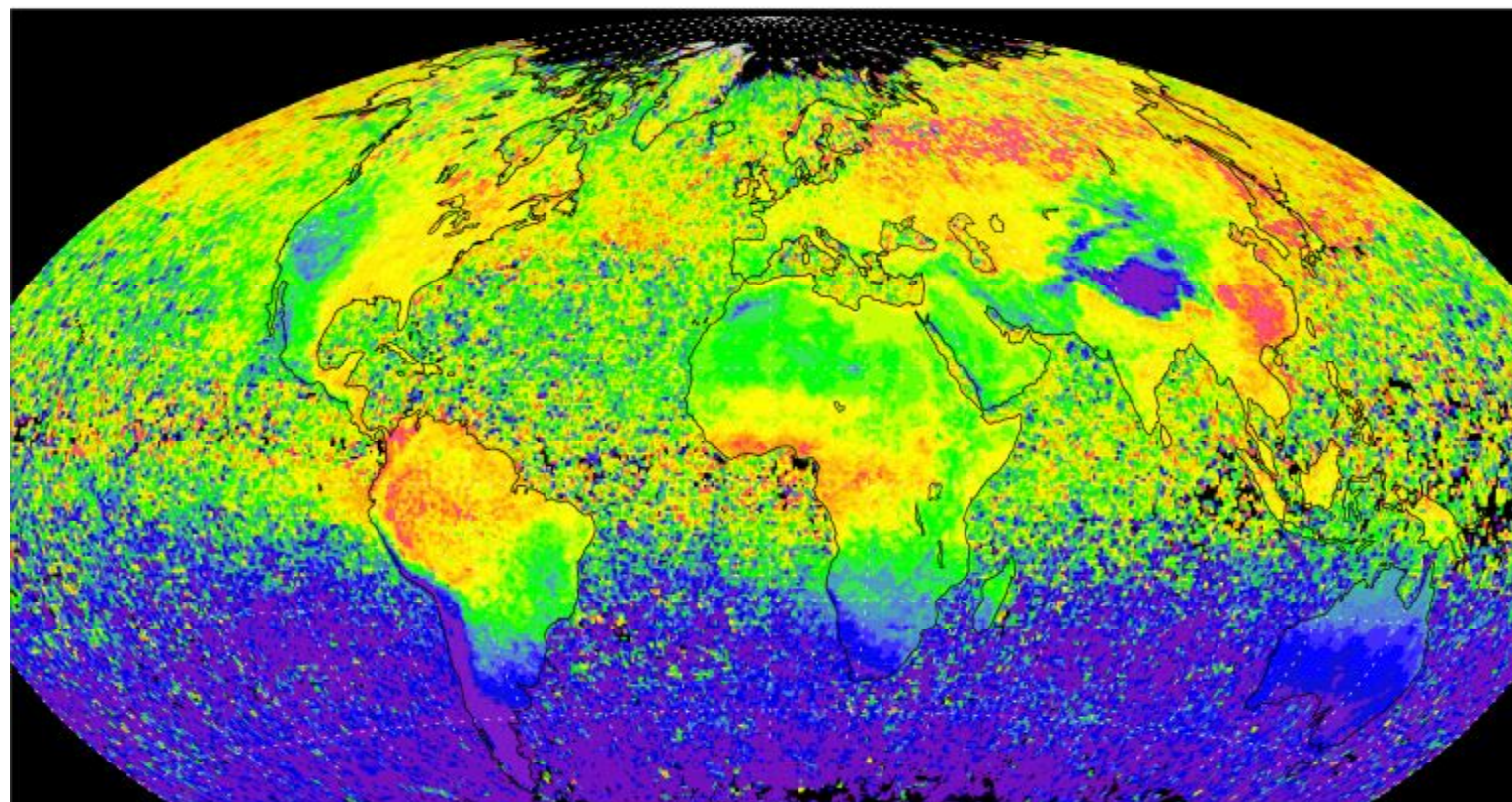
7

SCIAMACHY Tropospheric NO₂ (10^{15} molec cm⁻²)

Μετρήσεις Μεθανίου από το διάστημα (SCIAMACHY)

Προσδιορισμός στα μήκη κύματος 2.265-2.280 μm

Methane SCIAMACHY/ENVISAT 2003-2005

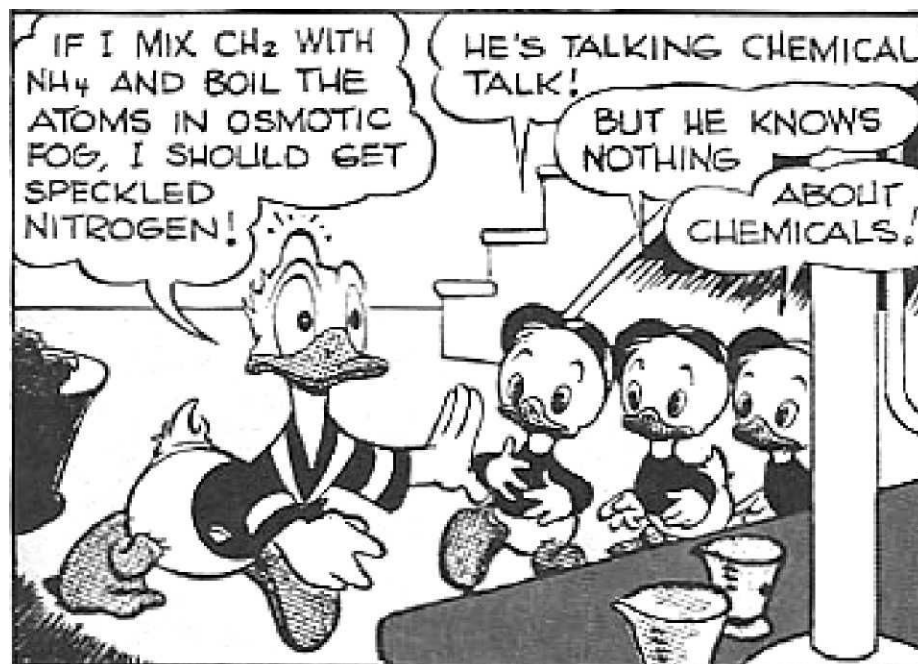


CH₄ column-averaged mole fraction [ppb]



Βασικές αρχές ατμοσφαιρικής χημείας

- Χημική σύσταση και μονάδες μέτρησης
- Αντιδρώντα: μόρια, ρίζες, ιόντα
- Αντιδράσεις: μιας, δύο, τριών ενώσεων, αλυσιδωτές, καταλυτικές
- Ισορροπία
- Ρυθμοί αντιδράσεων
- Χρόνοι ζωής
- Φωτοχημεία
- Ξηρή εναπόθεση
- Υγρή εναπόθεση



Κατηγορίες χημικών ενώσεων

- Ενώσεις του θείου
- Ενώσεις του αζώτου
- Ενώσεις του άνθρακα
- Αλογονούχες ενώσεις
- Σωματιδιακοί ρύποι

Χημική Σύσταση της Ατμόσφαιρας

- Η σύσταση του αέρα (99.997% σε όγκο) αποτελείτε κυρίως από N_2 , O_2 , Ar, CO_2 . Αυτές είναι σταθερές χημικές ενώσεις με λίγη μη ενδιαφέρουσα χημεία !
- Περίπου το 99% της μάζας της ατμόσφαιρας βρίσκεται κάτω του ύψους των 50 km, στην στρατόσφαιρα και τροπόσφαιρα.

Ο λόγος ανάμιξης παραμένει σταθερός όταν η πυκνότητα του αέρα αλλάζει
⇒ δυναμική μέθοδος μέτρησης της ατμοσφαιρικής σύστασης

Αέριο	Λόγος ανάμιξης (ξηρός αέρας) [mol mol ⁻¹]
Άζωτο (N ₂)	0,78
Οξυγόνο (O ₂)	0,21
Αργό (Ar)	0,0093
Διοξείδιο του Άνθρακα (CO ₂)	380x10 ⁻⁶
Νέον (Ne)	18x10 ⁻⁶
Όζον (O ₃)	(0,01-10)x10 ⁻⁶
Ήλιο (He)	5,2x10 ⁻⁶
Μεθάνιο (CH ₄)	1,7x10 ⁻⁶
Κρυπτό (Kr)	1,1x10 ⁻⁶

Ο αέρας επίσης περιέχει αέριο
H₂O (10⁻⁶-10⁻² mol mol⁻¹) και
αιωρούμενα σωματίδια

Ιχθυοστοιχεία

Μονάδες συγκεντρώσεων:

1 ppmv = 1 μmol mol⁻¹ = 1x10⁻⁶ mol mol⁻¹

1 ppbv = 1 nmol mol⁻¹ = 1x10⁻⁹ mol mol⁻¹

1 pptv = 1 pmol mol⁻¹ = 1x10⁻¹² mol mol⁻¹

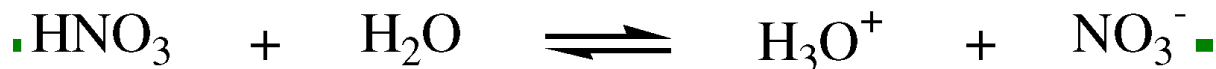
Αντιδρώντα

- **Αντιδρώντα** είναι χημικές ενώσεις που συμμετέχουν σε αντιδράσεις. Διάφοροι τύποι είναι σημαντικοί για τις ατμοσφαιρικές διεργασίες:
- **Ελεύθερες ρίζες:** Ουδέτερες ενώσεις που περιέχουν περιττό αριθμό ηλεκτρονίων. Αυτές είναι πολύ ενεργές. Η πιο σημαντική είναι το υδροξύλιο, που είναι συνδυασμός οξυγόνου με άτομο υδρογόνου:



για να δημιουργήσει ένα σύμπλοκο με ένα ζευγάρι ελεύθερων ηλεκτρονίων: $\cdot\cdot \quad :\ddot{\text{O}}:\text{H}$

- **Ιόντα:** Ένα άτομο ή μόριο που μεταφέρει θετικό ή αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο ως αποτέλεσμα ότι έχασε ή κέρδισε ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια. Τα ιόντα είναι σημαντικά
- Στην ανώτερη ατμόσφαιρα (πάνω από 6 km, λόγω κοσμικής ακτινοβολίας),
- Στα νέφη (κεραυνοί από καταιγίδες), και
- Στις υγρές σταγόνες.
- π.χ., η διάλυση νιτρικού οξέος στα νέφη ή σε ομίχλη, που είναι από την κύρια συνεισφορά (μαζί με H_2SO_4) στην όξινη βροχή.

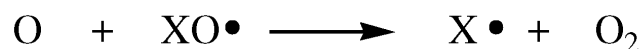
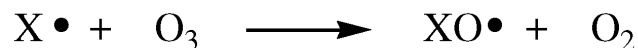


Χημικές Αντιδράσεις

- **Πρώτης τάξεως** (αντιδράσεις που έχουν μια ένωση), π.χ., **φωτοδιάσπαση** του όζοντος: $O_3 + h\nu \text{ (} 290 \text{ nm} < \lambda < 350 \text{ nm)} \longrightarrow O + O_2 \text{ (1)}$
- Το άτομο του οξυγόνου αντιδρά γρήγορα με νερό και δημιουργεί 2 μόρια υδροξυλίου σε μια αντίδραση **δεύτερης τάξεως** (αντίδραση που περιλαμβάνει 2 αντιδρώντα):
 $O + H_2O \longrightarrow 2 OH \text{ (2)}$
- Το καθαρό αποτέλεσμα των αντιδράσεων αυτών είναι η παραγωγή OH από τη φωτόλυση του όζοντος :
 $O_3 + h\nu + H_2O \longrightarrow 2 OH + O_2$
- Οι αντιδράσεις 1 και 2 είναι βασικές αντιδράσεις, μια και δεν μπορούν να διαχωριστούν σε δύο ή άλλες πιο απλές αντιδράσεις. Μαζί αποτελούν μια **αλυσιδωτή αντίδραση**. Η αντίδραση 1 είναι η αρχική (έναρξης). Επόμενα βήματα όπως η αντίδραση 2 καθώς και άλλες που ακολουθούν ονομάζονται επόμενα βήματα στην αντίδραση.
- Μια αλυσιδωτή αντίδραση σταματάει με την δημιουργία σταθερών προϊόντων (**βήμα τερματισμού**):
 $OH + NO_2 + M \longrightarrow HNO_3 + M$
- Σε αυτή την αντίδραση, το νιτρικό οξύ δημιουργήθηκε από αντίδραση **τρίτης τάξεως** (αντίδραση που περιλαμβάνει τρία αντιδρώντα). M είναι συνήθως N_2 ή O_2 και σταθεροποιεί τα προϊόντα από τη σύγκρουση. Χωρίς αυτές τις συγκρούσεις το νιτρικό οξύ θα έχει τόσο μεγάλη εσωτερική ενέργεια που θα διαλυόταν αμέσως μετά τη δημιουργία του.

