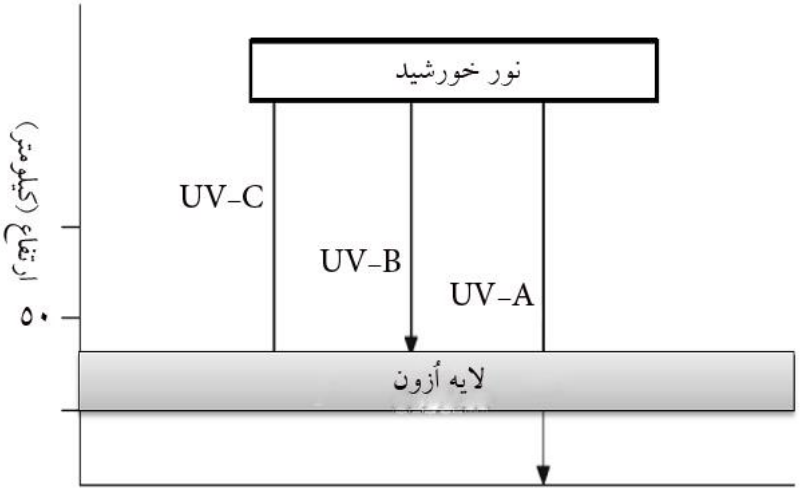
شیمی اتمسفر

بخش سوم- شیمی استراتوسفر-ازون

اُزون مهم‌ترین گاز موجود در استراتوسفر بوده و عامل افزایش دما در این لایه نیز می‌باشد. اگر اُزون را به سطح زمین تحت شرایط دمایی و فشاری پایدار منتقل کنیم ستون اُزون ضخامتی در حدود ۳ میلیمتر خواهد داشت. در سال‌های اخیر مطالعاتی برای کاهش لایه اُزون در استراتوسفر در ارتفاعات بین ۱۲ و ۳۰ کیلومتری انجام شده است. اُزون در سپتامبر و اُکتبر که زمان شروع بهار در قاره جنوبگان است کاهش می‌یابد. پر واضح است تابش خورشیدی که به لایه‌های اتمسفری فوقانی می‌رسند طیف فرابنفش را که از سه ناحیه در طول موج تابش فرابنفش به صورت زیر مطابقت دارند نیز در بر می‌گیرد (شکل ۱-۱) :

- فرابنفش نوع A: در طول موج بین ۴۰۰-۳۲۰ نانومتر
- فرابنفش نوع B: در طول موج بین ۳۲۰-۲۹۰ نانومتر
- فرابنفش نوع C: در طول موج کمتر از ۲۹۰ نانومتر



شکل ۱-۱- مقدمه‌ای از تابش فرابنفش در اتمسفر زمین و جذب آن از لایه اُزون در استراتوسفر

اُزون در استراتوسفر در ارتفاعی نزدیک به ۳۰ کیلومتر تشکیل می‌شود که در آن تابش فرابنفش با طول موج کمتر از ۲۴۲ نانومتر اکسیژن مولکولی را به دو اتم اکسیژن می‌شکند:

$$O_2 + UV - C \rightarrow 2CO \qquad (۱-۱)$$

علاوه بر این، اکسیژن اتمی با اکسیژن مولکولی در حضور مولکول سومی (N_2 یا O_2) واکنش داده و اُزون را تولید می‌کند :

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \qquad (۱-۲)$$

بعد مولکول O_3 با جذب تابش فرابنفش B و C به صورت زیر شکسته می‌شود:

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O \qquad (۱-۳)$$

اُزون با اکسیژن اتمی نیز به واسطه واکنش زیر می‌تواند واکنش دهد:

$$O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2 \qquad (۱-۴)$$

تئوری فتوشیمیایی فوق بوسیله چاپمن (*Chapman*) در سال ۱۹۳۰ پیشنهاد شد. مطالعه تخریب اُزون توسط ترکیبات شیمیایی به وسیله محققان دیگری نیز پیشنهاد شد. ترکیبات شیمیایی که ظرفیت تخریب اُزون را دارند ممکن است در مقادیر

