

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Διονύσιος Κουλουγλιώτης
Χειμερινό Εξάμηνο 2026-27

- 1) Χημεία Περιβάλλοντος (Michael Cann - Colin Baird, Broken Hill Publishers, 2021)
- 2) Αρχές Περιβαλλοντικής Χημείας (James Girard, Εκδόσεις Παρισιανού, 2015)
- 3) Χημεία Περιβάλλοντος (Φυτιάνος, Κ. – Σαμαρά Κωνσταντίνου, Κ., University Studio Press, 2009)

Εισαγωγή

- Η Χημεία Περιβάλλοντος **μελετά** τις πηγές, τη διακίνηση, τις αντιδράσεις και την εν γένει παρουσία των χημικών ουσιών σε **αέρα, νερό και έδαφος**.
- **Φυσικές** ουσίες και διεργασίες
- Ουσίες και διεργασίες που σχετίζονται με **την ανθρώπινη δραστηριότητα**

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις που οφείλονται **στον άνθρωπο** είναι συνάρτηση α) **του πληθυσμού**, β) **της χρήσης πρώτων υλών**, γ) **της τεχνολογίας**

α) Πληθυσμός: 1 δισ. το 1800, 7 δισ. σήμερα (2021), 9 δισ. το 2050

β) Αυξανόμενη υιοθέτηση δυτικού καταναλωτικού προτύπου από Κίνα και Ινδία

γ) Η εκρηκτική τεχνολογική πρόοδος δεν έχει δώσει (μέχρι στιγμής) την αναγκαία προσοχή στις περιβαλλοντικές επιπτώσεις (τοπικές – περιφερειακές – παγκόσμιες)

Περιβαλλοντικά προβλήματα όπως επιβάρυνση με τοξικά απόβλητα, ερημοποιημένες εκτάσεις, σπατάλη φυσικών πόρων, κλιματική αλλαγή, αύξηση ρυθμού μείωσης της βιοποικιλότητας.

Υπέρβαση της **φέρουσας ικανότητας** του πλανήτη: Η ταχύτητα μετατροπής των αποβλήτων σε χρήσιμες πρώτες ύλες με φυσικές διεργασίες δεν είναι αρκετή για να εμποδίσει τη συσσώρευση ρύπων και τη μόνιμη περιβαλλοντική υποβάθμιση → **Μη βιώσιμη ανάπτυξη**

Βιώσιμη ή αιεφόρος ανάπτυξη: Η ανάπτυξη που ανταποκρίνεται στις σημερινές ανάγκες χωρίς να υπονομεύει τη δυνατότητα των μελλοντικών γενεών να ανταποκριθούν στις δικές τους
[1987, ΟΗΕ, Έκθεση “Our Common Future” – The Brundland Report]

Εισαγωγή

Πράσινη Χημεία (Paul T. Anastas – John C. Warner, 1998)

Σχεδιασμός χημικών προϊόντων και διεργασιών ο οποίος μειώνει (μέχρι και εκμηδενίζει) την παραγωγή βλαβερών υποπροϊόντων. Επιπλέον επιμέρους στόχοι:

- Ελάττωση αποβλήτων (και ιδιαίτερα των τοξικών)
- Ελάττωση της κατανάλωσης πρώτων υλών και χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας
- Ελάττωση της κατανάλωσης ενέργειας

