

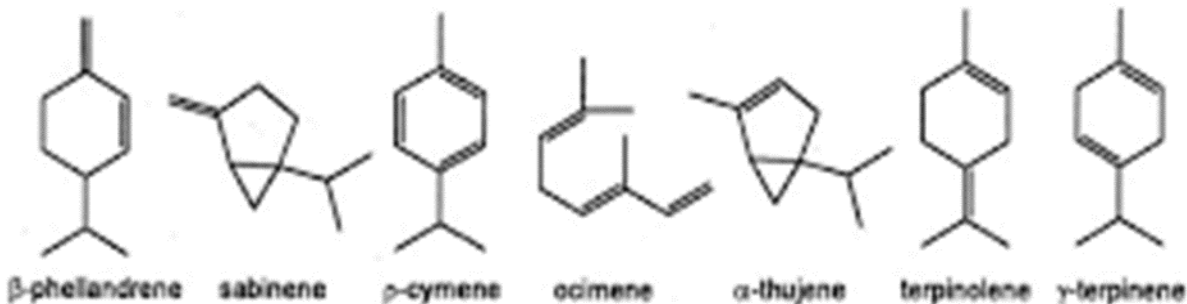
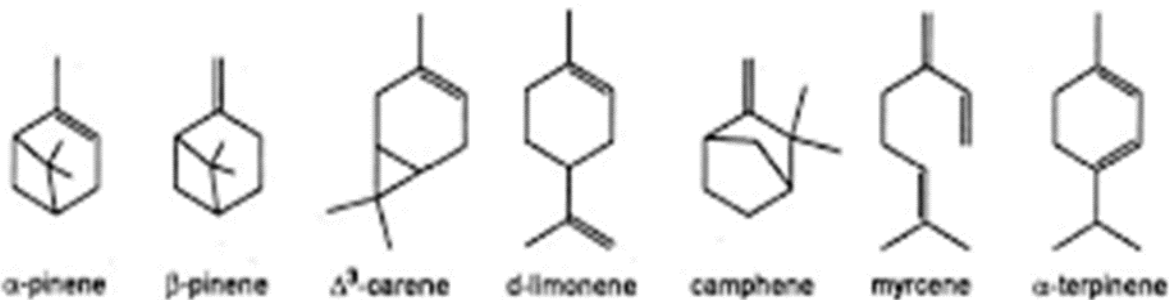
Аеросол

- аеросоли су честице које лебде у ваздуху, а крупније су од атома и молекула
- може се практично сматрати да су растворене у ваздуху
- честице могу бити течне (као мале капљице), чврсте и гасовите
- једна аеросолна честица се може налазити у сва три агрегатна стања истовремено
- на пример, чврста честица може бити носач, а на њој сорбоване капљице воде и водена пара или неки други гас
- ако у честици постоји течна фаза, могуће су јонске реакције
- предуслов да би нешто било аеросол је да се задржава неко време у ваздуху, суштински предуслов димензије, у принципу пречник $< 1 \mu\text{m}$
- у том случају су потребни дани или месеци да честица падне на земљу, друге силе јаче од силе Земљине теже

- истоимено наелектрисане честице се одбијају, па не могу да се споје у веће, које би пале на земљу
- у нормалним условима, концентрација аеросоли није безначајна
- око 10.000 честица/ m^3
- ипак, у највећем броју случајева, већина аеросоли не могу да се виде без специјалних уређаја
- виде се, на пример, дим цигарете, дим из димњака
- дим је концентрисани аеросол чврстих производа сагоревања горива уз водену пару
- састоји се од ситних честица С, чађи, водене паре, ситних капи воде
- што је тамнији садржи више честица чађи
- када би сагоревање било потпуно, дим би био невидљив (CO_2 , H_2O)
- ако је ваздух хладан, водена пара може да се кондензује као магла

- када је “дим” бео, то је врло често само због водене паре
- боја дима је често мерило загађења
- аеросол је и летећи пепео, који је чести састојак дима
- магла се дефинише као аеросол капљица воде које нису чисте
- главни састојак су ситне честице воде, под повољним условима се не кондензују, ако се загреју прелазе у водену пару, ако се нагло охладе прелази у течно стање и ↓ на земљу
- облаци = магла, једина је разлика што нису близу Земље
- од временских услова зависи да ли ће облаци нестати (ако дође до загревања), или ће пасти киша (ако дође до хлађења)
- честице воде у облацима нису кондензоване
- да би до кондензације дошло, потребна су кондензациона језгра, тј. чврсте честице око којих ће се формирати кишне капи (због тога кишница није чиста вода- садржи чврста кондензациона језгра)

- брзина којом се облаци претварају у кишне капи не зависи само од T° , већ и од присуства кондензационих језгара
- најпознатији аеросол који човек ствара је гас из спреј бочица
- неке капи падну, друге остану у ваздуху
- пошто је течност из бочица испарљива, она брзо нестаје
- лети, изнад шума, по лепом времену, може да се види измаглица
- аеросол терпенских угљоводоника из дрвећа који испаравају и кондензују се на летњим T°

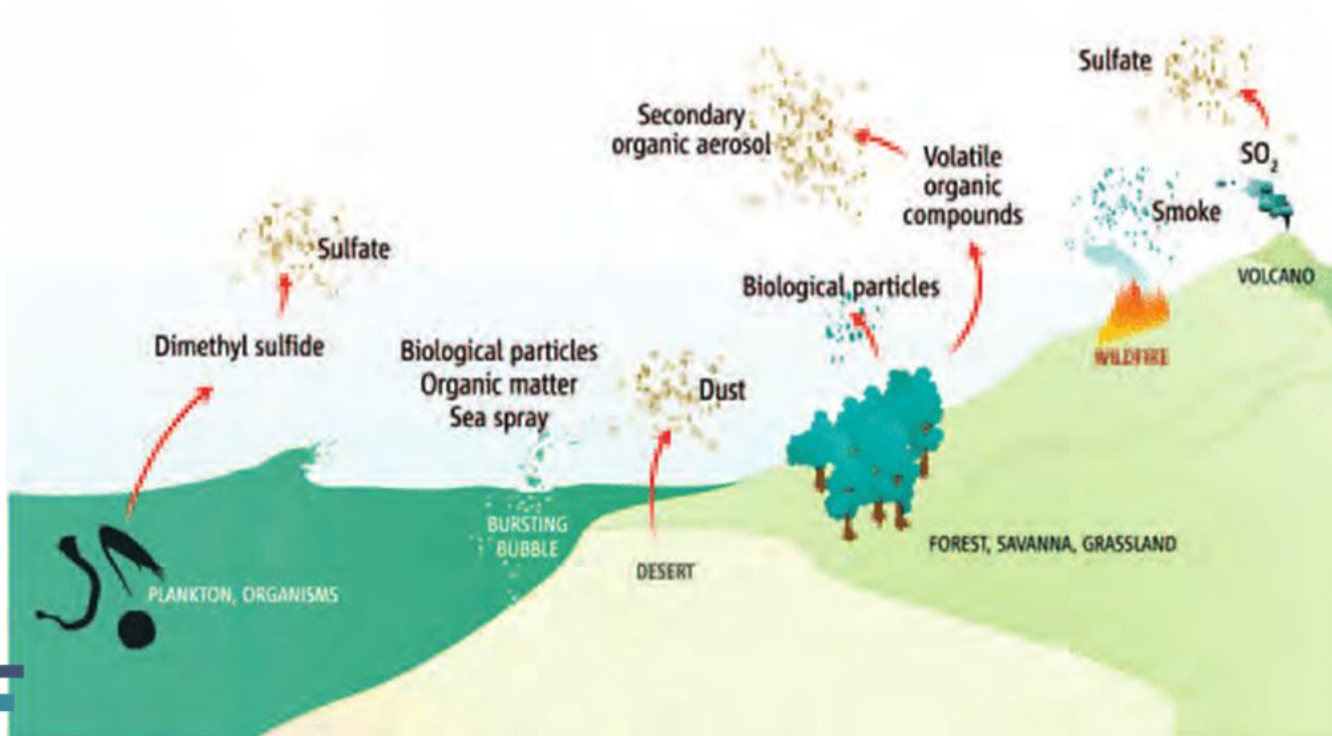


- ако су у ваздуху присутни и NH_4^+ јони (емитује их дрвеће), и сумпорна киселина (у загађеним подручјима), настаје...
- ...амонијум-сулфатни аеросол, карактеристичан за загађен ваздух
- све врсте аеросоли се, по постанку, деле на примарне и секундарне
- примарни аеросол директно одлази у ваздух из неког резервоара
- настаје ситњењем неког материјала (трењем, сагоревањем), распрскавањем (ударањем воде у стене, дувањем ветра преко воде), емисијом разних супстанци (нпр. терпени из биљака)
- примарни аеросол, дакле, долази из других средина ж.с.
- главни узрок настанка примарног аеросола- смањење величине честица
- честице које се нађу у ваздуху су средство за ситњење и стварање нових

- у неким крајевима, рецимо ветровитим, [аеросол] може бити веома висока, због трења између површине земље и честица ваздуха
- честице ношене ветром тару површину земље, стварају нови аеросол (еолска ерозија)
- у пустињама, када је ветровито, и неколико mg аеросола/ m^3
- разбијањем морске воде у ситне капи → морски (марински) аеросол
- главна компонента NaCl
- овај аеросол је врло нестабилан, хигроскопан је, тежи да расте, да покупи водену пару из ваздуха, честице расту и падају
- ако је топло, супротан процес, вода испарава, ствара се чврсти аеросол честица морске соли
- марински аеросол превладава у приморским крајевима
- тешко се и слабо пробија у континентални део

