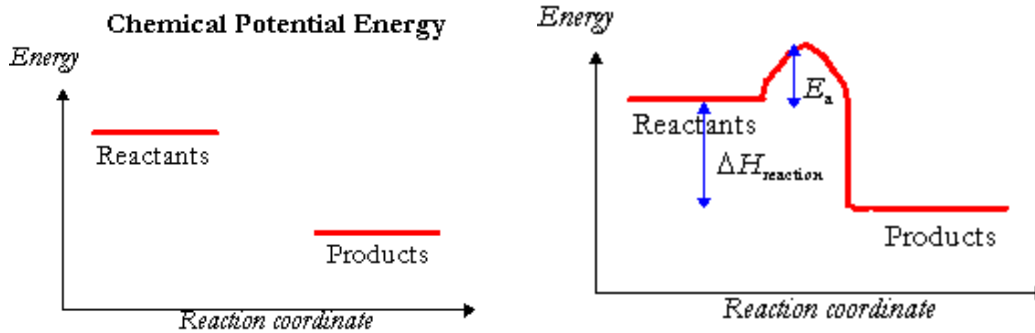


**Contents**

Άσκηση 1 - ΤΑΧΥΤΗΤΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ – ΧΡΟΝΟΙ ΖΩΗΣ .....	2
Άσκηση 2 - ΤΑΧΥΤΗΤΕΣ- Συντελεστές ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ .....	8
ΑΣΚΗΣΗ 3 – Προσέγγιση κατάστασης ισορροπίας (ssa).....	18
Άσκηση 4 - Η ΣΧΕΣΗ ΔΟΜΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ (ΣΔΔ).....	23
Άσκηση 5- ΑΝΤΑΛΛΑΓΕΣ ΜΕΤΑΞΥ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ ΚΑΙ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟΥ ΝΕΡΟΥ.....	28
Άσκηση6- ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗ ΚΑΙ ΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ.....	33
ΑΣΚΗΣΗ 7- Επαναληπτική μέθοδος της χορδής .....	35
Παραγωγή δευτερογενών οργανικών σωματιδίων σε θάλαμο προσομοίωσης.....	38
ΑΣΚΗΣΗ 8 - Καμπύλη Kohler .....	41
ΑΣΚΗΣΗ 9 - ζι ο συντελεστής ενεργότητας της ένωσης i στη σωματιδιακή φάση .....	43

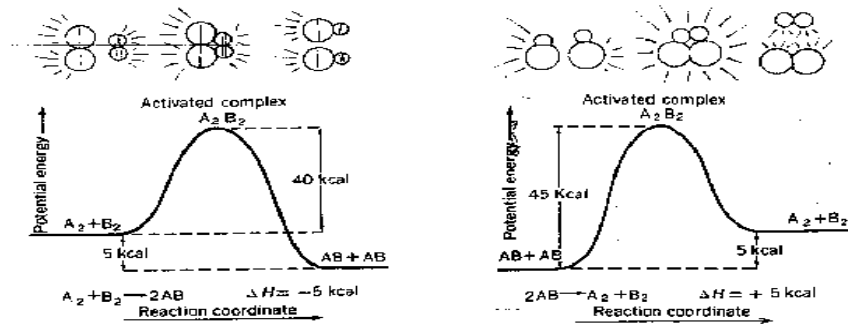
1. ΔΙΜΟΡΙΑΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Activation Energy and Enthalpy of Reaction



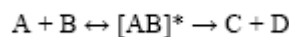
Εξώθερμη αντίδραση

Ενδόθερμη αντίδραση



On the left is a potential energy diagram for the changes occurring in a chemical system during an exothermic reaction. On the right is the same type of diagram for a system undergoing an endothermic reaction.

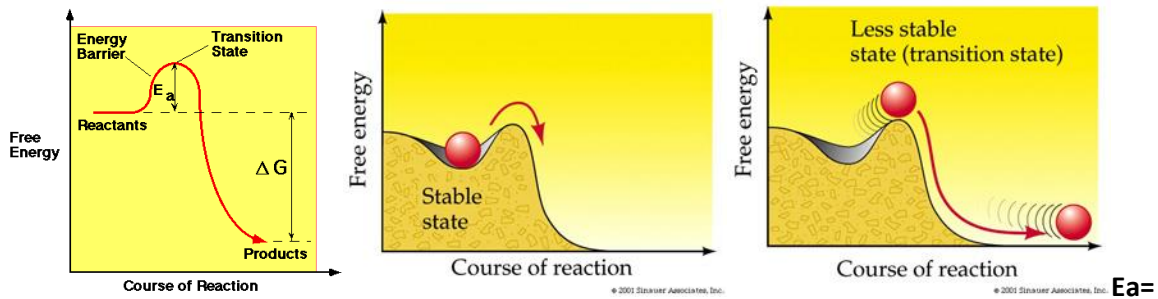
Ταχύτητα αντίδρασης (Arrhenius expression):



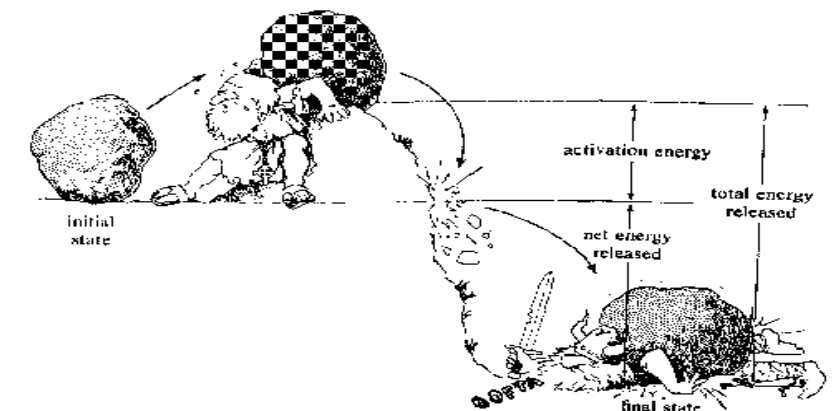
$$k = A \exp(-E_a / RT)$$

όπου,  $E_a$ , πειραματική ενέργεια ενεργοποίησης και

$A$ , προεκθετικός παράγοντας ανεξάρτητος της θερμοκρασίας για ένα εύρος θερμοκρασιών.

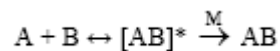


ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης  $E_a$  αλλαγή στην ελεύθερη ενέργεια του συστήματος  $\Delta G$



An analogy of the activation energy for a chemical reaction. If enough energy is supplied to the boulder to push it over the hill (activation energy barrier), it will spontaneously roll down the mountain, releasing energy as it moves to a lower state of potential energy. The rate of boulders being pushed over the cliff will depend on the height of the activation energy barrier.

## 2. ΤΡΙΜΟΡΙΑΚΕΣ ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ



$$r_{3bod}(k_o, k_{\infty}, F_c) = k_o / (1 + k_o / k_{\infty}) * F_c^{(1/(1 + \log_{10}(k_o/k_{\infty})))^2)}$$

$$k_f([M], T) = \left( \frac{k_o(T)[M]}{1 + \frac{k_o(T)[M]}{k_{\infty}(T)}} \right) 0.6 \left[ 1 + \left[ \log_{10} \left( \frac{k_o(T)[M]}{k_{\infty}(T)} \right) \right]^2 \right]^{-1}$$

όπου,  $k_o$ , σταθερά εξαρτώμενη από την πίεση (πυκνότητα αέρα: M) και τη θερμοκρασία σε K (273.16+ °C),

$$k_o(T) = k_o^{300} \left( \frac{T}{300} \right)^{-n} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1},$$

$k_{oo}$ , σταθερά ανεξάρτητη από την πίεση και

$$k_{oo}(T) = k_{oo}^{300} \left( \frac{T}{300} \right)^{-m} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Fc, παράμετρος ανεξάρτητη ή εξαρτώμενη της θερμοκρασίας συνήθως βάζουμε Fc=0.6 όπως φαίνεται και στη παραπάνω σχέση – στη άσκηση 1 χρησιμοποιείται η τιμή 0.3

---

### 3. ΧΡΟΝΟΣ ΖΩΗΣ - ΗΜΙΣΕΙΑΣ ΖΩΗΣ

Μεταβολή συγκέντρωσης μιας ένωσης με το χρόνο λόγω καταστροφής με αντίδραση ταχύτητας πρώτου (ή ψευδοπρώτου) βαθμού:

$$dC/dt = -Q.C \Rightarrow C = C_o .e^{-Q.t}$$

όπου, Q, ταχύτητα καταστροφής ψευδοπρώτου βαθμού [s<sup>-1</sup>]

Για μια ένωση που εμπλέκεται σε πολλές αντιδράσεις:



$Q = \sum k_i [Y_i]$  το άθροισμα των ρυθμών καταστροφής ψευδο- πρώτου βαθμού ως προς τον χρόνο (δηλαδή σε s<sup>-1</sup>) για όλες τις αντιδράσεις που καταναλώνουν το X.

#### ΧΡΟΝΟΣ ΖΩΗΣ ( $\tau$ , lifetime)

Χρόνος που χρειάζεται μια ένωση για να μειωθεί στο 1/e της αρχικής της συγκέντρωσης

$$C_o/e = C_o .e^{-1} = C_o .e^{-Q.\tau} \Rightarrow$$

$$\tau = 1 / Q$$

#### ΧΡΟΝΟΣ ΗΜΙΣΕΙΑΣ ΖΩΗΣ ( $t_{1/2}$ , halflife)

Χρόνος που χρειάζεται μια ένωση για να μειωθεί στο 1/2 της αρχικής της συγκέντρωσης

$$C_o/2 = C_o .e^{-Q.t_{1/2}} \Rightarrow$$

$$t_{1/2} = \ln 2 / Q$$

Χρόνος ζωής σχετικά με μια διεργασία / αντίδραση καταστροφής της ένωσης X:

$$\tau_i = 1 / (k_i [Y_i])$$

Χρόνος ζωής σχετικά με όλες τις διεργασίες / αντιδράσεις:

$$\tau_x = 1 / \sum_i (k_i [Y_i]) \quad \text{ή} \quad 1 / \tau_x = \sum_i (1 / \tau_i)$$

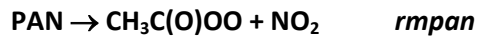
### Α Σ Κ Η Σ Η ΥΧΠ-1.



$$R_{\text{panoh}} = 1.1 \times 10^{-12} e^{(-650/T)}$$



Διαβάστε το *rjpan* από το αρχείο *lifedata* (δείτε παρακάτω)



*Rmpan* (3bodies- thermal reaction)

$$k_o = 4.9 \times 10^{-3} e^{(-12100/T)} [M]$$

$$k_{oo} = 4 \times 10^{16} e^{(-13600/T)}$$

$$F_c = 0.3$$

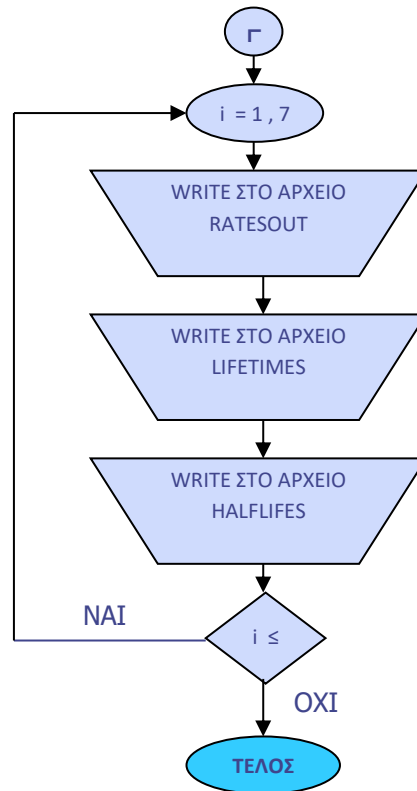
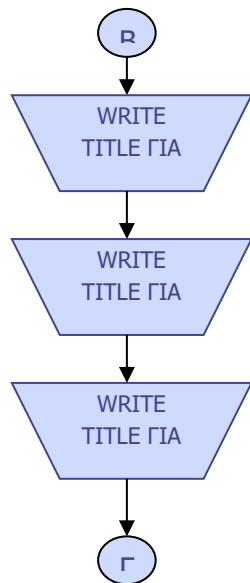
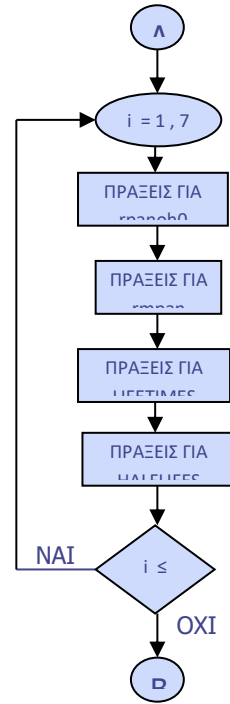
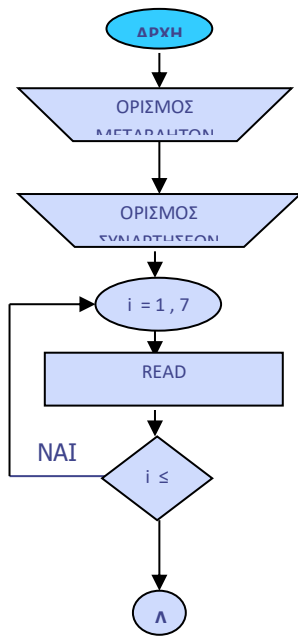
(1) Για το PAN να υπολογιστούν οι ταχύτητες αντιδράσεων *rpanoh* και *rmpan* για τα ύψη / θερμοκρασίες που δίνονται στο *lifedata* αρχείο χρησιμοποιώντας το αρχείο *lifetime.f* που χρειάζεται να συμπληρωθεί κατάλληλα.

(2) Να υπολογιστούν (σε μέρες) οι χρόνοι ζωής σχετικά με τις 3 αντιδράσεις καταστροφής του, καθώς και ο συνολικός χρόνος ζωής και χρόνος ημίσειας ζωής (Να τυπωθεί πίνακας).

(2) Να γίνουν και να τυπωθούν οι δύο γραφικές παραστάσεις των χρόνων αυτών με το ύψος : μια για τους χρόνους ζωής και μια για τους χρόνους ημίσειας ζωής.

(3) Να σημειωθεί ποια αντίδραση ρυθμίζει το συνολικό χρόνο ζωής στα διάφορα ύψη.

# ΛΟΓΙΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ



**PROGRAM RATES**

**IMPLICIT NONE**

**REAL**

**INTEGER**

**REAL**

**! define reaction**

r3bod (kom, fc, k)=

**! opening input and output files**

**OPEN** (unit=10, file='lifedata')

**READ** (10, '(7F5.1)') (alt(i), i=1, 7)

**CLOSE** (unit=10)

**DO** 201 i=1,7

Xxxxxxxxxxxxx

201 **CONTINUE**      **! iloop**

**WRITE** (30, '(A52)') 'ALT TEMP DENSITY OH RJPAN RPAHOH RMPAN'

**DO** 301 i=1,7

**WRITE** (30,300) alt(i), temp(i), air(i), oh(i), rjpan(i), rpanoh0(i), rmpan(i)

301 **CONTINUE**      **! iloop**

**END**

---

**Input αρχείο Lifedata**

(περιέχει ανά γραμμή: Θερμοκρασίες (K) / ύψη (km) / OH (molecules/cm<sup>3</sup>) / Μ πυκνότητα αέρα (molecules/cm<sup>3</sup>) / JPAN (s<sup>-1</sup>) )

```
288.1 275.0 273.1 267.0 262.0 236.0 219.0
0.0 0.7 1.1 2.0 4.0 8.0 10.0
3.7E+06 3.9E+06 3.8E+06 3.6E+06 2.4E+06 1.3E+06 1.0E+06
2.55E+19 2.40E+19 2.20E+19 1.90E+19 1.70E+19 1.09E+19 0.90E+19
5.0E-08 5.6E-08 6.0E-08 1.1E-07 1.1E-07 1.5E-07 1.5E-07
```

Οι συντελεστές φωτοδιάσπασης ή αλλιώς οι ρυθμοί της φωτόλυσης για μια δεδομένη φωτολυτική αντίδραση υπολογίζονται από τη σχέση:

$$J = \int \sigma(\lambda, T) F(\lambda, z) q(\lambda, T) d\lambda$$

όπου  $\sigma(\lambda, z)$  είναι η ενεργός διατομή της χημικής ένωσης,  $q(\lambda, T)$  η κβαντική απόδοση της αντίδρασης (και τα δύο παραπάνω μπορούν να εξαρτώνται από τη θερμοκρασία) και  $F(\lambda, z)$  η ακτινική ροή για μήκος κύματος ακτινοβολίας  $\lambda$  και για γωνία του ζενίθ του ηλίου  $z$ . Μια και τα  $\sigma(\lambda, T)$  και  $q(\lambda, T)$  υπολογίζονται πειραματικά, μόνο η ακτινική ροή  $F(\lambda, z)$  (η πυκνότητα ακτινοβολίας πολλαπλασιασμένη με την ταχύτητα του φωτός) χρειάζεται να υπολογισθεί.