Οι 12 αρχές της Πράσινης Χημείας

1. Είναι προτιμότερο να **προλαμβάνεται η δημιουργία αποβλήτων** παρά να επιδιώκεται η εκ των υστέρων επεξεργασία τους
2. Οι χημικές συνθετικές μέθοδοι πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε όλα τα υλικά που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση **να ενσωματώνονται στο τελικό προϊόν**
3. Όπου είναι πρακτικά εφικτό, οι συνθετικές μέθοδοι πρέπει να χρησιμοποιούν ή να παράγουν χημικές ουσίες με **μικρή ή μηδενική τοξικότητα για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον**
4. Τα χημικά προϊόντα πρέπει να σχεδιάζονται κατά τρόπο που να διατηρεί τη λειτουργικότητα αλλά και να μειώνει την τοξικότητά τους (**σχεδιασμός ασφαλέστερων χημικών ενώσεων**)
5. Η χρήση **βοηθητικών ουσιών** (π.χ. διαλύτες, αντιδραστήρια για διαχωρισμό ή αποξήρανση) πρέπει να αποφεύγεται και όταν αυτό δεν είναι δυνατόν να επιλέγονται οι πιο αβλαβείς
6. Οι **ενεργειακές απαιτήσεις** των μεθόδων παραγωγής θα πρέπει να εξετάζονται ως προς τις περιβαλλοντικές και οικονομικές τους επιπτώσεις και να ελαχιστοποιούνται (Χημικές συνθέσεις σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε ατμοσφαιρική πίεση)
7. Οι πρώτες ύλες πρέπει να είναι **ανανεώσιμες**
8. Οι μη αναγκαίες δημιουργίες ενδιάμεσων παραγώγων θα πρέπει όσο γίνεται να αποφεύγονται
9. Οι αντιδράσεις **με χρήση καταλυτών** είναι προτιμότερες από τις στοιχειομετρικές
10. Τα χημικά προϊόντα πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε μετά το τέλος της χρήσης τους να μην παραμένουν στο περιβάλλον αλλά να **διασπώνται σε αβλαβή προϊόντα**
11. Οι αναλυτικές μεθοδολογίες χρειάζονται περαιτέρω ανάπτυξη στην κατεύθυνση της παρακολούθησης μιας διεργασίας σε πραγματικό χρόνο και του έγκαιρου ελέγχου **πριν από τον σχηματισμό επικινδυνών ουσιών**
12. Οι ουσίες που συμμετέχουν σε κάποια χημική διεργασία πρέπει να επιλέγονται έτσι ώστε να **ελαχιστοποιείται το ενδεχόμενο χημικών ατυχημάτων** (πχ. περιβαλλοντική διαρροή, έκρηξη, πυρκαγιά)

Στρατοσφαρική Χημεία: Η στοιβάδα του όζοντος

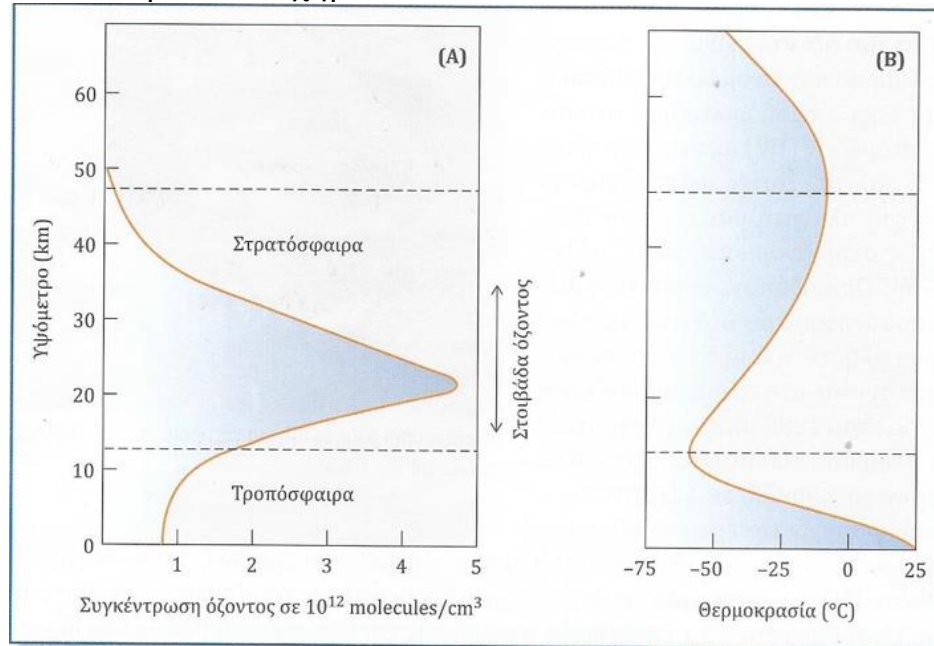
Στρώματα της ατμόσφαιρας

Κύρια συστατικά της ξηρής ατμόσφαιρας: διατομικό άζωτο (N_2 , ~78% v/v), διατομικό οξυγόνο (O_2 , ~21% v/v), Αργό (Ar, ~1% v/v) και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2 , ~0.04% v/v)

Τροπόσφαιρα: Στρώμα αέρα από το επίπεδο του εδάφους μέχρι ύψους περίπου 15 Km. Περιέχει περίπου το 85% της μάζας της ατμόσφαιρας

Στρατόσφαιρα: Στρώμα αέρα από περ. 15 Km μέχρι 50 Km υψόμετρο. Στοιβάδα όζοντος (O_3).