- у примарни аеросол спадају и различите органске супстанце настале распадом изумрлих биљака и животиња
- настајању примарних аеросоли могу битно допринети пожари, пре свега природни
- при томе долази до непотпуне разградње органске супстанце
- вулканске ерупције су такође извор аеросола
- аеросол вулканског пепела може да се задржи и неколико година у ваздуху
- секундарни аеросол настаје накнадно, у ваздуху, захваљујући разним хемијским реакцијама
- порекло реактаната у овим реакцијама може да буде различито
- неке супстанце које нису аеросоли се у аеросол претварају
- редукцијом сумпорних једињења или органских једињења која садрже сумпор настаје H_2S , који се у ваздуху оксидује до SO_2
- SO_2 је гас, не аеросол

- ако се оксидује до H_2SO_4 , настаје аеросол
- H_2SO_4 је хигроскопан, привлачи молекуле воде, настаје агломерат честица → може али не мора да буде аеросол
- може да реагује са амонијаком из ваздуха који потиче из вода, земљишта или настаје труљењем у шуми, добија се амонијум-сулфат, секундарни аеросол
- за $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ могу да се везују чврсте, течне или гасовите честице



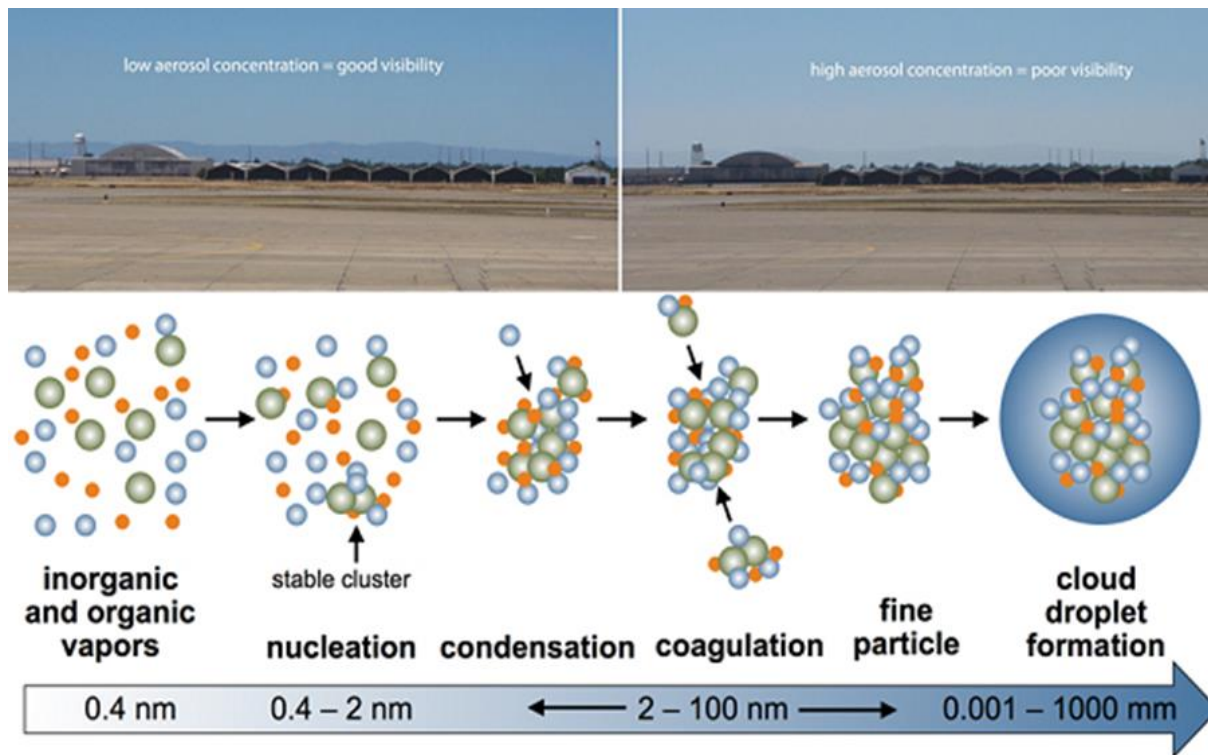
- слично H_2S реагује и $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, при чему се исто добија $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ је најраспрострањенији секундарни аеросол
- секундарни аеросол може да настане и од N_2O
- оксидује се до HNO_3 која реагује са NH_3 уз стварање NH_4NO_3
- честице аеросола имају најчешће врло компликовану структуру
- на површини могу да сорбују чисте супстанце, а и супстанце (нпр. воду), које могу у себи да имају растворене супстанце
- главне реакције се одвијају на површини честица аеросола
- физичка структура честица аеросола је компликована
- могу бити правилне, округле, али и веома компликоване, са једном централном и другим честицама-сателитима
- најбитнија особина честица-брзина пада, тј. време задржавања у атмосфери, од тога зависи да ли остају у ваздуху или не
- већина честица неправилног облика- тешко предвидети брзину пада

- због облика се на њих не могу применити закони таложења
- Стоксов закон се примењује на лоптаста тела
- зато се за сваку честицу аеросола узима величина која се назива Стоксов полупречник
- Стоксов полупречник-једнак полупречнику лопте која има исту густину и исту брзину падања као и посматрани аеросол
- главни начин нестајања честица аеросола из ваздуха - таложење
- брзина таложења је пропорционална величини честице, тј. квадрату полупречника честице, гравитационом убрзању и количнику густине честице и густине ваздуха

$$v_{\text{таложења}} = f (r^2, g, \rho_{\text{честице}}/\rho_{\text{ваздуха}})$$

- лакше и ситније честице се дуже задржавају у ваздуху
- на опстанак честица утичу и судари, честице при кретању могу се да сударају и спајају, тј. нарастају
- на брзину падања утичу процеси коагулације, атмосферске падавине (повлаче аеросол) и путовање аеросола дифузијом





- у загађеном ваздуху постоји равнотежа- честице аеросола се у истој количини стварају и нестају
- аеросолне честице се таложе под утицајем гравитације, или тако што се спајају у довољно велике честице које падају брже, испаравањем у топлој зони ваздуха, а неке и хемијским реакцијама



- CaSO_4 и H_2CO_3 може да спере киша

- киша је веома битна у процесу нестајања аеросола

- по величини, честице присутне у ваздуху се дела на:

аиткен честице, 5×10^{-3} – 1×10^{-1} μm (паре, вируси, макромолекули, дим, пара, ситније честице дуванског дима, уљане паре)

велике честице, 1×10^{-1} – 1 μm (крупније честице у диму, крупније честице уљане паре, најситнија магла, најситније бактерије)

џиновске честице, 1 – 100 μm (већина бактерија, споре гљива, летећи пепео, магла, ледени кристали, поленски прах, ситније честице техничке прашине)

прашину, > 100 μm (ледени кристали, техничка прашина, киша, аеросол пестицида)

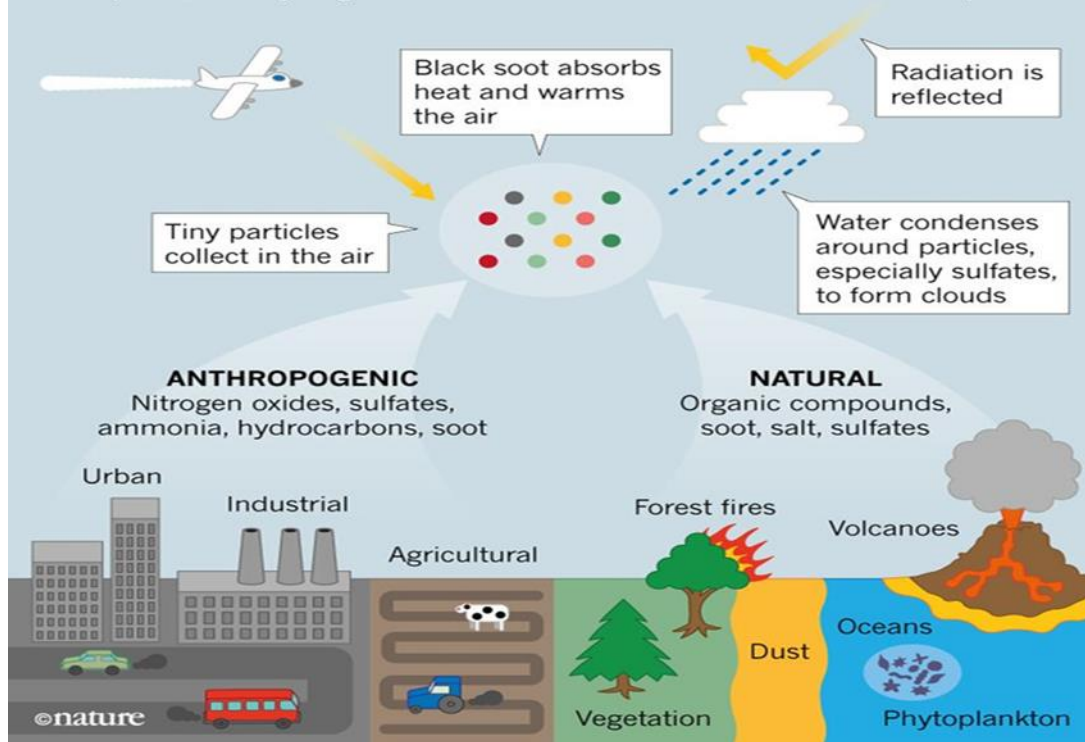
- аиткен честице су најситније честице у ваздуху

