كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثالثة**

المادة : كيمياء بيئية

المحاضرة : الخامسة/نظري/ د.رهام معلا

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

جامعة طرطوس

كلية العلوم

قسم الكيمياء

الكيمياء البيئية

القسم النظري

المحاضرة الخامسة

العام الدراسي

٢٠٢٤-٢٠٢٥

مدرس المقرر

د. رهام معلا

الفصل الثالث

الإشعاع الشمسي قصير الموجة وبنية الطبقات العليا من الغلاف الجوي

Short wave solar radation and the structure of the upper layers of the atmosphere

يُعرَّف الإشعاع الشمسي بأنه المصدر الرئيس للطاقة على سطح الأرض؛ إذ إنة من المعروف أن عملية التركيب الضوئي التي تقوم بها النباتات الخضراء بوساطة الإشعاع الشمسي تؤدي إلى تكوين عدد لانهائي من المركبات الكيميائية الجديدة التي تمتلك ملايين كثيرة من الذرات المختلفة، وهي تستمر لتشكل كتلة النظام الحيوي المعقدة.

مضى على هذه العملية مئات ملايين السنين، وهو ما أدى إلى إنتاج جزء محدد من الذرات التي دخلت في تكوين مادة سطح الأرض. شارك الإشعاع الشمسي ليس فقط في تكوين النباتات والحيوانات التي تنتمي إلى منطقة، أو حقبة ما، وفي تكوين الأوساط الخالية من المتعضيات الحية على سطح الأرض، بل – أيضاً – في تركيب الغلاف الجوي، وتحديد تركيبه.

يندمج – غالباً – مفهوم الغلاف الحراري، والغلاف المحيط في مفهوم واحد، يدعى الغلاف الأيوني للأرض، الذي يتشكل بوساطة الإشعاعات الشمسية المؤينة ذات الأطوال الموجية القصيرة، التي تسبب تأين الغلاف الجوي الواقع على ارتفاعات من ٥٠ إلى ١٠٠٠ كيلومترعن سطح الأرض. بينت الدراسات المتعلقة بدراسة الغلاف الجوي، أن تركيب الغلاف الأيوني الموجود في خطوط العرض الوسطى والسفلية،

يرتبط ارتباطاً رئيساً بوجود الإشعاع الشمسي الموجي والذي يؤدي هذه الوظيفة المهمة في خطوط العرض العليا هو الإشعاع الشمسي الجسيمي.

٣ – ١ – أنواع الإشعاعات المؤينة ووحدات قياسها:

Sorts of the ionized radiations and their measuringunits

يقال عن الإشعاع إنه مؤيِّن، إذا أدى عبوره داخل وسط ما، إلى تأيُّن مكونات هذا الوسط؛ إذ يعتقد أن عملية التأيُّن، هي قدرة الإشعاع على إثارة الجزيئات المكونة للوسط، وهذه الإشعاعات المؤيِّنة،هي فوتونات، أو جسيمات.

يُعدُّ الإشعاع الفوتوني إشعاعاً كهرومغناطيسياً، وهو يتمثل بأشعة ألفا، وأشعة رونتجن؛ إذ يطلق على إشعاع ألفا، الإشعاع الكهرومغناطيسي الذي يظهر عند تغير طاقة نوى الذرات، كما تطلق هذه التسمية على جسيمات الاستنفاذ (مثال، بيتا β^-، β^+)، أما إشعاع رونتجن فهو عبارة عن إشعاع كهرومغناطيسي يتكون من إشعاع كبحي أو إشعاع خاص؛ إذ يندرج تحت مفهوم الإشعاع الكبحي، الإشعاع الفوتوني ذو الطيف المستمر الذي يظهر عند الطاقة الحركية للجسيمات المشحونة، أما الإشعاع الخاص أو المميز، فهو الإشعاع الفوتوني ذوالطيف المتقطع الذي يظهر عند تغير الحالة الطاقية لإلكترونات الذرة.

الإشعاع الجسيمي: هو الإشعاع المؤيِّن الذي يتألف من جسيمات ذات كتلة لا تساوي الصفر، وهو يوجد في حالات عدة؛ هي:

١ – إشعاع β، الذي يتألف من إلكترونات(β^-)، أو بوزوترونات (β^+)، أو الإشعاع البروتوني الذي يتألف من البروتونات ${}_1^1H$ والإشعاع النتروني الذي يتألف من النترونات ${}_0^1n$، والإشعاع الديتريومي الذي يتألف من نوى نظير الهيدروجين ${}_1^2D$، وإشعاع α الذي يتألف من جسيمات α، ذات البنية المشابهة لبنية نوى ذرات الهليوم، ${}_2^4He$، وتيارات الأيونات متعددة الشحنات، والذرات المانحة التي تتشكل بنتيجة التفاعلات النووية، ونواتج التفاعلات النووية، والانشطارية.

٢ – الإشعاع المؤيِّن الأولي: هو الإشعاع الذي يتفاعل في أثناء العملية المدروسة مع الوسط ويستخدم بعد نفوذه.

٣ – الإشعاع المؤيِّن الثانوي: هو الإشعاع الذي يظهر نتيجة تفاعل الإشعاع الأولي مع الوسط. ينقسم الإشعاع في أثناء تفاعله مع المادة إلى مؤيِّن مباشر، ومؤيِّن غير مباشر:

أ – الإشعاع المؤيِّن المباشر: هو الإشعاع الذي يتألف من جسيمات مشحونة، تمتلك طاقة حركية كافية من أجل التأين عند الصدم.

ب – الإشعاع المؤيِّن غير المباشر: هو الإشعاع الذي يتألف من الفوتونات، أوالجسيمات غير المشحونة، التي تستطيع مباشرة تشكيل الإشعاع المؤيِّن، أو تؤدي إلى حدوث تحولات نووية، عند التفاعل مع الوسط.

تقاس طاقة الجسيمات المتأينة – عادة – وهي الميّزة المهمة للإشعاع المؤيِّن بواحدة الإلكترون فولط؛ إذ يمثل الإلكترون فولط << الطاقة التي يكتسبها الإلكترون عندما يجتاز فرق كمون لفولط واحد ($1ev = 1,6 \cdot 10^{-19}$ J ، $1M\,ev = 10^6$ k .ev) .

يطلق على الطاقة اللازمة لاقتلاع إلكترون من مداره إلى اللانهاية اسم طاقة التأين، يبين الجدولان (٣ – ١)، و (٣ – ٢) القيم الحدية لطول الموجة، وللطاقات التي تكفي لتأيُّن الذرات، والجذور، والجسيمات التي تدخل في تركيب الغلاف الجوي.

تشير المعطيات الجدولية إلى أن تأين المكونين الأساسيين للغلاف الجوي(الأوكسجين والأزوت) قد يتم بوساطة أشعة الشمس التي تنتمي إلى مجالات طيفية مختلفة: $\lambda(o_2) \le 102,6nm$ ، $\lambda(N_2) \le 9,6nm$ ، وأن $\lambda(o) \le 91nm$.

الجدول (٣ – ١): الحد الأعلى لطول موجة تأين الذرات (λ) مقدراً بـ nm.

الذرة	(λ)		الذرة	(λ)		الذرة	(λ)
Na	241,2		Si	152,1		N	85,78
Al	207,1		C	١١٠		Ar	78,70
Ca	202,8		H	91,1		Ne	57,50
Mg	162,2		O	91,0		He	50,40

يشمل التأين مجموعة من المكونات غير الأساسية << النشطة >> التي تدخل في تركيب الغلاف الجوي؛ وهي على سبيل المثال H_2O ، O_3 ، CH_4 ، CO_2 ، OH ، CO، ومن الملاحظ أن الأربعة الأخيرة من هذه المكونات ذات طول موجة تأين(λ) حديّة.

يدعى الإشعاع وحيد الطاقة، إذا كان مؤلفاً من فوتونات متماثلة الطاقة، أو كان مؤلفاً من جسيمات متماثلة الحالة، ذات طاقات حركية متساوية. يعرّف الإشعاع غير وحيد الطاقة، بأنه الإشعاع الذي يتألف من فوتونات مختلفة الطاقة، أو من جسيمات متماثلة الحجم ذات طاقات حركية مختلفة. يكون طيف الإشعاع في مثل هذه الحالة طيفاً متقطعاً، أو طيفاً مستمراً.

الجدول (٣ – 2): الحد الأعلى لطول موجة تأين الجزيئات (λ) مقدراً بـ nm:

الجزيء	(λ)		الجزيء	(λ)		الجزيء	(λ)
NO_2	١٣٤		O_2	102,6		OH	94,0
CH_3	١٢٦		H_2O	98,5		CO_2	89,0
CH	٧,١١١		O_3	96,9		CO	88,5
SO_2	٤,١٠٠		CH_4	95,4		N_2	79,6

إيجاد القيم الأساسية، التي تميز الإشعاع المؤيِّن.

١– تيار الجسيمات المؤيِّنة Φ (تيار الفوتونات): هو عدد الجسيمات المؤينة dN التي تسقط على واحدة السطح خلال زمن dt، يعطى بالعلاقة:

$$\phi_n = \frac{dN}{dt}$$ ويقدر بـ s^{-1}

φ_n – كثافة تيار الجسيمات المؤيِّنة.

تعرّف بأنها شدة التيار الكهربائي الذي يجتاز عنصراً حجمياً من الغلاف الجوي، سطح مقطعه ds خلال ثانية واحدة، ويعطى بالعلاقة الآتية:

$$\varphi_n = \frac{d\phi_n}{dt}$$ ويقدر بـ $m^{-2} . s^{-1}$

٢ – طاقة تيار الإشعاع المؤين: Φ

هي طاقة الإشعاع المؤين dE الذي يعبر من خلال واحدة السطح خلال واحدة الزمن، ويقدر بواحدة $J . s^{-1}$ ، ويعطى بالعلاقة الآتية :

$$\Phi = \frac{dE}{dt}$$

٣–كثافة طاقة تيار الإشعاع المؤين φ:هي طاقة تيار الإشعاع المؤين dΦ الذي يعبر إلى غلاف الحجم العنصري خلال واحدة المساحة لمقطع هذا الغلاف (w/m^2):

$$\varphi = \frac{d\phi}{ds}$$

تجدر الإشارة إلى أن طاقة تيار الإشعاع المؤين هي شدة الإشعاع نفسها.