Οι συγκεντρώσεις όζοντος και οι μέσες θερμοκρασίες που επικρατούν στην ατμόσφαιρα της Γης σε υψόμετρο μέχρι 50 Km δείχνονται στο παρακάτω σχήμα.



Εντός της στρατόσφαιρας η θερμοκρασία εμφανίζει αντίστροφη τάση με το υψόμετρο (δηλ. αύξηση με το ύψος) σε σχέση με το τι συμβαίνει στην τροπόσφαιρα (μείωση με το ύψος). Στην κορυφή της στρατόσφαιρας η θερμοκρασία σταματά να αυξάνεται με το ύψος και αρχίζει πάλι να ελαττώνεται.

Στρατοσφαρική Χημεία: Η στοιβάδα του όζοντος

Μονάδες περιβαλλοντικών συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών αερίων

Απόλυτες συγκεντρώσεις

- **Αριθμός μορίων ανά κυβικό εκατοστό αέρα** (πχ. $3 \cdot 10^{12}$ μόρια O_3/cm^3)

- **Μερική πίεση του αερίου**, $PV = nRT \rightarrow P = (n/V)RT$

Συνήθεις μονάδες: atm, kPa, bar, κλπ (πχ. Συγκέντρωση N_2 : 0.78 atm)

Σχετικές συγκεντρώσεις

- **Γραμμομοριακό κλάσμα** (moles ενός αερίου συστατικού σε συγκεκριμένο όγκο/Σύνολο των moles όλων των αερίων στον ίδιο όγκο). Χρήση για έκφραση μικρών συγκεντρώσεων

Συνήθης μονάδα: **Μέρη ανά εκατομμύριο** (parts per million, **ppm**) ή Αριθμός μορίων ενός αερίου συστατικού σε 10^6 μόρια αέρα. $1 \text{ ppm} = 0.0001 \% \text{ v/v} = 10^{-4} \% \text{ v/v}$

Παράδειγμα: N_2 : 780.000 ppm (78% v/v), CO_2 : 400 ppm (0.04% v/v)

Για ακόμα πιο μικρές συγκεντρώσεις: **ppb** (parts per billion – μέρη στο δισεκατομμύριο) ή ακόμα και **ppt** (parts per trillion – μέρη στο τρισεκατομμύριο).

Απορρόφηση του φωτός από μόρια

Οι ουσίες διαφέρουν πάρα πολύ ως προς την τάση τους να απορροφούν φως σε ένα ορισμένο μήκος κύματος λόγω διαφορών στα επίπεδα ενέργειας των ηλεκτρονίων τους.

Επικεντρωνόμαστε στη δυνατότητα των συστατικών της ατμόσφαιρας **να απορροφούν την υπεριώδη (UV) ακτινοβολία** που εκτείνεται μεταξύ περίπου **50 και 400 nm**. Η υπερβολική έκθεση του ανθρώπινου σώματος σε UV ακτινοβολία έχει συνδεθεί με προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία (καρκίνος του δέρματος)

UV-C: 200-280 nm, **UV-B**: 280-320 nm, **UV-A**: 320-400 nm

Η UV ακτινοβολία από 50 μέχρι και 220 nm απορροφάται είτε πάνω από τη στρατόσφαιρα είτε εντός αυτής κυρίως από το O_2 και άλλα συστατικά του αέρα όπως το N_2 .

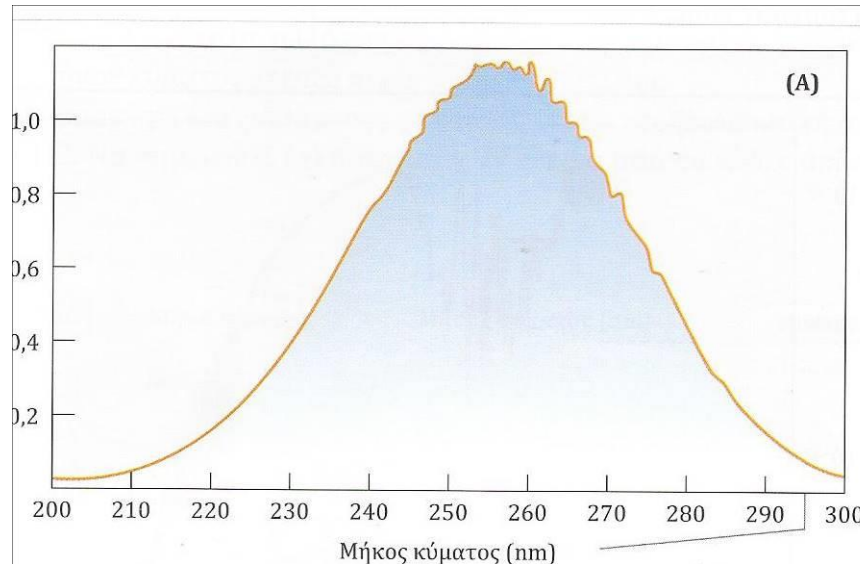
Το O_2 απορροφά και ένα μέρος (αλλά όχι το σύνολο) του ηλιακού φωτός στην περιοχή 220-240 nm (εντός της UV-C).

