

Prosjektoppgave

IN-KJM1900

Bastian Bjerkem Skjelstad

Revidert av Andreas Haraldsrud



Kjemisk institutt
Universitetet i Oslo
Høst 2019

Innhold

Introduksjon	2
Innledning	2
Teoretisk bakgrunn	4
Stratosfærisk ozon	4
Troposfærisk ozon	5
1 Oppgave 1: Ozonkonsentrasjon i Antarktis	6
1.1 Statistisk behandling av dataene	6
1.2 Plotting av dataene	7
2 Oppgave 2: Ozon globalt, i Arktis og i Antarktis	8
2.1 Lesing og plotting av måledata	8
2.2 Simulering	9
3 Oppgave 3: Troposfærisk ozon	11
3.1 Lesing av måledata	11
3.2 Simulering	11
A Figurer til sammenlikning – Ozonkonsentrasjon i Antarktis	13
B Figurer til sammenlikning – Ozon globalt, i Arktis og i Antarktis	14
C Figurer til sammenlikning – Ozonlaget	15
D Figurer til sammenlikning – Chapman-modellen	17
E Figurer til sammenlikning – Troposfærisk ozon	19

Introduksjon

Innledning

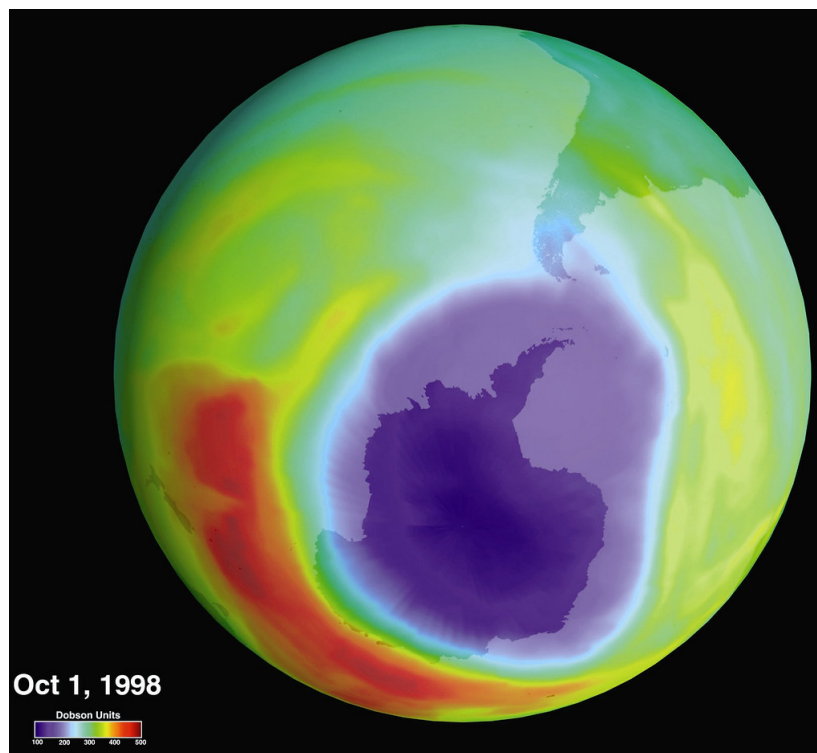
Ozon, O_3 , er en reaktiv allotrop av oksygen som forekommer naturlig i atmosfæren. Gassen er blekt blå, men forekommer naturlig i så små konsentrasjoner at den ser fargeløs ut. Hvis du synes det lukter “rent” etter en tordenstorm, kan det komme av at du lukter ferskt, nydannet ozon. Lukten av ozon kan minne litt om klor, og er antakelig derfor vi assosierer det med renhet.

Den høyeste konsentrasjonen av ozon finner vi mellom 10 og 50 km oppe i atmosfæren, det vil si i stratosfæren. Dette utgjør *ozonlaget*. Både O_2 og O_3 absorberer stråling i UV-området, og ozon absorberer spesielt ioniserende UV-C-stråling (definert som stråling med ca. 100–280 nm). Denne strålingen ville vært svært ødeleggende for livet på jorda, så vi er helt avhengig av ozonlaget for å kunne overleve. I tillegg absorberes mye UV-B (ca. 280–315 nm) og noe UV-A (315–400 nm).

Først på 1970-tallet ble det observert synkende ozonnivåer i stratosfæren, spesielt over polene. Om våren i Antarktis oppsto det også store områder med spesielt lite ozon, kjent som “ozonhull”.

