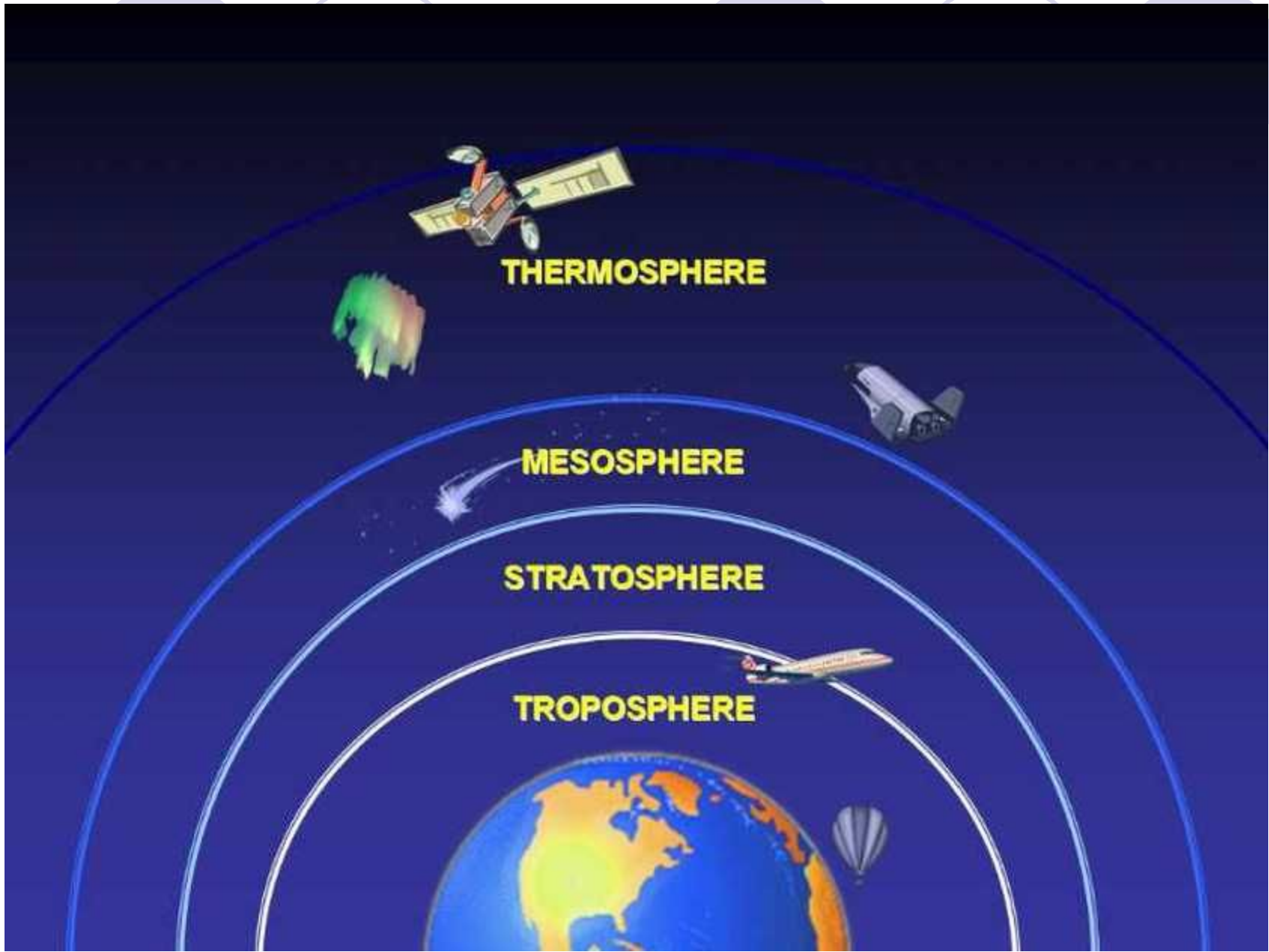


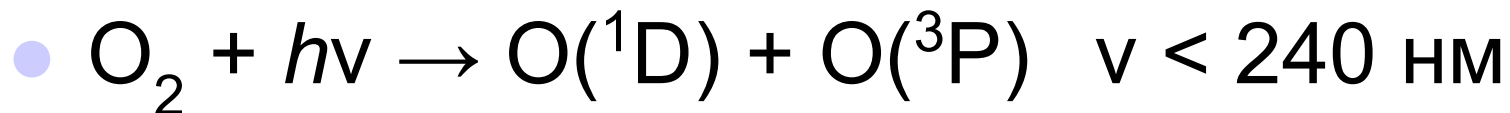
ХИМИЯ СТРАТОСФЕРЫ





Механизм образования озона.