٣-٣ – الغلاف الأيوني للأرض: *Earth Ionosphere*

يشمل مفهوم الغلاف الأيوني للأرض كلاً من الغلاف الحراري *thermosphere*، والغلاف ميزوسفير *mesosphere*، وذلك لأن كلاً منهما يشترك مع الآخر في احتوائه على الأيونات، والإلكترونات؛ إذ يتحدد تركيز الجسيمات المشحونة في الغلاف الأيوني، بسرعة التأين من جهة، وبسرعة التحول إلى جسيمات، وبمقدار تفرق تيار الجسيمات المشحونة(أي بحسب كمية حاملات الشحنة، التي تلتحق بوحدة الحجوم التي تتركه خلال وحدة الزمن).

تتعلق فعالية جريان التفاعلات الكيميائية الضوئية، بكل من الخصائص الطيفية للإشعاع الوارد، وبالخصائص الطيفية لمكونات الغلاف الجوي.

٣-٣-١ – الخصائص الأساسية للتفاعلات الكيميائية الضوئية:

The fundamental characteristic of the photochemical reactions

تبدأ التفاعلات الكيميائية الضوئية، كما هو معروف، دائماً من امتصاص الجزيء لفوتون الإشعاع الذي تتوافق طاقته مع طاقة ارتباط الجزيء الواحد وهذا يتطلب توافر دفقات من الطاقة الضوئية ذات أطوال موجية قصيرة من أجل حدوث العملية الكيميائية الضوئية مع الجزيئات البسيطة، وهي الدفقات التي مصدرها من مجال الأشعة فوق البنفسجية.

تتطور العمليات الكيميائية الضوئية إلى مرحلة امتصاص فوتونات الضوء، وهي المرحلة الفيزيائية للعملية.

$$AB + h\nu = AB^*$$

يتشكل في نتيجة هذه المرحلة جزيء مثار إلكترونياً. تتجه هذه العملية في أكثر الأحيان وفق مجموعة من الاتجاهات المحتملة الحدوث:

يعود الجزيء إلى الحالة الابتدائية بسبب فقدان الطاقة الفائضة من خلال إشعاع الضوء (تألق الجزيء).

١ – تفكك الجزيء .

$$AB^* = A + B$$

٢ – دخول الجزيء في تفاعل كيميائي.

$$AB^* + C = AC + B$$

أو :

$$AB^* + C = ABC$$

٣ – ومن الممكن أن يمثل شحنة.

$$AB^* + C = AB^+ + C^-$$
$$AB^* + C = AB^- + C^+$$

٤ – يكتسب الجزيء طاقة زائدة بسبب التصادم مع جزيئات أخرى، ويصبح غير نشط (إخماد فيزيائي)، وهذا ما يؤدي إلى تحول طاقة الانتقال الإلكتروني إلى طاقة اهتزازية، أو طاقة دورانية فائضة.

$$AB^* + M = AB + M^*$$

٥ – تأين الجزيء بسبب فقده لإلكترون.

$$AB^* = AB^+ + e^-$$

تتناسب سرعة التفاعل الكيميائي الضوئي مع تركيز المادة نفسها، ومع ثابت التفكك الكيميائي الضوئي J_A، ومع قيمة المردود الكوانتي للتفاعل نفسه φ_i. يرمز للسرعة بالرمز υ_λ الموافقة لطول موجة الإشعاع λ، ويعبر عن هذه السرعة بالعلاقة الآتية:

$$v_\lambda = \varphi_i . J_A . [A]$$

يقدّر ثابت التفكك الضوئي J_A بمقلوب الثانية s^{-1}، وهو يتعلق بكل من طول موجة الإشعاع λ، وطبيعة المادة التي تدخل في العملية الكيميائية الضوئية.

تمرين: احسب طول الموجة الأعظمي للإشعاع الخاص بتفكيك جزيء الأوكسجين، وذلك بفرض أن جميع طاقة الفوتون تصرف على عملية التفكك، وأن طاقة ارتباط الذرات في جزيء الأوكسجين تساوي 498,3 k.J / mol تكافىء طاقة التفكك.

$$N_A = 6{,}022 \cdot 10^2 \quad ، \quad h = 6{,}626 \cdot 10^{-34} J.S$$

الحل:

يمكن أن يُعبَّر عن معادلة التفاعل بين الإشعاع وجزيء الأوكسجين، بمعادلة تفكك جزيء الأوكسجين الآتية:

$$O_2 + h\nu = O + O$$

تعد طاقة تفكك الجزيء O_2، بحسب شروط المسألة، مساوية لطاقة الارتباط، وهي بدورها تساوي طاقة الفوتون:

$$E(dissociation) = E(binding) = E(photon)$$

$E(dissociation)$ – طاقة التفكك

$E(\ binding\ )$ – طاقة الارتباط

لكن تحسب طاقة الارتباط لجزيء حقيقي على النحو الآتي:

$$E(binding) = \frac{498,3}{6,02.10^{23}} = 8,28.10^{-22}\ kJ\ /\ molecul$$

$$= 8,28.10^{-19}\ J\ /\ molecul$$

ترتبط طاقة الفوتون بطول الموجة الأعظمي للإشعاع الخاص بتفكيك الجزيء O_2 بالعلاقة الآتية:

$$E_{photon} = \frac{hc}{\lambda_{\max}}$$

h – ثابت بلانك

c – سرعة الضوء في الفراغ $m\ /\ s$

λ – طول موجة الإشعاع m،

ومنه:

$$\lambda = \frac{6,626.10^{-34}.2,997.10^{8}}{8,28.10^{-19}} = 2,40.10^{-7}\ m = 240nm$$

يتحدد عدد الفوتونات وحيدة اللون ذات التواتر (ν) التي تمتص خلال واحدة الزمن داخل طبقة من الغلاف الجوي ثخانتها العنصرية dH بالمعادلة:

$$-d\phi_{(\nu)} = \phi_{(\nu)} n\sigma(\nu) dH \sec X \qquad (١ - ٣)$$

$\sigma(\nu)$ المقطع الفعال لامتصاص الفوتونات وحيدة اللون ذات التواتر (ν) التي تُمتص من قبل الذرات، أو الجزيئات التي تركيزها n.

X زاوية الشمس في السمت.

نحصل بمكاملة المعادلة (٣ – ١) بوصفها تابعاً للارتفاع على:

$$\phi(\nu) = \phi_{\infty}(\nu).e^{-\sec X\sigma(\nu)} \int n.dH \qquad (٢-٣)$$

يخضع انتشار الأمواج الراديوية التي تُمتص من قبل طبقات الغلاف الأيوني أو التي تنعكس عنها لتأثير شروط هذا الغلاف؛ إذ إن الرأي قد استقر بعد اكتشاف الغلاف الأيوني مباشرة بوساطة الأمواج الراديوية على أن الغلاف الأيوني ينقسم إلى طبقات عدة، وأن هذا العدد لن يكون أقل من ست طبقات. تمت الدلالة على هذه الطبقات بالرموز F و E وD بتتابع يتعلق ببعد هذه الطبقات عن سطح الأرض. تبين فيما بعد، أن الطبقتين B وA غير موجودتين. يرمز للقسم السفلي للطبقة D من الغلاف الأيوني، التي تشكل الفضاء المناسب للطيران، بالرمز C. تستقر الطبقة F على ارتفاع 300km (يتغير الارتفاع من فصل إلى آخر، وبتغير خطوط العرض، وطول النهار، وعوامل أخرى). لكن موضع الطبقة E على ارتفاع 100kmعن سطح الأرض، وتقع في أسفلها الطبقة D التي تم تحديد موضعها بوساطة الأمواج الراديوية ذات الأطوال القصيرة، الواقعة ضمن المجال $100m > \lambda > 10m$.

يرتبط ظهور الطبقة E بتأين المكونات الأساسية للغلاف الجوي، بوساطة أشعة رونتجن ذات طول الموجة الواقع ضمن المجال $10nm > \lambda > 1nm$، ويكون مقطع الامتصاص الفعال لهذه الأشعة الذي يقدّر بواحدة السطح cm^2 في هذه الحالة $10^{-18} > \sigma > 10^{-19}$. يشترط تأين الطبقة D من الغلاف الأيوني أساساً عند امتصاص أشعة رونتجن ذات طول الموجة $1\ nm > \lambda > 0.1nm$ ، وعند مقطع فعال ($\sigma < 10^{-19} cm^2$).

يمتلك التأين بوساطة الجسيمات مكانة عند جميع الارتفاعات، أي في جميع مجالات الغلاف الأيوني؛ إذ ينبغي الإشارة خصوصاً إلى دور البروتونات ذات الطاقة 10 – 100MeV، التي تحرر إلكترونات حرة في المجال D في جميع الأغلفة القطبية.

تقوم الإلكترونات التي تتشكل بنتيجة التأين في الغلاف الأيوني بإبطال مجموعة التفاعلات التي تشارك فيها الشوارد الذرية، والشوارد الجزيئية، في عمليات ثلاثية التصادم؛ إذ تتعلق ثوابت سرعة التفاعلات بين الشاردة، والجزيئة بدرجة الحرارة، التي يؤدي تزايدها بمقدار ١٠ مرات إلى تناقص ثوابت سرعة تفكك جسيمات

الإلكترون، والشوارد الموجبة NO^+, O_2^+، N_2^+ بأشكال مختلفة، ضمن المجال (10 – 100) مرة.

تجدر الإشارة إلى أنه عند الارتفاع الأقل من ١٠٠ كيلو متر، وهو القسم السفلي من المجال D، يؤدي التصادم بين الإلكترونات والجزيئات المتعادلة، في هذا المجال الكثيف المتعادل من الغلاف الجوي، إلى انضمام الإلكترونات إليها، لتشكل جسيمات مشحونة سلبياً، لذلك تجري التفاعلات شاردة – جزيئات في هذا المجال بين الذرات المتعادلة، والجزيئات المتعادلة من جهة، والإلكترونات من جهة ثانية. إن الوظيفة المهمة التي تجري بصورة خاصة في أسفل الغلاف المتأين، تؤديها المكونات غير الأساسية في الغلاف الجوي؛ كالأوزون، و NO .

