

Ozon atmosferyczny

– kłopoty z niedoborem i nadmiarem

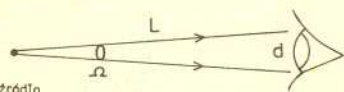
Mgr Małgorzata DEGÓRSKA



Rozwiązanie zadania F 280.

Cała moc źródła punktowego jest wypromieniowywana w kąt bryłowy 4π . Do oka znajdującego się w odległości L od źródła dochodzi moc:

$$P = P_0 \Omega / 4\pi = P_0 \cdot d^2 / (16L^2).$$



źródło

Obliczmy, jaka liczba fotonów w ciągu jednostki czasu wpada do oka znajdującego się w odległości L od źródła. Energia jednego fotonu wynosi $E = h\nu$ (ν – częstotliwość, h – stała Plancka). Wyrażając to przez długość fali λ otrzymamy $E = \frac{hc}{\lambda}$ (c – prędkość światła). Tak więc w ciągu jednostki czasu do oka dochodzi

$$n = \frac{P}{E} = \frac{P_0 d^2 \lambda}{16L^2 hc} \text{ fotonów.}$$

Ponieważ oko reaguje, jeśli $n > 60 \text{ s}^{-1}$, to odległość spełnia warunek:

$$L < \frac{d}{4} \sqrt{\frac{P_0 \lambda}{nhc}} \approx 10^6 \text{ m} = 10^3 \text{ km.}$$



Rozwiązanie zadania F 281.

Elektrycy uwolnione z katody pod działaniem światła wylatują we wszystkich możliwych kierunkach. Na granicy płamki ogniska na anodzie padają elektrony, które wyleciały z analogicznego punktu na katodzie, mające prędkość skierowaną równoległą do powierzchni katody i anody. Prędkość tę znajdziemy z równania Einsteina:

$$\frac{mv_0^2}{2} = \frac{hc}{\lambda} - A.$$

Stąd

$$v_0 = \left[\frac{2}{m} \left(\frac{hc}{\lambda} - A \right) \right]^{1/2}$$

Poruszając się ruchem jednostajnie przyspieszonym w kierunku anody elektron pokonuje odległości między anodą i katodą w ciągu czasu $t = (2l/a)^{1/2}$, jego przyspieszenie $a = \frac{eV}{ml}$. Stąd $t = l \left(\frac{2m}{eV} \right)^{1/2}$. W ciągu tego czasu przemieszczenie elektronów wzdłuż powierzchni anody wyniesie $\Delta d = v_0 t$. A więc średnica płamki ogniska na anodzie wyniesie

$$D = d + 2\Delta d =$$

$$= d + 4l \left(\frac{hc/\lambda - A}{eV} \right) \approx 1,3 \text{ mm.}$$

Około 100 lat temu zauważono, że ostre odcięcie nadfioletowej części widma promieniowania słonecznego jest prawdopodobnie spowodowane pochłanianiem tego promieniowania przez ozon znajdujący się w atmosferze. Ta ważna własność fizyczna ozonu stała się podstawą dogodnej metody pomiaru zawartości ozonu stosowanej do dziś w znacznej części przyrządów.

Ponadto wkrótce stało się jasne, że silna absorpcja biologicznie szkodliwego, nadfioletowego promieniowania Słońca przez ozon powoduje, że odgrywa on szczególną i ważną rolę w ziemskim systemie biologicznym, a także w bilansie cieplnym atmosfery Ziemi.

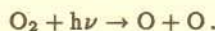
Warstwa ozonowa w atmosferze i główne czynniki wpływające na nią

Ozon występuje w atmosferze od powierzchni Ziemi do wysokości około 100 km. Jednakże jego większa część znajduje się w warstwie zwanej stratosferą (rozciągającą się, średnio biorąc, na wysokości 10–50 km) z maksimum koncentracji wynoszącym $5 \cdot 10^{12}$ cząsteczek/cm³, występującym na wysokości około 25 km. W mezosferze, warstwie rozciągającej się powyżej poziomu 60 km, ozonu jest bardzo niewiele. W troposferze, warstwie znajdującej się między powierzchnią Ziemi i stratosferą, koncentracja ozonu jest niższa niż w stratosferze, odgrywa on jednak ważną rolę w zachodzących tam procesach chemicznych, a także oddziałuje na bilans cieplny dolnych warstw atmosfery.

