

ΜΕΡΟΣ Α

Η ατμόσφαιρα της γης

Η κατανόηση των πάντων για τον Ήλιο
και για την ατμόσφαιρα
και για την περιστροφή της Γης
δεν σου εξασφαλίζει ότι θα μπορέσεις να δεις και τη
λάμψη του ηλιοβασιλέματος.

A. N. Whitehead, 1926



Κεφάλαιο 2

Η ατμόσφαιρα της Γης

Το αντικείμενο αυτού του κεφαλαίου είναι οι βασικές έννοιες που απαιτούνται για την κατανόηση των χημικών διεργασιών που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα – διεργασίες οι οποίες θα εξεταστούν με περισσότερες λεπτομέρειες στα επόμενα κεφάλαια. Αυτό θα επιτευχθεί μέσω:

- της περιγραφής των φυσικών ιδιοτήτων της ατμόσφαιρας, της δομής και της σύστασής της και του σημαντικού ρόλου που διαδραματίζει η ηλιακή ακτινοβολία στον καθορισμό αυτών των χαρακτηριστικών,
- της εισαγωγής βασικών εννοιών που θα χρησιμοποιηθούν σε επόμενα κεφάλαια για την περιγραφή σημαντικών χημικών διεργασιών, τα οποία σχετίζονται με το όζον, την αιθαλομίχλη, τη χημεία της καταβύθισης οξέων, τα ατμοσφαιρικά αερολύματα, τον αστικό αέρα και τον αέρα εσωτερικών χώρων και το παγκόσμιο κλίμα,
- της ανασκόπησης των θεμελιωδών φυσικοχημικών ιδιοτήτων των αερίων,
- της εισαγωγής σε αντιδράσεις με φάσεις αερίων μαζί με τους σχετικούς θερμοδυναμικούς και κινητικούς υπολογισμούς, καθώς επίσης και φωτοχημικές αντιδράσεις και την εξαιρετικά σημαντική κατηγορία των αντιδράσεων ελεύθερων ριζών.

2.1 Η ατμόσφαιρα της Γης – ο αέρας που αναπνέουμε

Από τους πλανήτες του ηλιακού μας συστήματος ο Ερμής, που βρίσκεται πλησιέστερα στον Ήλιο, δεν έχει σχεδόν καθόλου ατμόσφαιρα. Οι επόμενοι τρεις πλανήτες, η Αφροδίτη, η Γη και ο Άρης, έχασαν όλα τα αέρια που υπήρχαν κατά το σχηματισμό τους και οι ατμόσφαιρες που διαθέτουν τώρα προκύπτουν από αέρια που απελευθερώνονται από το εσωτερικό τους και από αντιδράσεις των αερίων αυτών. Η ατμόσφαιρα κάθε πλανήτη είναι μοναδική. Οι εξωτερικοί πλανήτες έχουν εξαιρετικά πυκνή ατμόσφαιρα που αποτελείται κυρίως από υδρογόνο και ήλιο. Η σύσταση των ατμοσφαιρών αυτών δεν έχει αλλάξει δραματικά από την αρχική σύσταση που είχαν κατά τη διάρκεια του σχηματισμού τους.

Η ατμόσφαιρα της Γης είναι ένα λεπτό κέλυφος αερίων που περιβάλλει την υδρόγειο. Αντιλαμβανόμαστε το λεπτό πάχος της όταν συνειδητοποιούμε ότι το κομμάτι της ατμόσφαιρας στο οποίο λαμβάνει χώρα όλη η ανθρώπινη δραστηριότητα προσθέτει λιγότερο από 0,3% στην ακτίνα της Γης. Η μοναδική της χημεία, συμπεριλαμβανομένων ουσιών όπως το οξυγόνο (μοριακό οξυγόνο ή διοξυγόνο) και το διοξείδιο του άνθρακα που υποστηρίζουν τις διεργασίες από τις οποίες εξαρτώνται όλες οι μορφές ζωής, ξεχωρίζει τη γήινη ατμόσφαιρα από αυτήν άλλων πλανητών του ηλιακού συστήματος. Ο Πίνακας 2.1 (α) παρουσιάζει τις σχετικές ποσότητες των τεσσάρων πιο άφθονων αερίων

Πίνακας 2.1 (α) Κύρια συστατικά της ατμόσφαιρας κοντά στην επιφάνεια της Γης.^a

Συστατικό	Αναλογία ανάμειξης / %	/ ppmv
Άζωτο	78,08	780.800
Οξυγόνο	20,95	209.500
Αργό	0,93	9300
Διοξείδιο του άνθρακα	0,0402	402

^a Οι συγκεντρώσεις (αναλογίες ανάμειξης, δίνεται ο ορισμός στην Ενότητα 2.3) υπολογίστηκαν σε συνθήκες ξηρής ατμόσφαιρας. Το νερό της ατμόσφαιρας είναι το πέμπτο πιο σημαντικό συστατικό, αλλά η συγκέντρωσή του είναι μεταβλητή, με διακυμάνσεις από <0,5 έως 3,5%.

