

Ασκήσεις

1. Υπολογίστε την παγκόσμια εκπομπή άνθρακα που προέρχεται από την παραγωγή πετρελαίου και φυσικού αερίου για το έτος 1986. Η παγκόσμια παραγωγή το 1986 ήταν $5,518 \times 10^7$ βαρέλια την ημέρα και η παγκόσμια παραγωγή φυσικού αερίου ήταν για την ίδια χρονιά $6,22 \times 10^{13} \text{ ft}^3 \text{ yr}^{-1}$. Η πυκνότητα του πετρελαίου υποτίθεται ότι ισούται με $0,85 \text{ g cm}^{-3}$. Υποθέστε ακόμη ότι το πετρέλαιο έχει μέση σύσταση $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$. Κάθε βαρέλι έχει όγκο $0,16 \text{ m}^3$. Υποθέστε επίσης ότι το αέριο που παράγεται είναι μόνο μεθάνιο. Οι εκπομπές να υπολογιστούν σε μονάδες g(C) yr^{-1} . (Seinfeld και Pandis, 2006).

2. Αποδείξτε ότι εάν ένα αέριο A έχει ατμοσφαιρικό χρόνο ζωής τ_A , τότε το δυναμικό του της παγκόσμιας θέρμανσης (GWP) (σχετικά με το CO_2) για περίοδο t_f δίνεται από τη σχέση

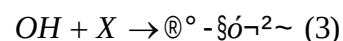
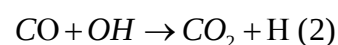
$$\text{GWP} = \frac{\sim_A^2 \left(1 - e^{-t_f/\tau_A} \right)}{\sim_{\text{CO}_2}^2 \left(1 - e^{-t_f/\tau_{\text{CO}_2}} \right)}$$

όπου τ_{CO_2} είναι ο χρόνος ζωής του CO_2 .

Χρησιμοποιήστε την παραπάνω σχέση μαζί με τις τιμές για χρόνο ζωής και τους συντελεστές επίδρασης της ακτινοβολίας για να υπολογίσετε τις τιμές του GWP για περίοδο 20 χρόνων για τα αέρια CH_4 , CFCl_3 , CF_2Cl_2 και CH_3CCl_3 ($\alpha_{\text{CH}_4} = 21$, $\tau_{\text{CH}_4} = 11$, $\alpha_{\text{CO}_2} = 1$, $\tau_{\text{CO}_2} = 200$, $\alpha_{\text{CFCl}_3} = 12400$, $\tau_{\text{CFCl}_3} = 50$, $\alpha_{\text{CF}_2\text{Cl}_2} = 15800$, $\tau_{\text{CF}_2\text{Cl}_2} = 102$, $\alpha_{\text{CH}_3\text{CCl}_3} = 2730$, $\tau_{\text{CH}_3\text{CCl}_3} = 5,4$) (Seinfeld και Pandis, 2006).

3. Εάν η αριθμητική συγκέντρωση στον αέρα για το όζον (O_3) είναι $N_q = 1,5 \times 10^{12} \text{ μόρια cm}^{-3}$ να υπολογίσετε το λόγο ανάμιξης σε ppmv, τη μερική πίεση του όζοντος και το λόγο ανάμιξης μάζας σε ppm.

4. Σε καταστάσεις σταθερής κατάστασης ο ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής μιας χημικής ένωσης ορίζεται ως η συνολική ποσότητα της ένωσης διαιρεμένη με το μέσο παγκόσμιο ρυθμό απώλειας σε ένα χρόνο. Το σύστημα $\text{CH}_4\text{-CO-OH}$ στην τροπόσφαιρα είναι αλληλεξαρτώμενο και ο χρόνος ζωής για τη μείωση του CH_4 για παράδειγμα είναι μεγαλύτερος από το χρόνο σταθερής κατάστασης του CH_4 όπως ορίζεται παραπάνω. Ο σκοπός της άσκησης αυτής είναι να εξετάσει αυτό το φαινόμενο. Για την ανάλυση η ατμόσφαιρα εξετάζεται ως ένα απλό κουτί. Οι χημικές αντιδράσεις του συστήματος $\text{CH}_4\text{-CO-OH}$ είναι οι εξής:



Το μοναδικό προϊόν που θα εξετάσουμε από την οξειδωση του CH_4 είναι το CO . Αυτή είναι μια παραδοχή απλούστευσης μια και άλλα προϊόντα περιλαμβάνουν το HCHO που στη συνέχεια οξειδώνεται σε CO . Η χημική ένωση X συμβολίζει τις καταβόθρες του OH που είναι ανεξάρτητες από το σύστημα $\text{CH}_4\text{-CO}$. Συμπεριλαμβάνουμε στην ανάλυση επίσης τις παγκόσμιες εκπομπές των χημικών ενώσεων S_{CH_4} , S_{CO} και S_{OH} .

Τυπικές τιμές για τις σταθερές αντίδρασης και τους ρυθμούς εκπομπής δίνονται:

$$k_1 = 5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = 2 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_3 = 1 \text{ s}^{-1}$$

$$S_{\text{CH}_4} = 1,6 \times 10^5 \text{ molecules cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$S_{\text{CO}} = 2,4 \times \text{molecules cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$S_{\text{OH}} = 11,2 \times \text{molecules cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

α) Να δείξετε ότι σε συνθήκες σταθερής κατάστασης θετική λύση για το $[\text{OH}]$ προκύπτει μόνο εάν $S_{\text{OH}} > 2 S_{\text{CH}_4} + S_{\text{CO}}$, δηλαδή η πηγή του OH πρέπει να είναι αρκετά μεγάλη για να οξειδώσει τις πηγές των CH_4 και CO .

β) Οι εξισώσεις για τις τρεις αντιδράσεις είναι

$$\frac{d[C_4]}{dt} = S_{C_4} - R_1$$

$$\frac{d[C]}{dt} = S_C + R_1 - R_2$$

$$\frac{d[O]}{dt} = S_O - R_1 - R_2 - R_3$$

όπου R_i είναι ο ρυθμός της αντίδρασης i και μπορεί να εκφραστεί ως

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{x})$$

όπου

$$\mathbf{x} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_4 \\ C \\ O \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{f} = \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{C_4} - R_1 \\ S_C + R_1 - R_2 \\ S_O - R_1 - R_2 - R_3 \end{bmatrix}$$

Υποθέστε ότι εφαρμόζουμε μεταβολή δx για όλες τις χημικές ενώσεις. Επομένως μπορούμε να γράψουμε $x = \bar{x} + \delta x$, ; όπου $\bar{x}$ είναι η κατάσταση πριν τη μεταβολή. Δείξτε ότι η διαφορική εξίσωση που περιγράφει τη μεταβολή μπορεί να γραφεί ως

όπου η 3×3 Ιακωβιανή (πίνακας) J είναι

$$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \frac{\partial f_1}{\partial x_3} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \frac{\partial f_2}{\partial x_3} \\ \frac{\partial f_3}{\partial x_1} & \frac{\partial f_3}{\partial x_2} & \frac{\partial f_3}{\partial x_3} \end{bmatrix}$$

Επομένως η μεταβολή σε αλλαγές στη συγκέντρωση μπορεί να γραφεί ως

$$\frac{d x}{d t} = J \delta x$$

(Seinfeld και Pandis, 2006).