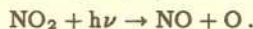
Ozon tworzy się głównie w stratosferze w wyniku działania słonecznego promieniowania nadfioletowego, które powoduje, że cząsteczki tlenu (O_2) są stale przetwarzane w cząsteczki ozonu (O_3), a ozon znowu w tlen na skutek licznych reakcji fotochemicznych, z których najważniejszą jest reakcja:



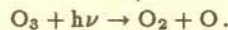
zachodząca w obecności trzeciej cząsteczki M (np. azotu lub tlenu). Powyżej poziomu około 20 km atomy tlenu biorące udział w tej reakcji pochodzą prawie wyłącznie z fotodysocjacji tlenu cząsteczkowego spowodowanej przez promieniowanie słoneczne o długości fali $\lambda < 243 \text{ nm}$:



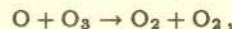
W dolnej stratosferze, a przede wszystkim w troposferze, większą rolę w produkcji tlenu atomowego odgrywa proces fotodysocjacji dwutlenku azotu:



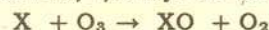
Fotodysocjację ozonu może powodować zarówno promieniowanie nadfioletowe, jak i widzialne:



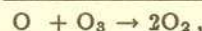
Straty ozonu będące wynikiem procesów fizycznych bądź chemicznych są (w warunkach niezaburzonych) równoważone przez działanie procesów produkcji ozonu, o których była mowa powyżej. Do lat 50. naszego stulecia straty tlenu atomowego i ozonu były przypisywane wyłącznie reakcji:



na którą już w 1930 roku wskazał S. Chapman, twórca akceptowanej przez wiele lat klasycznej teorii generacji i rozpadu ozonu. Obecnie jest rzeczą znaną, że w stratosferze straty ozonu następują głównie w wyniku cykli reakcji katalitycznych ozonu z wolnymi rodnikami cząsteczek substancji śladowych, takich jak związki o nieparzystej liczbie atomów wodoru (HO_x), azotu (NO_x), chloru (ClO_x) i bromu (BrO_x), przy czym x może być równe 0, 1, 2. Symbolicznie możemy to zapisać jako:



w rezultacie końcowym



a katalizatorem X może być: H, OH, NO, Cl i Br (ilustrację tego cyklu w przypadku Cl można znaleźć na okładce).

Chłodniej o zimnej fuzji

W sierpniu ukazał się raport specjalnej komisji rządu Stanów Zjednoczonych powołanej w celu zbadania zjawiska tzw. chłodnej fuzji. Raport ten przypieczętował narastające w społeczności naukowej przekonanie, że efekt chłodnej fuzji, cokolwiek by to nie było, nie stanowi użytecznego źródła energii i nie doprowadzi do produkcji energii na skalę przemysłową. O więcej, komisja nie dopatrywała się przekonujących dowodów na zachodzenie fuzji w temperaturze pokojowej i odradza wobec tego zapoczątkowywanie programów badawczych w tym kierunku.

Większość laboratoriów w obliczu wielomiesięcznych negatywnych prób zaprzestała dalszych badań, ale są i wyjątki. Na Uniwersytecie Texas A&M trzy niezależne zespoły donoszą o wynikach pozytywnych. Jedna grupa w eksperymencie kalorymetrycznym zaobserwowała nadwyżkę ciepłą w postaci ciągłej produkcji ciepła, jak i pojawiających się co pewien czas miniwybuchów. Druga grupa odkryła duże ilości trytu (parę rzędów wielkości więcej niż w naczyniach kontrolnych) zarówno w elektrolizie, jak i w gazie wydzielającym się w czasie elektrolizy. Trzecia grupa stwierdziła obecność zarówno trytu, jak i neutronów. Te trzy wymienione efekty nie zostały jednakże nigdy zaobserwowane jednocześnie. Poza tym, jak i wszędzie indziej, są one chimeryczne, niestabilne, tak np. żaden z członków wspomnianej komisji nie miał szczęścia osobiście ich zaobserwować w czasie pobytów w laboratoriach.