- теоријски немају доњу границу величине

- понашају се као макро- јони, ваздушни електрицитет најчешће потиче од ових честица
- од великих честица (честица магле) зависи видљивост у ваздуху, тј. оптичке особине ваздуха
- велике честице, заједно са џиновским и крупнијим аиткен честицама служе као кондензациона језгра за стварање кишних капи али и облака
- велике и џиновске честице представљају главну масу аеросола
- прашина није класичан аеросол, ретко се задржава у ваздуху
- аеросол може да утиче и утиче на климу
- честице чађи дисперговане у ваздуху апсорбују енергију и додатно загревају ваздух
- већина других честица одбија Сунчеву светлост, смањује загревање површине

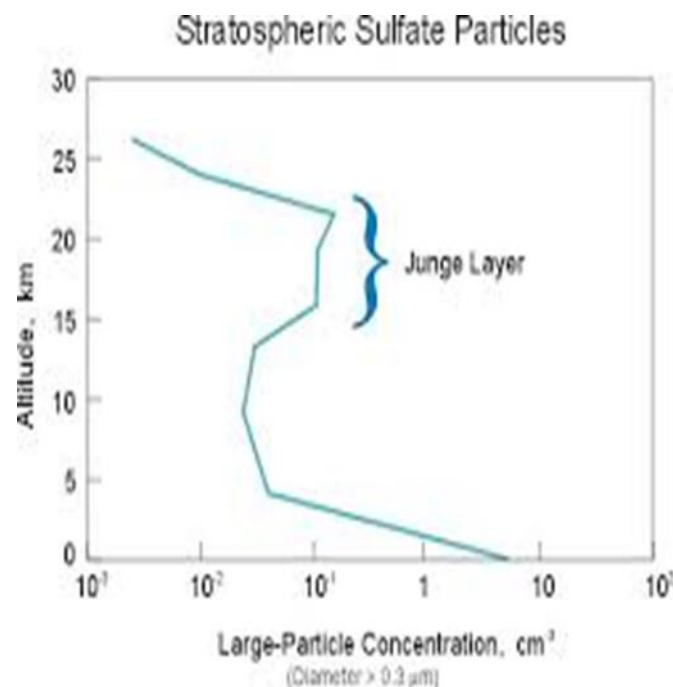
AEROSOLS AND CLIMATE

Many human and natural sources, from industry to volcanoes, emit tiny particles into the air. These aerosols might absorb sunlight and warm the atmosphere, or they might seed clouds and reflect radiation back into space.



Стратосферски и тропосферски аеросол

- стратосфера је богата аеросолом, нарочито њен доњи део
- у овом делу и O_3 слој и максимална [аеросол]
- аеросол неопходан за разарање O_3 слоја
- у стратосфери знатне количине SO_4^{2-} , H^+ , NH_4^+
- упрошћено, може се рећи да су H_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$ најчешће врсте аеросола у стратосфери
- на висини од 15-25 км налази се тзв. Јунгеов слој, са највишом [SO_4^{2-}]
- скоро да се поклапа са максимумом [O_3]
- Јунге је аиткен честице у стратосферском аеросолу по пореклу поделио на:



1. Честице настале кондензацијом различитих супстанци високог напона паре - производе вулканских ерупција, сагоревања (оне су пореклом са земље)

2. Производе реакција које се одвијају у самој стратосфери



3. Терестријалну прашину (ако се на Земљи дигне велика прашина, она може да стигне до стратосфере)

- ове аеросолне честице у стратосфери имају различиту судбину, неке нестају хемијским реакцијама, неке испаравају, неке падају на Земљу

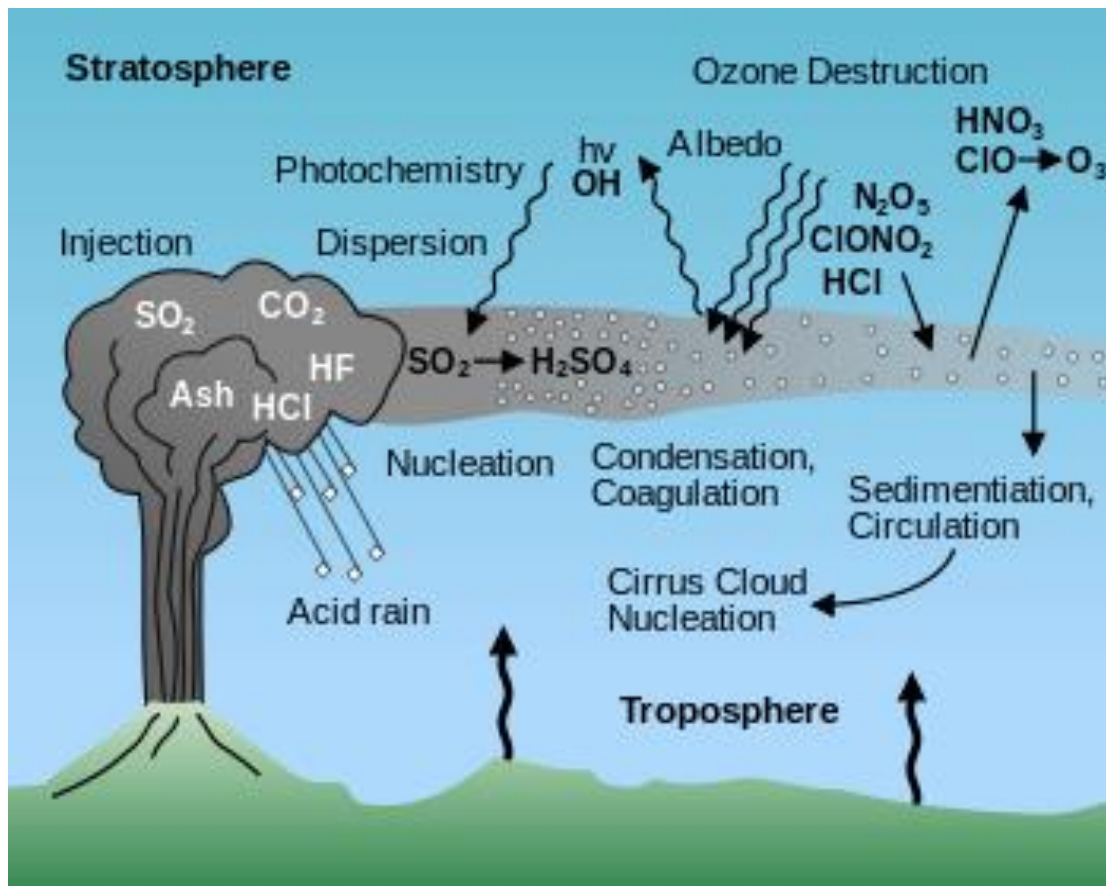
- падање на Земљу може да буде проблематично, честице могу да на себи у тропосфери унесу и штетне материје

- порекло сулфатних јона релативно разјашњено

- на Земљи, разним процесима у земљишту или води настају једињења која садрже сумпор

 нека од њих (H_2S , SO_2 , COS , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$) су гасови

- могу теоријски да стигну у стратосферу
- H_2S и SO_2 су веома реактивни, имају хемијску баријеру у тропосфери
- немају велике шансе да до стратосфере стигну



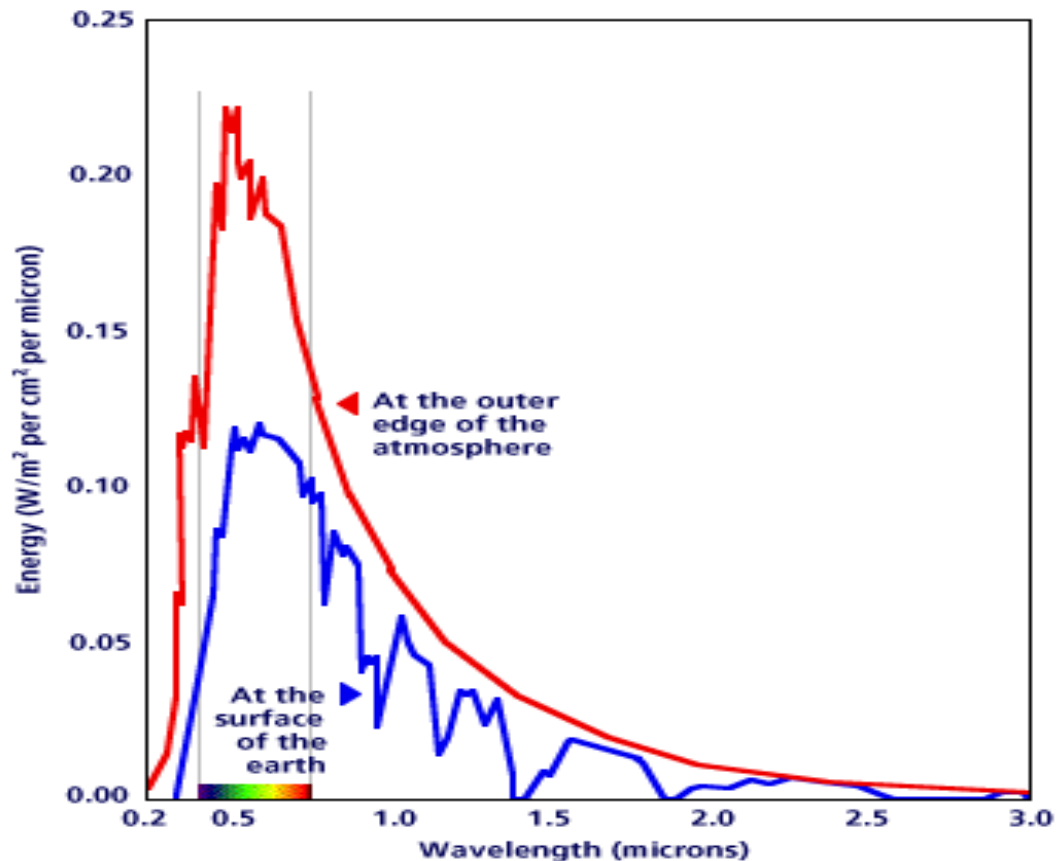
- COS и $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ су другачији, релативно стабилни, реагују са неким супстанцама у тропосфери, али се не утросе знатно
- могу да доспеју у стратосферу
- у тропосфери је, практично, најјаче оксидационо средство O_2
- у стратосфери има јачих, попут, на пример, $\text{OH}\cdot$
- оксидациона средства су способна да, низом оксидација, трансформишу COS и $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ до H_2SO_4 , односно SO_4^{2-}
- доступност једињења сумпора и реакције оксидације су узрок повећане концентрације SO_4^{2-} у стратосфери
- осим сулфатних јона, ту су и други аеросоли...
- ...кристалићи леда, микрокристалићи хидратисане азотне киселине
- неке честице природним путем, природним процесима (вулканске ерупције, шумски пожари) стижу у стратосферу
- постоје и они аеросоли које у стратосферу доноси човек