Το υπεριώδες φως στην περιοχή μηκών κύματος **220 έως και 320 nm** (UV-C και UV-B) απορροφάται (φιλτράρεται) **κυρίως από τα μόρια του O_3 της στρατόσφαιρας**.

Στρατοσφαρική Χημεία: Η στοιβάδα του όζοντος

Απορρόφηση του φωτός από μόρια

Το φάσμα απορρόφησης του O_3 φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Παρατηρούμε ότι μετά τα 290 nm η απορροφητική ικανότητα του O_3 μειώνεται κατά πολύ. Οπότε το όζον δεν είναι πλήρως αποτελεσματικό για να μας θωρακίσει σε όλη την περιοχή UV-B (280-320 nm). Η έκθεση σε UV-B έχει συνδεθεί με καρκίνο του δέρματος.

Ούτε το όζον ούτε κάποιο άλλο συστατικό της καθαρής ατμόσφαιρας απορροφά σημαντικά στην περιοχή UV-A (320-400 nm) η οποία διαπερνά την ατμόσφαιρα και φτάνει στην επιφάνεια της Γης αλλά είναι, ευτυχώς, ελάχιστα επιβλαβής βιολογικά. (Το NO_2 έχει υψηλή απορρόφηση στην περιοχή UV-A αλλά είναι αέριος ρύπος και υπάρχει σε πολύ μικρή συγκέντρωση στον καθαρό αέρα)

Η χρήση αντηλιακού που μπλοκάρει μόνο την UV-B αλλά όχι την UV-A μπορεί στην πράξη να οδηγήσει σε αύξηση του μελανωματικού καρκίνου του δέρματος, καθώς η χρήση του αντηλιακού επιτρέπει την παράτεταμένη έκθεση του δέρματος στο ηλιακό φως χωρίς κίνδυνο εγκαυματος.

Στρατοσφαρική Χημεία: Η στοιβάδα του όζοντος

Φωτοχημικές αντιδράσεις

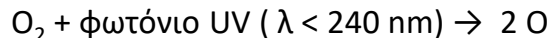
Το φως μπορεί να θεωρηθεί όχι μόνο ως ένα κυματικό φαινόμενο αλλά επίσης ότι **έχει σωματιδιακές ιδιότητες** καθώς απορροφάται (ή εκπέμπεται) από την ύλη μόνο σε πεπερασμένα πακέτα ενέργειας, που ονομάζονται **φωτόνια**.

Η ενέργεια ενός φωτονίου δίνεται από τη σχέση **$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$** (όπου h = η σταθερά του Planck, c = η ταχύτητα του φωτός στο κενό, ν = συχνότητα, λ = μήκος κύματος).

Οι ενέργειες των φωτονίων της UV ($\lambda < 400 \text{ nm}$) και της ορατής περιοχής ($400 \text{ nm} < \lambda < 750 \text{ nm}$) είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις μεταβολές ενθαλπίας (ΔH°) των χημικών αντιδράσεων, συμπεριλαμβανομένων εκείνων στις οποίες τα μόρια διίστανται προς τα άτομα.

Αντιδράσεις οι οποίες για να εκκινήσουν χρειάζονται ενέργεια με τη μορφή φωτός ονομάζονται **φωτοχημικές αντιδράσεις**.

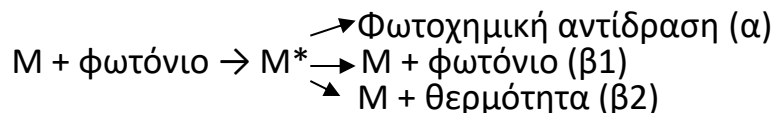
Παράδειγμα: Κάθε μόριο O_2 που απορροφά φωτόνιο με μήκος κύματος 240 nm ή μικρότερο έχει αρκετή περίσσεια ενέργειας για να διασπαστεί. Λεμε ότι έχει υποστεί **φωτόλυση**.