Молекула кислорода может распадаться с образованием триплетного $O(^3P)$ и синглетного $O(^1D)$ кислорода





В реакцию синтеза озона способен вступать только триплетный атом $O(^3P)$

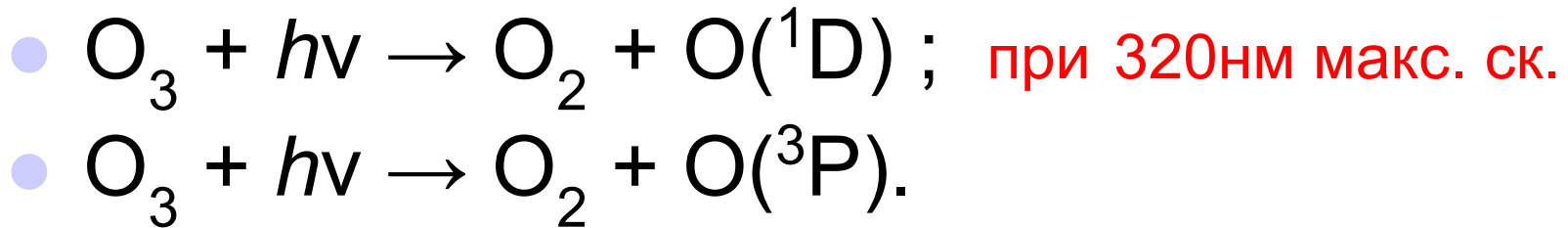
- $O_2 + O(^3P) + M \rightarrow O_3 + M^*$,
- где M^* – так называемое «третье тело».

Распад молекулы озона

- ***Распад молекулы озона по реакции с участием «нечетного кислорода».***
- $O_3 + O \rightarrow 2O_2$.
- приводит к стоку (выводу) озона из стратосферы. Однако скорость этой реакции невелика.



- **Основная реакция разложения – это реакция с излучениями с ν до 1130 нм:**





Нулевой цикл озона

- $O_2 + O(^3P) + M \rightarrow O_3 + M^*$,
- $O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^3P)$

Цепные процессы разрушения озона

- водородный цикл (реакции с участием OH);
- азотный цикл (с участием оксидов азота);
- хлорный и бромный циклы (с участием соединений хлора и брома).

Водородный цикл

Происходит с участием гидроксидных радикалов OH.

1. $\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{H}$. длина волны менее 240 нм
2. $\text{H}_2\text{O} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow 2\text{OH}$;
3. $\text{CH}_4 + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$.

Водородный цикл

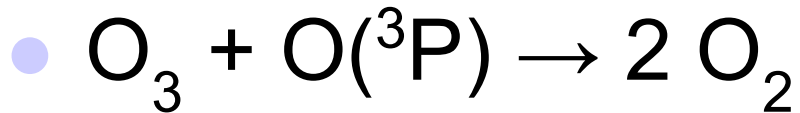
- $\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$
 - $\text{HO}_2 + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$
-
- $\text{O}_3 + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow 2\text{O}_2$



Азотный цикл



- $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$
- $\text{NO}_2 + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$

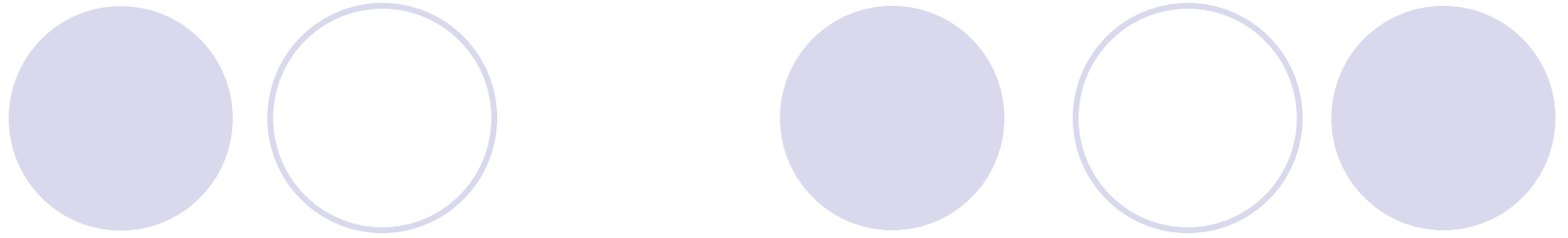


Существование азотного цикла нарушает нулевой цикл озона:



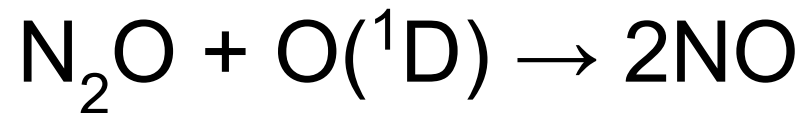
Азотный цикл (продолжение)

- Опасность для озона представляют только NO и NO₂ образующиеся непосредственно в стратосфере. Тропосферные оксиды азота не «долетают» до озонового слоя.