- H_2O и CO_2 настају као производ сагоревања горива ракета током лета
- сами формирају аеросоле или учествују у реакцијама у којима аеросоли настају
- човек узрочник и AlCl_3 и Al_2O_3
- спејс шатлови користе Al као гориво, Cl као оксидационо средство
- нејасне последице формирања AlCl_3 и Al_2O_3

Основни хемизам озонског слоја

- O_3 слој је суштински важан за одржање живота
- у доњој стратосфери највише, максимум на 20-25 км од Земље
- ваздушни омотач на спољној граници прима континуално електромагнетско зрачење (енергију) из космоса
- енергија широког спектра λ , од γ -зрачења до радио таласа
- зрачење продире кроз атмосферу
- долази до интеракције са атмосферским омотачем, и у далеким слојевима, егзосфери, знатно јаче у термосфери
- до O_3 слоја стиже делимично ослабљено, али још увек јако зрачење
- углавном је то UV зрачење високе енергије
- приликом интеракције O_3 слоја и зрачења ослобађа се топлота
- ове интеракције заслужне за раст T° у стратосфери

- много реакција у великом простору, тешко описати све што се збива
- на фундаменталном нивоу, могуће приказати хемију O_3 слоја у пет реакција (Чепменов низ реакција)



1. Фотохемијско разлагање молекулског кисеоника



- максимална λ која може да разара O_2 је **242,4 nm**
- настају два атома O која не морају да буду идентична
- један може бити обичан, други побуђен, ако је зрачење **$\lambda < 175 \text{ nm}$**

2. Реакција стварања озона



- у овој реакцији се ствара доста енергије
- довољно енергије да одмах, у делићу сес, разложи настали O_3
- O_3 нестабилан, ствара се истовремено много енергије, највећи део ових реакције се оконча распадом O_3
- резултат, тј. O_3 који опстаје, дају само оне реакције у којима учествује и M , тј. у троструком судару
- M у оваквој, реткој, појави узима део E на себе
- тада O_3 преузима мањи део енергије на себе и може да опстане



- реакција стварања O_3 (са М) је ретка, трећег је реда
- иако је теоријски реакција O и O_2 честа, O_3 се тешко ствара
- М може бити ма који неутрални молекул, мора бити и довољно стабилан да O_3 који настаје не реагује са њим и утроши се
- најчешће су М азот и кисеоник (јер су најчешћи у ваздуху)

3. Реакција фотохемијског разлагања озона



- ово је заштитна, филтерска реакција
- најважнија са становишта х.ж.с., показује заштитно дејство O_3
- овом реакцијом O_3 “поништава” заостало високоенергетско зрачење
- зрачење широког интервала λ може да разложи O_3 , чак и VIS
- најинтензивније под дејством високоенергетског зрачења
- оно се највише и филтрира, кроз O_3 слој пролази зрачење $\lambda > 280$

nm

4. реакција рекомбинације кисеоника



5. реакција разарања озона атомским кисеоником



- ова реакција је јако егзотермна, главни разлог $\uparrow T^\circ$ у стратосфери
- истовременим одвијањем ових пет реакција омогућено је настајање и стално присуство O_3 као и филтрирање зрачења високе Е
- брзине реакција су велике
- свако дејство или супстанца која ремети овај склоп реакција представља напад на O_3 слој
- постоје и друге реакције, много њих, али су мање брзе и важне
- у ових пет реакција учествује неколико компоненти (O , O_2 , O_3 , M)
- ове компоненте су и реактанти и производи реакција

- неопходно зрачење високе енергије за почетак процеса (реакција 1.)
- ствара се прекурсор, атомски кисеоник
- реакције 1. и 2. се одигравају природним путем, у прилог стварања O_3
- у првој се ствара прекурсор, а у другој синтетиче озон
- реакција 3. је заштитна, O_3 се троши, а ствара се његов прекурсор O
- реакција 4. је конкурентна, троши прекурсор, одржава равнотежу
- реакција 5. представља трошење O_3 хемијским путем
- оно што је потребно за трошење, потребно је и за стварање O_3
- O , O_2 , O_3 учествују и у другим реакцијама у другим деловима атмосфере
- укупно гледано, сплет реакција је био у равнотежи
- стварало се онолико O_3 колико је нестајало

- онда се умешао човек и средином и средином и крајем 20. века пореметио равнотежу → уклања, а не ствара O_3 у стратосфери

Антропогено угрожавање озонског слоја

- развојем технике настале су супстанце које су у стању да угрозе O_3
- први радови на ову тему '70-тих година прошлог века
- 1971. Џонстон објавио теорију да млазни авиони на великим висинама (у стратосфери) могу да поремете O_3 слој
- испуштају велику количину H_2O паре и CO_2
- Џонстон веровао да гасови учествују у хемијским реакцијама, а и да у сувој тропосфери долази до промена због уноса H_2O паре
- касније доказано да ово није кључни узрок проблема
- Џонстон потом указао на оксиде азота као могући извор тањења O_3 слоја
- пре свега N_2O , настао бактеријском трансформацијом компоненти азотних ђубрива (већ објашњено)
- такође, проблем је и NO

- као и N_2O , може да настане при високим T° , при рецимо, сагоревању горива у присуству ваздуха

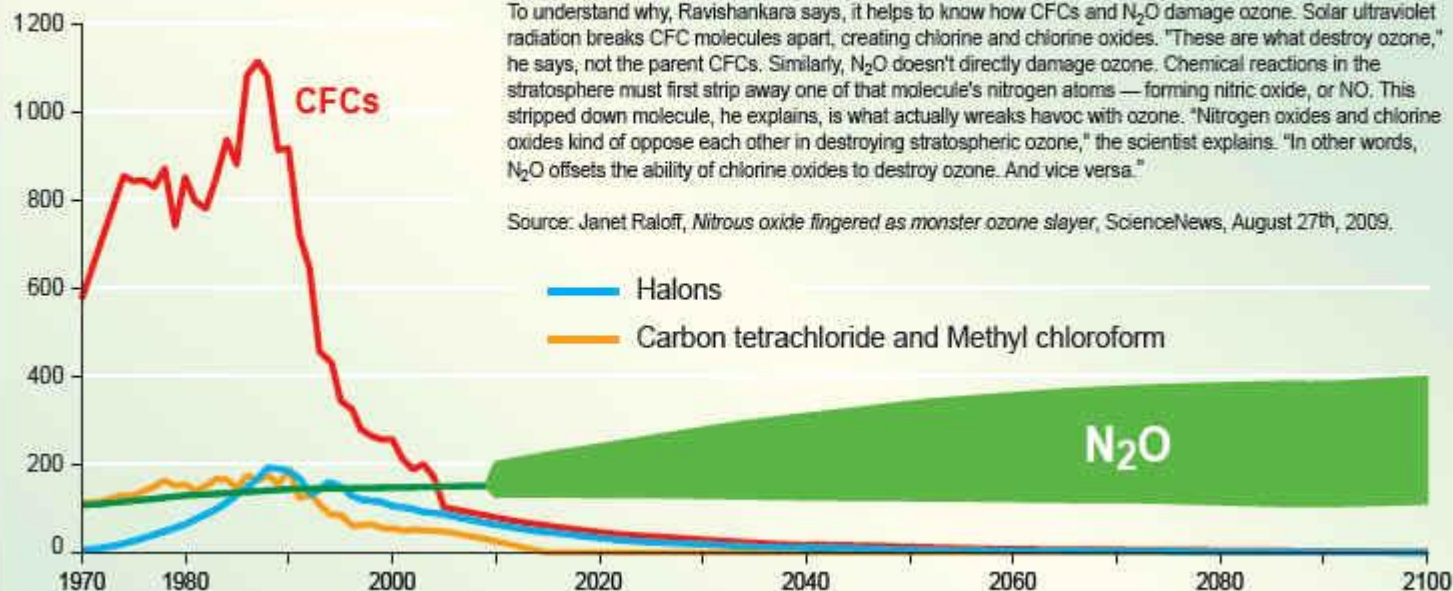
- NO може да угрози O_3 слој, тј. да реагује са O_3



NITROUS OXIDE: A MAJOR CULPRIT AFTER 2010

Emissions

Thousand ODP Tonnes



"We have calculated the ozone-depleting potential of N_2O to be roughly 50 percent larger when chlorine levels return to the year-1960 level"

To understand why, Ravishankara says, it helps to know how CFCs and N_2O damage ozone. Solar ultraviolet radiation breaks CFC molecules apart, creating chlorine and chlorine oxides. "These are what destroy ozone," he says, not the parent CFCs. Similarly, N_2O doesn't directly damage ozone. Chemical reactions in the stratosphere must first strip away one of that molecule's nitrogen atoms — forming nitric oxide, or NO . This stripped down molecule, he explains, is what actually wreaks havoc with ozone. "Nitrogen oxides and chlorine oxides kind of oppose each other in destroying stratospheric ozone," the scientist explains. "In other words, N_2O offsets the ability of chlorine oxides to destroy ozone. And vice versa."

