

*Zádor Judit*

## Hogyan alakul ki az, ami azután kilyukad?

- *Bevezetés*

Mindenki hallott már a főként a Déli-sarkon észlelt ózonlyukról, annak káros következményeiről és arról, hogy mindezekért az ember által nagy mennyiségben a légkörbe juttatott halogénezett szénhidrogének (CFC-k) a felelősek. De vajon tudjuk-e, hogy hogyan alakul ki a Földünket pajzsként védő ózónréteg? Milyen folyamatok összejátszása és ellentétes hatása alakítja ki ezt a csak bizonyos magasságban megfigyelhető dúsulást? Ez a cikk az alapvető folyamatokat mutatja be, és ezeken keresztül megsejteti azt, hogy mennyire fontos a légkörben lejátszódó folyamatok részletes felderítése. Az olvasó betekintést kap a gázfázisban lejátszódó reakciók elméletébe, azaz a gázkinetikába, illetve a fény hatására lejátszódó, úgynevezett fotokémiai reakciók néhány alapvető sajátosságával is megismerkedhet.

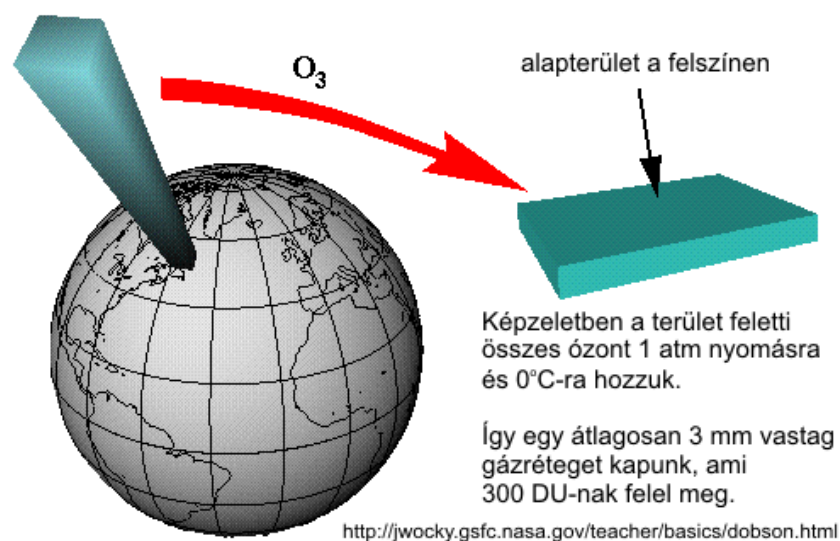
### *Az ózónréteg felfedezése*

Az ózont Christian Friedrich Schönbein, német vegyész azonosította 1840-ben, és jellegzetes szaga miatt nevezte el így (οζειν = ozein, görögül azt jelenti, hogy szagot áraszt). Arra azonban, hogy ez valójában az oxigén allotróp módosulata, csak nagyjából 20 évvel később jöttek rá<sup>1</sup>. Az ózon jelenlétét a légkörben ezután csakhamar felfedezték. Már 1881-ben UV és látható tartományban végzett mérésekkel ki tudták mutatni, hogy a magasabb légköri rétegekben nagyobb az ózon koncentrációja, mint a földfelszín közelében. Ma már pontosan tudjuk, hogy az ózon koncentrációja 15 km és 30 km között a legnagyobb, ezt szokás ózónrétegnek nevezni. Az ózónréteg egy stabil légköri képződmény, mert a légkör azon tartományában helyezkedik el (sztratoszféra), ahol a földfelszíntől mért távolság növelésével együtt nő a hőmérséklet. Mivel a melegebb levegő könnyebb a hidegnél, ezért a sztratoszférában nem alakulnak ki áramlások, a gázok csak lassan (ún. diffúzióval) keverednek.