Χημικές αντιδράσεις, συνέχεια ...

- Ένας **καταλυτικός κύκλος** είναι αυτός στον οποίο ένα μόριο αλλάζει σημαντικά τον κύκλο της αντίδρασης χωρίς να επηρεάζεται το ίδιο. Ένα παράδειγμα είναι η καταλυτική καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος, το οποίο πραγματοποιείται με την παρακάτω αντίδραση:



- Η ρίζα X (Cl, NO, Br, κλπ) **καταλύει** το όζον και δημιουργείται ξανά κατά τη διάρκεια της διεργασίας, επιτρέποντας τον κύκλο να επαναλαμβάνεται ξανά και ξανά...

Χημική Ισορροπία

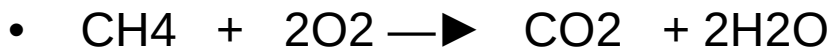
- Πολλές χημικές αντιδράσεις συμβαίνουν και στις δυο διευθύνσεις και έτσι τα προϊόντα είναι δυνατό να αναδημιουργήσουν τα αντιδρώντα. Το αποτέλεσμα είναι ότι ισορροπία μπορεί να προκύψει μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων. Στο παράδειγμα :



- Η ισορροπία μπορεί να περιγραφεί ως:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_3^-]}{[\text{HNO}_3]} = 15.4\text{M}$$

- Σε όλες τις αντιδράσεις υπάρχει ένας συντελεστής ισορροπίας. Στην αντίδραση:



Η σταθερά ισορροπίας είναι 10 στη δύναμη 140. Οι περισσότερες αντιδράσεις στην αέρια φάση είναι μη αντιστρεπτές.

Νόμοι για τους Ρυθμούς Αντίδρασης

- Η ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων ονομάζεται **ρυθμός αντίδρασης**. Η επιστήμη που ασχολείται με τους ρυθμούς των αντιδράσεων ονομάζεται **χημική κινητική**. Μια βασική κατανόηση της χημικής κινητικής είναι πολύ σημαντική για την ατμοσφαιρική χημεία.
- Οι μονομοριακές (unimolecular) αντιδράσεις είναι τμήμα των αντιδράσεων που ονομάζονται αντιδράσεις **πρώτης τάξεως (first-order reactions)**:



- Ορίζουμε το k ως τη σταθερά της χημικής αντίδρασης, που είναι η σταθερά της αναλογίας μεταξύ του ρυθμού μείωσης του A και της συγκέντρωσης του, που ορίζεται ως:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A].$$

- Εάν εξετάσουμε το ρυθμό μείωσης του A , η λύση της παραπάνω διαφορικής εξίσωσης είναι:

$$[A] = [A]_0 \exp(-kt)$$

- Όπου $[A]_0$ είναι η αρχική συγκέντρωση του A . Σε αυτή τη διεργασία, το A θα έχει χημικό χρόνο ζωής που ισούται με:

$$\tau = \frac{1}{k}$$

Νόμοι Ρυθμού Αντιδράσεων, συνέχεια...

- Οι περισσότερες αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα είναι δυμοριακές (bimolecular), και αυτές τις αντιδράσεις τις ονομάζουμε **αντιδράσεις δεύτερης τάξεως**. Στην αντίδραση:



ο συντελεστής k ορίζεται ως:

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt}.$$

Σε αναλογία με τις αντιδράσεις πρώτης τάξεως, ο χημικός χρόνος ζωής του A είναι

$$\tau_A = \frac{1}{k[B]^b}$$

- Τι γίνεται όταν έχουμε πολλές αντιδράσεις που συναγωνίζονται στην καταστροφή του A; Αθροίζουμε όλες τις επιμέρους συνεισφορές ως:

$$\tau^{-1} = \tau_a^{-1} + \tau_b^{-1} + \dots$$

Νόμοι Ρυθμού Αντιδράσεων, συνέχεια...

- Τέλος πολλές αντιδράσεις είναι τριμοριακές ή **τρίτης τάξεως**. Ως παράδειγμα έχουμε την αντίδραση :
$$\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$$
- *Πως εξετάζουμε τέτοιες αντιδράσεις;* Στις περισσότερες τριμοριακές αντιδράσεις, μια χημική ένωση βρίσκεται σε ίδιες συγκεντρώσεις πριν, κατά τη διάρκεια και μετά την αντίδραση. Στο παραπάνω παράδειγμα η ένωση M είναι μια από αυτά τα χαρακτηριστικά. Λόγω του ότι M παραμένει σταθερό κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, μπορούμε να απλοποιήσουμε την κινητική παρουσιάζοντας τη ως μια **ψευδοκινητική αντίδραση δεύτερης (pseudo-second-order reaction)**:

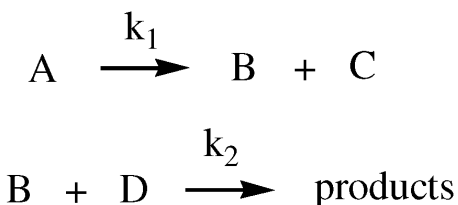
$$-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k' \cdot [\text{OH}]$$

$$\text{όπου } k' = k[\text{M}]$$

Όλοι οι κανόνες αντιδράσεων δεύτερης τάξεως ισχύουν!

Νόμοι Ρυθμού Αντιδράσεων, συμπερασματικά...

Μην ξεχνάτε ότι στην περίπτωση αλυσιδωτής αντίδρασης :



πρέπει να υπολογιστεί μαζί η παραγωγή και η καταστροφή του B μέσω της εφαρμογής της εξίσωσης:

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{A}] - k_2 \cdot [\text{B}][\text{D}]$$

Πολλές φορές οι χημικές ενώσεις είναι σε **σταθερή κατάσταση (steady state)**. Εάν η χημική ένωση B ήταν σε σταθερή κατάσταση στο παραπάνω παράδειγμα, τότε

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{A}] - k_2 \cdot [\text{B}][\text{D}] = 0$$

Φωτοχημεία

Ένα χαρακτηριστικό των χημικών αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα είναι ότι πολλές αντιδράσεις προκαλούνται από την απορρόφηση φωτονίων από την ηλιακή ακτινοβολία. Ένα παράδειγμα είναι:



Όπως ορίζουμε μια σταθερά για μια χημική αντίδραση, έτσι μπορούμε να ορίσουμε μια σταθερά φωτοδιάσπασης J (αναφέρεται και ως "J-τιμές," δίνεται ως:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = J_{\text{O}_3} \cdot [\text{O}_3].$$

Σταθερά φωτοδιάσπασης

Υπάρχει μια σημαντική διαφορά μεταξύ των τιμών J και σταθερών συντελεστών αντιδράσεων. Στη φωτοχημεία, το J δεν έχει σταθερή τιμή αλλά είναι μια συνάρτηση που πρέπει να υπολογίζεται για κάθε χημική ένωση υπολογίζοντας την ώρα της ημέρας και το υψόμετρο. Η έκφραση για αυτό μπορεί να γραφεί ως:

$$J_i = \int_{\lambda_{\max}}^{\lambda_{\min}} \sigma_i(\lambda) \cdot \phi_i(\lambda) \cdot I(\lambda) \cdot d\lambda$$

όπου $\sigma(\lambda)$ είναι η επιφανειακή απορρόφηση της χημικής ένωσης i (δίνεται σε $\text{cm}^2/\text{μόριο}$), $I(\lambda)$ είναι η ροή φωτονίων (μονάδες J/cm^2), και $\Phi(\lambda)$ είναι η κβαντική απόδοση (quantum yield) της αντίδρασης που δηλώνει την πιθανότητα η απορρόφηση φωτονίου να οδηγήσει σε αντίδραση.

Εναπόθεση σε Επιφάνειες

- Για πολλά αέρια και σωματίδια η εναπόθεση σε επιφάνειες συναγωνίζεται με χημικές αντιδράσεις για καταστροφή αυτών των χημικών στοιχείων deposition. Θα εξετάσουμε την **ξηρή** και **υγρή** εναπόθεση.

Η **ξηρή εναπόθεση** αναφέρεται στη ροή πάνω σε επιφάνειες απουσία κατακρήμνισης refers (η επιφάνεια μπορεί να είναι υγρή), ενώ η **υγρή εναπόθεση** αναφέρεται στην εναπόθεση μέσα σε ομίχλη, νέφη, βροχή ή χιόνι όπου το αέριο ενσωματώνεται στο υγρό διάλυμα

Και στις δύο περιπτώσεις η σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης της ένωσης i και της κατακόρυφης ροής, Φ , σε μια επιφάνεια δίνεται από τη σχέση:

$$\Phi_i = v_d [C_i]$$

όπου v_d είναι η ταχύτητα εναπόθεσης της ένωσης i με συνηθισμένες μονάδες μέτρησης, cm/s. Η ταχύτητα εναπόθεσης είναι δύσκολο να οριστεί με μηχανιστικό τρόπο, μια και εξαρτάται από:

- Τον τύπο της επιφάνειας (δέντρα, γρασίδι, χιόνι, κτλ.)
- Ατμοσφαιρικές συνθήκες (θερμοκρασία, πίεση, άνεμος)
- Το ύψος στο οποίο μετρήθηκε η συγκέντρωση των χημικών

Διαχωρισμός αερίων - σωματιδίων

- Αέρια και σωματίδια είναι συνάρτηση της διαλυτότητας του αερίου, επομένως σημαντική παράμετρος που επηρεάζει την ταχύτητα εναπόθεσης είναι **η σταθερά του Henry**, H_c , για το αέριο. Ο νόμος του Henry είναι η εξίσωση που ορίζει το διαχωρισμό των χημικών ενώσεων ανάμεσα στην αέρια και σωματιδιακή φάση:

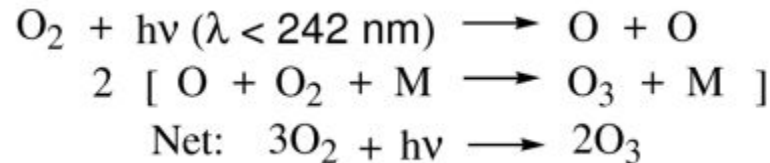
$$[C_{soln}] = H_c [C_{gas}]$$

- Για διαλύματα νερού, τα μόρια που διαλύονται εύκολα ονομάζονται **υδρόφιλα (hydrophilic)**, ενώ αυτά που είναι λιγότερο διαλυτά ονομάζονται **υδρόφοβα (hydrophobic)**.
- Παραδείγματα υδρόφιλων ενώσεων, για τα οποία η υγρή και ξερή εναπόθεση πάνω σε υγρές επιφάνειες είναι σημαντικός μηχανισμός απώλειας περιλαμβάνει τα στοιχεία της όξινης βροχής, H_2SO_4 , HNO_3 , και NH_3 .
- Παραδείγματα υδρόφοβων ενώσεων περιλαμβάνουν τους υδρογονάνθρακες όπως αλκένια (π.χ. μεθάνιο).