Lavere ozonkonsentrasjon i polområdene førte til høyere strålingsdoser i disse områdene. Særlig på den nordlige halvkule er høyere breddegrader i stor grad bebodd, og dermed ble flere millioner mennesker utsatt for økt risiko for hudkreft og andre helseplager. Mer energirik UV-stråling kan også gi mindre avlinger, mindre fiskebestander og kortere levetid for materialer som plast.

Årsaken til de synkende ozonnivåene ble etter hvert identifisert som menneskelige utslipp av ozonnedbrytende stoffer, deriblant klorfluorkarboner (KFK – hydrokarboner fullstendig halogenert med klor og fluor) og haloner (hydrokarboner fullstendig halogenert med brom og fluor). Slike stoffer fungerer som katalysatorer og bidrar til at ozon brytes ned raskere enn normalt. Dermed minker ozonkonsentrasjonen. Siden 1980-tallet har derfor produksjon og bruk av slike stoffer blitt kraftig regulert og gradvis faset ut etter flere internasjonale avtaler.



Figur 0.0.1: Ozonlaget over Antarktis i 1998

Senere målinger av ozonnivåer tyder på at ozonlaget er i ferd med å restitueres, men prognosene er usikre, ettersom mange forskjellige faktorer kan påvirke ozonnivåer. Blant annet fører økte konsentrasjoner av drivhusgasser i troposfæren til at stratosfæren blir kaldere, noe som kan føre til at ozon brytes ned raskere. Årsaken til dette er at lave temperaturer fører til større dråper av ulike forbindelser i atmosfæren. Disse dråpene kan KFK-gasser feste seg på slik at de lettere kan reagerer med ozon. Men så lenge alle internasjonale avtaler rundt utslipp av ozonnedbrytende stoffer overholdes, forventes friskmelding av ozonlaget i løpet av århundret.

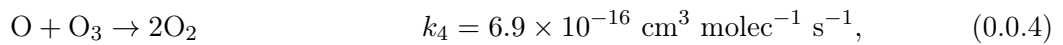
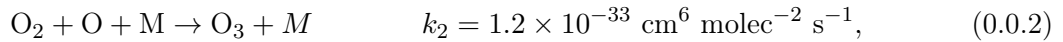
Samtidig som ozon i stratosfæren beskytter livet på jorda, er gassen sterkt oksiderende, og den kan irritere og gi pustevansker ved innånding. Ozon nederst i troposfæren, som dannes i reaksjoner med NO_2 og andre forbindelser, er derfor en helsemessig utfordring. NO_2 slippes blant annet ut som et biprodukt fra de fleste forbrenningsmotorer. Ozon vil derfor dannes som en lokal luftforurensing i urbane områder og rundt fossile kraftverk, og deretter spres til områdene rundt.

Vi kan studere klima og atmosfærekjemi på mange nivåer ved hjelp av modeller og programmering. Reaksjonskinetikk er studiet av hastigheten til kjemiske reaksjoner, og ved hjelp av ratelikninger for et system av reaksjoner kan man simulere et reaksjonsforløp. I denne prosjektoppgaven skal ratelikninger for to reaksjonssykluser samt numeriske metoder benyttes for å simulere dannelse og nedbrytning av ozon både i stratosfæren og troposfæren.

Teoretisk bakgrunn

Stratosfærisk ozon

Chapman-modellen kan benyttes for å simulere produksjon og nedbrytning av ozon i stratosfæren. Den er basert på følgende reaksjonslikninger med tilhørende reaksjonskoeffisienter:



hvor O, O₂ og O₃ er henholdsvis oksygen, dioksygen og ozon. M er en ikke-reagerende støtpartner¹, mens $h\nu$ og $h\nu'$ er energi tilført av UV-stråling med bølgelengde, λ , under 242 nm og 336 nm, henholdsvis.

(0.0.1) beskriver spaltningen av O₂ til 2 O-atomer som resultat av UV-stråling. (0.0.2) er den påfølgende reaksjonen mellom O₂ og O som krever en kollisjon med M for å danne O₃, mens (0.0.3) og (0.0.4) viser hvordan O₃ brytes ned henholdsvis som resultat av UV-stråling for å danne O og O₂, og gjennom reaksjon med O for produksjon av 2 O₂-molekyler.

