

Η ατμόσφαιρα ως Αποδέκτης Αποβλήτων Σαχινίδης Συμεών

Ακτινοβολία μελανός σώματος

Ως μέλαν σώμα στη φυσική χαρακτηρίζεται εκείνο το σώμα που είναι τέλειος εκπομπός, αλλά και που απορροφά πλήρως την προσπίπτουσα ακτινοβολία σε όλα τα μήκη κύματος της. Αν και ένα τέτοιο σώμα δεν υπάρχει στη φύση, οι ιδιότητες του, όπως αυτές προκύπτουν από τη θεωρία, είναι χρήσιμες στη μελέτη πραγματικών σωμάτων. Η ροή της ακτινοβολίας ενός μέλανος σώματος, F , δίνεται από το νόμο των *Stefan-Boltzmann* και όπως προκύπτει εξαρτάται από τη θερμοκρασία, T (°K), του σώματος.

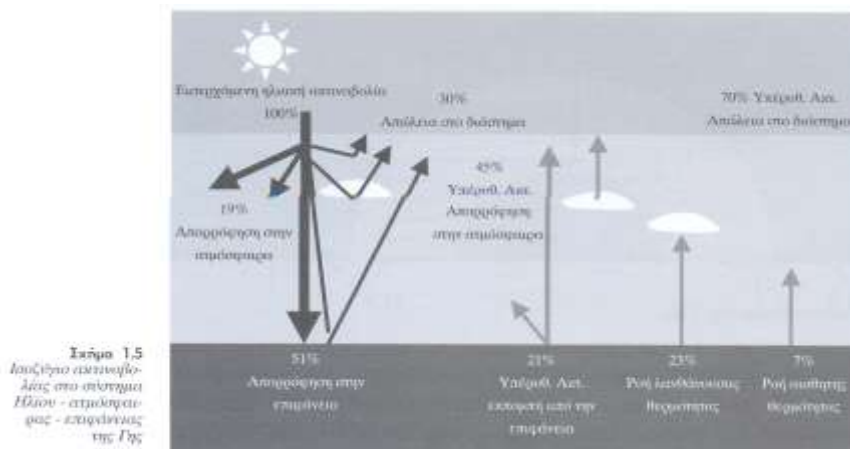
$$F = \sigma \cdot T^4 \quad (1)$$

Όπου σ είναι η σταθερά Stefan – Boltzmann ($8,17 \cdot 10^{-11} \text{ cal.cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{K}^{-4}$) και F σε $\text{cal.cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$

Η ακτινοβολία ενός μέλανος σώματος είναι συνεχής στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα.

Ο Ήλιος θεωρείται μέλαν σώμα. Το χιόνι στο υπέρυθρο συμπεριφέρεται επίσης σαν μέλαν σώμα. Το ίδιο ισχύει και για το νερό σε ορισμένα μήκη κύματος. Σε αντίθεση με τα στερεά και τα υγρά, πολλά αέρια απορροφούν και εκπέμπουν ακτινοβολία σε διακριτά μήκη κύματος.

Οι διάφορες περιοχές της Γης, ανάλογα με το είδος της επιφάνειας, συμπεριφέρονται διαφορετικά στη θέρμανση τους από τον Ήλιο. Για παράδειγμα, το αμμώδες έδαφος φτάνει σε μεγάλη θερμοκρασία κατά τη διάρκεια μιας ηλιόλουστης μέρας, αλλά εξαιτίας της μικρής θερμοχωρητικότητας και αγωγιμότητας του, η θερμότητα δεν μπορεί να διεισδύσει πάνω από 20 - 30 εκατοστά και γενικά αποθηκεύεται πολύ μικρή ποσότητα ενέργειας. Αντίθετα, η ηλιακή ακτινοβολία διεισδύει στο νερό σε βάθος αρκετών μέτρων, με αποτέλεσμα να θερμαίνεται ένα αρκετά παχύ στρώμα. Η θερμότητα αυτή στη συνέχεια μπορεί να μεταφερθεί και σε βαθύτερα στρώματα. Η θερμοχωρητικότητα του νερού είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτήν της άμμου με αποτέλεσμα σημαντικά ποσά θερμότητας να αποθηκεύονται στις υδάτινες μάζες.