Τα άτομα και τα μόρια τα οποία απορροφούν φως (στην υπεριώδη ή ορατή περιοχή) υπόκεινται αμέσως σε αλλαγές της διάταξης των ηλεκτρονίων τους και περνούν προσωρινά σε **μια ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση (οι τύποι τους συνοδεύονται με αστερίσκο *)**.

Γενικά δεν παραμένουν στη διεγερμένη κατάσταση για πολύ και μέσα σε ένα μικρό κλάσμα του δευτερολέπτου χρησιμοποιούν την ενέργεια που απορρόφησαν, είτε α) να αντιδράσουν (φωτοχημική αντίδραση) ή β) να επιστρέψουν στη βασική (θεμελιώδη) κατάσταση τους (η χαμηλότερη ενεργειακά διάταξη των ηλεκτρονίων τους).

Κατά την επιστροφή στη βασική κατάσταση είναι δυνατόν είτε να εκπέμψουν το φωτόνιο που απορρόφησαν (β_1), είτε να μετατρέψουν την ενέργεια που απορρόφησαν σε θερμότητα (αύξηση της κινητικής ενέργειας του μορίου ή ατόμου καθώς και εκείνων που το περιβάλλουν, β_2)



Τα μόρια **δεν μπορούν να συσσωρεύουν ενέργεια από διάφορα φωτόνια χαμηλής ενέργειας προκειμένου μετά να κάνουν φωτοχημεία** (δηλ. να αντιδράσουν)

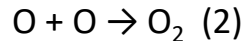
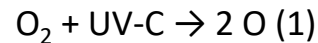
Για να γίνει φωτοχημική αντίδραση πρέπει το φωτόνιο που είναι διαθέσιμο να είναι επαρκώς μεγάλης ενέργειας ώστε να μπορεί να σπάσει χημικό δεσμό **αλλά** και να μπορεί να απορροφηθεί από το μόριο.

Παράδειγμα: Φωτόνιο 400 nm μπορεί να διασπάσει το δεσμό O-O στο O_3 αλλά δεν απορροφάται από αυτό.

Στρατοσφαρική Χημεία: Η στοιβάδα του όζοντος

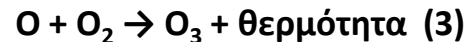
Σχηματισμός όζοντος στη Στρατόσφαιρα

Πάνω από τη στρατόσφαιρα, η ένταση της UV-C είναι σχετικά μεγάλη και η ατμόσφαιρα είναι πολύ αραιή. Οπότε συμβαίνει κυρίως η παρακάτω αλληλουχία αντιδράσεων



Εντός της στρατόσφαιρας, η ένταση της UV-C είναι πολύ μικρότερη (ένα μεγάλο μέρος της έχει ήδη φιλτραριστεί από το O_2 των ανώτερων στρωμάτων) οπότε το περισσότερο στρατοσφαιρικό οξυγόνο βρίσκεται λιγότερο υπό τη μορφή ατομικού οξυγόνου και περισσότερο υπό τη μορφή O_2 .

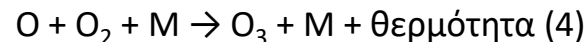
Έτσι, **εντός της στρατόσφαιρας, η πιθανότερη πορεία των ατόμων O** δεν είναι η παραπάνω αντίδραση (2) δηλ. η αναδημιουργία του O_2 αλλά **η παρακάτω:**



Η αντίδραση (3) είναι η πηγή του όζοντος (O_3) στη στρατόσφαιρα.

Έτσι δημιουργείται η στοιβάδα του όζοντος με την μεγαλύτερη συγκέντρωσή του να είναι σε υψόμετρο μεταξύ 15 και 35 Km.

Για την **απαγωγή της θερμότητας** (Αντίδραση (3)) απαιτείται ένα τρίτο μόριο (πχ το N_2 ή το H_2O) οπότε η αντίδραση (3) γράφεται πιο σωστά ως εξής:



Η απελευθέρωση της θερμότητας από αυτή την αντίδραση έχει ως αποτέλεσμα **η συνολική θερμοκρασία της στρατόσφαιρας να είναι υψηλότερη από εκείνη του αέρα που βρίσκεται τόσο κάτω όσο και πάνω από αυτήν.**

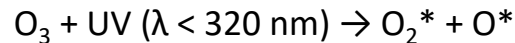
Το φαινόμενο, σε δεδομένο ύψος, ο αέρας που είναι από κάτω να είναι ψυχρότερος από εκείνον που είναι από πάνω ονομάζεται **θερμοκρασιακή αναστροφή**.