Ratelikningene for [O], [O₂] og [O₃] er gitt ved henholdsvis

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = 2k_1[\text{O}_2] - k_2[\text{O}_2][\text{O}][\text{M}] + k_3[\text{O}_3] - k_4[\text{O}][\text{O}_3], \quad (0.0.5)$$

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = -k_1[\text{O}_2] - k_2[\text{O}_2][\text{O}][\text{M}] + k_3[\text{O}_3] + 2k_4[\text{O}][\text{O}_3], \quad (0.0.6)$$

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_2[\text{O}_2][\text{O}][\text{M}] - k_3[\text{O}_3] - k_4[\text{O}][\text{O}_3]. \quad (0.0.7)$$

Konsentrasjonene er gitt i molekyler per kubikkcentimeter (molec/cm³). Steady-state-approximasjonen² sier at konsentrasjonen av intermediatene i en reaksjon er konstant, hvilket leder til uttrykkene (0.0.8)–(0.0.9) for [O₃] og [O] dersom vi regner med at [O₂] er konstant lik [O₂]_{t=0} under hele forløpet.

$$[\text{O}_3] = \sqrt{\frac{k_1 k_2}{k_3 k_4}} [\text{O}_2] [\text{M}]^{\frac{1}{2}}, \quad (0.0.8)$$

$$[\text{O}] = \frac{k_3 [\text{O}_3]}{k_2 [\text{O}_2] [\text{M}]}. \quad (0.0.9)$$

Ratekonstantene i (0.0.1)–(0.0.4) er gitt ved omtrent 25 km høyde, hvor [M] $\approx 9.0 \times 10^{17}$

¹S. S. Zumdahl, D. J. DeCoste, *Chemical Principles* **2015**, 18.11 for mer om ikke-reagerende støtpartner.

²S. S. Zumdahl, D. J. DeCoste, *Chemical Principles* **2015**, 15.7 for mer om steady-state-approximasjonen.

molec cm⁻³. Systemet har følgende initialbetingelser:

$$[\text{O}_2]_{t=0} = 0.21[\text{M}], \quad (0.0.10)$$

$$[\text{O}]_{t=0} = 0, \quad (0.0.11)$$

$$[\text{O}_3]_{t=0} = 0. \quad (0.0.12)$$

Troposfærisk ozon

I troposfæren forekommer reaksjoner mellom O₃, NO₂, NO og O. Disse reaksjonene kan beskrives ved



med tilhørende reaksjonskoeffisienter $k_1(t)$, k_2 og k_3 . $k_1(t)$ avhenger av stråling fra solen, $h\nu(t)$, hvilket varierer med tiden, og er gitt ved

$$k_1(t) = k_{1a} + k_{1b}h\nu(t). \quad (0.0.16)$$

Ratelikningene for [O], [O₃], [NO] og [NO₂] er gitt ved henholdsvis

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = k_1(t)[\text{NO}_2] - k_2[\text{O}], \quad (0.0.17)$$

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_2[\text{O}] - k_3[\text{NO}][\text{O}_3], \quad (0.0.18)$$

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_1(t)[\text{NO}_2] - k_3[\text{NO}][\text{O}_3] + \sigma, \quad (0.0.19)$$

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_3[\text{NO}][\text{O}_3] - k_1(t)[\text{NO}_2], \quad (0.0.20)$$

hvor σ er emisjonsraten til [NO], som er antatt konstant. [O₂] er også antatt konstant. σ og reaksjonskoeffisientene k_{1a} , k_{1b} , k_2 og k_3 har henholdsvis verdiene

$$\sigma = 1.0 \times 10^{11} \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1},$$

$$k_{1a} = 1.0 \times 10^{-30} \text{ s}^{-1},$$

$$k_{1b} = 1.0 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1},$$

$$k_2 = 1.0 \times 10^{10} \text{ s}^{-1},$$

$$k_3 = 1.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Initialbetingelsene for dette systemet er

$$[\text{O}]_{t=0} = 0, \quad (0.0.21)$$

$$[\text{O}_3]_{t=0} = 8.0 \times 10^{11} \text{ molec cm}^{-3}, \quad (0.0.22)$$

$$[\text{NO}]_{t=0} = 1.3 \times 10^8 \text{ molec cm}^{-3}, \quad (0.0.23)$$

$$[\text{NO}_2]_{t=0} = 5.0 \times 10^{11} \text{ molec cm}^{-3}. \quad (0.0.24)$$

Oppgave 1: Ozonkonsentrasjon i Antarktis

Filene `sept.txt` og `dec.txt` ¹ inneholder målte ozonkonsentrasjoner over Halley Bay i Antarktis for månedene september og desember, henholdsvis, i årene 2002–2004.

