

Ατμοσφαιρική Χημεία - Ιδιότητες Αερίων και Αιωρούμενων Σωματιδίων

- 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 CO_2 , CH_4 , N_2O 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).

Ατμοσφαιρική Χημεία – Συνέχεια

- 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 οξειδωση οργανικών και ανόργανων χημικών ενώσεων με τη βοήθεια της ηλιακής ακτινοβολίας.

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.

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 (SO_2) 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.
- Άλλες θειικές ενώσεις περιλαμβάνουν το υδρόθειο (H_2S) και το καρβονυλικό σουλφίδιο (OCS, carbonyl sulfide).

Ενώσεις του αζώτου

- Η πιο διαδεδομένη μορφή του αζώτου είναι αυτή του μοριακού αζώτου (N_2), η οποία όμως είναι χημικά ευσταθής. Χημικά ενεργές ενώσεις αζώτου είναι το υποξείδιο του αζώτου (N_2O), το μονοξείδιο του αζώτου (NO), το διοξείδιο του αζώτου (NO_2), το νιτρικό οξύ (HNO_3) και τέλος η αμμωνία (NH_3).
- Το μονοξείδιο του αζώτου προέρχεται από καύση σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ το διοξείδιο του αζώτου εκπέμπεται σε μικρές ποσότητες από καύσεις μαζί με το μονοξείδιο του αζώτου.
- Τα οξείδια του αζώτου ($NO_x = NO + NO_2$) είναι από το πιο σημαντικά μόρια στην ατμοσφαιρική χημεία και θα τα συναντήσουμε συχνά στη μελέτη των χημικών αντιδράσεων.
- Επίσης ως αντιδρόν άζωτο NO_y ονομάζουμε το άθροισμα των οξειδίων του αζώτου ($NO_x = NO + NO_2$) καθώς και όλα τα προϊόντα από την οξειδωση των NO_x όπως το HNO_3 (νιτρικό οξύ-nitric acid), HNO_2 (νιτρώδες οξύ-nitrous acid), (νιτρική ελεύθερη ρίζα-nitrate radical), N_2O_5 (πεντοξείδιο του αζώτου - dinitrogen pentoxide), το νιτρικό υπεροξυακετύλιο PAN (peroxyacetyl nitrate) ($RC(O)OONO_2$).

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 C_nH_{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 ($CH_3\bullet$)). 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 $R\bullet$. Τα αλκύλια είναι χημικά ενεργά και παίζουν σημαντικό ρόλο στη χημεία της Ατμόσφαιρας.

Ενώσεις του άνθρακα - Συνέχεια

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

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.
- 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.
- 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.

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.
- Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των σωματιδίων αυτών είναι η μεγάλη μεταβολή στο μέγεθος τους που κυμαίνεται από λίγα νανόμετρα μέχρι αρκετά μικρόμετρα, όπως αναφέρουμε παραπάνω.

Κατανομή σωματιδίων στην ατμόσφαιρα

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:

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

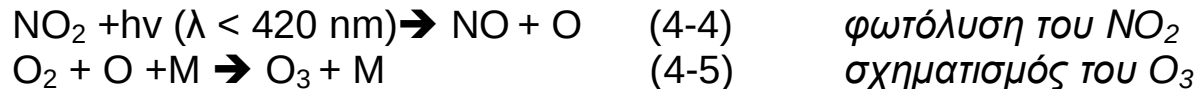
όπου d_p η διάμετρος του σωματιδίου και CMD είναι η αριθμητική μέση (median) διάμετρος. Η CMD ορίζεται ως η διάμετρος που ο μισός αριθμός των ολικών σωματιδίων είναι μικρότερος από αυτή και ο άλλος μισός αριθμός μεγαλύτερος. Η μέση διάμετρος είναι ακόμη αυτή που χωρίζει την καμπύλη κατανομής της συχνότητας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

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 NO_x , υδρογονανθράκων και VOC– στην ατμόσφαιρα) που ελέγχονται για την εκτίμηση του επιπέδου ατμοσφαιρικής ρύπανσης, καθώς είναι μεγάλης φωτοχημικής οξειδωτικής ικανότητας.
- 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 συγκέντρωσης του όζοντος στην ατμόσφαιρα να παρατηρείται τις μεσημεσιανές ώρες, ανάλογα και την ύπαρξη οξειδίων του αζώτου (NO_x), υδρογονανθράκων (H/C) και συνθηκών άπνοιας ή θερμοκρασιακής αναστροφής.
- *είναι η περιοχή του φάσματος από 10 - 380nm

Φωτοχημεία στην ελεύθερη τροπόσφαιρα

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 :



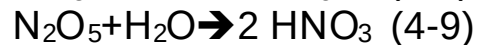
...όπου M : μια τρίτη ένωση συνήθως N_2 ή O_2 , που απόρροφά την επιπλέον ενέργεια ταλάντωσης της αντίδρασης και σταθεροποιεί το μόριο του όζον που σχηματίζεται.

