

第一章 绪论

1 课程简介

1.1 简介

简介	研究对环境有重要影响的 大气组分 的 大气化学行为 的学科，是环境科学、大气科学的一个分支。 实质上研究大气中污染物的问题。
组分	不是平时意义上理解的氮气、氧气、氩气，而是 浓度非常低 的物质，如臭氧、氮氧化物、硫化物等
化学行为	大气化学行为指大气中 化学物质 通过 化学反应 、 迁移转化 、 浓度变化 、 生成消耗及循环过程 ，与大气组分、环境及气候系统相互作用并影响其动态平衡的物理化学活动。
研究范畴	我们研究的大气特指地球大气，不研究其他行星大气。不止研究大气，涉及各圈层的研究。
总体角度	来源角度+天气角度

1.2 大气化学历史

总结	约 70 年，蓬勃发展 中 局地→区域→全球 高浓度→微量→痕量
1950 年代	洛杉矶光化学烟雾 (主要由 O_3 、VOCs、 NO_x 组成)。降水化学，关注气溶胶 污染源 ： 机动车尾气 排放大量 NO_x 和VOCs（如烯烃、芳香烃）。 光化学反应 ：氮氧化物在紫外线下光解，VOCs与OH自由基反应生成过氧自由基，减少 O_3 消耗，导致 O_3 累积，并生成二次污染物。 气象条件 ：高温、低湿度、强日照及逆温层阻碍污染物扩散。 伦敦烟雾 (SO_2) 火电厂燃煤释放二氧化硫，快速氧化形成硫酸盐气溶胶 污染源 ：燃煤释放 SO_2 、颗粒物烟尘及CO。 气象条件 ：低温、高湿度、静稳天气及逆温层导致污染物近地面聚集。
1960 年代	城市大气污染与核扩散，光化学烟雾， CO_2 定量研究， 酸雨问题
1970 年代	平流层 臭氧(南极臭氧空洞)， SO_2 输送，关注自由基，元素生物地球化学循环
1980 年代	对流层 臭氧化学， 温室气体及其气候效应 ，云雾化学，有害金属（如汞砷）、非金属气体循环等
1990 年代后	大气化学组分变化，酸雨， 气溶胶/霾化学 ，大气污染与气候等等。 氧化性大气：氧化性强的自由基，影响大气物质寿命
我国历史	我国大气化学约起于 1970 年代（1974 年兰州光化学烟雾事件 石油化工工业+强光+山谷不易扩散 ）

1.3 研究方法

主要方法	现场实测、实验室研究、数值模拟 三者相互联系 例如，某城市发生污染。首先需要观测取样，了解发生污染类型、浓度变化、联系探讨；随后用已有理论研究解释，如果无法解释，可以提出新的假设和理论，并在实验室中检验、重现、探讨反映条件、过程等，提出新机制；最后在模式中加入相关化学反应，对比真实情况与实际情况，验证新机制，得到相关结论，提高预测预报准确度，对来源做解析、情景分析、评估对策有效性等。 野外观测还能后者提供 基础数据 ， 是联系实际和理论的桥梁 。 实验室做 机理研究 ，模式做 实际应用 (有时效性的要求)。
研究目标	人类活动排放大量污染物，并引起局部严重污染及至全球气候变化等一系列问题。为解决此类空气污染问题，我们需要深刻理解 排放物如何影响大气成分以及其化学行为与污染物与天气气候的相互作用 。

2 基础知识

2.1 大气演化

- 大气** 大气层厚度一般在100km，大气化学关注对流层(0 – 20km)
- 大气组分** 主要 N_2, O_2 次要 H_2O, CO_2 惰性气体 Ar, He 等 其他气体 CH_4, N_2O 等
- 三代大气** 一代：原始大气，由星云气体组成，主要为**氢气、氦气**（逸散太空）【**还原性大气**】
二代：次生大气，由第一代大气减去蒸腾气体，加上火山喷发气体，加上来自彗星与其他天体的气体化学反应，海洋平衡，岩石风化。多为二氧化碳、甲烷、氨、水汽
三代：现代大气，由**生命出现与氧气增加**为特点（氧氮充分）【**氧化性大气**】
开始主要由 N_2 组成，后期氧气增多
- 次生大气** 喷发物：85%水汽、10%二氧化碳、少量氮、硫化氢、氨气、甲烷。有**氧原子**，但**没有氧气**。
具体组分：**氧** (<1%，光致水解而成)、**硫** (硫化氢)、**碳** (二氧化碳与大量 CO ，200-1000 倍于当下，目前溶解于海洋)、**氮** (与现代相似)
- 三代演变步骤** 生命创建→产氧菌类形成→植物覆盖地球
1 生命创建：有机汤试验、深海热泉
2 产氧菌类：最早产氧菌类，制造吸氧生物所需氧气，水生与光合 $H_2O + CO_2 = \text{糖} + \text{氧}$
3 植物与氧气增加：单细胞植物出现在 **27 亿年前**，与氧气快速上升同步，大气随后发展受生命驱动
大气演化 O_2 含量峰值曾达 35% (3 亿年前)，后降到 11% (2.5 亿年前)
有研究指出目前氧气含量以每年 4ppm 速度减少