### Εξασθένηση ακτινοβολίας:

Με βάση το νόμο του Beer-Lambert μπορεί να υπολογισθεί η εξασθένηση της ακτινοβολίας  $dF$  όταν αυτή διέρχεται μέσω ενός απορροφητικού στρώματος πάχους  $dx$  ( $F(x_1)$  η εισερχόμενη ακτινοβολία και  $F(x_2)$  η εξερχόμενη ακτινοβολία)

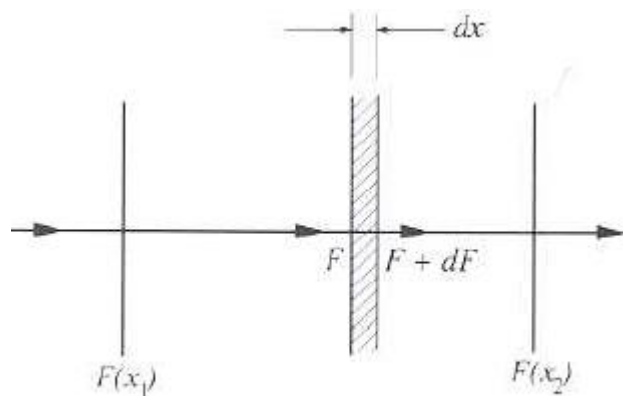


FIGURE 3.7 Propagation of radiation through a medium.

$$dF = -b_a F dx$$

όπου  $b_a$  είναι ο **συντελεστής απορρόφησης** του απορροφητικού μέσου (σε μονάδες  $m^{-1}$ ) για μια συγκεκριμένη οπτική διαδρομή μήκους  $x$  το **οπτικό πάχος απορρόφησης**  $\delta_a$  (αδιάστατος αριθμός) ορίζεται ως το ολοκλήρωμα του  $b_a$  στο μήκος αυτό:

$$\delta_a = \int_{x_1}^{x_2} b_a(x) dx$$

και η εξερχόμενη ακτινοβολία υπολογίζεται από τη εισερχόμενη ως ακολούθως



$$F(x_2) = F(x_1) \exp(-\delta_a)$$

αν το μέσο είναι ομοιογενές τότε ο  $b_a$  δεν εξαρτάται από το  $x$ :

$$F(x_2) = F(x_1) \exp[-b_a(x_2 - x_1)]$$

**Απορροφητικότητα (absorbance) στρώματος:**

$$a = \frac{F(x_1) - F(x_2)}{F(x_1)} = 1 - \tau$$

Ο συντελεστής απορρόφησης μιας ένωσης - ενός μορίου είναι χαρακτηριστικός της ένωσης και αντιστοιχεί στην απορρόφηση που προκαλεί το ένα μόριο της:

$$\sigma_a = \frac{b_a}{n}$$

όπου  $n$  ο αριθμός των μορίων ανά μονάδα όγκου και  $b_a$  είναι ο *συντελεστής απορρόφησης* του απορροφητικού μέσου.

$b_s$  είναι ο *συντελεστής διασποράς (scattering coefficient)* του μέσου (σε μονάδες  $m^{-1}$ ) → όταν το μέσο προκαλεί διασπορά της ακτινοβολίας

πιο γνωστό φαινόμενο – Rayleigh scattering στο οποίο οφείλεται το μπλέ χρώμα του ουρανού (διασπορά της ακτινοβολίας λόγω αερίων)

$b_{ext}$  είναι ο (συνολικός) *συντελεστής απόσβεσης (extinction coefficient)* του μέσου

$$b_{ext} = b_a + b_s$$

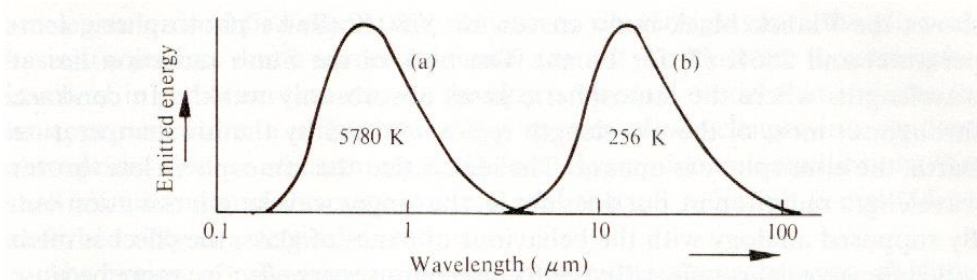
και αντίστοιχα ορίζεται το **οπτικό πάχος** για μία συγκεκριμένη οπτική διαδρομή

$$\delta_{ext} = \delta_a + \delta_s$$

**F( $\lambda, z$ ) - ακτινική ροή**

Ήλιος: Συμπεριφέρεται σαν “μαύρο σώμα” (black body)  
 $T = 5780\text{K}$  λόγω πυρηνικών αντιδράσεων  
 $4\text{H} \rightarrow \text{He} + \gamma$   
 Κατανομή  $\lambda$ :  $\lambda_{\text{max}} = 2897/T$  (Wien)  $\rightarrow \lambda_{\text{max}} = 500\text{nm}$

10% UV  
 45% ορατό  
 45% IR



Η ενέργεια του ήλιου που δέχεται η γη:  $\approx 1368 \text{ W/m}^2$ .  
 Όχι σταθερή (κυρίως στα μήκη κύματος του μακρινού UV)

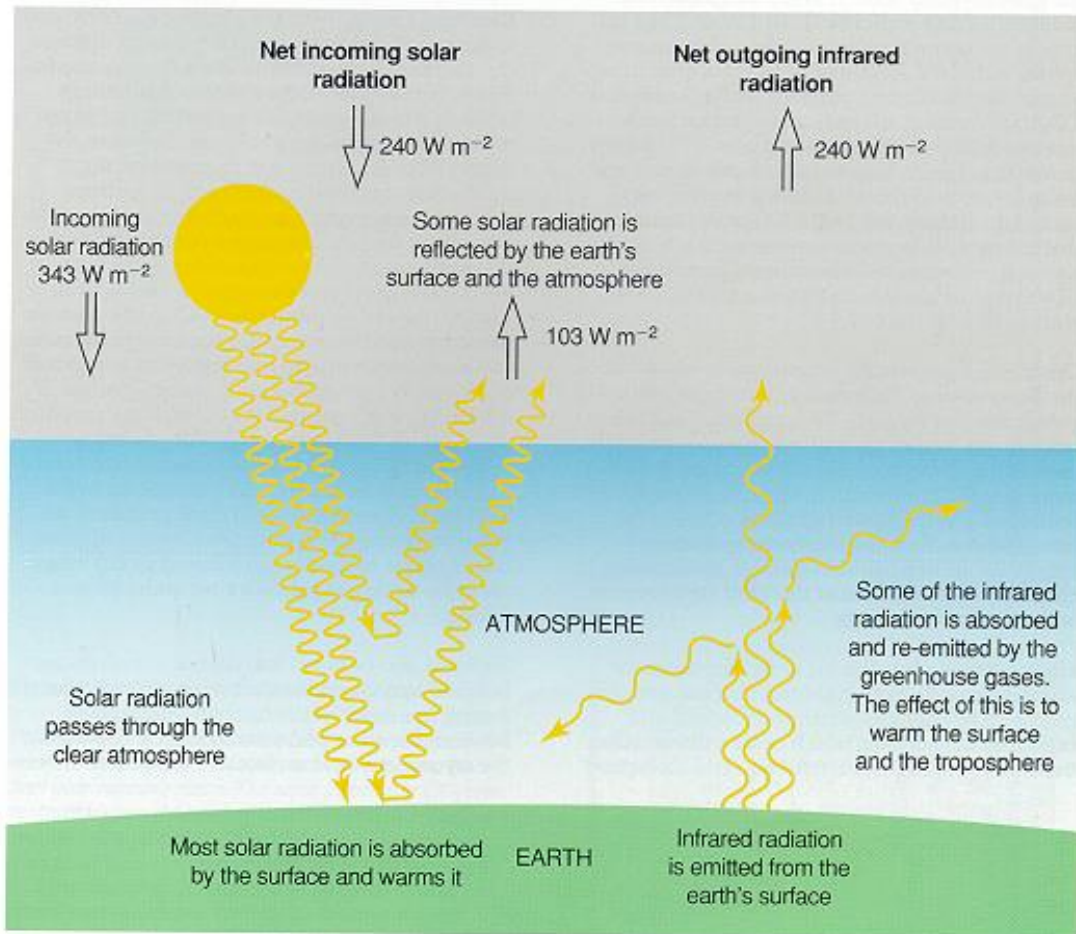
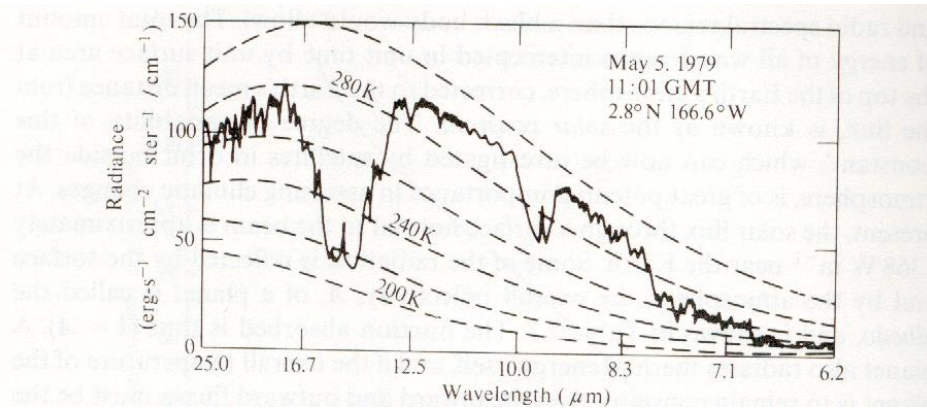


Figure 1. A simplified diagram illustrating the global long-term radiative balance of the atmosphere. Net input of solar radiation ( $240 \text{ W m}^{-2}$ ) must be balanced by net output of infrared radiation. About a third ( $103 \text{ W m}^{-2}$ ) of incoming solar radiation is reflected and the remainder is mostly absorbed by the surface. Outgoing infrared radiation is absorbed by greenhouse gases and by clouds keeping the surface about  $33 \text{ }^\circ\text{C}$  warmer than it would otherwise be.

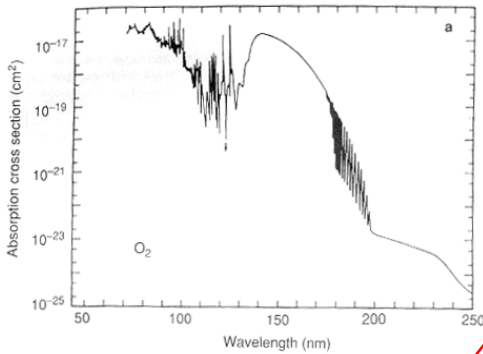


Φάσμα (IR) εκπομπής από τη γη όπως παρατηρήθηκε από τον δορυφόρο Nimbus 4.

Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στο φάσμα μαύρου σώματος με διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα κενά αντιστοιχούν σε περιοχές ισχυρής απορρόφησης από το  $CO_2$ ,  $H_2O$  και  $O_3 \rightarrow$  ο δορυφόρος "φωτογραφίζει" χαμηλότερη θερμοκρασία.

Η γη δέχεται  $1368 \text{ W/m}^2 \rightarrow T \sim -18^\circ\text{C}$

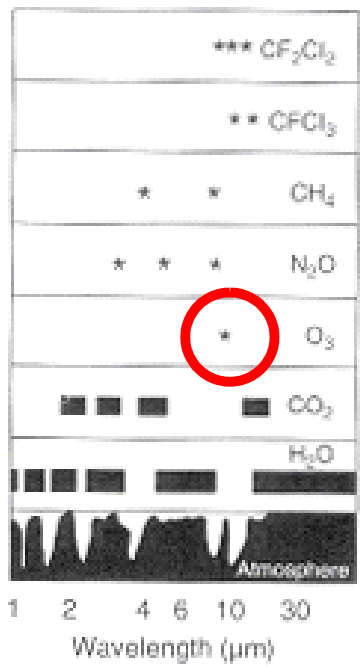
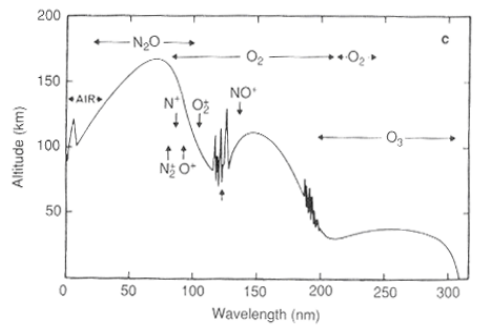
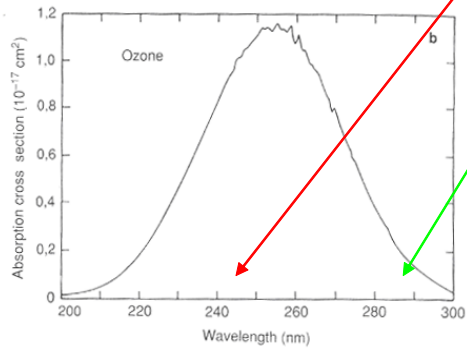
$T_{\text{μέση}} \text{ γης} \approx 15^\circ\text{C} (288^\circ\text{K})$



**UVA:**  $320 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$

**UVB:**  $280 < \lambda < 320 \text{ nm}$

**UVC:**  $\lambda < 280 \text{ nm}$



Στα  $9.6 \mu\text{m}$

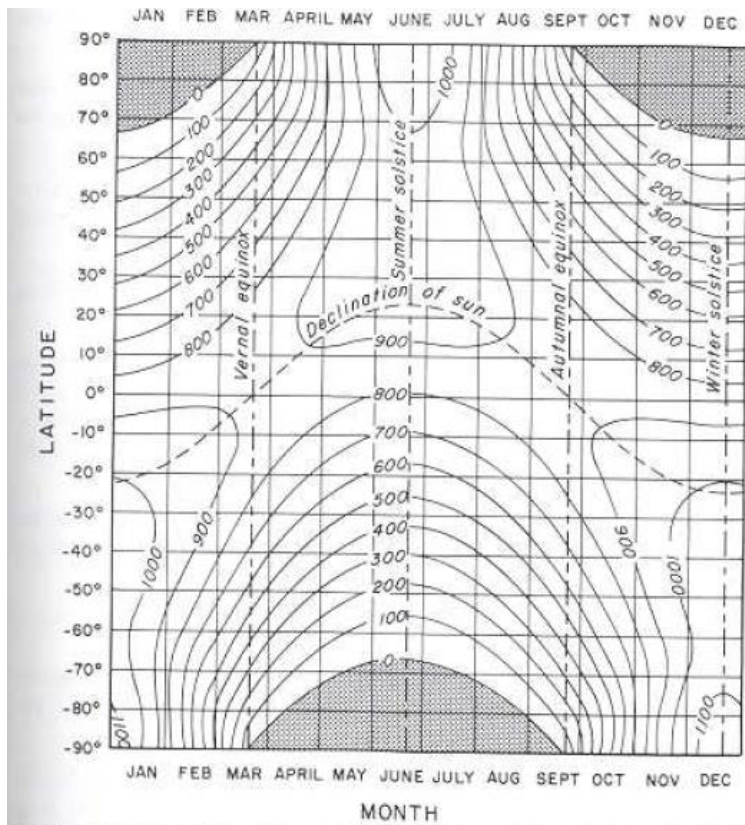


Fig. 2.10 The daily variation of insolation at the top of the atmosphere as a function of latitude and day of year in units of  $\text{cal cm}^{-2} \text{day}^{-1}$  (after List, 1958).

Δείσδυση της ηλιακής ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα της γης συναρτήσει του λ

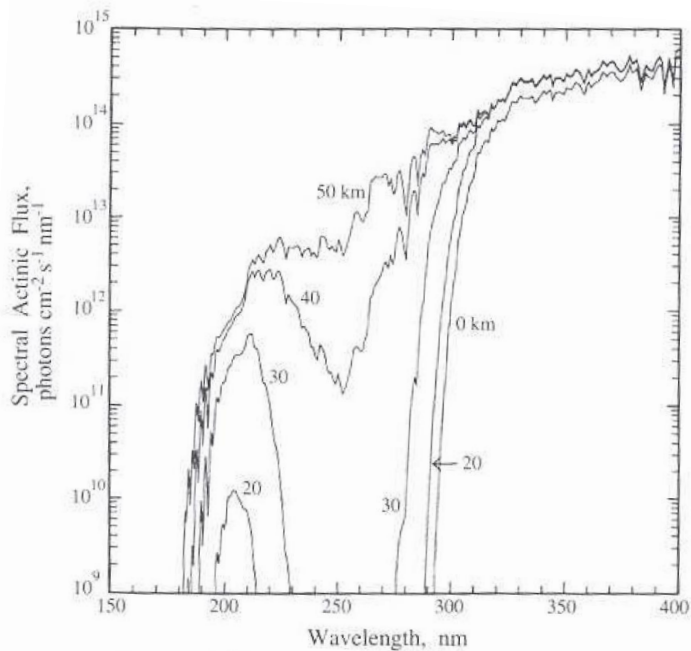


FIGURE 3.3 Solar spectral actinic flux ( $\text{photons cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{nm}^{-1}$ ) at various altitudes and at the Earth's surface (DeMore et al., 1994).

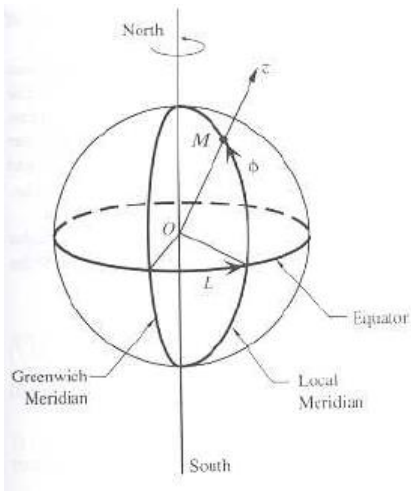


FIGURE 3.4 Definition of latitude and longitude of a point  $M$  on the Earth.  $\hat{Oz}$  is the local vertical.