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 κύριο καθαριστή του όζοντος μέσω της αντίδρασης:



Φωτοχημεία στην ελεύθερη τροπόσφαιρα

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 φάση ως όξινη βροχή.

Κατά τη διάρκεια της ημέρας έχουμε σχηματισμό του HNO_3 με ρυθμό περίπου 0.5 ppb/ώρα βάσει της αντίδρασης:

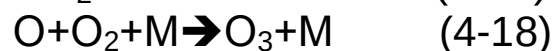
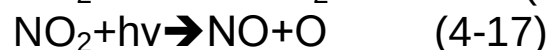
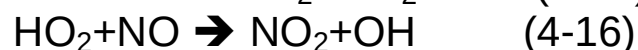
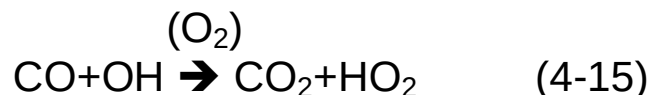


Σε περίπτωση που υπάρχει αρκετή αμμωνία στην ατμόσφαιρα έχουμε τη δημιουργία NH_4NO_3 που είναι και το πιο πιθανό προϊόν, ενώ σε αντίθετη περίπτωση έχουμε το νιτρικό οξύ σε αέρια φάση.

Χημεία 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.

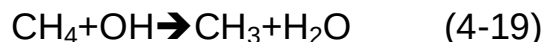
Η ατμοσφαιρική οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω σειρά αντιδράσεων:



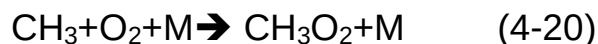
Από την παραπάνω σειρά αντιδράσεων έχουμε παραγωγή όζοντος λόγω του ότι η οξείδωση του NO σε NO₂ γίνεται από τη ρίζα HO₂ και όχι από το όζον.

Χημεία Υδρογονανθράκων

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

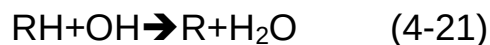


Και η μεθυλική ρίζα που παράγεται αντιδρά σχεδόν αμέσως με μόριο οξυγόνου για να δώσει τη ρίζα του μεθυλοπεροξυδίου (CH_3O_2)



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 με το OH (> 90%).

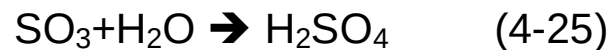


Χημεία Θειικών Ενώσεων

Το διοξείδιο του θείου είναι η πιο σημαντική ένωση του θείου στην ατμόσφαιρα και οξειδώνεται και στην αέρια αλλά και στη σωματιδιακή φάση. Στην αέρια φάση έχουμε την αντίδραση του SO₂ με το OH που μπορεί να περιγραφεί ως:



Το SO₃ που σχηματίζεται αντιδρά με το νερό ή στην αέρια ή στην υγρή φάση μετά από απόρροφηση από σταγονίδια και δημιουργεί θειικό οξύ ως εξής:



Στοιχεία Υδατικής Χημείας 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 χημικού στοιχείου A στην αέρια και υγρή φάση ($A(g) \leftrightarrow A(aq)$) μπορούμε να γράψουμε (Seinfeld and Pandis, 1998):

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

...όπου: p_A η μερική πίεση του στοιχείου A στην αέρια φάση (atm),
[A(aq)] η συγκέντρωση του συστατικού στην υγρή φάση (mol L^{-1}),
 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 διαφοράς στις τιμές των συντελεστών Henry ($\text{mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$) για διάφορα ατμοσφαιρικά αέρια και στους 298K έχουμε:

$$H_{O_2} = 1.3 \times 10^{-3}$$

$$H_{SO_2} = 1.23$$

$$H_{HCl} = 727$$

$$H_{CH_3COOH} = 8.8 \times 10^3$$

$$H_{NO_3} = 2.1 \times 10^5.$$

Στοιχεία Υδατικής Χημείας στην Ατμόσφαιρα

Η θερμοκρασιακή μεταβολή ενός συντελεστή ισορροπίας, όπως 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:

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

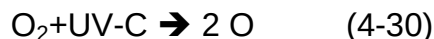
Ο συντελεστής Henry γενικά αυξάνεται όταν η θερμοκρασία μειώνεται, πράγμα που δείχνει μεγαλύτερη διαλυτότητα του αερίου σε μικρότερες θερμοκρασίες. Για παράδειγμα, ο συντελεστής Henry για το SO_2 αυξάνεται από 1.24 σε 3.28 mol L⁻¹ atm⁻¹ για μείωση της θερμοκρασίας από 298 σε 273K (Seinfeld and Pandis, 1998).

