**ТЕМА 9. СТАН АТМОСФЕРИ ТА ВПЛИВ НА АТМОСФЕРУ ДІЯЛЬНОСТІ ЛЮДЕЙ**

**Мета:** ознайомитися з основними характеристиками атмосфери, її структурою та функціями; дослідити джерела забруднення атмосфери, їх вплив на клімат, екосистеми та здоров'я людини; сформувати розуміння наслідків антропогенного впливу на атмосферу та необхідність впровадження екологічно орієнтованих рішень для її збереження якісного стану.

**План**

### 1. Структура і склад атмосфери.

### 2. Фотодисоціація. Фотодисоціація води, повітря.

### 3. Реакції атмосферних іонів.

**🖉Основні поняття**: атмосфера; іоносфера; тропосфера; мезосфера; термосфера; дисоціація; фотодисоціація, фотон, атмосферні гази.

### 1. Структура і склад атмосфери

Атмосфера – це газова оболонка Землі. Її маса становить близько 5,9 × 1015 тонн. Іноді вона нагадує шар рідкої води, що покриває у вигляді морів і океанів три чверті земної поверхні. І як умови життя в глибинах океану разюче відрізняються від умов проживання поблизу поверхні води, так і умови на дні повітряного океану, в якому живе людство, відрізняються від тих, що існують на верхніх шарах земної атмосфери.

Атмосфера має шарувату будову і складається з кількох сфер, між якими розташовуються перехідні шари – «паузи». У сферах змінюється кількість повітря і його температура. Області мінімуму і максимуму температур – це «паузи», а проміжні області – це сфери. Так, тропопауза відділяє тропосферу від стратосфери; стратопауза – стратосферу від мезосфери і т. д.

Найбільш щільний шар повітря, що прилягає до земної поверхні, має назву тропосфери. Протяжність її по висоті в середніх широтах становить 10 – 12 км над рівнем моря, на полюсах 7 – 10 км, над екватором 16 – 18 км. У ній зосереджено чотири п’ятих всієї маси атмосфери. Температура в тропосфері по висоті зменшується на 0,6оС на кожні 100 м і коливається від +40оС до -50ºС. Далі температура від кордону 30 км починає підвищуватися і на висоті 50 км досягає +10оС (стратопауза).

У мезосфері знову відбувається зниження температури до -530С. Вище мезосфери (область знижених температур) розташована термосфера, або іоносфера. Тут знову відбувається потепління – на висоті 150 км температура досягає 200 – 240оС, на рівні 200 км – 500оС, а на висоті 500 – 600 км перевищує 1500оС.

Розглянутий температурний зріз атмосфери багато в чому визначається характером хімічних перетворень у цих областях. На відміну від температури, атмосферний тиск неухильно зменшується з висотою. Особливо різко він падає в нижніх висотах. Така особливість пояснюється стискальністю атмосфери на відміну від гідросфери: на рівні моря тиск складає 760 мм ртутного стовпчика, на висоті 100 км Р = 2,3 × 10-3 мм рт. ст., а на висоті 200 км Р = 1,0 × 10-6 мм рт. ст.

Атмосфера є надзвичайно складною системою. Її пронизує випромінювання Сонця і частки високої енергії, які ним випускаються, а також космічне випромінювання. Цей потік енергії робить помітний хімічний вплив на атмосферу. Крім того, під впливом земного тяжіння більш важкі атоми й молекули опускаються в нижню частину атмосфери, а у верхній її частині залишаються більш легкі. У результаті склад атмосфери виявляється непостійним. Склад атмосфери в приземному шарі, наприклад, склад сухого повітря поблизу рівня моря має такі характеристики: приблизно 99 % всього складу припадає на частку двоатомних газів азоту і кисню, а все інше, за винятком вуглекислого газу, – на частку одноатомних газів.

Хоча на верхні зони атмосфери припадає лише невелика частина її маси, ці верхні шари значною мірою визначають життя на поверхні Землі. Вони захищають нашу планету від потоку променів і граду частинок високих енергій. У результаті такого впливу молекули і атоми піддаються хімічним перетворенням. Дифузний поділ (більш важкі внизу, легші нагорі) за тривалий період призвів до того, що на висоті 500 – 1000 км елемент гелій стає основним компонентом атмосфери. Гелієва «корона» Землі простягається приблизно до 1 600 км, а вище 2000 – 3000 км переважає водень.