Η μεταφορά αυτή αντισταθμίζει το ισοζύγιο θερμότητας, έτσι ώστε τελικά η μέση

θερμοκρασία να παραμένει σταθερή. Η θερμότητα μεταφέρεται τόσο με τις αέριες μάζες, όσο και με τα θαλάσσια ρεύματα (θερμά ρεύματα κινούνται προς τους πόλους, ενώ ψυχρά προς τον ισημερινό). Επίσης θερμότητα μεταφέρεται και με την εξάτμιση υδρατμών στην τροπική ζώνη και τη συμπύκνωση τους στους πόλους (λανθάνουσα θερμότητα συμπύκνωσης). Τελικά, στο σύστημα Γη - ατμόσφαιρα, υπάρχει ισορροπία μεταξύ της ηλιακής ακτινοβολίας (που προκαλεί θέρμανση της Γης) και της ακτινοβολίας της Γης (που έχει ως αποτέλεσμα την ψύξη της).

Συνθήκες ευστάθειας και αστάθειας

Οι κατακόρυφες κινήσεις των αερίων μαζών επηρεάζουν τόσο τον καιρό όσο και τις διαδικασίες ανάμειξης που είναι ιδιαίτερα σημαντικές στη μελέτη της αέριας ρύπανσης. Ανερχόμενες ή κατερχόμενες αέριες μάζες δημιουργούνται εξαιτίας της μορφολογίας του εδάφους ή διαφόρων μετεωρολογικών συνθηκών (μέτωπα, βαρομετρικά συστήματα πίεσης). Αυτό που έχει ιδιαίτερη σημασία να γνωρίζουμε είναι κατά πόσο η ατμόσφαιρα ευνοεί αυτές τις κινήσεις. Όταν η ατμόσφαιρα εμποδίζει τις κατακόρυφες κινήσεις λέμε ότι έχουμε **ευστάθεια**, ενώ όταν οι κατακόρυφες κινήσεις ευνοούνται λέμε ότι έχουμε **αστάθεια**.

Στα ασυμπύκνιστα ρευστά, όπως είναι για παράδειγμα το νερό, η κατακόρυφη κατανομή της θερμοκρασίας του, περιγράφει και την κατάσταση ευστάθειας του ρευστού. Όταν το κατώτερο στρώμα είναι θερμότερο και κατά συνέπεια λιγότερο πυκνό από το ανώτερο στρώμα, το ρευστό είναι ασταθές και ρεύματα επαγωγής θα έχουν ως αποτέλεσμα την ανάμειξη των δύο στρωμάτων. Όταν αντίθετα το κατώτερο στρώμα είναι πιο ψυχρό από αυτά που βρίσκονται από επάνω του, το ρευστό είναι σε κατάσταση ευστάθειας και οι κατακόρυφες κινήσεις είναι ελάχιστες. Ο αέρας βέβαια είναι ένα συμπιεστό ρευστό, με αποτέλεσμα ο καθορισμός της ευστάθειας του να είναι πιο πολύπλοκος.

Αδιαβατικές μεταβολές

Κάθε αέρια μάζα ανταλλάσσει με το περιβάλλον ποσά ενέργειας μέσω του μηχανισμού της «απορρόφησης», της «εκπομπής», ή της «θερμικής αγωγιμότητας». Οι μεταβολές στις οποίες δεν έχουμε ανταλλαγή ποσοτήτων θερμότητας με το περιβάλλον ονομάζονται «αδιαβατικές». Κοντά στο έδαφος κάτι τέτοιο δε μπορεί να συμβεί και οι μεταβολές ονομάζονται «**διαβατικές**».