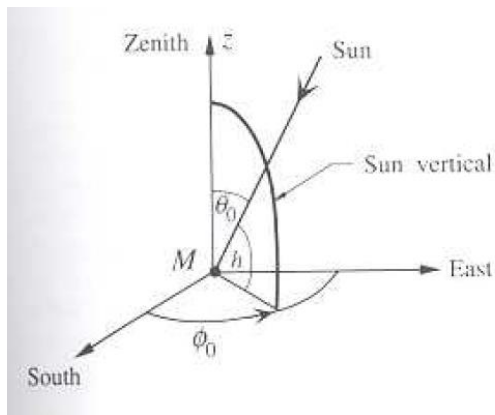


FIGURE 3.5 Horizontal coordinates of the Sun;  $\theta_0$  = solar zenith angle;  $h$  = altitude angle;  $\phi_0$  = azimuthal angle.

Η ακτινική ροή  $F(\lambda, z)$  που φτάνει σε ένα σημείο της ατμόσφαιρας εξαρτάται από τη γωνία του ζενίθ ( $z$ ), το albedo (αντανakλαστικότητα) της επιφάνειας της Γης, την παρουσία νεφών, αερίων και αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Για παράδειγμα, μέσα και πάνω από τα σύννεφα, η ακτινική ροή μπορεί να αυξηθεί κατά ένα παράγοντα 2-5 λόγω των πολλαπλών σκεδάσεων από τα σταγονίδια των νεφών, ενώ ελαττώνεται κάτω από αυτά, εκτός των περιπτώσεων που έχουμε αραιή ομίχλη και οπτικώς πολύ λεπτά νέφη (Madronich, 1987).

Οι ακριβείς μέθοδοι για υπολογισμούς μεταφοράς ακτινοβολίας (όπως η Matrix-Operator Method) απαιτούν πολύ υπολογιστικό χρόνο. Για αυτό το λόγο έχουν αναπτυχθεί προσεγγιστικές μέθοδοι για χρήση σε αριθμητικά μοντέλα μεταφοράς και χημείας. Οι προσεγγιστικοί μέθοδοι των δύο ρευμάτων (two stream method) είναι αυτές που χρησιμοποιούνται συχνότερα. Η ροή ακτινοβολίας μέσω μιας οριζόντιας επιφάνειας δίνεται από το άθροισμα της κατευθείαν προσπίπτουσας στην επιφάνεια ροής και των διαχεόμενων ροών μέσω αυτής της επιφάνειας. Κατά αυτές τις προσεγγιστικές μεθόδους δύο ροών (two stream: 2-s) θεωρούμε δύο συνιστώσες της ακτινικής ροής: μία προς τα επάνω (upward flux) και μία προς τα κάτω (downward flux).

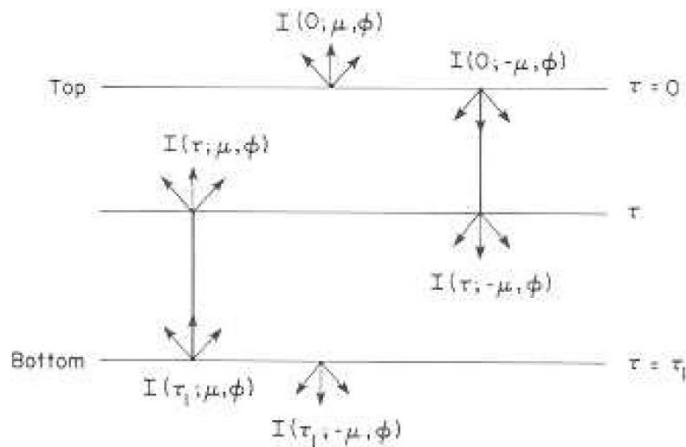
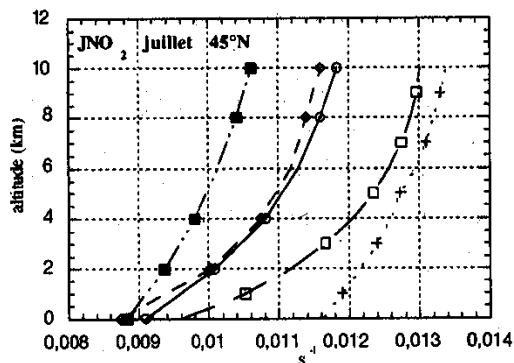
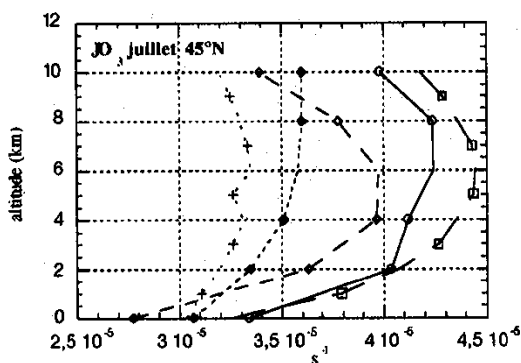


Fig 1.13 Upward and downward intensities in a finite, plane-parallel atmosphere.

Υπάρχει ποικιλία 2-s μεθόδων όπως αυτή του Eddington, η δ-Eddington, αυτή των διακριτών τεταγμένων και των δ-διάκριτων τεταγμένων. Οι βασικές διαφορές μεταξύ των διαφόρων μεθόδων μπορούν να εντοπισθούν στην επιλογή των βασικών παραμέτρων για τη σκέδαση. Μια συγκριτική παρουσίαση και συζήτηση των 2-s μεθόδων γίνεται από τους Zdunkowski et al. (1980). Οι 2-s μέθοδοι υπολογίζουν γρήγορα και αρκετά ικανοποιητικά τις ακτινικές ροές. Παρόλα αυτά, υποτιμούν τις μέγιστες τιμές που παρατηρούνται το μεσημέρι. Παρουσιάζουν επίσης σημαντικά σφάλματα για μεγάλες γωνίες για το ηλιακό ζενίθ (έτσι εμφανίζουν σοβαρά σφάλματα κατά το τέλος της μέρας και το χειμώνα στα μεγάλα γεωγραφικά πλάτη). Η θεώρηση μιας σφαιρικής αντί για επίπεδης επιφάνειας βελτιώνει σημαντικά τα αποτελέσματα των υπολογισμών. Οι μέθοδοι με 8 ή ακόμα και με 16 ρεύματα είναι πιο ακριβείς, αλλά απαιτούν και περισσότερο χρόνο για τους υπολογισμούς από ότι οι 2-s μέθοδοι. Οι 2-s μέθοδοι υποεκτιμούν κατά περίπου 5-10% τους ρυθμούς φωτόλυσης εν συγκρίσει με τη μέθοδο με τα 16 ρεύματα (Madronich, personal communication, 1995).

Οι διαφορές στους ρυθμούς φωτόλυσης των χημικών ενώσεων, που οφείλονται στη χρήση διαφορετικών μεθόδων για τον υπολογισμό της ακτινικής ροής, μπορούν να ενισχυθούν από τη χρήση διαφορετικών δεδομένων στα μοντέλα: κατανομές και οπτικές ιδιότητες νεφών και aerosols, επιφανειακό albedo, πειραματικά δεδομένα για την ενεργό διατομή και την κβαντική απόδοση των διαφόρων ουσιών καθώς επίσης και τα χρησιμοποιούμενα μαθηματικά βήματα (μεσοδιαστήματα) για το χρόνο και για το μήκος κύματος.



Μεταβολή της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στην επιφάνεια της γης σε γεωγραφικό πλάτος 40N τον Ιούλιο (μεσημέρι) με το μήκος κύματος ( $\lambda$ )

From: $\lambda$ (nm)	To: $\lambda$ (nm)	$I^0$ (photons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ )
295	300	$3.14 \times 10^{12}$
300	305	$3.35 \times 10^{13}$
305	310	$1.24 \times 10^{14}$
310	315	$2.87 \times 10^{14}$
315	320	$4.02 \times 10^{14}$
320	325	$5.08 \times 10^{14}$
325	330	$7.34 \times 10^{14}$
330	335	$7.79 \times 10^{14}$
335	340	$7.72 \times 10^{14}$
340	345	$8.33 \times 10^{14}$
345	350	$8.32 \times 10^{14}$
350	355	$9.45 \times 10^{14}$
355	360	$8.71 \times 10^{14}$
360	365	$9.65 \times 10^{14}$
365	370	$1.19 \times 10^{15}$
370	375	$1.07 \times 10^{15}$
375	380	$1.20 \times 10^{15}$
380	385	$9.91 \times 10^{14}$
385	390	$1.09 \times 10^{15}$
390	395	$1.13 \times 10^{15}$
395	400	$1.36 \times 10^{15}$
400	405	$1.64 \times 10^{15}$
405	410	$1.84 \times 10^{15}$
410	415	$1.94 \times 10^{15}$
415	420	$1.97 \times 10^{15}$
420	422.5	$9.69 \times 10^{14}$

## Εκφώνηση άσκησης

Οι παρακάτω πειραματικές τιμές προέρχονται από την εργασία των Selwyn et al οι οποίοι υπολόγισαν το συντελεστή απορρόφησης του N<sub>2</sub>O σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας και του μήκους κύματος της ακτινοβολίας σε περιοχές της ατμόσφαιρας.

Η μαθηματική εξίσωση του συντελεστή απορρόφησης σε σχέση με τη θερμοκρασία και το μήκος κύματος δίνονται στον πίνακα 2, οι τιμές του συντελεστή απορρόφησης ( $\sigma$ ) σε διάφορα μήκη κύματος και σε θερμοκρασία T=298 K δίνονται στον πίνακα 3 και ο αριθμός των φωτονίων /cm<sup>2</sup>.sec.nm για διάφορα μήκη κύματος δίνονται στον πίνακα 4.

**Πίνακας 2.** Μαθηματική εξίσωση για το συντελεστή μοριακής απορρόφησης του N<sub>2</sub>O σαν συνάρτηση του μήκους κύματος της θερμοκρασίας.

$$I_{\sigma}(\lambda, T) = \sum_{n=0}^4 A_n \lambda^n + (T-300) \exp\left(\sum_{n=0}^3 B_n \lambda^n\right)$$

όπου T : θερμοκρασία σε K

$$A_0 = 68.21023$$

$$B_0 = 123.4014$$

$$A_1 = -4.071805$$

$$B_1 = -2.116255$$

$$A_2 = 4.301146 \times 10^{-2}$$

$$B_2 = 1.111572 \times 10^{-2}$$

$$A_3 = -1.777846 \times 10^{-4}$$

$$B_3 = -1.881058 \times 10^{-5}$$

$$A_4 = 2.520672 \times 10^{-7}$$

**Πίνακας 3.** Συντελεστής απορρόφησης σε διάφορα μήκη κύματος και σε θερμοκρασία 298 K (δίνεται για τον έλεγχο των αποτελεσμάτων)

$\lambda$ (nm)	$10^{20} \sigma$ (cm <sup>2</sup> )	$\lambda$ (nm)	$10^{20} \sigma$ (cm <sup>2</sup> )
196	6.82	219	0.115
197	6.10	220	0.0922
198	5.35	221	0.0739
199	4.70	222	0.0588
200	4.09	223	0.0474
201	3.58	224	0.0375
202	3,09	225	0.0303
203	2.67	226	0.0239
204	2.30	227	0.0190
205	1.95	228	0.0151
206	1.65	229	0.0120
207	1.38	230	0.00955
208	1.16	231	0.00760



209	0.980	232	0.00605
210	0.755	233	0.00478
211	0.619	234	0.00360
212	0.518	235	0.00301
213	0.421	236	0.00240
214	0.342	237	0.00191
215	0.276	238	0.00152
216	0.223	239	0.00123
217	0.179	240	0.00101
218	0.142		

**Πίνακας 4.** Αριθμός φωτονίων /cm<sup>2</sup>.sec.nm σε διάφορα μήκη κύματος.

λ (nm)	I (φωτόνια .cm <sup>-2</sup> .sec <sup>-1</sup> .nm <sup>-1</sup> )
180	1,13 x 10 <sup>11</sup>
190	2,45 x 10 <sup>11</sup>
200	1,07 x 10 <sup>12</sup>
210	2,41 x 10 <sup>12</sup>
220	6,36 x 10 <sup>12</sup>
230	7,71 x 10 <sup>12</sup>
240	7,60 x 10 <sup>12</sup>

**Με βάση τα δεδομένα αυτά να υπολογισθεί :**

**1)** Η μεταβολή του συντελεστή μοριακής απορρόφησης του N<sub>2</sub>O σε σχέση με τη θερμοκρασία για τις θερμοκρασίες **235 K , 250 K και 298 K** και για μήκη κύματος

**180-240 nm (ανά 10 nm)** και να γίνει το διάγραμμα του σ συναρτήσει του μήκους κύματος για τις 3 διαφορετικές θερμοκρασίες.

**2)** Με βάση τα δεδομένα αυτά θα υπολογισθεί ο συντελεστής φωτοδιάσπασης του N<sub>2</sub>O για τις παραπάνω θερμοκρασίες. (Η κβαντική απόδοση της αντίδρασης διάσπασης θεωρείται ίση με τη μονάδα).

**3)** Να υπολογισθεί ο χρόνος ζωής του N<sub>2</sub>O σε μέρες λόγω φωτοδιάσπασης στις παραπάνω θερμοκρασίες.

**4)** Να εξαχθούν συμπεράσματα.

Όλοι οι υπολογισμοί να γίνουν σε γλώσσα προγραμματισμού Fortran.

---

#### Λόγος φωτοχημικής ισορροπίας (Photostationary ratio)

---

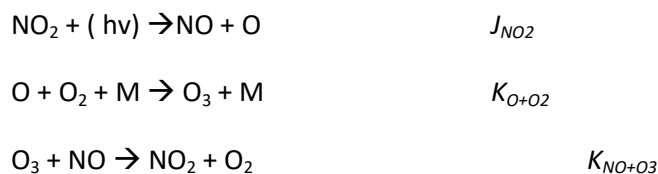
Στη τροπόσφαιρα το όζον ( $O_3$ ) είναι δευτερογενής ατμοσφαιρικός ρύπος δηλαδή δεν εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα αλλά παράγεται από χημικές αντιδράσεις.

Το κεντρικό ρόλο στο χημικό σύστημα παραγωγής όζοντος στη τροπόσφαιρα διαδραματίζει η αντίδραση ( $J_{NO_2}$ ) φωτοδιάσπασης του διοξειδίου του αζώτου ( $NO_2$ ) που παράγει μονοξείδιο του αζώτου ( $NO$ ) και ατομικό οξυγόνο ( $O$ ) το οποίο είναι αναγκαίο για τη αντίδραση ( $K_{O+O_2}$ ) παραγωγής του  $O_3$ .

#### I. Σύστημα $NO/NO_2/O_3/O_2/O$

---

Σε περιβάλλον με σημαντικές εκπομπές οξειδίων του αζώτου ( $NO$  και  $NO_2$ ), οι οποίες λαμβάνουν χώρα κυρίως με τη μορφή  $NO$ , το όζον καταναλώνεται από την αντίδραση ( $K_{NO+O_3}$ ) που παράγει  $NO_2$ . Το συνολικό αποτέλεσμα των 3 αυτών αντιδράσεων είναι ένας κύκλος που ονομάζεται χαρακτηριστικά 'μηδενικός' καθόσον τα αντιδρώντα και προϊόντα ανακυκλώνονται μέσα από τις 3 αυτές αντιδράσεις χωρίς όφελος ή απώλεια κάποιας/ων από τις εμπλεκόμενες ενώσεις.



Αν θεωρήσουμε ότι δε συμβαίνουν άλλες αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα και το σύστημα των παραπάνω αντιδράσεων έχει φτάσει σε ισορροπία τότε ο λόγος των συγκεντρώσεων των  $NO_2$  και  $NO$  ονομάζεται λόγος φωτοχημικής ισορροπίας. Αυτός σχετίζεται με τη συγκέντρωση του όζοντος στη κατάσταση ισορροπίας όπως φαίνεται στη εξίσωση 6 παρακάτω.