تعد العمليات الكيميائية الضوئية ذات أهمية كبيرة عندما تجري على ارتفاعات 90 – 200 km . يجب الإشارة إلى أن الوظيفة الحقيقية التي تجري على ارتفاع 200km تؤديها تيارات الانتشار، وخاصة الانتشار القطبي الذي يمثل انتشاراً مندمجاً يعاكس الجسيمات المشحونة، في اتجاه تناقص تركيزها، فإذا كانت معاملات انتشار الجسيمات متعاكسة الإشارة بشكل ملحوظ، تكون العملية عندئذ أكثر بطئاً؛ إذ تبين أن الانتشار القطبي أكثر انخفاضاً من مجاوراته بمرتين.

تؤدي العمليات التي تجري على ارتفاع 90km إلى تشكل قسط كبير من الشوارد السالبة، وإلى تشكل الأيون المائي من الشكل $H^+(H_2O)_n ; n = 1,2,3,...$.

تدرس التفاعلات الكيميائية الرئيسة، التي تشارك فيها الشوارد الموجبة، والتي تتشكل بتأثير الشمس، والإشعاع الكوني. يؤدي التوازن الكيميائي الضوئي على ارتفاع 90 – 200 km إلى تشكل أيونات أساسية هي: O^+ و O_2^+ و N_2^+ ، لكن قد لا تشارك الأيونات He^+ و H^+ و N^+ NO^+ الموجودة على الارتفاع نفسه، وقد يتغير التركيب الأيوني تغيراً شديداً، بتأثير عوامل معينة (مثال: الحقول المغناطيسية، والكهربائية) التي تؤدي إلى تخريب التوازنات الكيميائية الضوئية؛ إذ يؤدي وجود الحقل الكهربائي الذي كمونه $150 - 50 \ w/m^2$ في الفضاء الواسع جداً، وعلى ارتفاع F إلى تغير كامل في التركيب الأيوني، ولتصبح الشاردة NO^+ هي الأساس.

تتشكل الأيونات O^+ و O_2 و N_2^+ في الغلاف الجوي الأيوني بوساطة التفاعلات الآتية:

١) $O^+ + N_2 = NO^+ + N + 1{,}12eV$

٢) $O^+ + O_2 = O_2^+ + O + 1{,}54eV$

٣) $O + N_2^+ = O^+ + N_2 + 1{,}96eV$

٤) $O + N_2^+ = N_2O^+$

٥) $O_2 + N_2^+ = O_2^+ + N_2 + 3{,}5eV$

٦) $O_2^+ + NO = NO_3^+$

٧) $O_2^+ + N_2 = NO^+ + NO$

٨) $O_2^+ + N = NO^+ + O$

تجري التفاعلات ذات الأرقام من (١ – ٤) على ارتفاع ١٢٠ – ١٤٠ كيلو متر، وتجري التفاعلات التي تليها على ارتفاعات أقل من الارتفاع المذكور أعلاه. تتخرب – غالباً – الشوارد N_2^+ الموجودة تحت المجالE، بوساطة التفاعل (٤)، وعلى الارتفاع 100km، بوساطة التفاعل (٥). كما يجري تخريب الشوارد O_2^+ عن طريق التفاعلات (٦ – ٨) في المجال E، والمجالات الأخرى الأقل ارتفاعاً منه، وتتشكل بنتيجتها الشوارد NO^+.

تجدر الإشارة إلى أن الانتشار المهم للشوارد $\mathbf{O^+}$ عبر الغاز في المجال F من الغلاف الجوي يؤدي إلى تحولها إلى الذرات O؛ إذ يعبّر عن معامل الانتشار الاستقطابي D_a للشاردة O^+ عبر الذرة O بالعلاقة الآتية:

$$D_a = 2D_0 = n(O^+)^{-1}.1{,}38.10^{21}\left(\frac{T}{1000}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (٣ - ٣)$$

D_a – معامل الانتشار الاستقطابي، $m^2 . s^{-1}$.

$n(O^+)$ – تركيز الجسيمات $molecule/m^3$

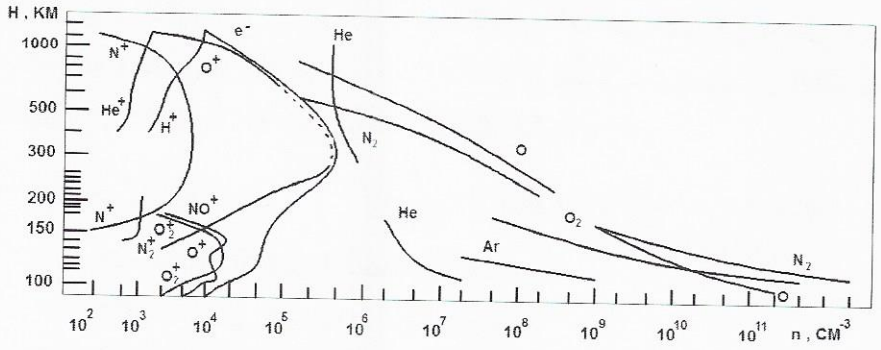
T – درجة الحرارة المطلقة، K.

تتعلق حركة الجسيمات المشحونة في الغلاف الجوي الأيوني بوجود الحقل المغناطيسي؛ إذ تتحرك الجسيمات المشحونة قسرياً في الغلاف الأيوني، باتجاه خطوط القوة المغناطيسية، تصبح بنتيجته الانزياحات العرضية للحقل المغناطيسي صعبة. ويكون دور هذا الانتشار ضعيفاً، عند دراسة العمليات في المستوى الشاقولي للغلاف الأيوني الواقع فوق خط الاستواء الذي تكون فيه خطوط القوة للحقل المغناطيسي

متوازية. لكن يجري الانتشار الاستقطابي في الاتجاه الشاقولي بفعّالية في خطوط العرض المرتفعة التي تكون فيها خطوط القوة للحقل المغناطيسي متعامدة تقريباً.

تكون مساهمة الانتشار، من أجل تغيير تركيز الجسيمات المشحونة، عند ارتفاعات مختلفة من الغلاف الأيوني، بسبب تنافس هذه العملية مع عمليات تشكل الأيونات، وعمليات اتحادها؛ إذ تكون العمليتان الأخيرتان أكثر نشاطاً في الجزء السفلي من الغلاف الأيوني، بالنسبة إلى تغير التركيز الأيوني، والتركيز الإلكتروني، ولهذا كان من الممكن إهمال الانتشار.

تتناقص سرعة اتحاد الجسيمات مختلفة الشحنة مع الارتفاع بسرعة أكبر من تزايد سرعة التشكل الأيوني. ينتج عن ذلك تزايد في القيمة التوازنية للتركيز الالكتروني n_e^-. يمكن القول: إن كلاً من الإشعاع الموجي، والإشعاع الجسيمي للشمس يقوم بعملية تأيين للغلاف الجوي للأرض. يتشكل الغلاف الأيوني للأرض المؤلف من الشوارد الموجبة والإلكترونات على الارتفاع الواقع بين ٥٠ إلى ١٠٠٠ كيلو متر، وهذا ما يوضّحه الشكل (٣ – ١).



الشكل (٣ – ١): تركيب الغلاف الأيوني للأرض في فترة الفعالية الشمسية الصغرى

يرتبط انتشار الجسيمات الموجبة، والسالبة، وتوزعها بكل من شدة الإشعاع الشمسي، أو ما يسمى الفعالية الشمسية، وكذلك بالفصل، وباليوم.

تتلاشى الإلكترونات والشوارد عند حدوث العمليات أيون – جزيئة، ويتوقف التوازن في توزيع التركيز الإلكتروني في أثناء التأين، والاتحاد، والانتشار.

تتعلق الشروط في الغلاف الأيوني بخطوط العرض؛ إذ يكون التركز الإلكتروني في خطوط العرض الوسطية أكثر استقراراً، لذلك فهو يتحدد قبل كل شيء بوساطة الإشعاع الموجي للشمس، كما ترتبط خصيصة توزع الإلكترونات في خطوط العرض المنخفضة ببنية الحقل الجيومغناطيسي.

يؤدي التوضع الأفقي لخطوط القوة في الحقل الجيومغناطيسي فوق خط الاستواء، على ارتفاع (١٠٠ – ١١٥) كيلومتر، إلى ظهور تيارات كهربائية تدعى التيارات الاستوائية، وهي تيارات يكون ظهورها مشروطاً بظهور ما يسمى بالشذوذ الاستوائي؛ إذ إن التوزع الإلكتروني في خطوط العرض هو الأكثر تعقيداً، والأكثر تغيّراً، بسبب الإشعاع الجسيمي للشمس، الذي يعدّ المنبع الأساس لتشكل الغلاف الأيوني.

٣-٣-٢ – العمليات الأساسية المرتبطة بالإشعاعات الشمسية قصيرة الموجة:

The main processes connected with short wave solar radiations:

تشير المعلومات العامة المعروفة، إلى ظهور مجموعة من المشكلات، ترتبط بمجالات طيفية مختلفة من الإشعاع الشمسي ذي الأطوال الموجية القصيرة، وهي:

١ – يسبب الإشعاع الشمسي الذي طول موجته $\lambda < 10$ nm تأين جميع مكونات الغلاف الجوي للأرض.

٢ – يؤدي الغلاف الضوئي المتصل وظيفة حقيقية في التفكك الضوئي لغاز الأوكسجين O_2 في مجال الطيف $125nm < \lambda < 175nm$، ويكون الامتصاص الأعظمي لهذه الأشعة على ارتفاع 100km.

٣ – يؤدي إشعاع إثارة ذرات الهيدروجين، الذي يعد المكون الرئيس للمادة الشمسية L_a (λ= 121,6nm)، وظيفة حقيقية في العمليات الفيزيوكيميائية التي تجري في الغلاف الجوي، بشدة عالية، وخصائص تغلغلية واضحة. يُلحظ الامتصاص الأعظمي L_a على ارتفاع 75km (من أجل الشمس في السمت<< *zenith* >>). يمتلك الإشعاع L_a القدرة على تأيين الجزيء NO، وهو يستطع تفكيك كل من CH_4، H_2O .

٤ – يؤيَّن الجزيء O_2 من قبل الإشعاع الموافق لسلسلة ليمان ذي طول الموجة λ= 102,6nm، وهو التواتر الذي يوافق كمون التشرد الأول لجزيء الأوكسجين.