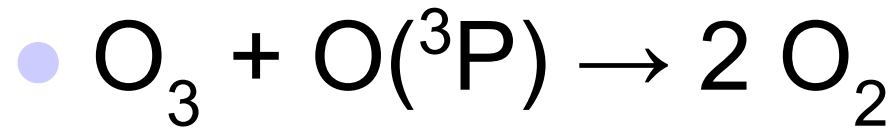
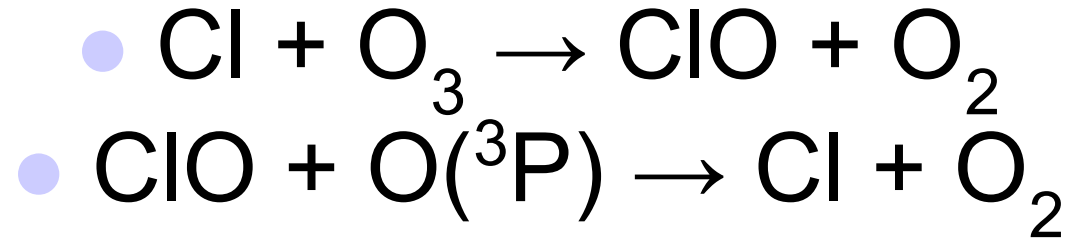
- Озоновый слой «достает» только гемиоксид азота (N_2O).

В стратосфере из гемиоксида азота образуется NO, который инициирует азотный путь (цикл) гибели озона:



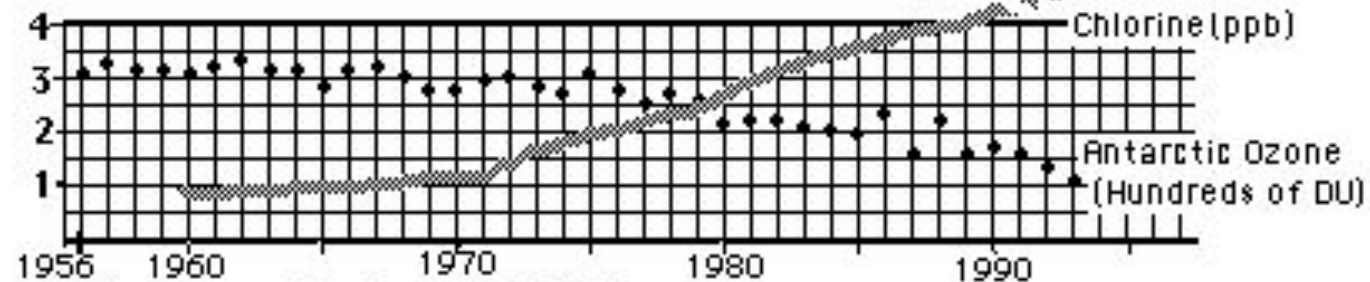


Хлорный цикл.



Взаимосвязь между количеством хлора и озона

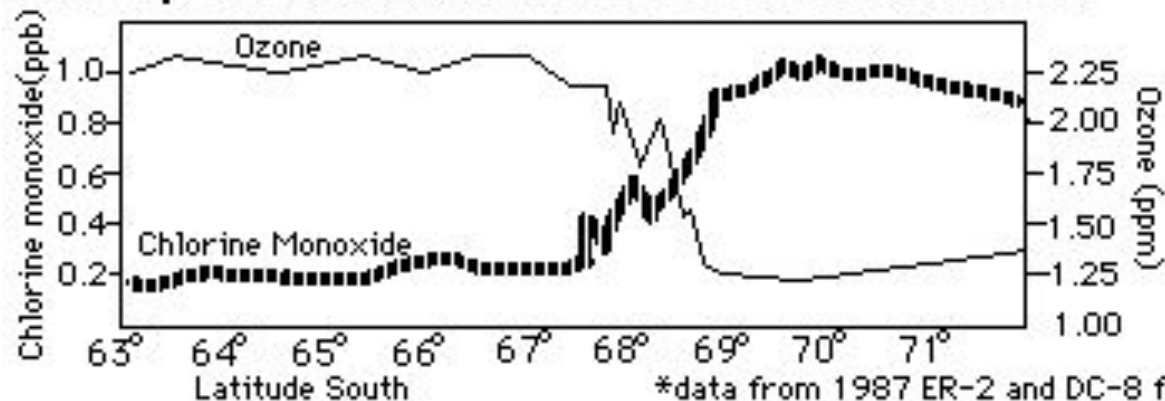
Relative concentrations of atmospheric Chlorine vs. Antarctic Ozone



*The source of the atmospheric Chlorine is the World Meteorological Organization.

