

第三章 大气化学反应动力学基础

3.1 化学反应动力学基本原理

化学动力学	chemical kinetics 是研究化学 反应速率 rate of reaction 和 反应机理 mechanism of reaction 的化学分支
化学反应	有的进行得很快, 例如 爆炸反应 、强酸和强碱的中和反应等, 几乎在顷刻之间完成; 有的进行的很慢, 例如 岩石风化 、钟乳石生长、放射性元素镭的衰变等, 历时千百万年才有显著的变化。 我们希望找到方法加快有益污染物消除的反应, 减缓有害污染物生成的反应。
中心问题	研究化学转化如何进行: 反应机理 (反应历程) 研究化学转化进行速率: 化学动力学 (环境(温度、压力、浓度、介质和催化剂)对过程速率的影响)
中心任务	大气化学反应动力学具体任务: 定量地研究大气污染物种在大气中的化学反应速率, 解释化学反应机理, 并为大气化学模式提供各种重要参数。

3.1.1 化学反应速率与方程

3.1.1.1 化学反应

通用描述	aA+bB → cC+dD A、B、C、D 是反应参与物和生成物物种名称 a、b、c、d 为对应上述物的化学计量系数
基元反应	elementary reaction 反应物微粒(分子、原子、离子或自由基)在碰撞中相互作用 直接转化 为生成物分子, 简称基元反应
总包反应	overall reaction 生成产物的反应 由若干个基元反应所构成 , 只代表了最终的结果
示例	H₂与I₂生成HI的气相反应 : 经研究证实是分三步进行的: ① I ₂ + M → 2I· + M ② 2I· + M → I ₂ + M ③ 2I· + H ₂ → 2HI 总反应 ④: H₂ + I₂ = 2HI 反应①~③为基元反应, 反应④它是由三个基元反应所构成的总包反应。
反应机理	表示一个反应是由哪些基元反应组成或从反应形成产物的具体过程, 又称反应历程。
注意	① 化学反应方程式是否为基元反应 必须通过实验才能确定 ② 一般的化学反应方程式只是一个计量方程式, 只代表 反应总结果 , 不能反映进行的实际途径。

3.1.1.2 反应速率

引入	Δt时间内反应物浓度和生成物浓度的变化值 t ₁ 时的浓度 c(A) ₁ c(B) ₁ c(C) ₁ c(D) ₁ t ₂ 时的浓度 c(A) ₂ c(B) ₂ c(C) ₂ c(D) ₂ 则每个反应物的速率有 Δt = t ₂ - t ₁ Δc = c ₂ - c ₁ 则 $\bar{r}(A) = -\frac{\Delta c(A)}{\Delta t}$ $\bar{r}(D) = \frac{\Delta c(D)}{\Delta t}$ 单位: mol · L⁻¹ · s⁻¹
示例	反应: 2N ₂ O ₅ = 4NO ₂ + O ₂ $\bar{r}(N_2O_5) = -\frac{1.95-2.10}{100} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ $\bar{r}(NO_2) = \frac{\Delta c(NO_2)}{\Delta t} = \frac{0.30-0}{100} = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ $\bar{r}(O_2) = \frac{\Delta c(O_2)}{\Delta t} = \frac{0.0750-0}{100} = 7.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 由此可见: 不同物质表示的反应速率数值是不同的 上例中, $\bar{r}(N_2O_5) : \bar{r}(NO_2) : \bar{r}(O_2) = 2 : 4 : 1$ 即 反应速率之比等于方程式相应物质分子式之前的系数之比
定义式	$\bar{r} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$ [A]、[B]、[C]、[D]代表A、B、C、D的浓度 定义为反应物反应速率除以反应物计量系数。上式反映了质量的守恒, 称为 质量作用定律 。

- 特点**
- ① 对同一反应，数值的大小与选择的物质种类无关，只有一个值
 - ② 对于**反应物**，**浓度变化为负值**
 - ③ 在实际应用中，常选浓度变化**易测定那种物质**来表示化学反应速率