٥ – يؤدي امتصاص الإشعاع ذي طول الموجة $15nm < \lambda < 80nm$ إلى تأيين O_2 و N_2 و O، وذلك من خلال اقتلاع الإلكترون الموجود في السويات الإلكترونية الداخلية.

٦ – يمتص إشعاع رونتجن الذي طول موجته $1\ nm < \lambda < 10\ nm$ من قبل طبقات الغلاف الجوي الموجودة على ارتفاع أعلى من 100km، إلاّ أنّ تأثير إشعاعات رونتجن ذات طول الموجة $0.1nm < \lambda < 1\ nm$ تظهر في الطبقات التي تكون على ارتفاع أقل من 100km.

٧ – تقوم الطيوف المتصلة من سلسلة ليمان، التي يمتصها جزيء الآزوت N_2 (يمثل مقطعاً سطحه $10^{-17} - 10^{-19}cm^2$ بالنسبة لطول الموجة) بتأيين أوكسجين الغلاف الجوي.

٣ – ٣ – ٣ – الإلكترونات في الغلاف الأيوني: ***Electrons in ionosphere***

تشكل الإلكترونات الموجودة في الغلاف الأيوني، تيارات كهربائية شديدة، تصل إلى سطح الأرض على هيئة تغيرات تطرأ على شدة الحقل المغناطيسي للأرض؛ إذ تكون هذه التيارات أشد فوق المنطقة الاستوائية للأرض، وفوق خطوط العرض العليا (المناطق التي تظهر فيها هالات استقطابية - *polarizing corona*). يؤثر الحقل المغناطيسي الناتج عن هذه التيارات، في صحة الإنسان، وفي كامل الغلاف الحيوي؛ إذ يصل التركيز الإلكتروني إلى قيمته العظمى عند الارتفاع H_{max}، وهو الارتفاع الموافق للمجال F من الغلاف الأيوني، ويتأثر تركيز الإلكترونات في الأغلفة الأيونية بالتغيرات التي يتعرض لها التركيب الكيميائي للغلاف الجوي. يُذكَر على سبيل المثال تشكل الإلكترونات في المجال F من الغلاف الأيوني بتأثير التأين الضوئي للذرات O، والجزيئات N_2، فإذا كان الآزوت قليلاً، يسيطر عندئذ تأين الأوكسجين الذري:

$$O \rightarrow O^+ + e^-$$

يقوم N_2 بحمل الشحنات المتشكلة، بسرعة حمل ترتبط بتركيز N_2، ويكون تركيز الإلكترونات أعلى كلما كانت النسبة بين التركيزين $\frac{[O]}{[N_2]}$ أكبر.

يتزايد تركيز الأيونات NO^+ مع تزايد تركيز N_2، الذي يتناقص معه تركيز الإلكترونات الحرة، نتيجة حدوث التفكك الآتي:

$$NO^+ + e^- \rightarrow N^* + O^*$$

٣-٣-٤-الإشعاع فوق البنفسجي: *Ultraviolet Rays*

يطلق – عادة – على الإشعاع الذي طول موجته $10nm < \lambda < 400\ nm$ اسم الإشعاع فوق البنفسجي، الذي يقسم إلى الإشعاع فوق البنفسجي القريب (الإشعاع الذي ينحصر طول موجته بين 200nm – 400nm)، والإشعاع فوق البنفسجي البعيد (الإشعاع الذي ينحصر طول موجته بين 10nm – 200 nm)، وهو الإشعاع الذي يطلق عليه اسم الإشعاع الفضائي *Space Radiation*، وتعود هذه التسمية إليه بسبب انتشاره في الفضاء الكوني، وامتصاصه امتصاصاً فعالاً من قبل الغلاف الجوي للأرض، ومن قبل جزيئات الأوكسجين، عندما تكون على ارتفاع لا يقل عن 50km (انظر الشكل٣ – ١)، كما يطلق على الإشعاع فوق البنفسجي القريب اسم الإشعاع فوق البنفسجي الفعّال حيوياً، الذي يقسم إلى ثلاث مناطق هي:

١ – فوق البنفسجي - A: الإشعاع الذي طول موجته $320nm < \lambda < 400\ nm$.

٢ – فوق البنفسجي - B: الإشعاع الذي طول موجته $280nm < \lambda < 320\ nm$.

٣ – فوق البنفسجي - C: الإشعاع الذي طول موجته $200nm < \lambda < 280\ nm$.

يُمتص الإشعاع الذي طول موجته $200nm < \lambda < 320\ nm$ امتصاصاً ضعيفاً من قبل جزيئات الأوكسجين O_2، وجزيئات الآزوت N_2، وهو يستطيع الوصول بالكامل إلى سطح الأرض، وهو القادر على قتل جميع الكائنات الحية على سطح كوكب الأرض لو لم يكن هناك طبقة الأوزون القادر على امتصاصه في الغلاف الجوي قبل وصوله إلى سطح الأرض.

٣-٣-طبقة أوزون الأرض: *Earth Ozone Layer*

يُعدّ الإشعاع فوق البنفسجي، الناتج عن الشمس هو المسؤول عن تشكيل طبقة الستراتوسفير من الغلاف الجوي، وهو المسؤول عن تشكل طبقة أوزون الأرض، وإن طبقة الستراتوسفير، هي الطبقة التي تجري فيها عمليات فيزيوكيميائية مهمة، وهي الطبقة ذات المحتوى المرتفع من الأوزون، ما أدى إلى تسميتها بطبقة الأوزون، لذا فإنه من الضروري دراسة آلية تشكل الأوزون في الغلاف الجوي.

٣ – ٣ – ١ – الأوزون في الغلاف الجوي: *Ozone in the atmosphere*

يطلق على الأوزون (O_3) اسم الأوكسجين المُعدَّل، الذي تقدَّر كتلته العامة في الغلاف الجوي بـ 3,3 مليار طن تقريباً، وهو غاز سام جداً، إذ تفوق سميته بمراتب عدة، سميّة غاز ثنائي أوكسيد الكبريت SO_2. كما يصنف الأوزون من المؤكسدات القوية جداً، فهو يتفاعل مع أية مادة، لا على التعيين، انطلاقاً من إطارات السيارات، ليصل إلى جلد الإنسان الرقيق. لذلك، يمنع منعاً باتاً تنفس الأوزون، وإن وجوده في طبقة التروبوسفير، ولو بكميات قليلة، يشكل خطراً على حياة جميع الكائنات الحية.

تتمثل الخصيصة المهمة للأوزون في قدرته على امتصاص الإشعاعات ذات الأطوال الموجية $200nm < \lambda < 280\ nm$:

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O \qquad (1)$$

تفوق امتصاصية الأوزون للأشعة فوق البنفسجية بألف مرة امتصاصية الأوكسجين للأشعة نفسها، وإن كمية الأوزون في طبقة الستراتوسفير تفوق بمئة مرة كميته الموجودة في طبقة التروبوسفير، وهي الكمية الكافية من أجل امتصاص الأشعة فوق البنفسجية ذات طول الموجة $\lambda = 200 - 320\ nm$ بالكامل.

تنخفض فعالية امتصاص الأشعة فوق البنفسجية من قبل الأوزون كلما زاد طول موجة الإشعاع، وهذا هو سبب وصول جزء من الأشعة فوق البنفسجية UV-A ذات طول الموجة 400nm – 320 إلى سطح الأرض بالكامل.

يقوم الأوزون بوظيفة حماية الأحياء على سطح الأرض، وإن تناقص كميته في هذا المجال من الغلاف الجوي، قد يشكل خطراً على الكائنات الحية، خصوصاً على الإنسان. لذا يعتقد أن الحروق الشمسية، تنتج عن الإشعاع فوق البنفسجي *UV- B*، عندما يؤخذ بجرعات كبيرة، مسبباً للجلد أمراضاً سرطانية، وللعين زرقة مائها.

تقع المنطقة ذات التركيز الأعظمي للأوزون على ارتفاع 25 km – 15؛ إذ ينخفض هذا التركيز عند الارتفاعات الأعلى والأدنى من ذلك، وهو ينعدم عند الارتفاع 85km. يمكن القول دون أي تحفظ إن أوزون الستراتوسفير يمتص الإشعاع فوق البنفسجي، وهو بذلك يمتلك قسطاً ليس كبيراً في الدفاع عن الغلاف الحيوي *Biosphere* من الإشعاع الشمسي في هذا المجال من الطيف؛ لذا من المفيد أن نذكّر بدور الستراتوسفير الكبير في الحفاظ على التوازن الحراري لكوكب الأرض.

المحتوى العام للأوزون في الغلاف الجوي:

General Content of the ozone in the atmosphere

استخدما – غالباً – مبدآن مختلفان في الأسلوب لتحديد محتوى الأوزون في الغلاف الجوي؛ إذ استخدم في الفترة الأولى (مائة سنة منصرمة – القرن العشرين) لدراسة طبقة الأوزون لكوكب الأرض، جهاز أساسي لقياس محتوى الأوزون في الغلاف الجوي، هو مقياس دوبسون الطيفي. سمح جهاز دوبسون بتحديد كمية الأوزون الموجود في عمود الهواء الواقع فوق المراقب. أطلق على عدد الجزيئات الحقيقية من الأوزون الموجودة في عمود من الهواء(سطح مقطعه $1m^2$ وارتفاعه $10^{-5}m$ سم) واحدة دوبسون Dobson Unit (Du)، عند الشروط النظامية من درجة حرارة وضغط.

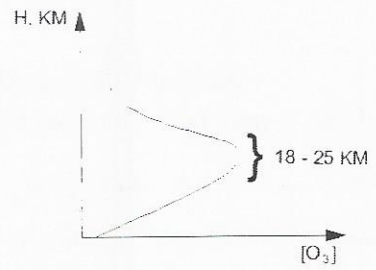
$$1Du = 2,7 \cdot 10^{20} \text{ molecule } (O_3) / m^2$$

$$= \frac{2,7.10^{20}}{6,022.10^{23}} = 4,483.10^{-4}\ g.mol/m^2$$

$$= 4,483.\ 10^{-4}.48 = 2,15 \cdot 10^{-2}\ g(O_3)$$

تتغير الكمية الكلية للأوزون في الغلاف الجوي من 120 Du إلى 760 Du، وهي تأخذ في أغلب الأحيان Du (400 – 200)، وتؤخذ قيمة وسطية من أجل الكرة الأرضية كلها 290 Du، فإن كتلة الأوزون التي قد تنتقل من الغلاف الجوي إلى سطح الأرض سوف تشكّل طبقة ثخانتها الوسطية 2,9 mm. سمحت هذه الطريقة للناس المهتمين أن يعرفوا كمية الأوزون المتشكلة في طبقة رقيقة، أو في الغطاء الأوزوني الرقيق الموجود في الغلاف الجوي.