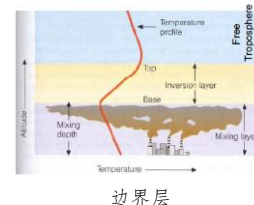
2.2 大气分层

- 均质划分** **90km 以下**，空气平均分子量为 28.966，不随高度变化；90km 以上，随高度递减。
- 电离分层** 中性层 <60km，地壳和大气中的放射性物质主要对低层大气的电离起作用，作用较弱
电离层 >60km，宇宙线和太阳紫外线辐射对高层大气起作用，作用较强

大气垂直温度廓线（温度分层）

- 对流层 Troposphere** 质量占比>80%，几乎**所有水汽、云和降水**，**非常强垂直混合**，温度随高度递减
赤道 15-20km，**极地 8-14km** **南京 11-17km**
- 平流层 Stratosphere** 较弱的垂直混合，温度随高度**递增**，**含有臭氧层 50km**
若有污染物进入，会快速扩散，长期存在(但有光解反应,产生自由基,破坏臭氧)
- 中间层 Mesosphere** 温度随高度递减，较强的**垂直运动 85km**
- 热层 Thermosphere** 温度随高度递增，**高度电离**，带电粒子运动受地磁场作用（**磁层**） 550km
- 外层 Exosphere** 温度增加不显著，大气成分散逸至星际空间

- 边界层** 1~2km，上方一般存在逆温层。边界层高度由于太阳加热白天增加，且夏季偏高
如果边界层很低，污染物浓度相应升高；反之可推。



2.3 大气压强

2.3.1 压强基本内容

- 定义** 大气压是作用在单位面积上的大气压力，在**数值上为****单位面积上延伸到大气上界的垂直空气柱的重力**
- 基本表达** $P_A = pgh$
- 基本数值** $\rho_{\text{水银}} = 13.6 \text{ g/cm}^3$ $h = 760\text{mm}$
海平面平均气压为1013 hPa~10⁵Pa。全球地表平均气压为985.5 hPa，相当于1.5km高度的大气压
- 延伸单位** ① **帕斯卡** 1MPa (兆帕) = 1000kPa(千帕) = 1000000Pa (帕斯卡)
② **巴** 1bar (巴) = 0.1MPa = 1000 mbar(毫巴)
③ **托尔** 1Torr (托尔) = 1mmHg (毫米汞柱) = 134Pa (帕斯卡)
④ **工程公斤力** 1kgf/cm² (工程公斤力) = 0.981bar = 0.0981Mpa

⑤ Psi 磅/平方英寸 $1\text{psi} (\text{Lb}/\text{in}^2) = 0.07031\text{kgf}/\text{cm}^2 = 0.06893\text{bar} = 6.893\text{kpa}$
 $1\text{MPa} = 145\text{psi}$

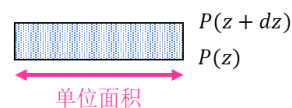
⑥ 标准大气压 $1\text{atm} = 1.013\text{bar} = 1013\text{mbar} = 1013\text{hPa} = 760\text{mmHg} = 10.33\text{mH}_2\text{O}$

状态方程 $pV = nRT$ $p = \rho RT$ $R = 8.314 \text{ J}/\text{mol} \cdot \text{K}$ 或者 $\text{Kpa} \cdot \text{L}/\text{mol} \cdot \text{K}$ 或者 $\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{K}$

假设 1. 气体分子间无相互作用力 2. 气体分子不占据体积

2.3.2 大气压随高度的变化

推导 考虑一个单位面积空气团: $P(z) = P(z + dz) + \rho_a g dz$



$\Rightarrow \frac{dP}{dz} = -\rho_a g$ 又有 $\rho_a = \frac{PM_a}{RT} \Rightarrow \frac{dP}{P} = -\frac{M_a g}{RT} dz$ 其中 $M_a = 28.97\text{g}/\text{mol}$ 是空气的平均摩尔质量

公式 假设温度不变, 最终可得到: $P(z) = P(0)e^{-z/H}$ 类似地, $\rho(z) = \rho(0)e^{-z/H}$

大气标高 $H = \frac{RT}{M_a g} \approx 7.4\text{km}$ ($T_{\text{对流层均温}} = 253\text{K}$) 压强为地表的 $1/e$

测高公式 $Z_2 - Z_1 = \frac{R_d \bar{T}_v}{g_0} \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right)$

大气总质量 总质量 $= 4\pi R_e^2 \rho_0 \int_0^\infty e^{-z/H} dz = 4\pi R_e^2 \rho_0 H$ 令 $R_e \cong 6400\text{km}$, $H \cong 7.4\text{km}$, $\rho_0 \cong 1.23\text{kgm}^{-3}$

总质量 $\cong 4.7 \times 10^{18}\text{kg}$ 考虑全球表面平均气压, 进一步推导精确值: $5.1480 \times 10^{18}\text{kg}$