3.1.1.3 反应速率方程

定义 在一定温度下，**反应速率**往往可以表示为反应体系中**各组分浓度的某种函数关系**

$$r = K[A]^m[B]^n[C]^p[D]^q$$

速率常数 K 为**速率常数**。其不是绝对常数：与反应物的本性、反应温度、反应介质、催化剂的存在有否、反应容器的器壁性质等有关，**但与浓度无关**

级数 m, n, p, q 称为此反应对反应物的**级数**，可以为零，整数或分数

- 注意**
- ① **气相反应**中，产物级数一般为0，**反应速率只与反应物浓度有关**，与产物浓度无关 $r = k[A]^m[B]^n$
 - ② 当温度不变时，若有**基元反应** $aA + bB = cC + dD$ ，**级次等于系数**，方程可得 $r = k[A]^a[B]^b$
 - ③ **非基元反应**的速率方程式中，反应物的级数不一定与化学计量系数有直接对应关系，不能由化学反应方程式直接写出，而要由实验确定。

3.1.1.4 反应级次

反应级次 $r = k[A]^a[B]^b$ a 称为**A的分级数**， b 称为**B的分级数**，分别表示A、B浓度对反应速率影响的程度。

总反应级数 $n = a + b + \dots$

- 注意**
- ① 对于复合反应 $a, b \dots$ 和 n 的数值完全是由实验测定的，它们的值可以是零、正整数、分数或负数。
 - ② 如反应中某一组分大量存在，前后浓度基本不变，反应级次可以约减。
 - ③ 它们并不一定和化学计量系数有直接的对应关系。
 - ④ 反应级数的大小表示浓度对反应速率的影响程度，**反应级数越大，反应速率受到浓度的影响越大**

示例 卤化氢在 700K 以上的生成反应的计量式分别为： $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$

实验测得速率方程为 $V_1 = k_1[H_2][Cl_2]^{1/2}$ $V_2 = k_2[H_2][I_2]$

反应 1: 对 H_2 是 1 级， Cl_2 是 0.5 级，总级数为 1.5 级；**反应 2:** 对 H_2 和 I_2 都是 1 级，总级数为 2 级
即便是很相似的反应，其反应级数也可能有不同。

零级反应 **反应速率是常数，与反应物浓度无关**。常见的零级反应有表面催化反应和酶催化反应、氨在铂或钨金属表面分解。
速率方程: $-\frac{d[A]}{dt} = k_0$ $[A] = a - k_0t$ 浓度线性递减

一级反应 **反应速率与反应物浓度成正比**。如放射性衰变等。
速率方程: $-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$

$[A] = ae^{-k_1t}$ 浓度指数递减

二级反应 常见的二级反应有乙烯、丙烯的二聚作用，碘化氢的热分解反应等。

3.1.2 半衰期与寿命

半衰期 即反应物浓度达到**0.5a**的时间 $t_{0.5}$, $t_{0.5} = \frac{1}{k_1} \ln 2$ 可见半衰期与反应物的初始浓度无关，**与速率常数成反比**。常用来测定岩石、骨骼和古代艺术品等考古文物的年代。

自然寿期 τ **反应物浓度下降到初始浓度的 1/e 时的反应时间**，用 τ 表示，也称**平均寿命**。对一级反应： $\tau = \frac{1}{k}$

应用实例 通过测定 ^{14}C 和 ^{12}C 的比值，可估计古生物遗骸的年龄。 ^{14}C 由宇宙线中的高能中子与大气中 ^{14}N 的碰撞而产生， ^{14}C 是放射性核素，一经产生，立即开始衰变 $^{14}_6C \rightarrow ^{14}_7N + ^0_{-1}e$ $t_{1/2} = 5770$ 年
由于不断产生和衰变， ^{14}C 大气中的浓度被认为是稳定不变的。 ^{14}C 在大气中结合进 CO_2 中，通过光合作用进入植物，然后进入动物。只要动植物有生命，新陈代谢就使得它们体内的 ^{14}C 的浓度稳定不变。一旦它们死亡，也就停止了对 ^{14}C 的摄取。由于衰变，其遗体内的 ^{14}C 浓度不断降低。如果 ^{14}C 的浓度降低到稳定浓度的一半，可推断该生物距今约有 5770 年的历史。