---

#### Εξήγηση

---

Για κάθε ένωση που εμπλέκεται στο παραπάνω σύστημα αντιδράσεων ισχύει ότι

$$dC/dt = \text{Παραγωγή} - \text{Κατανάλωση}$$

Ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του διοξειδίου του αζώτου [NO<sub>2</sub>] με βάση τις παραπάνω αντιδράσεις δίνεται από

$$d[\text{NO}_2]/dt = -J_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2] + K_{\text{NO}+\text{O}_3} [\text{NO}] [\text{O}_3] \quad [\text{eq.1}]$$

Για το [O] έχουμε:

$$d[\text{O}]/dt = J_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2] - K_{\text{O}+\text{O}_2} [\text{O}] [\text{O}_2][\text{M}] \quad [\text{eq.2}]$$

Στην **ψευδο-κατάσταση ισορροπίας** (pseudo- steady state approximation: pssa) ισχύει ότι **η μεταβολή στη συγκέντρωση με τη πάροδο του χρόνου είναι μηδέν** και επομένως:

*Σε κατάσταση ισορροπίας: Ρυθμός παραγωγής = ρυθμός κατανάλωσης*

$$d[\text{O}]/dt = 0 \quad \Rightarrow \quad J_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2] = K_{\text{O}+\text{O}_2} [\text{O}] [\text{O}_2][\text{M}] \quad [\text{eq.3}]$$

$$\Rightarrow \quad [\text{O}]_{\text{SS}} = J_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2] / ( K_{\text{O}+\text{O}_2} [\text{O}_2][\text{M}] ) \quad [\text{eq.4}]$$

άρα για pssa για το NO<sub>2</sub> από την [eq. 1] έχουμε:

$$d[\text{NO}_2]/dt = -J_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2] + K_{\text{NO}+\text{O}_3} [\text{NO}] [\text{O}_3] = 0$$

$$\Rightarrow \quad K_{\text{NO}+\text{O}_3} [\text{NO}] [\text{O}_3]_{\text{SS}} = J_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2] \quad [\text{eq.5}]$$

από όπου επιλύοντας για τη συγκέντρωση του όζοντος σε pssa, [O<sub>3</sub>]<sub>SS</sub>, έχουμε

την [eq. 6] που συνδέει τη συγκέντρωση του όζοντος σε κατάσταση φωτοχημικής ισορροπίας με το **λόγο φωτοχημικής ισορροπίας NO<sub>2</sub>/NO**:

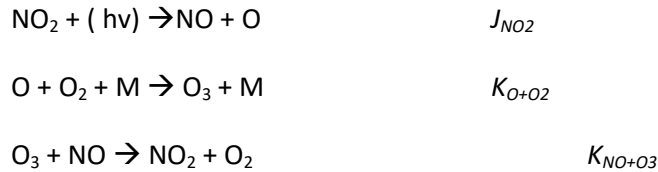
$$[\text{eq.5}] \Rightarrow [\text{O}_3]_{\text{SS}} = J_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2] / ( K_{\text{NO}+\text{O}_3} [\text{NO}] ) \Rightarrow$$

$[\text{O}_3]_{\text{SS}} = ( J_{\text{NO}_2} / K_{\text{NO}+\text{O}_3} ) ( [\text{NO}_2] / [\text{NO}] ) \quad [\text{eq.6}]$
---

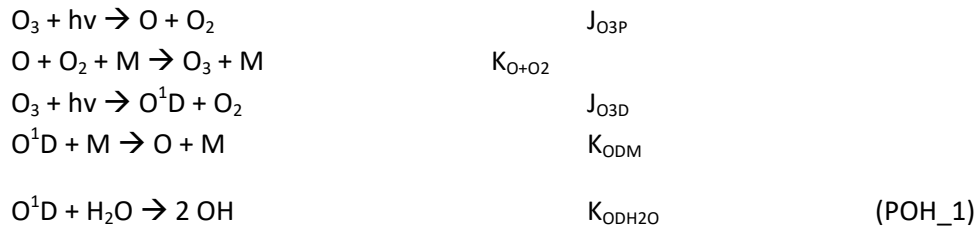
Οπότε γνωρίζοντας τις συγκεντρώσεις των NO<sub>2</sub> και NO και συγκεκριμένα το λόγο τους μπορούμε να υπολογίσουμε την συγκέντρωση του O<sub>3</sub> σε ισορροπία.

## II. Σύστημα NO/NO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/O με επιπλέον παρουσία H<sub>2</sub>O και O<sup>1</sup>D (συνοπτικά: NO<sub>x</sub>/O<sub>x</sub>/HO<sub>x</sub>)

Αν στο προηγούμενο σύστημα χημικών εξισώσεων



Λάβουμε υπ όψη και τις παρακάτω αντιδράσεις:



όπου M τρίτο μόριο που δεν εμπλέκεται στην αντίδραση παρά μόνο ενεργειακά (κρούση) π.χ. μόρια αέρα (κύρια άζωτο και οξυγόνο).

Τότε για το O και το O<sup>1</sup>D ισχύουν οι παρακάτω εξισώσεις (dC/dt = Παραγωγή - Κατανάλωση):

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = J_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2] + K_{\text{O}^1\text{D}+\text{M}}[\text{M}][\text{O}^1\text{D}] - K_{\text{O}+\text{O}_2}[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] + J_{\text{O}_3\text{P}}[\text{O}_3] \quad [\text{eq.7}]$$

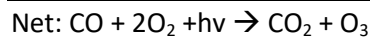
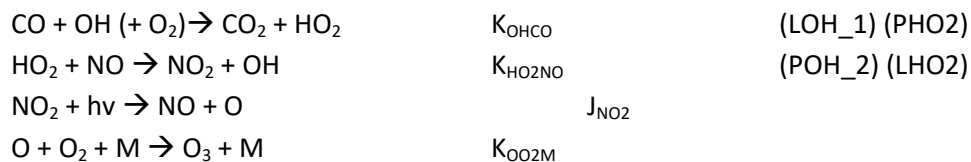
$$\Rightarrow [\text{O}]_{\text{ss}} = \{ J_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2] + K_{\text{O}^1\text{D}+\text{M}}[\text{M}][\text{O}^1\text{D}] + J_{\text{O}_3\text{P}}[\text{O}_3] \} / \{ K_{\text{O}+\text{O}_2}[\text{O}_2][\text{M}] \} \quad [\text{eq. 7a}]$$

$$\frac{d[\text{O}^1\text{D}]}{dt} = J_{\text{O}_3\text{D}}[\text{O}_3] - K_{\text{O}^1\text{D}+\text{M}}[\text{M}][\text{O}^1\text{D}] - K_{\text{O}^1\text{D}+\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}][\text{O}^1\text{D}] \quad [\text{eq.8}]$$

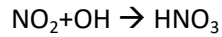
$$\Rightarrow [\text{O}^1\text{D}]_{\text{ss}} = J_{\text{O}_3\text{D}}[\text{O}_3] / ( K_{\text{O}^1\text{D}+\text{M}}[\text{M}] + K_{\text{O}^1\text{D}+\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}] ) \quad [\text{eq. 8a}]$$

## II. Σύστημα NO/NO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/O/H<sub>2</sub>O/O<sup>1</sup>D/CO (συνοπτικά NO<sub>x</sub>/O<sub>x</sub>/HO<sub>x</sub>/CO)

Παρουσία μονοξειδίου του άνθρακα έχουμε:



Τερματική αντίδραση:


 $K_{\text{NO}_2\text{OH}}$ 

(LOH\_1)

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = 2 K_{\text{O}_1\text{DH}_2\text{O}} [\text{O}^1\text{D}] [\text{H}_2\text{O}] + K_{\text{NOHO}_2} [\text{NO}][\text{HO}_2] - K_{\text{OHCO}} [\text{CO}] [\text{OH}] - K_{\text{NO}_2\text{OH}} [\text{OH}] [\text{NO}_2] \quad [\text{eq.9}]$$

$$\frac{d[\text{HO}_2]}{dt} = K_{\text{OHCO}} [\text{CO}] [\text{OH}] - K_{\text{NOHO}_2} [\text{NO}] [\text{HO}_2] \quad [\text{eq.10}]$$

Αν έχουμε ισορροπία, [9] και [10] ίσον μηδέν τότε:

$$2 K_{\text{O}_1\text{DH}_2\text{O}} [\text{O}^1\text{D}] [\text{H}_2\text{O}] - K_{\text{NO}_2\text{OH}} [\text{OH}] [\text{NO}_2] = 0$$

$$\Leftrightarrow [\text{OH}]_{\text{ss}} = 2 K_{\text{O}_1\text{DH}_2\text{O}} [\text{O}^1\text{D}] [\text{H}_2\text{O}] / (K_{\text{NO}_2\text{OH}} [\text{NO}_2]) \quad [\text{eq.9a}]$$

Η [eq. 9a] με αντικατάσταση του  $[\text{O}^1\text{D}]$  από την [eq.8a] δίνει

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow [\text{OH}]_{\text{ss}} &= 2 K_{\text{O}_1\text{DH}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}] * \{J_{\text{O}_3\text{D}}[\text{O}_3] / (k_{\text{ODM}} [\text{M}] + K_{\text{ODH}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}])\} / (K_{\text{NO}_2\text{OH}} [\text{NO}_2]) \\ &= 2 K_{\text{O}_1\text{DH}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}] J_{\text{O}_3\text{D}}[\text{O}_3] / (k_{\text{ODM}} [\text{M}] + K_{\text{ODH}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}]) / K_{\text{NO}_2\text{OH}} [\text{NO}_2] \end{aligned}$$

$$[\text{OH}]_{\text{ss}} = 2 K_{\text{O}_1\text{DH}_2\text{O}} \{[\text{H}_2\text{O}] J_{\text{O}_3\text{D}} / (k_{\text{ODM}} [\text{M}] + K_{\text{ODH}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}])\} [\text{O}_3]$$

$$/ K_{\text{NO}_2\text{OH}} [\text{NO}_2]$$

[eq. 9b]

Άρα

$$[\text{OH}]_{\text{ss}} = \alpha [\text{O}_3] / [\text{NO}_2]$$

$$\text{Όπου } \alpha = 2 K_{\text{O}_1\text{DH}_2\text{O}} \{[\text{H}_2\text{O}] J_{\text{O}_3\text{D}} / (k_{\text{ODM}} [\text{M}] + K_{\text{ODH}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}])\} / K_{\text{NO}_2\text{OH}} \quad [\text{eq. 9b}]$$

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = K_{\text{O}_02} [\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] - k_{\text{NOO}_3} [\text{NO}][\text{O}_3] - J_{\text{O}_3\text{D}} [\text{O}_3] - J_{\text{O}_3\text{P}} [\text{O}_3] \quad [\text{eq. 10}]$$

$$\text{για ssa } \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 0 \rightarrow K_{\text{O}_02} [\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] - J_{\text{O}_3\text{P}} [\text{O}_3] = k_{\text{NOO}_3} [\text{NO}][\text{O}_3] + J_{\text{O}_3\text{D}} [\text{O}_3]$$

Από την [eq. 7], που δίνει την μεταβολή του  $[\text{O}]$  με το χρόνο, έχουμε

$$J_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2] + k_{\text{ODM}} [\text{M}][\text{O}^1\text{D}] = K_{\text{O}_02} [\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] - J_{\text{O}_3\text{P}} [\text{O}_3], \text{ οπότε}$$

$$J_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2] + k_{\text{ODM}} [\text{M}][\text{O}^1\text{D}] = k_{\text{NOO}_3} [\text{NO}][\text{O}_3] + J_{\text{O}_3\text{D}} [\text{O}_3]$$

Αντικαθιστώντας και το  $[\text{O}^1\text{D}]$  μέσω της [eq. 8a] έχουμε

$$J_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2] + k_{\text{ODM}} [\text{M}] J_{\text{O}_3\text{D}} [\text{O}_3] / (k_{\text{ODM}} [\text{M}] + K_{\text{ODH}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}]) = k_{\text{NOO}_3} [\text{NO}][\text{O}_3] + J_{\text{O}_3\text{D}} [\text{O}_3]$$

$$J_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2] = k_{\text{NOO}_3} [\text{NO}][\text{O}_3] + J_{\text{O}_3\text{D}} [\text{O}_3] - k_{\text{ODM}} [\text{M}] J_{\text{O}_3\text{D}} [\text{O}_3] / (k_{\text{ODM}} [\text{M}] + K_{\text{ODH}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}])$$

$$J_{NO_2}[NO_2] = [O_3] \{k_{NOO_3}[NO] + J_{O_3D} - k_{ODM}[M] J_{O_3D} / (k_{ODM}[M] + k_{ODH_2O}[H_2O])\}$$

$$J_{NO_2}[NO_2] = [O_3] \{k_{NOO_3}[NO] + J_{O_3D} \{1 - k_{ODM}[M] / (k_{ODM}[M] + k_{ODH_2O}[H_2O])\}\}$$

$$[O_3]_{ss} = J_{NO_2}[NO_2] /$$

$$\{k_{NOO_3}[NO] + J_{O_3D} \{1 - k_{ODM}[M] / (k_{ODM}[M] + k_{ODH_2O}[H_2O])\}\} \quad [eq. 10a]$$

$$= J_{NO_2}[NO_2] / \{k_{NOO_3}[NO] + J_{O_3D} b\}$$

$$\text{Όπου } b = 1 - k_{ODM}[M] / (k_{ODM}[M] + k_{ODH_2O}[H_2O])$$

**ΠΡΟΣΟΧΗ!** Στις παραπάνω σχέσεις οι συγκεντρώσεις είναι σε molecules/cm<sup>3</sup>

**Μετατροπή μονάδων**

**1 ppbv** αερίου = 1E-9 \* [πυκνότητα του αέρα σε molecules/cm<sup>3</sup>] **molecules/cm<sup>3</sup>** αερίου

**1 molecule/cm<sup>3</sup>** αερίου = 1E9 / [πυκνότητα του αέρα σε molecules/cm<sup>3</sup>] **ppbv** αερίου

### Άσκηση 3

Δίνεται η μεταβολή της θερμοκρασίας (TEMP σε °C), των  $J_{NO_2}$  και  $J_{O_3D}$  (σε s<sup>-1</sup>) και των συγκεντρώσεων του NO<sub>2</sub>, του NO (σε ppbv), ανά ώρα κατά τη διάρκεια 24 ωρών (αρχείο inputO3, που θα βρείτε στην andromeda στο /home/γχρ). Η πυκνότητα του αέρα (M) ισούται με 2.45 E19 molecules/cm<sup>3</sup> και η συγκέντρωση των υδρατμών είναι 0.01 της πυκνότητας του αέρα.

✚ Να διαβαστεί το αρχείο inputO3

✚ Να υπολογιστούν οι ταχύτητες αντίδρασης:

$$k_{ODM} = 3.2E-11 \exp(67/T), \text{ για } M=O_2$$

$$k_{ODH_2O} = 2.2E-10$$

$$k_{NOO_3} = 1.4E-12 \exp(-1310/T)$$

όπου T η θερμοκρασία σε K (273.16+C) για όλες τις θερμοκρασίες.

Να υπολογιστεί η χρονική εξέλιξη του όζοντος σε κατάσταση ισορροπίας κατά τη διάρκεια του 24ωρου και να γραφεί πίνακας με τα αποτελέσματα ανά ώρα (Ο πίνακας να περιέχει τίτλο και τις ακόλουθες τιμές σε στήλες: ώρα, θερμοκρασία, NO<sub>2</sub>, NO και O<sub>3</sub>).

✚ Να γίνει η γραφική παράσταση του O<sub>3</sub> συναρτήσεως του χρόνου και πάνω στην ίδια να εμφανίζεται (στον δευτερεύοντα άξονα) η συγκέντρωση του NO<sub>2</sub> συναρτήσεως του χρόνου. Οι συγκεντρώσεις στα αρχεία και στο διάγραμμα να γραφούν σε ppbv

### ΑΝΑΓΚΑΙΑ ΓΝΩΣΗ

(βασισμένη στην επιστημονική δημοσίευση Kwok and Atkinson Atmospheric Environment, 1995)

Οι οργανικές ενώσεις που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα έχουν μια μεγάλη ποικιλία δομών, καθώς είναι αλειφατικές, κυκλικές, αρωματικές, κορεσμένες, ακόρεστες, με μία ή περισσότερες χαρακτηριστικές ομάδες, ή και συνδυασμός αυτών. Η οξειδωσή τους οδηγεί σε ακόμα περισσότερες και πιο πολύπλοκες ενώσεις, γεγονός το οποίο καθιστά την μελέτη τους ιδιαίτερα χρονοβόρα διαδικασία, αν όχι αδύνατη. Η κύρια πορεία καταστροφής τους είναι η αντίδραση με ρίζες OH την ημέρα, με ρίζες NO<sub>3</sub> κατά την διάρκεια της νύχτας, καθώς και με O<sub>3</sub> στην περίπτωση των ακόρεστων ενώσεων.

Στην βιβλιογραφία αναφέρονται οι ταχύτητες αντιδράσεων με τις ρίζες OH για ένα μεγάλο αριθμό ενώσεων (για παράδειγμα Atkinson, 1986; 1994; 1997a; Atkinson et al., 1997; DeMore et al., 1997). Με βάση αυτές τις κινητικές σταθερές, ο Atkinson (1987) ανέπτυξε μία Σχέση Δομής Δραστηκότητας - ΣΔΔ (Structure Activity Relationship - SAR)

με την βοήθεια της οποίας μπορούν να υπολογιστούν οι σταθερές αντιδράσεων οργανικών ενώσεων με τις ρίζες OH όπου αυτές δεν είναι γνωστές. Αργότερα (Kwok and Atkinson, 1995) η σχέση αυτή βελτιώθηκε, με βάση τα νέα δεδομένα που υπήρξαν από ενώσεις που η σταθερά αντίδρασής τους με τις ρίζες OH μετρήθηκε. Αναπτύχθηκε επίσης μια δεύτερη ΣΔΔ από τον Neeb (2000).

Παρακάτω παρουσιάζεται η ανανεωμένη ΣΔΔ των Kwok and Atkinson (1995). Αντίστοιχες ΣΔΔ για τις αντιδράσεις με ρίζες NO<sub>3</sub> και όζοντος δεν υπάρχουν, λόγω περιορισμένων πειραματικών δεδομένων.

