

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 544

О ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ ПАРНИКОВОГО ЭФФЕКТА

Мартин Бюлов¹, Хельмут Ульманн²

¹ Общество наук Лейбница в Берлине, Дом Лангенбека-Вирхова, Луизенштрассе 58/59, D-10117 Берлин, Германия

² Дрезден, Технический университет, факультет химии и пищевой химии, Целлешер Вег 18, 01069 Дрезден, Германия

Автор, ответственный за переписку: Мартин Бюлов, mrtnblw@gmail.com

Аннотация. Актуальность исследования определяется необходимостью получения физико-химических данных о парниковом эффекте в контексте глобального потепления, поскольку до настоящего момента не предложено физико-химического обоснования корреляции между наблюдаемыми зависимостями содержания CO_2 в атмосфере и температурой. В работе обсуждаются результаты оценки мольной теплоемкости атмосферных газов. Показано, что вклад CO_2 в накопление тепла в атмосфере оказывается незначительным. Обсуждается также роль так называемых парниковых газов как источников и передатчиков кинетической энергии молекул и фотонной энергии в радиационном равновесии (особенно в инфракрасной области). Критически оценены балансы обмена CO_2 между атмосферой, растительным миром и океанами в сравнении с антропогенными выбросами. Сделан вывод, что антропогенный поток энергии на четыре порядка меньше, чем поток дневного солнечного излучения. Улавливание и долговременное хранение CO_2 (CCS), а также превращение смеси CO_2 и водорода в синтетический газ (CCU) рассматриваются с энергетической точки зрения. Сделан вывод, что «парниковый эффект атмосферы Земли» следует объяснять в рамках представлений об открытой системе, а радиационное равновесие рассматривать как динамическое (потокосное) равновесие, которое оценивается по законам термодинамики необратимых процессов.

Ключевые слова: парниковые газы, теплоемкость, передатчики и приемники энергии, обмен CO_2 , радиационное равновесие, инфракрасное излучение, потоки энергии, технологии улавливания и хранения углерода (CCS)

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2026-67-4-291-299

Финансирование. Работа выполнена на личные средства авторов.

Для цитирования: Бюлов М., Ульманн Х. О физической химии парникового эффекта // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2026. Т. 67. № 4. С. 291–299.

ORIGINAL ARTICLE

ON THE PHYSICAL CHEMISTRY OF THE GREENHOUSE EFFECT

Martin Bülow¹, Helmut Ullmann²¹ Leibniz Sozietät der Wissenschaften zu Berlin, Langenbeck-Virchow-Haus, Luisenstr. 58/59, 10117 Berlin, Germany² TU Dresden, Fakultät für Chemie und Lebensmittelchemie, Zellescher Weg 18, 01069 Dresden, Germany**Corresponding author:** Martin Bülow, mrtnblw@gmail.com

Abstract. A need for physicochemical data on the greenhouse effect had been identified. So far, the observation-based CO₂-T correlation has not been confirmed by physicochemical results. Results regarding the molar heat capacities of the gases in the atmosphere are discussed. The contribution of CO₂ to heat storage in the atmosphere is negligible. The role of so-called greenhouse gases as transmitters and converters between the kinetic energy of molecules and photon energy in radiative equilibrium (specifically within the IR-(Infrared)-region) is discussed. Balances of CO₂ exchange between the atmosphere, the plant world, and the oceans compared to anthropogenic emissions are critically assessed. The anthropogenic energy flow is four orders of magnitude smaller than daily solar radiation. The separation and final storage of carbon dioxide (CCS) and the conversion of carbon dioxide with hydrogen into synthetic gas (CCU) are considered from an energy perspective. The “greenhouse atmosphere” of the Earth is an open system. The radiation balance should be considered as a steady-state (flow) equilibrium, which should be assessed according to the principles of Irreversible Thermodynamics.

Keywords: Greenhouse gases, heat capacity, energy transmitters and senders, CO₂ exchange, radiation balance, infrared radiation, energy flows, CCS technology

Financial Support. The work was carried out at the personal expense of the authors.

For citation: Bülow M., Ullmann H. On the Physical Chemistry of the Greenhouse Effect // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Khimiya. 2026. T. 67. № 4. S. 291–299.