Σε κάποια απόσταση από το έδαφος, οι διαδικασίες είναι πολύ συχνά αδιαβατικές. Για παράδειγμα, όταν έχουμε ανοδικές κινήσεις αερίων μαζών, η μερική πίεση τους ελαττώνεται, με αποτέλεσμα αύξηση του όγκου τους και μείωση της θερμοκρασίας τους. Αν ο αέρας δεν είναι κορεσμένος σε υδρατμούς, η διαδικα-

σία αυτή ονομάζεται **ξηρή αδιαβατική**

Δυναμική θερμοκρασία

Η δυναμική ισορροπία μιας αέριας μάζας ορίζεται ως η θερμοκρασία που θα είχε αυτή η μάζα αν

είχε εκτονωθεί ή συμπιεστεί διαβατικά από την κατάσταση στην οποία βρίσκεται (P ,T) σε μια τυπική πίεση $P_0 = 1000hPa$

Η δυναμική θερμοκρασία δίνεται $\Theta = T.(1000 / P)^{0.288}$

Η δυναμική θερμοκρασία χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ατμοσφαιρικής ευστάθειας. Όταν η δυναμική θερμοκρασία ελαττώνεται με το ύψος η ατμόσφαιρα είναι ασταθής. Αντίθετα όταν η δυναμική θερμοκρασία αυξάνεται με το ύψος η ατμόσφαιρα χαρακτηρίζεται ως ευσταθής.

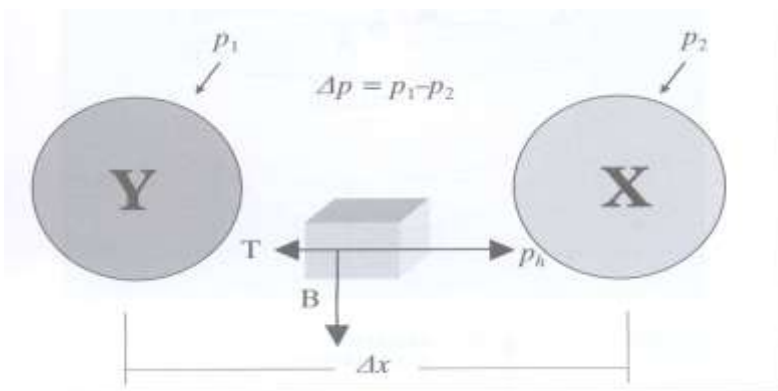
Μεταφορά αερίων μαζών Νόμοι κίνησης

Οι αέριες μάζες στην ατμόσφαιρα βρίσκονται σε συνεχή κίνηση. Η κλίμακα και το μέγεθος αυτών των κινήσεων ποικίλλει. Αν και οι κατακόρυφες κινήσεις έχουν ιδιαίτερη σημασία και για τη μετεωρολογία και την αέρια ρύπανση, όταν αναφερόμαστε στον άνεμο θεωρούμε μόνο τις οριζόντιες συνιστώσες της ταχύτητας.

Σε μεγάλη κλίμακα, ο άνεμος μπορεί να γίνει εύκολα κατανοητός αν εξετάσουμε την ισορροπία διαφόρων δυνάμεων στην ατμόσφαιρα. Ο φυσικός νόμος που βρίσκει εφαρμογή είναι ο δεύτερος νόμος του Νεύτωνα. Σύμφωνα με αυτόν, αν σε μια αέρια μάζα, m , ασκείται δύναμη, P , τελικά αυτή αποκτά επιτάχυνση, a .

Η δύναμη της βαροβαθμίδας

Τρεις είναι οι σημαντικές δυνάμεις για την οριζόντια κίνηση των αερίων μαζών (Σχήμα 1.10). Η δύναμη της βαροβαθμίδας, η δύναμη της βαρύτητας και η δύναμη της τριβής. Θεωρούμε μια μονάδα όγκου, $P=\rho.g$ Η δύναμη της βαρύτητας στη μονάδα όγκου έχει διεύθυνση προς το κέντρο της Γης. Εξαιτίας των οριζόντιων βαθμίδων θερμοκρασίας, υπάρχουν οριζόντιες βαθμίδες πυκνότητας και συνεπώς οριζόντιες βαθμίδες πίεσης. Η οριζόντια δύναμη βαροβαθμίδας δίνεται από τη σχέση $P_H = \Delta P / \rho \Delta x$ όπου ΔP είναι η οριζόντια διαφορά πίεσης κατά μήκος της απόστασης Δx . Η διεύθυνση αυτής της δύναμης είναι κάθετη στις γραμμές ίσης πίεσης (ισοβαρείς) και κατευθύνεται από την υψηλότερη προς τη χαμηλότερη πίεση.