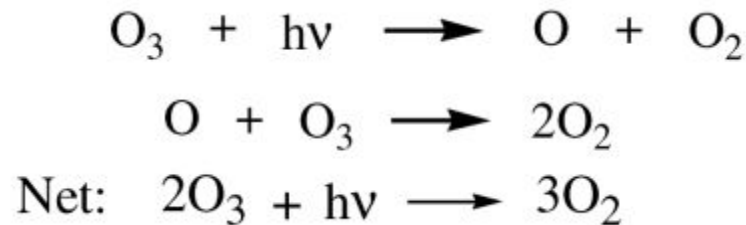
Χημεία Στρατοσφαιρικού Όζοντος :

Ο μηχανισμός Chapman

- Το όζον παράγεται από τη φωτοδιάσπαση του O₂ από την UV ακτινοβολία:

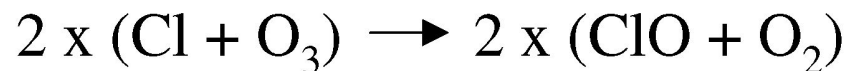
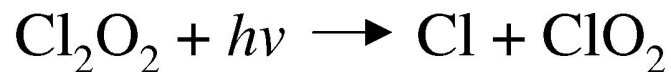
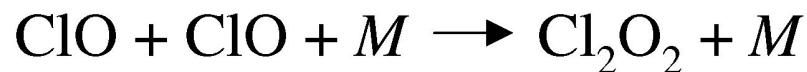


- Οι παρακάτω αντιδράσεις δείχνουν και την παραγωγή O₂ από όζον :

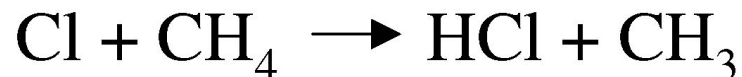
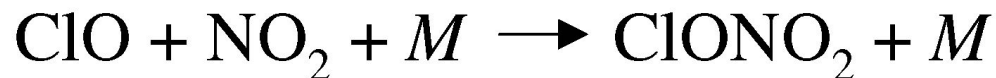


- Το όζον στην στρατόσφαιρα είναι αποτέλεσμα της δυναμικής ισορροπίας ανάμεσα στις διεργασίες παραγωγής και καταστροφής. Από το 1930 μέχρι το 1975, αυτή ήταν η βάση για την κατανόηση του στρώματος του όζοντος. Τώρα γνωρίζουμε ότι η καταστροφή λόγω του μηχανισμού Chapman αντιστοιχεί μόνο στο 20% της ολικής καταστροφής όζοντος.

Καταλυτικός κύκλος καταστροφής Όζοντος : Χλώριο (Rowland και Molina, 1975)



- **Βήματα Τερματισμού**



Στρατοσφαιρικά νέφη

- **Τα καλά νέα** (ας το πούμε): Έχει αποδειχθεί ότι η χημεία του χλωρίου προκαλεί καταστροφή του όζοντος!
- **Τα κακά νέα:** Τα επίπεδα συγκέντρωσης του ClO ήταν 100 φορές υψηλότερα από ότι υπολογίστηκαν από μοντέλα... **κάτι έλειπε από τα μοντέλα.**

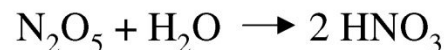
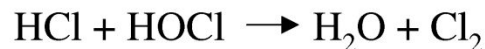
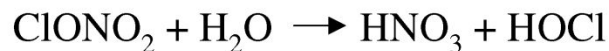
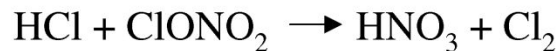


Πολικά στρατοσφαιρικά νέφη, η συνέχεια της ιστορίας

- Έχουμε αναφέρει τα τελικά βήματα για την καταλυτική καταστροφή του χλωρίου :



Όταν δημιουργούνται τα PSCs, γίνονται ετερογενείς αντιδράσεις και μετατρέπουν το αδρανές χλώριο σε πιο ενεργές μορφές χλωρίου.

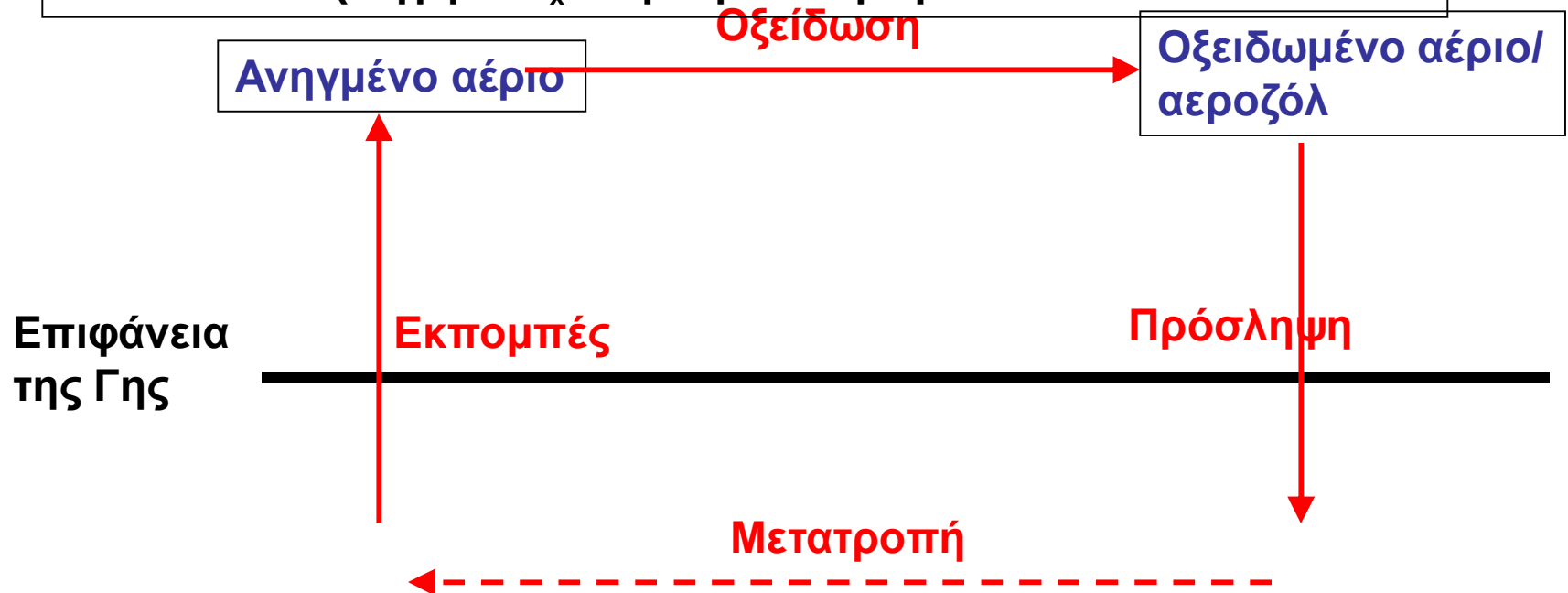


Δεν υπάρχει καταστροφή όζοντος μέχρι τον ερχομό της ηλιακής ακτινοβολίας στον αέρα μέσα στην πολική δίνη (polar vortex) που επιτρέπει την παραγωγή ενεργού χλωρίου και εκκινεί τους καταλυτικούς κύκλους καταστροφής του όζοντος. Η καταστροφή του όζοντος είναι γρήγορη. Η τρύπα του όζοντος καλύπτει μια γεωγραφική περιοχή λίγο μεγαλύτερη από την Ανταρκτική και φτάνει το ύψος των 10 km στην κατώτερη στρατόσφαιρα.

Η ατμόσφαιρα: Οξειδωτικό μέσο στους παγκόσμιους βιοχημικούς κύκλους

Η ατμοσφαιρική οξείδωση είναι υπεύθυνη για την απομάκρυνση πολλών ρύπων, π.χ.

- μεθάνιο (κύριο αέριο του θερμοκηπίου)
- CO (τοξικός ρύπος)
- HCFCs (πηγή ClO_x στη στρατόσφαιρα)



Εκπομπές από μη μεθανικούς υδρογονάνθρακες

Ισοπρένια, τερπένια,
οξυγονούχες...

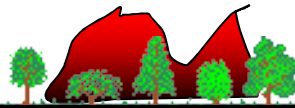
↑
~ 600 Tg C yr⁻¹



Βλάστηση

Αλκένια, αρωματικοί,
οξυγονούχες...

↑
~ 50 Tg C yr⁻¹



Καύση βιομάζας

Αλκάνια, αλκένια,
αρωματικοί...

↑
~ 200 Tg C yr⁻¹

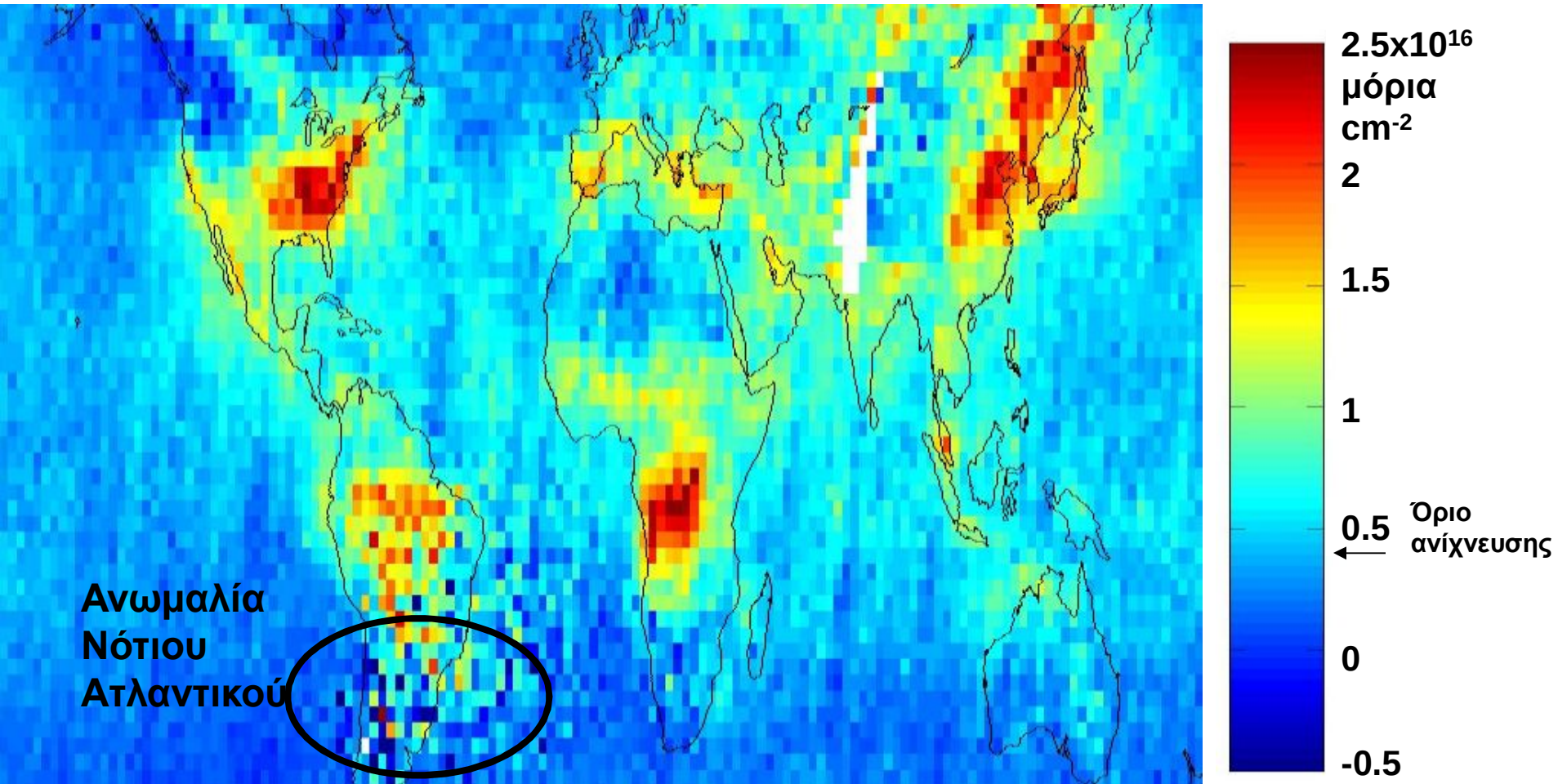


Βιομηχανία

Η μεγαλύτερη παγκόσμια ροή είναι από ισοπρένιο (300-500 Tg C yr⁻¹)