Передбачається, що вище 400-500 км і азот перебуває в атомарному стані. Киснево-азотний склад зберігається приблизно до висоти 400-600 км. Вище 600 км у атмосфері починає переважати гелій приблизно до висоти 1600 км, а вище 2000-3000 км переважає водень.

Хоча на верхні зони атмосфери припадає лише невелика частина її маси, ці верхні шари значною мірою визначають життя на поверхні Землі. Вони захищають нашу планету від потоку променів і граду частинок високих енергій. У результаті такого впливу молекули і атоми піддаються хімічним перетворенням. Під дією сонячного випромінювання в атмосфері протікає безліч реакцій, у яких беруть участь азот, кисень, озон, оксиди нітрогену, карбон діоксид і пари води.

Йонізація відбувається в основному на висоті 70-80 км. При цьому відзначаються негативні (N-, О-, СО3-, NО2-, NО3-) і позитивні (N+, O+, О2+, Н+) йони. Ці йони утворюють різні комплекси: NO+N2; NO+CO2; NO+H2; O2+H2O.

Об’ємні концентрації компонентів, що постійно містяться в атмосфері, так званих «квазіпостійних», залишаються практично незмінними до висоти 100 км. Вміст інших компонентів, «активних» домішок, істотно змінюється залежно від пори року, географічного положення і висоти над рівнем моря.

Зміна складу атмосфери з висотою визначаються двома причинами.

По-перше, вона зумовлена дифузійним поділом: більш легкі молекули і атоми слабше притягаються до Землі. За довгий проміжок часу вони перемістилися у верхні шари атмосфери. Нагадаємо, що на цих висотах взагалі дуже мало атомів або молекул. Дифузний поділ (більш важкі – внизу, легші – нагорі) за тривалий період призвів до того, що елемент Гелій, вміст якого в атмосфері на рівні моря дуже малий, на висотах від 500 до 1000 км стає найголовнішим компонентом атмосфери. Гелієва «корона» Землі простягається приблизно до 1600 км, а вище 2000-3000 км переважає водень.

По-друге, зміна складу атмосфери з висотою викликається хімічними реакціями під впливом сонячної радіації. Електромагнітне випромінювання Сонця і частинки високої енергії, які викидаються, бомбардують атмосферу і поглинаються нею. Поглинання енергії призводить до дисоціації та йонізації атомів і молекул. Завдяки нерівномірному нагріванню сонячними променями у різних широтах, особливо між полярними і екваторіальними зонами, атмосферне повітря інтенсивно циркулює. Циркуляція повітря усереднює склад компонентів у ньому та сприяє переміщенню як водяної пари з океанів у континентальні райони, так і забруднень на великі відстані.

Атмосферне повітря ‒ це механічна суміш понад 50 різних газів. За вмістом можна виділити такі три основні групи компонентів атмосферного повітря:

1. Гази, які входять до складу повітря практично в сталих кількостях ‒ основні гази ‒ азот, кисень, аргон. Їх кількість є сталою.

2. Гази, які завжди присутні в атмосферному повітрі, але кількість їх змінна ‒ водяна пара, озон, вуглекислий газ, метан, амоніак, аерозолі.

3. Гази та інші речовини, які можуть бути присутні в атмосферному повітрі в змінних кількостях різні домішки природного походження і забруднення, що утворюються в результаті виробничої діяльності людини (викиди промислових підприємств, вулканічні викиди, окиси сульфуру та нітрогену).

*Кисень (О2)* ‒ найважливіша для людини частина повітря. У легенях кисень приєднується до гемоглобіну й утворює нестійку сполуку – оксигемоглобін, який доставляється з течією крові до кожної клітини. Там кисень поглинається клітиною і гемоглобін відновлюється. Від величини спожитого кисню залежить характер інтенсивності окиснювальних процесів у організмі. Подача збагаченого киснем повітря усуває кисневе голодування тканин організму при ряді захворювань. В атмосферному повітрі вміст кисню становить 20,95%, у видихуваному людиною повітрі ‒ 15,4-16%. Зниження його в атмосферному повітрі до 13-15% призводить до порушення фізіологічних функцій, а до 7-8% ‒ до смертельного результату.

