



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα **ΠΠ**

ΤΙΤΛΟΣ ΜΑΘΗΜΑΤΟΣ: ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ

ΕΝΟΤΗΤΑ: **ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ**

ΟΝΟΜΑ ΚΑΘΗΓΗΤΗ: ΑΓΓΕΛΙΚΗ ΦΩΤΙΑΔΗ

ΤΜΗΜΑ: Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και
Φυσικών Πόρων

ΑΓΡΙΝΙΟ

Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Πατρών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

ΑΓΓΕΛΙΚΗ ΦΩΤΙΑΔΗ

Λέκτορας

του Τμήματος Διαχείρισης
Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων

 2641074156

 afotiadi@upatras.gr

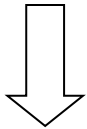
ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

- ο **Τροπόσφαιρα**: το κατώτερο στρώμα της γήινης ατμόσφαιρας που βρίσκεται σε επαφή με την επιφάνεια
 - συμπεριφέρεται σαν ένα 'ρεζερβουάρ' ενός μεγάλου αριθμού χημικών ενώσεων, το οποίο λειτουργεί κατά τρόπο ανεξάρτητο από την στρατόσφαιρα
 - η μεταφορά χημικών ενώσεων από την τροπόσφαιρα στη στρατόσφαιρα είναι μια διαδικασία που πραγματοποιείται με πολύ αργό ρυθμό σε σχέση με την ανάμιξη μέσα στην ίδια την τροπόσφαιρα
 - ένας μεγάλος αριθμός χημικών ενώσεων εκπέμπεται μέσα στην τροπόσφαιρα από την επιφάνεια της Γης . Από αυτές, εκείνες με χρόνο ζωής **< 1 έτους** καταστρέφονται μέσα στην τροπόσφαιρα και μόνο αυτές που έχουν χρόνο ζωής **> 1 έτους** μπορούν να μεταφερθούν στη στρατόσφαιρα
 - σημαντικός παράγοντας στην τροποσφαιρική χημεία είναι η υψηλή συγκέντρωση των υδρατμών στην τροπόσφαιρα

ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

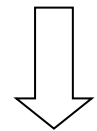
ο Ατμοσφαιρικές χημικές αντιδράσεις:

Ομογενείς



Αέρια φάση

Ετερογενείς



Υγρή φάση (σταγονίδια ή φιλμ νερού)

π.χ. οξείδωση του διαλυμένου SO_2 σε υδροσταγόνες της ατμόσφαιρας

Στερεή φάση (σωματίδια νερού)

ο Τροποσφαιρικές χημικές αντιδράσεις:

Θερμικές

φωτοχημικές

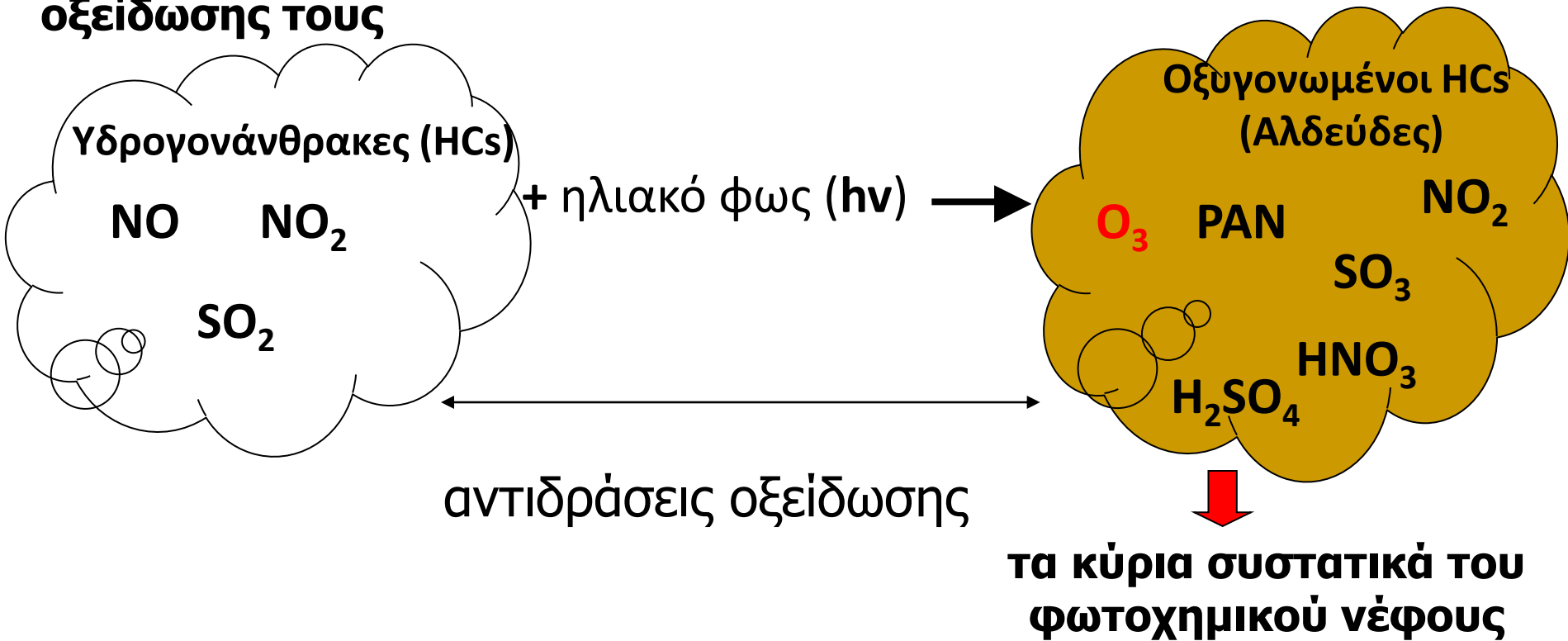


=> στην ουσία πρόκειται για αντιδράσεις **οξείδωσης**

- παρότι τα μήκη κύματος της ηλιακής ακτινοβολίας με την περισσότερη ενέργεια (UV) έχουν αφαιρεθεί (απορροφηθεί) στη στρατόσφαιρα, τα μήκη κύματος του ηλιακού φωτός που φτάνουν στην τροπόσφαιρα έχουν αρκετή ενέργεια για να ενεργοποιήσουν **φωτοχημικές αντιδράσεις**

ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

- Η τροπόσφαιρα είναι ένα οξειδωτικό μέσο όπου η οξείδωση πραγματοποιείται μέσω αλληλουχίας αλυσίδων χημικών αντιδράσεων (αέριας φάσης) με ελεύθερες ρίζες, παρουσία ηλιακού φωτός
- Οξείδωση χημικών ενώσεων στην τροπόσφαιρα => **αύξηση του βαθμού οξείδωσης τους**



- Όπως και στη στρατοσφαιρική χημεία όπου κυριαρχεί η σχηματισμός και η καταστροφή του O₃, έτσι και στη χημεία της τροπόσφαιρας κυρίαρχες διαδικασίες είναι ο σχηματισμός και η καταστροφή του O₃

ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

ο Ατμοσφαιρικές χημικές αντιδράσεις:

▪ Ο χρόνος που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί μια χημική αντίδραση στην ατμόσφαιρα εξαρτάται από την **κινητική της αντίδρασης**

▪ **Χημικές αντιδράσεις αέριας φάσης:** συνήθως πρόκειται για σύγκρουση 2 ή 3 μορίων με αποτέλεσμα την αναδιάταξη των χημικών δεσμών τους και τον σχηματισμό νέων μορίων

▪ **Παράδειγμα:**



Ρυθμός αντίδρασης:

$$r = k [A] \cdot [B]$$



k = κινητική σταθερά

η οποία με βάση τη θεωρία Arrhenius θα έχει τη μορφή:

ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

$$k = k^o \cdot e^{[-E_a/RT]}$$

T = η θερμοκρασία της ατμόσφαιρας

E_a = ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης

k^o = παράγοντας συχνότητας (είναι της ίδιας τάξης μεγέθους για τις περισσότερες αέριες αντιδράσεις)

▪ Δεδομένου ότι συζητάμε για χημικές αντιδράσεις στην τροπόσφαιρα, μας ενδιαφέρουν θερμοκρασίες περίπου της τάξης των

298 K

▪ Θεωρώντας ότι η θερμοκρασία παραμένει σχετικά σταθερή =>
=> ο ρυθμός της αντίδρασης μειώνεται εκθετικά με την αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης **E_a**

E_a > 30 kJ/mole => οι ρυθμοί της αντίδρασης γίνονται πολύ μικροί

ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

$E_a > 30 \text{ kJ/mole} \Rightarrow$ οι ρυθμοί της αντίδρασης γίνονται πολύ μικροί

Αντίδραση	E_a (kJ/mol)
$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	538
$\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$	251
$\text{SO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{NO}$	106
$\text{O} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{OH} + \text{HS}$	6.3
$\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	< 1
$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	< 1

μεγάλες ενέργειες ενεργοποίησης της αντίδρασης \Rightarrow πολύ αργές αντιδράσεις

μικρές ενέργειες ενεργοποίησης της αντίδρασης \Rightarrow οι χημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται με μεγάλες ταχύτητες δηλ. σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα



Αντιδράσεις με μικρές ενέργειες ενεργοποίησης εμπλέκονται άτομα ή ελεύθερες ρίζες

ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ – Ο ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΗΛΙΑΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

- Κύριο ρόλο στην τροποσφαιρική χημεία παίζει η ηλιακή ακτινοβολία

Ηλιακή Ακτινοβολία:

- προκαλεί τη δημιουργία ελευθέρων ριζών
- προκαλεί τη δημιουργία ατομικών ενώσεων
- Τα αέρια μόρια των ενώσεων αλληλεπιδρούν με την ηλιακή ακτινοβολία απορροφώντας φωτόνια
- Ένα μόριο απορροφώντας ηλιακή ακτινοβολία μεταβαίνει από την κατώτερη ηλεκτρονιακή στάθμη σε μία ανώτερη διεγερμένη στάθμη

Νόμος του Planck:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

h = η σταθερά του Planck

c = η ταχύτητα του φωτός

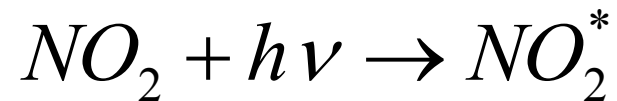
ν & **λ** = η συχνότητα & το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απορροφώνται

ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ – Ο ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΗΛΙΑΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

- Το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στην κατώτερη τροπόσφαιρα ξεκινάει από $\sim 295 \text{ nm}^*$

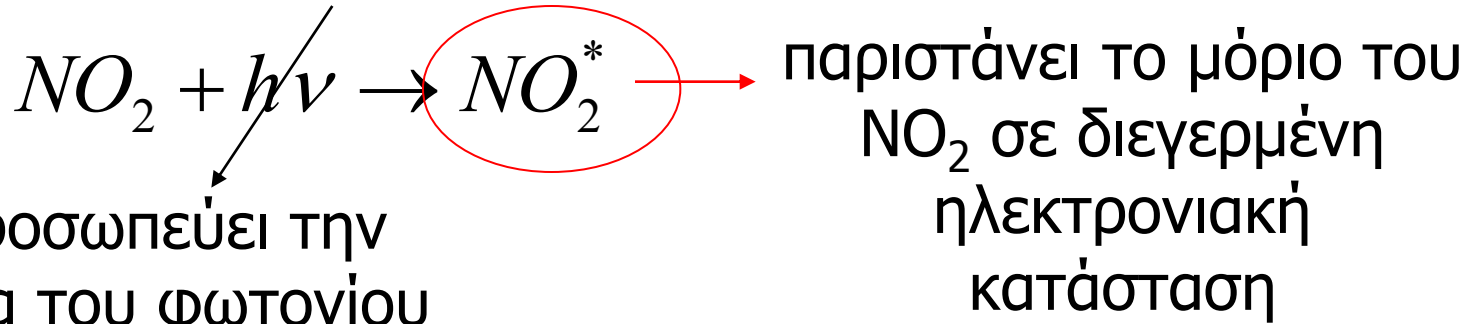
* τα μικρότερα μήκη κύματος απορροφώνται στην ανώτερη ατμόσφαιρα π.χ. στη στρατόσφαιρα από το όζον (O_3)

- **Παράδειγμα το NO_2 :** απορροφά ακτινοβολία στο υπεριώδες (UV) μέχρι το ορατό (240 – 500 nm)
- Ειδικότερα, απορρόφηση φωτονίων σε μήκη κύματος από 300 nm μέχρι το ορατό οδηγεί σε ενεργοποιημένες καταστάσεις



ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ – Ο ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΗΛΙΑΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

- Απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας από το NO_2

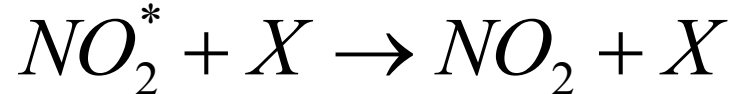


αντιπροσωπεύει την ενέργεια του φωτονίου της ηλιακής ακτινοβολίας

- Το διεγερμένο μόριο του NO_2^* μπορεί να ακολουθήσει έναν από τους παρακάτω δρόμους:



- ❖ Σύγκρουση απενεργοποίησης με άλλο μόριο X ($X = \text{O}_2$ ή N_2):



Για κάθε φωτόνιο που απορροφάται κάτω από τα 400 nm συμβαίνει φωτοδιάσπαση

ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ – Ο ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΗΛΙΑΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

- Στην περίπτωση άλλων φωτοδιασπαστών (π.χ. HNO_2 , Αλδεύδες), η φωτοδιασπασή τους οδηγεί στον σχηματισμό ελευθέρων ριζών $\text{ROH}\cdot$
- *Οι ελεύθερες ρίζες OH προέρχονται από τη τη φωτοδιασπασή του νερού (H_2O)*

• Η περίπτωση του O_2

- Το O_2 απορροφά σχεδόν στο σύνολο της την ηλιακή ακτινοβολία σε μήκη κύματος μικρότερα από 242 nm ($\lambda < 242 \text{ nm}$)