^β <https://www.co2.earth/>, πρόσβαση το Σεπτέμβριο του 2016

Πίνακας 2.1 (β) Τα συστατικά της ατμόσφαιρας κοντά στην επιφάνεια της Γης με μικρές συγκεντρώσεις.^a

Συστατικό	Αναλογία ανάμειξης / %	/ ppmv
Νέον	0,0018	18
Ήλιο	0,0005	5
Μεθάνιο	0,000183	1,83
Υδρογόνο	0,000053	0,53
Υποξείδιο του αζώτου	0,0000328	0,328

στην ξηρή ατμόσφαιρα. Τα ιχνοστοιχεία φαίνονται στον Πίνακα 2.1 (β).

Οι αναλογίες ανάμειξης (συγκεντρώσεις, βλ. Ενότητα 2.3) των κύριων αερίων παραμένουν σχετικά σταθερές σε υψόμετρο περίπου 80 km. Η σταθερότητα αυτή προκύπτει επειδή η κινητική ενέργεια αυτών των μορίων είναι επαρκής για να ξεπεράσει τυχόν βαρυτικές δυνάμεις που θα οδηγούσαν σε καθίζηση. Επειδή οι αναλογίες ανάμειξης των κύριων συστατικών είναι σταθερές, μπορεί να υπολογιστεί η μέση γραμμομοριακή μάζα, \bar{M}_a , της ατμόσφαιρας.

Παράδειγμα 2.1 Η μέση γραμμομοριακή μάζα του αέρα στην κατώτερη ατμόσφαιρα

$$\bar{M}_a = M_{N_2} \times f_{N_2} + M_{O_2} \times f_{O_2} + M_{Ar} \times f_{Ar} + M_{CO_2} \times f_{CO_2} \quad (2.1)$$

όπου M και f είναι η γραμμομοριακή μάζα και η κλασματική αφθονία, αντίστοιχα, κάθε συστατικού. Σε περιοχές κάτω από 80 km της ξηρής ατμόσφαιρας της Γης εφαρμόζεται:

$$\begin{aligned} \bar{M}_a &= 28,01 \text{ g mol}^{-1} \times 0,7808 + 32,00 \text{ g mol}^{-1} \times 0,2095 + 39,95 \text{ g mol}^{-1} \\ &\quad \times 0,0093 + 44,01 \text{ g mol}^{-1} \times 0,000402 \\ &= 28,96 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

Δεν πρέπει να προκαλεί έκπληξη το γεγονός ότι η γραμμομοριακή μάζα της ατμόσφαιρας είναι παραπλήσια, αλλά ελαφρώς μεγαλύτερη από αυτήν του καθαρού N_2 .

Σε υψόμετρο πάνω από 80 km, οι συγκεντρώσεις των κύριων ειδών αρχίζουν να αλλάζουν σημαντικά λόγω των φωτοχημικών διεργασιών που προκαλούν τη διάσπαση του διαζώτου και ιδιαίτερα του διοξυγόνου. Οι διεργασίες αυτές θα συζητηθούν πιο κάτω σε αυτό το κεφάλαιο.

Σε αντίθεση με τα κύρια είδη αερίων στην τροπόσφαιρα, οι συγκεντρώσεις ορισμένων ιχνοστοιχείων ποικίλλουν σημαντικά. Δραστικά αέρια όπως τα NO_2 και SO_2 , οι πρόδρομες ενώσεις για την όξινη βροχή (Κεφάλαιο 5) παραμένουν μόνο για ώρες έως ημέρες και οι αναλογίες ανάμειξής τους στην τροπόσφαιρα (στο εύρος ppbv) δεν είναι σταθερές καθώς εξαρτώνται από τοπικές πηγές. Άλλα ιχνοστοιχεία όπως πτητικές οργανικές ενώσεις (volatile organic compounds, VOC) ή πτητικοί / ημι-πτητικοί έμμοιοι οργανικοί ρύποι (persistent organic pollutants, POPs) (Κεφάλαιο 4) ποικίλλουν εντός των ημισφαιρίων λόγω των πηγών τους, της κατανομής τους από τα ρεύματα του αέρα, και των οξειδωτικών διεργασιών απομάκρυνσης. Τέλος, αέρια ιχνοστοιχεία όπως CH_4 , N_2O (Πίνακας 2.1β) και χλωροφθοράνθρακες (chlorofluorocarbons, CFCs) έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής στην ατμόσφαιρα και επομένως παρουσιάζουν σχετικά σταθερή σύσταση σε όλη την υδρόγειο. Τα αέρια αυτά θα συζητηθούν περαιτέρω στο Κεφάλαιο 8 μαζί με το διοξείδιο του άνθρακα.

Περιοχές της ατμόσφαιρας

Η ατμόσφαιρα μπορεί εύκολα να χωριστεί σε τέσσερα τμήματα με βάση την κατεύθυνση της αλλαγής θερμοκρασίας καθώς προχωράμε από χαμηλότερα σε υψηλότερα υψόμετρα. Όπως παρουσιάζεται στο Σχ. 2.1 το μοτίβο αυτό φαίνεται καθαρά ως μια γραμμική ζιγκ-ζαγκ. Ξεκινώντας από την επιφάνεια της Γης όπου η χρονική και χωρική μέση θερμοκρασία είναι περίπου 17°C (290 K), η ατμοσφαιρική θερμοκρασία μειώνεται σταθερά περίπου ως τους -60°C (213 K) σε υψόμετρο περίπου 15 km. Αυτό το μέρος της ατμόσφαιρας που βρίσκεται πλησιέστερα στην επιφάνεια της Γης, στο οποίο ζουν οι άνθρωποι και συμβαίνει η μεγαλύτερη βιολογική δραστηριότητα, ονομάζεται τροπόσφαιρα.