*The Ozone is the mean October column thickness, measured at Halley Bay (J. Shanklin, 1993)

Stratosphere: ClO vs Ozone at different latitudes



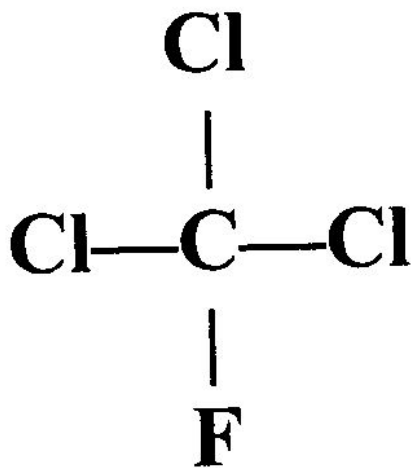
*data from 1987 ER-2 and DC-8 flights

Фреоны - фторхлоруглеводороды

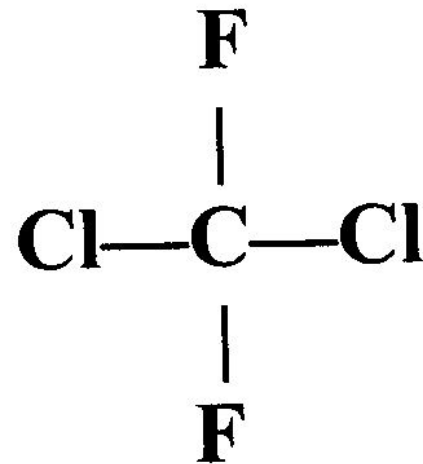
- Атомарный хлор появляется в стратосфере при фотохимическом разложении ряда хлорфторуглеводородов, которые благодаря малой химической активности успевают достигнуть озонового слоя.



- Фреоны- это нетоксичные, пожаровзрывобезопасные соединения, обладающие низкой реакционной способностью



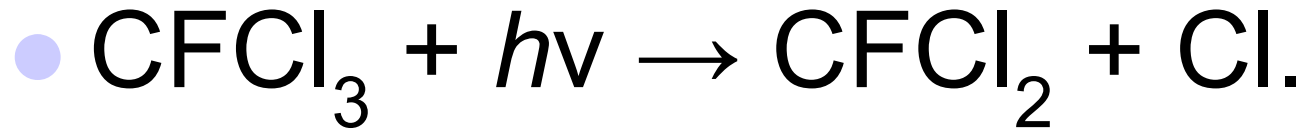
Freon-11



Freon-12



- Попадая в стратосферу, эти соединения могут взаимодействовать с излучением с длиной волны менее 240 нм с образованием Cl :



(CFCl₃) - Ф-11

Бромный цикл.

- Атом брома, подобно атому хлора, способен при взаимодействии с озоном образовывать оксид брома и молекулу кислорода. :
- $\text{Br} + \text{O}_3 \rightarrow \text{BrO} + \text{O}_2$;
- $\text{BrO} + \text{BrO} \rightarrow 2\text{Br} + \text{O}_2$
- $\text{ClO} + \text{BrO} \rightarrow \text{Cl} + \text{Br} + \text{O}_2$.