Предыстория

В настоящее время распространено мнение, что углекислый газ (CO₂) обладает таким уровнем вредоносного воздействия, как ни одно другое химическое соединение. Его выброс в атмосферу в результате производственной деятельности и образа жизни людей, как предполагается, усиливает парниковый эффект. Прогнозируется климатическая катастрофа. Климатология знает множество источников и поглотителей CO₂, а также факторы, усиливающие или ослабляющие солнечное излучение. Некоторые из них можно количественно оценить, другие – нет, предполагается также наличие еще неизвестных факторов [1]. Прогнозы климата оцениваются более или менее критически. Чувствительность климата к антропогенному CO₂, похоже, исключена из любой дискуссии и воспринимается как данность.

Прогнозы основаны на корреляции между содержанием CO₂ и глобальным повышением температуры, которая наблюдается с начала промышленной революции (1850 г.) [2–3]. Уровень CO₂ за этот период возрос с примерно 280 до 480 ppm (объемные части на миллион). Однако хорошая корреляция не означает наличие причинно-следственной корреляции. Причинно-следственная корреляция могла бы быть установлена лишь на основе результатов исследований в области точных естественных наук. Данные по изучению физико-химических свойств углекислого газа, с помощью которых можно было бы объяснить высокую чувствительность климата к его содержанию, до сих пор неполные, а имеющиеся предварительные результаты указывают, скорее, на обратное.

Шведский физико-химик Свантэ Аррениус [4–5] первым предположил влияние углекислого газа в атмосфере на глобальное потепление. Ледниковые эпохи, по его мнению, были в значительной степени обусловлены высокой концентрацией CO_2 . Однако им не упоминаются исследования швейцарского ученого Nicolas T. Saussure [6], которые он проводил до начала промышленной революции (с 1827 по 1829 г.) в г. Женева и его окрестностях. Многочисленные измерения, проводимые днем и ночью, при разной силе ветра, до и после дождя, показали, что уровень содержания CO_2 в атмосфере составляет от 400 до 500 ppm [7]. На метеостанции у вулкана Маунт-Лоа на Гавайях уровень CO_2 автоматически измеряется с 1960 г. Все предыдущие измерения были получены из ледяных кернов [8].

Колебания содержания CO_2 в атмосфере начались гораздо раньше, чем произошла промышленная революция. В древней истории Земли, которая характеризовалась сильным вулканизмом, доля CO_2 в атмосфере была, вероятно, очень высокой. Его содержание во времена динозавров (около 200–100 млн лет назад) составляло несколько тысяч Vppm [9–10]. В ледниковые эпохи плейстоцена (около 1 млн лет назад) содержание CO_2 составляло около 180 ppm, а в теплые эпохи между ними – около 300 ppm. Разница между ледниковыми и теплыми периодами объясняется дегазацией из морей, что может происходить с задержкой в сотни лет. После последнего ледникового периода (около 18 тыс. лет назад) установилось значение CO_2 , равное примерно 280 ppm.

Точность новых измерений CO_2 и усредненной (глобальной) температуры, приводимых в работах по изучению климата, справедливо подвергается критике: углекислый газ распределен регионально очень неоднородно. Указывать такую температуру с точностью до десятых долей градуса невозможно физически из-за огромных температурных различий, существующих на планете Земля [11].

Физико-химические свойства CO_2

Реакция фотонов с газовыми молекулами

При поглощении, как и при эмиссии фотона в молекуле, вся энергия кванта $\varepsilon = h\nu$, согласно квантовой теории, передается или высвобождается молекулой. Равный по величине импульс энергии возникает при поглощении в направлении падающего кванта, а при эмиссии – в противоположном направлении [12].

Тепло и кинетическая энергия газа связаны через понятия температуры и внутренней энергии. Молекулы приходят в движение за счет контакта с нагретой поверхностью Земли, при столкновении с другими газовыми молекулами или под воздействием излучения. Второй закон термодинамики устанавливает направление потока тепла от более теплых молекул к более холодным. Это приводит к рассеиванию энергии, что создает Гауссову кривую распределения температуры среди всех молекул атмосферы. Этого можно достичь только на следующем этапе, при столкновении нескольких молекул, как при игре в бильярд [13–14]. Основы поглощения фотонов газовыми молекулами атмосферы описывают, какие длины волн фотонов и какие вращательные и колебательные степени свободы молекул могут резонировать друг с другом. Кинетическая энергия включает (в зависимости от структуры молекул) поступательный, вращательный и колебательный вклады:

$$E_{\text{кин.}} = E_{\text{транс.}} + E_{\text{вращ.}} + E_{\text{колеб.}} \quad (1)$$

Тепловая энергия соответствует энергии фотонов в ИК-диапазоне электромагнитного излучения. Способностью к поглощению излучения в ИК-диапазоне обладают только парниковые газы, среди которых водяной пар имеет наивысшую концентрацию, CO_2 следует только за ним. Сравнительно высокая концентрация водяного пара не вызвана деятельностью человека, поэтому вся климатическая дискуссия сосредоточена на CO_2 .