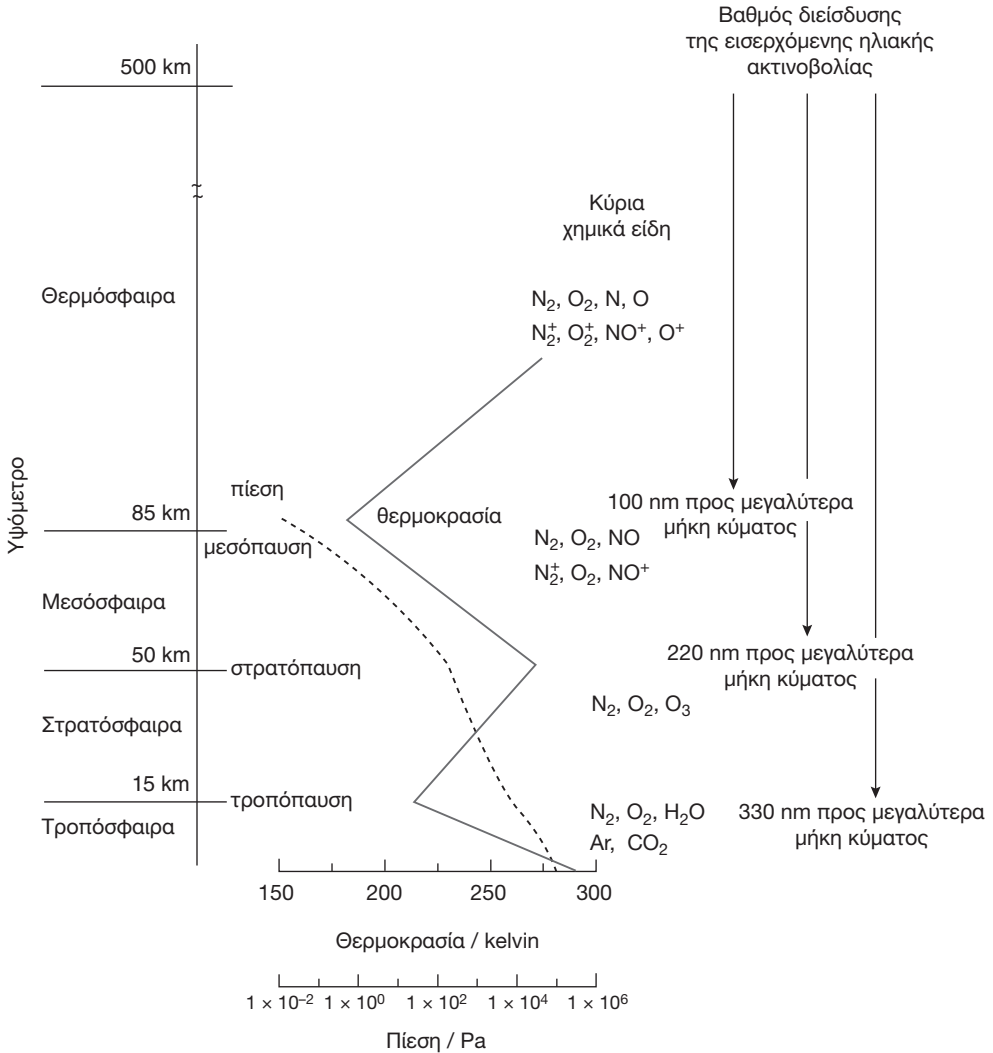
Η τροπόσφαιρα, μια περιοχή έντονης θερμοαγωγικής ανάμειξης, αποτελεί περίπου το 85% της μάζας ολόκληρης της ατμόσφαιρας. Το ανώτερο όριο της τροπόσφαιρας, η τροπόπαυση, σηματοδοτεί το υψόμετρο στο οποίο αναστρέφεται η κατεύθυνση της αλλαγής θερμοκρασίας. Πάνω από την τροπόπαυση, η επόμενη περιοχή ονομάζεται στρατόσφαιρα, όπου το αυξανόμενο υψόμετρο συνεπάγεται με αύξηση της θερμοκρασίας έως περίπου -2°C (271 K) στα 50 km στο τέλος της στρατόσφαιρας, την στρατόπαυση. Ένα τέτοιο προφίλ θερμοκρασίας ονομάζεται αναστροφή. Λόγω της αυξανόμενης θερμοκρασίας και της μειωμένης πυκνότητας στο αυξανόμενο υψόμετρο, υπάρχει μικρή

Περιοχές της Ατμόσφαιρας

- Τροπόσφαιρα ~ 0-15 km
- Στρατόσφαιρα ~ 15-50 km
- Μεσόσφαιρα ~ 50-85 km
- Θερμόσφαιρα ~ 85-500 km

με την αύξηση του υψόμετρου

- Μείωση της θερμοκρασίας
- Αύξηση της θερμοκρασίας
- Μείωση της θερμοκρασίας
- Αύξηση της θερμοκρασίας



Σχ. 2.1 Οι περιοχές της ατμόσφαιρας με τις διακυμάνσεις θερμοκρασίας και πίεσης, τα κύρια χημικά είδη, και τη διείσδυση της ηλιακής ακτινοβολίας. Συμπαγής γραμμή, θερμοκρασία, διακεκομμένη γραμμή, πίεση. $0^{\circ}\text{C} = 273\text{K}$.