1.1 Statistisk behandling av dataene

- a) Beregn gjennomsnittskonsentrasjonen av målingene som er utført på samme dag og på samme tidspunkt, men i ulike år. Legg disse verdiene i lister eller arrayer. Det er 120 målinger per år for september og 124 målinger per år for desember. Dette kommer av at det er gjort 4 målinger per dag, og september har bare 30 dager, mens desember har 31.

Gjennomsnittlig ozonkonsentrasjon, \bar{x} , er gitt ved

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i, \quad (1.1.1)$$

hvor N er antall verdier hvert gjennomsnitt skal beregnes ut fra, tilsvarende antall år ($N = 3$).

For eksempel er snittet av målingene som er tatt 1.9 kl. 00 i 2002, 2003 og 2004 lik:

$$\frac{176.1 + 193.8 + 252.8}{3} \approx 207.6$$

- b) Beregn tilhørende standardavvik, σ , gitt ved

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}. \quad (1.1.2)$$

Standardavvik skal også legges i lister eller arrayer.

¹<https://github.uio.no/andreadh/IN-KJM1900/tree/master/Datafiler>

1.2 Plotting av dataene

3. Plott gjennomsnittlig ozonkonsentrasjon for månedene september og desember med tilhørende standardavvik ved å benytte for eksempel `matplotlib` sin `errorbar`-funksjon².
4. Beregn gjennomsnittlig ozonkonsentrasjon i hele september og desember. Hvor mye høyere er ozonkonsentrasjonen i gjennomsnitt i desember enn i september?

Veiledning til innleveringen

Oppgave 1 kan leveres som ett program, og programmet skal gjøre følgende:

- Lese filene `sept.txt` og `dec.txt` og lagre ozonkonsentrasjon i lister eller arrayer.
- Legge \bar{x} og σ i lister eller arrayer.
- Plotte \bar{x} med tilhørende σ for begge måneder mot tid.
- Printe ut hvor mye høyere den gjennomsnittlige ozonkonsentrasjonen er i desember enn i september:

$$\frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \bar{x}_{i,\text{sept}}}{\frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \bar{x}_{j,\text{dec}}},$$

hvor N er antall målepunkter i september og M er antall målepunkter i desember.

²https://matplotlib.org/3.1.1/api/_as_gen/matplotlib.pyplot.errorbar.html for dokumentasjonen til `errorbar`-funksjonen.

Oppgave 2: Ozon globalt, i Arktis og i Antarktis

Filen `ozone-global-and-poles.csv` ¹ inneholder gjennomsnittlig målt stratosfærisk ozonkonsentrasjon for hvert femte år globalt, i Arktis og i Antarktis mellom 1960 og 2010.

2.1 Lesing og plotting av måledata

- a) Skriv et program som leser filen `ozone-global-and-poles.csv`, og lager en dictionary med lokasjon som nøkler og tilhørende ozonkonsentrasjon i lister. Plott ozonkonsentrasjonen mot tid for de tre lokasjonene.

Filen `stratospheric-ozone-concentration.csv` inneholder måledata for ozonkonsentrasjon i stratosfæren. Denne filen skal brukes til å se på utviklingen av ozonkonsentrasjon over tid (fra 1979 til 2017), og til å gjøre et anslag for gjenoppbygningen av ozonlaget (fram til 2050).

- b) Skriv et program som leser filen `stratospheric-ozone-concentration.csv`, og plott minimums- og gjennomsnittsverdiene for ozonkonsentrasjon.
- c) Skriv et program som tilpasser et fjerdegradspolynom til minimumsverdiene, for eksempel ved å benytte `numpy` sin `polyfit`-funksjon². Bruk dette polynomet til å ekstrapolere minimum daglig konsentrasjonen av ozon fram til 2060. Plott utviklingen fra 1980 til 2060 og beregn den ekstrapolerte konsentrasjonen i 2050.
- d) Trekk konsentrasjonen i 1980 fra alle verdiene i regresjonsdataene slik at 1980-verdien blir 0. Bruk Newtons metode for å finne skjæringspunktet, altså når ozonkonsentrasjonen vil være tilbake på samme nivå som i 1980. Hvordan stemmer dette overens med forventningene om restitusjon av ozonlaget?