Парниковые газы как накопители тепла

Мерой максимально воспринимаемой тепловой энергии газа является его удельная или молярная теплоемкость – C_p . Этот показатель уже десятилетиями фиксируется в таблицах [15, 16]. Сравнивая значения C_p одноатомных газов с таковыми двух- и трехатомных, присутствующих в атмосфере, видно, что этот параметр для одноатомных (гелия, неона, аргона) и двухатомных (N_2 , O_2 , NO , CO) газов не зависит от атомного или молекулярного веса (табл. 1). Двухатомные газы имеют примерно на 40% большую теплоемкость по сравнению с одноатомными. Теплоемкость трех- и многоатомных газов, таких как H_2O , а также следовых газов, таких как CO_2 , CH_4 , N_2O и SO_2 , примерно на 20% больше, чем у двухатомных [17].

Увеличение теплоемкости в данной последовательности можно объяснить большим числом поглощающих энергию степеней свободы (1).

Значения молярной теплоемкости групп газов

Тип газов	C_p , Дж/моль·К	Тепловой эффект
(1) Одноатомные (He, Ne, Ar)	$20,8 \pm 0,2$	кинетический (транслатион)
(2) Двухатомные (H_2 , N_2 , O_2 , NO)	$29,3 \pm 0,5$	(1) + вращения + колебания
(3) Трехатомные (H_2O , N_2O , CO_2)	35 ± 2	(2) + валентные, деформационные колебания

Одноатомные газы имеют только поступательные степени свободы. У двухатомных газов (O_2 и N_2) к поступательным добавляются вращательные и колебательные степени свободы. Для их возбуждения требуется более интенсивное облучение вне ИК-диапазона. Многоатомные газы могут поглощать дополнительную энергию за счет возбуждения валентных и деформационных колебаний с помощью ИК-фотонов.

Значения молярной теплоемкости газов показывают, что большая часть энергии в атмосфере приходится на поступательный вклад. Теплота в «Теплице Земля» сохраняется всеми компонентами газа в соответствии со значениями их молярной теплоемкости и концентрации в атмосфере, т.е. в основном хранится в их главных компонентах – азоте и кислороде. Рассматривать молекулу CO_2 как накопитель энергии нельзя, поскольку это не обосновано измерениями величин молярной теплоемкости. Только водяной пар может при соответствующей концентрации и с учетом энтальпий превращения между агрегатными состояниями «газ – жидкость – твердое», внести значительный вклад.

Парниковые газы как преобразователи между электромагнитным излучением и теплом

Как уже отмечалось выше, тепло в газах – это кинетическая энергия ($E_{кин.}$) молекул газа. Связанная с ними тепловая энергия не может быть высвобождена в космос из-за силы тяжести, действующей на молекулы. Это может происходить только в виде электромагнитного излучения, т.е. ИК-фотонов. Может ли тепловая энергия атмосферы преобразовываться в колебания молекул парниковых газов и, в конечном итоге, в ИК-фотоны, как показано в соотношении (2)?

$$E_{транс.} \leftrightarrow E_{колеб.} + E_{вращ.} \leftrightarrow E_{фот.} \quad (2)$$

Водяной пар и углекислый газ будут действовать как дополнительные следовые газы,

выполняя функции передатчиков и источников фотонов, без которых процесс обмена энергией между атмосферой Земли и космосом в обоих направлениях невозможен. Только в такой функции следовые газы могут оказывать большое воздействие даже при низкой концентрации [11]. Возможность полной обратимости этого энергетического преобразования будет зависеть от времени хранения энергии фотонов в молекуле. Там, где концентрация молекул CO_2 особенно высока, у поверхности Земли, при сравнительно длительном времени хранения произойдет насыщение. Дополнительные ИК-фотоны не смогут быть поглощены. Это касается как солнечного излучения, так и инфракрасного излучения Земли.