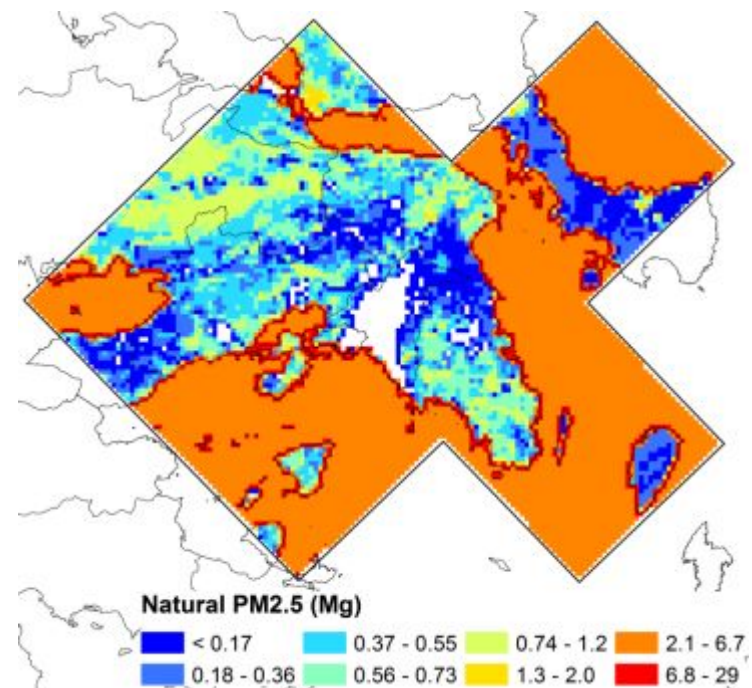
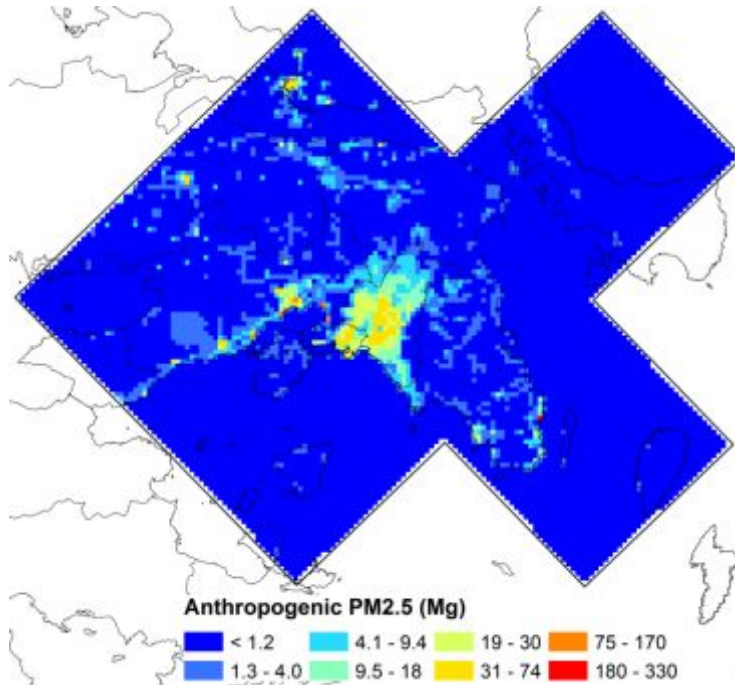
Περιορισμός εκπομπών VOC

Από μετρήσεις Φορμαλδεύδης από το διάστημα
Παρατηρήσεις δορυφόρου GOME (Ιούλιος 1996)



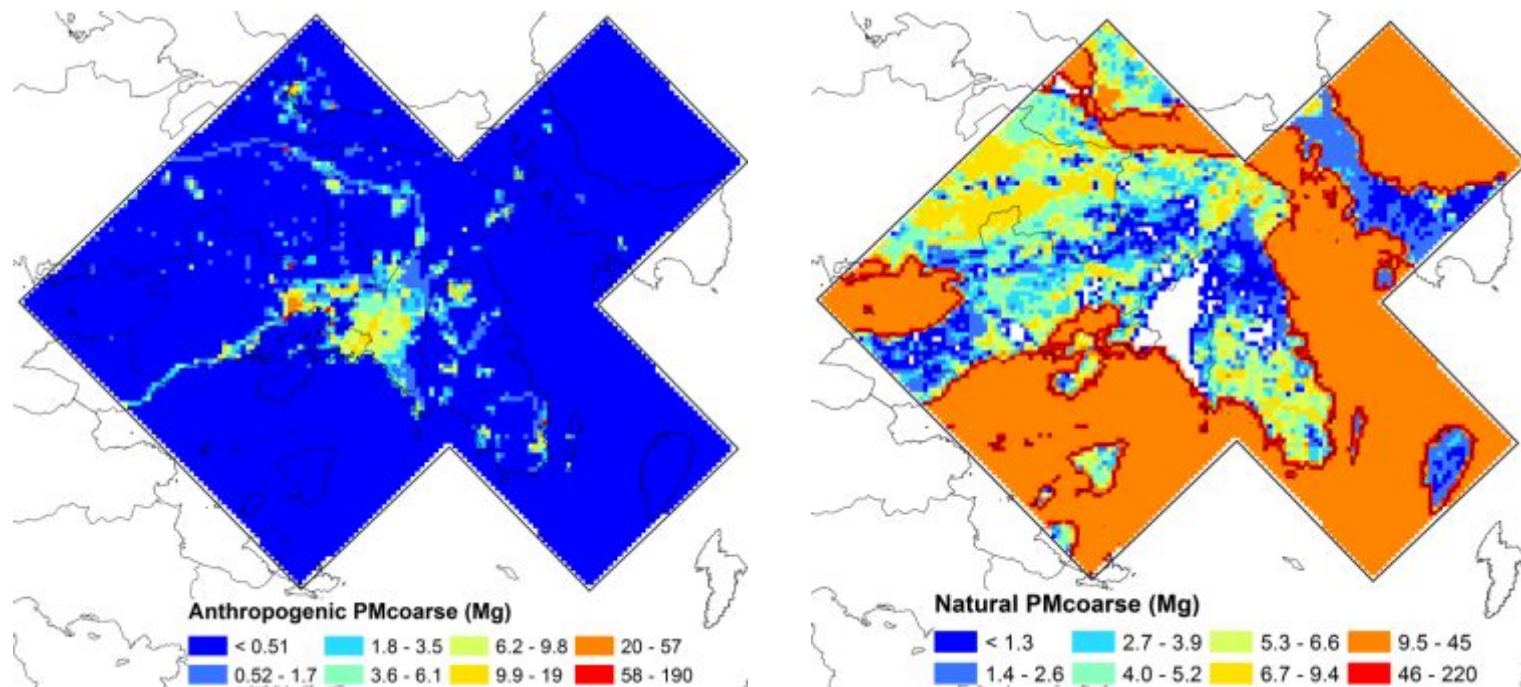
Υψηλές τιμές σχετίζονται με βιογενείς εκπομπές (Ανατολική US),
Ανθρωπογενείς εκπομπές (Κίνα), δασικές πυρκαγιές (Αφρική, Σιβηρία)

Φυσικά και ανθρωπογενή PM_{2.5} (2008)



- Ανθρωπογενή PM_{2.5} εκπέμπονται κυρίως από κεντρική θέρμανση (50.8%).
- Αλάτι από τη θάλασσα συνεισφέρει περίπου με 58.5% στο ολική συγκέντρωση PM_{2.5} το 2008.

Φυσικά και ανθρωπογενή PM_{2.5-10} (2008)



- Ανθρωπογενή PM_{2.5-10} εκπέμπονται κυρίως από βιομηχανικές καύσεις (58.4%).
- Αλάτι από τη θάλασσα συνεισφέρει ~83.3% στο ολικό PM_{2.5-10} το 2008.
- 13.2% είναι οι εκπομπές επαναιώρηση σκόνης στην ολική συγκέντρωση PM_{2.5-10} το 2008.

Η τροπόσφαιρα είχε θεωρηθεί χημικά αδρανής μέχρι το 1970

- “Η χημεία στην τροπόσφαιρα είναι κυρίως από μεγάλο αριθμό ενώσεων και οι αντιδράσεις με μοριακό οξυγόνο ...Μεθάνιο και CO είναι χημικά αδρανή στην ατμόσφαιρα” [Cadle and Allen, Atmospheric Photochemistry, Science, 1970]
- Ο χρόνος ζωής του CO υπολογίζεται σε 2.7 χρόνια (απομάκρυνση από το έδαφος) οδηγεί σε ανησυχία σε σχέση με την παγκόσμια ρύπανση του CO μέσω αυξημένων εκπομπών από αυτοκίνητα [Robbins and Robbins, Sources, Abundance, and Fate of Gaseous Atmospheric Pollutants, SRI report, 1967]

Πρώτη ανακάλυψη:

- Μετρήσεις ^{14}CO βάζει όριο ~ 0.1 yr στην τροποσφαιρική ζωή του CO [Weinstock, Science, 1969]

Δεύτερη ανακάλυψη :