3.1.3 反应速率常数

3.1.3.1 阿伦尼乌斯经验公式

k的单位	零级反应	反应速率方程 $r = k$, 单位 cm^3s^{-1}
	一级反应	反应速率方程 $r = k[A]$, 单位 s^{-1}
	二级反应	反应速率方程 $r = k[A][B]$, 单位 cm^3s^{-1}
	三级反应	反应速率方程 $r = k[A]^2[B]$, 单位 cm^6s^{-1}

实验	实验数据 初始浓度 mol L^{-1}		速率 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
	NO	Br ₂	
1	0.10	0.10	1.2
2	0.10	0.20	2.4
3	0.10	0.30	3.6
4	0.20	0.10	4.8
5	0.30	0.10	10.8

引例 由右侧实验数据推断速率方程并计算反应速率常数 $2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{NOBr}$

由 1\2\3 组可见反应速率线性增加, 则 $[\text{Br}_2]^1$, 由 1\4\5 可见 $[\text{NO}]^2$, 反代可求 K

公式 $K = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ 其中 K 为速率常数, R 为摩尔气体常量, 单位 $\text{J/mol} \cdot \text{K}$ T 为热力学温度, 单位 K

E_a 为表观活化能, 单位为 J/mol A 为指前因子 (也称频率因子)

解释 ① 该式表明反应速率常数与温度呈指数关系, 故此式称为反应速率随温度而变的指数定律
② 该定律除对所有的基元反应适用外, 对于一大批 (不是全部) 复杂反应也适用
③ 阿伦尼乌斯方程一般适用于温度变化范围不大的情况, 这时 A 和 E_a 变化不大。若温度范围较大, 则阿伦尼乌斯方程会产生误差

注意 ① E_a 对 K 有显著影响, 在室温下每增加 $4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, K 值降低约 80%

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

② $T \uparrow K \uparrow$ 一般反应温度每升高 $5 \sim 10^\circ\text{C}$, K 将增大 2~4 倍

③ 对同一反应, 升高一定温度, 在高温区值增加较少, 因此对于原本反应温度不高的反应, 可采用升温的方法提高反应速率

④ 对不同反应, 升高相同温度, E_a 大的反应 K 增大倍数多, 升高温度对反应慢的反应有大的加速作用

例题 1. 某种酶催化反应 $E_a = 50 \text{ kJ/mol}$, 求从正常体温 37°C 发烧到 40°C 时, 仅从反应速率理论上考虑, 此酶催化反应速率应增大多少倍?

$$\ln \frac{k_{313}}{k_{310}} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} = \frac{50 \times (313 - 310) \times 10^3}{8.314 \times 313 \times 310} = 0.186 \quad \frac{k_{313}}{k_{310}} = 1.20 \quad \text{反应速率理论上应增加 20\%}$$

实际上, 酶的催化反应具有很严格的生理生化条件, 高温会使酶部分失活。

2. 某一级反应, 在 300K 时反应完成 50% 需时 20min , 在 350K 时反应完成 50% 需时 5.0min , 计算该反应的活化能。

$$\text{题设为半衰期, 根据 } \frac{v_1}{v_2} = \frac{t_2}{t_1} \text{ 带入 } \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \Rightarrow \ln \frac{20}{5} = \frac{E_a}{8.314} \left(\frac{350^2 - 300^2}{350 \times 300} \right) \Rightarrow E_a = 2.42 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3.1.3.2 温度对反应速率影响的类型