---

<sup>1</sup> Az ózon standard állapotban kék színű gáz, forráspontja  $-112^{\circ}\text{C}$ , fagyáspontja  $-193^{\circ}\text{C}$ ; folyadék és szilárd halmazállapotban sötétkék.

A légköri ózon mennyiségét gyakran egy érdekes mértékegységben, az ún. Dobson egységben (Dobson unit, DU) adják meg, melyet G.M.B. Dobsonról neveztek el, aki az első ózommérő készüléket szerkesztette és használta. A DU a földfelszín egy adott pontja felett megtalálható teljes ózommennyiséget adja meg, mégpedig úgy, mintha képzeletben az összes ózont 1 atm nyomásra és 0°C-ra hoznánk, és ennek a rétegnek lemérnénk a vastagságát századmilliméterben. Az átlagos ózommennyiség 300 DU, azaz olyan, mintha mindössze 3 mm vastag standard állapotú ózonréteg védene a Nap káros sugaraitól! A DU-t az 1. ábra szemlélteti.



1. ábra. A Dobson egység szemléltetése

Párizsban, 1929-ben rendeztek egy külön az ózonnal foglalkozó konferenciát, ahol Sidney Chapman, angol geofizikus és matematikus bemutatta az ózon keletkezéséről alkotott elméletét, amely nagyságrendileg helyes becslést adott az ózonrétegben található ózonkoncentrációra, illetve az ózonréteg elhelyezkedésére a légkörben.

### *A Chapman mechanizmus lépései*

A Chapman által javasolt mechanizmus (lásd 1. táblázat) alapja, hogy a nagyenergiájú napsugarak hatására a sztratoszférában lévő oxigénmolekulák egy kis hányada disszociál, és így két oxigén-atom keletkezik (1). Az oxigén-atom ezek után hozzákapcsolódik a nagy mennyiségben jelen lévő O<sub>2</sub>-molekulák egyikéhez, és így kialakul egy ózonmolekula (2). A napsugárzás azonban az ózont is képes elbontani, így

az visszaalakulhat O-atommá és O<sub>2</sub>-molekulává (3). Ezen kívül, ha már jelen van ózon, akkor az O-atomok ezzel is képesek reagálni, és így két O<sub>2</sub>-molekula képződik (4).

1. táblázat. A Chapman mechanizmus lépései.

		reakció típusa	sebességi együttható	sebesség	gyors/lassú?
1	$O_2 + h\nu \rightarrow O + O$	fotokémiai	$j_1$	$v_1 = j_1[O_2]$	lassú
2	$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	ütközéses	$k_2$	$v_2 = k_2[O][O_2][M]$	gyors
3	$O_3 + h\nu \rightarrow O + O_2$	fotokémiai	$j_3$	$v_3 = j_3[O_3]$	gyors
4	$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	ütközéses	$k_4$	$v_4 = k_4[O][O_3]$	lassú

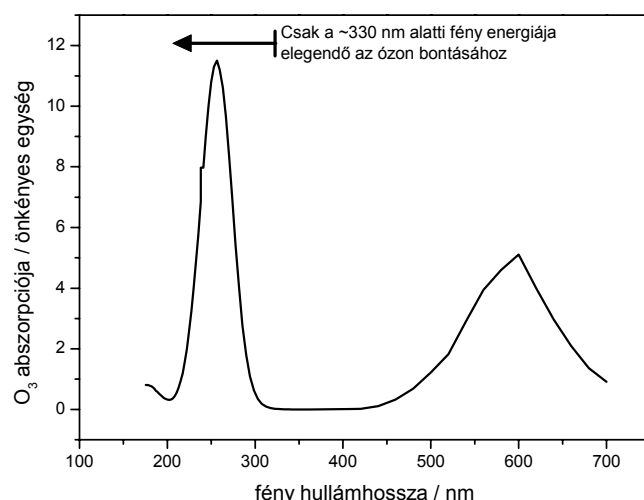
A táblázat (és a valós folyamatok) megértéséhez szükséges néhány fogalom és összefüggés megismerése. A felsorolt reakciók mindegyike ún. **elemi reakció**, azaz a reakciópartnerek közt a valóságban, molekuláris szinten is a reakcióban szereplő lépés játszódik le, melyet már nem lehet további kémiai lépésekre bontani.