若不包括水汽, 只计算干空气质量 $= 5.1352 \times 10^{18}\text{kg}$

大气摩尔数 总摩尔数: $1.62 \times 10^{20}\text{mol}$ 总分子数: $1.0 \times 10^{44}\text{mol}$

2.4 大气组分单位

2.4.1 混合比

定义 Mixing ratio, 某种物质在空气团中占的摩尔数的比值, 主要对气态污染物使用

$\xi_i = \frac{c_i}{c_{\text{total}}}$ $\xi_i = \frac{c_i}{p/RT} = \frac{p_i/RT}{p/RT} = \frac{p_i}{p}$ 实质为分压

说明 1. 若包括水汽的话, 混合比会有几个百分点的而变化, 一般混合比定义是针对干空气而言的。
 2. 一般情况下, 针对气体ppm是指体积比而非质量比; 但若描述溶液中组分, 一般指质量比。

常用单位 ① ppm 意为 parts per million, 10^{-6} $\mu\text{mol}/\text{mol}$
 ② ppb 意为 parts per billion, 10^{-9} nmol/mol
 ③ ppt 意为 parts per trillion, 10^{-12} pmol/mol
 ④ 有时候会添加一个v(对体积): ppmv 意为 parts per million by volume
 ⑤ 有时候会添加一个m(对质量): ppmm 意为 parts per million by mass

一般数据 $\text{N}_2 = 0.78$ $\text{O}_2 = 0.21$ $\text{Ar} = 0.0093$ $\text{CO}_2 = 365 \times 10^{-6}$ $\text{Ne} = 18 \times 10^{-6}$
 (mol/mol) $\text{O}_3 = 0.01 \sim 10 \times 10^{-6}$ $\text{He} = 5.2 \times 10^{-6}$ $\text{CH}_4 = 1.7 \times 10^{-6}$ $\text{Kr} = 1.1 \times 10^{-6}$ $\text{H}_2 = 500 \times 10^{-9}$
 $\text{N}_2\text{O} = 320 \times 10^{-9}$ 笑气

除此之外, 还有很多体积混合比很低的痕量气体 (ppt), 在大气化学反应中作用非常重要

2.4.2 水汽表达

体积混合比 位于ppm量级 mol/mol

质量混合比 每千克干空气中水汽质量 g/kg

比湿 每千克空气中水汽质量 g/kg

质量浓度 单位体积内有多少克水汽 g/m^3

相对湿度 RH 水蒸气分压与该温度下水蒸气饱和蒸汽压的比值

水汽分布 水汽在地球表面混合比为百分之几, 而在平流层则只有几个ppm (尤其是赤道上空)

这是因为温度骤降, 大部分水汽结冰而被除去

2.4.3 排放量

定义 某种物质向大气中的排放量一般以**每年**为单位表示

单位 Tg yr^{-1} ($1\text{Tg} = 10^{12}\text{g} = 10^6\text{t}$) 描述 CO_2 排放常用 **Gigatons** $1\text{Gt} = 10^9\text{t} = 10^{15}\text{g} = 1\text{Pg}$

2.4.4 数浓度

气体 分子个数/ cm^3 常用于表示比 ppt 还要低的浓度水平

颗粒物 粒子个数/ cm^3

2.5 单位转换

2.5.1 $\text{ppm} \Leftrightarrow \mu\text{g}/\text{m}^3$

一般情况 某些时候, 气体的浓度以混合比如 ppb 给出, 颗粒物浓度以 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 给出, 需要进行转换以便于对比

推导 某物质浓度为 m_i , 以 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 表示 则该物质的摩尔浓度为: $c_i = \frac{10^{-6}m_i}{M_i}$ 其中 M_i 摩尔质量 g/mol

根据理想气体方程 $c = p/RT$ 转换计算: $\text{ppm} = \frac{8.314T}{pM_i} \times \text{concentration of } i \text{ in } \mu\text{gm}^{-3}$

典例 1. $p = 1\text{atm}$ 和 $T = 298\text{K}$ 下 O_3 混合比为 120ppb , 相当于多少 $\mu\text{g}/\text{m}^3$?

推导: 臭氧摩尔质量为48, 混合比 120ppb , 即 $120 \times 10^{-9}\text{mol}/\text{mol}$ 。
则 1mol 大气中有质量 $120 \times 10^{-9} \times 48\text{g}$ 的臭氧。

$$1\text{mol} \text{ 大气有 } pv = nRT, \text{ 则 } v = \frac{nRT}{p} = \frac{1 \times 8.31 \times 298}{1.013 \times 10^5} = 0.024446。$$

故有 1 立方米大气中臭氧 $\frac{120 \times 10^{-9} \times 48}{0.024446} = 0.000235621\text{g}$, 则有 $235.621\mu\text{g}/\text{m}^3$

公式 $\mu\text{g m}^{-3} = \frac{p M_i}{8.314T} \times \text{Mixing ratio in ppm} = \frac{(1.013 \times 10^5)(48)}{8.314(298)} \times 0.12 = 235.6\mu\text{gm}^{-3}$