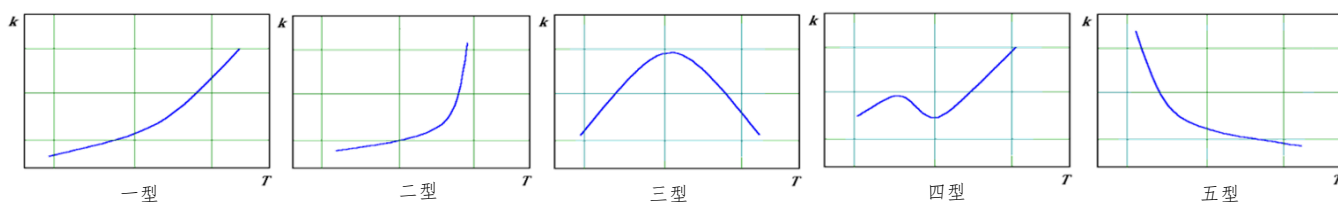
Type I 反应速率随温度的升高而逐渐加快, 它们之间呈指数关系, 这类反应最为常见。阿伦尼乌斯公式适用

Type II 开始时温度影响不大, 到达一定极限时, 反应以爆炸的形式极快的进行, 如热爆炸。

Type III 在温度不太高时, 速率随温度的升高而加快, 到达一定的温度, 由于活性下降, 速率反而下降。如多相催化反应和酶催化反应。

Type IV 速率在随温度升到某一高度时下降, 再升高温度, 速率又迅速增加, 可能发生了副反应, 如碳和某些烃类的氧化反应。

Type V 温度升高, 速率反而下降。这种类型很少, 如一氧化氮氧化成二氧化氮 $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$



3.2 大气光化学反应基础

光化学反应 **photochemical reactions** 在光的作用下进行的化学反应称为光化学反应或光化反应
如胶片的感光, 植物的光合作用, 大气中 O_2 转变为 O_3 和光化学烟雾的形成等都涉及到光化反应。

光合作用 $6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow[\text{叶绿素}]{hv} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$ $\Delta_r G_m^\theta = 2245 KJ \cdot mol^{-1}$
在日光照射下, 绿色植物中的叶绿素将 CO_2 和 H_2O 化合成碳水化合物和氧气。 CO_2 和 H_2O 不能吸收波长400~700nm的太阳光, 而叶绿素能够吸收, 所以叶绿素起光合作用的催化剂(也叫光敏剂)的作用。

3.2.1 光化学基本定律

3.2.1.1 光化学第一定律

定律内容 杜罗杜斯-德拉播定律 (Grotthus-Draper, 1818 年): 只有被分子吸收的光才能引发分子的化学变化, 同时被吸收光的能量必须足够大。不同分子有不同的吸收波段。
 $\varepsilon_E = 6.022 \times 10^{23} hv = 6.022 \times 10^{23} hc/\lambda$ 一般化学键能 $> 167.4 kJ/mol$, 所以波长 $> 700 nm$ 的光一般不会发生光化学反应

3.2.1.2 光化学第二定律

定律内容 斯塔克-爱因斯坦定律 (Einstein-Stark, 1908~1912 年): 在初级过程中, 一个被吸收的光子只活化一个分子。分子吸收光的过程是单分子过程, 被活化的分子数等于吸收光的量子数。
定律基础 电子激发态分子的寿命很短 ($\leq 10^{-8}s$), 在此期间吸收第二个光子的几率很小。
(不适用于高通量光子的激光化学, 但适用于对流层大气中的化学过程)

光量子能量 $E = hv = \frac{hc}{\lambda}$ 若一个分子吸收一个光量子, $1mol$ 分子吸收的总能量: $\varepsilon_E (KJ \cdot mol^{-1}) = \frac{1.19625 \times 10^5}{\lambda}$
因此, 紫外光能提供的能量更多(280~2400), 红光仅提供 170 (打破化学键的最小能量)。
只有波长小于等于红光的光(290-700nm)能在近地表发生光化学反应。

3.2.1.3 朗伯-比尔定律

定律内容 平行的单色光通过浓度为 c , 长度为 l 的气体容器, 未被吸收的透射光强度 I 与入射光强度 I_0 之间的关系为 $\lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon cl$ 或 $\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \alpha cl$ 其中 ε 和 α 是比例常数, 称消光系数或吸光系数 $\alpha = 2.303\varepsilon$

朗伯比尔定律给出了光吸收和气体浓度之间的定律关系
吸光率 无量纲量 $\lg(I_0/I)$, 该气体的吸光率, 通常用 A 表示。 $A = \lg(I_0/I) = -\lg T$