Μπάντες απορρόφησης

- Schumann-Runge Continuum
- Schumann-Runge μπάντες (175 – 205 nm)
- Herzberg Continuum (185 – 242 nm)

ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ – Ο ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΗΛΙΑΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

• Η περίπτωση του O₃

- Το O₃ είναι ο κύριος απορροφητής στην περιοχή 240 – 320 nm

Μπάντες απορρόφησης

- Hartley (220 – 280 nm)
- Huggins (310 – 330 nm)
- Chappuis (500 – 700 nm)

- Το O₃ απορροφώντας UV ή ορατή ακτινοβολία φωτοδιασπάται σε:



ή σε

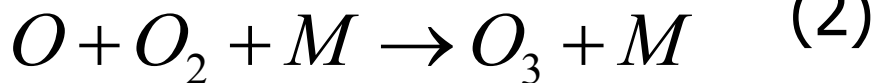


απαιτείται ενέργεια 390 kJ/mol που αντιστοιχεί σε μήκη κύματος < 310 - 320 nm

ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ – Ο ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΡΙΖΑΣ OH-

- Οι ελεύθερες ρίζες OH⁻ αποτελούν το κυριότερο οξειδωτικό μέσο της τροπόσφαιρας

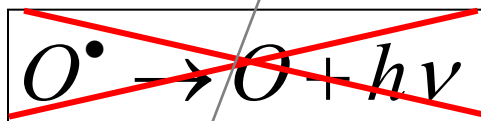
Θυμόμαστε ότι:



1a + 2 => μηδενικός κύκλος
χωρίς χημικό αποτέλεσμα

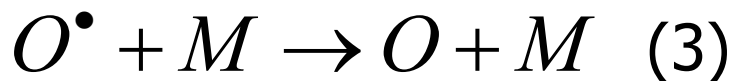
1a + 3 + 2 =>
ένας άλλος μηδενικός
κύκλος

Επειδή δεν πραγματοποιείται:



η αποδιέγερση του

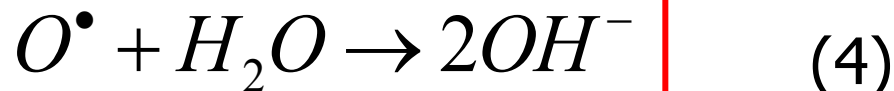
O[•] πραγματοποιείται μέσω της σύγκρουσης του με ένα άλλο μόριο π.χ. O₂ ή N₂



όπου M = N₂ ή O₂

ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ – Ο ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΡΙΖΑΣ OH-

- Όμως, το ηλεκτρονιακά διεγερμένο O^{\bullet} αντιδρά με μόρια υδρατμών και παράγει ρίζες OH^-



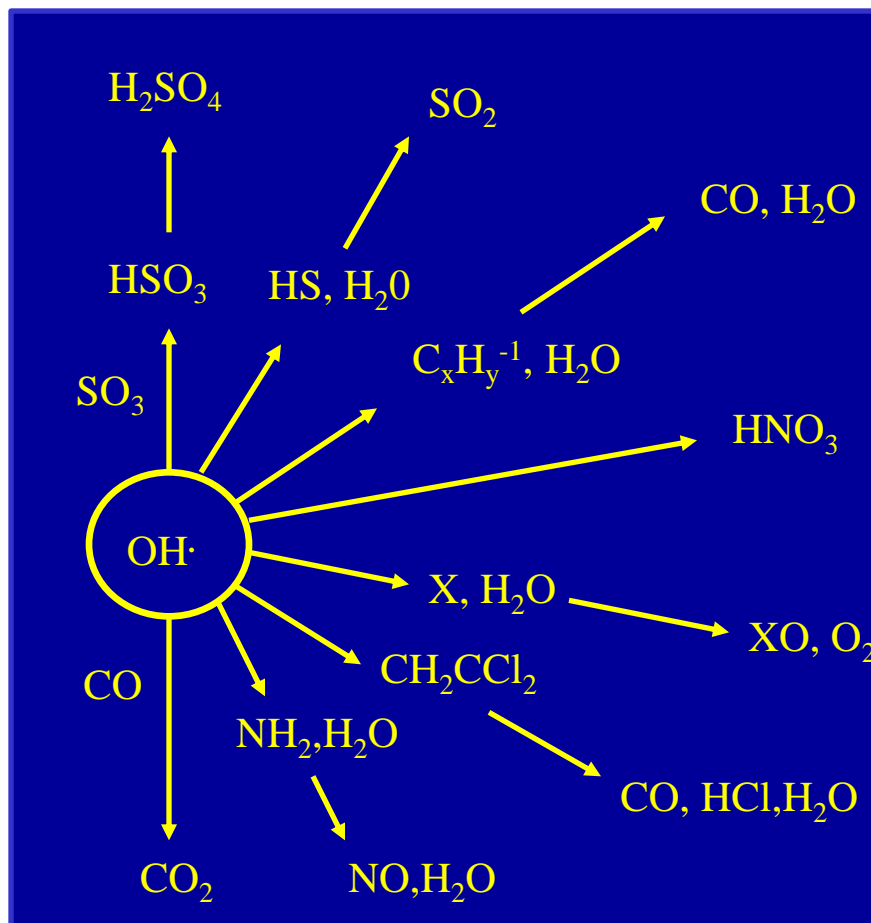
* Σημείωση: η αντίδραση (4) είναι η μόνη αντίδραση που διασπά τον δεσμό H-O στο μόριο των υδρατμών (H_2O)

- Το ποσό των ριζών OH^- που παράγεται από τον συγκεκριμένο μηχανισμό **εξαρτάται** από τον ρυθμό φωτόλυσης του O_3 & την συγκέντρωση των H_2O στην ατμόσφαιρα
- Επειδή, η αντίδραση (4) είναι μία τάξη μεγέθους (10 φορές) ταχύτερη από την αντίδραση (3) και δεδομένου ότι η συγκέντρωση των υδρατμών είναι περίπου 10^4 ppm (1%), το 10% του O^{\bullet} που παράγεται από τη φωτόλυση του O_3 μετέχει στην αντίδραση (4) και παράγει ρίζες OH^- (το υπόλοιπο 90% μετέχει σε άλλες αντιδράσεις)
- Τελικά, ο αριθμός των OH^- που παράγεται ανά O^{\bullet} ισούται με το διπλάσιο του ρυθμού της αντίδρασης (4)

ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ – Ο ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΡΙΖΑΣ OH-

- Κάθε μόριο O_3 που φωτολύεται δίνει 0.2 ($2 \times 10\%$) μόρια ριζών OH^-
- Οι ελεύθερες ρίζες OH^- δεν αντιδρούν με τα κύρια συστατικά της ατμόσφαιρας (N_2 , O_2 , CO_2 & H_2O)
- Αντιδρούν όμως με τα περισσότερα ιχνοστοιχεία (trace gases) της ατμόσφαιρας
- π.χ. αντιδρούν σημαντικά με το CO , το CH_4
- Η αντίδραση του με το CH_3CCl_3 αποτελεί τον μοναδικό τρόπο απομάκρυνσης του CH_3CCl_3 από την ατμόσφαιρα
- Παρά την σημαντική αντιδραστικότητα της ρίζας OH^- η συγκέντρωση του δεν είναι τόσο χαμηλή όσο θα αναμενόταν => γιατί στις αντιδράσεις του επαναδημιουργείται μέσω καταλυτικών κύκλων

ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ – Ο ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΡΙΖΑΣ OH-



ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ –

Ο ΒΑΣΙΚΟΣ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΤΩΝ $\text{NO} - \text{NO}_2$ & O_3

- Το 90% του ολικού όζοντος (O_3) της ατμόσφαιρας της γης βρίσκεται στη στρατόσφαιρα και το υπόλοιπο 10% του όζοντος βρίσκεται στο χαμηλότερο στρώμα της ατμόσφαιρας, την τροπόσφαιρα
- Το τροποσφαιρικό O_3 είναι δευτερογενής ρύπος της ατμόσφαιρας. Προέρχεται από φωτοχημικές αντιδράσεις διάφορων πρωτογενών ρύπων και κυρίως των οξειδίων του αζώτου (NO_x), των υδρογονανθράκων (HCs) – κυρίως των πτητικών υδρογονανθράκων (VOCs), και αφετέρου από μεταφορά στρατοσφαιρικού όζοντος προς την τροπόσφαιρα

ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ – Ο ΒΑΣΙΚΟΣ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΤΩΝ NO – NO₂ & O₃

- Το O₃ αποτελεί ένα από τα κύρια συστατικά του φωτοχημικού νέφους όπου δημιουργείται από μία πολύπλοκη αλυσίδα χημικών αντιδράσεων, υπό τη δράση του ηλιακού φωτός, που περιλαμβάνουν VOCs και NO_x προερχόμενα από βιομηχανικές πηγές και αυτοκίνητα
- Καθώς η ηλιακή ακτινοβολία αυξάνει κατά την διάρκεια της ημέρας, η ηλιακή ενέργεια επιταχύνει αυτές τις χημικές αντιδράσεις με αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας O₃ που παράγεται
- Από αυτές τις αντιδράσεις σχηματίζονται, εκτός του O₃, και άλλες δευτερογενείς ενώσεις στις οποίες συγκαταλέγονται NO₂, HNO₃ και PANs που αποτελούν φωτοχημικούς ρύπους
- Αντίθετα, όταν η ηλιακή ακτινοβολία μειώνεται οι χημικές αντιδράσεις επιβραδύνουν και δεν ευνοείται η δημιουργία φωτοχημικού νέφους => παραγωγή του τροποσφαιρικού O₃ και φωτοχημικού νέφους ευνοούνται κατά τη διάρκεια της ημέρας και των θερμών μηνών του έτους

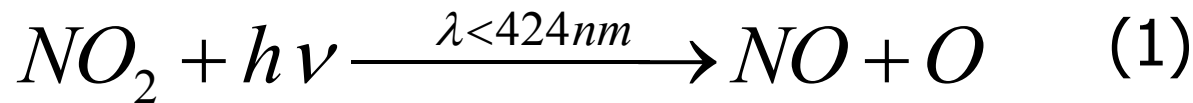
ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ –

Ο ΒΑΣΙΚΟΣ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΤΩΝ NO – NO₂ & O₃

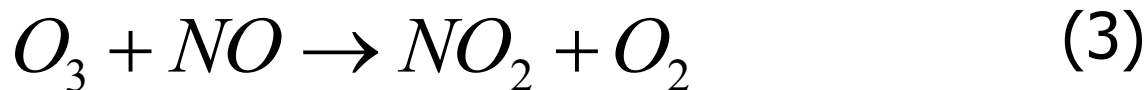
- **Θυμίζουμε ότι:** η μοναδική αντίδραση παραγωγής O₃ είναι:



- Ένας βασικός μηχανισμός παραγωγής του απαραίτητου ατομικού οξυγόνου (O) αποτελεί φωτοδιάσπαση του NO₂

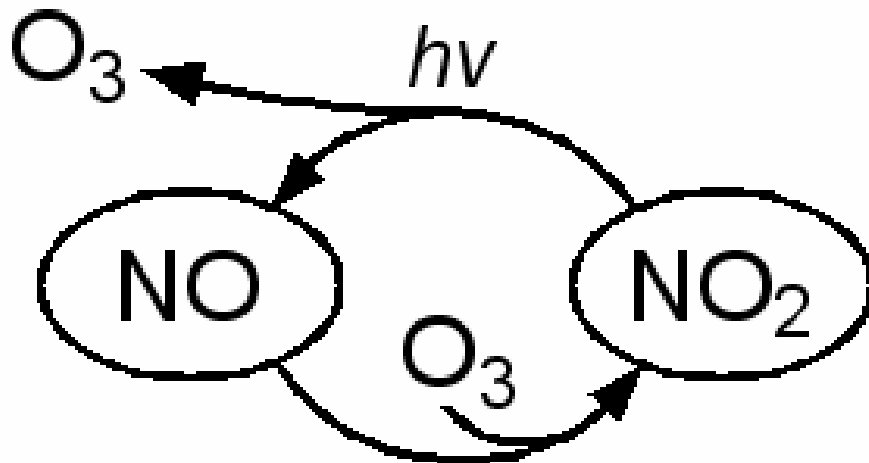


- Μόλις το O₃ σχηματιστεί αντιδρά με το NO και επαναδημιουργείται NO₂



- Οι αντιδράσεις 1 + 2 + 3 => συνιστούν έναν κυκλικό μηχανισμό καθοδηγούμενο από την ηλιακή ακτινοβολία

ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ – Ο ΒΑΣΙΚΟΣ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΤΩΝ NO – NO₂ & O₃



- κατά τη διάρκεια της ημέρας, η ροή και η ένταση της ηλιακής μεταβάλλονται
- Για χρονικά διαστήματα π.χ. των 10 min, μπορεί να θεωρηθεί σταθερή, οπότε οι ρυθμοί των παραπάνω αντιδράσεων είναι:

- Σ' αυτή την περίπτωση ο ρυθμός της αντίδρασης (1) είναι:

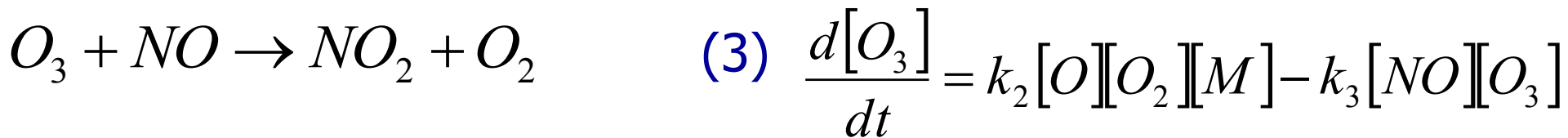
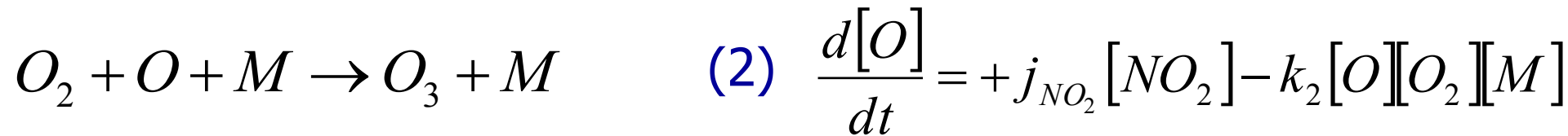
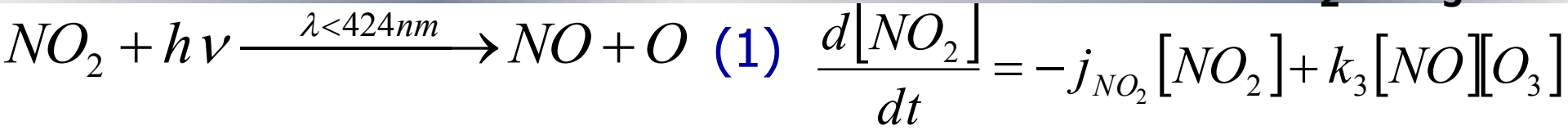
$$r_1 = j_{NO_2} [NO_2]$$