Na uniwersytecie w Utah jeden z odkrywców, S. Pons, stwierdził, że jest jeszcze bardziej przekonany o prawdziwości początkowych wyników, a inna grupa na tym samym uniwersytecie poinformowała o zaobserwowaniu wybuchów energii w czterech z sześciu testowanych układów. W jednym takim, trwającym 90 minut, „błysku” układ wyświecił 42 waty energii przy włożonych 9 watach.

Na Uniwersytecie Stanford również zaobserwowano większą emisję energii w przypadku elektrolizy ciężkiej wody w porównaniu z elektrolizą wody zwykłej. W Laboratorium w Los Alamos zarejestrowano neutrony pochodzące ze zbiorników ciśnieniowych wypełnionych deuterem, palladem i tytanem.

Ta garść pozytywnych, choć niewytłumaczalnie niepoważnych wyników na tle ogromnej ilości wyników negatywnych przesądza jednak o tym, że badania będą kontynuowane. Również i w Polsce, np. na Uniwersytecie Warszawskim.
Pisane 17 września 1989 r. L.G.

Aby zrozumieć, jak ważne dla losów warstwy ozonowej są poszczególne z wymienionych katalizatorów, należy dokładnie znać reakcje chemiczne, dzięki którym tworzą się lub „znikają” wchodząc w związki z innymi substancjami. Wymaga to więc znajomości chemii tzw. substancji źródłowych (tj. takich, których pochodne mogą być katalizatorami reakcji rozpadu ozonu lub prowadzić do jego wytwarzania) w atmosferze, których koncentracja zależy w coraz większym stopniu od działalności człowieka.

Niestety, ludzkość nieświadomie przeprowadza eksperyment w skali planety, którego przedmiotem jest atmosfera Ziemi. Różnorodna działalność ludzi powoduje, że w atmosferze wzrasta koncentracja freonów, dwutlenku węgla, metanu i innych gazów źródłowych. Coraz więcej prac naukowych w tej dziedzinie wykazuje, że jeśli ta tendencja utrzyma się, to nastąpi spadek koncentracji ozonu w stratosferze, wzrost w troposferze, a temperatura przy powierzchni naszej planety może znacząco wzrosnąć.

Jakie zmiany obserwujemy w warstwie ozonowej?