Source: Janet Raloff, *Nitrous oxide fingered as monster ozone slayer*, ScienceNews, August 27th, 2009.

* Tonnes multiplied by the ozone depleting potential of the considered gas.

Source: A. R. Ravishankara, John S. Daniel, Robert W. Portmann, *Nitrous oxide (N_2O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century*, Science, August 2009.

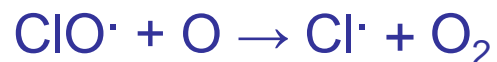
- ово свакако један од начина на који се O_3 слој може угрозити
- Молина и Роуленд 1974. године објавили теорију о фреонима као кључној компоненти одговорној за разградњу O_3
- фреони- хлоровани флуоровани алкани
- за ову теорију су добили Нобелову награду за хемију 1995. године
- рад изазвао буру, аутори су тврдили да ће живот на Земљи нестати због уништавања O_3 слоја
- касније доказано да је модел Молине и Роуленда добар
- прва практична мера која је уведена након њихове теорије је била ограничавање производње и потрошње, тј. употребе фреона
- много су се користили, пре свега јер имају одличне особине
- лако испарљиви, стабилни на собној T° , хемијски веома инертни
- са натријумом реагују тек на температури усијања
- и физиолошки инертни, једноставно се излучују
- 50-60% коришћено као погонски гас за избацивање у спреј-боцама



- на овај начин одлазили директно у атмосферу
- око 10% за добијање порозне пластике, стиропора нпр., такође одлазили директно у атмосферу
- 25-30% коришћено као средство за хлађење у фрижидерима
- тек после века трајања фрижидера могу да оду у атмосферу
- иначе затворени у резервоару до његове корозије или пробијања
- слично и у ер кондишнима
- по Молини и Роуленду, разарање O_3 слоја се одвија више корака
 1. извор фреона ослобађа фреоне
 2. фреони немају хемијску баријеру у тропосфери, пролазе тропопаузу
 3. у стратосфери долази до реакције
$$CF_2Cl_2 \rightarrow CF_2Cl\cdot + Cl\cdot \text{ (при } \lambda \leq 220 \text{ nm)}$$
 4. настали радикал хлора реагује са озоном



5. настали хлор-моноксид радикал може да реагује са атомским кисеоником, при чему се регенерише радикал хлора који може поново да нападне озон



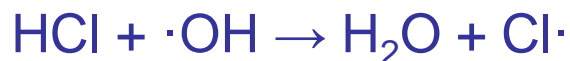
6. радикал хлора може да реагује и са неком водоничном супстанцом



7. Добијено хлорно једињење (HCl) може да бива спрано кишом и тако практично нестане (а с њим и “проблематични” хлор) из стратосфере

- кључно је да је извор проблема молекула фреона, који нема хемијску баријеру у тропосфери
- пење се у стратосферу, тамо подлеже фотохемијском разлагању, које се, иначе, не одвија у тропосфери, због заштите O₃ слоја
- настали радикал хлора може да разложи O₃

- настали хлор-оксид радикал може да генерише радикал хлора поново, који може да разложи нови молекул O_3
- реакција разлагања озона је аутокатализована ($Cl\cdot$ из 5. \rightarrow 4.)
- процес је кружан и стално се понавља
- један атом хлора, тј. један молекул фреона, може да разложи око 3000 молекула O_3
- ако хлор реагује са HY , добија се HCl
- са становишта х.ж.с. ово је повољна реакција
- хлор се троши, не враћа се у систем и не разграђује O_3
- HCl је тежак, у принципу пада у тропосферу
- у тропосфери бива испран кишом (кисела киша)
- могуће су, међутим, и друге реакције
- у стратосфери присутан хидрокси-радикал, оксидационо средство
- нпр. реакција у стратосфери са хидрокси-радикалом



- радикал хлора се враћа у циклус
 - HCl “носи” у себи Cl, он је резервоарска супстанца за Cl
 - овај модел индустрија није прихватила, захтевала даља истраживања
 - произвођачи фреона највећи противници, тражили доказ, не модел
 - УН организовале групу експерата, требали да проуче O₃ слој и дају доказе за резултате интеракције фреона и O₃
 - прва озбиљна студија процене ризика
 - било неопходно одговорити на пет питања
1. Колико се ствара загађивача, тј. колико га има?
 2. Који су путеви којим загађивач доспева у животну средину?
 3. Које се реакције у које загађивач улази, постоје ли и које су хемијске баријере са којима се загађивач среће у ж.с.?
 4. Да ли загађивач уништава озонски слој?
 5. Да ли је модел у целини исправан?

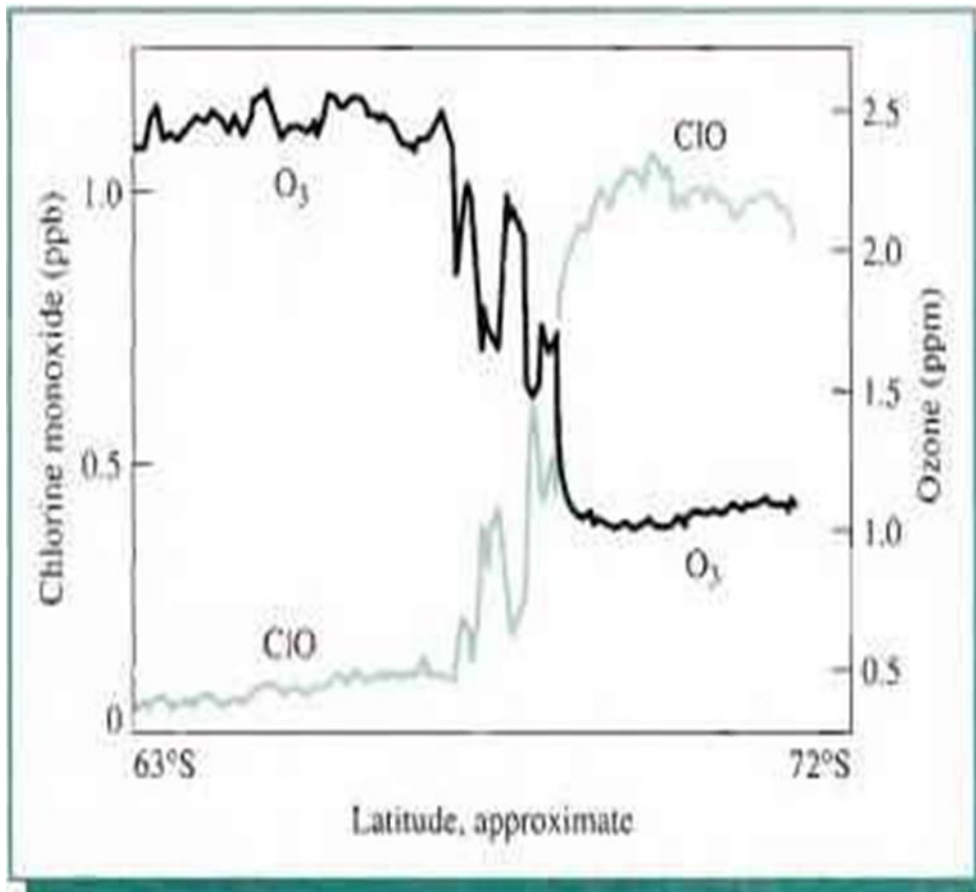


- одговорити на прво питање било једноставно, неколико фабрика
- производња се могла проценити са грешком од $\pm 5\%$
- одговор на друго питање је био тежи, ипак могућ, пошло се од области примене фреона
- одговор на треће питање је био кључан, ако постоји хемијска баријера у тропосфери, фреони неће стићи до стратосфере, неће угрозити O_3 слој
- истраживања показала да хемијске баријере у тропосфери нема
- једина баријера је фотохемијска деградација
- у тропосфери ретка и спора, нема зрачења довољне енергије
- време пребивања фреона у тропосфери 50 година
- да би се апсорбовали у морској води ≈ 200 , другима материјалима ≈ 1000 година
- дакле, за фреоне је пут ка стратосфери отворен

- експерти закључили да фреони уништавају O_3 слој и да је модел у целини исправан
- за индустрију ово било недовољно, тражили су директан доказ да управо фреони уништавају O_3 слој у животу, не лабораторији
- приступило се новим истраживањима и дошло до два кључна доказа
- '80-тих година прошлог века доказано да је пораст [фреон] у стратосфери пропорционалан порасту производње
- повећање производње од 13,8% довело до повећања [] од 13%, разлика утрошена на разградњу O_3
- дакле, троши се веома мало фреона у атмосфери, што га се више производи, то га више има
- на шта се троши, да ли на разградњу O_3 или нешто друго?
- 1987. доказано да су $ClO\cdot$ и O_3 међусобно искључиве супстанце
- Чилеанци послали авион који је стално летео на истој висини