Ο ψυχρότερος αέρας είναι πυκνότερος από τον θερμό οπότε δεν ανέρχεται αυθόρμητα λόγω της δύναμης της βαρύτητας. Κατά συνέπεια, **η κατακόρυφη ανάμειξη του αέρα εντός της στρατόσφαιρας γίνει πολύ αργά** (σε σύγκριση με την τροπόσφαιρα). Ως εκ τούτου ο αέρας στην περιοχή αυτή είναι **στρωματοποιημένος**, εξ' ου και η ονομασία **στρατόσφαιρα**.

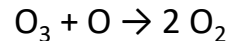
Στρατοσφαρική Χημεία: Η στοιβάδα του όζοντος

Καταστροφή όζοντος στη Στρατόσφαιρα

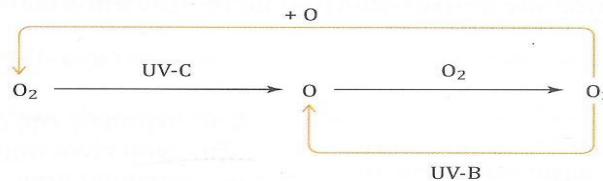
Το όζον απορροφά υπεριώδες φως με $\lambda < 320 \text{ nm}$ (φωτόνιο UV-C ή UV-B) και αυτή η ενέργεια είναι επαρκής για να αποσπάσει ένα άτομο O από ένα μόριο O_3 .



Τα περισσότερα άτομα O που παράγονται στην παραπάνω αντίδραση αντιδρούν με μόρια O_2 για επανασχηματισμό του O_3 (βλ. αντίδραση (3) διαφάνειας 8). Όμως μερικά από αυτά αντιδρούν με μόρια O_3 και τα καταστρέφουν με μετατροπή σε O_2 .



Τα παραπάνω στάδια δημιουργίας-καταστροφής όζοντος στη στρατόσφαιρα αποτελούν το λεγόμενο μηχανισμό ή κύκλο **Chapman**.



Συνοψίζοντας: Το όζον στη στρατόσφαιρα συνεχώς σχηματίζεται, αποσυντίθενται και ξανασχηματίζεται κατά τη διάρκεια της ημέρας σύμφωνα με μια σειρά αντιδράσεων οι οποίες προχωρούν ταυτόχρονα, αν και με πολύ διαφορετικές ταχύτητες ανάλογα με το υψόμετρο.

Η μέση διάρκεια ζωής ενός μορίου όζοντος σε υψόμετρο 30 Km είναι περίπου 30 min, ενώ στην κατώτερη ατμόσφαιρα είναι κάποιοι μήνες.

Το όζον δεν σχηματίζεται κάτω από τη στρατόσφαιρα λόγω έλλειψης ακτινοβολίας UV-C, η οποία απαιτείται για να παραχθούν τα άτομα O που είναι απαραίτητα για τον σχηματισμό O_3 .

Στο τμήμα εκείνο της στρατόσφαιρας που βρίσκεται το στρώμα του όζοντος, το O_3 δεν αποτελεί το αέριο που υπάρχει σε μεγαλύτερη αφθονία, αφού η συγκέντρωσή του **δεν υπερβαίνει ποτέ τα 10 ppm**. Έτσι, πρακτικά ο όρος **στοιβάδα του όζοντος** είναι άστοχος. Ωστόσο, αυτή η ελάχιστη συγκέντρωση όζοντος είναι αρκετή για να φιλτράρει το σύνολο της παραμένουσας ακτινοβολίας UV-C και μεγάλο μέρος της UV-B προτού φθάσει στην κατώτερη ατμόσφαιρα.

Η συγκέντρωση του O_3 εντός της στοιβάδας δεν αλλάζει σημαντικά με το χρόνο επειδή ο ρυθμός παραγωγής (εισροή) και ο ρυθμός αποσύνθεσής του (εκροή) έχουν εξισωθεί. **Λέμε τότε ότι η ουσία έχει οδηγηθεί σε μια σταθερή κατάσταση (steady state).**

Στρατοσφαρική Χημεία: Η στοιβάδα του όζοντος

ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗΣ ΟΖΟΝΤΟΣ

Στις αρχές της δεκαετίας του 1960, έγινε αντιληπτό ότι υφίστανται μηχανισμοί καταστροφής του όζοντος στη στρατόσφαιρα, επιπλέον εκείνων του μηχανισμού Chapman. Αυτοί οι πρόσθετοι μηχανισμοί περιλαμβάνουν καταλύτες που υπάρχουν στον αέρα.