يتوزع غاز الأوزون في الشروط الحقيقية (غير النظامية) في الغلاف الجوي للأرض بصورة غير متعادلة، وذلك انطلاقاً من سطح الأرض، وصولاً إلى الحدود العليا من طبقة الستراتوسفير. إذ يعود هذا التوزع إلى عمليات تشكل غاز الأوزون، واستنفاذه في الغلاف الجوي للأرض، وهذا ما يبينه المقطع الجانبي للارتفاع والتركيز على الشكل(٣ – ٢).



الشكل(٣ – ٢): تغير تركيز الأوزون في الغلاف الجوي مع تغير الارتفاع عن سطح الأرض

يتضح من الشكل (٣ – ٢) أن وجود الأوزون في الغلاف الجوي ينحصر في بقعة محدودة منه، وهو يتغير تغيراً واسعاً وبدرجة كافية؛ إذ يضاف إلى الوظيفة التي تؤديها العمليات الفيزيوكيميائية في تغيير محتوى الأوزون وتركيزه على ارتفاعات مختلفة من سطح الأرض، العمليات التي تنتج عن حركة الكتلة الهوائية.

استخدمت في الوقت الحاضر مجموعة من القوانين العامة الحديثة من أجل تفسير تغيُّر تركيز الأوزون مع تغير الارتفاع عن سطح الأرض، مشيرة إلى أن تغير تركيز الأوزون يرتبط بالفترة الزمنية من العام التي يحدث فيها هذا التغير، وكذلك بجغرافية خط عرض المكان الذي يحدث فيه هذا التغير.

١ – يكون محتوى الأوزون في نصف الكرة الشمالي على خط العرض 30^0 أعظمياً في نهاية الشتاء وحتى بداية الربيع، ويكون أصغرياً في الخريف (أيلول – تشرين).

٢ – يتغير محتوى الأوزون عند خطوط العرض المرتفعة 80^0–70^0 (القطب الشمالي) من 450 Du في آذار إلى 280 Du في أيلول.

٣ – تكون التغيرات أقل تبايناً عند الارتفاعات ^{0}(40 – 30) شمالاً، وهي من 370 Du في الربيع إلى 280 Du في الخريف.

٤ – تنعدم – تقريباً – التغيرات الفصلية عند خط العرض 30^0، وهي إن وجدت لا تزيد عن 20 Du.

٥ – تتصف اللوحة العامة للتغيرات بقلة وضوحها في نصف الكـرة الجنـوبي، لكنها تحافظ على وجودها، كما هي الحال في نصف الكرة الشمالي على الرغم من قلة وضوحها.

ينقسم المقطع الطولي للغلاف الجوي وفق التغيرات الفصلية لمحتـوى الأوزون إلى ثلاث مناطق هي:

أ – **المنطقة القطبية:** يحقق محتوى الأوزون في هذه المنطقة قيمة كبيرة جـداً ~ 400 Du ، وهو يتغير بنسبة ~ 50% عند الانتقال من فصل إلى آخر؛ إذ تقع منطقة التركيز الكبيرة لغاز الأوزون بالقرب من سطح الأرض، على ارتفـاع 13 - 15 km، ليصل تركيز الأوزون عنده إلى 10^{12} molecule/cm^3 (4 - 5).

ب – **المنطقة الاستوائية:** لا ينال المحتوى الوسطي لغاز الأوزون قيمة كبيـرة عند خط الاستواء؛ إذ تبلغ 265 Du فـي هـذه المنطقـة، ويتغيـر فصـلياً بنسـبة (10 – 15) %، والتركيز الأعظمي للأوزون في هذه المنطقة يكـون عنـد الارتفـاع (24 – 27) km، وهو 10^{12}molecule/cm^3 (1 – 2).

ت – **خطوط العرض المتوسطة:** تشغُل خطوط العـرض المتوسـطة المنطقـة الواقعة بين المنطقتين القطبية والاستوائية، يتغير فيهـا محتـوى الأوزون بنسبـة (30 – 40)% من قيمته الوسطية، عند الانتقال من فصل إلـى آخـر. يبلـغ تركيـز الأوزون في هذه المنطقة $3 . 10^{12}$ molecule/cm^3 عند ارتفاع (19 – 21) km عن سطح الأرض.

٣ – ٣ – ٢ – عمليات تشكل الأوزون، واستنفاذه في الستراتوسفير:
Formation and deplection processes of ozone in stratosphere

وجدنا أن تفاعل الإشعاع الـذي طـول موجتـه $\lambda < 240nm$ مـع جـزيء الأكسجين، يؤدي إلى تفكك O_2 إلى ذرتين، إحداهما في حالة مثارة والأخرى في الحالة الأساسية:

$$O_2 + h\nu \rightarrow O^*(^1D) + O(^3P) \qquad (1)$$

تتحول الذرة غير المثارة إلى جزيء الأوزون بالتفاعل مع جزيء الأوكسـجين، وبوجود جسيم ثالث M:

$$O_2 + O(^3P) + M \rightarrow O_3 + M^* \qquad (2)$$

M^* – الجسيم الثالث الذي يعد وجوده مهماً من أجل نقل جزء من الطاقة المتحررة عن العملية، وهو يمثل جزيء الأوكسجين، أو جزيء الآزوت الموجودين في الغلاف الجوي، وهما الجزيئان الأكثر قابلية للانتقال إلى الحالة المثارة. لا تؤدي ذرة الأوكسجين المثارة، إلى تشكيل الأوزون وفق ما حصل في التفاعل (2)، لأنه في مثل هذه الحالة لا تسمح الطاقة المنقولة بوساطة << الجسيم الثالث >> باستقرار جزيئ الأوزون.

يستطيع جزيء الأوزون المتشكل في التفاعل (٢) أن يتفاعل مع ذرة الأوكسجين غير المثارة ليشكل جزيئين من الأوكسجين:

$$O_3 + O \rightarrow 2O_2 \qquad (3)$$

يسمى التفاعل (٣) – غالباً – تفاعل استنفاذ الأوزون، وفقدانه من الغلاف الجوي، إلا أن سرعة تفاعل استنفاذ الأوزون تكون عملياً أقل من سرعة تفاعل تشكل الأوزون، ولهذا السبب لا تكون عملية استنفاذ الأوزون عملية ملحوظة.

تتفكك الكمية الأساس من الأوزون في الغلاف الجوي بتأثير الإشعاع الذي يمتصه، وتشكل ذرة أوكسجين مثارة، أو ذرة أوكسجين غير مثارة، بحسب طاقة الأشعة الممتصة:

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O^*(^1D) \qquad (4)$$

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^3P) \qquad (5)$$

يمكن أن تقبل ذرة الأوكسجين غير المثارة المشاركة مرة ثانية في تخليق الأوزون؛ إذ يطلق على مجموع التفاعلين (٢) و (٥) الممثلين لتشكل الأوزون، و استنفاذه اسم الدورة الصفرية للأوزون.

التقدير الكمي لمكونات دورة الأوزون << الصفرية >>: نتعرف هذه الكميات من خلال بعض الأمثلة العملية الآتية:

تمرين (٣-٣): احسب شدة تيار الفوتونات في الطيف الشمسي، التي تؤدي إلى تفكيك الأوزون، وذلك بفرض أن طول موجة الإشعاع الخاص بتفكيك جزيء الأوزون هو $\lambda = 1180nm$، وأن معامل تحديد الشدة هو $\beta_s = 5,4 \cdot 10^{-6}$.

الحل:

تعطى علاقة شدة تيار الفوتونات وفق صيغة بلانك المُعدَّلة بالصيغة :

$$F_N = \frac{8.\beta_S \pi \upsilon^2}{C^2 (e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)}$$

يجرى تكامل هذه المعادلة بالنسبة إلى تواتر الإشعاع ضمن المجال ν_{min}، واللانهاية ∞ (قيمة الإشعاع العظمى):

$$I = F_N = \int_{\nu \min}^{\infty} 8\beta_s \pi \nu^2 C^{-2} \left[e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right]^{-1} .d\nu$$

إن $\frac{h\nu}{kT} >> 1$ ، وإن $e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \approx e^{\frac{h\nu}{kT}}$، وتصبح المعادلة في أبسط صورها:

$$I = \int_{\nu \min}^{\infty} 8\beta_s \pi \nu^2 C^{-2} \left(e^{\frac{h\nu}{kT}} \right)^{-1} .d\nu$$

تتوافق قيمة التواتر ν_{min} مع قيمة طول الموجة الأعظمي λ_{max} :

$$\nu_{\min} = \frac{C}{\lambda_{\max}}$$

إذ إن: $C = 3 . 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ ، $\lambda_{max} = 1180.10^{-9}$ m

ومنه: $$\nu_{\min} = \frac{3.10^8}{1180.10^{-9}} = 2{,}5.10^{14} Hz$$

بفرض أن: $a = \frac{h}{kT}$ وأن $b = \beta_s .8\pi C^{-2}$

تأخذ علاقة الشدة، بعد تعويض كل بقيمته، المعادلة النهائية الآتية:

$$I = \int_{\nu_{\min}}^{\infty} b\nu^2 (e^{a\nu})^{-1} d\nu$$

يمكن حل هذا التكامل بالرجوع إلى جداول خاصة عند حدود للتكامل ($\nu_{min} \rightarrow \infty$):

$$I = b(\frac{\nu^2}{a} - \frac{2\nu}{a^2} + \frac{2}{a^2})(e^{a\nu}) = 2.10^{22} \, photon.cm^{-2}.s^{-1}$$

تمرين (٣ – ٣):