Hint: Det kan være lurt å lage en funksjon av arrayen vi får fra regresjonen, i tillegg til en funksjon av den deriverte av denne funksjonen. Med disse to funksjonene kan vi bruke Newtons metode for kontinuerlige funksjoner.

¹ <https://github.com/andreadh/IN-KJM1900/tree/master/Datafiler>

² <https://docs.scipy.org/doc/numpy/reference/generated/numpy.polyfit.html> for dokumentasjonen til `polyfit`-funksjonen.

2.2 Simulering

- a) Skriv et program som beregner og plotter $[O_3]$ og $[O]$ som funksjon av tid i intervallet $t \in [0, 100]$ ved å benytte Forward Euler-algoritmen på ratelovene 0.0.5–0.0.7 med initialbetingelsene (0.0.10)–(0.0.12) og tidssteg $h = 0.001$. Plott med logaritmisk skala på y -aksen (`plt.yscale('log')`).
- b) Skriv et program som beregner og plotter $[O_3]$ og $[O]$ som funksjon av tid i intervallet $t \in [0, 10^8]$ ved å benytte Backward Euler-algoritmen med initialbetingelsene (0.0.10)–(0.0.12) og tidssteg $h = 1000$. Bruk logaritmisk skala på y -aksen.
- c) Sammenlikn de beregnede verdiene for $[O_3]$ og $[O]$ ved $t = 10^8$ s med verdiene fra steady-state-approksimasjonen.
- d) **Ekstraoppgave – Runge-Kutta 4:** Skriv et program som beregner og plotter $[O_3]$ og $[O]$ som funksjon av tid i intervallet $t \in [0, 100]$ ved å benytte RK4-algoritmen med initialbetingelsene (0.0.10)–(0.0.12).

Veiledning til innleveringen

Programmene fra denne oppgaven skal gjøre følgende:

- Lese filen `ozone-global-and-poles.csv` og legge inn lokasjoner og ozonkonsentrasjon i lister.
- Lage en dictionary med lokasjon som nøkler og tilhørende ozonkonsentrasjon.
- Plotte ozonkonsentrasjon mot tid for alle lokasjoner.
- Lese filen `stratospheric-ozone-concentration.csv` og legge inn årstall, minimum daglig ozonkonsentrasjon og gjennomsnittlig daglig ozonkonsentrasjon i lister.
- Plotte minimum og gjennomsnittlig daglig ozonkonsentrasjon mot tid.
- Tilpasse et fjerdegradspolynom til minimum daglig ozonkonsentrasjon.
- Bruke det tilpassede fjerdegradspolynomet for å ekstrapolere minimum daglig ozonkonsentrasjon fram til år 2060.
- Plotte det tilpassede fjerdegradspolynomet for minimum daglig ozonkonsentrasjon mot tid i intervallet $t \in [1980, 2060]$.
- Inneholde en funksjon for Newtons metode som oppfyller følgende kriterier:
 - Funksjonen skal returnere den siste tilnærmede roten som er funnet ved iterasjon inntil tilstrekkelig nøyaktighet er oppnådd eller til et maksimalt antall iterasjoner er tatt.

- Funksjonen skal ta en funksjon og dens deriverte som parametre samt et startgjett, et maksimalt antall iterasjoner og en toleranseparameter.
- Benytte funksjonen for Newtons metode til å estimere ut fra det tilpassede fjerdegradspolynomet når ozonkonsentrasjonen vil være tilbake på samme nivå som i 1980, og printe ut dette året.
- Inneholde en funksjon for Forward Euler-algoritmen som oppfyller følgende kriterier:
 - Funksjonen kan ta som parametre initialbetingelsene, de tilhørende ratelikningene, antall iterasjoner/beregningspunkter, starttid og sluttid.
 - Funksjonen skal returnere arrayer med beregnede konsentrasjoner og tidspunkter.
- Plotte beregnede konsentrasjoner fra FE-algoritmen (logaritmisk y-akse) mot tid.
- Inneholde en funksjon for BE-algoritmen som oppfyller følgende kriterier:
 - Funksjonen kan ta som parametre initialbetingelsene, antall iterasjoner/beregningspunkter, starttid, sluttid og en toleranseparameter.
 - Funksjonen skal returnere beregnede konsentrasjoner.
- Plotte beregnede konsentrasjoner fra BE-algoritmen (logaritmisk y-akse) mot tid.
- Regne ut og printe ut $[O_3]$ og $[O]$ ved bruk av steady-state-approksimasjonen, og printe ut den siste verdien for $[O_3]$ og $[O]$ funnet med BE-algoritmen. Forholdet mellom steady-state-approksimasjonen og verdiene funnet med BE-algoritmen skal også printes, altså:

$$\frac{[O_3]_{SS}}{[O_3]_{BE}}, \quad \frac{[O]_{SS}}{[O]_{BE}}.$$

Oppgave 3: Troposfærisk ozon

3.1 Lesing av måledata

I filen `light.txt` ¹ finnes data for målt solstråling ($h\nu$) over en periode på litt over 5 dager.

- a) Skriv et program som leser denne filen og legger målt solstråling og tidspunktene i lister eller arrayer.
- b) Skriv et program som interpolerer den målte strålingen lineært. Dette må en gjøre fordi det er relativt store mellomrom i tid mellom målepunktene. Interpolasjon av måledataene medfører at oppløsningen på måledataene forbedres slik at informasjonen kan brukes til å løse differensiallikningene tilfredsstillende.

3.2 Simulering

- a) Bruk Backward Euler-algoritmen for å simulere og plote $[O]$, $[O_3]$, $[NO]$ og $[NO_2]$ i intervallet $t \in [0, 5]$ dager. Bruk initialbetingelsene (0.0.21)–(0.0.24) og tidssteg $h = 0.00005$.
- b) Beskriv og drøft resultatene av simuleringen.

Veiledning til innleveringen

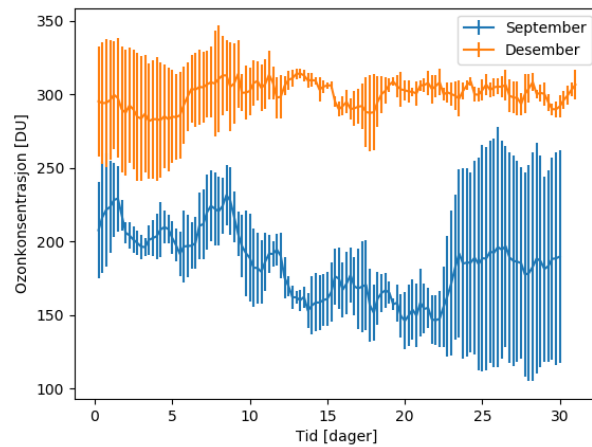
Oppgave 3 kan leveres som ett program, og programmet skal gjøre følgende:

- Lese filen `light.txt` og lagre målt solstråling og tilhørende tidspunkter i lister eller arrayer.
- Interpolere den målte strålingen lineært.
- Inneholde en funksjon for BE-algoritmen som oppfyller følgende kriterier:

¹<https://github.uio.no/andreadh/IN-KJM1900/tree/master/Datafiler>

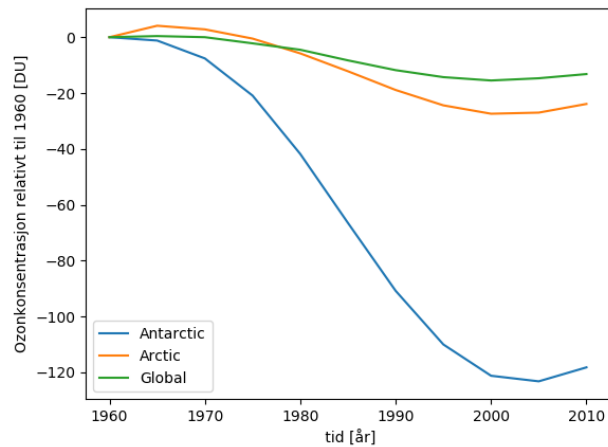
- Funksjonen tar som parametre initialbetingelsene, antall iterasjoner/beregningspunkter, starttid og sluttid.
 - Funksjonen skal returnere beregnede konsentrasjoner.
- Plotte beregnede konsentrasjoner mot tid.
- Legge ved en kort beskrivelse og drøfting som en kommentar til slutt i programmet.