A **fotokémiai reakciókban** (1. és 3. lépés) a reakcióban szereplő molekula (O<sub>2</sub>, illetve O<sub>3</sub>) elnyel egy fotont, és ennek hatására a molekulát összetartó egyik kötés felhasad. Ennek azonban két feltétele van.

1. A molekula képes legyen elnyelni az adott hullámhosszúságú fényt.
2. A foton energiája nagyobb legyen, mint a felszakadó kötés kötési energiája.

Az O<sub>2</sub>-molekula kétszeres kovalens kötésének felszakításához nagyon nagy energiájú fotonok kellene (UV tartomány,  $\lambda < 242$  nm), míg az ózonban található gyengébb kötés bontásához kisebb energia is elegendő

$(\lambda < 330 \text{ nm})^2$ . A 2. ábrán az ózon fényelnyelési, ún. *abszorpciós* spektrumát láthatjuk. Az ábráról leolvasható, hogy az ózon a 200 és 300 nm-es UV, illetve a 450-700 nm-es látható tartományban képes elnyelni a fényt<sup>3</sup>. A két tartományból azonban csak a 200-300 nm-es az, ahol a fotonnak elegendő az energiája ahhoz, hogy felszakítson egy kötést az ózonmolekulában.



2. ábra. Az ózon fényelnyelési, azaz abszorpciós spektruma.

A **fotokémiai reakciók sebessége** arányos az elbontandó gáz koncentrációjával, hiszen minél több molekula van egy adott térfogatban, annál nagyobb a valószínűsége annak, hogy valamelyiket eltalálja egy foton. Az arányossági tényezőt  $j$ -vel szokás jelölni, és leegyszerűsítve azt fejezi ki, hogy mekkora a valószínűsége annak, hogy adott fényforrás esetén (esetünkben ez a Nap) az éppen beérkező foton valóban képes felszakítani a kémiai kötést.

Az **ütközéses reakciókat** gázfázisban nyugodtan elképzelhetjük úgy, mintha golyók (atomok), illetve rugóval összekapcsolt golyók (molekulák) ütköznének. Ez az elképzelés egyébként egyáltalán nem haszontalan, az ütközéses reakciók egyszerűbb elméletei is ezt a modellt használják az alapvető összefüggések levezetésére. A 4. reakcióban tehát

<sup>2</sup> A fény hullámhossza ( $\lambda$ ) és a foton energiája ( $E_{\text{foton}}$ ) közt *fordított arányosság* áll fenn:  $E_{\text{foton}} = h\nu$ , és tudjuk, hogy  $c = \lambda\nu$ , azaz  $E_{\text{foton}} = hc/\lambda$ . A képletekben  $h$  a Planck állandó,  $c$  a fénysebesség vákuumban,  $\nu$  pedig a fény frekvenciája.

<sup>3</sup> A látható tartományban való fényelnyelése miatt kék színű az ózon.

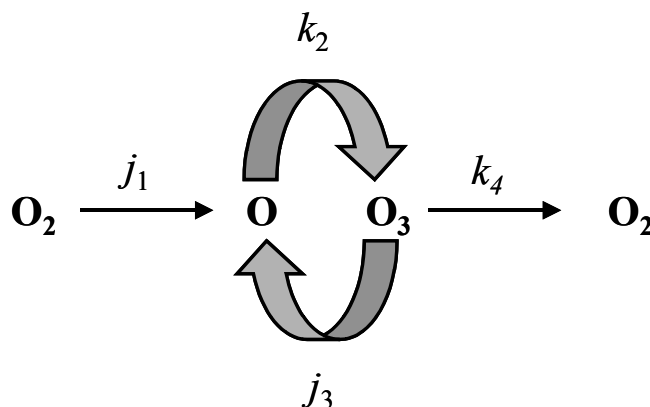
az történik, hogy egy O-atom eltalál egy O<sub>3</sub>-molekulát, ami – amennyiben megfelelően nagy energiával és térben kedvező helyzetben ütköztek – képes leszakítani egy O-atomot az O<sub>3</sub>-molekulából, és így két oxigénmolekula keletkezik. A reakció sebessége arányos a gázok koncentrációival, hiszen minél nagyobbak ezek a koncentrációk, annál nagyobb az ütközés valószínűsége. A  $k$  arányossági tényező, amelyet *sebességi együtthatónak* szoktak nevezni, azt mutatja meg, hogy mekkora a valószínűsége annak, hogy a folyamat végbemenjen.