Σχήμα 1.10
Η οριζόντια δύναμη βαροβαθμίδας, P_H , που ασκείται σε ένα στοιχειώδη όγκο αέρα, λόγω της οριζόντιας βαθμίδας πίεσης μεταξύ ενός συστήματος υψηλών πιέσεων (Y) και ενός συστήματος χαμηλών πιέσεων (X). Στον ίδιο όγκο αέρα εξασκείται η δύναμη της βαρύτητας (B) και η δύναμη της τριβής (T)

Η δύναμη Coriolis

Αν η Γη δεν περιστρεφόταν τότε ο άνεμος θα φυσούσε από τις υψηλές προς τις χαμηλές πιέσεις. Κοντά στο έδαφος θα επιβραδυνόταν εξαιτίας της τριβής ανάμεσα στην ατμόσφαιρα και την επιφάνεια της Γης, αλλά θα διατηρούσε την ίδια διεύθυνση σε συνάρτηση με το ύψος. Ωστόσο, επειδή η Γη περιστρέφεται, υπάρχει μια δύναμη η οποία δρα στις οριζόντιες ατμοσφαιρικές κινήσεις όταν αυτές εξετάζονται από ένα σημείο αναφοράς που βρίσκεται στην επιφάνεια της Γης.

Κατακόρυφη κίνηση - Απόκλιση

Μέχρι σ αυτό το σημείο μελετώντας τις κινήσεις μέσα στην ατμόσφαιρα, δώσαμε έμφαση μόνο στις οριζόντιες κινήσεις. Παρά το γεγονός του ότι οι κατακόρυφες κινήσεις είναι πολύ μικρότερες σε μέγεθος σε σχέση με τις οριζόντιες κινήσεις, η ύπαρξη τους είναι σημαντική τόσο στη διαμόρφωση του καιρού όσο και τη μεταφορά και διάχυση των ρύπων.

Οι κατακόρυφες κινήσεις συνδέονται με τις οριζόντιες. Όταν υπάρχει απόκλιση στην οριζόντια κίνηση των αερίων μαζών τότε εμφανίζεται κατακόρυφη κίνηση αερίων μαζών με φορά προς τα κάτω. Ομοίως, η οριζόντια σύγκλιση των αερίων μαζών προκαλεί κατακόρυφες κινήσεις με φορά προς τα πάνω. Στη δεύτερη περίπτωση, των κατακόρυφων κινήσεων αερίων μαζών με φορά προς τα πάνω, παρατηρείται αφενός συμπύκνωση των υγρών αερίων μαζών σε νέφη και πιθανά δημιουργία βροχής, αφετέρου δε μεταφορά των αερίων ρυπών από την επιφάνεια του εδάφους σε μεγαλύτερα ύψη.

Κριτήρια εγκλωβισμού και διασποράς αερίων ρύπων

Όταν η ταχύτητα του αέρα που περνά πάνω από μία συνεχή πηγή εκπομπής ρύπων είναι μικρή, τότε οι συγκεντρώσεις των ρύπων στις αέριες μάζες που κινούνται κατά τη διεύθυνση του ανέμου είναι πολύ υψηλότερες από ότι θα ήταν εάν η ταχύτητα του αέρα ήταν μεγαλύτερη. Εάν σε ήδη ρυπασμένο αέρα προστίθενται επιπλέον ρύποι, τότε η συγκέντρωσή τους θα αυξάνεται. Γενικά η συγκέντρωση των ρύπων σε μία περιοχή εξαρτάται από τον αερισμό της περιοχής και βεβαίως από το πλήθος και το μέγεθος των πηγών ρύπανσης.

Οι συνθήκες αερισμού μίας περιοχής εξαρτώνται κατά κύριο λόγο από τα βαρομετρικά συστήματα που επικρατούν. Έτσι λοιπόν, όταν επικρατεί ένα σύστημα χαμηλών πιέσεων, ο αέρας στρέφει γενικά και κινείται προς το κέντρο του συστήματος λόγω της αυξανόμενης τριβής κοντά στο έδαφος. Αυτή η σύγκλιση των αερίων μαζών έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ανοδικών ρευμάτων του αέρα κοντά στο κέντρο του συστήματος. Παρά το γεγονός ότι η ταχύτητα του ανέμου στο κέντρο του συστήματος είναι χαμηλή, σε μεγαλύτερες αποστάσεις έχουμε σχετικά υψηλές ταχύτητες και ως αποτέλεσμα ικανοποιητικές συνθήκες αερισμού. Τα συστήματα χαμηλών πιέσεων συνήθως έχουν μικρή γεωγραφική έκταση, κινούνται γρήγορα και παραμένουν στην ίδια περιοχή, με αναλλοίωτα τα χαρακτηριστικά