О временных задержках пока известно немного. При предположении произвольно коротких временных задержек следует считать, что отношение (2) обратимо. Парниковые газы поглощают часть ИК-излучения от Солнца, лишь около 50% достигает поверхности Земли. Энергия, излучаемая нагретой поверхностью Земли в ИК-диапазоне, также поглощается парниковыми газами. Далее излучение распространяется во всех направлениях. При этом предполагается одинаковая интенсивность излучения как в сторону космоса, так и обратно к Земле, что должно приводить к накоплению тепла вблизи поверхности Земли.

Однако с увеличением высоты плотность атмосферы по барометрической формуле, а значит, и число CO_2 -молекул, поглощающих ИК-излучение, уменьшается. Таким образом, «средняя длина свободного пробега» ИК-квантов в направлении космоса всегда будет больше, чем в направлении поверхности Земли. С увеличением высоты и снижением температуры в результате конденсации исчезает водяной пар как ИК-абсорбер. Выход для ИК-излучения в направлении космоса, таким образом, остается открытым для излучения Земли. Текущие балансовые расчеты вызывают сомнения [18].

Балансы CO₂ и энергии на поверхности Земли

Эмиссии CO₂ и обменные процессы

Для того, чтобы приблизиться к причинно-следственной связи между концентрацией CO₂ и изменениями температуры на поверхности Земли, необходимо сравнить балансы концентраций CO₂. Годовые эмиссии CO₂ и обмен CO₂ перечислены в тоннах углерода в год (табл. 2, А [19]).

Основная доля ежегодных глобальных антропогенных эмиссий CO₂ возникает от производства энергии на основе ископаемых видов топлива (более 80% энергии) и производства цемента. Доля Германии составляет примерно 3% от глобальных выбросов. Вклад вулканов сильно колеблется и, вероятно, недооценен. Обмен CO₂ между атмосферой, растительным миром и океанами нашей планеты существенно больше, чем антропогенные и вулканические эмиссии углекислого газа.

Океаны с их огромным запасом CO₂ играют важную роль в его обмене, поскольку около 70% поверхности Земли покрыто водой. Является ли море лишь поглотителем CO₂, как это в основном считается, или может оно при повышении температуры по другим причинам также стать источником CO₂? Этот вопрос, дилемма типа «курицы и яйца», является спорным. Указанные оценки сопровождаются большими неопределенностями. Растворимость CO₂ в воде снижается с повышением температуры. В чистой воде она составляет 3,3 г/л при 0 °С и 1,7 г/л при 20 °С.

Для уравнивания парциального давления CO₂ в атмосфере и растворимости в воде важную роль играют процессы смешивания воздуха с подвижной водной поверхностью и

транспорт CO₂ в более глубокие водные слои. Это происходит с погружением более холодной, тяжелой воды в полярных регионах и ее глобальным распределением через холодные глубокие течения, а также через осадки, образующиеся из мертвого биологического материала.

Морская вода слегка щелочная из-за растворенных минералов, особенно кальция, со значениями pH от 8 до 8,25. При поглощении CO₂ образуется угольная кислота. Это приводит к «подкислению» морей, точнее, к снижению их щелочности до значений pH ниже 8 (до 7,9 в поверхностном слое). Местные значения pH могут сильно различаться из-за впадения рек, поступления отходов сельскохозяйственных и промышленных предприятий, а также из-за природной биологической активности. Поэтому глобальные данные [3] не очень убедительны [20]. Остаются неизвестными временные константы и зависимость парциального давления от обмена с растительным миром и океанами.

Радиационное равновесие и климат

Радиационное равновесие означает, что размеры потоков энергии из космоса и обратно уравновешены. Сравним поток энергии от Солнца с человеческой «энергетической продукцией» и энергией, сохраняемой в атмосфере (табл. 3). Поток энергии антропогенного происхождения на четыре порядка меньше, чем естественный [21–22], [23]. Человеческая «энергетическая продукция» сопоставима с небольшим потоком энергии из недр Земли через радиацию и реакционное тепло.