Όπου j_{NO_2} η κινητική σταθερά της αντίδρασης (1) η οποία εκτός της θερμοκρασίας είναι συνάρτηση της ώρας της ημέρας

- Για τις αντιδράσεις του κύκλου NO – NO₂ – O₃ ισχύει:

ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ –

Ο ΒΑΣΙΚΟΣ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΤΩΝ $NO - NO_2$ & O_3



- Οι παραπάνω τρεις αντιδράσεις συμβαίνουν ταχύτατα, π.χ το O μόλις δημιουργείται αντιδρά σχεδόν αμέσως και εξαφανίζεται, εγκαθιστώντας μια κατάσταση ισορροπίας όπου ο κύκλος φτάνει σε μία σταθερή (μόνιμη) κατάσταση (Photostationary Steady State) και επομένως οι συγκεντρώσεις δεν μεταβάλλονται με τον χρόνο =>

$$\frac{d[\text{συγκέντρωση}]}{dt} = 0 \quad \Rightarrow$$

ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ – Ο ΒΑΣΙΚΟΣ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΤΩΝ NO – NO₂ & O₃

- Επομένως, στην φωτοσταθερή κατάσταση ισορροπίας (Photostationary Steady State) η συγκέντρωση του O₃ δίνεται από την σχέση:

$$[O_3] = \frac{j_{NO_2} [NO_2]}{k_3 [NO]}$$



- Η συγκέντρωση του παραγόμενου O₃ εξαρτάται από τον λόγο [NO₂] / [NO]
- Ο παραπάνω κύκλος των αντιδράσεων (1), (2) & (3) έχει μηδενικό αποτέλεσμα στο O₃ αφού όπως φαίνεται στην αντίδραση (3) και στον κύκλο, απαιτείται ένα μόριο O₃ για να αναπαράγει NO₂ από το NO
- Επομένως, ο παραπάνω κύκλος φωτοσταθερής ισορροπίας για να οδηγήσει σε ένα μέγιστο συγκέντρωσης O₃ χρειάζεται μια μεταβολή (αύξηση) της αρχικής ποσότητας του [NO₂]

=>

ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ – Ο ΒΑΣΙΚΟΣ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΤΩΝ NO – NO₂ & O₃

- Οι συγκεντρώσεις του O₃ που παρατηρούνται στις αστικές περιοχές δεν μπορούν να εξηγηθούν από την δράση μόνο του προηγούμενου φωτοσταθερής ισορροπίας κύκλο. Επίσης,

- θυμίζουμε ότι: τα NO_x εκπέμπονται κυρίως με τη μορφή NO και όχι του NO₂



- Επομένως, για τη κατανόηση του φωτοχημικού νέφους (δηλ. των παρατηρούμενων επιπέδων O₃ απαιτούνται επιπλέον μηχανισμοί αντιδράσεων που να μετατρέπουν το NO σε NO₂ χωρίς την κατανάλωση ενός μορίου O₃ στην αντίδραση (3) ώστε να είναι εφικτή η συσσώρευση όζοντος

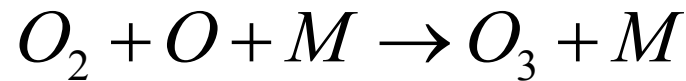
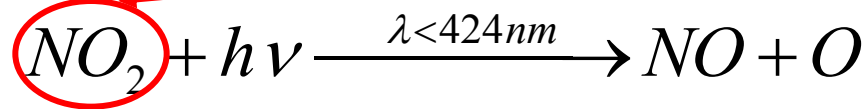
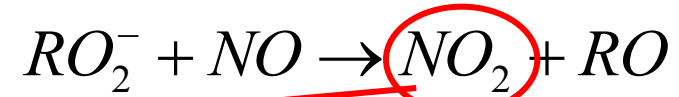
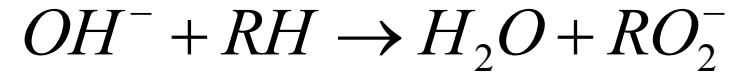
- Ένας τέτοιος μηχανισμός είναι η οξειδωση του NO σε NO₂ από ελεύθερες ρίζες όπως η ύδρο-υπερόξη ρίζα (HO₂⁻) και διάφορες αλκύλο-υπερόξη ρίζες RO₂⁻ (όπου R είναι κάποια αλκυλική ομάδα)



- Οι ρίζες αυτές δημιουργούνται από την αντιδράσεις υδρογονανθράκων (RH) και από την οξειδωση του CO

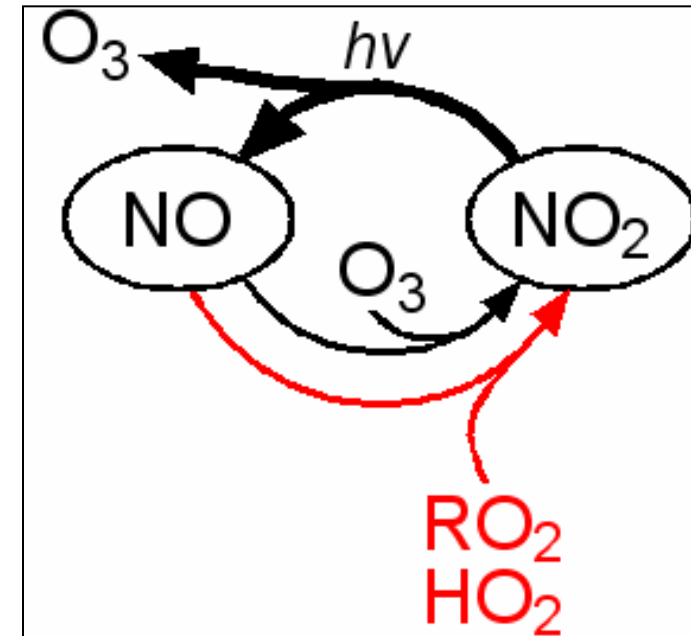
ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ –

Ο ΒΑΣΙΚΟΣ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΤΩΝ NO – NO₂ & O₃

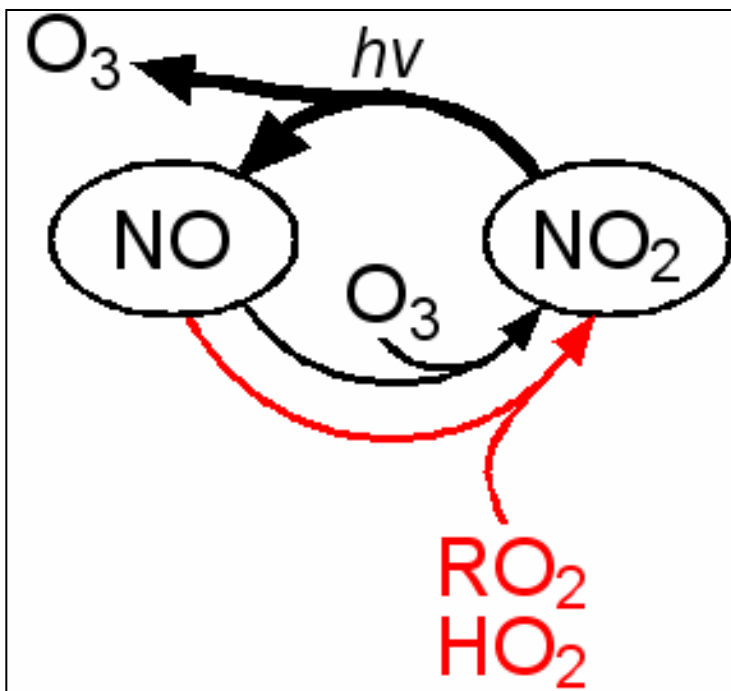


■ Η φωτοσταθερή κατάσταση μετατοπίζεται υπέρ της παραγωγής όζοντος κάτι το οποίο δεν θα συνέβαινε χωρίς την παρουσία των ριζών

■ Η διαδικασία αυτή οδηγεί σε απόκλιση από την φωτοχημική ισορροπία & παρέχει ένα εναλλακτικό τρόπο μετατροπής του NO σε NO₂ χωρίς την καταστροφή όζοντος

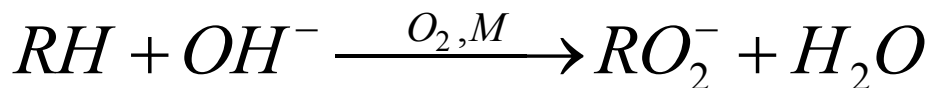
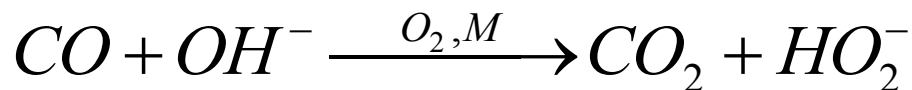


ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ – Ο ΒΑΣΙΚΟΣ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΤΩΝ NO – NO₂ & O₃



- Κάθε φορά που το NO αντιδρά με μια ρίζα (HO₂⁻ ή RO₂⁻), ένα νέο μόριο O₃ παράγεται από την φωτόλυση του NO₂
- Το μόριο αυτό του O₃ προστίθεται στην ατμόσφαιρα καθώς για την παραγωγή του NO₂ δεν απαιτείται καταστροφή ενός μορίου O₃

■ Οι υδρο-υπερόξη (HO₂⁻) και αλκυλο-υπερόξη (RO₂⁻) ελεύθερες ρίζες παράγονται κυρίως από την οξείδωση των μορίων CO και υδρογονανθράκων (RH) από την ελεύθερη ρίζα υδροξυλίου (OH⁻) διαμέσου των αντιδράσεων:



ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ –

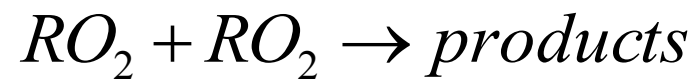
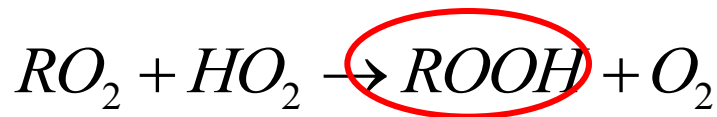
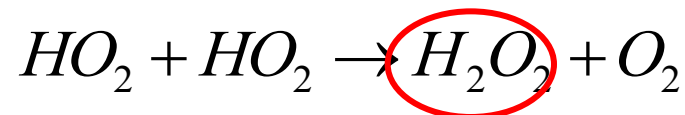
Ο ΒΑΣΙΚΟΣ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΤΩΝ NO – NO₂ & O₃

■ Επιπρόσθετες φωτοχημικές πηγές των υπερόξει ριζών είναι η φωτόλυση των HCHO, CH₃CHO, και CH₃COCH₃ ή μακρύτερες αλυσίδες αλδεΐδων και κετόνων

■ Η χημική δομή των υδρογονανθράκων RH καθορίζει τον αριθμό και την μορφή των ριζών υπεροξειδίου RO₂⁻, και περαιτέρω, τον αριθμό των μετατροπών NO σε NO₂ οι οποίες λαμβάνουν μέρος όταν οι υδρογονάνθρακες οξειδώνονται από OH⁻

=> Ως αποτέλεσμα οι πιο δραστικοί υδρογονάνθρακες στην οξείδωση τους από OH⁻ έχουν και μεγαλύτερη ικανότητα παραγωγής όζοντος

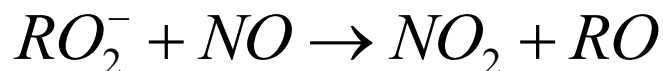
■ Ο κύριος δρόμος καταστροφής των ελευθέρων ριζών (ειδικά σε συνθήκες χαμηλών συγκεντρώσεων NO_x) είναι αντιδράσεις μεταξύ των ριζών, οι οποίες οδηγούν σε σχηματισμό του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) και άλλων υπεροξειδίων (ROOH)



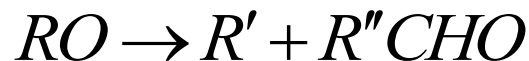
ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ – Ο ΒΑΣΙΚΟΣ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΤΩΝ NO – NO₂ & O₃

- Τα προϊόντα αυτών των αντιδράσεων H₂O₂ και ROOH είναι υδροδιαλυτά και επομένως μπορούν να απομακρυνθούν από την ατμόσφαιρα διαμέσου υγρής εναπόθεσης

- Οι ελεύθερες αλκυλο-όξει ρίζες RO που παράγονται από την αντίδραση:



αντιδρούν στην συνέχεια με O₂ και να σχηματίσουν κετόνες, αλδεΐδες και υδρο-υπερόξει ρίζες



- Στην συνέχεια, οι παραγόμενες αλδεΐδες και κετόνες που μπορούν εύκολα να οξειδωθούν ή να φωτολυθούν οδηγώντας σε περαιτέρω αποικοδόμηση των αλκυλίων και επομένως σε μικρότερες αλκυλο-υπερόξει ρίζες > μεγιστοποιώντας την δυνατότητα παραγωγής O₃

ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ –

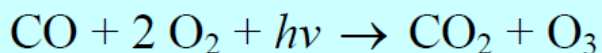
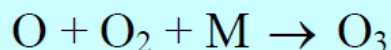
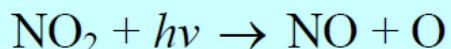
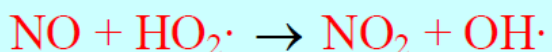
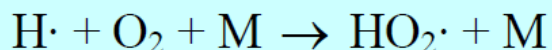
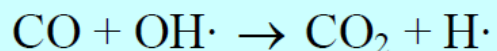
Ο ΒΑΣΙΚΟΣ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΤΩΝ NO – NO₂ & O₃

■ Ενδεικτικά:

Η φορμαλδεύδη μετέχει παραπέρα σε αντιδράσεις που οδηγούν στον σχηματισμό HO₂⁻ ενισχύοντας την παραγωγή του O₃

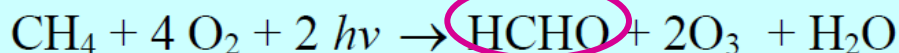
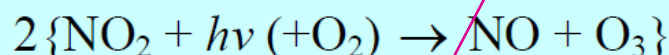
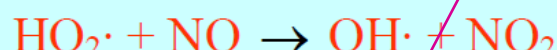
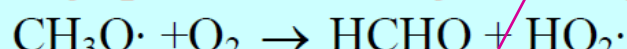
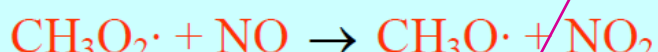
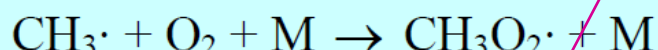
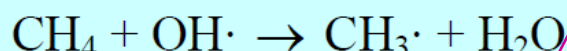
Πλαίσιο 1

Οξείδωση CO – παραγωγή O₃



Πλαίσιο 2

Οξείδωση CH₄ – παραγωγή O₃



Για 1 μόριο CO παράγεται μέσω κύκλου αντιδράσεων 1 μόριο O₃



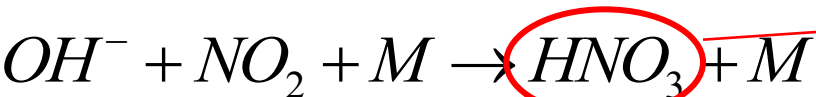
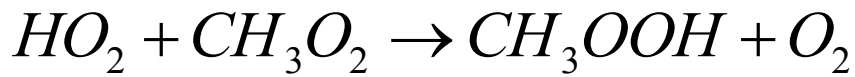
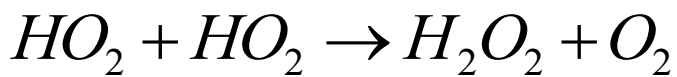
1 μόριο CH₄ μπορεί να φτάσει να παράγει έως κα 3,5 μόρια O₃

■ Ενώ, οι πτητικοί υδρογονάνθρακες (VOCs) όπως 1 μόριο βουτανίου ή πεντανίου μπορούν να δώσουν μέχρι 10-14 μόρια O₃

ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ –

Ο ΒΑΣΙΚΟΣ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΤΩΝ NO – NO₂ & O₃

- Ο κύκλος των αντιδράσεων οξείδωσης CO και CH₄ τερματίζεται από τις αντιδράσεις:



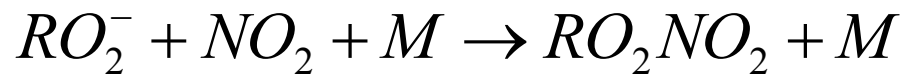
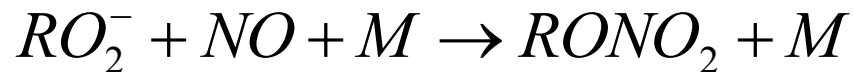
Θυμάμαι ότι είναι το κύριο συστατικό της όξινης βροχής

- Το HNO₃ και το H₂O₂ φωτολύονται ή αντιδρούν με OH⁻ ώστε να αντιστρέψουν τις παραπάνω αντιδράσεις αλλά είναι αργές και επομένως χρόνος ζωής των HNO₃ και H₂O₂ είναι αρκετών ημερών
- Οι δύο ενώσεις είναι ύδατοδιαλυτές (το H₂O₂ λιγότερο από το HNO₃) και αποσύρονται από τον ατμοσφαιρικό αέρα διαμέσου υγρής και ξηρής εναπόθεσης.
- Το μέθυλο- υδρο-υπεροξειδίο (CH₃OOH) μπορεί να φωτολυθεί ή να αντιδράσει με OH με χρόνο ζωής περίπου 2 ημέρες επιστρέφοντας ελεύθερες ρίζες στο σύστημα
- Είναι μετρίως διαλυτό και μπορεί να απομακρυνθεί από την ατμόσφαιρα με ξηρή ή υγρή εναπόθεση
- Το CH₃OOH αποτελεί σημαντική πηγή ελευθέρων ριζών στην ανώτερη τροπόσφαιρα

ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ –

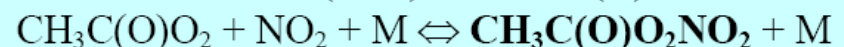
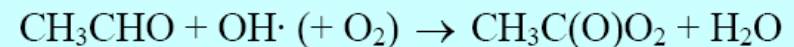
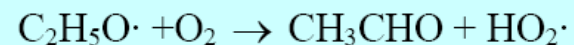
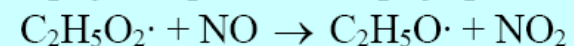
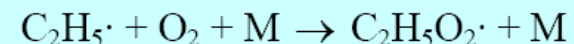
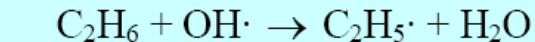
Ο ΒΑΣΙΚΟΣ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΤΩΝ NO – NO₂ & O₃

- Ο ρυθμός παραγωγής O₃ περιορίζεται επίσης από τις αντιδράσεις οξείδωσης του NO από RO₂ προς NO₂, σχηματίζοντας αλκυλικά νιτρικά άλατα (RONO₂) και περοξυακυλονιτρίλια (RO₂NO₂), οι οποίες είναι σταθερότερες ενώσεις στην ατμόσφαιρα και ως εκ τούτου παρέχουν μια προσωρινή δεξαμενή NO₂