Już od kilku lat docierają do nas niepokojące sygnały, że z ozonem w atmosferze dzieje się coś niedobrego. Przede wszystkim opinia publiczna została zaalarmowana wystąpieniem zjawiska, któremu nadano groźną, a niezbyt szczęśliwą nazwę „dziury ozonowej”. Chodzi głównie o to, iż w stratosferze nad Antarktydą, a w szczególności pomiędzy 12–18 km, stwierdzono sezonowe (na wiosnę) zmniejszanie się zawartości ozonu. Od końca lat 70. spadek ten pogłębiał się z roku na rok i wiosną 1987 roku całkowita zawartość ozonu (tzn. zawartość w pionowej kolumnie powietrza o podstawie jednostkowej) zmniejszyła się w obszarze największych spadków, tj. wewnątrz „dziury”, o 50% w stosunku do wartości notowanych w latach poprzednich. Rysunek na pierwszej stronie okładki przedstawia obraz satelitarny ilustrujący fakt wystąpienia najniższych całkowitych zawartości ozonu zmierzonych kiedykolwiek w rejonie bieguna południowego. W dolnej stratosferze, pomiędzy 12–20 km stwierdzono występowanie warstw, w których spadek sięgał nawet 95%. Spadkowi ilości ozonu towarzyszyło znaczące obniżenie się temperatury. I tak, w 1987 roku na poziomie około 15 km obserwowano temperaturę o 8 K niższą od notowanej w 1979 roku. Obniżenie się temperatury sprzyjało rozwojowi polarnych chmur stratosferycznych. Uważa się, że tworzące je kryształki lodowe odgrywają istotną rolę w przyspieszaniu reakcji (umożliwiają zachodzenie tzw. reakcji heterogenicznych wymagających obecności substancji w innym niż reagenty stanie skupienia; substancje te odgrywają rolę jak gdyby katalizatorów) prowadzących do uwolnienia z różnych związków chemicznych chloru lub innych katalizatorów rozpadu ozonu. Jakkolwiek brak jeszcze kompletnej teorii wyjaśniającej przyczynę i mechanizmy występowania „dziury ozonowej”, to raczej jest już ugruntowany pogląd, że główną, choć pośrednią rolę odgrywają tu antropogeniczne (czyli wynikające z działalności człowieka) związki chemiczne, a wśród nich przede wszystkim tzw. freony (np. CF_2Cl_2 – freon 12 lub CFCl_3 – freon 11), używane do niedawna powszechnie w rozpylaczach aerozolowych, chłodnictwie, przemyśle tworzyw sztucznych itp. Uwalniane do atmosfery freony są chemicznie obojętne (co stanowiło ich niewątpliwą zaletę) przy powierzchni Ziemi i w troposferze, dopiero w stratosferze ulegają rozpadowi pod wpływem nadfioletowego promieniowania słonecznego, wzbogacając atmosferę w bardzo „wydajny” katalizator reakcji rozpadu ozonu, jakim jest chlor (rysunek na okładce). Jednakże taki prawie bezpośredni wpływ freonów na warstwę ozonową może mieć miejsce na wysokości około 30–40 km. Tymczasem „dziura” antarktyczna oraz obserwowane w innych szerokościach geograficznych (mniejsze) spadki ilości ozonu występują o wiele niżej, gdzie chlor spotyka się głównie w związkach HCl i ClONO_2 , które nie reagują z ozonem. Mechanizmów uwalniania się chloru i ClO z tych substancji poszukuje się szczególnie wśród wspomnianych reakcji heterogenicznych, gdyż inne zachodziłyby zbyt wolno, aby doprowadzić w ciągu około miesiąca do tak znacznych spadków ilości ozonu, jakie obserwuje się ostatnio w atmosferze antarktycznej.

Poza „dziurą ozonową” sezonowe spadki ilości ozonu obserwuje się także w umiarkowanych szerokościach geograficznych półkuli południowej, są one tam jednak dużo mniejsze, kilkuprocentowe. Natomiast na półkuli północnej, w dużych i średnich szerokościach geograficznych, spadek całkowitej zawartości ozonu, występujący głównie w miesiącach zimowych, jest w ostatnim dziesięcioleciu raczej niewielki. Uważa się przy tym, że na półkuli północnej wpływ 11-letniego cyklu aktywności Słońca na spadek zawartości ozonu w latach 1979–1985 był porównywalny lub nawet większy niż niszczące działanie freonów.

Tak ważne w obecnej sytuacji wyznaczenie trendów zmienności ozonu jest zadaniem niezupełnie prostym, choćby z tego względu, że „tłem” niewielkich, lecz narastających

Spektrofotometr Dobsona jest przyrządem, którego układ optyczny zawiera monochromator pozwalający wydzielić z promieniowania słonecznego dwie wiązki o długościach fali znajdujących się w paśmie absorpcyjnym ozonu (300–350 nm). Wyboru długości fali dokonuje się tak, aby w jednej z nich promieniowanie było silnie pochłaniane przez ozon, a w drugiej stosunkowo słabo. Przechodząc przez atmosferę promieniowanie w obu długościach fali ulega osłabieniu dzięki rozpraszaniu na cząsteczkach powietrza i aerozolu, a w jednej długości fali – dodatkowo ulega absorpcji przez ozon, oczywiście tym silniej, im więcej cząsteczek ozonu napotyka na swej drodze. Toteż pomiar względnego natężenia promieniowania w obu długościach fali pozwala na wyznaczenie całkowitej zawartości ozonu. Wykonanie obserwacji przy różnych wysokościach Słońca pozwala na wyznaczenie również i rozkładu pionowego ozonu. Przyrządem nowej generacji, powoli wkraczającym do światowej sieci pomiarowej ozonu, jest spektrofotometr Brewera. Jego zasada działania jest podobna jak w przypadku spektrofotometru Dobsona, różni się zaś od niego znacznym stopniem zautomatyzowania i komputeryzacji, co pozwala na natychmiastowe odczytywanie zawartości ozonu, a także dwutlenku siarki.