Figurer til sammenlikning – Ozonkonsentrasjon i Antarktis



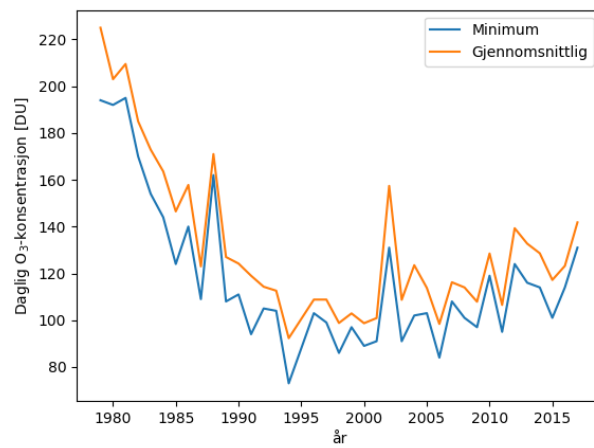
Figur A.0.1: Gjennomsnittlig ozonkonsentrasjon i Antarktis i månedene september og desember i årene 2002-2004.

Figurer til sammenlikning – Ozon globalt, i Arktis og i Antarktis

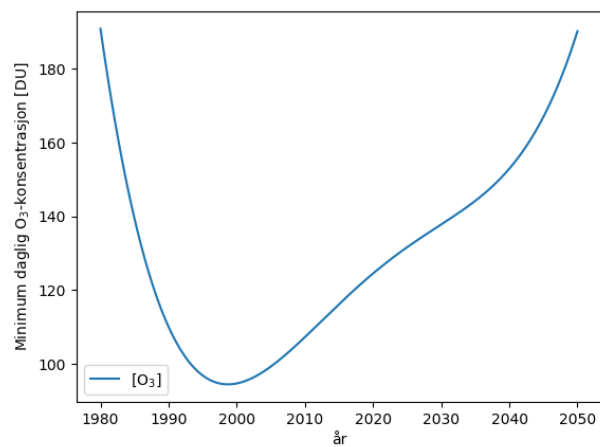


Figur B.0.1: Målt ozonkonsentrasjon globalt, i Arktis og i Antarktis over tid.

Figurer til sammenlikning – Ozonlaget

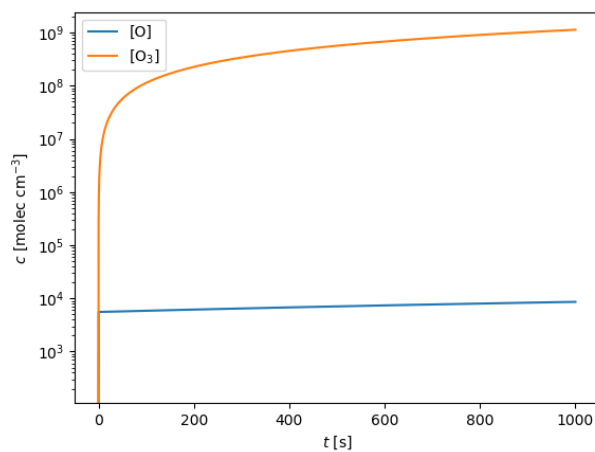


Figur C.0.1: Målt minimum og gjennomsnittlig daglig ozonkonsentrasjon over tid.

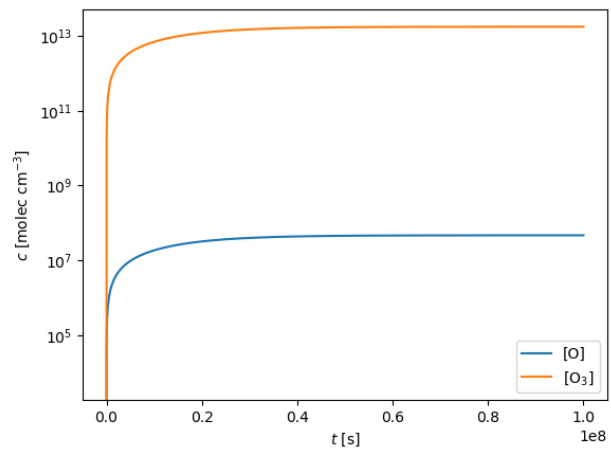


Figur C.0.2: Ekstrapolert minimum daglig ozonkonsentrasjon over tid fram til 2050.