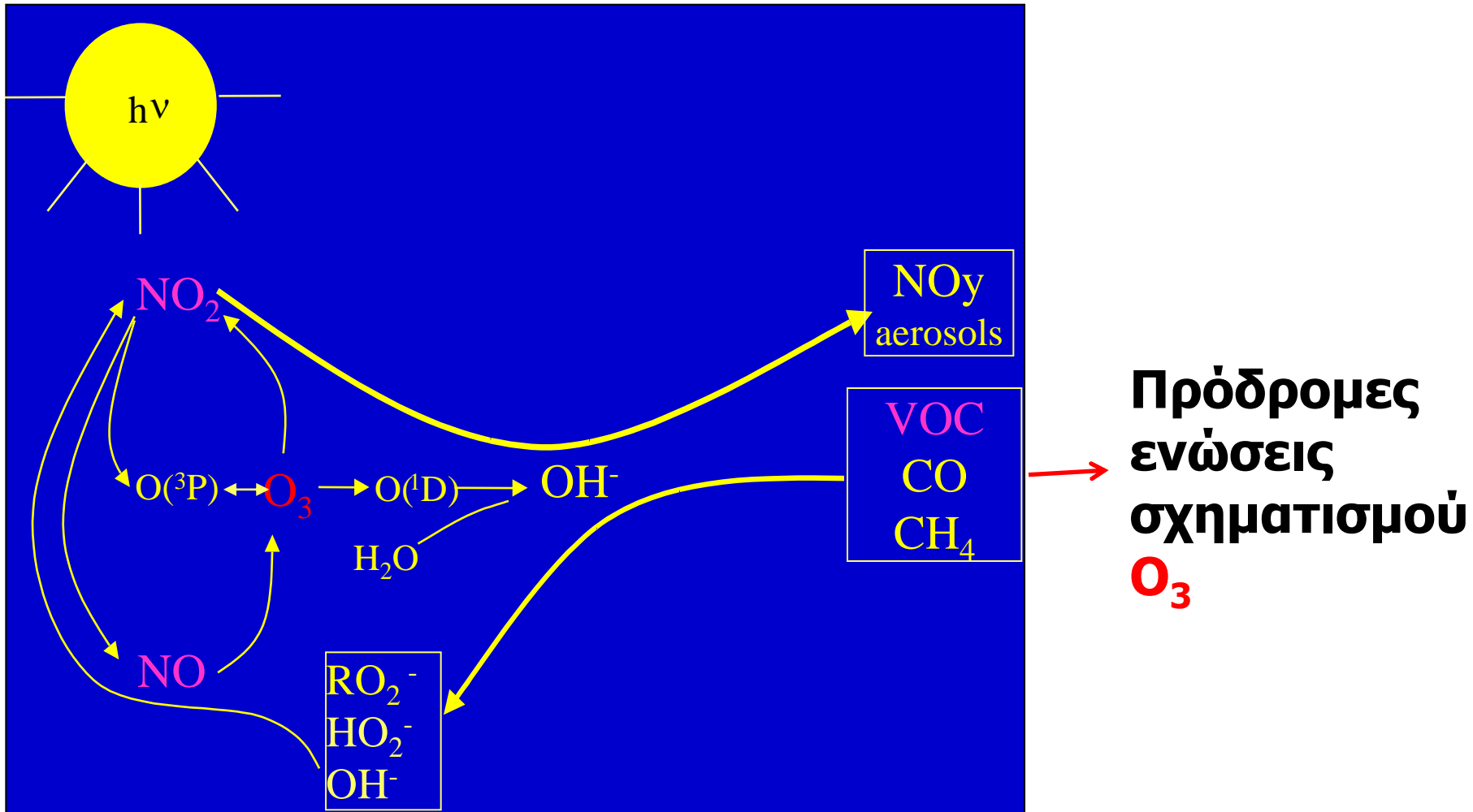
- Χαρακτηριστικό παράδειγμα περοξυακυλονιτριλίων είναι ο σχηματισμός του PAN (περοξυακετυλονιτρίλιο) που είναι συστατικό της φωτοχημικής ατμοσφαιρικής ρύπανσης
- Δρόμος σχηματισμού του PAN είναι:

Πλαίσιο 3 Παραγωγή PAN (CH₃COO₂NO₂)



ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ – Ο ΒΑΣΙΚΟΣ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΤΩΝ NO – NO₂ & O₃

- Σχηματική αναπαράσταση παραγωγής O₃



ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ – Ο ΒΑΣΙΚΟΣ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΤΩΝ NO – NO₂ & O₃

▪ Ημερήσια πορεία των συγκεντρώσεων του φωτοχημικού νέφους

Γενικός κανόνας:

- Οι πρωτογενείς ρύποι (NO, RH) παρουσιάζουν μέγιστο τις πρώτες πρωινές ώρες όταν και έχουμε το μέγιστο από τις εκπομπές των αυτοκινήτων
- Το όζον και οι αλδεύδες ως δευτερογενείς προϊόντα παρουσιάζουν μέγιστο αργότερα κατά την διάρκεια της ημέρας.

ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ – Ο ΒΑΣΙΚΟΣ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΤΩΝ NO – NO₂ & O₃

■ Ημερήσια πορεία των συγκεντρώσεων του φωτοχημικού νέφους

Ειδικότερα:

- Το πρώτο μέγιστο τις πρωινές ώρες αντιστοιχεί στο NO (πρωτογενής ρύπος) και οφείλεται στην έναρξη της πρωινής δραστηριότητας της πόλης (χρήση οχημάτων για μετάβαση στην εργασία, σε σχολεία, λειτουργία κεντρικών θερμάνσεων)
- Το δεύτερο μέγιστο αντιστοιχεί στο NO₂ (δευτερογενής ρύπος) που προέρχεται από την οξείδωση του NO
- Το μέγιστο της συγκέντρωσης του O₃ (δευτερογενής ρύπος) καταγράφεται κατά τις μεσημεριανές – πρώτες απογευματινές ώρες οπότε σημειώνεται το μέγιστο της ηλιακής ακτινοβολίας & θερμοκρασίας

Ο ΡΟΛΟΣ ΤΩΝ NOx και των VOCs

- Η παραγωγή του **O₃** εξαρτάται από τον λόγο **VOCs / NOx**

Θυμάμαι ότι:

- Οι ρίζες υδροξυλίου OH⁻ παίζουν ρόλο κλειδί στη χημεία σχηματισμού του O₃
- Οξειδώνουν τους υδρογονάνθρακες (RH) σχηματίζοντας έτσι άλλες ρίζες RO₂⁻ που οδηγούν στο σχηματισμό NO₂ και επομένως στη δημιουργία O₃
- Αντιδρούν με το NO₂ οδηγώντας στον σχηματισμό NOy (π.χ. HNO₃)
- Επομένως: Δημιουργείται ανταγωνισμός μεταξύ των VOCs και των NOx για τις ρίζες υδροξυλίου (OH⁻)
- Για **μικρές τιμές του λόγου VOCs/NOx** (μία τιμή κατώφλι για αστικά περιβάλλοντα είναι η 5,5/1) κυριαρχεί η αντίδραση της ρίζας OH⁻ με το NO₂ αφαιρώντας έτσι ρίζες OH⁻ από τους κύκλους οξείδωσης των υδρογονανθράκων RH, γεγονός που **λειτουργεί ενάντια (επιβραδύνει) στην παραγωγή του O₃**

Ο ΡΟΛΟΣ ΤΩΝ NO_x και των VOCs

- Η παραγωγή του O₃ εξαρτάται από τον λόγο VOCs / NO_x
- Για **υψηλές τιμές του λόγου VOCs/NO_x** (> 5,5/1) κυριαρχεί η αντίδραση της ρίζας OH⁻ με τα VOCs παράγοντας ρίζες RO₂⁻ από τους κύκλους οξειδωσης των υδρογονανθράκων RH, **οδηγώντας στην αύξηση (παραγωγή) του O₃**

«Το υλικό της παρουσίασης προέρχεται από τις πανεπιστημιακές παραδόσεις της καθηγήτριας Α. Φωτιάδη».