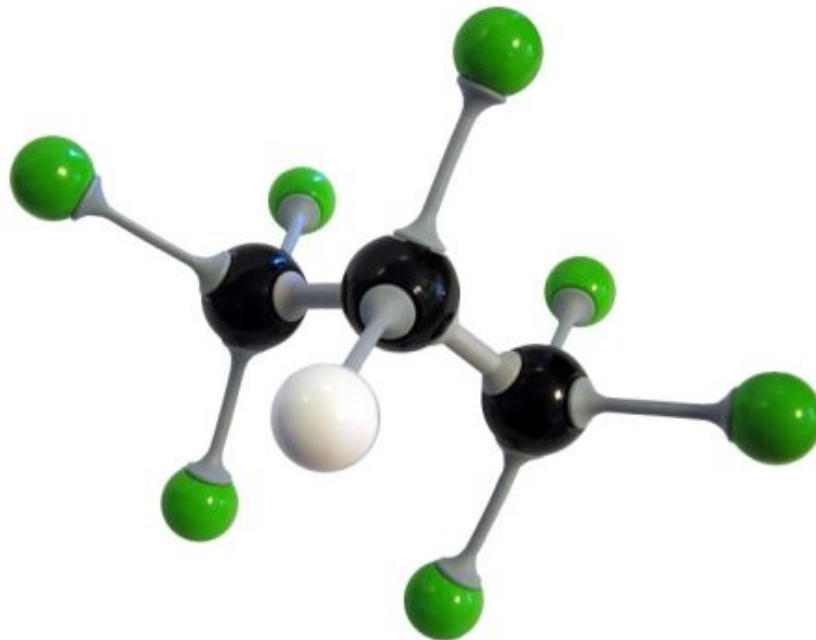
Бромный цикл (продолжение).

- Бром потенциально наиболее опасен для озонового слоя.
- Однако влияние его меньше, чем влияние других циклов, поскольку концентрация брома в стратосфере очень низкая.



- Основными источниками брома в стратосфере являются бромсодержащие соединения, используемые для тушения пожаров .

- Галоны (хладоны). Эти вещества состоят из углерода и одного или нескольких галогенов: фтора, хлора, **брома**, йода. Они, как и фреоны, устойчивы в тропосфере

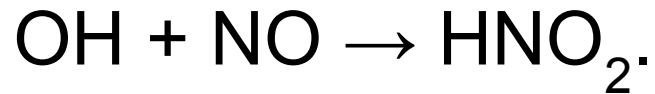


Обрыв цепи в реакциях распада озона

- В рассмотренных выше циклах «активные» частицы практически не расходуются. Каждая из «активных» частиц может многократно (до 10 млн раз) инициировать цикл разрушения озона.



- Однако поскольку озон все-таки существует, значит есть реакции, которые обрывают эти циклы.
- Наиболее важные реакции:
 1. $\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
 2. $\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.



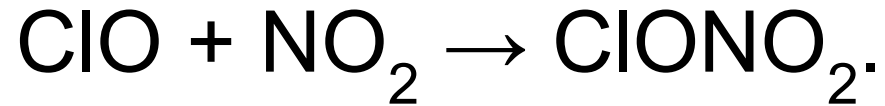
Протекание этой реакции приводит к образованию **временного** резервуара для «активных» частиц водородного и азотного циклов, поскольку азотистая кислота разлагается с образованием исходных «активных» частиц.



- Окончательный обрыв цепи превращений азотного цикла наступает в результате вывода этих временных резервуаров (HNO_2) в тропосферу.



Особое значение для обрыва цепи имеет реакция взаимодействия оксида хлора и диоксида азота.



ClONO_2 -хлористый нитрозил



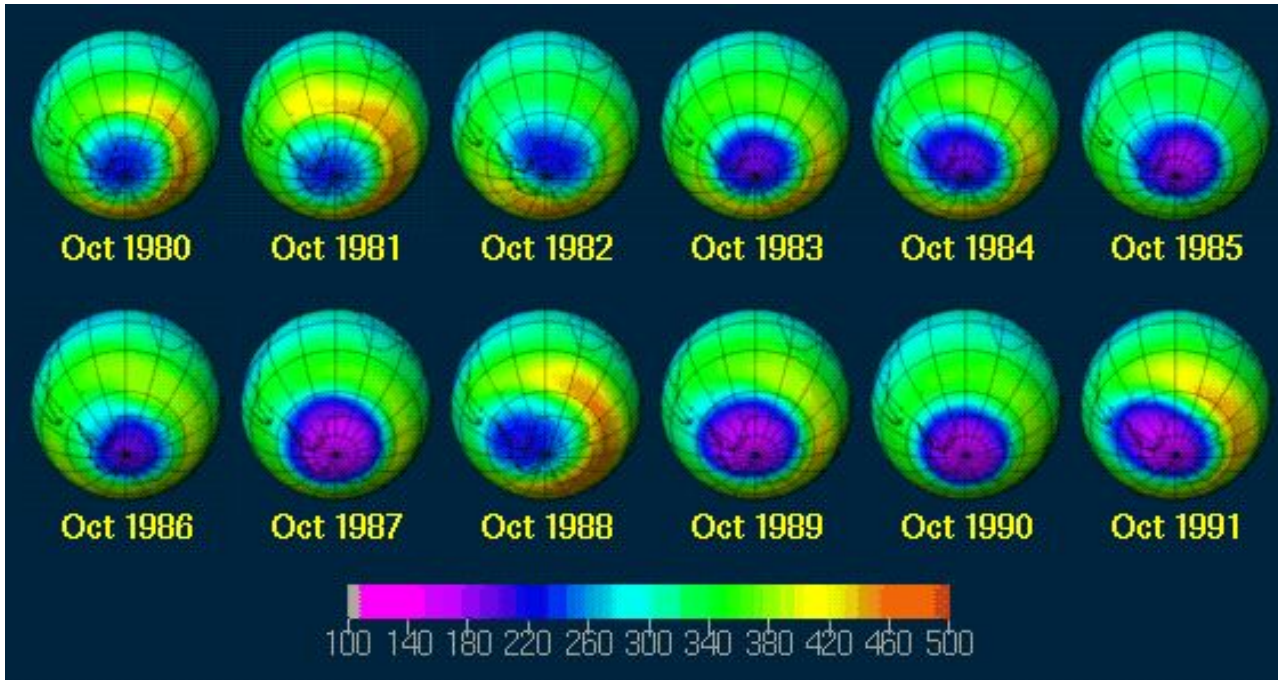
- Серебристые облака – устойчивые аэрозольные образования.
- Кристаллы льда + капли переохлажденной жидкости, содержащей ClONO_2 $(\text{ClO})_2$ HNO_3 ,
- HNO_2