احسب بكم مرة تكون سرعة ارتباط ذرة الأوكسجين في تفاعل تشكل الأوزون أكبر من سرعته في تفاعل استنفاذ الأوزون، مع افتراض أن هذه العمليات تجري عند ضغط الغلاف الجوي المأخوذ اعتيادياً عند سطح الأرض، وأن تركيز الأوزون في الهواء الجوي هو $4.10^{11}\text{molecule/cm}^3$. وأن ثابت سرعة تشكل الأوزون $k_{f(O3)} = 6{,}7.10^{-34}\text{cm}^6.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$، وأن الجسم الثالث هو جزيء الأوكسجين O_2. وثابت سرعة استنفاذ الأوزون عند التفاعل مع الأوكسجين الذري هو

$$k_{de.} = 8{,}4.10^{-15}\, cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$$

الحل:

يكتب كل من تفاعل الأوزون، وتشكله:

$$O_2 + M + O(^3P) \xrightarrow{\upsilon_f} O_3 + M^*$$

$$O_3 + O(^3P) \xrightarrow{\upsilon_{ex.}} 2O_2$$

تكتب عبارة سرعة التفاعلين:

$$\vartheta_f = k_f.[o][o_2][M] \qquad \text{و} \qquad \vartheta_{de.} = k_{de..}.[o][o_2]$$

$$\frac{\vartheta_f}{\vartheta_{de.}} = \frac{k_f.[O][O_2][M]}{k_{de.}.[O][O_3]} = \frac{k_f.[O_2][M]}{k_{de.}.[O_2]}$$

لأن $[O_2] = [M]$

تصبح النسبة بين السرعتين:

$$\frac{\vartheta_f}{\vartheta_{ex.}} = \frac{k_f.[O_2]^2}{k_{de.}.[O_2]}$$

$[O_2]$ – تركيز الأوكسجين الجزيئي في 1cm^3 من الهواء الذي يمكن حسابه من العلاقة الآتية:

$$N = N_A \frac{T_0 \alpha(O_2)}{V_m . T}$$

N_A – عدد آفوغادرو

T_0 – درجة الحرارة المطلقة $273K$.

$\alpha(O_2)$ – النسبة المولية للأوكسجين في الهواء الجوي 0,2095 .

V_m – حجم مول واحد من الأوكسجين في الشرطين النظاميين 22.4 ليتر.

T– درجة الحرارة المطلقة في الشروط غير النظامية.

نحصل على قيمة N بعد التعويض: $N = 5{,}34.10^{18}$ molecule/cm ^{3}

ومن ثم تصبح النسبة بين السرعتين:

$$\frac{\vartheta_f}{\vartheta_{de.}} = \frac{6{,}7.10^{-34}(5{,}34.10^{18})^2}{8{,}4.10^{-15}.4.10^{11}} = 5{,}69.10^6$$

تبين النتيجة الحسابية أن سرعة دخول الأوكسجين O_2 لتشكيل O_3 أكبر بنحو مليون مرة من سرعة دخوله في عملية استنفاذ الأوزون.

تمرين(٣ – ٤):

حدِّد تركيز الأوكسجين الذري $O(^3P)$ الموجود على ارتفاع 20km عندما يتحقق التوازن الديناميكي بين عمليات تشكُّله عند التفكك الضوئي للأوزون، وثنائي أوكسيد الآزوت، والاستقرار عند تشكُّل الأوزون. مع العلم أن تركيزي الأوزون، وثنائي أوكسيد الآزوت هما:

$[O_3] = 1{,}5.10^{12}\ molecul./cm^3$ و $[NO_2] = 3.10^4\ molecule/cm^3$

وأن معاملي التفكك الضوئي للأوزون، وثنائي أوكسيد الآزوت هما:

$J_{O_3} = 2{,}1.10^{-4}\ s^{-1}$ و $J_{NO_2} = 4{,}4.10^{-3}\ s^{-1}$

وأن ثابت سرعة تشكل الأوزون في الحالة التي يكون فيها جزيء الآزوت هو الجسم الثالث هو: $K = 6{,}2.10^{-34}.(\frac{T}{300})^{-2}\ cm^6.s^{-1}$

إذ إن: T – درجة حرارة التفاعل.

الحل:

تكتب معادلات تشكل الأوكسجين الذري وفق الآتي:

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^3P)$$

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O(^3P)$$

تكتب سرعة عملية التفكك الكيميائي الضوئي لكل من الأوزون وثنائي أوكسيد الآزوت وفق الآتي:

$$\vartheta_1 = J(O_3).[O_3] \qquad \text{و} \qquad \vartheta_2 = J(NO_2).[NO_2]$$

تكون سرعة تشكل الأوكسجين في الحالة $O(^3P)$ مساوية لمجموع سرعات عملية التفكك الضوئي لكل من O_3، NO_2, وتهمل بحسب شروط المسألة المصادر الأخرى التي قد تلحق بكميات إضافية من الأوكسجين الذري.

أي إن:

$$\vartheta = \vartheta_1 + \vartheta_2$$

إن عملية جريان الأوكسجين الذري، بحسب شروط المسألة، ترتبط فقط بتشكل جزيء الأوزون:

$$O_2 + O(^3P) + M \rightarrow O_3 + M^*$$

$$\vartheta_{run} = k[O_2][O][M]$$

K– ثابت سرعة تشكل الأوزون.

$[M]$ – تركيز الجسيم الثالث المتمثل بالآزوت، الموجود على ارتفاع 20km.

إذ إنه عندما يتحقق شرط التوازن الديناميكي تكون سرعة الجريان مساوية لسرعة تفكك كل من الأوزون وغاز ثنائي أوكسيد الآزوت

$$k[O_2][O][M] = J_{NO_2}(NO_2).[NO_2] + J_{O_3}(O_3).[O_3]$$

يمكن باستخدام هذه المعادلة الأخيرة الحصول على تركيز الأوكسجين الذري:

$$[O] = \frac{J_{O3}[O_3].J_{NO2}[NO_2]}{k[O_2][M]}$$

يجب من أجل حل هذه المسألة تحديد تركيز جميع المكونات، والتعبير عنها بواحدات قياس متماثلة؛ إذ من الضرورة تحديد درجة الحرارة على ارتفاع 20km، وهي ضرورية من أجل حساب تركيز الآزوت، وتحديد ثابت سرعة تفاعل تشكل الآزوت على ارتفاع واحد حيث يقع هذا المجال في الغلاف الجوي،انظر الجدول (١– ٢). ومن الممكن تحديد درجة الحرارة باستخدام المعادلة الآتية:

$$T_H = 217 + \Delta T_{run}(H - 11)$$

٢١٧ – درجة حرارة الحدود السفلى من الستراتوسفير K.

ΔT_{run} – تدرج درجة الحرارة في الستراتوسفير وهو يساوي 1,38 K/ km.

11– ارتفاع الحدود السفلى لطبقة الستراتوسفير km.

ومنه:

$$T_{20} = 217 + 1{,}38(20 - 11) = 229K$$

فمن أجل تحديد تركيز جزيئات الآزوت على ارتفاع 20km يجب أن يكون تركيز جزيء من الهواء على الارتفاع نفسه مساوياً إلى:

$$N_{AIR(20)} = 2{,}55.10^{19}.e^{\frac{-29.10^{-3}.9{,}8.20000}{8.31.229}} = 5{,}04.10^{17}\ molecule/cm^3$$

لأن نسبة المكونات الأساسية (N_2 , O_2 , Ar) في هواء الغلاف الجوي لا تتغير حتى الارتفاع 100km، فإن تركيز جزيئات الآزوت الموجودة على ارتفاع 20km هو:

$$[N_2] = 5{,}04.10^{17}.78{,}08.10^{-2} = 3{,}94.10^{17}\ molecule/cm^3$$

وإن تركيز الأوكسجين الجزيئي على ارتفاع 20km هو:

$$[O_2] = 5{,}04.10^{17}.20{,}95.10^{-2} = 1{,}06.10^{17}\ molecule/cm^3$$

يحسب ثابت سرعة تفاعل تشكل الآزوت على ارتفاع *20km* من العلاقة:

$$K = 6{,}2.10^{-34}(\frac{T}{1000})^{-2} = 6{,}2.10^{-34}(\frac{229}{300}) = 1{,}06.10^{-33}\ cm^6.s^{-1}$$

تركيز الأوكسجين الذري غير المثار عندئذ:

$$[O] = \frac{2{,}1.10^{-4}.1{,}5.10_{12} + 4{,}4.10^{-3}.3.10^4}{1{,}06.10^{-33}.1{,}06.10^{17}.3{,}94.10^{17}} = 7{,}1.10^6\ molecule/cm^3$$

إن القسط الحقيقي من عملية استنفاذ الأوزون تتحمله عمليات تسلسلية تجري من خلال مشاركة الجذور الحرة، الهيدروكسيل(دورة الهيدروجين)، وأكاسيد الآزوت (دورة الآزوت)، ومركبات الكلور، والبروم (دورة الكلور والبروم).

دورة الهيدروجين: ***Hydrogen Cycle***

يتفكك جزيء الماء عند امتصاصه لفوتون واحد، طول موجته $\lambda = 242$ nm، ويُشكِّل جزر الهيدروكسيل الحر، والهيدروجين الذري.

$$H_2O + h\nu \rightarrow OH^{\bullet} + H^{*}$$

يتشكل جذر الهيدروكسيل – أيضاً – عند تفاعل جزيء الماء أو جزيء الميثان مع ذرات الأوكسجين الحرة (المثارة):

$$H_2O + O(^1D) \rightarrow 2OH^{\bullet}$$

$$CH_4 + O(^1D) \rightarrow CH_3 + OH^{\bullet}$$

تستطيع جذور الهيدروكسل الحرة المتشكلة بنتيجة هذه العمليات أن تتفاعل مع الأوزون، وتشكِّل جذر فوق أوكسيد الهيدروجين، وجزيء الأوكسجين. يتفاعل الجذر $HOO^{\bullet}$ مع الأوكسجين الذري، وهو في الحالة الأساسية، ليشكل جذر الهيدروكسيل ثانية. يطلق على هذه العملية، الدورة << الصفرية >> للأوزون.

$$HO^{*} + O_3 \rightarrow HOO^{\bullet} + O_2$$

$$HOO^{\bullet} + O \rightarrow HO^{*} + O_2$$

$$O_3 + O \rightarrow 2O_2$$

دورة الآزوت: ***Nitrogen Cycle***

تتمثل دورة الآزوت من خلال أول أوكسيد الآزوت الذي يتفاعل مع الأوزون O_3 مشكلاً NO_2، يتفاعل ثنائي أوكسيد الآزوت المتشكل مع الأوكسجين الذري، ويشكل NO ثانية.