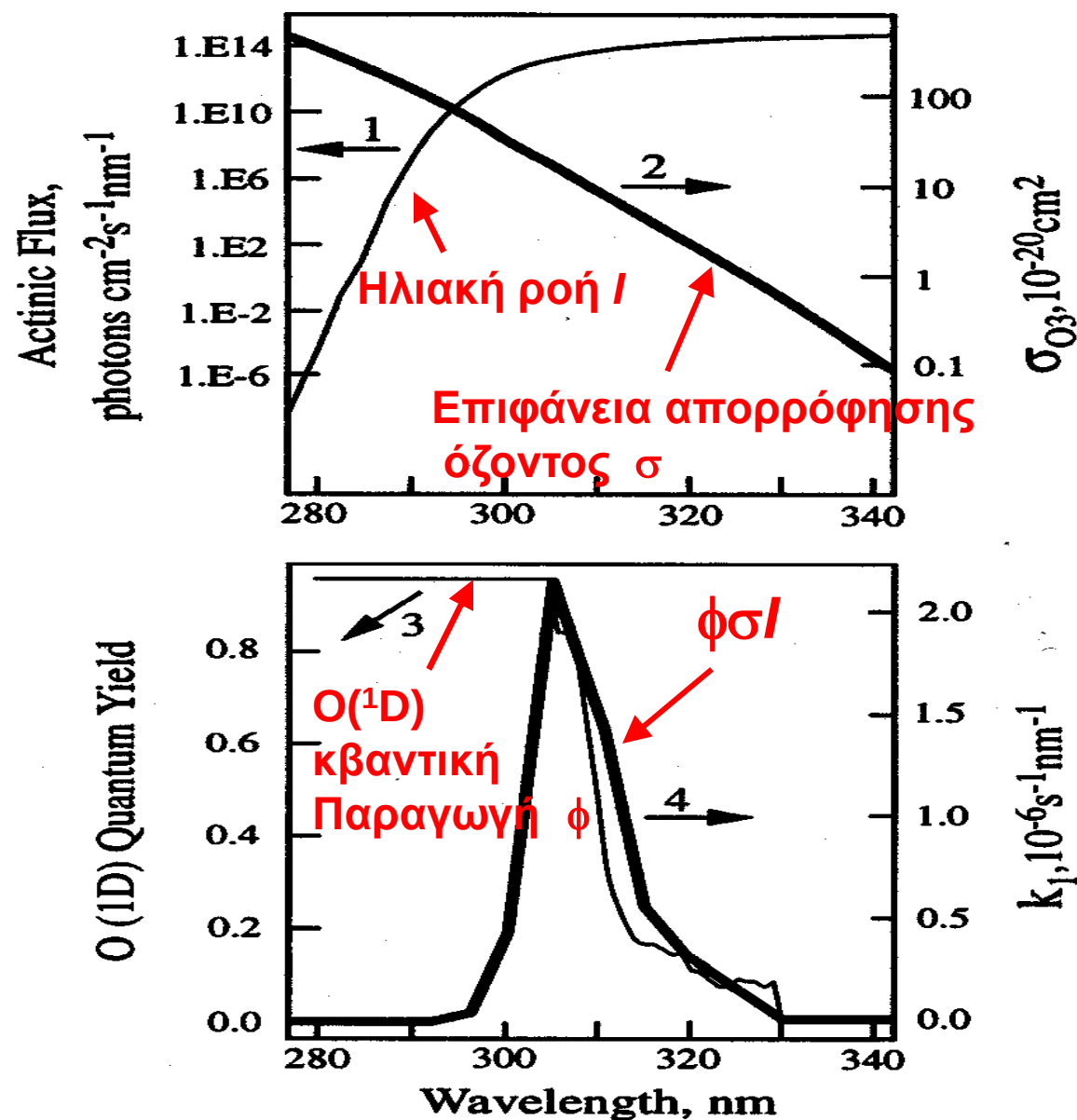
- Τροποσφαιρικό OH $\sim 1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ υπολογίστηκε από $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O}$, οδηγεί σε χρόνο ζωής στην τροπόσφαιρα ~ 0.1 yr για το CO και ~ 2 yr για το CH_4 [Levy, Science, 1971, J. Geophys. Res. 1973]

Τρίτη ανακάλυψη :

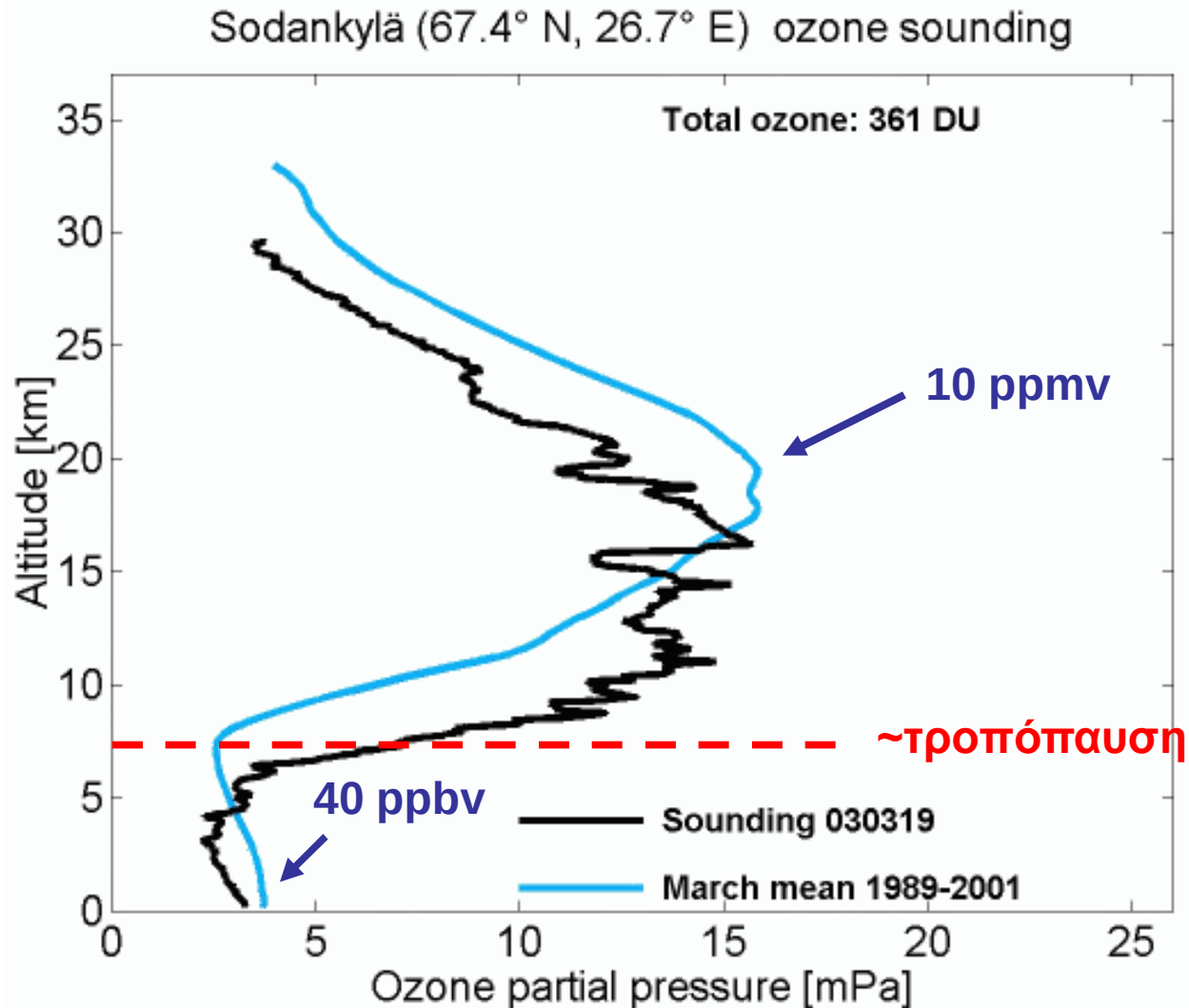
- Μετρήσεις μεθυλοχλωροφόρμιου δίνει έμμεση απόδειξη ότι τα επίπεδα συγκέντρωσης του OH σε επίπεδα $2\text{-}5 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ [Singh, Geophys. Res. Lett. 1977]

αλλά άμεσες μετρήσεις του τροποσφαιρικού OH είχαν να περιμένουν μέχρι το 1990

Γιατί το τροποσφαιρικό OH ήταν δύσκολο να μετρηθεί ; Η παραγωγή του $O(^1D)$ στην τροπόσφαιρα συμβαίνει στην περιοχή [290-320 nm]

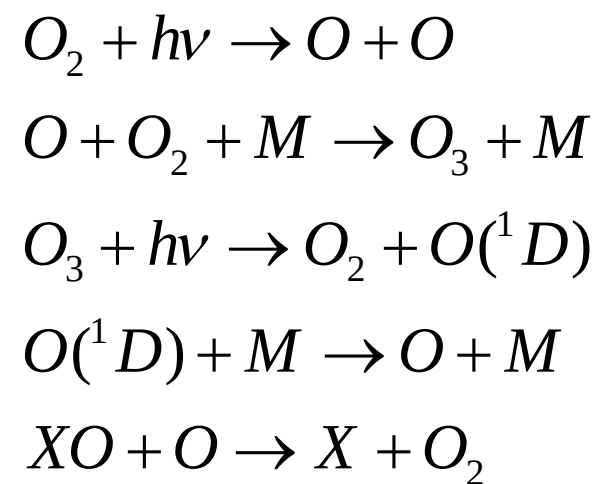


Τυπικό προφίλ Όζοντος: ~10% από τη στήλη Όζοντος παγκόσμια είναι στην Τροπόσφαιρα



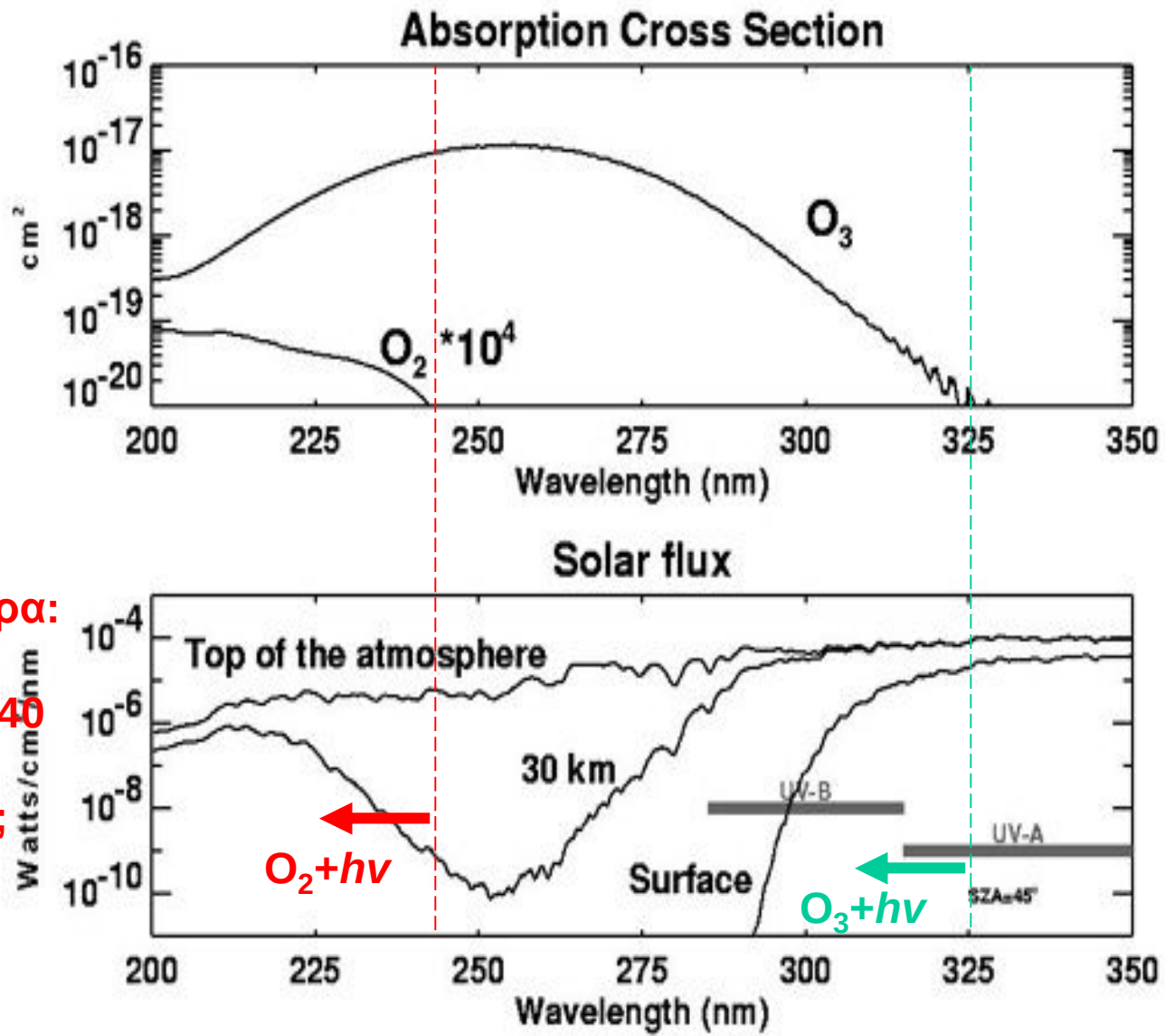
Μηχανισμός Όζοντος στη Στρατόσφαιρα δεν εφαρμόζονται στην Τροπόσφαιρα

Στην στρατόσφαιρα:



Αντίθετα, στην τροπόσφαιρα:

- μη ύπαρξη φωτονίων < 240 nm
→ Μη φωτόλυση οξυγόνου;
- χαμηλή συγκέντρωση ατόμων O
→ μη XO + O καταστροφή

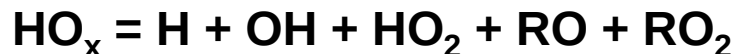


Παραγωγή Όζοντος στην Τροπόσφαιρα

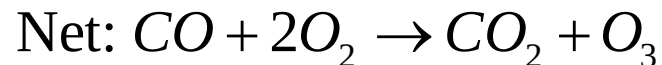
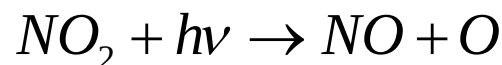
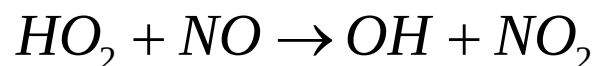
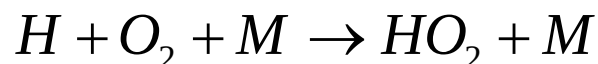
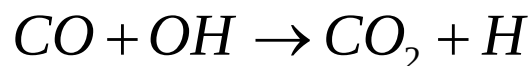
Φωτοχημική οξείδωση του CO και VOC

με κατάλυση catalyzed από ρίζες οξειδίων του υδρογόνου (HO_x)

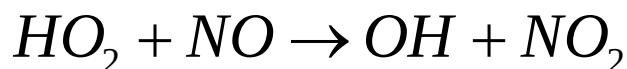
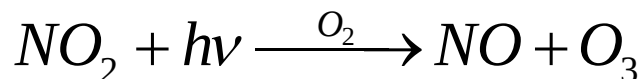
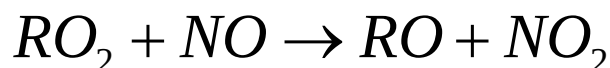
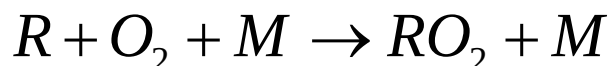
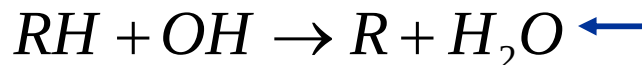
Με την παρουσία ριζών οξειδίων του αζώτου (NO_x)



Οξείδωση CO:



Οξείδωση VOC:



OH μπορεί να προσθέσει

διπλούς

ακόρεστους

δεσμούς VOCs

RO μπορεί να

καταστραφεί ή να

δώσει ισομερή;

Εμβέλεια των

προϊόντων του

καρβονυλίου

Προϊόντα καρβονυλίου μπορούν να αντιδρούν με OH για παραγωγή Όζοντος, ή να φωτοδιασπαστεί να παράγει περισσότερα HO_x ρίζες

Παγκόσμια ισορροπία Όζοντος

Σήμερα

Προ-βιομηχανική

Χημική παραγωγή στην τροπόσφαιρα, Tg y^{-1}	4300 1600	Χημική καταστροφή στην τροπόσφαιρα, Tg y^{-1}	4000 1600
Μεταφορά από τη στρατόσφαιρα, Tg y^{-1}	400 400	Εναπόθεση, Tg y^{-1}	700 400
φορτίο, Tg	360 230	Χρόνος ζωής, ημέρες	28 42



Στρατόσφαιρα
8-18 km

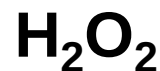
Τροπόσφαιρα



$h\nu, \text{H}_2\text{O}$



$h\nu$

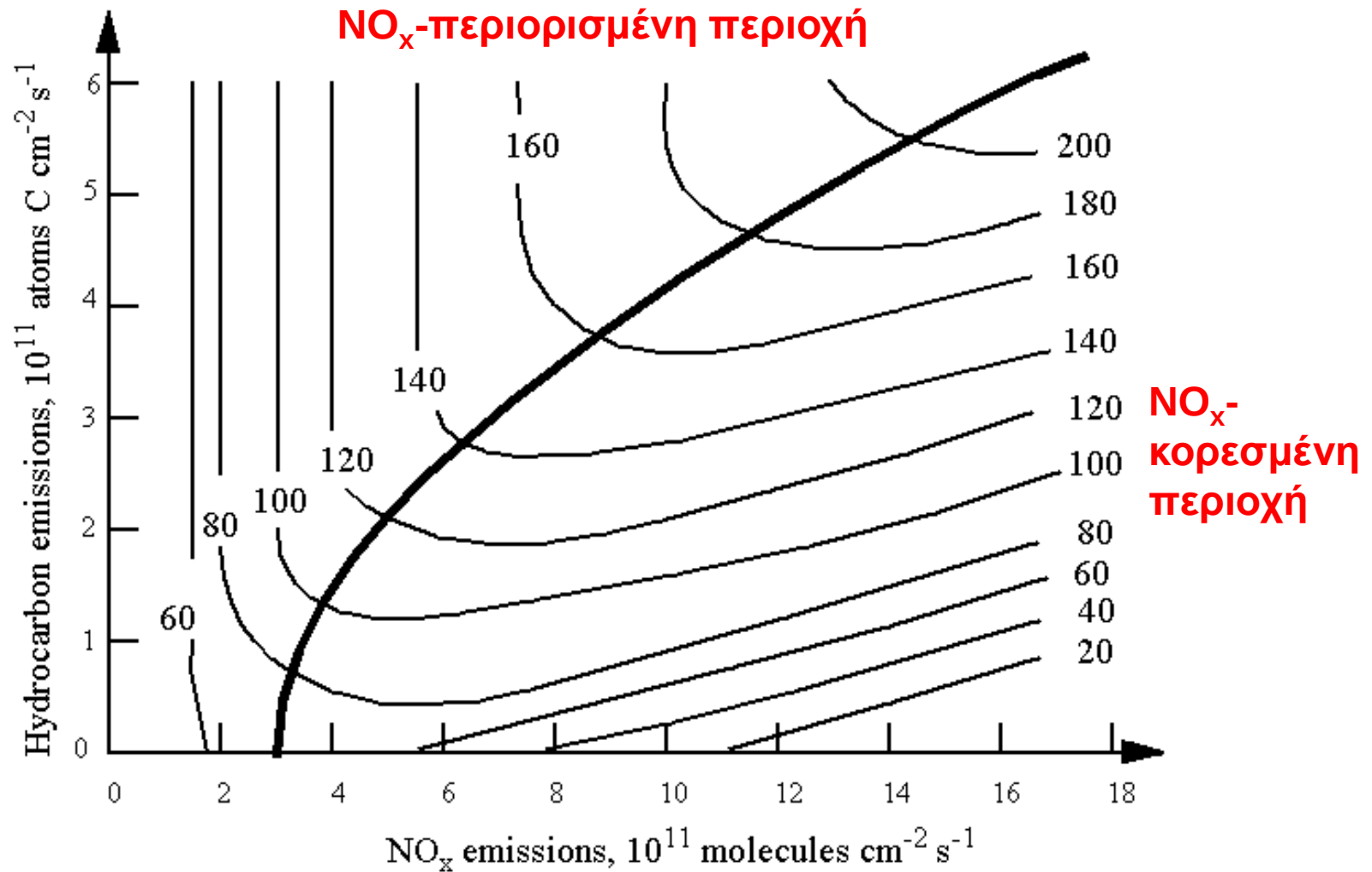


CO, VOC

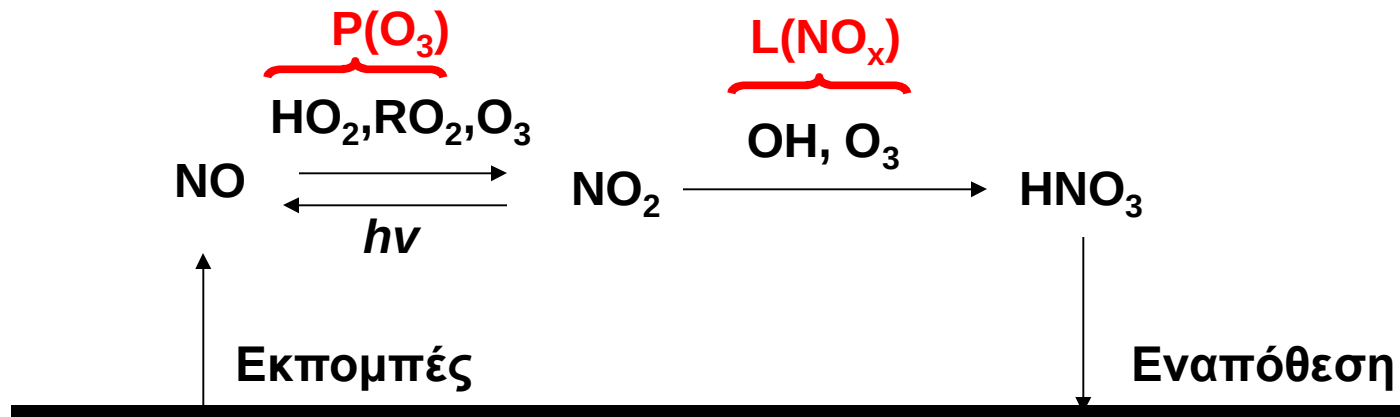
Εναπόθεση



Συγκεντρώσεις Όζοντος vs. Εκπομπών NO_x και VOC



Ακόμη και στην NO_x -περιορισμένη περιοχή,
το ολικό O_3 που παράγεται είναι αδύναμη συνάρτηση του NO_x



Ορισμός της αποδοτικότητας παραγωγής όζοντος (OPE) ως ο ολικός αριθμός των μορίων O_3 που παράγονται ανά μονάδα εκπεμπόμενου NO_x .

Υποθέτοντας ότι το NO_x είναι σε σταθερή κατάσταση, δραστική HO_x μεταφορά, και καταστροφή του NO_2 με αντίδραση με το OH :

$$\text{OPE} = \frac{P(\text{O}_3)}{L(\text{NO}_x)} = \frac{2k_7[\text{HO}_2][\text{NO}]}{k_9[\text{NO}_2][\text{OH}]} = \frac{2k_4[\text{RH}]}{k_9[\text{NO}_2]}$$