*Азот (N2)* ‒ є основною складовою частиною атмосферного повітря. Повітря, що вдихається та видихається людиною містить приблизно одну й ту ж кількість азоту ‒ 78,97-79,2%. Біологічна роль азоту полягає, головним чином, в тому, що він є розріджувачем кисню, оскільки в чистому кисні життя неможливе. При збільшенні вмісту азоту до 93% настає смерть. З рослинною їжею (особливо бобових) азот у зв’язаному виді надходить до організму тварин і бере участь в утворенні тваринних білків, а, відповідно, і білків людського організму.

*Карбон (IV) оксид (вуглекислий газ), СО2* ‒ є фізіологічним регулятором дихання. Вміст у чистому повітрі становить 0,03%, у видихуваному людиною ‒ 3%. Зниження концентрації СО2 у вдихуваному повітрі не становить небезпеки, тому що необхідний рівень його в крові підтримується регуляторними механізмами через виділення при обмінних процесах. Підвищення вмісту вуглекислого газу у вдихуваному повітрі до 0,2% викликає у людини порушення самопочуття, при 3-4% спостерігається збуджений стан, головний біль, шум у вухах, серцебиття, уповільнення пульсу, а при 8% виникає важке отруєння, втрата свідомості і настає смерть. За останній час концентрація карбон (IV) оксиду в повітрі промислових міст збільшується в результаті інтенсивного забруднення повітря продуктами згоряння палива. Підвищення в атмосферному повітрі СО2 призводить до появи в містах токсичних туманів і «парниковому ефекту», пов’язаному з затримкою вуглекислотою теплового випромінювання землі. Вміст СО2 в повітрі служить важливим гігієнічним показником, за яким судять про чистоту повітря у виробничих, житлових і громадських будівлях. Гранично допустима концентрація вуглекислоти в приміщеннях ‒ 0,1%. Ця величина прийнята в якості розрахункової при визначенні ефективності вентиляції. Підвищення вмісту СО2 понад встановленої норми свідчить про загальне погіршення санітарного стану повітря, оскільки поряд з діоксидом вуглецю можуть накопичуватися інші токсичні речовини, може погіршується іонізаційний режим, зростати запиленість і мікробна забрудненість.

*Озон* (О3). У приземних шарах атмосфери міститься мізерно мала кількість озону ‒ не більше 0,000001 мг/л. Озон захищає живі організми землі від згубної дії короткохвильового ультрафіолетової радіації і одночасно поглинає довгохвильову інфрачервону радіацію, що випливала з Землі, оберігаючи її від надмірного охолодження. Озон володіє окисними властивостями, тому в забрудненому повітрі міст його концентрація нижче, ніж у сільській місцевості. У зв'язку з цим озон вважався показником чистоти повітря. Проте останнім часом встановлено, що озон утворюється в результаті фотохімічних реакцій при формуванні смогу, тому виявлення озону в атмосферному повітрі великих міст вважають показником його забруднення.

Інертні гази ‒ не мають вираженого гігієнічного та фізіологічного значення.

Сучасний хімічний склад атмосфери встановився близько 500 млн років тому. На сьогодні хімічний склад сухого атмосферного повітря залишається практично незмінним на всій земній кулі до висот 95-100 км. У зв’язку з цим, нижній 100-кілометровий шар атмосфери називають гомосферою. Однорідність хімічного складу забезпечується інтенсивним його переміщуванням, що здійснюється турбулентними рухами, впорядкованими вертикальними рухами та великомасштабними горизонтальними перемішуваннями.