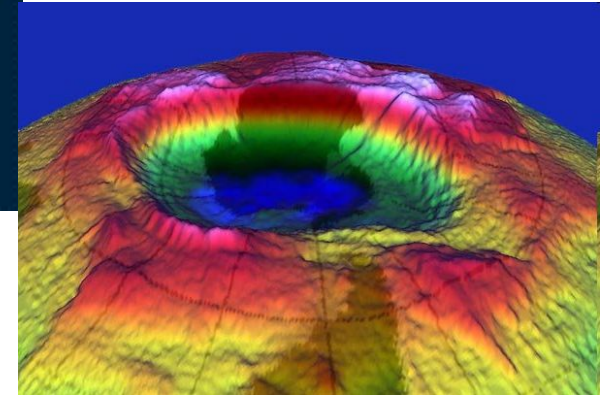
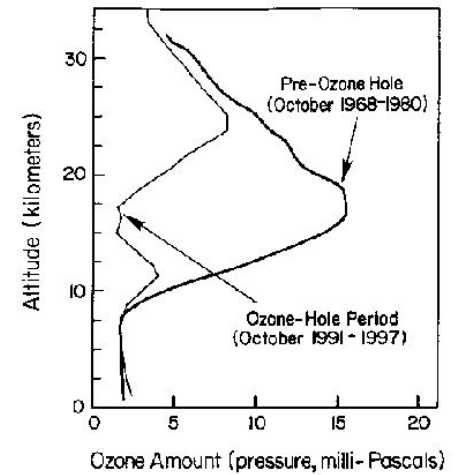
Весенние процессы

- $\text{ClONO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HOCl}$
- $\text{ClONO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{HNO}_3$
- $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}$
- $\text{HOCl} + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{OH}$

Химия озона

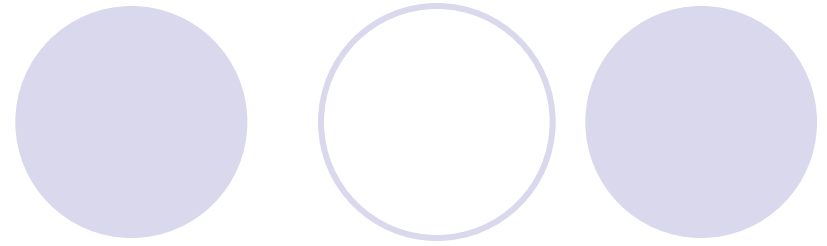


Springtime Depletion of the Ozone Layer over Syowa, Antarctica



Количество стратосферного озона над станцией Халли-Бей в Антарктиде.

Свойства озона



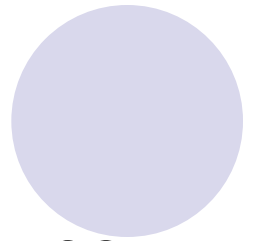
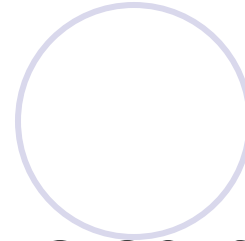
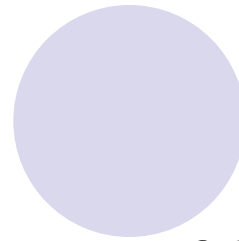
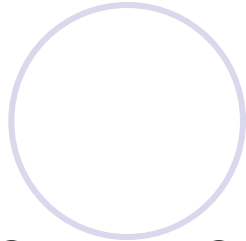
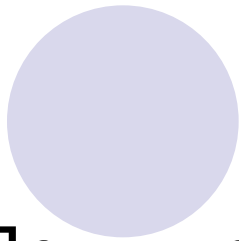
Жидкий озон – темно-синяя жидкость.