Радиационное равновесие между солнечным излучением и излучением Земли следует рассматривать как динамическое (потокое)

Таблица 2

Сравнение эмиссий CO₂ (1 т углерода соответствует 3,67 т CO₂) [19]

А. Эмиссия и обмен CO ₂	T _{углерода} / ГОД
Антропогенные причины	10×10 ⁹
Обмен между флорой и атмосферой	120×10 ⁹
Обмен между океанами и атмосферой	80×10 ⁹
Извержения вулканов	> 0,1×10 ⁹
Б. Содержание CO ₂ в природе	T _{углерода}
Атмосфера	170×10 ⁹
Гидросфера	38 000×10 ⁹

равновесие, сравнимое с озером, которое временами заполняется из-за большого притока, а временами сильно опустошается. Ожидать компенсации в течение дней или лет было бы невозможно – существует слишком много периодических (солнечная активность, смещение полюсов, океанические течения и др.) и случайных (вулканическая активность, радиация частиц и др.) событий, кроме того, происходят задержки в установлении равновесия (растворение CO_2 в океане, поглощение / выделение CO_2 флорой и фауной и др.). Вероятно, можно ожидать изменения климата на более длительных временных интервалах в ограниченных регионах, включая такие, где имеют место серьезные стрессовые факторы для экосферы. Из-за изменчивости и непредсказуемости в долгосрочном периоде климат иногда называют хаотическим процессом, который нельзя предсказать или экстраполировать

Физическая химия селекции CO_2

Несмотря на отсутствие строгих доказательств чувствительности климата к содержанию CO_2 , ведется работа над методами отделения CO_2 (CCS – Carbon Capture and Storage) из дымовых газов и воздуха, а также над его захоронением в недрах Земли. Также предлагается использовать CO_2 в качестве исходного материала для синтеза углеводородов (CCU – Carbon Capture and Usage).

При сжигании 1 т углерода образуется 3,67 т CO_2 в соответствии с соотношением молекулярных весов. При сжигании 1 т бурого угля (за вычетом золы и влажности) образуется примерно 1 т углекислого газа, которая выбрасывается через дымоход в атмосферу. Для немецкой электростанции на буром угле (например, Vohberg) в 2013 г. этот показатель составил 19 200 000 т CO_2 / год. При этом выброс SO_2 составил 14 000 т/год, мелкой

пыли – 460 т/год, а ртути – 0,37 т/год [24]. Образовавшийся углекислый газ должен быть поглощен, выделен, сжат, транспортирован и сохранен с помощью стехиометрического количества абсорбционного материала из дымового газа. То же самое относится к предложению выделить CO_2 из воздуха и утилизировать его.

Анализ [25] показал, что энергия, необходимая для окончательного хранения, примерно в четыре раза выше, чем энергия, связанная с образованием CO_2 , которую можно было бы получить при сжигании углерода как источника полезной энергии. Потеря энергии означает увеличение энтропии. То же самое касается реакции CO_2 с водородом для получения полезных химикатов (CCU), например часто рекомендуемых альтернативных топлив. В лаборатории многое можно реализовать, но на практике определяющими являются такие факторы, как расходы, объемы продаж и энергоресурсы, затрачиваемые на разделение веществ, транспортировку и хранение. Только после их оценки можно сделать вывод об устойчивом развитии указанных технологий. В табл. 4 дан обзор основных реакций сгорания, а также синтеза с участием CO_2 [26].

Все реакции в табл. 4 записаны для чистых веществ, т.е. без учета примесей к реальным топливам и газовой смеси воздуха. Поэтому для получения «зеленого» водорода необходимо преодолеть высокую энтальпию образования молекулы воды. Это должно происходить с помощью избытка «зеленой» электроэнергии. При электролизе следует ожидать потерь, превышающих 50%. Конвенциональное получение угарного газа (CO) и водорода было бы энергетически предпочтительным вариантом. Для того, чтобы получить синтетический газ, т.е. смесь CO-H_2 , CO и CH_4 , необходимо разложить очень стабильные молекулы CO_2 и H_2O . Для этого требуется огромное количество энергии.

Т а б л и ц а 3

Сравнение естественных и антропогенных энергетических потоков

Источник энергии	Поток энергии, Дж	Лит. источник
Ежедневная солнечная радиация	$1,06 \times 10^{22}$	[3, 20]
Антропогенная энергия, 2022, ежедневно	$1,6 \times 10^{18}$	[21–22]
Ежедневный поток тепла из недр Земли	$3,8 \times 10^{18}$	[23]
Энергия, хранящаяся в атмосфере	$1,26 \times 10^{24}$ *	–

* Вычислено из объема воздуха в атмосфере и его удельной теплоемкости.