透射率 $T = I/I_0$

注意

- ① 对流层气相化学中应用此定律时, 浓度 c 的单位通常采用**数浓度** $N = \text{分子}/cm^3$
- ② **光路长度** l 用**cm**, 且一般采用自然对数
- ③ **气相吸收系数**用 σ 来表示, 单位是 $cm^2/\text{分子}$, 被称为**消光截面**。
- ④ 这样朗伯-比尔定律就成为: $\frac{I}{I_0} = e^{-\sigma Nl}$ 或 $\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \sigma Nl$

3.2.2 光化学反应过程

光化学反应 一个原子、分子、自由基或离子吸收一个光子所引发的反应, 称为光化学反应。只有当激发态的分子的能量足够使分子内最弱的化学键发生断裂时, 才能引起化学反应。

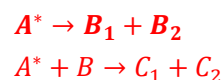
3.2.2.1 初级过程

初级过程 光化学反应的第一步是化学物种吸收光量子**形成激发态物种**: $A + hv \rightarrow A^*$
分子接受光能后可能产生三种能量跃迁: 电子的(UV- vis), 振动的(IR), 转动的(NMR), 只有电子跃迁才能产生**激发态物种 A^*** 。激发态物种能发生如下反应:

光物理过程

辐射跃迁	通过 辐射磷光 或 荧光 失活, 返回基态	$A^* \rightarrow A + hv$
碰撞失活	为 无辐射跃迁 , 吸收光子的能量转化为 热量	$A^* + M \rightarrow A + M$

光化学过程 **光解离** 生成新物质, 可产生原子、自由基等
与其它分子反应生成新物种



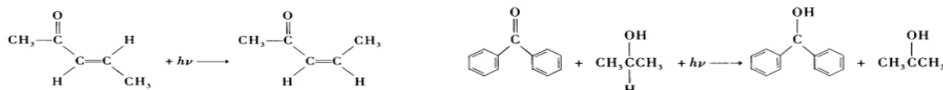
光解离 大气化学中最普遍的光化学反应, 可解离产生原子、自由基等

- ① $NO_2 + h\nu (\lambda < 420nm) \rightarrow NO + O(^3P)$ $O(^3P)$ 为三重态即**基态原子氧**, 近地面可以发生
- ② $O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ 这个反应是**对流层大气中唯一已知的 O_3 的来源**
- ③ $O_3 + h\nu (\lambda < 320nm) \rightarrow O_2 + O(^1D)$ $O(^1D)$ **激发态原子氧**, 与大气中水汽很快反应生成**OH自由基**
- ④ $O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$ **OH自由基**非常重要, 化学影响区域和全球臭氧水平、气候变化等重大问题其可以氧化绝大多数物质, 是大气氧化性的基础, 约40%通过此反应产生其在水汽充足、温暖、消除机制少(赤道海洋、南半球)的**白天**浓度高。

分子内重排 邻硝基苯甲醛光解

光异构化 右图 1

氢原子摘取 右图 2



3.2.2.2 次级过程

次级过程 初级过程中**反应物与生成物之间进一步发生的反应**, 如大气中HCl的光化学反应过程



3.2.3 光化学反应速率

模型假设 $A + h\nu \rightarrow A^* \rightarrow B + C$ $A^* + M \rightarrow A + M$ ① 分子吸收光生成激发态后会**发生多种光化学和光物理过程**, 为表示**某个反应的相对效率**, 引入**量子产额**的概念
 $A^* \rightarrow B + C$ ②
 $A^* + D \rightarrow E + F$ ③

假设B为光解过程的产物, 光解速率与**入射光强**、**吸收界面**和**反应②的效率**相关。光解速率为:

光解速率 $J_\lambda[A] = \frac{d[B]}{dt} = \phi(\lambda) \sigma(\lambda) I_0(\lambda)[A]$

$I_0(\lambda)$ **入射光强** $\sigma(\lambda)$ 物种A吸收 λ 波长的**光子吸收截面** $\phi(\lambda)$ **量子产额**