τους, για σχετικά μικρά χρονικά διαστήματα. Συνήθως επίσης συνοδεύονται με νεφώσεις που μπορεί να καταλήξουν σε βροχοπτώσεις. Λόγω των νεφώσεων η ευστάθεια της ατμόσφαιρας δεν παρουσιάζει σημαντικές μεταβολές από μέρα σε μέρα. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με τις ανοδικές κινήσεις του αέρα στο κέντρο του συστήματος και τις σχετικά υψηλές ταχύτητες του ανέμου στην περιφέρεια οδηγεί σε συνθήκες καλού αερισμού όταν σε μία περιοχή επικρατεί σύστημα χαμηλών πιέσεων.

Η συμπεριφορά των αερίων μαζών είναι αντίθετη όταν σε μία περιοχή επικρατούν υψηλές πιέσεις. Τα συστήματα υψηλών πιέσεων, συνήθως κινούνται αργά και καλύπτουν μεγάλη γεωγραφική περιοχή. Η ροή του ανέμου έχει κατεύθυνση από το κέντρο του συστήματος προς την περιφέρεια και ως συνέπεια στο κέντρο του συστήματος εμφανίζονται καθοδικοί άνεμοι. Λόγω των καθοδικών κινήσεων του αέρα εμφανίζονται θερμοκρασιακές αναστροφές κατάπτωσης. Επίσης, επειδή τα υψηλά βαρομετρικά συστήματα συνοδεύονται συνήθως από ανέφελο ουρανό, είναι συχνή η εμφάνιση θερμοκρασιακών αναστροφών ακτινοβολίας κατά τις νυκτερινές και πρώτες πρωινές ώρες. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό και με τις χαμηλές ταχύτητες του ανέμου, όταν σε μία περιοχή επικρατούν υψηλές πιέσεις, οδηγεί σε συνθήκες που δεν ευνοούν τον αερισμό της περιοχής.

Τα φαινόμενα γίνονται πιο έντονα όταν η βαροβαθμίδα στο κέντρο ενός συστήματος υψηλών πιέσεων είναι ασθενής, και οι αέριες μάζες στον πυρήνα του συστήματος θερμές. Τότε επικρατεί σχεδόν άπνοια και ασθενής αερισμός της περιοχής, που οδηγεί σε εγκλωβισμό των ρύπων. Ακόμα και κατά τη διάρκεια της ημέρας που η ατμόσφαιρα είναι ασταθής και θα έπρεπε να ευνοείται η διασπορά των ρυπών, η δημιουργία θερμοκρασιακής αναστροφής από κατάπτωση έχει ως αποτέλεσμα χαμηλό ύψους ανάμειξης και κατά συνέπεια συσσώρευση των ρυπών.

Μηχανισμοί απομάκρυνσης αερίων ρύπων

Εκτός από τα πολύ μικρά σωματίδια (με ισοδύναμη αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη ή ίση με $0,2 \mu\text{m}$), τα οποία μπορεί να παραμείνουν στην ατμόσφαιρα για πολύ μεγάλες χρονικές περιόδους καθώς και μερικούς ρύπους σε αέρια κατάσταση που είναι χημικά αδρανείς (όπως το μονοξείδιο του άνθρακα), οι περισσότεροι ρύποι στην ατμόσφαιρα απομακρύνονται σχετικά σύντομα με διάφορους μηχανισμούς.

Οι κυριότεροι μηχανισμοί απομάκρυνσης των ρύπων από την ατμόσφαιρα είναι:

η βαρυτική καθίζηση (αφορά κυρίως τα σωματίδια), ο χημικός μετασχηματισμός, η υγρή και η ξηρή εναπόθεση.