5. Υποθέστε ότι το CO βρίσκεται σε συνθήκες σταθερής ισορροπίας στο Βόρειο και Νότιο Ημισφαίριο. Να υπολογίσετε το λόγο ανάμιξης του (σε ppb) στα δύο Ημισφαίρια όταν γνωρίζεται ότι οι συντελεστές μεταφοράς ανάμεσα στα δυο Ημισφαίρια είναι ίσες με 1 yr^{-1} και ο συντελεστής καταστροφής του CO με το OH είναι ίσος με $4,115 \text{ yr}^{-1}$. Στους παρακάτω πίνακες δίνονται οι πηγές και καταβόθρες του CO. Τα C_{NH} και C_{SH} αναφέρονται στις συγκεντρώσεις του CO στο Βόρειο (NH, North Hemisphere) και Νότιο (SH, South Hemisphere) Ημισφαίριο αντίστοιχα.

Πηγές (Tg yr^{-1})	Παγκόσμιες	NH	SH
Ανθρωπογενείς	425	425	0
Καύση δασών	500	0	500
Βιογενής	110	$1/2 \times (110)$	$1/2 \times (110)$
Ωκεανοί	110	$1/3 \times (110)$	$2/3 \times (110)$
Οξείδωση του CH_4	700	$51,5/100 \times (700)$	$48,5/100 \times (700)$
Οξείδωση NMHC	400	400	0

Καταβόθρες (Tg yr^{-1})	Παγκόσμιες	NH	SH
OH αντίδραση		$k_{\text{OH}} \times C_{\text{NH}}$	$k_{\text{OH}} \times C_{\text{SH}}$
Απορρόφηση από το έδαφος	445	$2/3 \times (445)$	$1/3 \times (445)$
Μεταφορά στη στρατόσφαιρα	100	50	50

6.

Έχουμε ένα σύστημα δύο συνήθων διαφορικών εξισώσεων:

$$\frac{dc_1}{dt} = -1001c_1 + 999c_2 + 2$$

$$\frac{dc_2}{dt} = 999c_1 - 1001c_2 + 2$$

με αρχικές συνθήκες $c_1(0)=3$ και $c_2(0)=1$. Ολοκληρώσετε το σύστημα αριθμητικά από $t=0$ έως $t=1$ χρησιμοποιώντας τη μέθοδο του Euler (Seinfeld and Pandis, 1999).

Γράφοντας τη λύση του συστήματος με τη μέθοδο των μερικών διαφορών έχουμε:

$$c_1^{n+1} = c_1^n + (2 - 1001c_1^n + 999c_2^n) \Delta t$$

$$c_2^{n+1} = c_2^n + (2 + 999c_1^n - 1001c_2^n) \Delta t$$

Έχουμε επίσης αρχικές συνθήκες $c_1^0=3$ και $c_2^0=1$ και από τις παραπάνω εξισώσεις, όταν πάρουμε σαν χρονικό βήμα $\Delta t=0,1$ min έχουμε σα λύση $c_1^1=197$ και $c_2^1=201$. Όταν εφαρμόσουμε τις παραπάνω εξισώσεις για $t=0,2$ min έχουμε τις λύσεις $c_1^2=4 \times 10^4$ και $c_2^2=-4 \times 10^4$. Όταν πάρουμε περισσότερα χρονικά βήματα οι λύσεις πλησιάζουν στο άπειρο. Το παραπάνω αποτέλεσμα δείχνει, ότι η λύση του προβλήματος έχει αποτύχει.

Προσπαθούμε ξανά με χρονικό βήμα $\Delta t= 0,01$ min και για χρόνο $t= 0,01$ min έχουμε ως λύση $c_1^1=-17$ και $c_2^1=21$. Στο επόμενο χρονικό βήμα έχουμε $c_1^2=362$ και $c_2^2=-359$ και ξανά η λύση του προβλήματος έχει αποτύχει.

