

Химия окружающей среды

Лекция 3

Фотохимические процессы в верхних слоях атмосферы и их роль в разрушении озонового слоя

Атмосфера Земли представляет собой динамичную и чрезвычайно сложную физико-химическую систему, структура которой обусловлена комплексом внешних и внутренних воздействий.

1. Диффузия

Стратификация является ее основным признаком, который, как и для других геосфер является следствием гравитационной дифференциации. Диффузное разделение (более тяжелые газы накапливаются внизу, более легкие – наверху) за длительный период существования планеты привело к тому, что нижняя часть атмосферы имеет двухкомпонентный азот-кислородный состав, а на высоте 500 – 1600 км основным компонентом атмосферы становится гелий. а выше его место занимает водород. Однако на распределение газов в атмосфере влияют также и законы теплового движения (броуновского, конвективного, силы Кориолиса, приливное воздействие Луны и Солнца). И хотя на верхние зоны атмосферы приходится лишь небольшая часть ее массы, они в значительной мере определяют жизнь на поверхности Земли, защищая нашу планету от потока лучей и града частиц высоких энергий. Но в результате такого воздействия молекулы и атомы атмосферы подвергаются различным химическим превращениям, которые и отвечают за химический состав гетеросферы.

2. Фотодиссоциация

Солнце испускает лучистую энергию в смеси различных длин волн, а, следовательно, и энергии. Коротковолновое излучение в ультрафиолетовой области спектра и рентгеновские лучи обладает высокой энергией,

вызывающей фотохимические реакции в атмосфере, которые могут иметь каскадный характер. Энергия фотонов, обратно пропорциональная длине волны должна быть достаточной для разрыва химической связи в молекуле и инициирования процесса ее распада. Кроме того, молекулы должны поглощать фотон, энергия которого будет преобразована в какую-либо иную форму.

Фотодиссоциация молекулы кислорода: наиболее важная реакция для обеспечения жизни на Земле –



Максимальная энергия, которая необходима для такого превращения, равна 495 кДж/моль. Можно выполнить нетрудный расчет и определить, что любой фотон с длиной волны менее 242 нм имеет достаточную энергию для этой реакции (чем короче волна, тем выше энергия).

К счастью, молекулы O_2 поглощают большую часть коротковолнового излучения с высокой энергией, прежде чем оно достигнет нижней части атмосферы. При этом образуется атомарный кислород. На высотах около 400 км диссоциировано 99% молекул кислорода. На высоте 130 км содержание O_2 и O одинаково. На меньших высотах доля молекулярного кислорода возрастает.

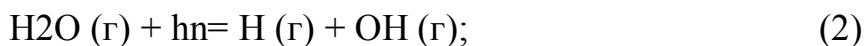
Фотодиссоциация азота

Энергия диссоциации молекулы N_2 очень велика, больше чем для кислорода, значит, разорвать его молекулу могут только фотоны с чрезвычайно высокой энергией. Таких фотонов в солнечном спектре немного, кроме того, молекула азота плохо поглощает фотоны, даже если их энергия окажется достаточной. Поэтому атомарного азота в атмосфере очень мало.

Фотодиссоциация воды

Концентрация паров воды значительна лишь вблизи поверхности Земли, но быстро уменьшается с высотой. На высоте 30 км (стратосфера)

паров воды всего три молекулы на миллион молекул смеси. Оказавшись в верхних слоях, и эта вода подвергается фотодиссоциации:



3. Ионизации молекул

Фотодиссоциация осуществляется не прямо, но через промежуточный процесс ионизации. Еще в 1924 году было установлено, что в верхних слоях атмосферы имеются свободные электроны, а по закону баланса зарядов должны быть и положительно заряженные ионы. Откуда же им взяться? В меньшей мере от воздействия электронов, прилетающих от Солнца вместе с солнечным ветром, а в большей мере – вследствие фотодиссоциации. При воздействии фотона молекула в начале может поглотить его, не расщепляясь при этом на атомы. Фотон выбивает из молекулы электрон самого слабого верхнего уровня, и тогда образуется молекулярный положительный ион. Таким же образом может подвергнуться ионизации и нейтральный атом.

Фотоны, вызывающие ионизацию, по своей энергии относятся к высокочастотной коротковолновой области в пределах ультрафиолета (табл. 1).

Таблица.1

Реакции ионизации и затраты энергии на неё

Уравнение реакции	Энергия ионизации кДж/моль	Длина волны, нм
$\text{N}_2 + h\nu = \text{N}_2^+ + e$	1495	80,1
$\text{O}_2 + h\nu = \text{O}_2^+ + e$	1205	99,3
$\text{O} + h\nu = \text{O}^+ + e$	1313	91,2
$\text{NO} + h\nu = \text{NO}^+ + e$	890	134,5

4. Диссоциативная рекомбинация

Образующиеся молекулярные ионы обладают очень большой реакционной способностью, быстро реагируют с любыми другими частицами

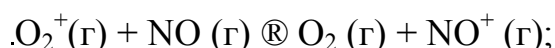
при столкновении, и эти реакции носят экзотермический характер. Но так как при высоком разряжении отдача избыточной энергии маловероятна (не кому), то более вероятна рекомбинация молекулярного иона с электроном, (ионизировавшим до того эту молекулу), сопровождающаяся диссоциацией молекулярных ионов с образованием нейтральных атомов азота и кислорода:



Такие реакции называются реакциями диссоциативной рекомбинации. Атомарный азот в верхних слоях атмосферы образуется исключительно в результате такой реакции.

5. Перенос или обмен заряда.