zmian jest bardzo silna zmienność naturalna, zależna od pory roku, sytuacji synoptycznej, położenia geograficznego miejsca dokonywania obserwacji itp. Materiału do wartościowych opracowań statystycznych dostarczają w pierwszym rzędzie stacje pomiarowe dysponujące wieloletnimi seriami obserwacji starannie wykonanymi za pomocą odpowiednio wykalibrowanych przyrządów pomiarowych. Do takich placówek należy Centralne Obserwatorium Geofizyczne Polskiej Akademii Nauk w Belsku (koło Grójca), gdzie od 1963 roku wykonywane są nieprzerwanie pomiary całkowitej zawartości i rozkładu pionowego ozonu za pomocą spektrofotometru Dobsona. W wyniku tych badań można stwierdzić, że w latach 1963–1987 nastąpił około 2-procentowy spadek ilości ozonu w stratosferze i 12-procentowy wzrost zawartości ozonu w troposferze.

Ten ostatni wynik mógłby wydawać się pocieszający wobec znanego zagrożenia dla ludzi, roślin i zwierząt wynikającego ze zmniejszenia się całkowitej zawartości ozonu, a więc grubości warstwy chroniącej nas dotąd na ogół skutecznie przed niszczącym i szkodliwym promieniowaniem nadfioletowym. Dokonane przez liczne stacje pomiarowe spostrzeżenie o znaczącym wzroście koncentracji ozonu w troposferze w ciągu ostatnich lat, zwłaszcza w Europie (są nawet doniesienia, że nad naszym kontynentem koncentracja ozonu podwoiła się w stosunku do obserwowanej przed 100 laty), wydaje się być równie godne uwagi, jak zjawisko „dziury antarktycznej”, gdyż może mieć nie mniej ważne, choć innego rodzaju skutki dla ludzkości.

Przyjmuje się, że znaczne perturbacje ozonu troposferycznego, zwłaszcza w ciągu ostatnich kilkunastu lat, wynikają ze wzrastającej emisji do atmosfery gazów źródłowych, takich przede wszystkim jak węglowodory i tlenki azotu (NO_x). Główne źródła tych związków to, niestety, silniki samochodowe, energetyka, jak i wszelkie urządzenia, w których zachodzą procesy spalania, gdyż podczas nich następuje zawsze w mniejszym lub większym stopniu emisja tlenków azotu. Toteż znalezienie sposobów zmniejszenia koncentracji ozonu troposferycznego będzie bardzo trudne, prawdopodobnie trudniejsze niż ochrona ozonu stratosferycznego, którą w wielu krajach zaczyna się podejmować.

Okazuje się, że nie możemy się pocieszać, iż ubytki ozonu w stratosferze mogą być, choć częściowo, kompensowane wzrostem koncentracji ozonu w troposferze półkuli północnej. Tego rodzaju zmiany w rozkładzie pionowym ozonu są bardzo niekorzystne, gdyż ozon – nawet w niewielkich stężeniach – jest nie tylko szkodliwy dla ludzi i zwierząt i toksyczny dla roślin, ale przede wszystkim w troposferze jest gazem wywołującym tzw. efekt cieplarniany i to tak wydajnie, że może się z nim równać tylko dwutlenek węgla.