Βαρυτική καθίζηση

Τα σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη από $20 \mu\text{m}$ θεωρούμε ότι διασπείρονται ως αέρια και γενικά η ταχύτητα με την οποία καθιζάνουν λόγω βαρύτητας ότι είναι αμελητέα. Αντίθετα η ταχύτητα καθίζησης μεγαλύτερων σωματιδίων είναι σημαντική και μάλιστα γίνεται τόσο πιο σημαντική όσο μεγαλώνει το μέγεθος τους.

Η διασπορά των σωματιδίων με διάμετρο $20-100 \mu\text{m}$ προσομοιάζει αρκετά με τη διασπορά

των αερίων, η τροχιά τους δηλαδή καθορίζεται κατά κύριο λόγο από τους στροβιλισμούς της ατμόσφαιρας. Επειδή όμως η ταχύτητα καθίζησης τους δεν είναι αμελητέα, η συνολική τροχιά τους είναι κεκαμμένη με κατεύθυνση προς το έδαφος.

Η κάμψη αυτή είναι τόσο μεγαλύτερη όσο αυξάνεται το μέγεθος τους. Τα σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από 100 μm παρουσιάζουν μεγάλη ταχύτητα καθίζησης, η τροχιά τους δεν επηρεάζεται από τις ατμοσφαιρικές αναταράξεις και στροβιλισμούς και χαρακτηρίζεται ως βαλλιστική.

Χημικός Μετασχηματισμός

Οι περισσότεροι αέριοι ρύποι αφού εισέλθουν στην ατμόσφαιρα αντιδρούν χημικά με άλλους ρύπους ή με συστατικά της ατμόσφαιρας και μετασχηματίζονται σε άλλες χημικές ενώσεις. Ορισμένοι επίσης ρύποι μετασχηματίζονται από το ηλιακό φως (φωτοδιασπώνται). Το φαινόμενο του χημικού μετασχηματισμού είναι γενικά πολύπλοκο και θα αναλυθεί με περισσότερες λεπτομέρειες σε επόμενο κεφάλαιο.

Σε απλή προσέγγιση μπορούμε να πούμε ότι ο ρυθμός απομάκρυνσης ενός ρύπου λόγω φωτοχημικού μετασχηματισμού περιγράφεται από μία εκθετική σχέση της μορφής:

$$C(t)/C = e^{-(0,693t)/L}$$

όπου $C(t)$ είναι η συγκέντρωση του ρύπου αφού έχει διανύσει κάποια απόσταση από το σημείο εκπομπής του σε χρόνο t , C η συγκέντρωση που θα είχε στο ίδιο σημείο χωρίς να υποστεί χημικό μετασχηματισμό και L , ο χρόνος μέσα στον οποίο η συγκέντρωση του ρύπου θα μειωθεί κατά 50% λόγω χημικού μετασχηματισμού.

Ξηρή εναπόθεση

Ως ξηρή εναπόθεση ορίζουμε το μηχανισμό απομάκρυνσης ενός ρύπου από την ατμόσφαιρα λόγω επαφής του με διάφορα είδη βλάστησης κοντά στο έδαφος ή λόγω χημικής του αντίδρασης με τα διάφορα συστατικά του εδάφους.

Υγρή εναπόθεση

Ρύποι σε σωματιδιακή ή αέρια μορφή μπορεί να απομακρυνθούν από την ατμόσφαιρα είτε λόγω διάλυσης τους στα υδροσταγονίδια των νεφών είτε λόγω από-πλυσής τους από τη βροχή. Αυτός ο μηχανισμός απομάκρυνσης ονομάζεται υγρή εναπόθεση.

Η μεταβολή της συγκέντρωσης ενός ρύπου λόγω υγρής εναπόθεσης μπορεί να περιγραφεί και ως εκθετική σχέση της μορφής:

$$C(t) = C(0).e^{-\Lambda t}$$

όπου $C(0)$ είναι η συγκέντρωση του ρύπου σε $\mu.g.m^{-3}$ πριν αρχίσει ο μηχανισμός της υγρής εναπόθεσης, όπου $C(t)$ είναι η συγκέντρωση του ρύπου σε $\mu.g.m^{-3}$ μετά από t δευτερόλεπτα και Λ είναι ο συντελεστής υγρής εναπόθεσης ή συντελεστής απόπλυσης (S^{-1}), ο οποίος εξαρτάται από το μέγεθος των ρύπων και το ρυθμό βροχόπτωσης.