Η γενική προσέγγιση της ΣΔΔ είναι ότι οι **αντιδράσεις των ριζών OH με οργανικές ενώσεις** μπορούν να γίνουν με **τέσσερις διαφορετικούς τρόπους**, όπου **θεωρούνται ότι είναι αθροιστικοί**:

- α) απόσπαση υδρογόνου από δεσμούς C–H και δεσμούς O–H,
- β) προσθήκη σε ακόρεστους (διπλούς ή/και τριπλούς) δεσμούς,
- γ) προσθήκη σε αρωματικούς δακτυλίους, και
- δ) αλληλεπίδραση με ομάδες που περιέχουν N, S ή/και P.

Παρακάτω αναφερόμαστε στις αντιδράσεις της περίπτωσης α) απόσπαση υδρογόνου από δεσμούς C–H και δεσμούς O–H.

Οι ταχύτητες  $k$  για αντιδράσεις απόσπασης H από δεσμούς (C–H) για πρωτοταγή, δευτεροταγή και τριτοταγή άνθρακα δίνονται ως ακολούθως:

$$k(\text{CH}_3\text{-X}) = k_{\text{prim}} F(\text{X})$$

$$k(\text{X-CH}_2\text{-Y}) = k_{\text{sec}} F(\text{X}) F(\text{Y})$$

$$k\left(\text{X-CH}\begin{matrix} \nearrow \text{Y} \\ \searrow \text{Z} \end{matrix}\right) = k_{\text{tert}} F(\text{X}) F(\text{Y}) F(\text{Z})$$

Όπου X, Y οι υποκαταστάτες.

Η απόσπαση υδροξυλικού υδρογόνου θεωρείται ότι είναι αμελητέα, εκτός από την περίπτωση που το υδρογόνο είναι καρβοξυλικό.

Η τιμή της σταθεράς αντίδρασης με απόσπαση υδρογόνου ισούται με την τιμή της σταθεράς αντίδρασης της ομάδας ( $k_{\text{prim}}$ , στον πίνακα 6.1 αντιστοιχία στο  $-\text{CH}_3$ ,  $k_{\text{sec}}$  στον πίνακα αντιστοιχία στο  $-\text{CH}_2-$ ,  $k_{\text{tert}}$  στον πίνακα αντιστοιχία στο  $>\text{CH}-$ , για πρωτοταγή, δευτεροταγή και τριτοταγή άνθρακα αντίστοιχα), όπου ισούται με:

$$k = CT^2 e^{-D/T}$$

(εξ. 1)

όπου  $T$  είναι η θερμοκρασία σε Kelvin, ενώ οι τιμές των  $C$  και  $D$  φαίνονται στο παρακάτω πίνακα 6.1 από τους Kwok and Atkinson (1995).

Για τον υπολογισμό της επιμέρους συνεισφοράς του κάθε άνθρακα από τον οποίο μπορεί να γίνει απόσπαση υδρογόνου, πολλαπλασιάζεται η σταθερά αντίδρασης της ομάδας με τους συντελεστές της κάθε ομάδας  $F(\text{X})$  που έχει για υποκαταστάτες  $\text{X}$ . Οι τιμές του  $F(\text{X})$  για κάθε ομάδα φαίνονται στον πίνακα 6.2 που ακολουθεί.

Η ολική σταθερά αντίδρασης είναι το άθροισμα των επιμέρους συνεισφορών του κάθε άνθρακα. Στις περιπτώσεις της προσθήκης στον διπλό δεσμό, η ΣΔΔ υπολογίζει την ολική σταθερά αντίδρασης, και όχι επιμέρους ποσοστά ανά άνθρακα.

Δηλαδή  $K = k_{\text{prim}} F(\text{X}) + k_{\text{sec}} * F(\text{X1}) * F(\text{Y}) + k_{\text{tert}} * F(\text{X2}) * F(\text{Y1}) * F(\text{Z}) + \dots$  - άθροισμα για όλους τους άνθρακες του μορίου με X, X1, Y, Y1, Z ... τους εκάστοτε υποκαταστάτες τους



**Πίνακας 6.1** – Τιμές σταθεράς αντίδρασης ομάδας για τον υπολογισμό της ολικής σταθεράς αντίδρασης οργανικών ενώσεων με τις ρίζες OH.

Ομάδα	$C \times 10^{18}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$D$ (K)	$k(298)^c \times 10^{12}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
$-\text{CH}_3^a$	4.49	320	0.136
$-\text{CH}_2^-^a$	4.50	-253	0.934
$>\text{CH}-^a$	2.12	-696	1.94
$-\text{OH}^a$	2.1	85	0.14
$\text{CH}_2=\text{CH}-^b$			26.3
$\text{CH}_2=\text{C}<^b$			51.4
<i>cis</i> - $\text{CH}=\text{CH}-^b$			56.4
<i>trans</i> - $\text{CH}=\text{CH}-^b$			64.0
$-\text{CH}=\text{C}<^b$			86.9
$>\text{C}=\text{C}<^b$			110

<sup>a</sup> Απόσπαση υδρογόνου.

<sup>b</sup> Προσθήκη υδροξυλίου.

<sup>c</sup> Σε θερμοκρασία 298K.

**Πίνακας 6.2** – Επιμέρους συνεισφορά των υποκαταστατών για τον υπολογισμό της ολικής σταθεράς αντίδρασης οργανικών ενώσεων με τις ρίζες OH.

X	F(X)	X	F(X)
$-\text{CH}_3$	1	$-\text{OH}$	3.5
$-\text{CH}_2-$	1.23	$-\text{C}(\text{O})\text{OH}$	0.74
$>\text{CH}-$	1.23	$-\text{CH}_2\text{ONO}_2$	0.2
$>\text{C}<$	1.23	$>\text{CHONO}_2$	0.2
$=\text{O}$	8.7	$-\text{CONO}_2$	0.2
$-\text{CHO}$	0.75 (0.34 <sup>a</sup> )	$-\text{ONO}_2$	0.04
$>\text{C}=\text{O}$	0.75	4μελής δακτύλιος	0.28
$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$	3.9	5μελής δακτύλιος	0.64
$>\text{CHC}(\text{O})-$	3.9	6μελής δακτύλιος	1
$-\text{C}(\text{CO})-$	3.9	$-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	0.9 <sup>a</sup>
$>\text{C}=\text{C}<$	1	$-\text{CH}_2\text{OH}$	1.6 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Οι τιμές ισχύουν μόνο για την περίπτωση της προσθήκης σε διπλό δεσμό.

Με βάση την ΣΔΔ που περιγράφηκε, μπορεί να υπολογιστεί και το από ποιόν άνθρακα θα γίνει η απόσπαση υδρογόνου σε μια οργανική ένωση με πολλά άτομα άνθρακα.

---

### ΕΚΦΩΝΗΣΗ ΤΗΣ ΑΣΚΗΣΗΣ:

Να γραφεί ένα πρόγραμμα που να υπολογίζει τη ταχύτητα αντίδρασης των παρακάτω ενώσεων με ρίζα ΟΗ μέσω απόσπασης Η

- 1) κανονικού πεντανίου
- 2) 2-μέθυλο-βουτανίου
- 3) Διμέθυλο προπάνιο
- 4) Νιτρικό-ισοπροπύλιο
- 5) Νιτρικό προπύλιο

για θερμοκρασίες από 200 μέχρι 300 Κ ανά 20 Κ.

Να γραφούν τα αποτελέσματα σε αρχείο με μορφή πίνακα.

---

### ΑΝΑΦΟΡΕΣ



Pergamon

*Atmospheric Environment* Vol. 29, No. 14, pp. 1685-1695, 1995  
Copyright © 1995 Elsevier Science Ltd  
Printed in Great Britain. All rights reserved  
1352-2310/95 \$9.50 + 0.00

1352-2310(95)00069-0

ESTIMATION OF HYDROXYL RADICAL REACTION RATE  
CONSTANTS FOR GAS-PHASE ORGANIC COMPOUNDS  
USING A STRUCTURE-REACTIVITY RELATIONSHIP:  
AN UPDATE

ERIC S. C. KWOK and ROGER ATKINSON\*†

Statewide Air Pollution Research Center, University of California, Riverside, CA 92521, U.S.A.

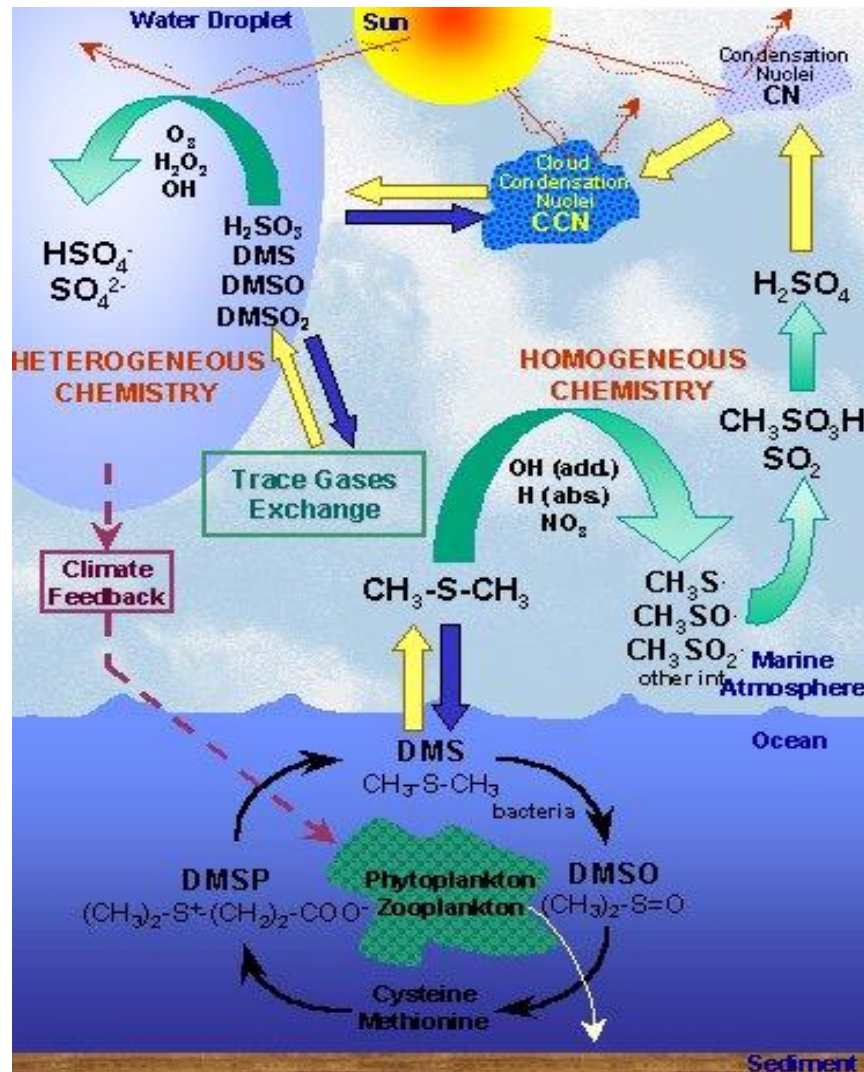
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/135223109500069B>

- Atkinson et al., 1985, *Int. J. Chem. Kinet.*, 17, 725.
- Atkinson, R. (1986) Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions. *Chem. Rev.* **86**, 69-201.
- Atkinson, R. (1987) A structure-activity relationship for the estimation of rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with organic compounds. *Int. J. Chem. Kinet* **19**, 799-828.
- Atkinson, R. (1994) Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data Monogr.* **2**, 1-216.
- Atkinson, R. (1997a) Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. Alkanes and alkenes. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **26**, 215-290.
- Atkinson, R. (1997b) Atmospheric reactions of alkoxy and  $\beta$ -hydroxyalkoxy radicals. *Int. J. Chem. Kinet.* **29**, 99-111.
- Atkinson, R., Aschmann, S. M., Carter, W. P. L., Winer, A. M. and Pitts Jr., J. N. (1982) Alkyl nitrate formation from the  $\text{NO}_x$ -air photooxidations of  $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$  *n*-alkanes. *J. Phys. Chem.* **86**, 4563-4569.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Hampson Jr., R. F., Kerr, J. A., Rossi, M. J. and Troe, J. (1997) Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: supplement V. IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **26**, 521-1011.
- Carter and Atkinson, 1989, *J. Atm. Chem.*, 8, 165.
- Carter, W. P. L., Darnall, K. R., Lloyd, A. C., Winer, A. M. and Pitts Jr., J. N. (1976) Evidence for alkoxy radical isomerization in photooxidations of  $\text{C}_4$ - $\text{C}_6$  alkanes under simulated atmospheric conditions. *Chem. Phys. Lett.* **42**, 22-27.
- Criegee, R. (1975) Mechanismus der Ozonolyse. *Angew. Chem.* **87**, 765-771.
- Croteau, R. (1987) Biosynthesis and catabolism of monoterpenoids. *Chem. Rev.* **87**, 929-954.
- DeMore, W. B., Howard, C. J., Golden, D. M., Kolb, C. E., Hampson, R. F. and Molina, M. J. (1997) *Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling*. Eval. No 12, JPL Publication 97-4.
- Kwok, E. S. C. and Atkinson, R. (1995) Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: an update. *Atmos. Environ.* **29**, 1685-1695.

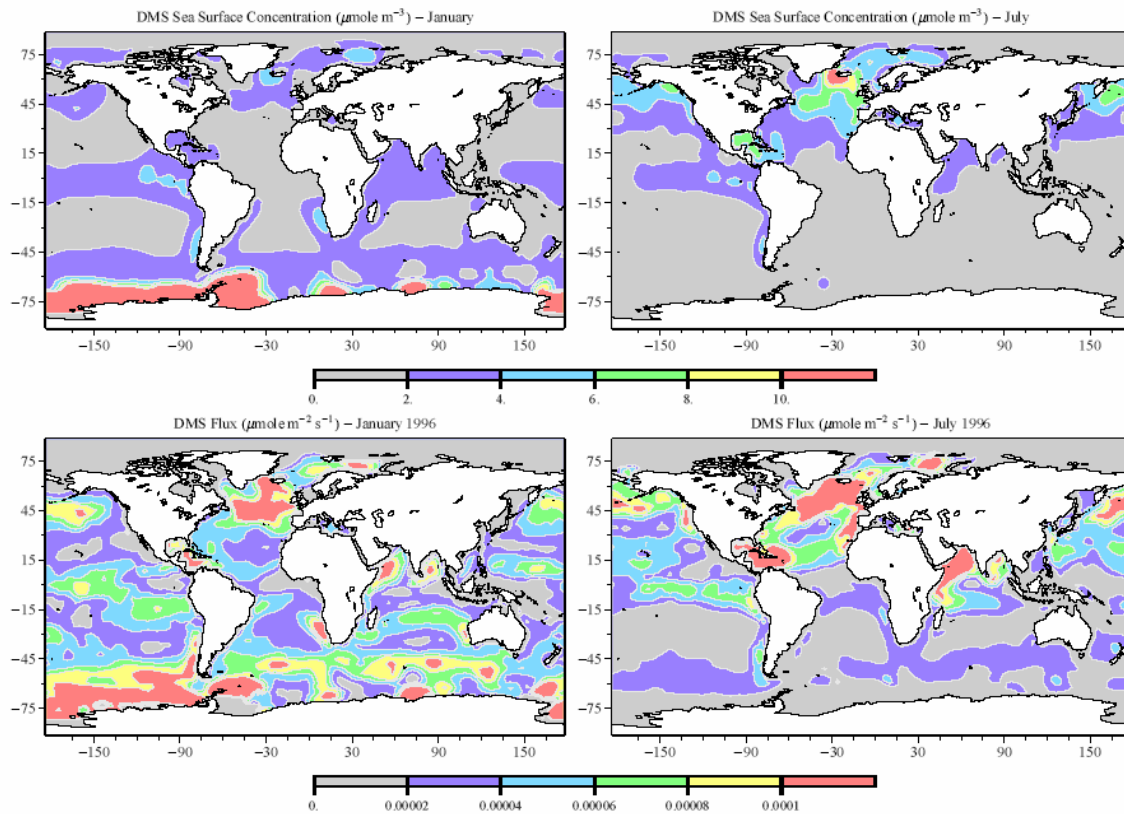
## Άσκηση 5- ΑΝΤΑΛΛΑΓΕΣ ΜΕΤΑΞΥ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ ΚΑΙ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟΥ ΝΕΡΟΥ

Διμεθυλοσουλφίδιο (DMS :  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ) και περιβαλλοντική του επίδραση:

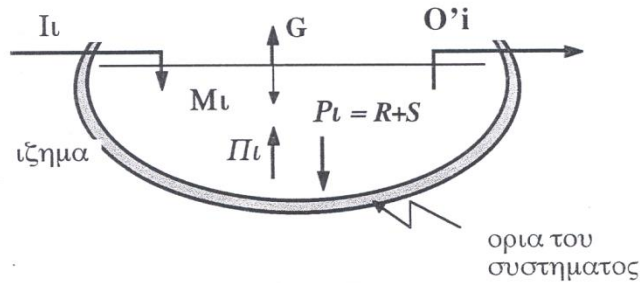
Οι εκπομπές του DMS από τη θάλασσα που ρυθμίζονται από το φως και την θαλάσσια παραγωγικότητα. Η οξειδωσή του στην ατμόσφαιρα (από ρίζες υδροξυλίου (OH) μέσω προσθήκης OH ή απόσπασης H, από νιτρικές ρίζες ( $\text{NO}_3$ ) ή από οξείδιο του βρωμίου ( $\text{BrO}$ )) παράγει σωματιδιακή ύλη. Τα σωματίδια αυτά μεγαλώνοντας δρουν ως πυρήνες συμπύκνωσης στο θαλάσσιο περιβάλλον και σκιάζουν την επιφάνεια της θάλασσας, μειώνοντας έτσι τη παραγωγή του DMS στη θάλασσα και κατά συνέπεια τις εκπομπές του στην ατμόσφαιρα.