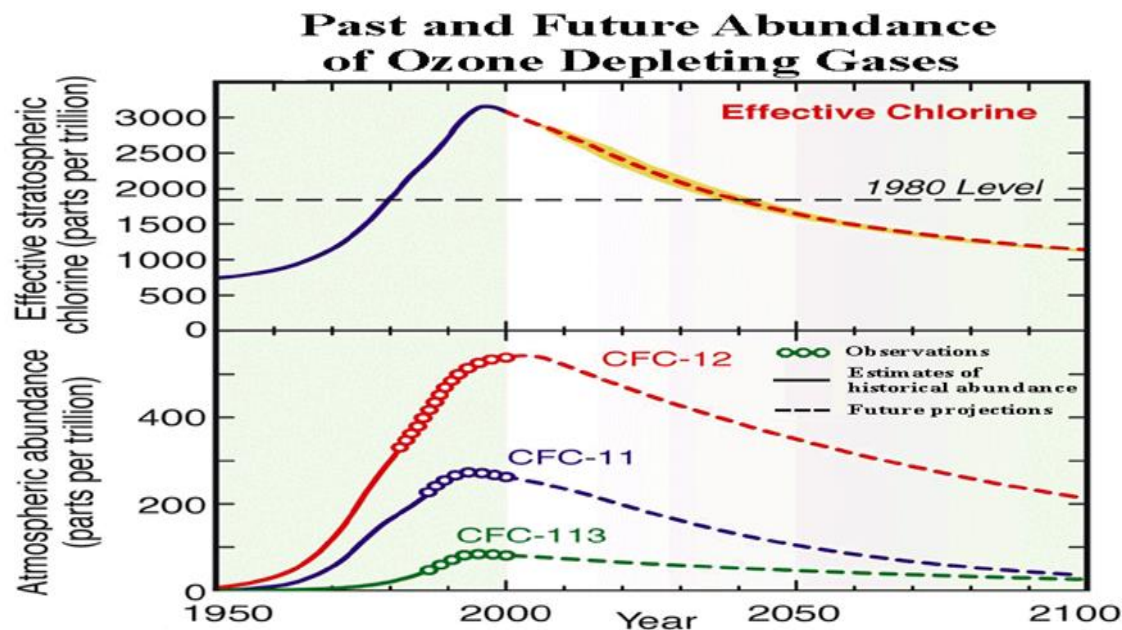


- добијена зависност показивала да са растом $[\text{ClO}\cdot]$ пада $[\text{O}_3]$, а да са растом $[\text{O}_3]$ пада $[\text{ClO}\cdot]$

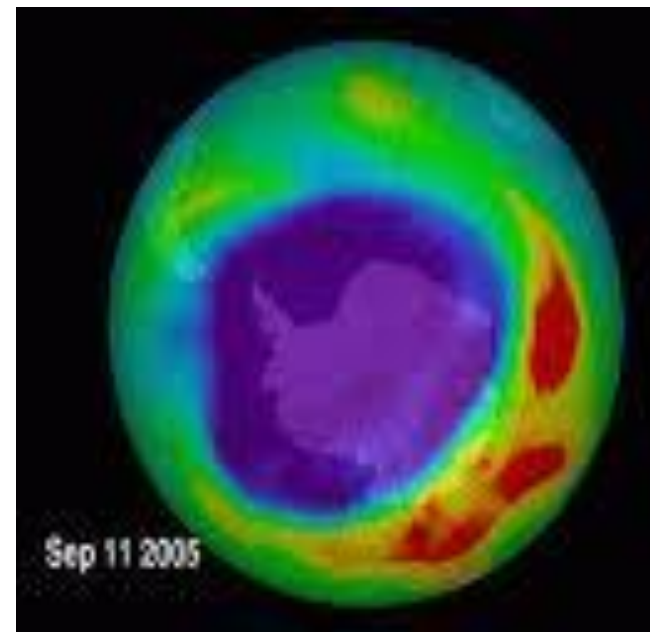
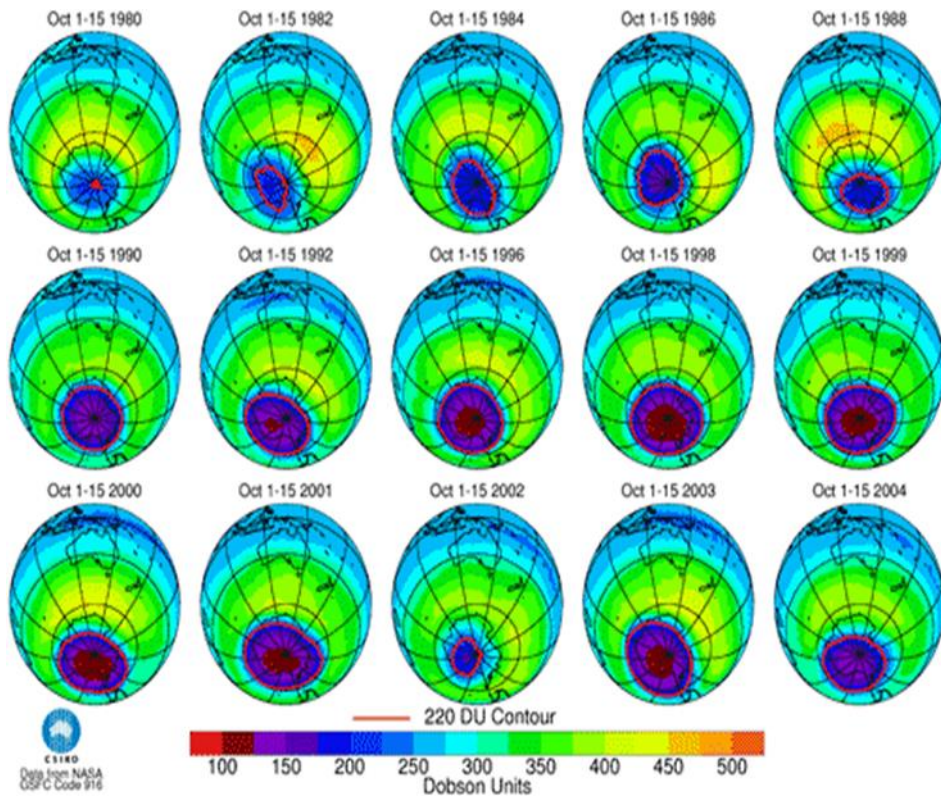


- сасвим логично $\text{Cl}\cdot + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO}\cdot + \text{O}_2$
- ово је било довољно да се ограничи производња и употреба фреона

- Монреалски протокол 1987 регулисао смањење производње и запретио санкцијама свима који то не ураде
- ступио на снагу 1989.
- наређења из Протокола: одмах зауставити производњу на нивоу из 1986., а закључно са јуном 1989. године...
- ...снизити производњу за 20% до средине 1993. године, додатних 30% снижења производње до средине 1998. године
- да би протокол заживео 2/3 чланица УН морало да га прихвати
- атмосферски хемичари одмах сматрали да су потребне радикалније мере
- разлог: у ваздуху већ присутна велика количина фреона



- без обзира на све мере, озонске рупе, места где је озонски слој истањен због реакција које су објашњене, још постоје, њихова величина се периодично мења



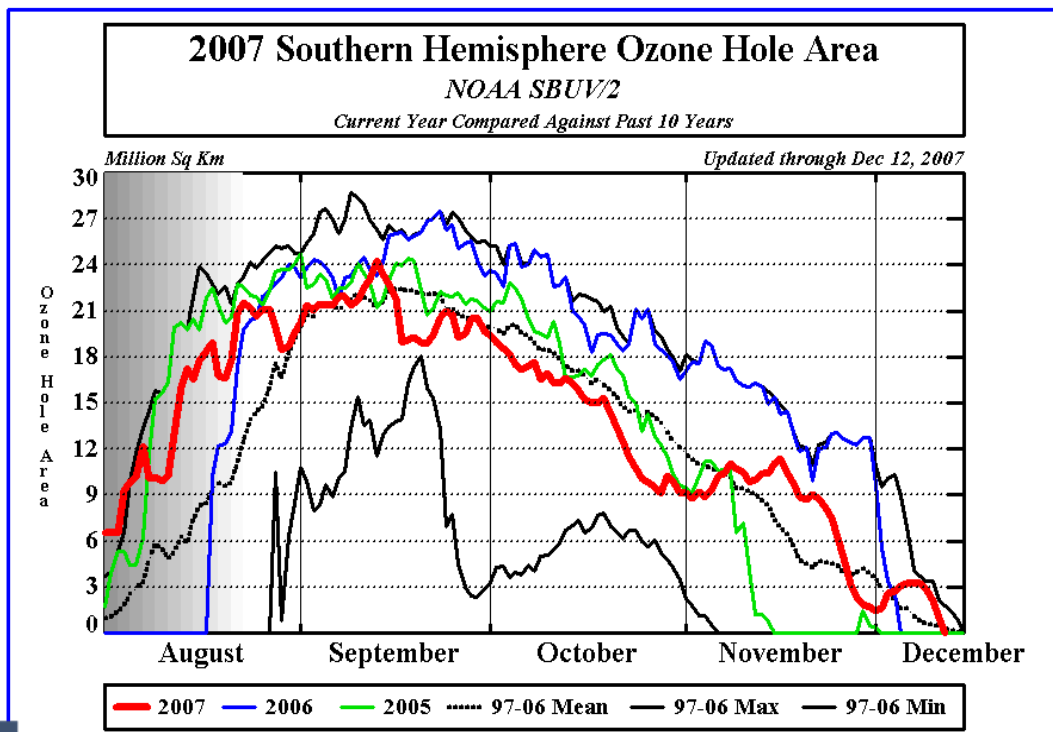
- изнад јужне хемисфере су величине континента
- сада се верује да у O_3 слоју теку два блока реакција