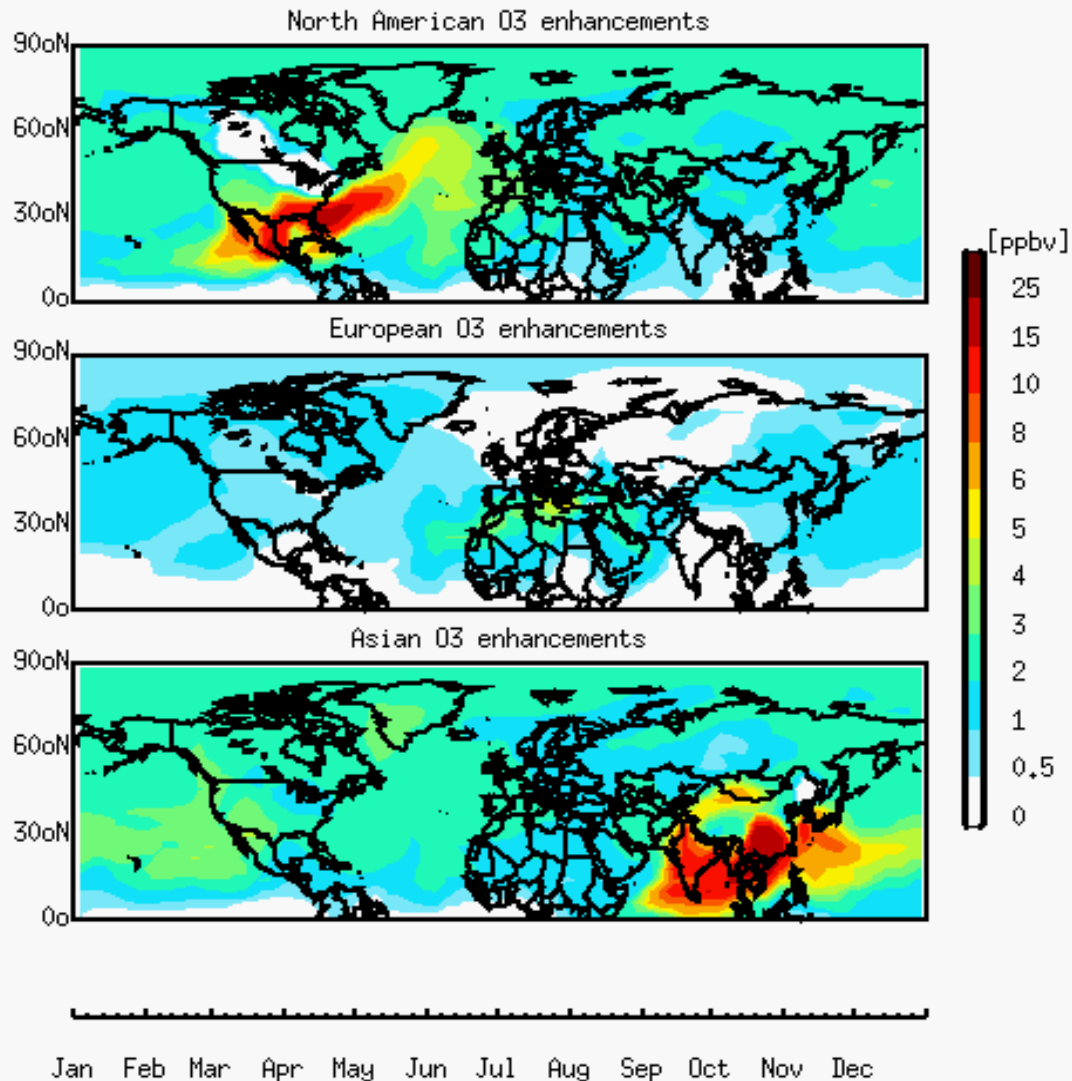
$\text{OPE} \searrow$ as $\text{NO}_x \nearrow \Rightarrow$ ισχυρή μη γραμμικότητα; σε μοντέλα, με μείωση των Εκπομπών NO_x με 50% μειώνει το όζον μόνο με ~15%

Διηπειρωτική επίδραση ρύπανσης από Όζον GEOS-Chem αποτελέσματα για το 2006

Το επιφανειακό O_3
αυξάνεται από
ανθρωπογενείς
εκπομπές από τη
Βόρεια Αμερική

Από ανθρωπογενείς
εκπομπές από την
Ευρώπη

Από ανθρωπογενείς
εκπομπές από την
Ασία



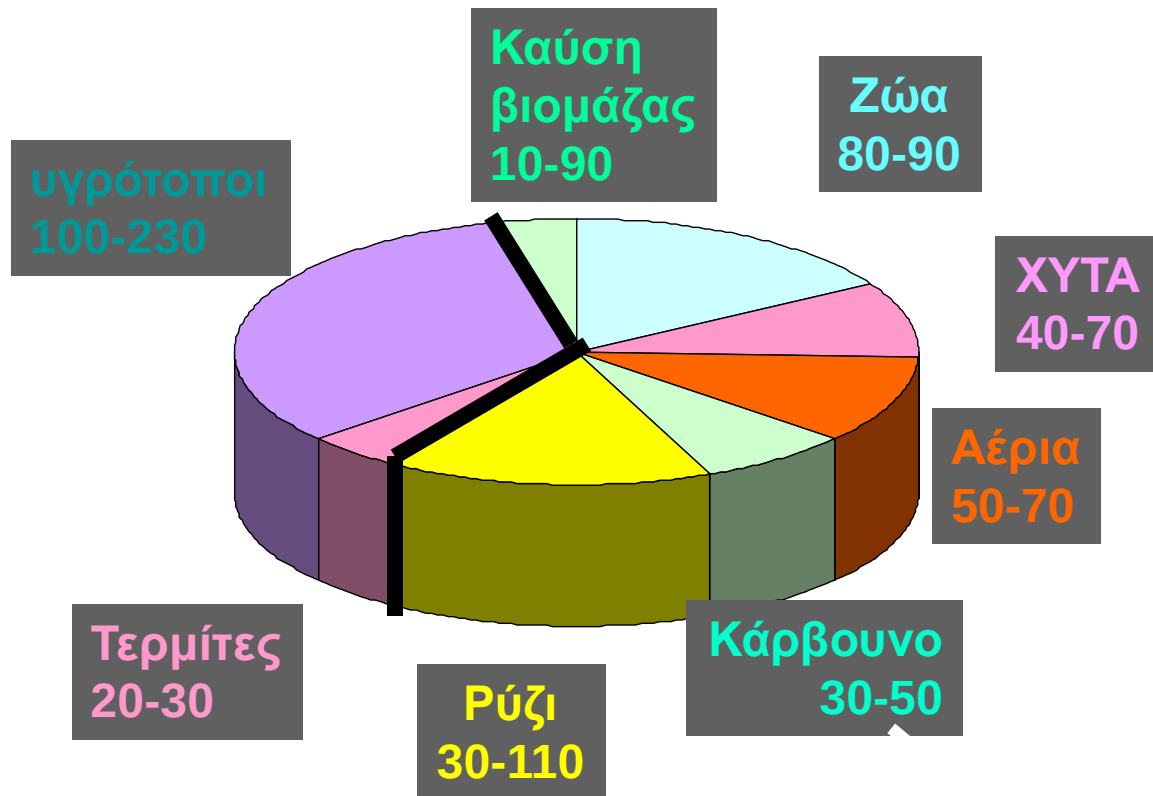
Μονοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα

Πηγή: ατελής καύση

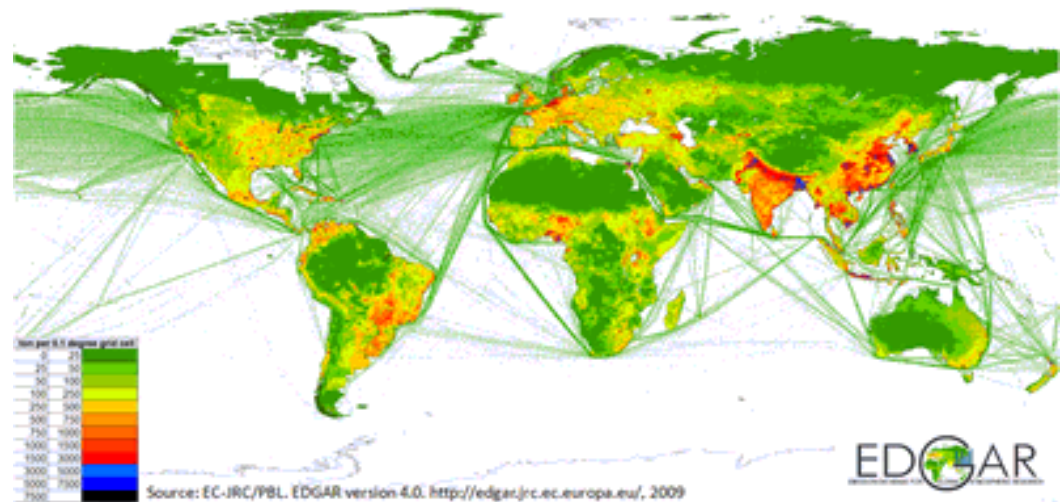
Καταβόθρα: οξείδωση με OH (χρόνος ζωής 2 μηνών)

	<i>Range of estimates ($Tg\ CO\ yr^{-1}$)</i>
Sources	1800–2700
Fossil fuel combustion/industry	300–550
Biomass burning	300–700
Vegetation	60–160
Oceans	20–200
Oxidation of methane	400–1000
Oxidation of other hydrocarbons	200–600
Sinks	2100–3000
Tropospheric oxidation by OH	1400–2600
Stratosphere	~ 100
Soil uptake	250–640

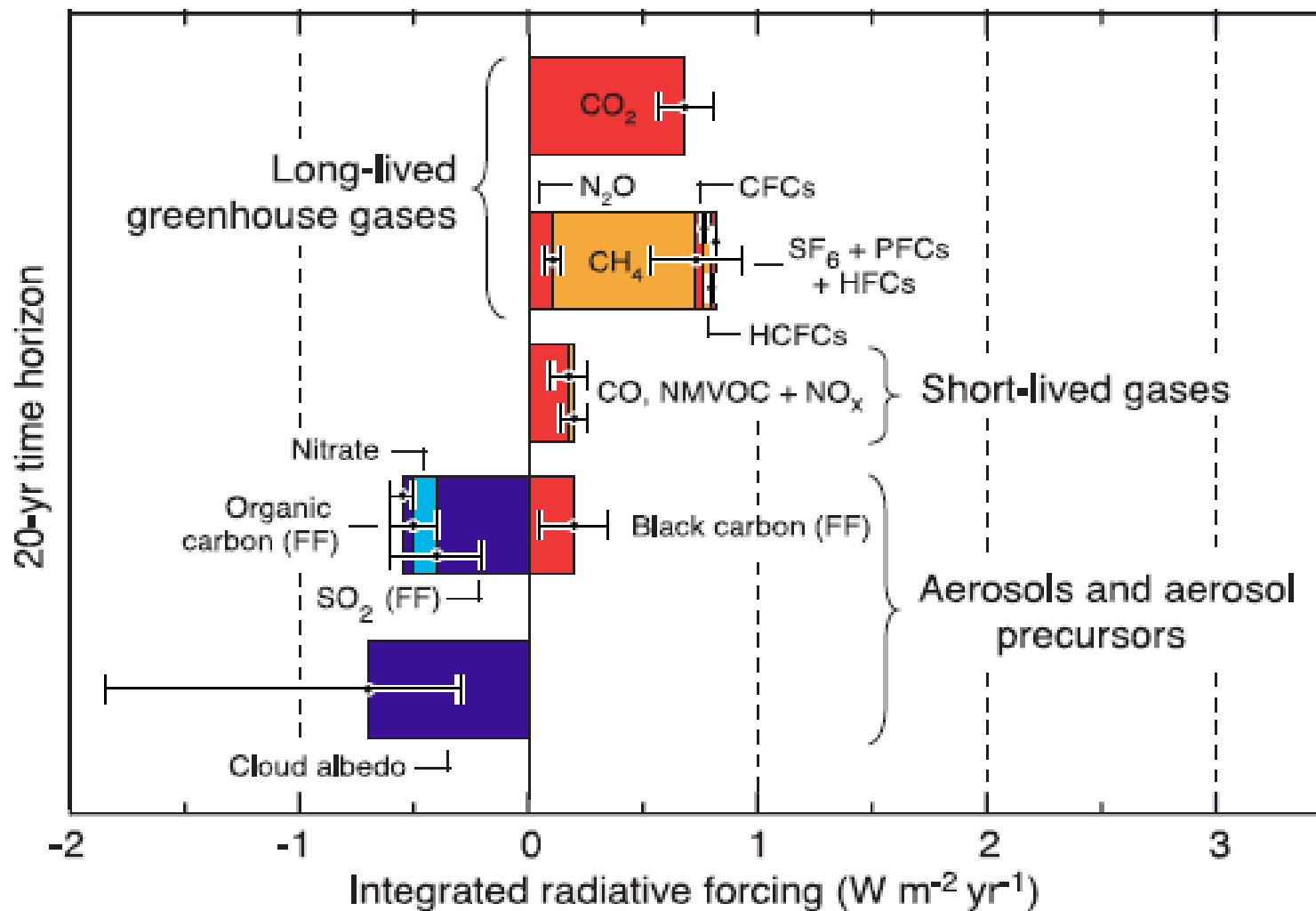
Παγκόσμιες πηγές μεθανίου, Tg a⁻¹ [IPCC, 2007]