Κατανομή των συγκεντρώσεων του DMS στην επιφάνεια της θάλασσας (πάνω διαγράμματα) και κατανομή της ροής του προς την ατμόσφαιρα (κάτω διαγράμματα):  
Γενάρη (αριστερά) Ιούλη (δεξιά) ▼



## Μοντέλο υπολογισμού ανταλλαγής αερίων μεταξύ νερού και ατμόσφαιρας



$G \rightarrow$  η ροή από την επιφάνεια του νερού προς την ατμόσφαιρα

$$G = A_o \cdot U_{tot} \cdot \left( C_w - \frac{C_a}{K'_H} \right), \quad A_o: \text{επιφάνεια}$$

$U_{tot}$ : συνολική ταχύτητα μεταφοράς νερό αέρα (Length·Time<sup>-1</sup>)

$C_w$ : συγκέντρωση στο νερό (Mass·Length<sup>-3</sup>)

$C_a$ : συγκέντρωση στον αέρα (Mass·Length<sup>-3</sup>)

$K'_H$ : σταθερά χωρίς διαστάσεις του νόμου του Henry

όταν  $\frac{C_a}{K'_H} \ll C_w \Rightarrow G = A_o \cdot U_{tot} \cdot C_w$  (κατάσταση υπερκορεσμού του νερού σχετικά με την ατμόσφαιρα)

Η ταχύτητα μεταφοράς  $U_{tot}$  εκφραζόμενη σε μονάδα επιφάνειας ανά χρόνο ονομάζεται και *piston velocity* και συχνά συμβολίζεται με το  $K_w$ .

Από τις μελέτες των Liss and Slater (1986) το  $K_w$  έχει προσεγγιστεί ως συνάρτηση της ταχύτητας του ανέμου, της θερμοκρασίας και του μοριακού βάρους τη ένωσης με πολυωνμικές εξισώσεις που διαφέρουν ανάλογα με το εύρος τιμών της ταχύτητας του ανέμου στα 10 μέτρα πάνω από την επιφάνεια του νερού:

$$\text{Για } u \leq 3.6 \quad K_w = 0.17 \cdot A^{-2/3} \cdot u$$

$$\text{Για } u \geq 13 \quad K_w = 0.17 \cdot A^{-2/3} \cdot u + 2.68 \cdot A^{-1/2} \cdot (u - 3.6) + 3.05 \cdot A^{-1/2} \cdot (u - 13)$$

$$\text{Για } 3.6 < u < 13 \quad K_w = 0.17 \cdot A^{-2/3} \cdot u + 2.68 \cdot A^{-1/2} \cdot (u - 3.6)$$

Όπου

$u$  είναι η ταχύτητα του ανέμου στα 10 μέτρα σε m/s

$$A = Sc / 600$$

Με  $Sc$  τον αριθμό του Schmidt για την ένωση που είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος (νερού) και του μοριακού βάρους της ένωσης

**Άσκηση 5: Υπολογισμός της μεταβολή της ροής του DMS (διμεθυλοσουλφιδίου) από το νερό της θάλασσας προς την ατμόσφαιρα με βάση την εξίσωση των Liss and Slater**

4.1 Με βάση τη παρακάτω σχέση, να υπολογιστεί η ροή του διμεθυλοσουλφιδίου ( $F_w$ ) από τη θάλασσα προς την ατμόσφαιρα (σε moles/m<sup>2</sup>/s) για τις διάφορες θερμοκρασίες και για ταχύτητες ανέμου που επικρατούν στη διάρκεια ενός 24-ώρου και δίνονται στο αρχείο input\_dms. Έστω ότι η συγκέντρωση του DMS στο νερό είναι σταθερή  $C_w=6$  nM.

Να γραφτούν τα αποτελέσματα σε πίνακα και να γίνουν οι γραφικές παραστάσεις της ροής συναρτήσει της ταχύτητας του ανέμου και της ροής συναρτήσει της θερμοκρασίας.

$u$  = η ταχύτητα του ανέμου δίνεται στα 10 μέτρα σε m/s

$Sc$  = ο αριθμός του Schmidt για το DMS

$Temp$  = η θερμοκρασία σε C

$$Sc=2674.0-147.12*Temp+3.726*Temp^2-0.038*Temp^3$$

$$A=Sc/600$$

$$\text{Για } u \leq 3.6 \quad K_w=0.17*A^{-2/3}*u$$

$$\text{Για } u \geq 13 \quad K_w=0.17*A^{-2/3}*u+2.68*A^{-1/2}*(u-3.6)+3.05*A^{-1/2}*(u-13)$$

$$\text{Για } 3.6 < u < 13 \quad K_w=0.17*A^{-2/3}*u+2.68*A^{-1/2}*(u-3.6)$$

Από τη σχέση αυτή το  $K_w$  δίνεται σε cm/h

Υπενθυμίζουμε ότι η θάλασσα θεωρείται υπέρκορη σε DMS σχετικά με την ατμόσφαιρα άρα η ροή του DMS από την επιφάνεια της θάλασσας προς την ατμόσφαιρα δίνεται από την σχέση

$$F_w=C_w K_w$$

Στην οποία το  $C_w$  πρέπει να είναι σε molecules/cm<sup>3</sup> και το  $K_w$  σε cm/s

*Σημείωση:* Για να μετατρέψουμε το  $C_w$  από nM σε molecules/cm<sup>3</sup> πολλαπλασιάζουμε  $1\text{nM}=1\text{E}-9$

moles/l =  $1\text{E}-9 * \text{AVO molecules}/(1\text{E}3\text{cm}^3) = \text{AVO } 1\text{E}-12 \text{ molecules}/\text{cm}^3$

Άρα  $\text{nM} * \text{AVO} * 1\text{E}-12 = \text{molecules}/\text{cm}^3$

τα cm/h πρέπει να γίνουν cm/s → πρέπει να διαιρέσουμε με 3600 s/h

**Μέρος 2 της άσκησης:** Υπολογισμός της συγκέντρωσης DMS στην ατμόσφαιρα με βάση τη ροή από τη θάλασσα προς την ατμόσφαιρα και τις συγκεντρώσεις των οξειδωτικών (ελεύθερων ριζών) OH και NO<sub>3</sub> στην ατμόσφαιρα και την ατμοσφαιρική διασπορά. Να εφαρμοστεί η παρακάτω σχέση για να υπολογιστεί η συγκέντρωση του DMS στην ατμόσφαιρα ανά ώρα όπως αυτή που προκύπτει από την παρακάτω σχέση, τις ροές που υπολογίστηκαν στο 4.1, τις ταχύτητες αντίδρασης που δίνονται παρακάτω συναρτήσει της θερμοκρασίας (TempK σε K) και τις συγκεντρώσεις των οξειδωτικών (OH,

$$[DMS]_t = \{ [DMS]_{t-1} + Flux * DT \} / \{ 1 + (k_{OH} * [OH] + k_{NO3} * [NO_3] + k_{Dispersion}) * DT \}$$

Όπου

$t$  τρέχουσα ώρα,  $t-1$  προηγούμενη ώρα

DT = 1 ώρα = 3600 s

$[DMS]_0 = 2E7$  molecules/cm<sup>3</sup>

$k_{OH} = \{ T * \exp(-234/TempK) + 8.46 E-10 * \exp(7230/TempK) + 2.68E-10 * \exp(7810/TempK) \} / \{ 1.04E11 * TempK + 88.1 * \exp(7460/TempK) \}$

$k_{NO3} = 1.9E-13 * \exp((500/Temp))$

$k_{Dispersion} = 0.1$  (s<sup>-1</sup>)

Η μεταβολή της θερμοκρασίας, της ταχύτητας του ανέμου και των συγκεντρώσεων των OH και NO<sub>3</sub> κατά τη διάρκεια ενός 24-ώρου δίνονται στο αρχείο input\_dms.dat

#hours	wind (m/s)	TEMP	OH (molecules/cm3)	NO3 (molecules/cm3)
1.0	3	15	0.00E+00	1.06E+08
2.0	3.5	15	0.00E+00	1.33E+08
3.0	4	15	0.00E+00	1.60E+08
7.0	7	17.8	0.00E+00	5.19E+07
8.0	8	18.5	6.65E+05	2.95E+07
9.0	9	19.5	3.11E+06	1.00E+04
10.0	10	20.5	7.23E+06	1.00E+04
11.0	11	21.5	1.05E+07	1.00E+04
12.0	14	22.5	1.32E+07	1.00E+04
13.0	13.5	23.5	1.48E+07	1.00E+04
18.0	6	25	5.25E+06	1.00E+04
19.0	4	24	2.39E+06	2.46E+07
20.0	3	23	2.77E+05	4.35E+07
21.0	2	22	0.00E+00	7.95E+07
22.0	2	21	0.00E+00	9.10E+07
23.0	2	20	0.00E+00	8.82E+07
24.0	2	19	0.00E+00	8.65E+07



## Άσκηση6- ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗ ΚΑΙ ΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ

### ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΜΗ ΥΔΑΤΟΔΙΑΛΥΤΩΝ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ ΣΤΗΝ ΥΔΑΤΟΔΙΑΛΥΤΗ ΤΟΥΣ ΜΟΡΦΗ ΜΕΣΩ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ ΚΑΙ ΜΕΣΩ ΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗΣ

Στην παρούσα άσκηση ζητείται να υπολογισθεί ο χρόνος μετατροπής των σωματιδίων από υδρόφοβα σε υδρόφιλα λόγω συσσώρευσης με ήδη υπάρχοντα σωματίδια (φυσικό πάλιωμα σωματιδίων) καθώς και λόγω συμπύκνωσης χημικά παραγόμενων ατμών θειικού οξέος στην επιφάνειά τους (χημικό πάλιωμα σωματιδίων). Οι δύο χρόνοι μετατροπής να συγκριθούν μεταξύ τους.

#### 1.Εισαγωγή

Ο σχηματισμός υδρόφοβων σωματιδίων συνήθως προαπαιτεί έντονη φωτοχημεία με υψηλή συγκέντρωση πρόδρομων ενώσεων με αποτέλεσμα να παρατηρείται το φαινόμενο της συμπύκνωσης. Ωστόσο σε υψηλές συγκεντρώσεις πρόδρομων ενώσεων η γήρανση των σωματιδίων (ageing) μπορεί να γίνει και μέσω συσσωμάτωσης ή ακόμα και μέσω παραγωγής δευτερογενών σωματιδίων. Ο ανταγωνισμός μεταξύ συσσωμάτωσης και συμπύκνωσης εξαρτάται από τον αριθμό των σωματιδίων της τάξης συσσώρευσης, τον αριθμό των σωματιδίων που θα συμπυκνωθούν, τις χημικές ιδιότητες των σωματιδίων και την οξειδωτική ικανότητα του εκάστοτε περιβάλλοντος.

Σύμφωνα με την εξίσωση *Kohler*, η κρίσιμη διάμετρος ενός σωματιδίου  $NH_4SO_4$  σε 0.2% υπερκορεσμού (SS) πρέπει να ισούται με 80nm. Η συσσωμάτωση λοιπόν, μεταξύ ενός υδρόφοβου σωματιδίου διαμέτρου  $D_p$  και υδρόφιλων σωματιδίων με διάμετρο  $D_p > 80nm$ , θα έχει ως αποτέλεσμα ένα CCN σε 0.2% υπερκορεσμού. Ο χρόνος μετατροπής για εσωτερική ανάμιξη μέσω συσσωμάτωσης δίνεται από τον τύπο :

$$\tau_{COA} = \frac{1}{k_{12}N_{acc}}$$

όπου  $k_{12}$  είναι η σταθερά συσσωμάτωσης μεταξύ υδρόφοβων σωματιδίων και υδρόφιλων, όπου ( $k_{12} = 0.6e-8$ ) και  $N_{acc}$  η συγκέντρωση στην τάξη συσσώρευσης. Ο  $\tau_{coa}$  είναι χρόνος που χρειάζεται για να γίνει συσσωμάτωση του 63% των υδρόφοβων σωματιδίων. Πρέπει να σημειωθεί ότι η διαδικασία της ανάμιξης των σωματιδίων ελαττώνει τον αριθμό των υδρόφοβων σωματιδίων χωρίς να επηρεάζεται ο αριθμός των υδρόφιλων σωματιδίων.

Ο χαρακτηριστικός χρόνος για εσωτερική ανάμιξη μέσω συμπύκνωσης εξαρτάται τόσο από τα δυο είδη σωματιδίων. Υποθέτοντας ότι καταμερισμός γίνεται στην επιφάνεια του σωματιδίου, η συνολική μάζα που απαιτείται για συμπύκνωση δίνεται από τον τύπο :

$$M_{tot} = M_{hf} \left( 1 - \frac{N_{acc}D_{acc}^2}{N_{hf}D_{hf}^2 + N_{acc}D_{acc}^2} \right)^{-1}$$

και  $M_{hf}$  είναι η μάζα των μη διαλυτών σωματιδίων

$$M_{hf} = \rho \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \frac{\pi}{6} N_{hf} D_{hf}^3$$

άρα

$$M_{tot} = \rho \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \frac{\pi}{6} N_{hf} D_{hf}^3 \left( 1 - \frac{N_{acc} D_{acc}^2}{N_{hf} D_{hf}^2 + N_{acc} D_{acc}^2} \right)^{-1}$$

όπου

$\rho$  η πυκνότητα ( $\rho=1$ )

$\varepsilon$  το κλάσμα μετατροπής ενός αρχικά υδρόφοβου σωματιδίου διαμέτρου  $D_{hf}$  σε CCN ( $\varepsilon=0.68$ )

$N_{hf}$  η συγκέντρωση των υδρόφοβων σωματιδίων [ $cm^{-3}$ ]

$N_{acc}$  η συγκέντρωση των υδρόφιλων σωματιδίων διαμέτρου  $D_{acc}$  [ $cm^{-3}$ ]

Ο χρόνος συμπύκνωσης του 63% της μάζας δίνεται από τον τύπο

$$\tau_{CON} = \frac{0.63 M_{tot}}{F}$$

Ο ολικός χρόνος μετατροπής ( $\tau$ ) για την μετάβαση ενός υδρόφοβου σωματιδίου σε υδρόφιλο τόσο μέσω συσσωμάτωσης, όσο και μέσω συμπύκνωσης δίνεται από τον τύπο

$$\tau = \left( \frac{1}{\tau_{COA}} + \frac{1}{\tau_{CON}} \right)^{-1}$$

Όπου  $F$  είναι ο ρυθμός παραγωγής του θεικού οξέος στην αέρια φάση από την αντίδραση  $SO_2 + OH \rightarrow H_2SO_4$

Και ισούται με το γινόμενο  $K_{SO_2+OH} [SO_2] [OH]$

## 2. Ζητούμενο πρόγραμμα

Για να εξετάσουμε τον ανταγωνισμό μεταξύ συμπύκνωσης και συσσωμάτωσης ζητείται να γραφεί πρόγραμμα (**FORTRAN**) που θα υπολογίζει τους χρόνους μετατροπής υδρόφοβων σε υδρόφιλα σωματίδια τόσο μέσω συμπύκνωσης ( $\tau_{CON}$ ) όσο και μέσω συσσωμάτωσης ( $\tau_{COA}$ ) συναρτήσει του αριθμού σωματιδίων της τάξης συσσώρευσης  $N_{acc}$  για  $N_{acc}$  από  $1cm^{-3}$  ως  $100\ 000\ cm^{-3}$  (ανά 1000)

- ✚ Η αρχική συγκέντρωση των υδρόφοβων σωματιδίων είναι  $N_{hf} = 1000cm^{-3}$  με διάμετρο  $D_{hf} = 50\ nm$  CCN (0.3%).
- ✚ Η διάμετρος των σωματιδίων στην τάξη συσσώρευσης είναι  $D_{acc} = 150nm$ .
- ✚ Υποθέτοντας ότι η συμπύκνωση ρυθμίζεται από την ταχύτητα σχηματισμού του  $H_2SO_4$  ( $k_{SO_2+OH} = 1.3e-12$ ), η συγκέντρωση των OH είναι  $[OH] = 2E6\ molecules\ cm^{-3}$  και του  $SO_2$  είναι  $[SO_2] = 200ppt$  και η πυκνότητα του αέρα  $2.46E19\ molecules\ cm^{-3}$

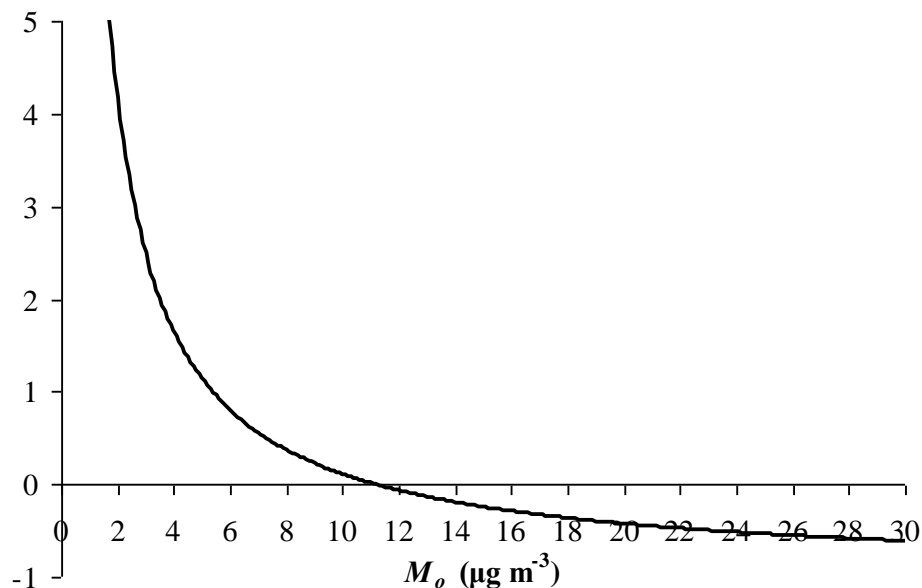
## ΑΣΚΗΣΗ 7- Επαναληπτική μέθοδος της χορδής