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$

$$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$$

$$O_3 + O \rightarrow 2O_2$$

تكمن خطورة هذين التفاعلين على طبقة الأوزون بتشكل أوكسيد الآزوت NO، وثنائي أوكسيد الآزوت NO_2 في طبقة التروبوسفير من الغلاف الجوي، لكن العمر الزمني لهذين الغازين قصير، لذلك لا يتمكنان الوصول إلى طبقة الستراتوسفير في الغلاف الجوي، كما يعد وجود NO_2 و NO في الغلاف الحيوي القريب من سطح

الأرض أمراً خطيراً على طبقة الأوزون، وهذا يعود إلى العمر الزمني الطويل لهما داخل الغلاف الحيوي. يتشكل غاز أوكسيد النتروزو N_2O بنتيجة عمليات نزع الآزوت من التربه، وهو يتفاعل مع ذرات الأوكسجين المثارة داخل طبقة الستراتوسفير متحولاً إلى NO الذي يقوم بتخريب دورة الآزوت التي ينتج عنها استنفاذ الأوزون:

$$N_2O + O(^1D) \rightarrow 2NO$$

Chlorine Cycle

دورة الكلور:

يتشكل أوكسيد الكلور ClO و الأوكسجين الجزيئي بنتيجة تفاعل الكلور الذري مع جزيء الأوزون. يتفاعل أوكسيد الكلور الناتج مع الأوكسجين الذري غير المثار مشكلاً الكلور الذري وجزيء الأوكسجين؛ إذ يطلق على التفاعلين دورة الكلور <<الصفرية>> التي تؤدي إلى تخريب طبقة الأوزون في الغلاف الجوي، وهما:

$$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$$
$$ClO + O \rightarrow Cl + O_2$$

$$O_3 + O \rightarrow 2O_2$$

يظهر الكلور – أيضاً – في طبقة الستراتوسفير نتيجة للتفكك الضوئي لمجموعة كلوروفلوروكربون CFC_s، وهي مجموعة قليلة الفعَّالية من جهة، وذات عمر زمني طويل من جهة ثانية، تتمكن من الوصول إلى منطقة التركيز الأعظم للأوزون (طبقة الستراتوسفير). تبدأ خطورة مركبات كلورفلوركربون منذ لحظة خروجها، وتستمرحتى نهاية عمرها الزمني.

تُعرَف مركبات كلورو فلورو هيدروكربون باسم << الفريونات >>، والفريونات مركبات غير سامّة، وغير فعَّالة، وغير قابلة للإشتعال، ولا تنفجر، وهي تستخدم كثيراً في صناعة عملية التبريد في الثلاجات، وفي صناعة الكاوتشوك، والأدوات المنزلية المختلفة.

تستطيع الفريونات، عند دخولها طبقة الستراتوسفير، أن تمتص إشعاع UV - C الذي طول موجته $200nm < \lambda < 280nm$ وتشكِّل الكلور الذري، وهو الأخطر على طبقة الأوزون:

مثال : الفريون ١١ – F $(CFCl_3)$.

$$CFCl_3 + h\nu \rightarrow CFCl_2 + Cl$$

دورة البروم: ***Bromine Cycle***

تؤدي ذرة البروم وظيفة مماثلة لوظيفة ذرة الكلور، فهي تتفاعل مع الأوزون مشكلة أوكسيد البروم، وجزيء الأوكسجين، لكن يختلف أوكسيد البروم عن أوكسيد الكلور، في تفاعله لاحقاً مع جزيء آخر من أوكسيد البروم، أو مع جزيء من أوكسيد الكلور، وتتشكل ذرتان من الهالوجين، وجزيء الأوكسجين وفق الآتي:

$$Br + O_3 \rightarrow BrO + O_2$$
$$BrO + BrO \rightarrow 2Br + O_2$$
$$BrO + ClO \rightarrow Br + Cl + O_2$$

يُعدُّ البروم العنصر الأكثر خطورة على طبقة الأوزون، لكن تأثير دورة البروم في الواقع هو الأقل خطورة على طبقة الأوزون من الدورات الصفرية الأخرى، وذلك بسبب التركيز المنخفض للبروم في طبقة الستراتوسفير. ومن المعروف أن المصدر الرئيس للبروم يكون من المركبات العضوية المحتوية عليه، وهي الموجودة في طبقة التروبوسفير، والتي تصعد لاحقاً إلى طبقة الستراتوسفير، وهي ذات عمر زمني طويل، تتفكك بفعل كيميائي ضوئي عندما تسقط في طبقة الستراتوسفير، محررة ذرات البروم التي تؤدي دورها التحفيزي في تخريب جزيئات الأوزون.

إيقاف دورات استنفاذ الأوزون: ***Stop cycles of the Ozone's depletion***

يطلق على العمليات الفعَّالة التي تؤدي إلى استنفاذ الأوزون، اسم العمليات التحفيزية لتخريب الأوزون وهي التي قد تستطيع مهاجمة جزيئات الأوزون، وأن تتكرر دورياً بعدد كبير من المرات، يصل إلى 10^7 مرة، وهي التي تبقى مستمرة طيلة فترة وجودها في المنطقة ذات التركيز المرتفع من الأوزون، لكن من المفيد الإشارة إلى أن انطلاق بقايا من الجسيمات << النشطة >> سيؤدي إلى انقطاع التفاعلات المتسلسلة في الدورة الصفرية، وهذا سيؤدي إلى المحافظة على طبقة الأوزون، وإن غياب مثل هذه الجسيمات سيؤدي إلى استنفاذ جميع الأوزون الموجود في الغلاف الجوي.

يمكن لجذر الهيدروكسيل، وفوق أوكسيد الهيدروجين الفعّالين في دورة الهيدروجين الصفرية، أن يتفاعلا مع مكونات مختلفة في الغلاف الجوي، ويكون الاحتمال الأكبر لمكان حدوث مثل هذه التفاعلات في طبقة الستراتوسفير.

$$CH_4 + OH^{\bullet} \rightarrow CH_3^{\bullet} + HOO^{\bullet}$$

$$OH^{\bullet} + HOO^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2$$

ومن الممكن أن يتفاعل جذر الهيدروكسيل مع أوكسيد الآزوت:

$$OH^{\bullet} + NO \rightarrow HNO_2$$

تؤدي هذه العملية إلى تشكيل خزان مؤقت للجسيمات << الفعّالة >> التي تشارك في دورة الهيدروجين، وأخرى تشارك في دورة الآزوت؛ إذ يعود السبب في تشكيل هذا الخزان إلى حمض الآزوتي HNO_2 الذي يتفكك بيسر معيداً تشكيل الجسيمات << الفعّالة >> التي تشكل خزاناً مؤقتاً آخر على هيئة حمض الآزوت، وحمض الآزوتي وهما الحمضان اللذان يعدان خصيصة مهمة من خصائص الدورة الآزوتية، وهنا لا بد من الإشارة إلى أن انقطاع دورة الآزوت بالصورة النهائية، يعود في النتيجة إلى الخزانات المؤقتة التي تتشكل في منطقة تركيز أعظمي للآزوت في منطقة تروبوسفير.

تؤدي العمليات الديناميكية المؤدية إلى تحرر جسيمات << فعّالة >>في طبقة التروبوسفير، وظيفة مهمة – أيضاً – في إيقاف الدورة الصفرية لكل من الكلور والبروم؛ إذ يقوم أوكسيد الكلور ClO في دورة الكلور بالتفاعل مع ثنائي أوكسيد الآزوت، ويشكل نترات الكلور الثابتة، والخاملة بالنسبة إلى الأوزون.

$$ClO + NO_2 \rightarrow ClONO_2$$

تتسارع هذه العملية بتزايد تركيز كل من ClO و NO_2 في الغلاف الجوي، الأمر الذي يسبب جرياناً غير متوقعاً لدورات صفرية آزوتية وكلورية أخرى. لكن على الرغم من خطورة هذا الخزان على طبقة الأوزون، فهو لا يحدث.

ثقب الأوزون فوق القطب: *The ozone holes over the pole*

يرتبط مفهوم << ثقب الأوزون >> بتناقص المحتوى العام لغاز الأوزون في جميع مجالات الغلاف الجوي الواقعة فوق منطقة محددة من الكرة الأرضية؛ إذ تزداد هذه الظاهرة وضوحاً مع تناقص المحتوى العام للأوزون المتمركز فوق القطب، وقد

لُحظ في عشر السنوات الأخيرة بشدات متفاوتة تختلف من عام إلى عام يليه. تبدو ظاهرة << ثقب الأوزون >> واضحة عند الانتقال من فصل إلى آخر، وهي تظهر – فقط – خلال الفترة الممتدة من أيلول إلى تشرين الثاني مع فترة فصل الربيع في القطب الجنوبي. ففي فصل الربيع من عام ١٩٨٧ م، لُحظ تناقص الأوزون من 300 Du إلى (150 – 200)Du في مناطق عدة من الغلاف الجوي، وانخفض هذا المحتوى إلى 100Du في المناطق التي لا يزيد محتوى الأوزون فيها على 200Du. وصلت مساحة بقعة ثقب الأوزون حالياً إلى 40 million km^2، وامتدت لتصل إلى أراضي تشيلي وأستراليا، لذلك لجأت شعوب هذين البلدين، وحكوماتهما إلى اختصاصيي العالم من أجل الوقوف في وجه العواقب التي قد تحصل من جراء ذلك، كما اتخذوا الإجراءات المناسبة لدرء خطر التعرض للأشعة فوق البنفسجية. يندرج في هذه الإجراءات، حصر السباحة للأطفال في مسابح مغلقة، وإقامة حملات توعية تتعلق بخروج الناس إلى الهواء الطلق في ساعات محددة من النهار.

شرحت نظرية << ثقب الأوزون >> منذ بداية السبعينات من القرن العشرين، وتمكن العلماء من الحصول على براهين تجريبية لتشكُّل هذا الثقب فوق القطب الجنوبي في الثمانينات من القرن نفسه، وظهر في عام ١٩٩٣ م فريق من العلماء الأمريكيين (أمثال: رولاند، ومولينا)، والعلماء الألمان (أمثال، كروتسين . ب)، اهتموا بدراسة ظاهرة ثقب الأوزون، وحصلوا على جائزة نوبل في الكيمياء. تُعدُّ عملية << ثقب الأوزون >> عملية معقَّدة، ترتبط بمجموعة من الظواهر الطبيعية (الأعاصير، الدوامات)، وتأثيرات النشاط الإنساني المؤثرة في حالة الغلاف الجوي.