A 2. reakció magyarázata kissé eltér ettől. Itt ugyanis az ütköző O-atom nem szakít le semmit sem, hanem e helyett „hozzátapad” az O<sub>2</sub>-molekulához. Hogyan lehetséges, hogy az ütközés energiája nem dobja azonnal szét az újonnan keletkezett molekulát? A golyómodell itt sem veszi érvényességét. Ha az O-atom és a O<sub>2</sub>-molekula összeütközik, nem azonnal pattannak szét, hanem nagyon rövid időre egy nagy energiájú O—O<sub>2</sub> részecske alakul ki. Ez természetesen nem stabil, és leggyakrabban az őt létrehozó eredeti részecskékre esik szét. Ha azonban az ütközés után nagyon rövid időn belül az O—O<sub>2</sub> részecske találkozik egy tetszőleges molekulával (ezt jelöltük M-mel), akkor átadhatja neki a többletenergiáját, és ennek következtében stabilizálódik O<sub>3</sub>-ként. M energiája természetesen megnő, de ez már nem befolyásolja a reakciót. Ebből, és az előzőekből logikusan következik, hogy egy ilyen reakció sebessége az összes ütköző részecske koncentrációjával arányos, és hasonlóan az előbbiekhöz, a sebességi együttható adja a sikeres ütközések valószínűségét.

### *A Chapman mechanizmus értelmezése*

A 3. ábrán a Chapman mechanizmus négy reakciójának egymáshoz való viszonyát ábrázoltuk, tehát azt, hogy az egyes anyagfajták mely reakciókban alakulnak át egy másik anyagfajtvá. Légköri körülmények között a 2. és a 3. reakció nagyságrendekkel gyorsabban játszódik le, mint az 1. vagy a 4. reakció (ez a  $j_1$ ,  $k_2$ ,  $j_3$  és  $k_4$  sebességi együtthatók értékeinek nagyságrendi eltéréséből ered). Ennek érdekes és fontos következményei vannak. Ha a 2. és a 3. reakció nagyon gyors, akkor az O-atom és az O<sub>3</sub>-molekula közt egyensúly alakul ki, annak ellenére, hogy folyamatosan keletkeznek és fogynak az 1. és 4. lépésekben. Képzeljünk el egy erdőt, amelybe az erdészek egyrészt fiatal fákat ültetnek (1. reakció, O-atom termelés), másrészt pedig kivágnak fákat (4. reakció, O és O<sub>3</sub> fogyása). Ha

az ültetés és kivágás sebessége sokkal lassabb, mint az erdőben a fák természetes keletkezése és pusztulása (2. és 3. reakció sebessége), akkor a külső szemlélő nem fog változást látni az erdő olyan tulajdonságaiban, mint amilyen például a fák koreloszlása (az O-atom és O<sub>3</sub>-molekula aránya).



3. ábra. A Chapman mechanizmus reakcióinak egymáshoz való viszonya. A vastagabb nyíl gyorsabb reakciót jelöl.