θερμαγωγική ανάμειξη και συνεπώς η στρατόσφαιρα είναι μια σχετικά σταθερή περιοχή. Στη στρατόπαυση, παρατηρείται μια δεύτερη αναστροφή της θερμοκρασίας και στη μεσόσφαιρα, στην περιοχή που ακολουθεί μετά τη στρατόσφαιρα, η θερμοκρασία μειώνεται με την αύξηση του υψομέτρου έως τους -90°C (183 K) στα 85 χλμ., στη μεσόπαυση. Συνεχίζοντας πάνω από αυτό το ύψος, η θερμοκρασία αρχίζει και πάλι να αυξάνεται σε μια περιοχή που ονομάζεται θερμόσφαιρα, φτάνοντας περίπου τους 1200°C (1473 K) στα 500 km. Αυτά και άλλα χαρακτηριστικά της ατμόσφαιρας φαίνονται στο Σχ. 2.1.

Σε ατμόσφαιρες χαμηλής πυκνότητας, είναι σημαντικό να γνωρίζουμε ότι αναφερόμαστε σε θερμοδυναμικές θερμοκρασίες, οι οποίες είναι μέτρο της κινητικής ενέργειας των μορίων στην ατμόσφαιρα. Σε μεγάλα υψόμετρα, εάν χρησιμοποιούσαμε ένα συμβατικό θερμόμετρο υδραργύρου για τη μέτρηση της θερμοκρασίας, η ένδειξη θα ήταν πολύ χαμηλότερη από 1200° C (1473 K), καθώς ο αριθμός (πολύ ενεργητικών) συγκρούσεων των μορίων των αερίων με το θερμόμετρο θα ήταν πολύ μικρός καθώς οι συνθήκες εκεί προσομοιάζουν σχεδόν συνθήκες κενού.

Ατμοσφαιρική πίεση

Η ατμοσφαιρική πίεση, P° , υπολογίζεται όταν διαιρούμε τη δύναμη της βαρύτητας που δρα στην ατμόσφαιρα με τη συνολική επιφάνεια της γης, όπως φαίνεται στην Εξίσωση 2.2,

$$P^\circ = \frac{M_{\text{atm}}g}{4\pi r^2} \quad (2.2)$$

όπου P° είναι η πίεση στην επιφάνεια της Γης (στο επίπεδο της θάλασσας) = 101.325 Pa, M_{atm} είναι η μάζα (σε kg) της ατμόσφαιρας, g είναι η επιτάχυνση της βαρύτητας = 9,81 m s⁻² (η επιτάχυνση της βαρύτητας θεωρείται σχεδόν σταθερή καθώς το μεγαλύτερο ποσοστό της ατμόσφαιρας είναι κοντά στην επιφάνεια της Γης), και r είναι η ακτίνα της Γης = 6,37 × 10⁶ m.

Η Εξίσωση 2.2 μπορεί στη συνέχεια να αναδιαταχθεί για τον υπολογισμό της συνολικής μάζας της ατμόσφαιρας:

$$Pa = kg \, m^{-1}s^{-2}$$

$$M_{\text{atm}} = 101.325 \, Pa \times 4 \times 3,14 \times (6,37 \times 10^6 \, m)^2 / 9,81 \, m \, s^{-2}$$

$$M_{\text{atm}} = 5,27 \times 10^{18} \, kg$$

Λύνοντας την εξίσωση, προκύπτει ότι η μάζα της ατμόσφαιρας είναι 5,27 × 10¹⁸ kg.

Σκεφτείτε αυτό

Ποια είναι η συνολική μάζα αέρα στο δωμάτιο όπου βρίσκεστε τώρα;

Όπως η θερμοκρασία, έτσι και η πίεση αλλάζει ανάλογα με το υψόμετρο, αλλά υφίσταται σχεδόν σταθερή μείωση που περιγράφεται από την εξίσωση

$$0,0290 \, kg \, mol^{-1}$$

(ή 29,0 g mol⁻¹ αν το ύψος είναι σε km)

Όλες οι μονάδες μέτρησης στον εκθέτη απλοποιούνται

$$P_b = P^\circ e^{-\bar{M} a g h / RT}$$

$$\begin{aligned} & \text{ύψος σε m} \\ & \text{(ή km αν } \bar{M} \text{ είναι σε g mol}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

(2.3)

όπου, σε αυτή την εξίσωση, P_h = η πίεση σε δεδομένο υψόμετρο / Pa, P° = η πίεση στο επίπεδο της θάλασσας = 101.325 Pa, h = υψόμετρο / m, g = επιτάχυνση της βαρύτητας = $9,81 \text{ m s}^{-2}$, \bar{M}_a = μέση γραμμομοριακή μάζα των ατμοσφαιρικών μορίων = $0,0290 \text{ kg mol}^{-1}$, R = σταθερά αερίου = $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, και T = θερμοκρασία / K. Πρέπει να σημειωθεί ότι θα προέκυπτε το ίδιο αριθμητικό αποτέλεσμα εάν, το υψόμετρο εκφραζόταν σε km και η γραμμομοριακή μάζα σε g mol^{-1} .

Ο υπολογισμός της πίεσης συνεπάγεται ότι σε έναν καθορισμένο όγκο είμαστε σε θέση να υπολογίσουμε τα συνολικά γραμμομόρια (ή μεμονωμένα γραμμομόρια συγκεκριμένων ειδών) σε οποιοδήποτε υψόμετρο χρησιμοποιώντας το νόμο των ιδανικών αερίων ($PV = nRT$).

Σκεφτείτε αυτό

Ποια είναι η ατμοσφαιρική πίεση στην τροπόπαυση (~15 km) και πόσα γραμμάρια οξυγόνου βρίσκονται σε 1 m^3 , σε σύγκριση με αυτά στην επιφάνεια της Γης;

$$P_h = 101.325 \text{ Pa} \times e^{-29,0 \times 9,81 \times 15 / 8,314 \times 213} = 9103 \text{ Pa}$$

$$n = PV / RT$$

$$n = 9103 \text{ Pa} \times 1 \text{ m}^3 / 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 213 \text{ K} = 5,14 \text{ mol (συνολικά)}$$

$$\text{γραμμομόρια O}_2 = 0,2095 \times 5,14 \text{ mol} = 1,077 \text{ mol O}_2$$

$$\text{μάζα O}_2 = 1,077 \text{ mol} \times 32,00 \text{ g mol}^{-1} = 34,5 \text{ g O}_2 \text{ (σε } 1 \text{ m}^3 \text{ στα } 15 \text{ km)}$$

Η ατμοσφαιρική πίεση στην τροπόπαυση είναι περίπου το ένα ενδέκατο της πίεσης στην επιφάνεια της Γης και περιλαμβάνει μόλις $34,5 \text{ g / m}^3$ οξυγόνου σε σύγκριση με τα 279 g / m^3 (στους 20°C) οξυγόνου που υπάρχουν στην επιφάνεια της Γης.

Επειδή η θερμοκρασία εμφανίζεται στον παρονομαστή του εκθέτη, παρουσιάζονται μικρές αλλαγές στην κλίση της καμπύλης της πίεσης έναντι του υψομέτρου στις διάφορες περιοχές της ατμόσφαιρας όπως φαίνεται και γραφικά στο Σχ. 2.1.

Κύριο σημείο 2.1 Με βάση την κατεύθυνση της αλλαγής θερμοκρασίας με το αυξανόμενο υψόμετρο, η ατμόσφαιρα χωρίζεται εννοιολογικά σε τέσσερις περιοχές – την τροπόσφαιρα, τη στρατόσφαιρα, τη μεσόσφαιρα και τη θερμοσφαιρα. Οι σχετικές ποσότητες των κύριων αερίων παραμένουν σταθερές για τα πρώτα 80 km. Αλλά, όπως υποδεικνύεται από τη μείωση της πίεσης σε συνάρτηση με την αύξηση του υψομέτρου, η απόλυτη ποσότητα κάθε αερίου μειώνεται.

2.2 Η επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας στη χημική σύσταση της ατμόσφαιρας

Για να κατανοήσουμε τη χημική σύσταση των περιοχών της ατμόσφαιρας, είναι βολικό να ξεκινήσουμε με τη θερμοσφαιρα και να προχωρήσουμε με κατεύθυνση προς τη Γη. Σε μεγάλα υψόμετρα, υπάρχει σχεδόν κενό: σε υψόμετρο 100 km (στην κατώτερη θερμοσφαιρα), η πίεση είναι περίπου 0,025 Pa. Αυτό σημαίνει ότι η συγκέντρωση (μόρια ανά μονάδα όγκου) όλων των χημικών ειδών είναι περίπου το ένα τέταρτο του εκατομμυριοστού σε σύγκριση με αυτό στην επιφάνεια της Γης (101.325 Pa / 0,025 Pa). Καθώς αυτή η περιοχή βρίσκεται στο εξωτερικό άκρο της ατμόσφαιρας, τα άτομα και τα μόρια εκτίθενται στο πλήρες ηλιακό φάσμα, συμπεριλαμβανομένης της υπεριώδους (UV) ακτινοβολίας. Αυτή η ακτινοβολία υψηλής ενέργειας, για παράδειγμα, ακτινοβολία μήκους κύματος 100 nm, έχει σχετικές ενέργειες που υπολογίζονται ως εξής:

Παράδειγμα 2.2 Ενέργεια ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας 100 nm

Για ένα φωτόνιο,

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,6 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 3,0 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}}{100 \times 10^{-9} \text{ m}}$$

$$= 2,0 \times 10^{-18} \text{ J ανά φωτόνιο}$$

ταχύτητα του φωτός

συνεπώς, για 1 mol φωτονίων,

$$E = 2,0 \times 10^{-18} \times 6,0 \times 10^{23} = 1200 \text{ kJ mol}^{-1}$$

αρκετό για να σπάσει τον τριπλό δεσμό του N₂

(2.4)

1200 kJ mol⁻¹ ενέργειας σχετίζεται με ακτινοβολία μήκους κύματος 100 nm.

Σημείωση: το γινόμενο $h\nu$ χρησιμοποιείται για να περιγράψει την ενέργεια (E), σε ένα καθορισμένο μήκος κύματος (λ), που σχετίζεται με ένα μόνο φωτόνιο σε μια φωτοχημική αντίδραση, [σταθερά του Planck (h) πολλαπλασιασμένη με τη συχνότητα (ν)]. Όταν πολλαπλασιαστεί με τη σταθερά Avogadro, όπως φαίνεται στην παραπάνω εξίσωση και στη συνέχεια χρησιμοποιείται παρακάτω σε διάφορες αντιδράσεις, τότε το γινόμενο $h\nu$ αντιπροσωπεύει ένα γραμμομόριο φωτονίων.

Τέτοιες υψηλές ενέργειες είναι ικανές να προκαλέσουν διάσπαση του διαζώτου και του διοξυγόνου στα συστατικά τους άτομα, διεργασία που συμβαίνει σε μεγάλο βαθμό στη θερμοσφαιρα.



Όπως φαίνεται, η ενέργεια που απαιτείται για τη διάσπαση σε αυτές τις δύο περιπτώσεις αντιστοιχεί στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με $\lambda \leq 126 \text{ nm}$ και $\lambda \leq 240 \text{ nm}$, αντίστοιχα. Μερικά από τα διησταμένα άτομα παραμένουν στην ατομική τους μορφή ενώ άλλα αντιδρούν μεταξύ τους και νέα είδη όπως το NO παράγονται στη θερμοσφαιρα. Η σχετική αναλογία ατόμων προς μόρια αυξάνεται με το υψόμετρο και στα 120 km η συγκέντρωση ατόμων οξυγόνου ισούται περίπου με εκείνη των μορίων διοξυγόνου. Ένα σημαντικό ποσοστό του αζώτου, αν και μικρότερο από αυτό του οξυγόνου, συναντάται στη μορφή ατόμων. Επειδή μεγάλο μέρος του οξυγόνου και του αζώτου είναι στην ατομική τους μορφή, η μέση γραμμομοριακή μάζα, \bar{M}_a , γίνεται μικρότερη από την τιμή των $28,96 \text{ g mol}^{-1}$ που παρατηρείται στην κατώτερη ατμόσφαιρα.

Εκτός από τη διάσπαση των δεσμών, η ηλιακή ενέργεια είναι επίσης ικανή να ιονίζει τόσο μόρια όσο και άτομα (αντιδράσεις 2.7 και 2.8). Για αυτό το λόγο, η περιοχή πάνω από τη μεσόπαιση ονομάζεται εναλλακτικά και ιονόσφαιρα.



Ας σημειωθεί ότι για την περιγραφή της ενέργειας των αντιδράσεων της ατμοσφαιρικής αέριας φάσης αντί για την ελεύθερη ενέργεια χρησιμοποιείται η τυπική ενθαλπία. Αυτό είναι βολικό επειδή η θερμοκρασία και η πίεση επηρεάζουν λιγότερο την ενθαλπία σε σύγκριση με την ελεύθερη ενέργεια. Επίσης, εκτός από τους στατιστικούς υπολογισμούς του συνολικού συστήματος επιτρέπει και την περιγραφή της ενεργότητας της διάσπασης και του σχηματισμού των δεσμών.

Σε περιοχές της ατμόσφαιρας όπου η ενέργεια απορροφάται προκαλώντας ιονισμό, αντίστροφες εξώθερμες αντιδράσεις δέσμευσης ηλεκτρονίων λαμβάνουν επίσης χώρα σε κάποιο βαθμό, απελευθερώνοντας ενέργεια με τη μορφή κινητικής ενέργειας. Αυτός είναι ο λόγος για τις υψηλές θερμοδυναμικές θερμοκρασίες στη θερμοσφαιρα. Προχωρώντας πιο κοντά στην επιφάνεια της Γης, αλλά παραμένοντας σε αυτήν την περιοχή, παρατηρείται μικρότερη ροή λιγότερο υψηλής ενεργειακής ακτινοβολίας, η οποία πρέπει να απορροφηθεί και συνεπώς η θερμοκρασία και ο πληθυσμός των ατόμων και των ιόντων μειώνονται.

Στη μεσόσφαιρα, η ηλιακή ακτινοβολία αρχίζει να συναντά νέους τύπους χημικών ειδών. Το όζον (O_3), το οποίο έχει σχετικά υψηλή συγκέντρωση στη στρατόσφαιρα, υπάρχει σε κάποιο βαθμό πάνω από τη στρατόπαιση και είναι ικανό να απορροφά ηλιακή ακτινοβολία χαμηλότερης ενέργειας από αυτήν που απαιτείται για τη διάσπαση και τον ιονισμό πιο σταθερών ειδών. Αυτή η απορρόφηση ακτινοβολίας μεγαλύτερου μήκους κύματος οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας στα χαμηλότερα υψόμετρα της μεσόσφαιρας.

Η απορρόφηση της ακτινοβολίας από το όζον προκαλεί τη διάσπασή του παράγοντας ένα μόριο και ένα άτομο οξυγόνου, τα οποία βρίσκονται σε ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση, όπως υποδεικνύεται από τον αστερίσκο που φαίνεται παρακάτω, για απορρόφηση της ακτινοβολίας στο υπεριώδες (UV) φάσμα:

διεγερμένα είδη οξυγόνου
(υψηλότερη ενέργεια)



Η μείωση της θερμοκρασίας, καθώς διανύουμε προς τα κάτω τη στρατόσφαιρα, εξηγείται με τον ίδιο τρόπο όπως η μείωση που παρατηρείται στη θερμοσφαιρα. Η ακτινοβολία που βρίσκεται εντός του ενεργειακού εύρους της απορρόφησης του όζοντος έχει ήδη απομακρυνθεί στις περιοχές μεγαλύτερου υψομέτρου, παράγοντας υψηλές θερμοκρασίες και επομένως δεν μπορεί να διεισδύσει περαιτέρω.

Λίγη επιπλέον ακτινοβολία απορροφάται καθώς τα ηλιακά φωτόνια διασχίζουν την τροπόσφαιρα. Ωστόσο, όταν το υπόλοιπο φάσμα της ακτινοβολίας συναντά την επιφάνεια της Γης απορροφάται μερικώς από τη γη και το νερό και στη συνέχεια επανεκπέμπεται ως υπέρυθη ακτινοβολία (IR) χαμηλής ενέργειας. Μέρος της υπέρυθρης (IR) ακτινοβολίας απορροφάται από ορισμένα αέρια στην τροπόσφαιρα – τα δύο κύρια είναι οι υδρατμοί και το διοξείδιο του άνθρακα. Η απορρόφηση προκαλεί θέρμανση κοντά στην επιφάνεια της Γης, ένα αποτέλεσμα που μειώνεται με το αυξανόμενο υψόμετρο καθώς απομένει λιγότερη ακτινοβολία προς απορρόφηση και η συγκέντρωση των αερίων που την απορροφούν μειώνεται επίσης. Η θέρμανση της χαμηλότερης ατμόσφαιρας της Γης μέσω αυτού του μηχανισμού είναι το ευρέως γνωστό «φαινόμενο του θερμοκηπίου». Το φαινόμενο αυτό αποτελεί ένα βασικό παράγοντα για τη στήριξη της ζωής στη Γη όπως τη γνωρίζουμε, αλλά οι ανθρωπογενείς παρεμβάσεις θα μπορούσαν να μεταβάλουν σοβαρά την παρούσα ισορροπία. Το θέμα αυτό θα αναλυθεί περαιτέρω στο Κεφάλαιο 8.

Είναι σημαντικό να γνωρίζουμε ότι η χημική σύσταση της ατμόσφαιρας της Γης δεν αποτελεί ένα σύστημα ισορροπίας. Εάν ήταν έτσι, τότε όλο το οξυγόνο θα βρισκόταν σε συνδυασμό με άλλα στοιχεία, και καθόλου οξυγόνο δε θα παρέμενε ελεύθερο για να στηρίξει τη ζωή στον πλανήτη. Ουσιαστικά, ο Ήλιος παρέχει ενέργεια για πολλές διεργασίες, οι οποίες είναι ενεργειακά δυσμενείς, συμπεριλαμβανομένης της φωτοσύνθεσης που επιτρέπει στα φυτά να χρησιμοποιούν το διοξείδιο του άνθρακα και να παράγουν οξυγόνο.

Η συνεχής παροχή ενέργειας από τον Ήλιο είτε απορροφάται, αποθηκεύεται σε χημικές αντιδράσεις είτε αντανάκλαται από τη Γη πίσω στο διάστημα. Ο συνδυασμός αυτών των παραγόντων διατηρεί τις ενεργειακές σχέσεις στη Γη σε ευαίσθητη ισορροπία.

Η τροπόσφαιρα

Στο παρών βιβλίο το μεγαλύτερο μέρος των κεφαλαίων που αναφέρονται στην ατμοσφαιρική χημεία σχετίζεται με την τροπόσφαιρα, μια περιοχή έντονης κίνησης του αέρα, όπου τα αέρια φυσικής και ανθρωπογενούς προέλευσης αναμιγνύονται συνεχώς σε κατακόρυφες και πλευρικές διαστάσεις.