يشار إلى أن التزايد المستمر لمركبات الفريونات التي تدخل الغلاف الجوي منذ النصف الثاني من القرن الماضي، أدَّى إلى تجمُّع هذه المواد من خلال حملها بوساطة التيارات الهوائية لتدخل منطقة الغلاف الجوي الموجود فوق القطب الجنوبي، وكان هذا التجمُّع ملحوظاً بصورة كبيرة. يذكر على سبيل المثال لا الحصر، أن محتوى أوكسيد الكلور فاق القيم الموافقة لتركيز ClO المرتفع، وذلك بسبب تجمُّع هذا الأوكسيد على شكل دايمير $(ClO)_2$، وهناك كما ذكرنا الإعصار، الدوامة، التي تظهر كل شتاء فوق القطب الجنوبي، وتستمر حتى فصل الربيع، وهي تؤدي إلى تقصير زمن التبادل الأوزوني المحمول بوساطة الهواء بين المجالات الأخرى من طبقة

الستراتوسفير، لذلك تتناقص كمية الأوزون التي تأتي من منطقة تروبوسفير أو من منطقة خط العرض الوسطي إلى منطقة الستراتوسفير. ويُذكر أن الأوزون النادر الذي يظهر في ظروف الليل القطبي (ظلام كلي دامس)، لا يمثل أي خطورة على حياة الكائنات الحية. نودُّ القول إن درجة حرارة الهواء تنخفض داخل الإعصار انخفاضاً حاداً جداً لتصبح $-70\ ^0C$ ، أو -80^0C ، وتتخطى سرعته ٣٠٠ كم / ساعة.

تظهر في طبقة الستراتوسفير ذريرات صلبة ثابتة تدعى *Aerosol* مكوّنة من بلورات ثلجية وقطرات سائلة لمواد مذابة. يدخل في تركيب الأيروزول،الديمير $(ClO)_2$, وكذلك نترات الكلور $ClONO_2$، وغيرهما من مركبات الآزوت، كحمض الآزوتي HNO_2, وحمض الآزوت HNO_3. تبين بعدئذ أن المركبات المرتبطة بالأيروزول لا تتفاعل مع O_3 خلال فترة الشتاء. لكنها تتفكك في الربيع بتأثير الإعصار القطبي، وتبدأ مع ارتفاع درجة الحرارة، مجموعة من التفاعلات الكيميائية المختلفة:

$$ClONO_{2(g)} + H_2O_{(S)} \rightarrow HOCl_{(g)} + HNO_{3(S)}$$

$$ClONO_{2(g)} + HCl_{(s)} \rightarrow Cl_{2(g)} + HNO_{3(s)}$$

يتفكك جزيء الكلور المتشكل ثم HOCl غير الثابت خلافاً للحمض HCl و $ClONO_2$ بتأثير أشعة الشمس المرئية:

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl^*$$

$$HOCl + h\nu \rightarrow OH^* + Cl^*$$

يعمل كل من $Cl^\bullet$، و $OH^\bullet$، كما هو معروف، على تخريب طبقة الأوزون دون العودة بعد انتهاء فترة الإعصار أو الدوامة.

لكن الإسهام الخاص في تخريب طبقة الأوزون يقدّمه الديمير $(ClO)_2$، فوق منطقة القطب الذي يتفكك بتأثير الإشعاع :

$$(ClO)_2 + h\nu \rightarrow Cl^* + ClOO^*$$

يتفكك بعد ذلك الجذر $ClOO^*$ محرراً الأوكسجين O_2 ، والكلور الذري:

$$ClOO^* \rightarrow Cl^* + O_2$$

يدخل الكلور الذري الناتج الدورة الصفرية للأوزون (راجع دورة الكلور).

ينتج من جمع تفاعل الديمرة، ومعادلات الدورة الصفرية لتخريب الأوزون المعادلة التخريبية الآتية:

$$2O_3 + h\nu \rightarrow 3O_2$$

يذكرنا هذا التفاعل الناتج عن الدورة << الديميرية >> بالدور الدفاعي للأوزون المتمثل في المعادلتين(٤) و (٥). إلا أن تخريب طبقة الأوزون في الدورة الديميريـــة، يجري بتأثير الإشعاع الواقع في المجال المرئي.

تبين هذه العمليات أن جريان تفاعلات غير متجانسة << الدورة الديميريـــة >> سوف يؤدي إلى تخريب طبقة الأوزون فوق القطب الجنوبي في فترة فصـــل الربيـــع لدرجة حادة، تؤدي إلى تشكل ثقب الأوزون. تنمو بعد ذلك بلورات الجليـــد، وتتراجـــع العمليات غير المتجانسة؛ إذ يستهلك ClO جزئياً، ويتجه نحو الاتحاد مع NO_2، ليشكل نترات الكلور الخاملة تحفيزياً، مؤدية إلى إيقاف دورات التخريب التحفيزي لـــلأوزون، مما يسمح بعودة الأوزون إلى وضعه الطبيعي بعد توقف الدوامة، وهكذا يـــتم إغـــلاق ثقب الأوزون.

إن للعملية الديناميكية التي تحدث في طبقة الستراتوسفير فوق القطب الجنـــوبي، فضلاً كبيراً على نقل الأوزون إلى طبقات الغلاف الجوي الأخـــرى، وإن قســـاً منـــه سيصنع فوق القطب، وسوف ينتهي << الثقب >> بصورة تدريجية خـــلال شـــهر أو شهرين.

تصنيف المركبات كلورفلوركربون:

Classification of cloroflorocarbon (CFC_s):

يطلق على المركبات التي يدخل في تركيبها الكلور والفلـــور والكربـــون اســـم الفريونات، وهي المركبات التي ازداد تركيزها أربع مرات، أو ثلاثاً منذ عـــام ١٩٧٠ إلى عام ١٩٨٠. تتصف هذه المركبات بأنها مركبات غير سامة وغير قابلة للاشتعال، وهي غير فعَّالة، بل تتمتع بخصيصة التكاثف المفيدة في المنتجات الصناعية، وخاصـــة عند استخدامها في عمليات التبريد.

قام المختصون الذين عملوا في مجال صناعة الفريونات، بوضع نظـــام خـــاص لتصنيفها، وذلك بوضع رقم خاص لكل صنف منها؛ إذ يدلُّ الرقم المخصص لصنف ما منها على عدد ذرات الكربون، والهيدروجين، والكلور الموجودة داخل الجزيء الواحد لمادة كلورفلوركربون التي كتبت في التاريخ نفسه، وعدد السنين ٩٠ لاكتشـــاف هـــذه المركبات.

١- التعرُّف على صيغة المركب: يمكن التعرُّف على الفريون الـذي رمـزه F-11 بكتابته على شكل أرقام تدل على عدد ذرات الكربون والهيدروجين والفلور وفق الآتي:

$$11 + 90 = 101$$

نتعرف على عدد ذرات العناصر المذكورة أعلاه بترتيبها من اليسار إلى اليمين في العدد الناتج ١٠١ وفق الآتي:

العنصر الكيميائي	عدد ذرات العنصر الكيميائي
C	1
H	٠
F	١

يحتوي المركب F – 11 على ذرة كربون وذرة فلور وهـو لا يحتـوي علـى الهيدروجين. لأن للكربون أربع روابط، يكون الارتباط بعنصر الكلور في ثلاثة أمكنة، والصيغة الكيميائية هي: $CFCl_3$.

تمرين: اكتب الصيغة الكيميائية للفريون F – 152.

تجدر الإشارة هنا إلى أن المركبات التي لا يدخل الكلـور فـي تركيبهـا هـي مركبات غير خطرة على وجود طبقة الأوزون، لكنها قد تشكل مواد سامة تضر بحياة الكائنات الحية الموجودة في طبقة التروبوسفير.

تمرين: بين أياً من المركبين أكثر خطورة CF_2Cl_2، أم CHF_2Cl، ولماذا؟

٢ – كتابة رمز المركَّب انطلاقاً من صيغته الكيميائية: يمكن كتابة رمز المركب الفريوني انطلاقاً من الصيغة الكيميائية له وفق الآتي:

تمرين: إذا كانت الصيغة الكيميائية للفريون هي CHF_2Cl، اكتب الرمز التجاري له.

يتم ملء الجدول الموافق لعدد ذرات كل من الكربون والهيدروجين والفلور على التوالي:

العنصر الكيميائي	عدد ذرات العنصر الكيميائي
C	١
H	١
F	٢

ومنه:

$$X + 90 = 112$$

$$X = 22$$

رمز المركب :

F – 22

اتجه العالم في السنوات الأخيرة إلى التقليل من إنتاج الفريونات التي تحتوي على الكلور (كلورفلوركربون)، واستبدال مركبات هيدرو فلورو كلورو كربونHCFCs التي يطلق عليها اسم الفريونات اللينة بها، وتعود هذه التسمية إلى إمكانية احتباسها في طبقة التروبوسفير، وإمكانية ذوبانها، وخروجها من هذه الطبقة. يتجه العالم الصناعي حالياً إلى إنتاج مركبات خالية تماماً من الكلور، تستطيع أن تؤدي الغرض الذي تقوم به المركبات HCFCs، و CFCs، دون أن تشكّل أي خطر على طبقة الأوزون الستراتوسفيري، وهي مركبات هيدروفلوروكربون HFCs، لكن من المفيد الإشارة إلى أن المركبات المشبعة بالفلور تمتلك خصيصة الاحتباس في التروبوسفير أو الستراتوسفير لفترة طويلة، ولذا فهي تقدُر على المساهمة في زيادة دفء الكرة الأرضية. تعطي المركبات هيدروفلوروكربون بتفككها فلوريد الهيدروجين ذا الارتباط القوي، الثابت أمام تأثير الجذور الحرة، والذي يمتنع بثباته من إطلاق ذرات الفلور الحرة التي قد تساهم في تخريب طبقة الأوزون.

مكتبة A to Z