3.2.3.1 量子产额

描述 分子吸收的一个光子**发射出电子或形成物质数量的能力** (指征参与该过程的激发态分子数的分率)

公式 $\phi_i = \frac{i\text{过程所产生的激发态分子数目 } I(\text{单位体积} \cdot \text{单位时间})}{\text{吸收光子数目 } I(\text{单位体积} \cdot \text{单位时间})}$ **实例** $HCHO + h\nu \xrightarrow{a} H + HCO$
 $HCHO + h\nu \xrightarrow{b} H_2 + CO$

初级反应 $\phi_a = \frac{\text{形成的 H 原子数}}{\text{被 HCHO 吸收的光子数}}$

初级量子产额 初级过程的相对效率, **初级量子产额总和为 1**

$$\phi_1 + \phi_2 + \dots \phi_n = 1.0 \text{ 或 } \sum \phi_i = 1.0$$

总量子产额 Φ 包括初级过程和**次级过程**在内的总效率。
总量子产额可能超过 1, 甚至远远大于 1

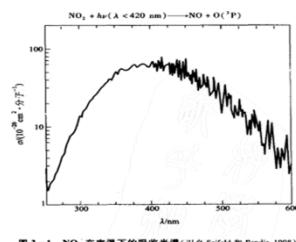


图 3-1 NO_2 在室温下的吸收光谱 (引自 Seinfeld 和 Pandis, 1998)
纵坐标吸收截面, 横坐标波长, 在该波段内都能吸收

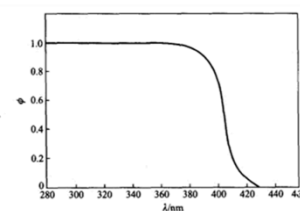


图 3-2 NO_2 光解产生 $O(^1P)$ 的初级量子产额与波长的关系
然而只有 $< 420nm$ 的光量子产额才大于零

3.2.3.2 光化辐射和光化通量

光化辐射 将波长 $\geq 290nm$ 的光称为光化辐射 (能够到达近地表的光)

光化通量 **光化辐射强度**, **单位体积所受到的阳光通量** **单位**: 光子数 $/(cm^2 \cdot s)$

$$I_i(\lambda) = I_a(\lambda) \text{ 直接太阳辐射} + I_r(\lambda) + I_s(\lambda) \text{ 间接太阳辐射: 地面发射辐射, 散射辐射}$$

影响因素 ① **天顶角 θ** 正午角度小, 傍晚角度 90° , 光化通量趋于零。

② **削弱系数** $\frac{I}{I_0} = e^{-tm}$ t 为削弱系数, m 为大气质量数 $m = \frac{\text{太阳辐射通过大气层的路程长度}}{\text{地面到大气层顶的垂直路程长度}}$

$\theta = 0^\circ$ 时, $m = 1.0$, 此时削弱最小 θ 增大, 削弱增加

③ **纬度/季节/高度** 太阳直射点位置, 路径长度等

④ **云** $c = \sum_{i=1}^n \{1 - c_i(1 - T)\}$ n - 云层数
 c_i - 每层云的云量
 T - 辐射对云层的透射量, 与云的性质有关

参数化实现

3.2.3.3 光化学反应速率的模式计算

导出方法 对于一个光化学初级反应，其反应速率可由**初级量子产额**导出。例如，对于以下反应：

$A + h\nu \rightarrow A^* \rightarrow B + C$ 有B物质的初级量子产额 $\phi_B = \frac{d[B]/dt}{I_a} = \frac{r}{I_a}$ 其中 I_a 为**光吸收效率**，即单位时间内吸收光子的数量。那么光化学反应速率为 $r = \phi_B \cdot I_a$

光吸收效率 对光吸收效率 I_a 的计算基于朗伯-比尔定律，即**吸光率正比于吸收截面、吸收物质浓度**。

对于对流层单位大气柱来说，只有波长大于290nm的光才能到达对流层并参与化学反应，因此光吸收率 I_a 表示为： $I_a(\lambda) = \sigma(\lambda)J(\lambda)[X]$ 其中 $[X]$ **吸收物质的浓度** J **光化通量**