غلظت زیاد یا کم روی دهند ولی نمی‌توانند بوسیله واکنش‌های شیمیایی تخریب شوند. در شروع دهه ۱۹۷۰، یک یافته علمی خیلی مهم از کروتزن (۱۹۷۰) و جانستون (۱۹۷۱) اثر اُکسیدهای نیتروژن را روی تخریب اُزون بدون مصرف آن نشان داد. مولینا و رولند (۱۹۷۴) توزیع و پخش کلروفلوروکربن‌ها را بر روی تخریب اُزون نشان داده و اثبات نمودند. بنابراین یک چرخه تحریک کننده به سازوکار چاپمن اضافه شده که شامل یک رادیکال آزاد X است (که X می‌تواند H، OH، NO، Cl، یا Br باشد) :

$$X + O_3 \rightarrow XO + O_2 \qquad (۵-۱)$$

$$XO + O \rightarrow X + O_2 \qquad (۶-۱)$$

$$O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2 \qquad \text{در کل} \qquad (۷-۱)$$

همان‌طور که در چرخه کاتالیز بالا دیده می‌شود رادیکال آزاد مصرف نمی‌شود و نتیجه کلی، تخریب یک مولکول اُزون و یک اکسیژن و تولید دو مولکول اکسیژن است. اهمیت چرخه کاتالیز بستگی به غلظت رادیکال و سرعت واکنش شیمیایی دارد. در اکثر موارد واکنش (۴-۳۴) خیلی سریع بوده و بنابراین چرخه بوسیله واکنش (۱-۹) کنترل می‌شود. مخصوصاً کلروفلورکربن‌ها (مثل $CFCl_3$ و CF_2Cl_2) در استراتوسفر از تابش فرابنفش با تولید اتم‌های کُلُرین تخریب ایجاد می‌کنند:

$$CFCl_3 + h\nu \rightarrow CFCl_2 + Cl \qquad (۸-۱)$$

$$CF_2Cl_2 + h\nu \rightarrow CF_2Cl + Cl \qquad (۹-۱)$$

به طوری که در بالا بحث شد کلر اتمی از یک چرخه کاتالیکی تابعیت می‌کند. دیده‌بانی‌های انجام شده در جنوبگان در ۱۹۸۵ کاهش شدید لایه اُزون را نشان داد که به حُفره اُزون معروف گردید. همان‌طور که انتظار می‌رفت بیشتر تخریب ناشی از کلروفلوروکربن‌ها بوده است. اثبات شد که تخریب به دلیل واکنش‌های ناهمگن ایجاد شده در سطح هواویزها بوده است. در بالای قاره قطب جنوب ابرهایی به نام ابرهای استراتوسفری قطبی (*Polar Stratospheric Clouds*) قرار دارند که دماهای بسیار پایین دارند (۸۰- درجه سانتیگراد). این ابرهای قطبی، از بلورهای آب یخ و اسید نیتریک نامحلول ترکیب شده‌اند. وجود این نوع ابرها در تخریب اُزون خیلی مهم است. اولاً همان طور که قبلاً بیان شد یک گسستگی نوری کلروفلوروکربن‌ها با تشکیل یک مولکول $ClONO_2$ وجود دارد :

$$ClO + NO_2 \rightarrow ClONO_2 \qquad (۱۰-۱)$$

در حضور ابرهای استراتوسفری قُطبی واکنش‌های زیر دنبال می‌شود :

$$ClONO_2 + HCl \rightarrow Cl_2 + HNO_{3(solidphase)} \qquad (۱۱-۱)$$

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl \qquad (۱۲-۱)$$

$$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2 \qquad (۱۳-۱)$$

$$ClO + NO_2 \rightarrow ClONO_2 \qquad (۱۴-۱)$$

در کل: $$HCl + 2O_3 + NO_2 \rightarrow HNO_{3(solidphase)} + 2O_2 + ClO$$

واکنش‌های سریع فوق روی سطح ابرهای استراتوسفری قُطبی روی داده و اجازه تشکیل گونه‌های شیمیایی واکنش‌پذیر (Cl) تخریب کننده اُزون را می‌دهند. HNO_3 غلظت NO_2 را افزایش داده و آن را در درون هواویزهای درون ابرهای استراتوسفری حل می‌کنند. به دلیل اَشکال واکنش‌پذیر کُلرین همچون ClO آزاد باقی مانده و اجازه تشکیل مولکول‌های پایدار همچون $ClONO_2$ را نمی‌دهند. تخریب اُزون در استراتوسفر یک پیامد مهم از اثرات انتشار آلاینده‌های ناشی از فعالیت انسان بوده و بررسی‌های گسترده‌ای در این زمینه در نشریات علمی قابل دسترس است.