### 2. Фотодисоціація. Фотодисоціація води, повітря

Сонце випускає енергію з різною довжиною хвилі. Короткохвильове випромінювання в ультрафіолетовій області спектра має високу енергією, що викликає хімічні реакції. При цьому енергія фотона (Е= hν) повинна бути достатньою для розриву хімічного зв’язку в молекулі та ініціювання процесу. Крім того, молекули повинні поглинати фотон, енергія якого повинна перетворюватися в якусь іншу форму. Перша реакція – фотодисоціація кисню:

О2 (г) + hν = 2О (г). (1)

Максимальна енергія, яка необхідна для такого перетворення, дорівнює 495 кДж/моль. Молекули О2 поглинають більшу частину короткохвильового випромінювання з високою енергією, перш ніж воно досягне нижньої частини атмосфери. При цьому утворюється атомарний кисень. На висотах близько 400 км дисоційованих 99 % молекул кисню, на частку молекул О2 припадає лише 1 %. На висоті 130 км затримання О2 і О однакове. На менших висотах вміст молекулярного кисню більший за такого атомарного.

Залежно від енергії поглиненого кванта атом Оксигену, що утворюється за реакцією (1), може знаходитися *в збудженому О(1D)* або в *основному стані О(3P)*. Атом, що знаходиться в основному стані, здатний вступити в реакцію синтезу озону:

О(3P) + О2 + М = О3 + М\* (2)

Реакція відбувається за участю третьої речовини М, якій і передається зайва енергія. Участь збуджених атомів Оксигену в реакції (2) не призводить до синтезу озону, оскільки в цьому випадку навіть перерозподілом енергії за участю третьої речовини М не вдається стабілізувати молекулу озону.

Реакція за участю «непарного Оксигену» призводить і до стоку озону із стратосфери:

О3 + О = 2О2  (3)

Проте швидкість цієї реакції значно нижча за швидкість реакції утворення озону, тому внесок реакцій за участю «непарного Оксигену» в процеси виведення озону з атмосфери незначний. Реакції утворення (2) і розкладання (3) озону часто називають *нульовим циклом озону*.

Енергія дисоціації молекули N2 дуже велика, значить, розірвати молекулу можуть тільки фотони з надзвичайно високою енергією і дуже малої довжиною хвилі. Таких фотонів небагато, та й молекула азоту погано поглинає фотони, навіть якщо їх енергія виявиться достатньою. Внаслідок цього атомарного азоту дуже мало.

*Фотодисоціація води.* Концентрація парів води значна поблизуповерхні Землі, але швидко зменшується з висотою. На висоті 30 км (стратосфера) становить три молекули на мільйон молекул суміші. Однак, опинившись у верхніх шарах атмосфери, вода піддається фотодисоціації з утворенням активних компонентів атмосфери – гідроксидного радикала та атомарного Оксигену, які беруть участь у багатьох процесах окиснення, в хімії стратосферного озону:

Н2О (г) + hν =Н (г) + ОН- (г), (4)

ОН- (г) + hν = Н (г) + О (г). (5)

Фотодисоціація здійснюється через процес йонізації. У 1924 році було встановлено, що у верхніх шарах атмосфери є вільні електрони, а за законом балансу зарядів мають бути і позитивно заряджені йони. Звідки ж беруться ці йони? Меншою мірою від впливу електронів, які доносяться від Сонця разом із сонячним вітром, а більшою мірою – внаслідок фотодисоціації. При впливі фотона молекула може поглинути його, не розщеплюючись на атоми. При цьому фотон вибиває з молекули електрон найвищого рівня, і утворюється молекулярний йон. Таким же чином може піддатися йонізації і нейтральний атом. Фотони, що викликають йонізацію, відносяться до високочастотної короткохвильової області в межах ультрафіолету. Це випромінювання не доходить до поверхні Землі, його поглинають верхні шари атмосфери.

Деякі вчені вважають, що на ранніх стадіях історії Землі, коли вона ще не мала кисневої атмосфери, фотодисоціація води відіграла відповідну роль у формуванні кисневої атмосфери.

### 3. Реакції атмосферних іонів

Утворені молекулярні йони мають дуже велику реакційну здатність, швидко реагують з будь-якими іншими частинками під час зіткнення, ці реакції також мають екзотермічний характер. Але оскільки при високому розрядженні віддача надлишкової енергії малоймовірна, то більш імовірна рекомбінація йона з електроном, що супроводжується дисоціацією:

N2 + + е- =N (г) + N (г); (6)

O2 + + е-=O (г) + O (г); (7)

NO + + е-= N (г) + O (г). (8)

Такі реакції називаються реакціями *дисоціативної рекомбінації*. Атомарний Нітроген у верхніх шарах атмосфери утворюється виключно в результаті такої реакції.