Διασπορά κατά Euler

Τα μοντέλα διασποράς κατά Euler απαιτούν συνήθως υψηλό υπολογιστικό κόστος, ωστόσο προτιμώνται συχνά, σε σχέση με τα Λαγκρανζιανά, επειδή μπορούν να υπολογίσουν τρισδιάστατα πεδία συγκεντρώσεων και να περιγράψουν τη διασπορά και το χημικό μετασχηματισμό των αερίων ρύπων.

Η προσέγγιση Euler βασίζεται στη διατήρηση της μάζας ενός ρύπου συγκέντρωσης

$$C(x,y,z,t)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -V \cdot \nabla C + D \nabla^2 C + S \quad (32)$$

Όπου c η συγκέντρωση του ρύπου, N ο άνεμος, S η ένταση της εκπομπής του ρύπου και D η μοριακή διάχυση. Η ταχύτητα N μπορεί να παρασταθεί ως το άθροισμα της μέσης τιμής και της διακύμανσης, δηλαδή $V = \bar{u} + u'$ (33)

Όπου \bar{u} αντιπροσωπεύει το μέρος της ροής το οποίο επιλύεται χρησιμοποιώντας μετρήσεις ή αποτελέσματα μετεωρολογικών μοντέλων και το u' αντιπροσωπεύει το υπόλοιπο μη επιλυόμενο μέρος της ροής. Κατά το ίδιο τρόπο θεωρούμε ότι

$$C = \langle C \rangle + C' \quad (34)$$

Όπου τα σύμβολα $\langle \rangle$ υποδεικνύουν τον μέσο όρο της μεταβλητής. Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (33) και (34) στην (32) προκύπτει:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -V \cdot \nabla C + D \nabla^2 C + S \quad (35)$$

Στην παραπάνω εξίσωση, σύμφωνα με την εργοδική υπόθεση, θεωρείται ότι

$$\langle u' \rangle = \bar{u} \quad \text{και} \quad \langle u' \rangle = 0$$

Η συγκέντρωση των ρυπών στο στρώμα ανάμειξης είναι σε κάποιες περιπτώσεις εντελώς ομοιογενής στην κατακόρυφη διεύθυνση και η μεταφορά των ρυπών ελέγχεται κυρίως από τη συναγωγή. Αυτή η κατάσταση αναμένεται όταν η δραστηριότητα λόγω συναγωγής είναι μέτρια κάτω από ένα χαμηλό στρώμα αναστροφής. Στην περίπτωση αυτή το στρώμα αέρα μπορεί να θεωρηθεί ως μία κυψελίδα ή να διαιρεθεί σε μία σειρά από διαδοχικές κυψελίδες που συγκοινωνούν μεταξύ τους (μοντέλα πολλαπλών κυψελίδων).

Η εξίσωση διατήρησης της μάζας για μια κυψελίδα είναι:

$$\frac{\partial}{\partial t}(c, z) = Q + R + D - C \cdot z \cdot \frac{u}{\Delta x} \quad (47)$$

όπου C είναι η χρονικά μεταβαλλόμενη συγκέντρωση του ρύπου, Q ο ρυθμός εκπομπής, R ο ρυθμός χημικού μετασχηματισμού του ρύπου (παραγωγή ή καταστροφή), D ο ρυθμός εναπόθεσης, u ο άνεμος κατά τον άξονα x ο οποίος μεταφέρει καθαρό αέρα στην κυψελίδα και z το ύψος της κυψελίδας

Διασπορά των αδρανών ρύπων

Ένας ρύπος θεωρείται αδρανής ή κατά συνθήκη αδρανής όταν δεν απομακρύνεται από την ατμόσφαιρα λόγω χημικής του αντίδρασης με άλλα συστατικά της ατμόσφαιρας για χρονικά διαστήματα πολύ μεγάλα σε σχέση με τους χρόνους προσομοίωσης της διασποράς. Παράλληλα, για εξίσου μεγάλα χρονικά διαστήματα θα πρέπει να αποκλείεται η παραγωγή του στην ατμόσφαιρα μέσω χημικών αντιδράσεων στις οποίες συμμετέχουν άλλοι ρύποι και γενικά άλλα συστατικά της ατμόσφαιρας.