Т а б л и ц а 4

Стандартная энтальпия реакций с участием чистых реакционных партнеров

Реакция	Энтальпия, кДж/моль
Сгорание	
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O_g$	- 242,2
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	- 407,3
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O_g$	- 804,1
Конвенциональное получение водорода	
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	+ 118,6
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	- 42,3
Получение «зеленого» водорода	
$H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$	+ 242,2
Синтетический газ из CO ₂	
$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O_g$	+ 42,3
$CO_2 + 2H_2O_g \rightarrow CH_4 + 2O_2$	+ 804,5

П р и м е ч а н и е: «+» соответствует потребляемой энергии; «-» соответствует высвобожденной энергии.

Преобразование веществ всегда является также преобразованием энергии. Однако каждое преобразование энергии приводит к образованию части неосновной, низкачественной энергии, что вызывает увеличение энтропии вне системы. «Парник» не является закрытой системой, и его следует рассматривать с точки зрения законов термодинамики необратимых процессов. Общая проблема является серьезной задачей для химиков и физиков, особенно в свете надвигающихся глубоких и дорогостоящих мер по декарбонизации глобальной экономической и социальной жизни.

Выводы

Наблюдаемая с начала промышленной революции зависимость между содержанием CO₂ и глобальным повышением температуры в атмосфере Земли пока не была подтверждена как причинно-следственная связь на основе физико-химических результатов. Наибольшая концентрация среди поглощающих ИК-излучение парниковых газов принадлежит водяному пару. Однако климатическая дискуссия сосредоточена на антропогенном CO₂. Обмен CO₂ между атмосферой, растительным миром и океанами оценивается многократно выше, чем ежегодные антропогенные выбросы. Океаны с их огромным запасом CO₂ играют важную роль в обмене

не. Море до сих пор в основном рассматривается как поглотитель CO₂, но при повышении температуры оно также может стать источником CO₂.