Твердый озон – темно-фиолетовые
призматические кристаллы.



Химические свойства озона
характеризуются двумя основными чертами:

- нестойкостью (высокой реакционной способностью)
- сильным окислительным действием



- При высоких концентрациях разлагается со взрывом. Озон очень токсичен. ПДК 1 мг/м³.
- До земной поверхности доходит только УФ с длинами волн больше 290 нм. Озон выполняет защитную функцию для биосферы.

Распределение озона в атмосфере.

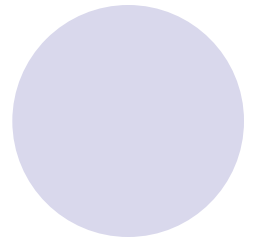
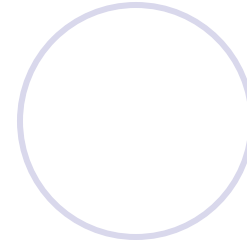
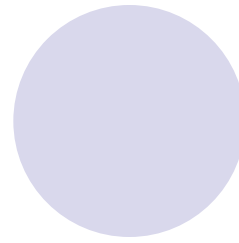
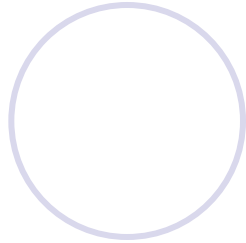
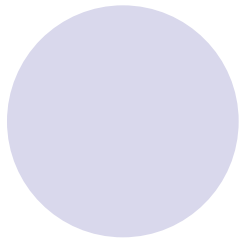
- Максимум концентрации озона располагается на высотах от 15 до 35 км, т. е. в стратосфере.
- В тропосфере – от 0 до 0,1 мг/м³.



- В мезосфере озона мало, но он играет важную роль в поддержании теплового баланса планеты и формировании нижнего слоя ионосферы.

Количества озона в атмосфере

- Прибор Добсона. Слой озона высотой 10^{-5} м (0,01 мм) принимается равным одной единице Добсона (е. Д.).



- Общее количества озона в атмосфере меняется от 120 до 760 е.Д. при среднем для всего земного шара значении 290 е. Д.

Распределение озона

В атмосфере принято выделять три зоны:

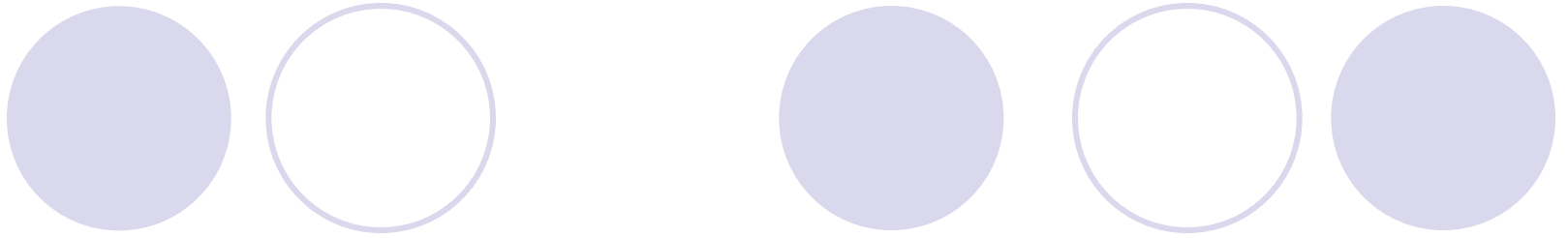
- полярная зона – характеризуется максимальным содержанием (около 400 е. Д.) и наибольшими сезонными колебаниями (около 50 %); зона максимальной концентрации озона расположена наиболее близко к поверхности – на высотах 13–15 км;
- .



- тропическая зона – минимальное содержание (265 е.Д.), сезонные колебания не превышают 10–15 %; зона максимальной концентрации озона находится на высотах 24–27 км;
- средние широты – занимают промежуточное положение

Причины образования озоновой дыры над Антарктидой

- увеличение поступления хлорфторуглеводородов в атмосферу (антропогенный фактор).