公式 $r = \phi(\lambda)I_a = \phi(\lambda)\sigma(\lambda)J(\lambda)[A]$

模式计算 将光解反应看作一个反应速率常数为 j_A 的一级反应过程，其反应速率方程式可写作：

$$r = j_A[A] \quad j_A = \sum_i \phi(\lambda_i)\sigma(\lambda_i)J(\lambda_i)\Delta\lambda_i$$

3.2.3.4 温度和压力对光化学反应的影响

温度影响 光化学反应中，**一般温度对反应速率影响不大**，但也有些光化学反应温度系数很大，甚至可为负值。温度不是影响光化学反应的决定性因素，但温度可以通过其他方面影响如辐射、植被排放、气象条件。

压力效应 **影响不大**。会对光化学反应的级数产生影响，通常与第三体分子 M 有关。

3.2.4 大气中重要吸光物质的光解离

3.2.4.1 O_2 、 N_2 的光离解

氧气光解 $O_2 + h\nu \rightarrow O + O$ 氧分子的键能为493.8kJ/mol, $\lambda < 240nm$ 的紫外光可以引起氧的光解。
 $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ 在平流层中， O_2 光解产生的 O 可与 O_2 发生该反应。
这一反应是**平流层中 O_3 的来源**，也是**消除 O 的主要过程**。它不仅吸收来自太阳的紫外光而保护了地面的生物，同时也是上层大气能量的一个储库。

氮气光解 $N_2 + h\nu \rightarrow N + N$ N_2 键能较大，为939.4 kJ/mol，对应的光波长为127nm
因此 N_2 的光离解限于臭氧层以上。

3.2.4.2 O_3 的光解：两条主要途径

途径一 $O_3 + h\nu (\lambda < 336nm) \rightarrow O_2 + O(^1D)$ **对流层大气中 OH 自由基的重要来源**
 $O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$

途径二 $O_3 + h\nu (315nm < \lambda < 1200nm) \rightarrow O_2 + O(^3P)$ $O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$

3.2.4.3 NO_2 的光解

方程式 $NO_2 + h\nu (\lambda < 420nm) \rightarrow NO + O$ $O + O_2 + M \rightarrow O_3$

解释 NO_2 的键能为300.5 kJ/mol，在大气中活泼，易参加许多光化学反应，是城市大气中重要的吸光物质，在低层大气中可以吸收全部来自太阳的紫外光和部分可见光，在290 - 400nm范围内有连续光谱，在对流层大气中具有实际意义：**对流层大气中 O_3 唯一的人为来源**

3.2.4.4 HNO_2 、 HNO_3 的光解

亚硝酸 亚硝酸 $HO - NO$ 键能 201.1kJ/mol， $H - ONO$ 键能324.0kJ/mol， HNO_2 对200~400nm 的光有吸收：
初级过程 $HNO_2 + h\nu \rightarrow HO + NO$ $HNO_2 + h\nu \rightarrow H + NO_2$
次级过程 $HO + NO \rightarrow HNO_2$ $HO + HNO_2 \rightarrow H_2O + NO_2$ $HO + NO_2 \rightarrow HNO_3$
 OH 自由基可以通过亚硝酸光解产生，是重要来源，上述反应城市中发生更多。

硝酸 HNO_3 的 $HO - NO_2$ 间键能为199.4 kJ/mol，对120~335nm 的辐射有不同的吸收
 $HNO_3 + h\nu \rightarrow HO + NO_2$
 $HO + CO \rightarrow CO_2 + H$
 $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ (有 CO 存在时) 产生**氢过氧自由基**和**过氧化氢**
 $2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$

3.2.4.5 过氧化物的光解 (过氧化氢, 有机过氧化物 $ROOH$)

过氧化氢 $H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH$

有机过氧化物 $CH_3OOH + hv \xrightarrow{a} CH_3OO + H$ $CH_3OOH + hv \xrightarrow{b} CH_3O + OH$
 $CH_3O + O_2 \rightarrow HCHO + HO_2$ 等其他反应