Когда молекулярный ион все же сталкивается с какой-либо нейтральной частицей, между ними может произойти перенос (обмен) электрона: $\text{N}_2^+(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2^+(\text{г})$. Это возможно, если $E_1(\text{O}_2) < E_2(\text{N}_2)$, то есть энергия ионизации молекулы, теряющей электрон, должна быть меньше энергии молекулы, приобретающей электрон (реакция должна быть экзотермическая).



Реакции переноса заряда играют большую роль во многих областях химии, особенно в биохимии. Реакции переноса заряда не сопровождаются разрывом химических связей, осуществляется только перенос электрона от одной частицы к другой.

6. Реакции обмена атомами

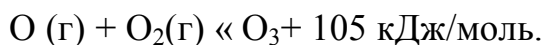
Существует класс реакций в атмосфере, в ходе которых молекулярные, атомные и ионные частицы, обмениваются атомами:



Эти реакции являются экзотермическими и протекают очень легко, при этом образуется молекулярный ион NO^+ . При этом, молекулы N_2 , O_2 и NO поглощая энергию фотонов отфильтровывают большую часть опасного (жесткого) ультрафиолетового излучения на высоте уже около 100 км.

7. Образование и разрушение озона

На более низкой высоте (до 30 км) происходит лишь фотодиссоциация кислорода, потому что для расщепления молекулы азота нужны более энергичные фотоны, а они уже были отфильтрованы в более высоких слоях. В мезосфере и стратосфере концентрация молекулярного кислорода еще превышает концентрацию атомарного кислорода, поэтому образующиеся атомы кислорода часто сталкиваются с молекулами O_2 , что и приводит к образованию озона:



Эта реакция обратима и если вновь образовавшаяся молекула O_3 не отдает избыточную энергию при столкновении с другой (N_2 и O_2), то она распадется. Поэтому чем ниже к Земле, где концентрация газов N_2 и O_2 , больше, тем чаще столкновение с ними и стабилизация озона. Но с другой стороны, чем ниже, тем меньше диссоциация O_2 на атомы, так как уже отфильтровано излучение с длиной волны 242 нм. Поэтому более всего образуется озона именно в диапазоне высот 50-30 км, где достаточно как атомарного кислорода, так и молекул азота и кислорода для обеспечения стабилизации озона.

Молекулы озона сами способны поглощать излучение, и сильнее всего озоном поглощаются фотоны с длиной волны 200 – 310 нм, что особенно важно для нас, так как это излучение другими частицами не поглощается в той мере, как озоном. А при таком излучении все живое не может существовать. «Озоновый щит» поэтому играет особенно важную роль в сохранении жизни на Земле.

Обобщенный процесс циклического образования и разложения озона:



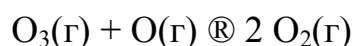
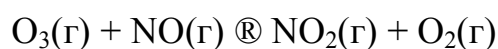
$O_2 (г) + O (г) + M (г) \rightarrow O_3 (г) + M^* (г) + \text{тепло}$ (образование и стабилизация озона с выделением тепла)

$O_3 (г) + h\nu \rightarrow O_2 (г) + O (г)$; (распад озона в разряженной атмосфере)

$O (г) + O (г) + M (г) \rightarrow O_2 (г) + M^* (г) + \text{тепло}$ (синтез молекулы кислорода и выделение тепла)

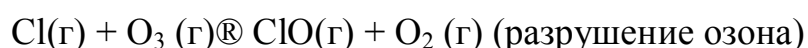
где M^* – любая частица в столкновении.

Результатом данного процесса является превращение энергии ультрафиолетового излучения Солнца в тепловую энергию. Таким образом, именно озоновый цикл обеспечивает повышение температуры в стратосфере. В этот цикл вовлекаются многие частицы, а общим результатом является разложение озона, особенно интенсивное при участии оксидов азота.



Концентрация озона максимальна на высоте 25 – 30 км. С увеличением высоты концентрация озона убывает из-за роста концентрации активных частиц. Разрушение озона может вызвать и антропогенное загрязнение атмосферы оксидами азота, где NO выполняет роль катализатора процесса. Когда в этот цикл вовлекаются дополнительные порции техногенного оксида азота, значительно уменьшается концентрация озона. Так, при полете сверхзвуковых самолетов в двигателях достигается такая высокая температура, что становится возможной реакция: $N_2 (г) + O_2 (г) \rightarrow 2 NO (г)$, в результате которой оксид азота выбрасывается в стратосферу, попутно существенно снижая концентрацию озона.

Разрушение озона возможно также и при участии органических соединений, содержащих фтор и хлор, таких как фторхлорметанов, составляющих основу группы газов фреонов: при столкновении с фотонами высвобождается хлор, который окисляется озоном с распадом последнего



За этим следует разложение $\text{CF}_x\text{Cl}_{3-x}$ и т.д. Расчеты показывают, что скорость образования атомарного хлора максимальна именно на высоте 30 км т. е в озоновом слое.

Оксид хлора, реагируя с атомарным кислородом, вновь дает атомарный хлор: $\text{ClO}(\text{г}) + \text{O}(\text{г}) \rightarrow \text{Cl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$; снова $\text{Cl}(\text{г}) + \text{O}_3(\text{г}) \rightarrow \text{ClO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$... обрыв цепи может происходить при взаимодействии хлора с молекулами водорода, метана, воды, пероксида водорода. В итоге имеем суммарную реакцию: $\text{O}(\text{г}) + \text{O}_3(\text{г}) \rightarrow 2 \text{O}_2(\text{г})$.

Фреоны, ранее широко используемые в холодильниках, очень хорошо сохраняются в атмосфере, плохо растворимы в воде, не горят, имеют низкие температуры кипения, поэтому хорошо испаряются на воздухе. Из тропосферы часть фреонов может уходить с водой и, не гидролизуясь, скапливаться в океане, который становится своеобразным резервуаром фреонов.