Διασπορά των μη αδρανών ρύπων

Ως μη αδρανείς ονομάζουμε τους ρύπους εκείνους που πολύ σύντομα αντιδρούν με άλλους ή συστατικά της ατμόσφαιρας και μετατρέπονται σε άλλες χημικές ενώσεις. Στην κατηγορία των μη αδρανών ρύπων εντάσσονται και οι λεγόμενοι δευτερογενείς ρύποι, οι οποίοι δεν παράγονται από κάποια πηγή ρύπων αλλά σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα σαν προϊόντα χημικών αντιδράσεων. Στην περίπτωση που για να γίνει μια χημική αντίδραση χρειάζεται φως, τότε ομιλούμε για φωτοχημικές αντιδράσεις. Συνήθως οι ρύποι που μετασχηματίζονται ή σχηματίζονται μέσω τέτοιων αντιδράσεων ονομάζονται «φωτοχημικοί ρύποι». Λόγω του πλήθους των χημικών ενώσεων (ρύπων) που υπάρχουν στις ρυπασμένες αέριες μάζες είναι προφανές ότι και ο αριθμός των χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν είναι πολύ μεγάλος.

Η μελέτη της διασποράς των ρυπασμένων αερίων μαζών, λαμβάνοντας ταυτόχρονα υπόψη την επίδραση των χημικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται, μέσω υπολογιστικών μοντέλων, προϋποθέτει την ύπαρξη κατάλληλου (φωτοχημικού μηχανισμού, ο οποίος θα περιγράφει με τη μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια την ατμοσφαιρική χημεία. Έτσι, λοιπόν, τις τελευταίες δεκαετίες έχουν γίνει διεθνώς σημαντικές προσπάθειες για την ανάπτυξη μηχανισμών χημικών αντιδράσεων καταλλήλων για την προσομοίωση των φαινομένων χημικών μετασχηματισμών στην ατμόσφαιρα, με ιδιαίτερη έμφαση στη χημεία της φωτοχημικής ρύπανσης

Το διοξείδιο του αζώτου είναι η κυριότερη ένωση που απορροφά στην αέρια ρύπανση. Απορροφά σε ολόκληρη την ορατή και υπεριώδη περιοχή του ηλιακού φάσματος στην κατώτερη ατμόσφαιρα. Μεταξύ 300 και 370 nm πάνω από το 90% των μορίων του NO₂ που απορροφούν ακτινοβολία διασπώνται σε NO και O. Πάνω από τα 370 nm αυτό το ποσοστό μειώνεται δραματικά και πάνω από τα 420 nm δεν παρατηρείται διάσπαση. Ο διπλός ενεργειακός δεσμός του O στο NO έχει ενέργεια 73Kcal.mole^{-1} Αυτή η ενέργεια αντιστοιχεί σε μήκη κύματος κοντά στα 400 nm

Η φωτόλυση του όζοντος οδηγεί σε ένα άτομο και ένα μόριο οξυγόνου, είτε σε θεμελιώδη είτε σε διεγερμένη κατάσταση. Από τη σκοπιά της ατμοσφαιρικής χημείας το ατομικό οξυγόνο και ειδικά το διεγερμένο άτομο O(¹D) είναι μεγάλης σημασίας.

Οι φωτοχημικές αντιδράσεις διάσπασης είναι μεγάλης σημασίας στη ρύπανση εξαιτίας των προϊόντων (κυρίως ελευθέρων ριζών) που προκύπτουν από αυτές. Αυτά τα προϊόντα παίρνουν μέρος σε ένα μεγάλο πλήθος χημικών αντιδράσεων και ευθύνονται για τη μετατροπή των πρωτογενών ρύπων σε δευτερογενείς. Ας σημειωθεί ότι κανένας από τους

πρωτογενείς ρύπους SO_2 , NO , CO και υδρογονάνθρακες (εκτός από τις αλδεΐδες) δεν απορροφά σημαντικά στα μήκη κύματος της ηλιακής ακτινοβολίας που φθάνουν στην κατώτερη ατμόσφαιρα. Μόνο το NO_2 , που μπορεί να θεωρηθεί και ως πρωτογενής και ως δευτερογενής ρύπος, απορροφά σε μεγάλο βαθμό.