- један блок су већ приказане реакције као и пратеће реакције које објашњавају тањење O_3 слоја
- ове реакције не објашњавају периодично стварање озонских рупа
- рупе се, међутим, појављују периодично, када је над Антарктиком пролеће, а код нас јесен
- други блок реакција објашњава периодично појављивање O_3 рупа
- суштина ових реакција, чија је последица периодичност, јесте да се кључне реакције морају одиграти на чврстим честицама
- те честице су кристалићи леда и микрокристалићи $HNO_3 \cdot 3H_2O$
- ове честице се могу стварати само под одређеним временским условима ($T^\circ < -70^\circ C$)
- овакви услови су изнад Антарктика присутни само зими
- на површини ових кристала и микрокристала се сорбују неки елементи и молекули

- молекули су повољно оријентисани, положај такав да је одвијање реакција могуће
- један од производа на честицама је хлор нитрат ClNO_3
- хлор нитрат је резервоарска супстанца за атом хлора, може да реагује са другом резервоарском супстанцом, хлороводоником
$$\text{ClNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{HNO}_3$$
- добијена азотна киселина може да са водом гради аеросол хидратисане азотне киселине
- хлор је стабилан и нагомилава се током зиме на Антарктику
- током зиме нема ни услова (поларна је ноћ) ни супстанце која ће хлор разорити
- када се у пролеће (наша јесен) појави сунчева светлост, долази до фотохемијске разградње хлора и појављивања велике количине радикала хлора



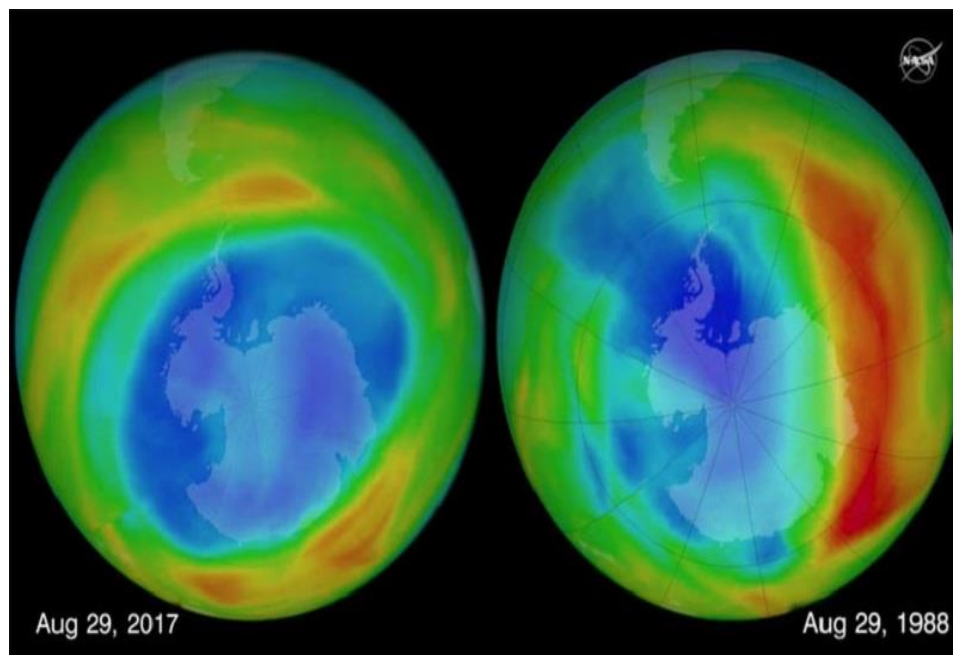
- зато се током пролећа нагло разграђује озон
- настају озонске рупе изнад јужне хемисфере
- да ли се рупе могу појавити и изнад Арктика?
- довољно је хладно да би се створио неопходан аеросол, а на северној хемисфери је главна потрошња фреона
- 1988. и 1989. године 14 авионских летова



- јасна путања: Скандинавија, Шпицберг, Северни Пол, Гренланд, Исланд, Скандинавија
- испоставило се да сличан механизам реакција постоји и на северној хемисфери
- нису толико повољни услови за стварање неопходног аеросола
- аеросол се ипак ствара у време поларне ноћи
- у исто време се нагомилава молекулски хлор
- мање аеросола → мање хлора → мање озонске рупе
- са пролећа се озонске рупе стварају и на северној хемисфери
- нешто мање, крајеви могу да досегну до северне границе Србије
- јасно решење: стриктна контрола фреона и свих других загађивача и праћење стања у O_3 слоју ради прикупљања нових сазнања



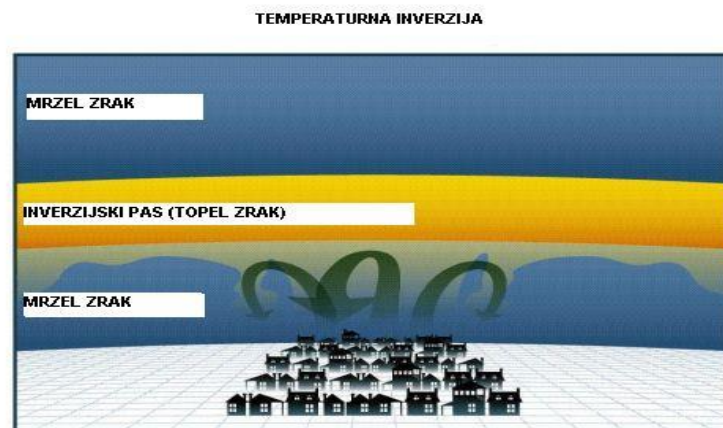
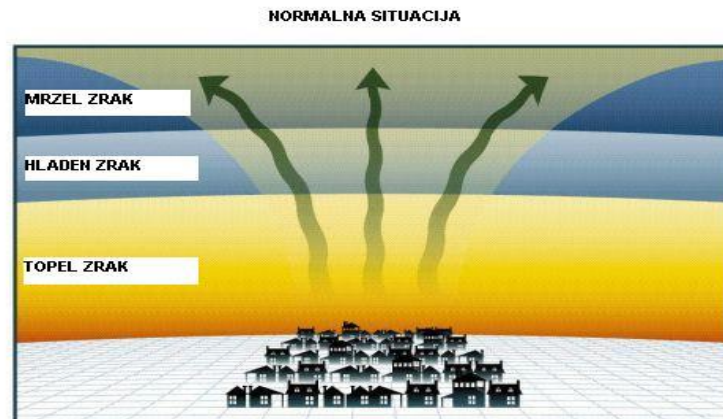
- резултат Монреалског протокола: $[O_3]$ само 20-так посто нижа него '70 тих година прошлог века
- НАСА: мања количина **HCl** 2017, више $[O_3]$ у односу на 2016
- можда једини међународни споразум који је дао и даје резултате
- 2070-2080 крај примене?



Смог

- на енглеском smoke-дим, fog-магла
- смог- стање које није ни дим, ни магла
- није сваки загађени ваздух, нити свако стање које подсећа на маглу смог
- смог је специфичан, одређени вид загађења ваздуха
- настајање смога омогућују метеоролошки и хемијски фактори
- основни метеоролошки фактори су влажност ваздуха, непостојање ветрова и падавина и постојање температурне инверзије
- што је већа влажност ваздуха, то је већа могућност настанка смога
- потребно је да нема ветрова и падавина, како се загађење не би разблаживало и/или спирало
- постојање температурне инверзије- специфично, ненормално стање

- нормално стање- због Сунчевог зрачења и загревања са Земље (саобраћај, индустрија, грејање објеката), слој ваздуха при површини Земље се греје
- топлији је, шири се, има мању ρ (на топлоти се тела шире)
- постаје “лакши”, пење се
- овај слој ваздуха је, пошто је при површини Земље, и место где се углавном излучују загађивачи → загађенији је
- пење се, а слој изнад који је хладнији, тежи и мање загађен- пада
- ово загревање површинског слоја узрокује верикално струјање ваздуха (ветар је хоризонтално)
- ненормално стање, стање инверзије, се догађа најчешће зими или у време када су велике дневне или недељне разлике у T°