Μηχανισμός I Καταστροφής Όζοντος

Υπάρχει ένα πλήθος ουσιών που τις συμβολίζουμε **γενικά ως X** οι οποίες αντιδρούν αποτελεσματικά με το όζον αποσπώντας από αυτό ένα άτομο O.



Στη συνέχεια, σε περιοχές της στρατόσφαιρας όπου η συγκέντρωση ατομικού οξυγόνου είναι σημαντική (μέση και ανώτερη στρατόσφαιρα) τα μόρια XO αντιδρούν με άτομα οξυγόνου και το X επανασχηματίζεται.



Η συνολική αντίδραση (1) + (2) είναι η παρακάτω:



Την (3) την συναντήσαμε και στον κύκλο Chapman (απλή σύγκρουση μορίου O_3 με άτομο οξυγόνου χωρίς καταλύτη). **Εδώ όμως είναι πολύ πιο αποτελεσματική (δηλαδή συμβαίνει πολύ πιο εύκολα) λόγω της παρουσίας του καταλύτη X.**

Οι περιβαλλοντικές ανησυχίες σχετικά με την ελάττωση του όζοντος της στρατόσφαιρας, προκύπτουν από το γεγονός ότι **οι στρατοσφαιρικές συγκεντρώσεις αρκετών καταλυτών X αυξήθηκαν απροσδόκητα με την απελευθέρωση σε χαμηλά υψόμετρα (τροπόσφαιρα) ορισμένων αερίων, ιδίως εκείνων που περιέχουν χλώριο και βρώμιο.**

Από χημική άποψη, **οι καταλύτες X είναι ελεύθερες ρίζες** δηλαδή άτομα ή μόρια που περιέχουν ασύζευκτο ηλεκτρόνιο [πχ NO, Υδροξύλιο (OH), Cl (ατομικό χλώριο), Br (ατομικό βρώμιο)]. Οι ελεύθερες ρίζες είναι συνήθως πολύ δραστικές, καθώς υπάρχει μια κινητήρια δύναμη που αναγκάζει το μη συζευγμένο ηλεκτρόνιο να συζευχθεί με ένα ηλεκτρόνιο με αντίθετο spin, ακόμα και αν αυτό βρίσκεται σε διαφορετικό μόριο.

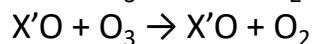
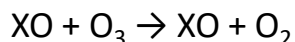
Στρατοσφαρική Χημεία: Η στοιβάδα του όζοντος

ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗΣ ΟΖΟΝΤΟΣ

Καταστροφή Όζοντος χωρίς ατομικό οξυγόνο: Μηχανισμός II

Η συγκέντρωση ατόμων οξυγόνου είναι πολύ χαμηλή στην κατώτερη στρατόσφαιρα (υψόμετρο 15-25 Km) και έτσι η καταστροφή του όζοντος σε αυτό το στρώμα από αντιδράσεις που εμπλέκουν O είναι υποτονική. Εκεί η καταστροφή του O₃ γίνεται με τον Μηχανισμό II ο οποίος δεν απαιτεί O αλλά σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις καταλυτών X. Σε αυτόν ευθύνεται το μεγαλύτερο μέρος της καταστροφής του O₃ από τεχνητές χημικές ουσίες ειδικά στις τρύπες του όζοντος.

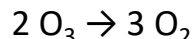
Αρχικά, δύο μόρια O₃ καταστρέφονται από δύο καταλύτες τύπου X (= άτομο χλωρίου, Cl ή άτομο βρωμίου, Br)



Στη συνέχεια τα δύο μόρια XO και X'O αντιδρούν μεταξύ τους και οι καταλύτες X και X' αναγεννώνται. Το XOOX' είναι ένα ασταθές ενδιάμεσο μόριο



Η συνολική αντίδραση αθροίζοντας τα παραπάνω στάδια είναι η εξής:



Λόγω της ταυτόχρονης συνεχούς λειτουργίας των αντιδράσεων σχηματισμού του όζοντος, αυτό δεν μπορεί να καταστραφεί μόνιμα και ολοσχερώς, όσο μεγάλο και αν είναι το επίπεδο συγκέντρωσης του καταλύτη.