Το παραπάνω σύστημα διαφορικών εξισώσεων έχει ως λύση:

$$c_1(t) = 1 + \exp(-2t) + \exp(-2000t)$$

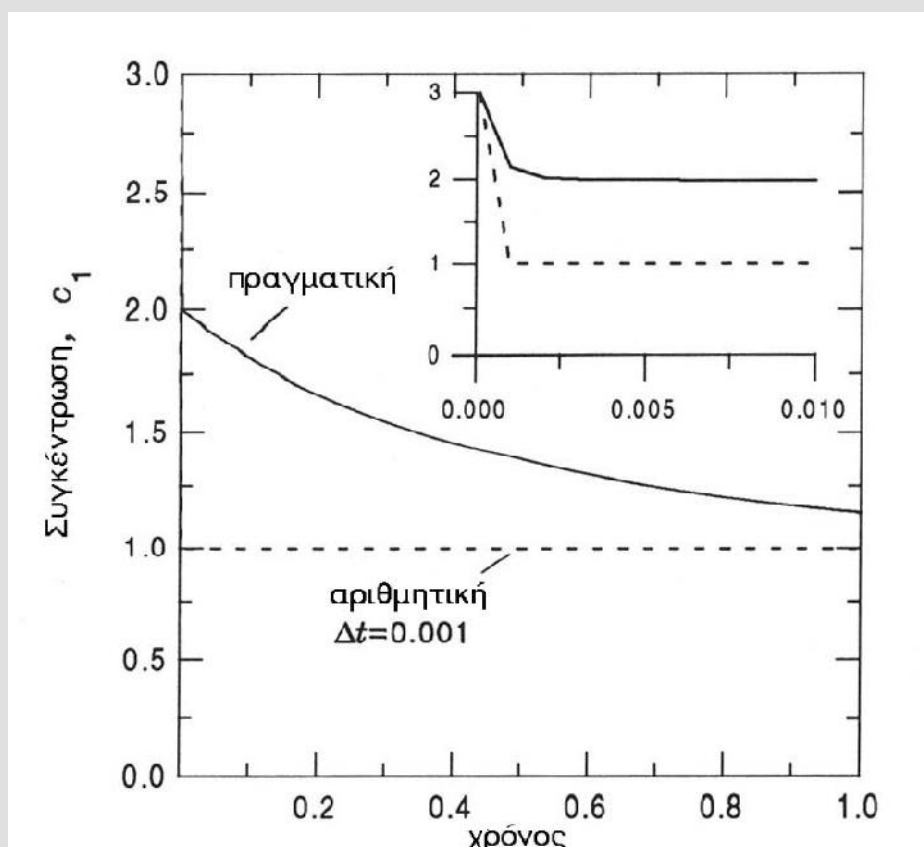
$$c_2(t) = 1 + \exp(-2t) - \exp(-2000t)$$

και κάθε συνάρτηση είναι το άθροισμα δυο αθροισμάτων και μιας σταθεράς. Η συνάρτηση $c_1(t)$ αρχίζει από την αρχική τιμή $c_1^0=3$ και καθώς τα δύο εκθετικά πηγαίνουν στο μηδέν, η λύση προσεγγίζει τη σταθερή τιμή $c_1=1$. Η δεύτερη συνάρτηση $c_2(t)$ προσεγγίζει ένα μέγιστο και μετά μειώνεται στη σταθερή τιμή 1.