意义 是 OH 、 HO_2 和 RO_2 等自由基的汇和储库分子, 对 SO_2 氧化至关重要。

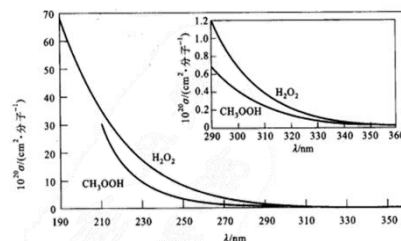


图 3-11 过氧化氢和甲基过氧化氢的吸收截面

3.2.4.6 甲醛的光解

甲醛光解 $HCHO$ 中 $H-CHO$ 的键能为 356.5 kJ/mol , 它对 $240\sim 360 \text{ nm}$ 范围内的光有吸收, 吸光后的光解反应为

$\lambda < 370 \text{ nm}$ $HCHO + hv \rightarrow H + HCO$

$\lambda < 320 \text{ nm}$ $HCHO + hv \rightarrow H_2 + CO$

醛类光解是过氧自由基的主要来源

进步反应 $H + HCO \rightarrow H_2 + CO$ $2H + M \rightarrow H_2 + M$ $2HCO \rightarrow 2CO + H_2$

继续反应 对流层中由于有 O_2 的存在, 可进一步反应: $H + O_2 \rightarrow HO_2$ $HCO + O_2 \rightarrow HO_2 + CO$

3.2.4.7 卤代烃的光解

概述 **卤代甲烷**的光解最有代表性, 对大气污染的化学作用最大, CH_3X 光解的初级过程如下:

初级过程 卤代甲烷在近紫外光的照射下离解: $CH_3X + hv \rightarrow CH_3 + X$

如果有一种以上的卤素, 则断裂的是最弱的键。

氟利昂光解 **消耗平流层臭氧, 导致臭氧层空洞**

3.2.5 光解稳态近似法

引入 当大气中物质的**光解反应机理**确定后, 可用**数字方法**计算出每种反应物和产物的**浓度**随时间的变化, 鉴于计算的复杂性, 通常需要做一些**简化假设**, 最重要的就是**稳态假设**。

稳态近似法 假定反应进行一段时间后, 体系基本上处于**稳态**, 这时, **各中间产物的浓度**可认为**保持不变**, 这种近似处理的方法称为**稳态近似**, **一般活泼的中间产物**可以采用**稳态近似**, 它的浓度称作**稳态浓度**。

稳态浓度 当一个中间体 (不稳定的原子、自由基、络合物等), 在某些反应中其形成速率等于其在另一些反应中的去除速率时, 此中间体处于稳态, 它的浓度称作稳态浓度。

将中间体做稳态处理的方法称为稳态近似法。

案例

$$NO_2 + hv = NO + O \quad (1)$$

$$O + O_2 + M = O_3 + M \quad (2)$$

$$O_3 + NO = NO_2 + O_2 \quad (3)$$

$$\frac{d[O]}{dt} = j_1[NO_2] - k_2[O][O_2][M]$$

$$[O]_{ss} = j_1[NO_2]/k_2[O_2][M]$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_2[O][O_2][M] - k_3[O_3][NO] = 0$$

$$[O_3]_{ss} = \frac{j_1[NO_2]}{k_3[NO]}$$

稳态近似

$$\frac{d[O]}{dt} = 0$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = 0$$

示例 有反应: $A + hv \rightarrow B$ $r_1 = \phi I_a$ $B + C \rightarrow D$ $r_2 = k_2[B][C]$

则 $\frac{dB}{dt} = \phi I_a - k_2[B][C] \Rightarrow \frac{dB}{\phi I_a - k_2[B][C]} = dt \Rightarrow [B]_t = \frac{\phi I_a}{k_2[C]}(1 - e^{-k_2[C]t})$

在稳态时 $r_1 = r_2$, $[B]_s = \frac{\phi I_a}{k_2[C]}$ 故有 一级反应 $t = \frac{4.6}{k_2[C]}$ 二级反应 $t = \frac{2.65}{\sqrt{\phi/I_a k_2[C]}}$