Парниковые газы рассматриваются как передатчики и отправители между поступательной, вращательной и колебательной составляющими энергии, с одной стороны, и фотонной энергией, с другой стороны, без которых процесс обмена энергией между земной атмосферой и космосом не может происходить в обоих направлениях. Будет ли это преобразование энергии полностью обратимым процессом, зависит от времени пребывания фотонной энергии в молекуле и от «средней свободной длины пробега» ИК-фотонов (о последнем на сегодняшний день известно очень мало). Отделение и захоронение CO₂ (CCS) и переработка CO₂ с водородом в синтез-газ (CCU) энергетически связаны с большим увеличением энтропии и поэтому отклоняются в рамках климатических проектов. Производство энергии в результате деятельности человека в четыре раза меньше, чем ежедневное солнечное излучение, и сопоставимо с небольшим потоком энергии из недр Земли. «Парниковая» атмосфера Земли является открытой системой, существует потоковое равновесие, которое является одной из причин изменения климата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексей Хохлов – Telegram. Макарьева А.М., Нефёдов А.В. Глобальные изменения климата, вызванные разрушением биосферы: <https://bioticregulation.ru/biosphere.pdf>. 10 июля 2025; https://bioticregulation.ru/life/biosphere_r.php5
2. WMO State of the Global Climate 2023, WMO-No. 1347, published 2024 (<https://library.wmo.int/idurl/4/68835>).
3. Fifth Assessment Report, AR5; des zwischenstaatlichen Ausschusses für Klimaänderungen (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC) der Vereinten Nationen published 2014/ 2015.
4. Svante Arrhenius, On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the 9th Ground, Philosophical Magazine and Journal of Science, Series 5, Nr. 41, 237–276 (1896).
5. Svante Arrhenius, Die vermutliche Ursache der Klimaschwankungen, Meddelanden fran K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut, Band 1, Nr. 2 (1906).
6. Theodore de Saussure, Review of the Variations of Atmospheric Carbonic Acid. Annals of Chemistry and Physics 2 (1830).
7. Volker Friedrich Marten, Private communication to H. Ullmann, The Atmospheric CO₂ -Content in the 1820s Confirms the Insignificance of Human CO₂ Emissions for Climate Fluctuations, February 2025 (<https://www.digitale-sammlungen.de/de/view/bsb10071743?page=10.11>).
8. Hartmut Graßl, Der Treibhauseffekt der Erdatmosphäre und sein Einfluß auf das Weltklima, Forstw. Cbl. 106, 236-248 (1987) (https://doi.org/10.1007/978-3-322-83875-9_3; 1993).
9. James W.B. Rae, Yi Ge Zhang, Xiaoqing Liu, Gavin Lee Foster, Stoll Heather, Ross Whiteford, Atmospheric CO₂ over the past 66 Million Years from Marine Archives. Annual Rev. of Earth and Planetary Sciences 49, 599-631 (2021).
10. Bärbel Hönlisch, et al., Toward a Cenozoic History of atmospheric CO₂, Science 382, Issue 6675, 1–27 (2023).
11. Helmut Ullmann, Martin Bülow, Zur Rolle der Spurengase für die Strahlungsbilanz der Erde, Leibniz Online Nr. 53, 1–8 (2024) (DOI:10.53201/LEIBNIZ ONLINE)
12. Albert Einstein, The Quantum Theory of Radiation, Physikalische Zeitschrift 18, 121–128 (1917).
13. Bernhard Schrader, Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications, VCH, Weinheim, (1995).
14. Heinz Hug, Zweifel am anthropogenen Treibhauseffekt, CHEMKON 7 Nr.1, 6–14 (2000).
15. Gustav Kortüm, Einführung in die chemische Thermodynamik, Verlag Chemie, Basel (1981).
16. WIKIBOOKS; Die Freie Bibliothek, Tabellensammlung Chemie/Spezifische Wärmekapazitäten/Temperaturabhängigkeit von C_p bei Gasen/wikibooks.org (2023).
17. Helmut Ullmann, Martin Bülow, Zur Rolle des Kohlenstoffdioxids für das Klima. Leibniz Online, Nr. 50, 1-8 (2023) (DOI: 10.53201/LEIBNIZONLINE50).
18. Kevin E. Trenberth, John T. Fasullo, Jeffrey Kiehl, Earth's Global Energy Budget, Bulletin of the American Meteorological Society 90 Nr. 3, 311–324 (2009) (doi:10.1175/2008BAMS2634.1).
19. Fritz Vahrenholt, Sebastian Lüning, Unerwünschte Wahrheiten. Langen Müller Verlag, München, S.101–108 (2021).
20. 2019 Refinement to the 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories accepted during the 49th Session of the IPCC in May 2019.
21. Helmut Ullmann, Martin Bülow, On the role of trace gases in the Earth's radiation balance - Thermodynamic treatment, Therm. Sci. Engig 8 Nr. 2: 10356 (2025) (<https://doi.org/10.24294/tse10356>).
22. Statista, Energie und Umwelt. Anteil der wichtigsten Energiequellen am weltweiten Primärenergieverbrauch von 2021 bis 2023 (<https://de.statista.com/statistik/daten/studie/258294/umfrage/anteil-der-wichtigsten-energiequellen-am-weltweiten-primaeenergieverbrauch/> (accessed on 10 October, 2024)).
23. Henry N. Pollack, Suzanne J. Hurter, Jeffrey R. Johnson, Heat flow from the Earth's interior: Analysis of the global data set, Reviews of Geophysics 31 Nr. 3, 267–280 (1993) (DOI:10.1029/93rg01249).
24. PRTR–Europäisches Emissionsregister. Umweltbundesamt | Für Mensch und Umwelt. Schadstofffreisetzungen in die Umwelt auf einen Blick | Umweltbundesamt (2025).
25. Bernhard Wessling, Thermodynamische Analyse der CO₂-Entnahme und -Speicherung. Entropie als Kriterium für Nachhaltigkeit. Physik in unserer Zeit 56 (2025) 2, 2–9 (DOI:10.1002/piuz.202501731).
26. Walter Seifritz, Der Treibhauseffekt: Technische Maßnahmen zur CO₂ – Entsorgung, Hanser Verlag München, S.37-46 (1991).

Информация об авторах

Мартин Бюлов – профессор, докт. rer. nat. habil., mrtbnlw@gmail.com

Хельмут Ульманн – профессор, докт. rer. nat.

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Соблюдение этических стандартов

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

Статья поступила в редакцию 10.03.2026;
одобрена после рецензирования 18.03.2026;
принята к публикации 29.03.2026.