Figurer til sammenlikning – Chapman-modellen

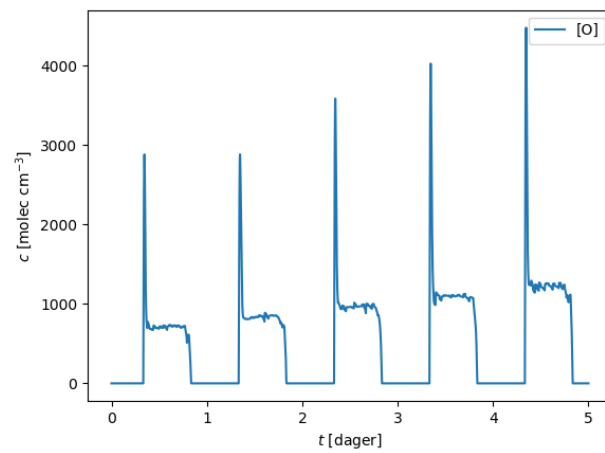


Figur D.0.1: Forward Euler-simulering av $[O]$ og $[O_3]$ over tid, med $h = 0.001$.

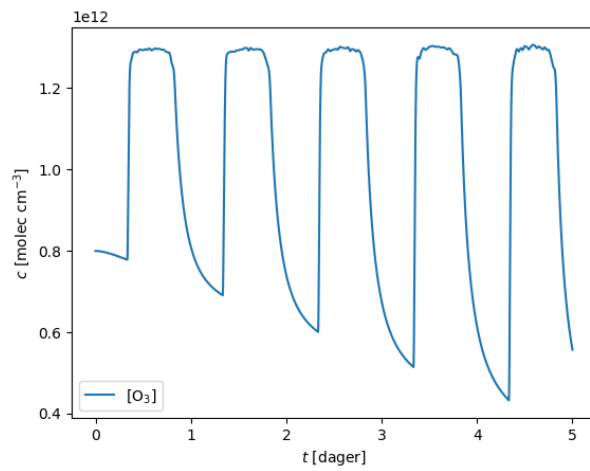


Figur D.0.2: Backward Euler-simulering av [O] og [O₃] over tid, med $h = 1000$.

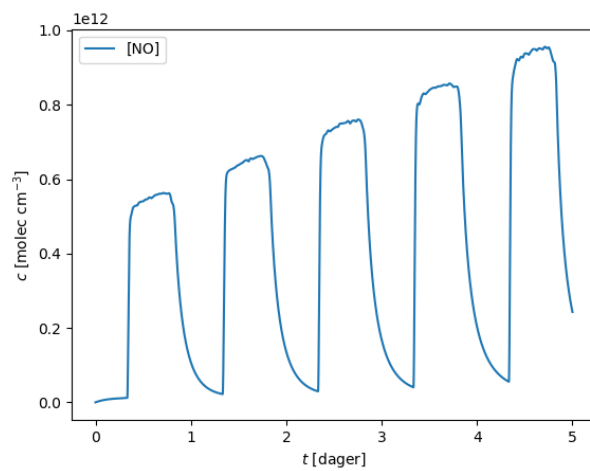
Figurer til sammenlikning – Troposfærisk ozon



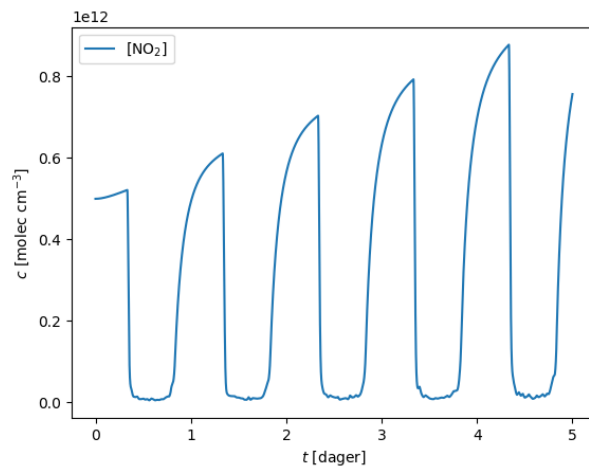
Figur E.0.1: Backward Euler-simulering av $[O]$ over tid, med $h = 0.00005$.



Figur E.0.2: Backward Euler-simulering av $[O_3]$ over tid, med $h = 0.00005$.



Figur E.0.3: Backward Euler-simulering av $[NO]$ over tid, med $h = 0.00005$.



Figur E.0.4: Backward Euler-simulering av [NO₂] over tid, med $h = 0.00005$.