Légköri mérések szerint az O-atom és az O<sub>3</sub>-molekula koncentrációinak aránya állandó. Ebből következik, hogy a két anyag valóban dinamikus egyensúlyban van egymással, ami csak akkor teljesülhet, ha a 2. és a 3. reakciók sebessége csaknem megegyezik, azaz  $v_2 = v_3$ . Behelyettesítve a sebesség kifejezéseit az 1. táblázatból:

$$k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] = j_3[\text{O}_3] \quad (1)$$

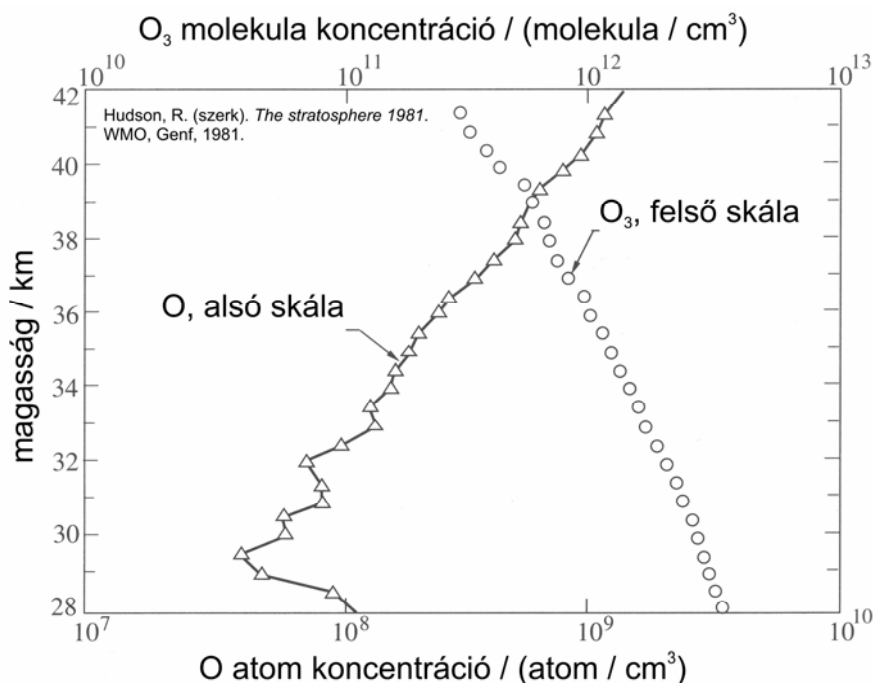
átrendezve:

$$\frac{[\text{O}]}{[\text{O}_3]} = \frac{j_3}{k_2[\text{O}_2][\text{M}]} \quad (2)$$

azaz sikerült kifejeznünk az O-atom és az O<sub>3</sub>-molekula koncentrációinak arányát.

A 2. képletből azonban ennél többet is megtudhatunk, ha megvizsgáljuk az arány függését a magasságtól. Ha feljebb megyünk a légkörben, akkor csökken a nyomás, azaz csökken az M (ami egy tetszőleges légköri részecske) és az O<sub>2</sub> koncentrációja is. A fotokémiai reakció sebességi együtthatója ( $j_3$ ) viszont nő, hiszen egyre feljebb haladva a légkörben egyre erősebb a napsugárzás. Ez utóbbinak az az oka, hogy a légkör

megszűri a sugárzást, így alacsonyabban vastagabb légréteg szűri a napfényt. Az ütközéses reakció  $k_2$  sebességi együtthatója nem függ jelentős mértékben a magasságtól. Mivel tehát a magassággal a számláló értéke nő, a nevezőé pedig csökken, minél magasabba megyünk, annál nagyobb az O-atom aránya és kisebb az ózonné. A számítások azt mutatják, hogy az  $O_3$  kb. 50 km alatt van jelentős mennyiségben, míg e felett az O-atom koncentrációja nagyobb. Ezt összevethetjük a 4. ábrával, ahol kísérleti eredmények láthatók, melyek láthatóan összhangban vannak a modell eredményeivel: 40 km-es magasságban kb. 1000-szerese az ózonkoncentráció az O-atom koncentrációnak, míg 30 km-es magasságban ez az arány már 10 000.