(κείμενο από το Διδακτορικό Κ. Τσιγαρίδη)

Από το ισοζύγιο μάζας των σωματιδίων έχουμε:

$$\sum_i \left[ \frac{(A_i^0 + G_i^0 + \Delta G_i^p) K_i M_o}{(1 + K_i M_o)} \right] + PP - M_o = 0 \quad \text{Εξίσωση 0.1}$$

Η Εξίσωση 0.1 έχει άγνωστο μόνο το  $M_o$  αλλά είναι ιδιαίτερα δύσκολη η επίλυσή της, επειδή το  $i$  έχει 8 διαφορετικές τιμές (8 διαφορετικές ενώσεις που συνεισφέρουν στην ολική μάζα των SOA). Γνωρίζοντας ότι η ελάχιστη τιμή του  $M_o$  ισούται με  $PP$ , στην περίπτωση που ολόκληρη η μάζα των ημιπτητικών ενώσεων βρίσκεται στην αέρια φάση, ενώ η μέγιστη τιμή του  $M_o$  ισούται με το άθροισμα  $PP + \sum_i (A_i^0 + G_i^0 + \Delta G_i^p)$ , όταν ολόκληρη η μάζα των ημιπτητικών ενώσεων βρίσκεται στην σωματιδιακή φάση, μπορούμε να βρούμε με αλληπάλληλες δοκιμές την τιμή του  $M_o$  μέσα στα όρια του επιθυμητού σφάλματος. Συναρτήσεσι του  $M_o$ , η Εξίσωση 0.1 δίνει την παρακάτω γραφική παράσταση, θεωρώντας ότι  $PP = 10 \mu\text{g m}^{-3}$  και για τιμές του  $M_o$  μεταξύ 0 και  $30 \mu\text{g m}^{-3}$ :



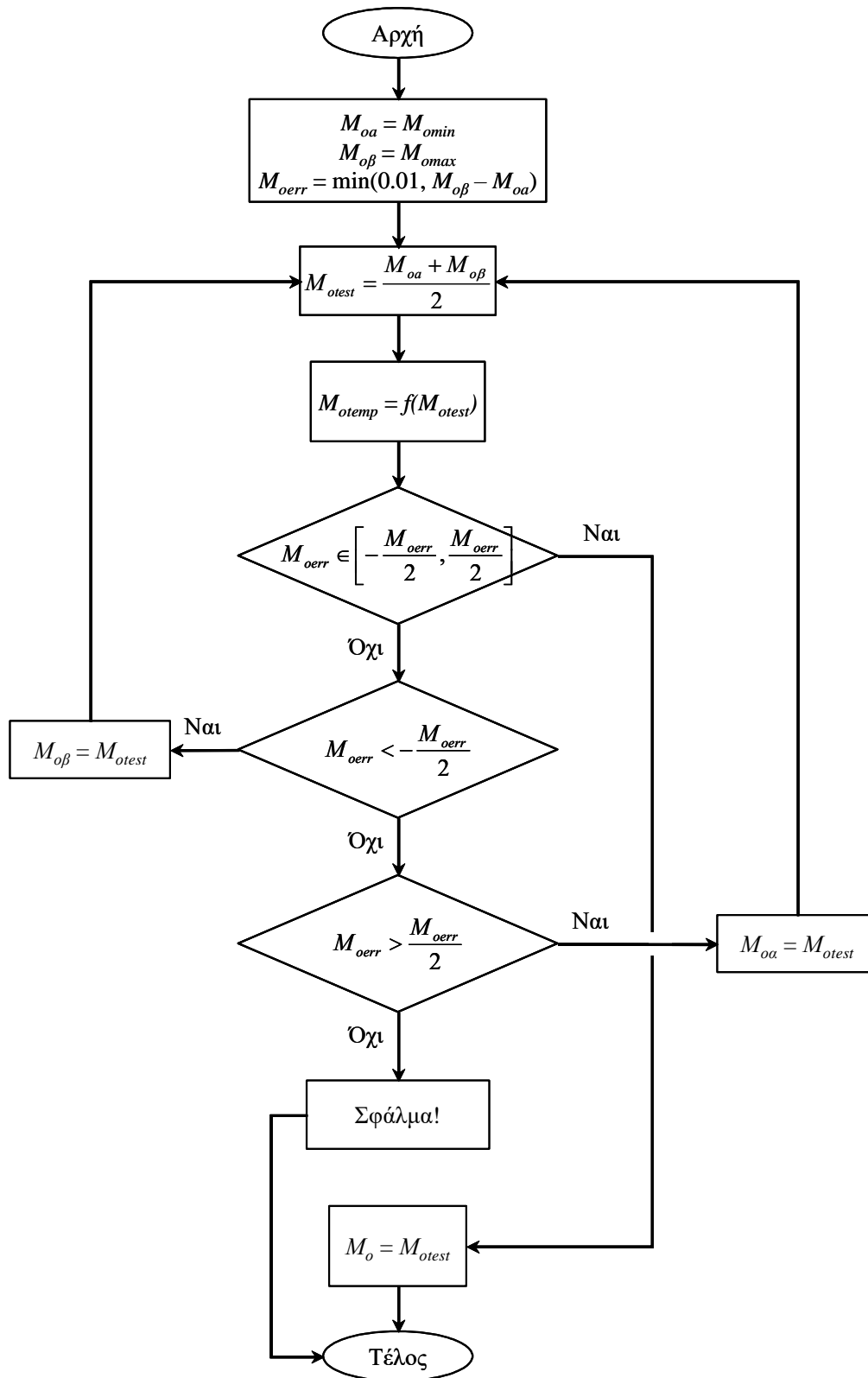
Εικόνα 0.1 – Η μορφή της γραφικής παράστασης που δίνει η Εξίσωση 0.1 για διάφορες τιμές του  $M_o$  θεωρώντας ότι  $PP = 10 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Ένας ιδιαίτερα ταχύς τρόπος επίλυσης του προβλήματος είναι η μέθοδος της διχοτόμησης. Σύμφωνα με αυτήν, γνωρίζοντας ότι η εξίσωσή μας έχει μία μόνο λύση στο διάστημα που μας ενδιαφέρει, δοκιμάζουμε την τιμή του μεσοδιαστήματος. Έτσι, αν γνωρίζουμε

ότι  $M_{oa} \leq M_o \leq M_{ob}$  δοκιμάζουμε την τιμή  $M_{oest} = \frac{M_{oa} + M_{ob}}{2}$ . Στην συνέχεια εξετάζουμε κατά πόσον η τιμή που υπολογίσαμε βρίσκεται μέσα στο αποδεκτό σφάλμα  $M_{oerr}$  που έχουμε ορίσει, και πιο συγκεκριμένα στο διάστημα  $\left[-\frac{M_{oerr}}{2}, \frac{M_{oerr}}{2}\right]$ . Στην περίπτωση που η λύση που υπολογίσαμε βρίσκεται μέσα στο διάστημα αυτό, η τιμή του  $M_{oest}$  είναι αποδεκτή λύση, άρα  $M_o = M_{oest}$ . Τέλος, αν η υπολογισμένη λύση βρίσκεται εκτός των ορίων που προαναφέρθηκαν, υπάρχουν δύο περιπτώσεις: είτε να είναι μικρότερη του  $-\frac{M_{oerr}}{2}$ , οπότε ορίζεται ότι  $M_{ob} = M_{oest}$ , είτε να είναι μεγαλύτερη του  $\frac{M_{oerr}}{2}$  οπότε ορίζεται ότι  $M_{oa} = M_{oest}$ . Και στις δύο αυτές περιπτώσεις, επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία, δοκιμάζοντας εκ νέου την τιμή του μεσοδιαστήματος σύμφωνα με τα νέα όρια που ορίστηκαν.

Επειδή η λύση της εξίσωσης είναι μοναδική, η διαδικασία αυτή συγκλίνει και μας δίνει τελικά την ζητούμενη τιμή του  $M_o$  μέσα στα όρια του σφάλματος που έχουμε ορίσει. Το σφάλμα αυτό είναι το πολύ  $0.01 \mu\text{g m}^{-3}$  και πάντα μικρότερο του 1% του  $M_o$ . Στις περισσότερες περιπτώσεις, απαιτούνται 7 με 12 δοκιμές ανά κουτί ώστε να βρεθεί αποδεκτή λύση για το  $M_o$ .

Το λογικό διάγραμμα του παραπάνω υπολογισμού φαίνεται στη συνέχεια. Το σημείο του λογικού διαγράμματος που αναφέρεται ως 'σφάλμα' έχει προστεθεί για προληπτικούς λόγους. Το μοντέλο δεν φτάνει ποτέ εκεί στις προσομοιώσεις, εκτός αν υπάρχει κάποιο πρόβλημα στον τρόπο υπολογισμού οπότε και η προσομοίωση σταματάει.



Εικόνα 0.2 – Λογικό διάγραμμα επαναληπτικής μεθόδου επίλυσης.

## Παραγωγή δευτερογενών οργανικών σωματιδίων σε θάλαμο προσομοίωσης

Κατά την οξείδωση του  $\alpha$  πινενίου από οξειδωτικό ( $O_3$  ή  $OH$ ) παράγονται 2 ημιπτητικά προϊόντα Π1 και Π2

**A-πινένιο + οξειδωτικό ( $OH$  ή  $O_3$ )  $\rightarrow a_1$  Π1 +  $a_2$  Π2 + ψηλής πτητικότητας αέρια προϊόντα**

Τα Π<sub>i</sub> κατανέμονται μεταξύ αέριας (G<sub>i</sub>) και σωματιδιακής (A<sub>i</sub>) φάσης με συγκεντρώσεις G<sub>i</sub> (σε ng.m<sup>-3</sup>) και A<sub>i</sub> αντίστοιχα για τις οποίες ισχύει

$$G_i/A_i = k_{p,i} M_o$$

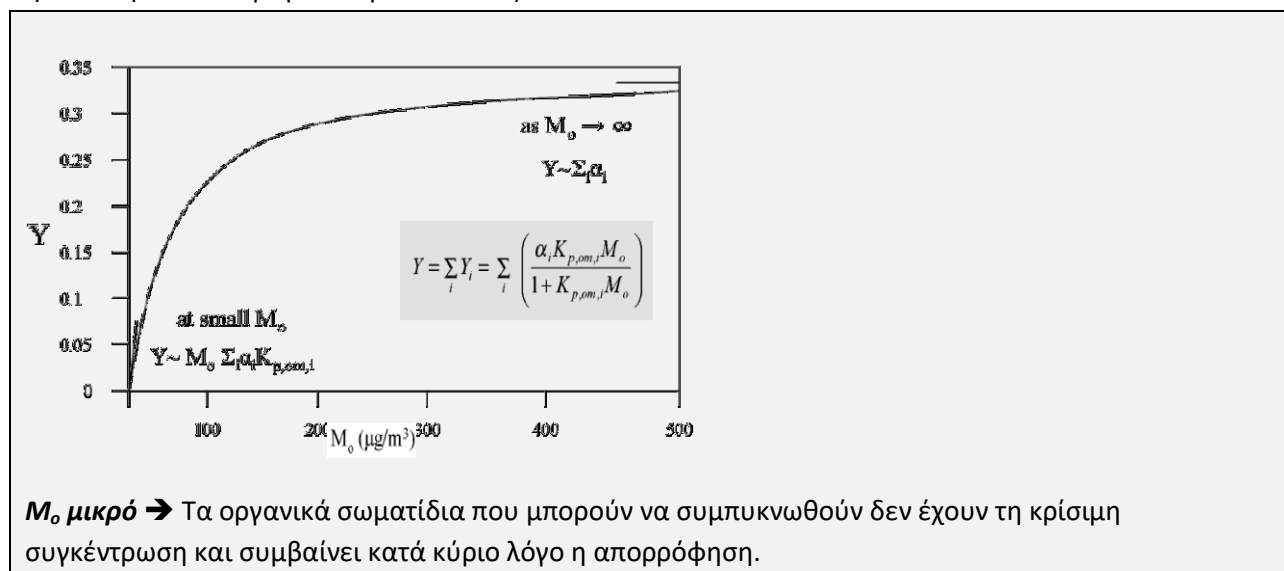
Όπου  $k_{p,i}$  οι συντελεστές κατανομής (σε m<sup>3</sup>μg<sup>-1</sup>) που δίνονται στην άσκηση 6 και  $M_o$  η συνολική συγκέντρωση σωματιδιακής οργανικής ύλης σε μg m<sup>-3</sup>

Σε θάλαμο προσομοίωσης τοποθετούμε τον υδρογονάνθρακα  **$\alpha$ -πινένιο (200 ppbv) και 1 ppmv όζον**. Η ταχύτητα αντίδρασης του  $\alpha$ -πινενίου με το όζον είναι  $K_{O_3} = 6.3 \times 10^{-16} \exp(-580/T) \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Θεωρώντας ότι αρχικά έχουμε μέσα στον θάλαμο  $M_o = 10^{-3} \text{ μg m}^{-3}$  σωματίδια, να υπολογιστεί η παραγωγή των σωματιδίων, γνωρίζοντας ότι η οζονόλυση του  $\alpha$ -πινενίου δίνει δύο προϊόντα που παράγουν σωματίδια. Η παραγωγή σωματιδίων υπολογίζεται με την παρακάτω σχέση:

$$M_{0,n} = M_{0,n-1} + \Delta HC * M_{0,n} * \sum_i \left( \frac{a_i K_{p,i}}{1 + K_{p,i} M_{0,n}} \right) \quad (1)$$

Δίνεται ότι για τα δύο προϊόντα  $i$ ,  $a_1 = 0.125$ ,  $K_{p,1} = 0.088 \text{ m}^3 \text{ μg}^{-1}$ ,  $a_2 = 0.102$ ,  $K_{p,2} = 0.0788 \text{ m}^3 \text{ μg}^{-1}$ .  $\Delta HC$  είναι η ποσότητα του υδρογονάνθρακα που οξειδώνεται.



**$M_o$  μεσαίο** → Τα οργανικά σωματίδια που μπορούν να συμπυκνωθούν έχουν τη κρίσιμη συγκέντρωση όποτε συμβαίνει και η συμπύκνωση αλλά και η απορρόφηση.

**$M_o$  μεγάλο** → Αύξηση των οργανικών σωματιδίων οπότε συμβαίνει εκτεταμένη απορρόφηση, και η απόδοση καθορίζεται κυρίως από τη συμπύκνωση.

Θεωρήστε ότι και τα δύο προϊόντα έχουν μοριακό βάρος  $170 \text{ g mol}^{-1}$ , το μοριακό βάρος του **πινενίου** είναι  $136 \text{ g mol}^{-1}$  και η πυκνότητα του αέρα είναι  $Air = 7.24 \cdot 10^{18} \text{ molecules cm}^{-3}$ . Η πίεση στον θάλαμο είναι 1 atm και η θερμοκρασία **T=298 K**.

**Το πείραμα στον θάλαμο διαρκεί 2 ώρες και η συγκέντρωση του όζοντος παραμένει σταθερή.**

$$HC_{(t)} = HC_{(t-1)} \exp(-Q dt) \rightarrow \Delta HC' = HC_{(t-1)} - HC_{(t)} = HC_{(t-1)} * (1 - \exp(-Q dt)) \quad (2)$$

Όπου  $Q = k_{O_3} [O_3]$  για το όζον

**Προσοχή το  $\Delta HC$  στη σχέση του  $M_{o,n}$  πρέπει να είναι σε  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$**

Η  $\Delta HC'$  είναι η κατανάλωση με τη πάροδο του χρόνου ανά χρονικό βήμα  $dt$  (να χρησιμοποιηθεί χρονικό βήμα 60 sec).