2005 methane emissions

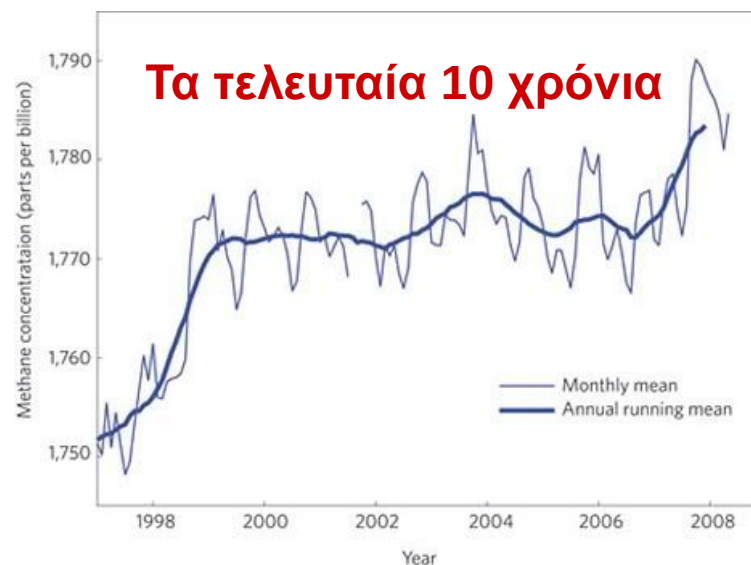
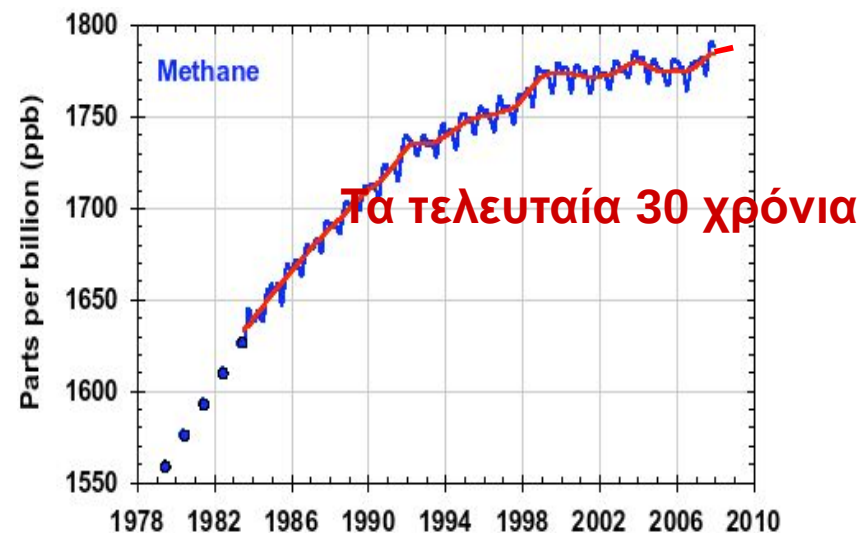
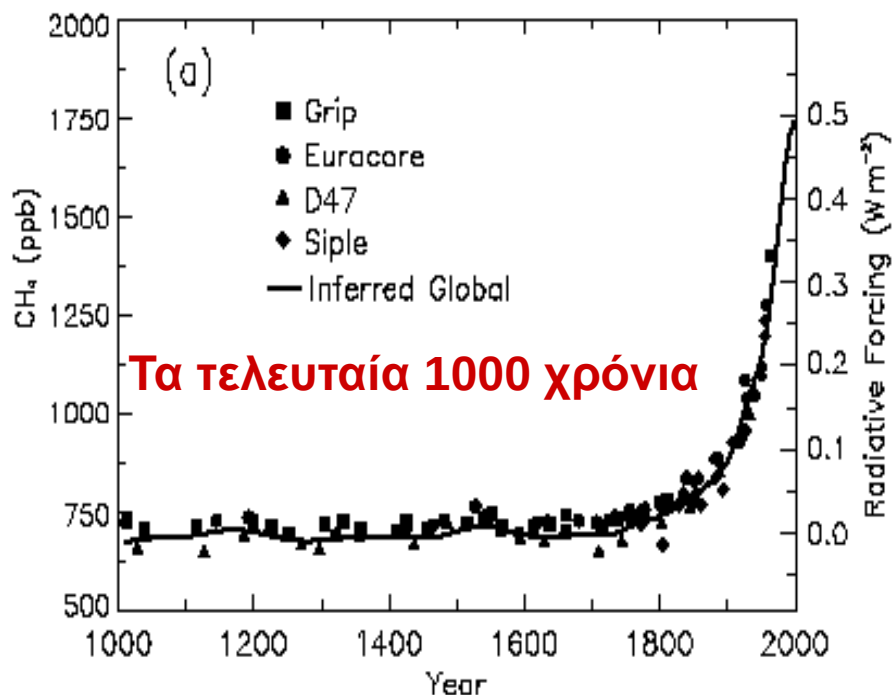


Σπουδαιότητα του μεθανίου για κλιματικές αλλαγές
Ολοκληρωμένη επίδραση σε ορίζοντα 20-χρόνων από εκπομπές του 2000

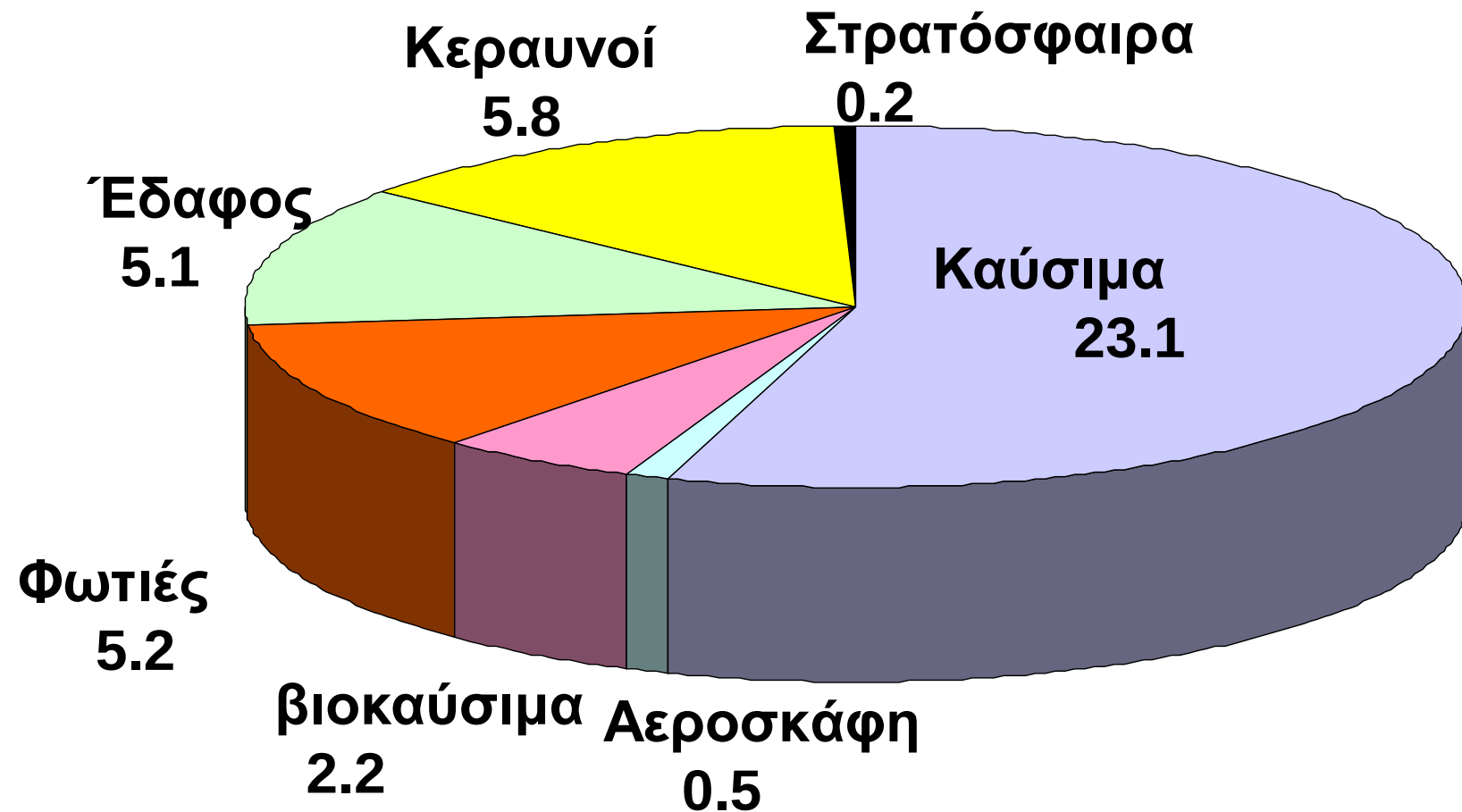


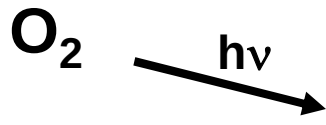
Πηγές μεθανίου και αεροζόλ είναι το ίδιο σημαντικές με το CO_2

Ιστορικές μεταβολές στη συγκέντρωση μεθανίου



NO_x Εκπομπές (Tg N y^{-1}) στην Τροπόσφαιρα





Χημεία τροποσφαιρικού όζοντος:
οξείδωση CO, VOCs, και μεθανίου με
την παρουσία NOx

Στρατόσφαιρα
8-18 km

Τροπόσφαιρα



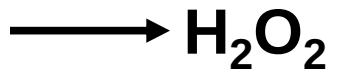
$h\nu, H_2O$



$h\nu$



CO, VOC



Η στασιμότητα
βοηθάει την
παραγωγή όζοντος

Εναπόθεση

Πρόδρομες
ενώσεις
όζοντος

Οξείδια του αζώτου; $NO_x = NO + NO_2$

καύσεις, έδαφος, κεραυνοί

Μεθάνιο

υγρότοποι, τα ζώα, φυσικό αέριο

Πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs)

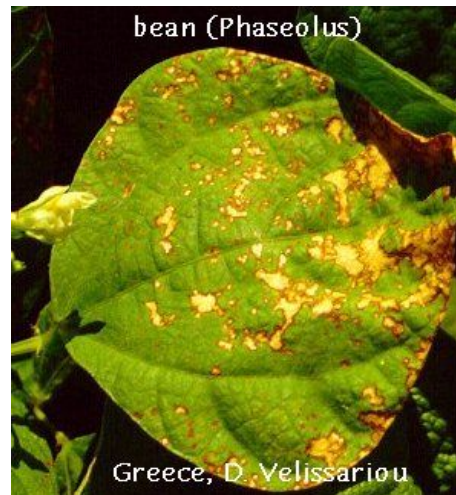
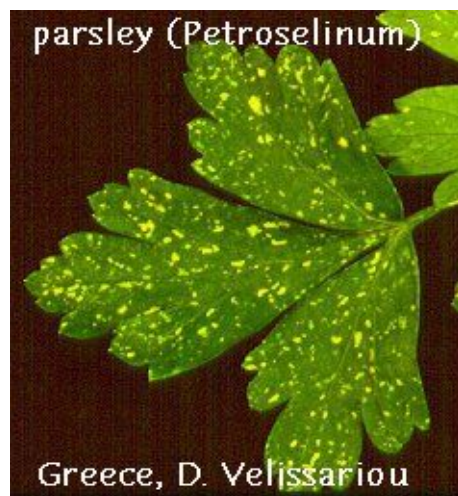
βλάστηση, καύσεις, βιομηχανία

CO

καύσεις, οξείδωση VOC



Το όζον καταστρέφει τα φυτά



Φωτοχημικό νέφος