4. ábra. Az O-atom (háromszögek, alsó skála) és az  $O_3$ -molekula (körök, felső skála) koncentrációja a légkörben a magasság függvényében. A koncentrációk skálája logaritmikus, a koncentrációt pedig a szokásos  $\text{mol/dm}^3$  helyett  $\text{molekula/cm}^3$ -ben adtuk meg. A két mértékegység az Avogadro szám ismeretében könnyen átváltható egymásba,  $1 \text{ mol/dm}^3 = 6 \times 10^{20} \text{ molekula/cm}^3$ .

A 3. ábra és a kísérletek alapján még egy fontos következtetésre juthatunk. A megfigyelések azt mutatják, hogy az ózon koncentrációja időben nem változik egy adott magasságban (az ózonlyuk megjelenése esetén persze lecsökken a sarkok felett, de ehhez az ember által a légkörbe

juttatott CFC-k, és egyéb körülmények is szükségesek – most azonban csak a légkör természetes, háborítatlan állapotáról beszélünk). Gondolkodjunk logikusan! Ha az ózon koncentrációja időben állandó, és az  $[O]/[O_3]$  arány is, akkor az  $[O]+[O_3]$  is állandó kell hogy legyen az időben egy adott magasságban. Ez pedig csak akkor valósulhat meg, ha  $v_1 = v_4$  teljesül (az előbbi hasonlattal élve: az erdő mérete is állandó marad, mert ugyanannyi fát ültetnek, mint ahányat kivágnak). Ha felírjuk ezt az egyenletet, és felhasználjuk a 2-es összefüggést, akkor levezethető (ezt most itt nem tesszük meg), hogy az  $[O]+[O_3]$  koncentráció  $\sqrt{j_1}$ -el, azaz az  $O_2$  fénnel való bontására vonatkozó együttható gyökével arányosan változik.

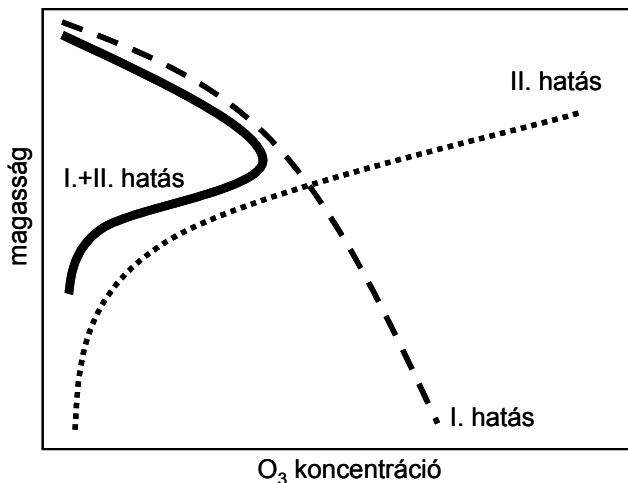
### *A Chapman mechanizmus következményei*

Azt, hogy az ózon egy viszonylag jól körülhatárolható rétegben, 15 km és 30 km magasság között található meg, az alábbi hatások együttesen okozzák:

- I. A 2. egyenletben az  $[O]/[O_3]$  hányados a magassággal növekszik s ennek következtében az ózon koncentrációjának a magassággal csökkennie kellene.
- II. Az  $[O]+[O_3]$  koncentráció arányos az 1. fotokémiai reakció sebességi együtthatójával, azaz minél erősebb a sugárzás, annál nagyobb a két koncentráció összege. A sugárzás viszont a magassággal nő, hiszen egyre feljebb egyre kevésbé érvényesül a légkör szűrő hatása. Ennek alapján azt várjuk, hogy az ózon koncentrációja a magassággal nő.

Az 5. ábrán láthatjuk, hogy a két ellentétes hatás együttese azt eredményezi, hogy az ózon csak egy jól meghatározott rétegben fordul elő nagyobb koncentrációban. Teljesen jogos tehát ózonrétegről beszélni!

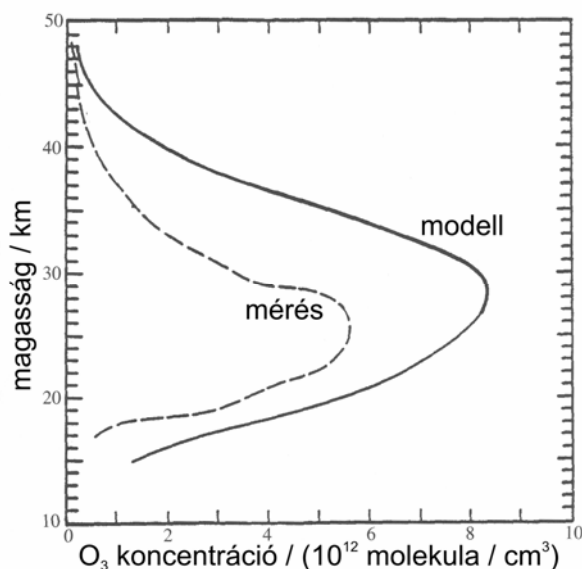




5. ábra. A I. és II. állítás, illetve a kettő eredőjeként előálló ózonkoncentráció.

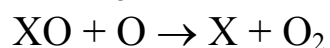
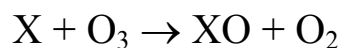
### *A Chapman mechanizmus hibája*

Most már csak azt kell ellenőrizni, hogy a modell alapján jósolt ózonmagasság és ózon-koncentráció hogyan felel meg a valóságnak (6. ábra). Láthatjuk, hogy az ózonréteg magasságát és kiterjedését a modell jól közelíti, azonban a modell alapján számolt O<sub>3</sub>-koncentráció kb. 1,5-szerese a valódi értéknek.

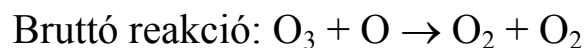


6. ábra. A modell alapján számított O<sub>3</sub>-koncentráció (folytonos vonal) és a mért O<sub>3</sub>-koncentráció (szaggatott vonal).

Az eltérés oka sokáig rejtély volt. Csak nemrégiben, a kísérleti módszerek fejlődése következtében találták meg a megoldás. A sztratoszférában sikerült kimutatni a nagyon kis koncentrációban jelen levő gyököket, azaz reaktív, párosítatlan elektronnal rendelkező részecskéket. Ilyen például a H-, a Cl- és a Br- atom, az OH-gyök, illetve az NO-molekula is (bár molekulának hívjuk, ennek a részecskének is van egy párosítatlan elektrója). Eleinte nem tulajdonítottak ezeknek a részecskének túl nagy jelentőséget, hiszen nagyságrendekkel kisebb koncentrációban fordulnak elő a sztratoszférában, mint a Chapman mechanizmusban szereplő bármelyik részecske. Emiatt úgy gondolták, hogy ezen anyagfajták reakcióinak a sebessége is kicsi. Valójában azonban ezek a kis koncentrációban jelenlévő anyagok (H, Cl, Br, OH és NO) az alábbi **katalitikus** folyamatban képesek bontani az ózont.



-----



ahol X = H, OH, NO, Cl, vagy Br

Láthatjuk, hogy a bruttó folyamat az ózon bontása, és azt is, hogy az X = H, OH, NO, Cl, vagy Br részecskét nem fogyasztja a bruttó reakció. Így egy X részecske sokmillió O<sub>3</sub>-molekulát is képes elbontani addig, amíg valamilyen lassú folyamat el nem távolítja a sztratoszférából. A katalitikus reakciókkal korrigált Chapman mechanizmus már helyesen adja meg az ózon koncentrációját az ózonrétegben.

Felhasznált irodalom:

Wayne, R.P., 2000. Chemistry of atmospheres, Oxford, New York.

Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998. Atmospheric chemistry and physics, Wiley, New York.