Перенесення заряду. Коли молекулярний йон стикається з якою-небудь нейтральною частинкою, між ними може відбутися перенесення електрону:

N2+(г) + О2(г)= N2(г) + О2+(г). (9)

Це можливо, якщо Е1(O2) менше E2(N2), то є енергія йонізації молекули, яка втрачає електрон, повинна бути менше енергії молекули, яку набуває електрон, тобто реакція повинна бути екзотермічною.

О+ (г) + О2 (г) =О (г) + О2+ (г); (10)

О2+ (г) + NО (г) = О2 (г) + NО+ (г) (11)

N2+ (г) + NО (г) = N2 (г) + NО г). (12)

Реакції перенесення заряду відіграють велику роль у багатьох областях хімії, особливо в біохімії. Реакції перенесення заряду не супроводжуються розривом хімічних зв’язків, здійснюється тільки перенесення електрону від однієї частинки до іншої.

Але існує клас реакцій в атмосфері, в ході яких частинки обмінюються атомами:

O+ (г) + N2 (г) = N (г) + NО+ (г); (13)

N2+ (г) + О (г) = N (г) + NО+ (г). (14)

Ці реакції є екзотермічними і протікають дуже легко, при цьому утвориться молекулярний йон NО+(г). Оскільки енергія йонізації NО найнижча з усіх часток, що знаходяться у верхніх шарах атмосфери, то NО+(г) не можна нічим нейтралізувати і цей йон є панівним у цій області.

Таким чином, молекули N2, О2 і NО відфільтровують більшу частину небезпечного (жорсткого) ультрафіолетового випромінювання на висоті близько 100 км.

На висоті понад 30 км фотодисоціація кисню залишається. У мезосфері і стратосфері концентрація молекулярного кисню перевищує концентрацію атомарного Оксигену, оскільки утворені атоми часто стикаються з молекулами О2, що призводить до утворення озону:

О (г) + О2 (г) = О3\* + 105 кДж / моль. ) (15)

Ця реакція оборотна і якщо частка О3\* не віддає надлишкову енергію при зіткненні з іншою (N2 і О2), то молекула розпадеться. Чим нижче до Землі, тим більша концентрація газів N2 і О2, і тим частіші зіткнення і стабілізація озону. Але знову ж таки, чим нижче, тим менше дисоціація О2 на атоми, оскільки відфільтровано випромінювання з довжиною хвилі 242 нм. Максимальна швидкість утворення озону на висоті 50 км, бо мало атомів Оксигену і, отже, мало озону.

Молекули озону самі можуть поглинати випромінювання, і найсильніше озоном поглинаються фотонами з довжиною хвилі 200-310 нм, що є дуже важливим. Це випромінювання іншими частинками не поглинається тією мірою, як і озоном. При такому випромінюванні все живе не може існувати. «Озоновий щит» відіграє важливу роль у збереженні життя на Землі.

Узагальнений процес циклічного виникнення і розкладання озону:

О2 (г) + hν = О (г) + О (г); (16)

О2 (г) + О (г) + М (г) = О3 (г) + М(г) + виділення тепла; (17)

О3 (г) + hν = О2 (г) + О (г); (18)

О (г) + О (г) + М (г) = О2 (г) + М (г) + виділення тепла, (19)

де М – будь-яка частка в зіткненні.

Результатом цього процесу є перетворення ультрафіолетового випромінювання Сонця на теплову енергію.

❓ *Питання для самоконтролю*

1. Назвіть і схарактеризуйте основні сфери атмосфери.
2. Як змінюється вміст основних компонентів атмосфери з висотою?
3. У якій сфері найбільше зосереджено атмосферного повітря?
4. Назвіть ділянки, які відокремлюють сфери в атмосфері.
5. Схарактеризуйте склад повітря в приземному шарі атмосфери.
6. Назвіть основні йони, які утворюються під час йонізації в атмосфері.
7. Напишіть основні рівняння реакцій фотодисоціації води у атмосфері.
8. Порівняйте фотодисоціацію кисню та азоту.