Χημεία της στρατόσφαιρας –Όζον

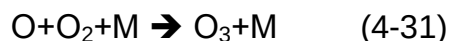
Γνωρίζουμε ότι η ηλιακή ακτινοβολία που φθάνει στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας περιέχει και το υπεριώδες τμήμα της, που χωρίζεται σε τρεις περιοχές που διακρίνονται από το μήκος κύματος της υπεριώδους ακτινοβολίας A, B και C (Σχήμα 4-2) ως εξής:

- UV-A όταν $\lambda=320-400 \text{ nm}$
- UV-B όταν $\lambda=290-320 \text{ nm}$
- UV-C όταν $\lambda<290 \text{ nm}$

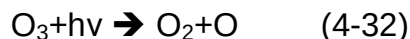
Το όζον δημιουργείται στη στρατόσφαιρα σε ύψος περίπου 30Km, όπου η ηλιακή υπεριώδης ακτινοβολία με μήκος κύματος λ μικρότερο των 242nm (UV-C) διασπά το μοριακό οξυγόνο σε άτομα:



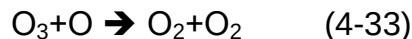
Στη συνέχεια το ατομικό οξυγόνο αντιδρά με το μοριακό οξυγόνο παρουσία ενός τρίτου σώματος (N_2 ή O_2) και έχουμε:



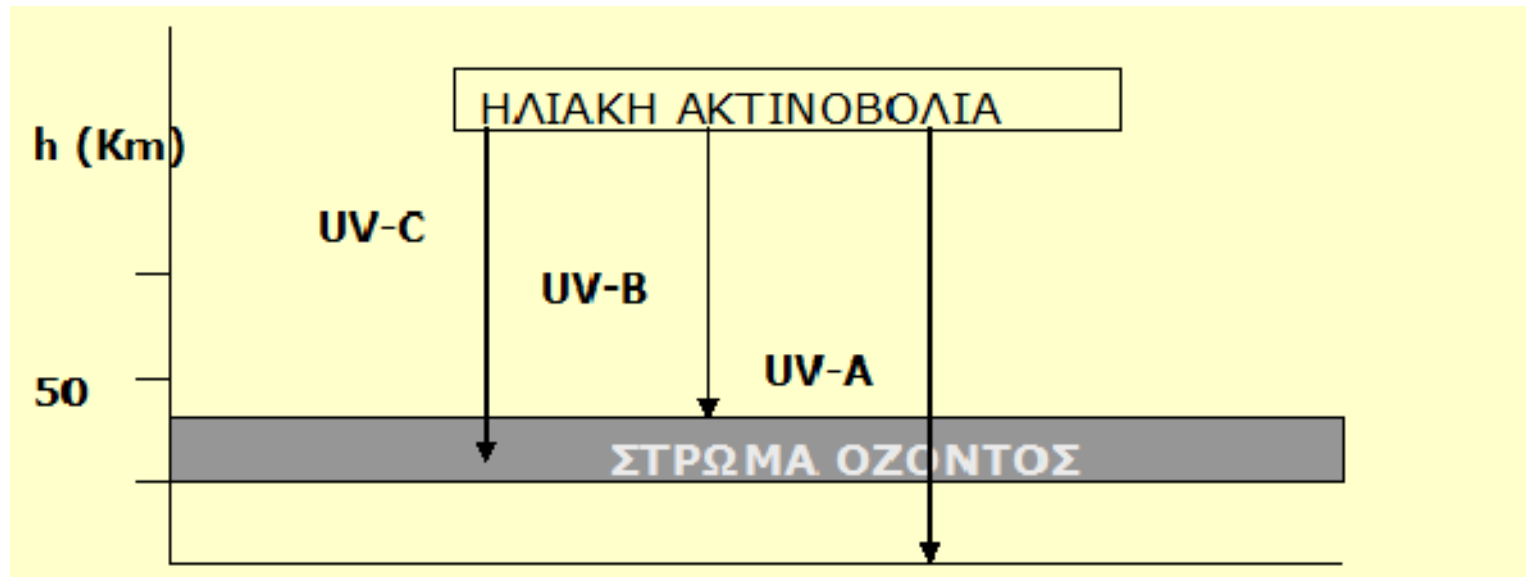
Μετά το μόριο του O_3 διασπάται με την απορρόφηση της ακτινοβολίας UV-B και UV-C ως εξής:



Και επίσης το O_3 μπορεί επίσης να αντιδράσει με ατομικό οξυγόνο σύμφωνα με την αντίδραση:

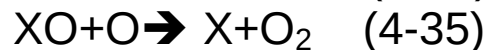


Χημεία της στρατόσφαιρας – Όζον



Χημεία της στρατόσφαιρας –Όζον

Στην αρχή της δεκαετίας του 1970 έχουμε μια σημαντική επιστημονική ανακάλυψη από τους Crutzen (1970) και Johnston (1971), που έδειξε 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 ελεύθερη καταλυτική ρίζα X (όπου X μπορεί να είναι H, OH, NO, Cl ή Br):



Χημεία της στρατόσφαιρας –Όζον

Ενώ έχουμε καταστροφή του όζοντος από τα CFC έχει παρατηρηθεί από το 1985 δραστική μείωση της στοιβάδας του όζοντος στην Ανταρκτική που ονομάζεται “τρύπα του όζοντος”. Η μείωση αυτή είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτή που προβλεπόταν λόγω των CFC. Έχει απόδειχθεί 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 υποβοηθεί 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:

