

ÇEV 715 Hava Kirliliği Modellemesi ve Uygulamaları

Atmosfer Kimyası

Özgür ZEYDAN (PhD.)

<http://www.ozgurzeydan.com/>

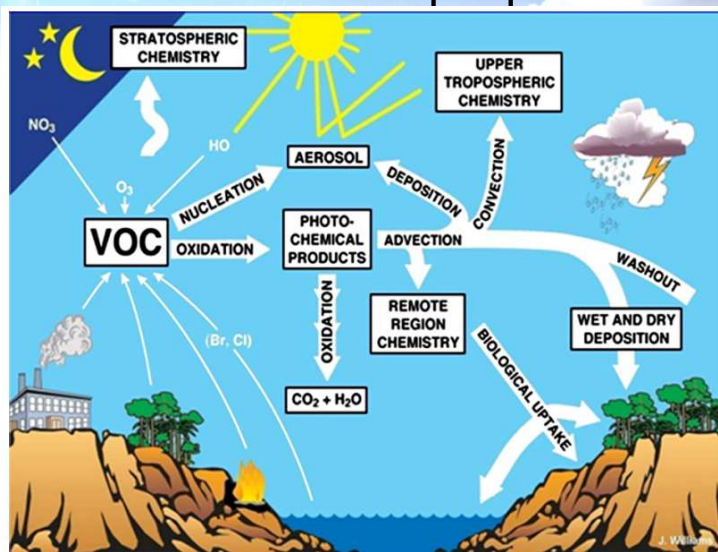
Atmosfer Kimyası Neden Önemli?

- Atmosfere salınan antropojenik ve doğal emisyonların atmosferin fiziksel ve kimyasal yapısını nasıl değiştirdiğini anlamak için.
- Bu değişimlerin canlılar ve ekosistem üzerindeki etkilerini belirlemek için.
- Hava kirliliği modellenmesinde reaktif kirleticilerin reaksiyonlarının modellere uygun şekilde girilebilmesi için.

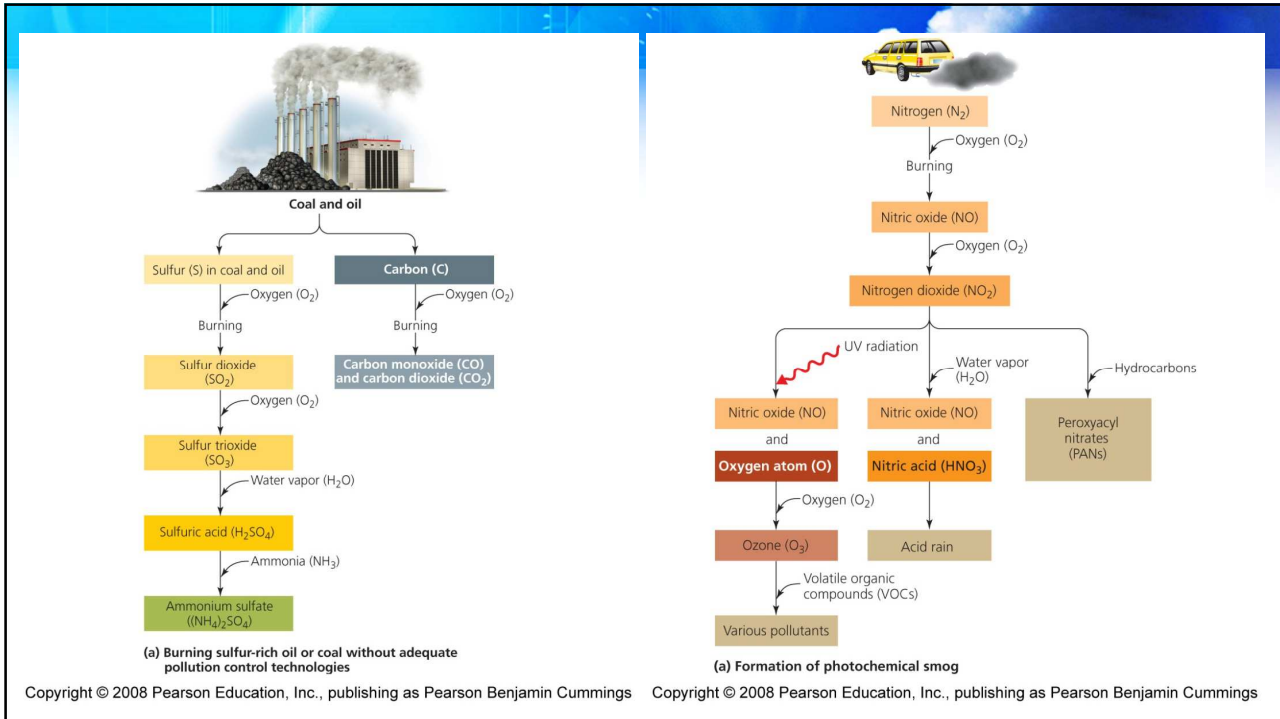
Atmosferik Reaksiyonların Sınıflandırılması

- Güneş ışığının etkisine göre:
 - Fotokimyasal reaksiyonlar
 - Termal reaksiyonlar
- Gerçekleştikleri fazlara göre:
 - Homojen reaksiyonlar
 - Heterojen reaksiyonlar

A schematic overview of tropospheric chemistry



P.S. Monks et al. (2009) Atmospheric composition change - global and regional air quality, *Atmospheric Environment*, 43, 5268-5350



Önemli Atmosferik Olaylar

- Asit yağmurları
- Ozon tabakasının incelmesi
- Yer seviyesi ozonu oluşumu

Yağmur suyu pH değeri

- $\text{CO}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$ $K_H = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}]}{[\text{CO}_{2(aq)}]} = 3 \times 10^{-2} \text{ M/atm}$
- $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ $K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 9 \times 10^{-7} \text{ M}$
- $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ $K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 7 \times 10^{-10} \text{ M}$
- $[\text{H}^+] = (K_{a1}K_H P_{\text{CO}_2})^{1/2}$
- $\text{pH} = -\log([\text{H}^+])$

Yağmur suyu pH değeri

- CO_2 'nin atmosferik koşullarda sudaki çözünürlüğü
- $[\text{CO}_{2(aq)}] = K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2}$ (Henry Kanunu)
- $K_{\text{CO}_2} = 3.4 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L.Atm}}$ (@ 298 K)
- Eğer atmosferik $\text{CO}_2=280\text{ppmv}$ →
- $P_{\text{CO}_2} = \frac{0.028}{100} \times 1\text{Atm} = 0.00028 \text{ Atm}$
- $[\text{H}^+] = (K_{a1}K_H P_{\text{CO}_2})^{1/2} = 2.75 \times 10^{-6}$
- $\text{pH} = -\log([\text{H}^+]) = 5.56$

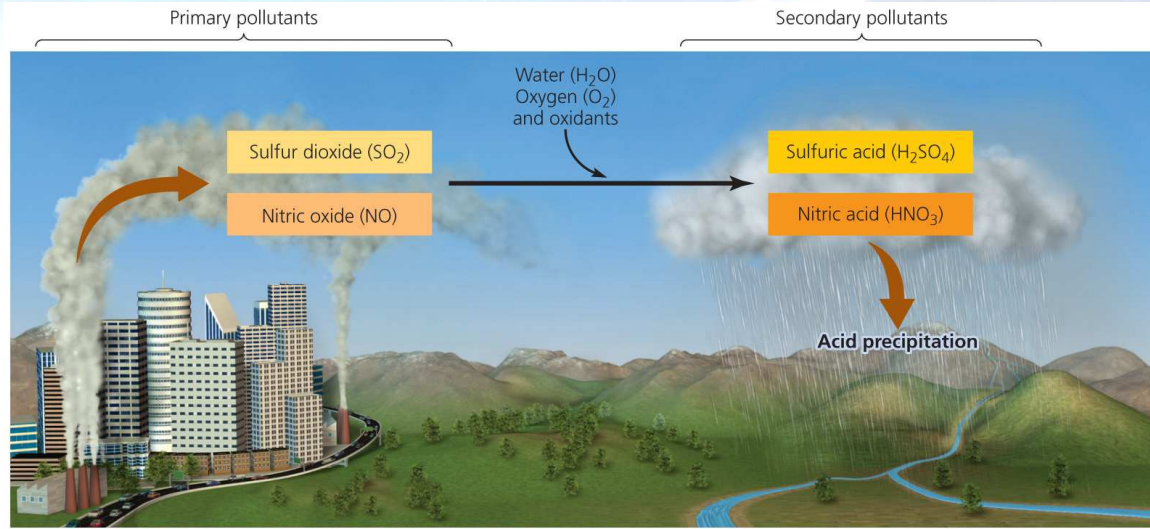
Yağmur suyu pH değeri

- Eğer atmosferik $CO_2 = 409.95$ ppmv (Ağustos 2019) (<https://www.co2.earth/>) →
- $P_{CO_2} = \frac{0.040995}{100} \times 1Atm = 0.00040995 Atm$
- $[H^+] = (K_{a1}K_H P_{CO_2})^{1/2} = 3.54 \times 10^{-6}$
- $pH = -\log([H^+]) = 5.45$
- Atmosferdeki CO_2 konsantrasyonundaki artış ile yağmursuyunun doğal pH değeri düşmektedir!

Asit Yağmuru

- Sülfürik asit ve Nitrik asit nedeniyle yağmur suyunun pH'ının 5.5'in altına düşmesi.
- $H_2SO_{4(g)} \rightarrow H_2SO_{4(aq)} \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^- \rightleftharpoons 2H^+ + SO_4^{2-}$
bisülfat sülfat
- $HNO_{3(g)} \rightleftharpoons HNO_{3(aq)} \rightleftharpoons H^+ + NO_3^-$
nitrat
- Nitrik asit yüksek uçuculuğu sayesinde gaz fazında yüksek konsantrasyonda bulunabilirken, sülfürik asit düşük buhar basıncı nedeniyle atmosferde aerosol formda yer alır.

Asit Yağmuru



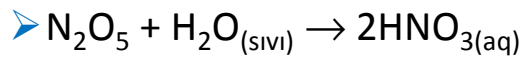
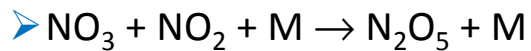
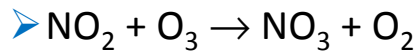
Copyright © 2008 Pearson Education, Inc., publishing as Pearson Benjamin Cummings

Nitrik Asit Oluşumu

Gaz Fazı:



Sıvı Faz:



M: üçüncü bir molekül

Sülfürik Asit Oluşumu

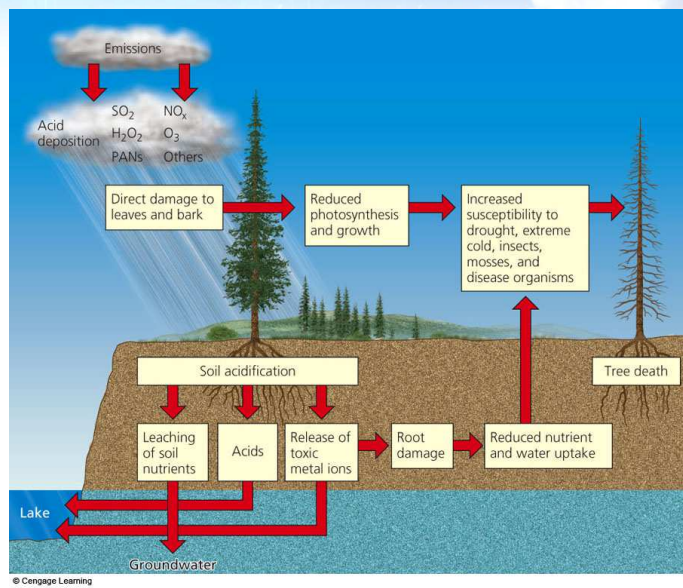
Gaz Fazı:

- $\text{SO}_2 + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HSO}_3 + \text{M}$
- $\text{HSO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{HO}_2$ (hızlı)
- $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{M}$ (hızlı)

Sıvı Faz:

- $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

Asit Yağmurlarının Etkileri



Stratosferik Ozon Oluşumu

Chapman Döngüsü

- $O_2 + hv \rightarrow O + O$ ($\lambda < 240 \text{ nm}$) (R1)
- $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M^*$ (R2)
- $O_3 + hv \rightarrow O_2 + O$ (R3)
- $O_3 + O \rightarrow 2O_2$ (R4)

M: üçüncü bir molekül

Ozon Oluşumu ve Yıkımı

(R1) ve (R2) ile ozon oluşur

- $O_2 + hv \rightarrow 2O$ (R1)
- $2x(O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M)$ (R2)

(R3) ve (R4) ile ozon yıkılır

- $O_3 + hv \rightarrow O_2 + O$ (R3)
- $O_3 + O \rightarrow 2O_2$ (R4)

- $3O_2 + hv \rightarrow 2O_3$ (Net)
- $2O_3 + hv \rightarrow 3O_2$ (Net)

Null Cycle (R3) + (R2)

- $O_3 + hv \rightarrow O_2 + O$ (R3)
- $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M^*$ (R2)
- NULL (Net)

- Yüksek enerjili UV radyasyonu kinetik enerjiye ve ısıya dönüşür.
Bu nedenle stratosfer boyunca sıcaklık artar.

Katalitik Ozon Yıkım Döngüleri

- **Hidrojen Oksit radikali (HOx)** (HOx = OH + HO₂)
- $HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2$ (R5)
- $OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$ (R6)
- $2O_3 \rightarrow 3O_2$ (Net)

- $OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$ (R6)
- $HO_2 + O \rightarrow OH + O_2$ (R7)
- $O + O_3 \rightarrow 2O_2$ (Net)

Katalitik Ozon Yıkım Döngüleri

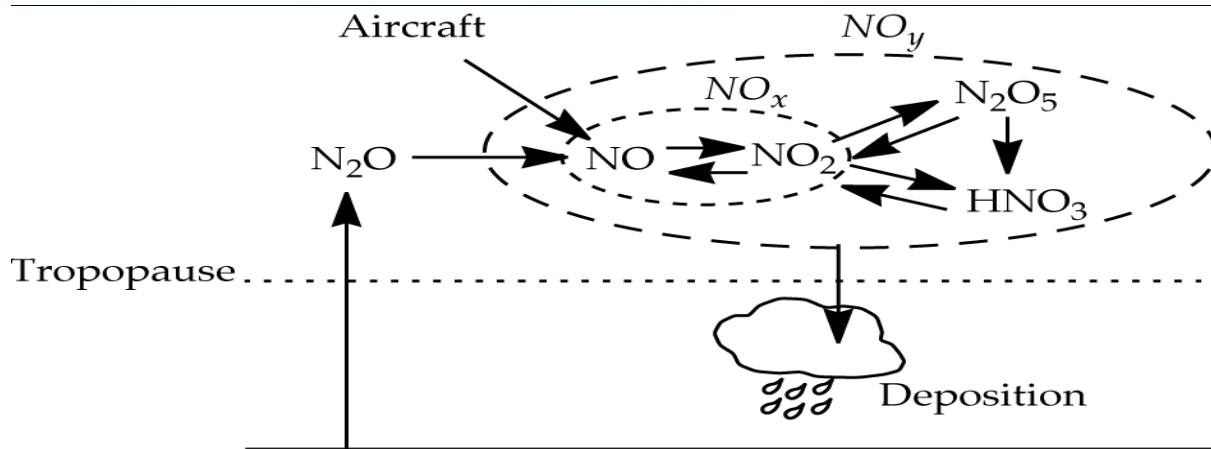
➤ **Azot Oksit Radikali (NO_x)** (NO_x = NO + NO₂)

➤ NO + O₃ → NO₂ + O₂ (R8)

➤ O + NO₂ → NO + O₂ (R9)

➤ O + O₃ → 2O₂ (Net)

ATMOSPHERIC CYCLING OF NO_x AND NO_y

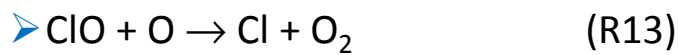
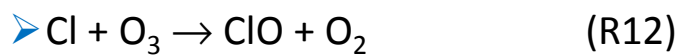
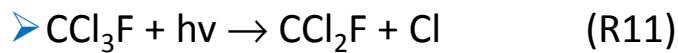


by Daniel J. Jacob

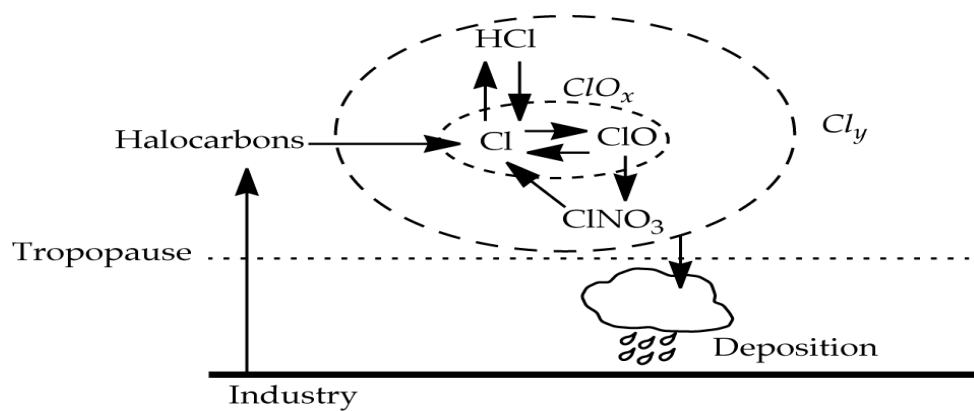
<http://acmg.seas.harvard.edu/people/faculty/djj/book/powerpoints/index.html>

Katalitik Ozon Yıkım Döngüleri

➤ Klorine radikali (ClO_x)



ATMOSPHERIC CYCLING OF ClO_x AND Cl_y



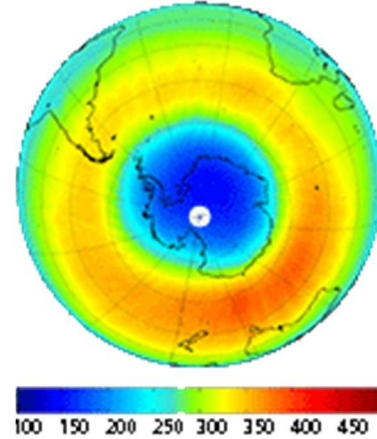
by Daniel J. Jacob

<http://acmg.seas.harvard.edu/people/faculty/djj/book/powerpoints/index.html>

Kutup Bölgelerinde Ozon İncelmesi

- $\text{ClO} + \text{ClO} + \text{M} \rightarrow \text{ClOCl} + \text{M}$ (R14)
- $\text{ClOCl} + h\nu \rightarrow \text{ClOO} + \text{Cl}$ (R15)
- $\text{ClOO} + \text{M} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2 + \text{M}$ (R16)
- $2 \times (\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2)$ (R17)
- $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ (Net)

Total Ozone Columns (DU)
1996



<http://www.theozonhole.com/ozonholehistory.htm>

Troposferik Ozon

- Troposferdeki O_3 konsantrasyonu: 20-100 ppb
- Ozon öncüleri: azot oksitler ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) ve uçucu organik bileşiklerin (VOC) reaksiyonları sonucunda **ikincil kirletici** O_3 oluşmaktadır.
- $\text{NO} + \text{HC} + \text{O}_2 + \text{güneş ışığı} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_3$
- Veya, $\text{NO}_x + \text{VOC} + \text{güneş ışığı} \rightarrow \text{Fotokimyasal sis}$
(O_3)
- Troposferik ozonun canlılara ve çevreye olumsuz etkileri mevcut
- "Kötü ozon"

Troposferik Ozonun Etkileri

- İnsan sağlığına: gözleri, boğaz bölgesini ve solunum sistemini etkiler.
- Hayvanlara: insanlardakine benzer etkiler görülür.
- Bitkilere: tarım ürünlerini ve ormanlık alanlardaki ağaçları etkiler.
- Fotokimyasal sis: görüş seviyesinde azalmalar.
- Sera etkisinin kuvvetlenmesi: O₃ kuvvetli bir sera gazıdır.

Troposferik Ozon Oluşumu ve Ozonun Öncü Gazları

- Ozon gazının troposferde oluşması:
- $\text{NO}_2 + h\nu (\lambda < 400 \text{ nm}) \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ (R1)
- $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$ (R2)

(M: üçüncü bir molekül, genelde N₂ veya O₂)

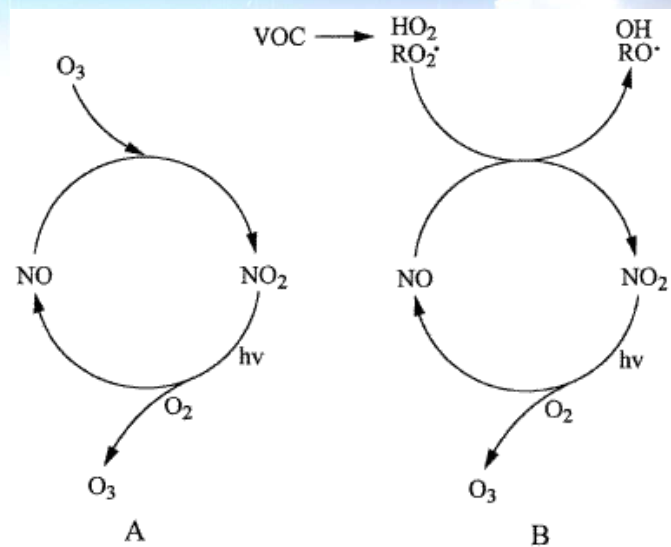
- $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ (R3)

- Döngüsel olarak gerçekleşir.
- Eğer ortamda başka hiçbir madde yoksa üretilen net ozon miktarı sıfırdır.

Troposferik Ozon Oluşumu ve Ozonun Öncü Gazları

- Ozonun üretilmesi için, NO'nun NO₂'e oksidasyonunu gerçekleştiren diğer bir serbest radikal veya uçucu organik bileşik ortamda bulunmalıdır.
- $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$ (R4)
- $\text{RO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{RO}$ (R5)
- (R: Alkil grubu)
- Hidroperoksi radikalinin (HO₂) veya organik peroksi radikalinin (RO₂) azot monoksitle reaksiyonları ile ozon üretimi için gerekli olan azot dioksitin (NO₂) miktarının artması gerçekleşir.

Azot Oksitler ve Ozon Döngüsü

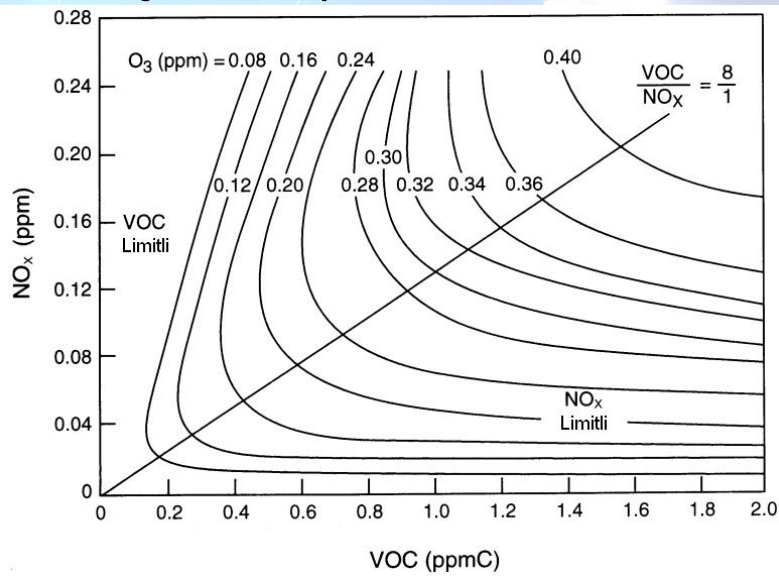


Atkinson R (2000) Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x, Atmospheric Environment, 34, 2063-2101

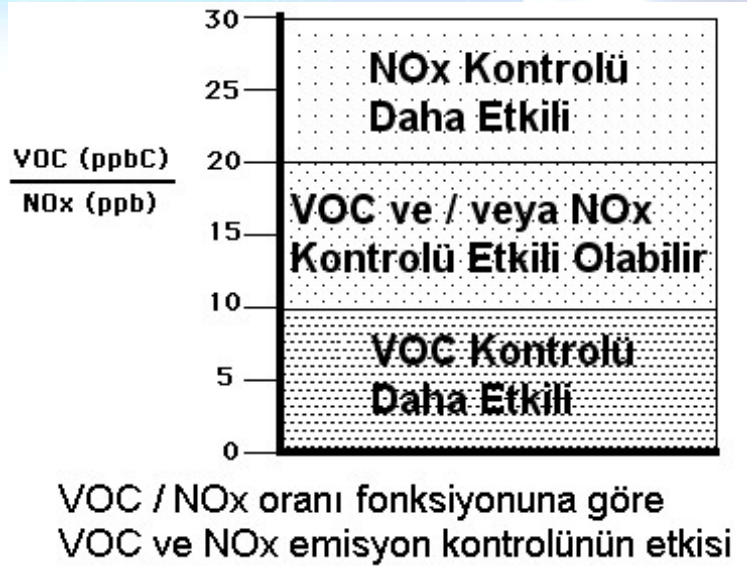
Karbon Monoksit (CO)'in Rolü

- Ortamda **yüksek oranda azot oksitlerin (NO_x)** bulunması durumunda ozon üretilir:
- $\text{CO} + 2\text{O}_2 + \text{h}\nu \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_3$ (R6)
(net yapım reaksiyonu)
- Ortamda **düşük oranda azot oksitlerin** bulunması durumunda da ozon yıkımı gerçekleşir:
- $\text{CO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_2$ (R7)
(net yıkım reaksiyonu)

Pik Ozon Oluşum İzopleti



Troposferik Ozonun Kontrolü



Daha Fazla Bilgi İçin...

Atmospheric Environment 34 (2000) 2063–2101

[www.elsevier](http://www.elsevier.com)

Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x

Roger Atkinson*

Atmospheric Environment 35 (2001) 1155–1170

Millennial review

The atmospheric chemistry of sulphur and nitrogen in power station plumes

C.N. Hewitt*