Πραγματοποιούμε δεύτερο πείραμα στις ίδιες συνθήκες αλλά παρουσία πέραν του  $O_3$  και ριζών υδροξυλίου (OH) σε συγκέντρωση ίση με  $1 \cdot 10^6 \text{ rad cm}^{-3}$  (επίσης σταθερή για το πείραμα). Η ταχύτητα με αντίδρασης του  $\alpha$ -πινενίου με τις ρίζες OH είναι  $K_{OH} = 1.2 \times 10^{-11} \exp(440/T)$ . Τα ημιπτητικά προϊόντα που παράγονται από το ισοπρένιο έχουν  $a_1 = 0.0288$ ,  $K_{p,1} = 1.62 \text{ m}^3 \mu\text{g}^{-1}$ ,  $a_2 = 0.232$ ,  $K_{p,2} = 0.0086 \text{ m}^3 \mu\text{g}^{-1}$ . Σε αυτή τη περίπτωση η σχέση (1) εφαρμόζεται για να πάρει υπ όψη της 4 προϊόντα δύο από την αντίδραση με τα  $O_3$  και δύο από την αντίδραση με τις ρίζες OH ως ακολούθως:

$$M_{0,n} = M_{0,n-1} + \Delta HC_{O_3} * M_{0,n} * \sum_i \left( \frac{a_{iO_3} K_{p,iO_3}}{1 + K_{p,iO_3} M_{0,n}} \right) + \Delta HC_{OH} * M_{0,n} * \sum_i \left( \frac{a_{iOH} K_{p,iOH}}{1 + K_{p,iOH} M_{0,n}} \right) \quad (3)$$

Η  $\Delta HC$  υπολογίζεται από την (2) με βάση το συνολικό  $Q_{total} = k_{O_3} [O_3] + k_{OH} [OH]$  και το

$$\Delta HC_{O_3} = k_{O_3} [O_3] / Q_{total} * \Delta HC$$

$$\Delta HC_{OH} = k_{OH} [OH] / Q_{total} * \Delta HC$$

Για τη μετατροπή μονάδων δίνονται:

$$1 \text{ ppm} = 1e-6 * \text{πυκνότητα αέρα} \rightarrow \text{molecules}\cdot\text{cm}^{-3}$$

$$1 \text{ ppb} = 1e-9 * \text{πυκνότητα αέρα} \rightarrow \text{molecules}\cdot\text{cm}^{-3}$$

Δίνεται επίσης ο αριθμός του Avocado =  $6.023E23 \text{ molecules/mol}$

**Ζητούνται:**

**Τόσο για το πρώτο όσο και για το δεύτερο πείραμα:**

1. Διαγράμματα εξέλιξης της συγκέντρωσης του α-πινενίου (σε ppbv) και των σωματιδίων (σε  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) με το χρόνο για 120 χρονικά βήματα του λεπτού.
2. Διάγραμμα απόδοσης σωματιδίων συναρτήσει της μάζας τους  $Y = f(M_0)$ .

Ξέροντας ότι η απόδοση υπολογίζεται από τη σχέση  $Y = \frac{\Delta M_o}{\Delta HC}$ .

3. Διάγραμμα  $\Delta HC = f(t)$ .
4. όλα τα διαγράμματα να γίνουν πρώτα για το πείραμα 1 και μετά συγκριτικά μεταξύ πρώτου και δεύτερου πειράματος



## ΑΣΚΗΣΗ 8 - Καμπύλη Kohler

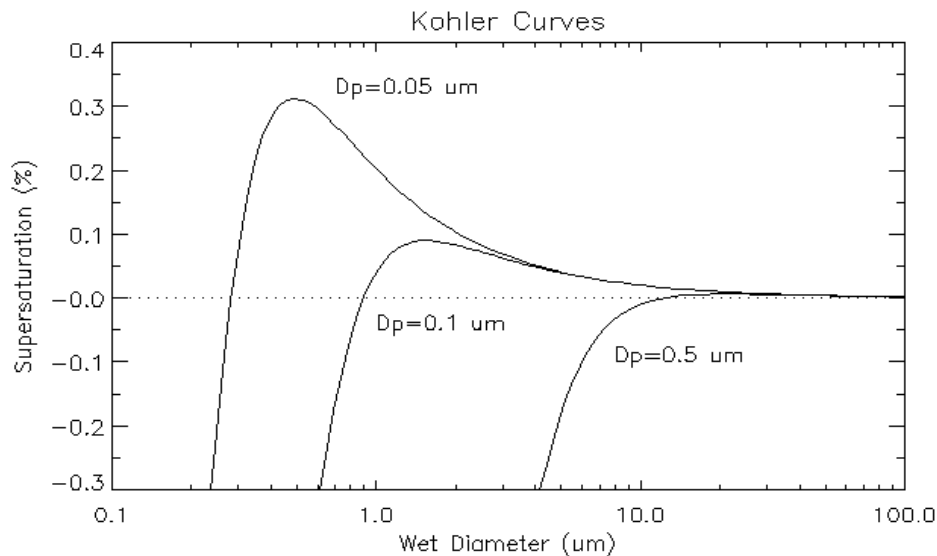
### δημιουργία πυρήνων συμπύκνωσης νερού

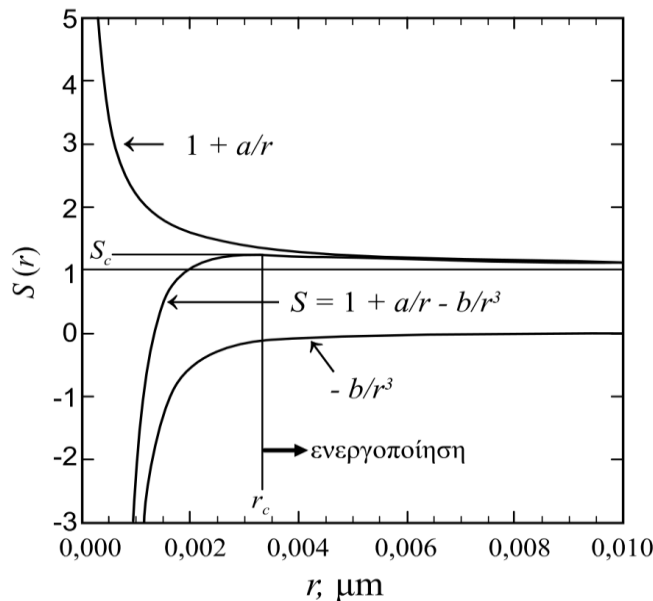
Ο αέρας περιέχει σε ικανές συγκεντρώσεις διάφορα στερεά, αλλά και υγρά, μικροσωματίδια που βρίσκονται σε κατάσταση αιώρησης και αέναης κίνησης. Ονομάζονται ατμοσφαιρικά αιωρήματα (aerosols). Αν θεωρηθούν κατά προσέγγιση σφαιρικά, η διάμετρός τους κυμαίνεται μεταξύ  $\sim 5 \times 10^{-3}$   $\mu\text{m}$  και 20  $\mu\text{m}$ , ενώ η συγκέντρωσή τους, δηλαδή ο αριθμός τους ανά μονάδα όγκου, μεταβάλλεται ευρύτατα, χωρικά και χρονικά. Οι πηγές προέλευσής τους είναι φυσικές και ανθρωπογενείς. Ο ρόλος τους είναι καθοριστικός στη συμπύκνωση των υδρατμών αφού αποτελούν τους πυρήνες επί των οποίων συμπυκνώνονται οι υδρατμοί ώστε να σχηματιστούν νεφοσταγονίδια νερού ή πάγου. Η μελέτη της φυσικής και χημείας των ατμοσφαιρικών αιωρημάτων αποτελεί ένα σχετικά νέο, αλλά εξαιρετικά δυναμικό, κλάδο της ατμοσφαιρικής επιστήμης.

Τα νέφη σχηματίζονται όταν υγρός αέρας ψύχεται ώστε να γίνει κορεσμένος υδρατμών. Η χρήση του όρου «κορεσμένος υδρατμών» είναι προσεγγιστικά ορθή, καθόσον η υδροσυμπύκνωση στην ατμόσφαιρα απαιτεί ο αέρας να βρίσκεται σε κατάσταση υπερκορεσμού. Στην ιδεατή περίπτωση απουσίας αιωρημάτων στον αέρα, η υδροσυμπύκνωση απαιτεί πολύ υψηλά επίπεδα υπερκορεσμού, τα οποία όμως ποτέ δεν παρατηρούνται στην ατμόσφαιρα. Στην πράξη, η υδροσυμπύκνωση λαβαίνει χώρα επί υδρόφιλων ατμοσφαιρικών αιωρημάτων τα οποία ενεργούν σαν πυρήνες νεφοσταγονιδίων σε συνθήκες πολύ μικρού υπερκορεσμού, λίγο πάνω από τη κατάσταση κόρου.

$$\ln\left(\frac{p_w(D_p)}{p^0}\right) = \frac{4M_w\sigma_w}{RT\rho_w D_p} - \frac{6n_s M_w}{\pi\rho_w D_p^3}$$

$n_s$  = μόρια διαλυόμενης ουσίας,  $\sigma_w$ ,  $M_w$ ,  $\rho_w$  = επιφανειακή τάση, μοριακό βάρος και πυκνότητα νερού.





Το σημείο  $(r_c, S_c)$  αντιστοιχεί στο μέγιστο της καμπύλης Köhler, με τις τιμές των  $r_c$  και  $S_c$  να υπολογίζονται βρίσκοντας το μέγιστο της καμπύλης. Πέραν του σημείου αυτού, η τάση κόρου στην επιφάνεια ενός ενεργοποιημένου σταγονιδίου ελαττώνεται σταδιακά, λόγω της ελάττωσης της δράσης του όρου καμπυλότητας  $a/r$ , αφού η ακτίνα μεγαλώνει. Το αποτέλεσμα είναι ότι πέραν του σημείου  $(r_c, S_c)$ , η σταγόνα αυξάνεται αυθόρμητα, με την τάση κόρου υπεράνω αυτής να πλησιάζει τη τάση κόρου  $e_s(\infty)$  υπεράνω οριζόντιας επιφάνειας ύδατος. Συνεπώς, το ενεργοποιημένο σταγονίδιο αυξανόμενο μετατρέπεται σε νεφοσταγονίδιο. Είναι ενδιαφέρον ότι, λόγω της δράσης του όρου καμπυλότητας, μετά το μέγιστο της καμπύλης η σταγόνα απαιτεί για την αύξησή της υπερκορεσμό μικρότερο του  $S_c$ . Αυτό αποδίδεται στον όρο καμπυλότητας ( $a/r$ ) αφού η τάση κόρου υδρατμών στην επιφάνειά της συνεχώς ελαττώνεται λόγω της αύξησης της ακτίνας (βλέπε Εξίσωση). Τα σταγονίδια που ενεργοποιούνται, μπορούν, θεωρητικά τουλάχιστον, να αυξηθούν μέχρι το μέγεθος των μεγάλων σταγόνων νέφους, ακτίνων  $R \sim 50-60 \mu\text{m}$ , αλλά στη πράξη, όπως θα δειχτεί παρακάτω, δεν ξεπερνούν τα  $15$  με  $20 \mu\text{m}$ . Τα σταγονίδια με ακτίνες  $r < r_c$  δεν ενεργοποιούνται και δεν μπορούν κατά συνέπεια να αυξηθούν και να εξελιχθούν σε σταγονίδια νέφους.

**Άσκηση** Για τα εν γενέσει σταγονίδια νεφών ακτίνας  $r$  ισχύει η προσεγγιστική σχέση που εκφράζεται από την εξίσωση Köhler  $S \approx 1 + a/r - b/r^3$  ( $1 + a/r$ : Kelvin effect;  $-b/r^3$ : Raoult effect), όπου το  $S$  αντιπροσωπεύει την αναλογία κόρου. Να βρεθούν οι αναλυτικές εκφράσεις που δίνουν τις κρίσιμες τιμές  $r_c$  και  $S_c$  του μέγιστου της καμπύλης Köhler.

i) Αν  $a = 1.2 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}$  και  $b = 1.1 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^3$ , να σχεδιαστεί η καμπύλη Köhler, δηλαδή το διάγραμμα του  $S$  συναρτήσει της ακτίνας  $r$ , για ακτίνες  $r$  μεταξύ  $0,001 \mu\text{m}$  και  $1,0 \mu\text{m}$ . Επίσης να ζωγραφίσετε χωριστά στο ίδιο διάγραμμα τους δύο όρους της εξίσωσης:  $1 + a/r$  και  $-b/r^3$ .

ii) Διαμορφώστε το πρόγραμμα έτσι ώστε να υπολογίζονται αυτόματα οι κρίσιμες τιμές  $r_c$  και  $S_c$  της καμπύλης Köhler.

ii) Δοκιμάστε να υπολογίσετε τα  $(r_c, S_c)$  για διαφορετικά set τιμών  $(a, b)$  και προσδιορίστε πως τα  $a, b$  επηρεάζουν τα  $r_c, S_c$ . Σχολιάστε τα αποτελέσματα.

## ΑΣΚΗΣΗ 9 - ζι ο συντελεστής ενεργότητας της ένωσης i στη σωματιδιακή φάση

Ο συντελεστής ενεργότητας  $\zeta_i$  (παράγοντας για να πάρουμε υπ όψη την απόκλιση της ένωσης σε ένα διάλυμα από την ιδανική συμπεριφορά- άρα την αποτελεσματική συγκέντρωση) των διαφόρων ενώσεων μπορεί να αλλάξει με την πάροδο του χρόνου, καθώς αλλάζει η χημική σύσταση της σωματιδιακής φάσης. Για να υπολογιστεί αυτή η μεταβολή, χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση πολλών συστατικών του Wilson (Prausnitz, 1969; Bowman and Karamalegos, 2002):

$$\ln \zeta_i = 1 - \ln \left( \sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) - \sum_k \frac{x_k \Lambda_{ik}}{\sum_j x_j \Lambda_{jk}} \quad (1)$$

Όπου  $x_i, x_j, x_k$  είναι το γραμμομοριακό κλάσμα της ένωσης  $i$  ( $j, k$ )  $\Lambda_{ij}, \Lambda_{ik}$  και  $\Lambda_{jk}$  είναι παράμετροι που αντιπροσωπεύουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ενώσεων  $i$  και  $j$ ,  $i$  και  $k$  και  $j$  και  $k$  αντίστοιχα, και όλα τα αθροίσματα είναι για όλες τις ενώσεις. Για απλούστευση, οι αλληλεπιδράσεις θεωρήθηκαν συμμετρικές ( $\Lambda_{ij} = \Lambda_{ji}$ ). Οι τιμές  $\Lambda$  για τις διάφορες ενώσεις που βρίσκονται στα σωματίδια επιλέχθηκαν με βάση την χημική ομοιότητα των ενώσεων και βρίσκονται μέσα στα όρια που πρότειναν οι Bowman and Karamalegos (2002). Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται οι τιμές  $\Lambda$  που χρησιμοποιήθηκαν για όλους τους τύπους σωματιδίων που υπάρχουν στο μοντέλο.

Πίνακας.1 – Τιμές  $\Lambda_{ij}$  που χρησιμοποιήθηκαν για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ενώσεων στα σωματίδια. Μόνο οι αλληλεπιδράσεις με τα SOA επιδρούν στην μάζα των σωματιδίων. Οι όροι ins και sol δηλώνουν υδρόφοβα και υδρόφιλα σωματίδια αντίστοιχα. Με τον όρο 'άλλα' εννοούνται τα σωματίδια που υπάρχουν στο μοντέλο αλλά δεν περιέχουν άνθρακα.

	SOA_isop	SOA_aro	SOA_ter	POC <sub>ins</sub>	POC <sub>s</sub>	BC <sub>ins</sub>	BC <sub>sol</sub>	SO4	NH4	NO3
SOA	1.0									
SOA_aro	1.0	1.0								
SOA_ter	1.0	1.0	1.0							
POC <sub>ins</sub>	0.8	0.8	0.8	1.0						
POC <sub>sol</sub>	0.9	0.9	0.9	0.8	1.0					
BC <sub>ins</sub>	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	1.0				
BC <sub>sol</sub>	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	1.0			
SO4	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.8	1.0		
NH4	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.8	1.0	1.0	
NO3	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.8	1.0	1.0	1.0

### Εκφώνηση άσκησης

Δίνονται οι συγκεντρώσεις των συστατικών των αερολυμάτων σε 5 διαφορετικά σημεία της ατμόσφαιρας ως ακολούθως (σε  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), σε παρένθεση δίνονται τα μοριακά βάρη:

SOA\_Isop= 10, 20, 30, 40 ,50 (136)

SOA\_Aro = 12, 16, 23, 42, 60 (150)

SOA\_Ter= 1, 2, 3, 4, 5 (170)

POCins= 15, 20, 7, 32, 11 (155)

POCsol= 12, 16, 23, 42, 60 (175)

BCins= 3,6,9,22,17 (120)

BCsol= 4,9,7,12, 29 (130)

SO4= 21,22,23,24,25 (96)

NH4= 42, 46, 49, 53, 61 (18)

NO3= 10,21, 23, 25,27 (62)

Γραμμομοριακό κλάσμα  $X_i$  = moles ένωσης  $i$ / συνολικά moles όλων των ενώσεων

### Να υπολογιστούν

1. τα γραμμομοριακά κλάσματα  $X_i$  του καθενός στις 5 τοποθεσίες
2. με βάση τα γραμμομοριακά αυτά κλάσματα, τις τιμές των  $\Lambda$  από τον Πίνακα 2.4 και την εξίσωση (1) να υπολογιστεί η τιμή το  $\zeta_i$  για κάθε ένωση και για κάθε μία από τις τοποθεσίες.
3. Ζητούνται το πρόγραμμα, ο πίνακας των αποτελεσμάτων και η γραφική παράσταση  $\zeta_i$  συναρτήσει των 5 σημείων με όλα τα  $\zeta_i$  στο ίδιο διάγραμμα.

Πως να λύσετε την εξίσωση 1:

Για κάθε μία από τις ενώσεις ( $k$ ) υπολογίζετε πρώτα το  $a(k) = \sum_j x_j \Lambda_{jk}$  για όλα τα  $j$

$$\sum_k \frac{x_k \Lambda_{ik}}{a(k)}$$

Μετά υπολογίζετε το για την ένωση που μας ενδιαφέρει ( $i=1$ ) και όλα τα

$k=1,10$

$$\ln \left( \sum_j x_j \Lambda_{ij} \right)$$

Μετά υπολογίζετε το και τέλος το σύνολο της σχέσης 1. Προσοχή το  $\zeta_i =$

$\exp(\text{αποτελέσματος})$