Efekt cieplarniany i jego przewidywane skutki

Temperatura obserwowana przy powierzchni Ziemi jest w głównej mierze wynikiem równowagi między ilością energii otrzymywanej od Słońca i energii wypromieniowanej przez układ Ziemia – atmosfera. Promieniowanie słoneczne padając na Ziemię ogrzewa jej powierzchnię. Następnie ciepło to oddawane jest do atmosfery głównie przez promieniowanie podczerwone. Może ono przeniknąć przez atmosferę i znaleźć się w przestrzeni kosmicznej bądź zostać zaabsorbowane przez substancje gazowe występujące głównie w troposferze, substancje reemitujące to promieniowanie także i w kierunku Ziemi. Ta druga ewentualność dotyczy większej części emitowanego przez Ziemię promieniowania podczerwonego i stanowi istotę efektu analogicznego do działania nie tyle cieplarni, co raczej inspektu – promieniowanie wpada w pewną przestrzeń jak w pułapkę. Jak dotąd, efekt ten w atmosferze był dla nas dobroczynny. Uważa się, że jeśli go nie było, to średnia temperatura przy powierzchni Ziemi byłaby o około 30 K niższa od obserwowanej dotychczas. Jednakże koncentracja substancji śladowych w atmosferze stale wzrasta i dlatego oczekuje się wzmoczonego efektu cieplarnianego, tzn. znaczącego wzrostu temperatury w troposferze w ciągu najbliższych kilkudziesięciu lat.

Przy obecnym stanie wiedzy, złożoności i współzależności zjawisk, z którymi trzeba będzie mieć do czynienia, właściwie bardziej możemy sobie wyobrażać niż przewidywać konsekwencje podniesienia się temperatury przy powierzchni Ziemi. Wśród nich najważniejsze to: zaburzenia w występowaniu opadów i cyklu hydrologicznego, częściowe stopienie się lodowców i lodów polarnych, a w konsekwencji podniesienie się poziomu oceanu światowego i zatopienie wielu obszarów przybrzeżnych i leżących w depresjach oraz zmiany klimatu, których konsekwencje dla życia na Ziemi są szczególnie trudne do prognozowania.



Rozwiązanie zadania M 560.

Skorzystamy z wyniku poprzedniego zadania. Rozłożymy funkcję f na ułamki proste:

$$f(z) = \frac{-z}{z^2 + z - 1} = \frac{-z}{(z-a)(z-b)} = \frac{A}{z-a} + \frac{B}{z-b},$$

$$\text{gdzie } a = \frac{-1 + \sqrt{5}}{2}, b = \frac{-1 - \sqrt{5}}{2}.$$

Ma być

$$A(z-b) + B(z-a) = -z \text{ dla } |z| < \frac{1}{2},$$

$$\text{stąd } B(b-a) = -b, A(a-b) = -a,$$

$$\text{czyli } A = -\frac{\sqrt{5}-1}{2\sqrt{5}}, B = -\frac{\sqrt{5}+1}{2\sqrt{5}}.$$

Zauważmy teraz, że $u_0 = f(0)$,

$$u_1 = \frac{f'(0)}{1!}, u_2 = \frac{f''(0)}{2!} \text{ i ogólnie}$$

$$u_n = \frac{f^{(n)}(0)}{n!}. \text{ Z drugiej strony}$$

n -ta pochodna $\frac{1}{z-a}$ wynosi

$$(-1)^n n! (z-a)^{-(n+1)}, \text{ czyli}$$

$$u_n = \frac{f^{(n)}(0)}{n!} = -\frac{A}{a^{n+1}} - \frac{B}{b^{n+1}}. \text{ Zatem}$$

$$\begin{aligned} u_n &= \frac{\sqrt{5}-1}{2\sqrt{5}} \left(\frac{\sqrt{5}-1}{2}\right)^{-(n+1)} + \\ &+ \frac{\sqrt{5}+1}{2\sqrt{5}} \left(\frac{-\sqrt{5}-1}{2}\right)^{-(n+1)} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{5}} \left(\left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)^n - \left(\frac{1-\sqrt{5}}{2}\right)^n \right). \end{aligned}$$