Ατομικό Χλώριο και Βρώμιο ως Καταλύτες X

Το ατομικό χλώριο, Cl, είναι μια ελεύθερη ρίζα και ένας αποτελεσματικός καταλύτης X.

Η συγκέντρωσή του στην ατμόσφαιρα αυξήθηκε σημαντικά κατά τη διάρκεια του 20^{ου} αι. από την απελευθέρωση συνθετικών (τεχνητών) αερίων που περιέχουν χλώριο. Τα αέρια αυτά παρήχθησαν εμπορικά σε μεγάλες ποσότητες επειδή είναι αποτελεσματικά μη εύφλεκτα ψυκτικά μέσα και προωθητικά. Ωστόσο, είναι τόσο σταθερά που τελικά ανέρχονται από το επίπεδο του εδάφους στη στρατόσφαιρα όπου αποσυντίθενται, απελευθερώνοντας Cl.

Η ανεπιθύμητη συνέπεια αυτής της διαδικασίας καταλυτικής καταστροφής είναι η τρύπα του όζοντος.

Στρατοσφαρική Χημεία: Η στοιβάδα του όζοντος

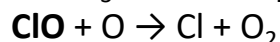
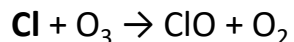
ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗΣ ΟΖΟΝΤΟΣ

Ατομικό Χλώριο και Βρώμιο ως Καταλύτες Χ

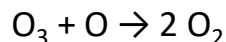
Όσotόσο τα συνθετικά αέρια δεν αποτελούν τις μοναδικές πηγές χλωρίου στη στοιβάδα του όζοντος. Πάντα υπήρχε χλώριο στην ατμόσφαιρα λόγω της αργής ανοδικής μεταφοράς του **αερίου CH_3Cl (μεθυλοχλωρίδιο ή χλωρομεθάνιο)**. Το CH_3Cl παράγεται στην επιφάνεια της Γης, **κυρίως στους ωκεανούς** από την αλληλεπίδραση του ιόντος χλωρίου (Cl^-) με αποσυντιθέμενους φυτικούς οργανισμούς.

Μόνο ένα μέρος του καταστρέφεται στην τροπόσφαιρα. Όσο φτάνει στην στρατόσφαιρα αποσυντίθεται φωτοχημικά από UV-C ακτινοβολία ($\text{CH}_3\text{Cl} + \text{UV-C} \rightarrow \text{Cl} + \text{CH}_3$) ή ρίζες OH.

Το Cl που απελευθερώνεται είναι αποτελεσματικός καταλύτης για την καταστροφή του O_3 μέσω του μηχανισμού I.



Συνολικά:



Κάθε άτομο Cl μπορεί να καταστρέψει πολλές δεκάδες χιλιάδες μόρια όζοντος με αυτό τον τρόπο. Το ClO ονομάζεται μονοξείδιο του χλωρίου και είναι επίσης ελεύθερη ρίζα.

Βέβαια, συνήθως, το μεγαλύτερο μέρος (99%) του στρατοσφαιρικού χλωρίου δεν είναι σε μορφή καταλύτη τύπου X (= Cl ή ClO) αλλά υπό μορφή μορίων τα οποία είναι **καταλυτικά ανενεργά** όπως το αέριο **υδροχλώριο (HCl)** και το αέριο **νιτρικό χλώριο (ClONO_2)**.

Κατ' αντιστοιχία με το CH_3Cl , μεγάλες ποσότητες **μεθυλοβρωμιδίου (CH_3Br)**, παράγονται επίσης φυσικά και κάποιες από αυτές (πολύ λιγότερες σε αναλογία με το CH_3Cl) φτάνουν στην στρατόσφαιρα. Εκεί υφίστανται φωτόλυση και απελευθερώνεται **ατομικό βρώμιο, Br**, το οποίο είναι ελεύθερη ρίζα και καταλύτης X που μπορεί να καταστρέψει επίσης καταλυτικά το O_3 με τον μηχανισμό I.

Σε αντίθεση με το χλώριο, το σύνολο σχεδόν του βρωμίου στη στρατόσφαιρα παραμένει στις ενεργές μορφές των ελευθέρων ριζών Br και BrO.

Έτσι **το στρατοσφαιρικό βρώμιο είναι πιο αποτελεσματικό στην καταστροφή του όζοντος σε σχέση με το χλώριο** (40 έως 50 φορές) αλλά επειδή είναι σε πολύ μικρότερη συγκέντρωση, **τελικά η σημασία του είναι συνολικά μικρότερη**.