Όταν η ατμόσφαιρα θερμαίνεται κοντά στην επιφάνεια της Γης, ο ελαφρύτερος, θερμότερος αέρας ανεβαίνει σε περιοχές χαμηλότερης πίεσης. Καθώς η πίεση μειώνεται, η ανοδικά κινούμενη μάζα αέρα διογκώνεται, μια διαδικασία που απαιτεί από τα μόρια του αέρα να κάνουν έργο. Αυτό σημαίνει απώλεια κινητικής ενέργειας και χαμηλότερη θερμοκρασία (που είναι η μέση κινητική ενέργεια των μορίων σε αυτό το τμήμα του αέρα). Αυτή η διαδικασία κατά την οποία προκαλείται μείωση της θερμοκρασίας χωρίς με-

ταφορά θερμότητας έξω από τη μάζα του αέρα, ονομάζεται αδιαβατική ψύξη. Ο ρυθμός με τον οποίο μειώνεται η θερμοκρασία ονομάζεται αδιαβατικός ρυθμός, ο οποίος για τον ξηρό αέρα είναι περίπου 10°C για κάθε 1000 m αύξησης του υψομέτρου. Στην περίπτωση του υγρού αέρα, ο ρυθμός μειώνεται με τις διεργασίες συμπύκνωσης υδρατμών σε σύννεφα στην ψυχρότερη ατμόσφαιρα. Ο συνδυασμός αυτών των παραγόντων οδηγεί στη μείωση της θερμοκρασίας στους -60°C σε υψόμετρο 15 km στην τροπόπαυση.

Η ανοδική κίνηση του αέρα είναι επίσης άλλη μια αιτία μεταξύ πολλών άλλων που οδηγεί σε θερμοαγωγιγή ανάμειξη εντός της τροπόσφαιρας. Ένα μόριο που απελευθερώνεται στην επιφάνεια της Γης τυπικά απομακρύνεται προς το ανώτερο τμήμα της τροπόσφαιρας σε μία ή δύο ημέρες. Πραγματοποιείται επίσης πλευρική ανάμειξη, αλλά με βραδύτερο ρυθμό. Σε κάθε ημισφαίριο, καλή ανάμειξη στη χωρική κλίμακα απαιτεί περίπου ένα μήνα. Επομένως, κάθε αέριο υλικό που έχει μεγάλο χρόνο παραμονής αναμιγνύεται καλά, καθιστώντας έτσι τη συνολική σύσταση της τροπόσφαιρας ομοιογενή σε σχέση με αυτά τα είδη. Αυτό περιλαμβάνει όλα τα κύρια αέρια που αναφέρονται στον Πίνακα 2.1. Οι τοπικές διακυμάνσεις της συγκέντρωσης είναι χαρακτηριστικές των φυσικά ή χημικά δραστηκών ειδών – όπως είναι οι υδρατμοί και πολλά ιχνοστοιχεία. Λόγω της δραστηότητάς τους, τέτοια αέρια δεν είναι σταθερά για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα ώστε να αναμιχθούν καλά και να είναι ομοιογενή στη σύσταση.

Άλλα παραδείγματα για το πώς εξαρτώνται τα συστατικά του τροποσφαιρικού αέρα από την τοποθεσία, όπως πάνω από ανοιχτούς ωκεανούς, μεγάλες ηπειρωτικές περιοχές, αστικές περιοχές, τροπικές περιοχές και την Αρκτική Ζώνη παρατίθενται στον Πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.2 Σύγκριση των τροποσφαιρικών ατμοσφαιρών διαφόρων περιοχών.

Τοποθεσία	Ατμοσφαιρικά χαρακτηριστικά
Ωκεανοί	Αερόλυμα θαλάσσιου αλατιού (νάτριο, ασβέστιο, μαγνήσιο, χλώριο, θειικά, και άλλα στοιχεία σε μικρές συγκεντρώσεις)
Χερσαία εδάφη (ξηρά)	Αερομεταφερόμενη σκόνη (προερχόμενη από το έδαφος, γύρη φυτών, κλπ)
Αστικές περιοχές	Μπορεί να υπάρχουν υψηλά επίπεδα ρύπων (καπνός, σκόνη, πρωτεύοντα και δευτερεύοντα χημικά αιθαλομίχλης)
Άνυδροι τροπικοί	Χαμηλή υγρασία, υψηλή ηλιακή ακτινοβολία
Υγροί τροπικοί	Υψηλή υγρασία, πτητικές οργανικές ουσίες φυσικής προέλευσης, υψηλή ηλιακή ακτινοβολία
Αρκτική Ζώνη	Μεταβλητή περίοδος ηλιοφάνειας μέσα στον ετήσιο κύκλο, παρατηρείται Αρκτική ομίχλη (βλέπε Κεφάλαιο 6) που περιλαμβάνει αερόλυμα θεικών, αιθάλης και μετάλλων

Κύριο σημείο 2.2 Οι αλλαγές θερμοκρασίας και σύστασης στις περιοχές της ατμόσφαιρας σχετίζονται με αντιδράσεις που καθορίζονται από την ενέργεια της ηλιακής ακτινοβολίας σε διάφορα υψόμετρα. Στην τροπόσφαιρα, το προφίλ της θερμοκρασίας είναι τέτοιο που η ατμόσφαιρα είναι συνήθως καλά αναμιγμένη και η χημική σύστασή της είναι σχετικά σταθερή παντού, με εξαίρεση κάποια βραχύβια είδη.