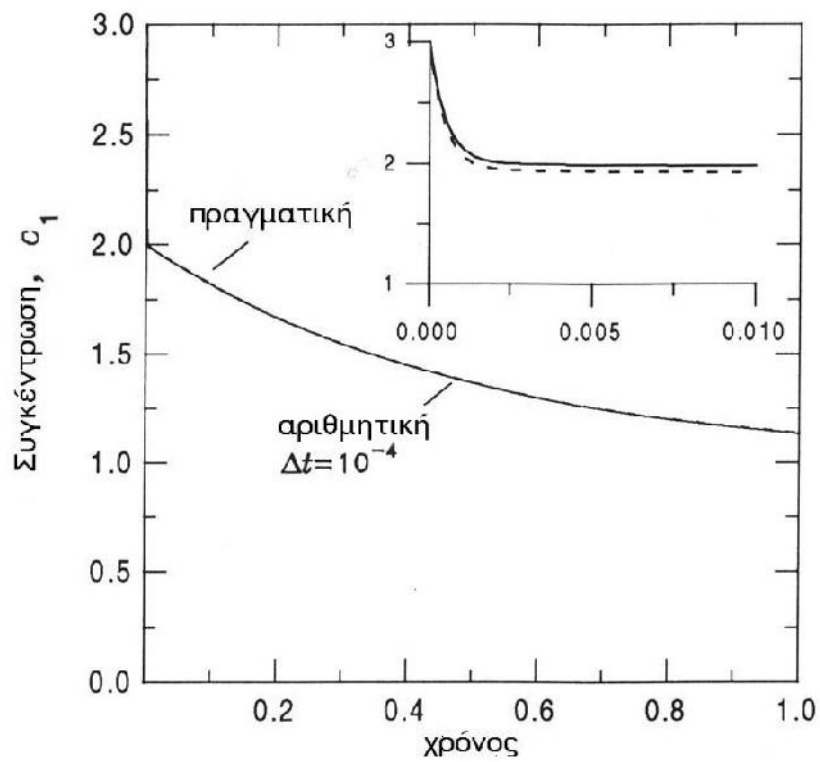
Η ερώτηση που πηγάζει άμεσα είναι αφού η λύση είναι τόσο απλή γιατί η μέθοδος του Euler δεν μπορεί να την αναπαραστήσει. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1 και Σχήμα 2, η λύση του προβλήματος αποτελείται από δύο χρονικά

μεταβαλλόμενες περιοχές. Τη γρήγορη περιοχή που μπορεί να οφείλεται σε γρήγορη χημική αντίδραση που έχει ολοκληρωθεί σε χρόνο $t=0.002$ min. Η λιγότερη γρήγορη μεταβολή επηρεάζει τη λύση μέχρι περίπου το χρόνο $t=10$ min. Έχουμε σαν αποτέλεσμα, ότι κατά τη διάρκεια της γρήγορης μεταβολής η συγκέντρωση c_1 μειώνεται σε λιγότερο από 0,005 min κατά 33% από $c_1=3$ σε $c_1=2$. Αυτό δηλώνει, ότι πάρα πολύ μικρά χρονικά βήματα χρειάζονται για την περιγραφή αυτής της πολύ γρήγορης μείωσης.

Όταν χρησιμοποιήσουμε σαν χρονικό βήμα $\Delta t= 0,001$ min, η λύση μας έχει σημαντικά λάθη (Σχήμα 1) κατά τη διάρκεια της ολοκλήρωσης. Παρόλα αυτά παραμένει θετική και δεν τείνει στο άπειρο. Ο λόγος, όπως έχουμε αναφέρει και πριν για το αριθμητικό λάθος οφείλεται στην περιοχή της γρήγορης μεταβολής κατά τη διάρκεια των πρώτων 0,002 min. Όταν χρησιμοποιήσουμε σαν χρονικό βήμα $\Delta t= 0,0001$ min ο αλγόριθμος είναι ικανός να αναπαραστήσει την πραγματική λύση (Σχήμα 2) και μικρά λάθη υπάρχουν μόνο στα πρώτα χρονικά βήματα. Φυσικά θα χρειαστούν 10.000 χρονικά βήματα για την ολοκλήρωση του συστήματος των συνήθων διαφορικών εξισώσεων.



Σχήμα 1: Αριθμητική λύση του παραδείγματος χρησιμοποιώντας την explicit Euler μέθοδο με $\Delta t=0,001$. Επίσης φαίνεται και η πραγματική λύση.



Σχήμα 2: Αριθμητική λύση του παραδείγματος χρησιμοποιώντας την explicit Euler μέθοδο με $\Delta t = 10^{-4}$. Επίσης φαίνεται και η πραγματική λύση.