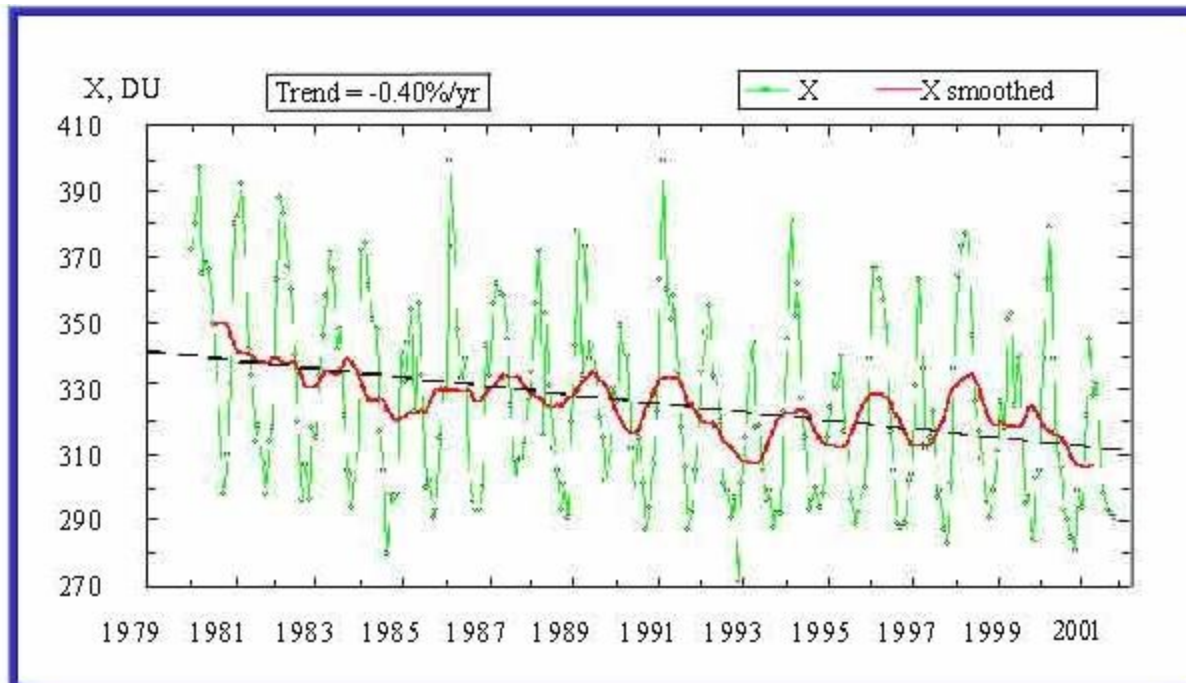
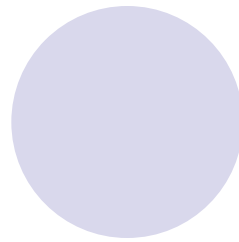
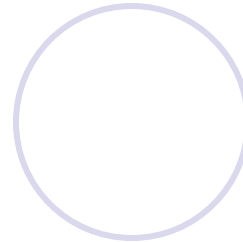
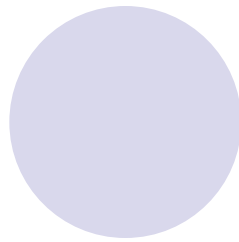
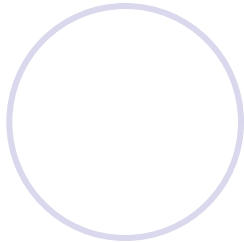
- специфика движения воздушных масс в стратосфере высоких широт (полярный вихрь).
- Как оказалось, зимой над Антарктидой всегда образуется устойчивый антициклон, так называемый полярный вихрь. Последствия этого атмосферного явления следующие:



- прекращение обмена воздухом с другими областями стратосферы;
- сток озона в тропосферу;



- снижение температуры воздуха внутри вихря до $-70\dots-80$ °С;
- появление устойчивых аэрозольных образований — серебристых облаков, состоящих из аэрозолей — кристаллов льда и капель переохлажденной жидкости.



Контрольные вопросы и задания

1. Назвать главные свойства озона как химического соединения.
2. Как меняется концентрация озона в стратосфере по мере увеличения расстояния от поверхности Земли?
3. Является ли озон парниковым газом?
4. Что такое нулевой цикл озона?
5. Напишите так называемую реакцию с участием «нечетного кислорода».
6. Какова роль молекул хлора в уменьшении концентрации озона?
7. В каких единицах и с помощью каких методов измеряется концентрация озона?
8. Какова роль гидроксидных и гидропероксидных радикалов в реакциях обрыва цепи распада озона?