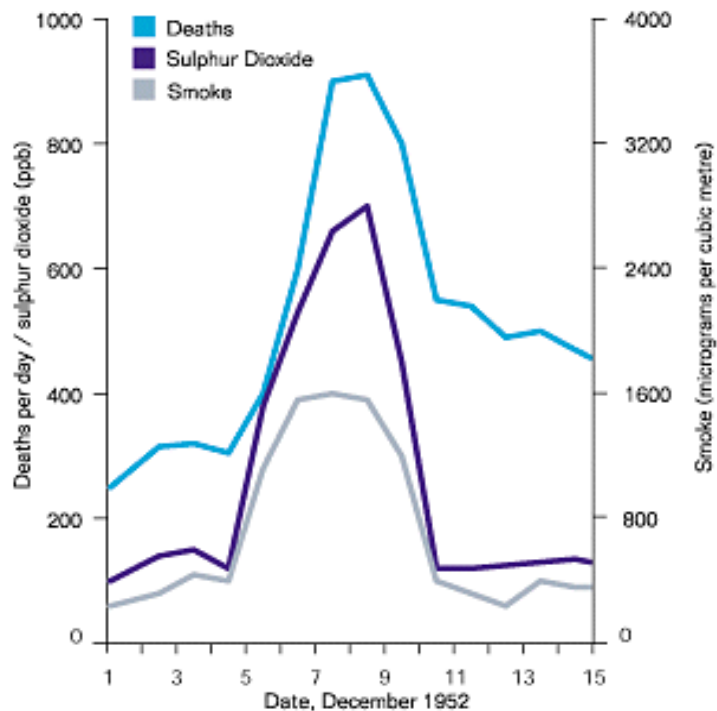
- површина Земље је толико хладна, више хлади ваздух него што урбане активности могу да загреју површински слој ваздуха
- онда је овај површински слој хладнији и тежи, не пење се, у њему се концентрују загађивачи
- ово су били основни метеоролошки фактори потребни за сваки смог
- за један, фотохемијски, смог, постоји и додатни метеоролошки услов- постојање светлости, док други, хемијски, смог може да настане и у мраку
- хемијски (Лондонски) смог настаје ако су испуњени сви метеоролошки услови
- није потребно присуство светлости, може настати и у мраку
- важно да је испуњен основни хемијски фактор- да је у ваздуху присутан SO_2 у довољној концентрацији
- може да се накупи ако нема кретања и спирања ваздуха
- ситуација при којој се хемијски смог нагомилава није ретка

- лако настаје и може бити релативно чист
- када нема струјања и испирања ваздуха, повећава се $[\text{SO}_2]$, али и $[\text{SO}_3]$, $[\text{NO}_x]$... → средина је кисела- то убрзава многе реакције
- пошто је [] ових једињења велика, подлежу брзим реакцијама
- SO_2 реагује са воденом паром дајући H_2SO_3
- H_2SO_3 се оксидује у присуству катализатора у H_2SO_4
$$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \quad 2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4$$
- катализатори могу бити честице чађи или оксида Fe и других метала
- могућа и кат. оксидација SO_2 кисеоником (спора) или O_3 (брза)
$$\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3 \quad \text{или} \quad \text{SO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{O}_2$$
- настали SO_3 са водом даје сумпорну киселину
$$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$$
- када се у ваздуху достигне критична $[\text{H}_2\text{SO}_4]$, настаје магла

- H_2SO_4 је јако хигроскопна, привлачи влагу из ваздуха, смог постаје оптички видљив
- магла је кисела, редукциона, а у себи садржи и све друге загађиваче
- такво стање је опасно, долази до отежаног дисања, надражују се дисајни органи, долази до напада кашља и кијавице, надраживања очију
- H_2SO_4 се споро троши, само мало у реакцији са карбонатима
- зато стање хемијског смога може дуго да траје (до метеоролошких промена) и има катастрофалне последице
- Лондон је типичан пример, али га има и у другим градовима (Њујорк)
- Лондон има неповољну климу, честе температурне инверзије
- имао и доста ложишта и пећи у домаћинствима где се ложи угаљ
- лако се ствара хемијски смог који се задржава дуже или краће

- смог трајао од 4. децембра 1952. до половине јануара 1953., умрло 6000 више људи него што у просеку умире
- хронични срчани и плућни болесници најчешће жртве
- слично и 1955., умрло 1000 људи више него у просеку
- после друге катастрофе, град решио да испита ситуацију
- нађен најчешћи узрок стварања хемијског смога, сагоревање угља у домаћинствима
- почело решавање проблема, законом забрањена употреба угља који садржи више од одређене количине сумпора



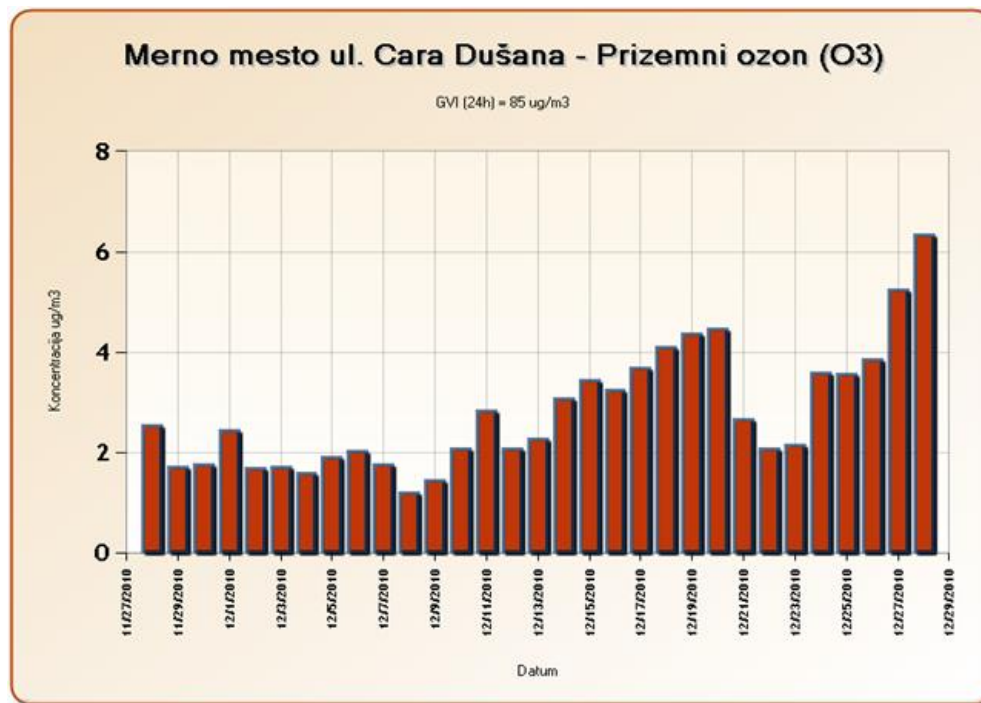


- у домаћинствима се сада сагорева квалитетни угаљ
- Лондон је постао, након ових мера, један од најчистијих градова када је хемијски смог у питању

- фотохемијски смог настаје ако су присутни набројани метеоролошки услови и ако је присутна сунчева светлост
- светлост је неопходна за почетну, кључну реакцију...
- ...а то је фотохемијска дисоцијација NO_2
- NO_2 настаје као производ сагоревања фосилних горива
- и у стационарним и у покретним постројењима за сагоревање
- NO_2 је кључна супстанца за настанак фотохемијског смога, смог не мора увек од њега да настане, али је NO_2 довољан за настанак
- поред NO_2 и производа његових реакција, у смогу може бити и низ других, пратећих супстанци
- фотохемијски смог има оксидативну природу- другачији од хемијског, редуктивног

- због изузетне компликованости реакционог система, приликом настанка фотохемијског смога, настаје и низ других непожељних супстанци (слободни радикали, алдехиди, СО, пероксиди...)
- под утицајем видљиве светлости NO_2 се разлаже
$$\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$$
- атомски кисеоник реагује са молекулским кисеоником
$$\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$$
- овом реакцијом се ствара O_3 у тропосфери
- он је у тропосфери непожељан јер је отрован
- атомски кисеоник, генерално, не може да се ствара у тропосфери у нормалним ситуацијама, без загађења
- стање у коме је O_3 присутан у тропосфери → стање смога
- O_3 је јако оксидационо средство, оксидује NO до NO_2





- поново настаје NO₂ од, догађају се и друге реакције
- O и NO_x реагују и са другим супстанцама ваздуха, другим загађивачима
- нпр. O реагује са незасићеним угљоводоницима
$$O + RHC=CH_2 \rightarrow R\cdot + CH_3C=O\cdot \text{ или } RCH_2\cdot + HC=O\cdot$$
- настају ацил или алкил-радикал

- ацил-радикал се лако оксидује ваздушним кисеоником, ствара се пероксиацил-радикал, који са азотовим оксидима даје, између осталог, пероксиацил-нитрат, PAN



- настало једињење је физиолошки активно
- садржи пероксидну групу, делује оксидативно на организме
- оксидује осетљиве групе у различитим ензимима
- ту је и нитро група која јако делује на крвоток, шири крвне судове
- код здравог човека ово изазива поремећаје, ствара болесно стање
- PAN реагује и са једињењима која садрже двогубе везе и разара их
- у градовима у којима има фотохемијског смога брже пропадају аутомобилске гуме, лакови и премази на бази сушивих уља

- фотохемијски смог је у принципу невидљив
- некада, ретко, се види као јара
- не траје дуго као хемијски смог, има га док има светлости
- обично у рано поподне почиње нагомилавање, траје до заласка сунца
- када падне мрак, систем не може сам себе да регенерише
- фотохемијски смог истроши сам себе реакцијама, осим ако се не појави неки додатни фактор или механизам који га одржава
- карактеристичан за Лос Анђелес, али га има свуда где је погодно



- нарочито подесни равничарски градови
- тамо смањено струјање ваздуха, сав ваздух на истој висини-иста T°
- фотохемијски смог може да настане и ван града, у шумама
- настаје нарочито после временских непогода током лета
- после електричних пражњења, муња, настане NO_2
- након тога сине сунце, па долази до реакције фотохемијске дисоцијације којом и отпочиње стварање ове врсте смога
- ако, уз сунчеву светлост, настане и врућина, испаравају незасићена органска једињења, шема настанка фотохемијског смога се употпуњава
- некада постоје услови за истовремено настајање и хемијског и фотохемијског смога
- не могу дуго да коегзистирају, јер су хемијски врло различити
- хемијски смог је редукциони, главна компонента је SO_2

- фотохемијски смог је оксидациони у целини
- они се “покривају”, превладава онај кога има у вишку, тј. онај који има више прекурсорског материјала

