



# 第二章

# 大气环境化学

# 第一节 大气中污染物的迁移

- 一、大气温度层结
- 二、辐射逆温层
- 三、气块的绝热过程和干绝热递减率
- 四、大气稳定度
- 五、影响大气污染物迁移的因素

# 第一节 大气中污染物的迁移

## 一、大气温度层结

### 1、定义：

- 由于地球旋转作用以及距地面不同高度的各层次大气对太阳辐射吸收程度上的差异，使得温度、密度等气象要素在垂直方向上呈不均匀的分布。
- 人们把静大气的温度和密度在垂直方向上的分布称为大气温度层结和大气密度层结。

## 2、大气分层与各层的特性

A、对流层 troposphere

B、平流层 stratosphere

C、中间层 mesosphere

D、热层（电离层）  
thermosphere

E、逸散层 exosphere

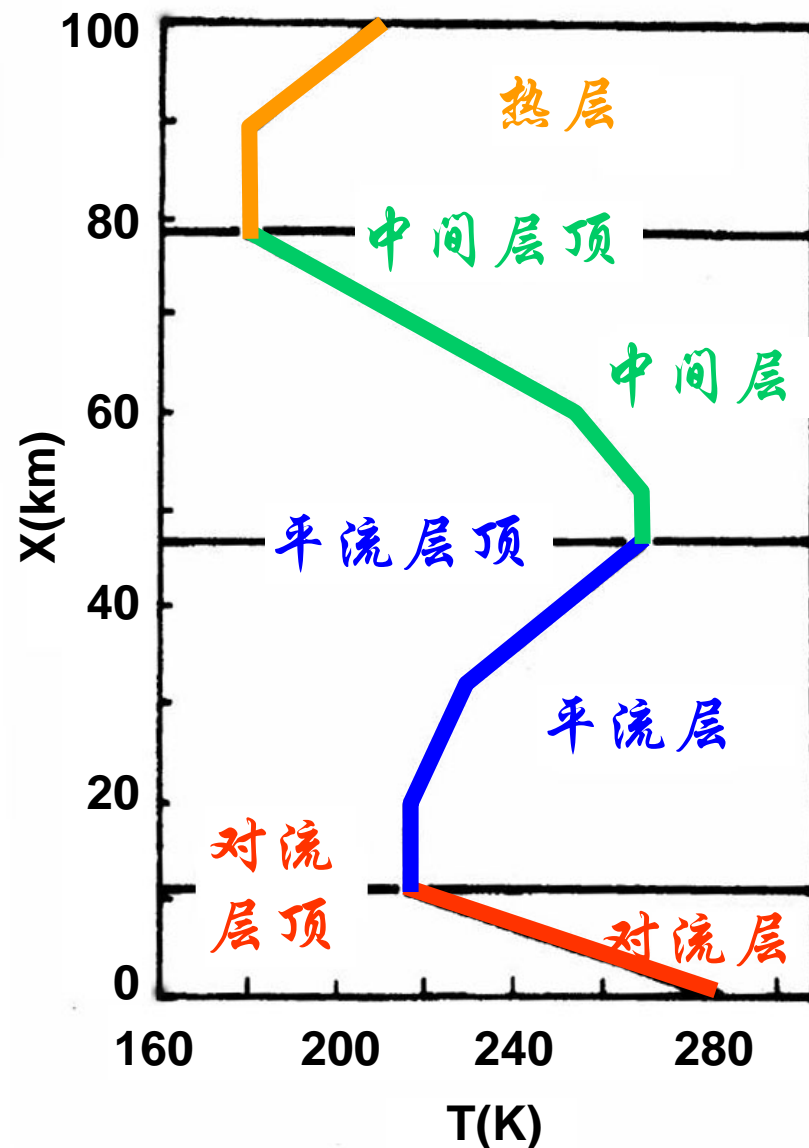


图 大气温度的垂直分布





## 二、辐射逆温层

1、对流层大气的重要热源是来自地面的长波辐射，故离地面越近气温越高；离地面越远气温越低。

- 随高度升高气温的降低率称为大气垂直递减率：

$$\Gamma = -dT/dz$$

T——绝对温度，K； z——高度

- 在对流层中， $dT/dz < 0$ ， $\Gamma = 0.6\text{K}/100\text{m}$ ，即每升高100m气温降低 $0.6^{\circ}\text{C}$ 。

## 2、一定条件下出现反常现象

➤当  $\Gamma = 0$  时，称为**等温层**；

➤当  $\Gamma < 0$  时，称为**逆温层**。

这时气层稳定性强，对大气的垂直运动的发展起着阻碍作用。

根据逆温形成的过程不同，可分为两种：

■**近地面层**的逆温

■**自由大气**的逆温

辐射逆温

◀平流逆温

◀融雪逆温

◀地形逆温

乱流逆温

➡下沉逆温

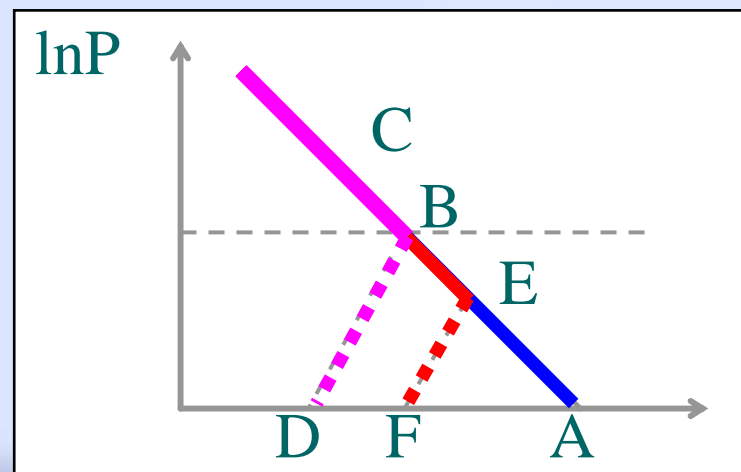
➡锋面逆温

# 辐射逆温

- 是地面因强烈辐射而冷却降温所形成的。
- 这种逆温层多发生在距地面 100–150 m 高度内。
- 最有利于辐射逆温发展的条件是平静而晴朗的夜晚。
- 有云和有风都能减弱逆温。
- 风速超过 2–3 m/s，逆温就不易形成。

# 逆温层图

- 下图白天的层结曲线为**ABC**
- ✦ 夜晚近地面空气冷却较快，层结曲线变为**FEC**，其中**FE**为逆温层。
- ✦ 以后随着地面温度降低，逆温层加厚，在清晨达到最厚，如**DB**段。
- 日出后地面温度上升，逆温层近地面处首先破坏，自下而上逐渐变薄，最后消失。





### 三、气块的绝热过程和干绝热递减率

#### 1、绝热过程：

即系统（气块）与周围的环境没有热量交换。

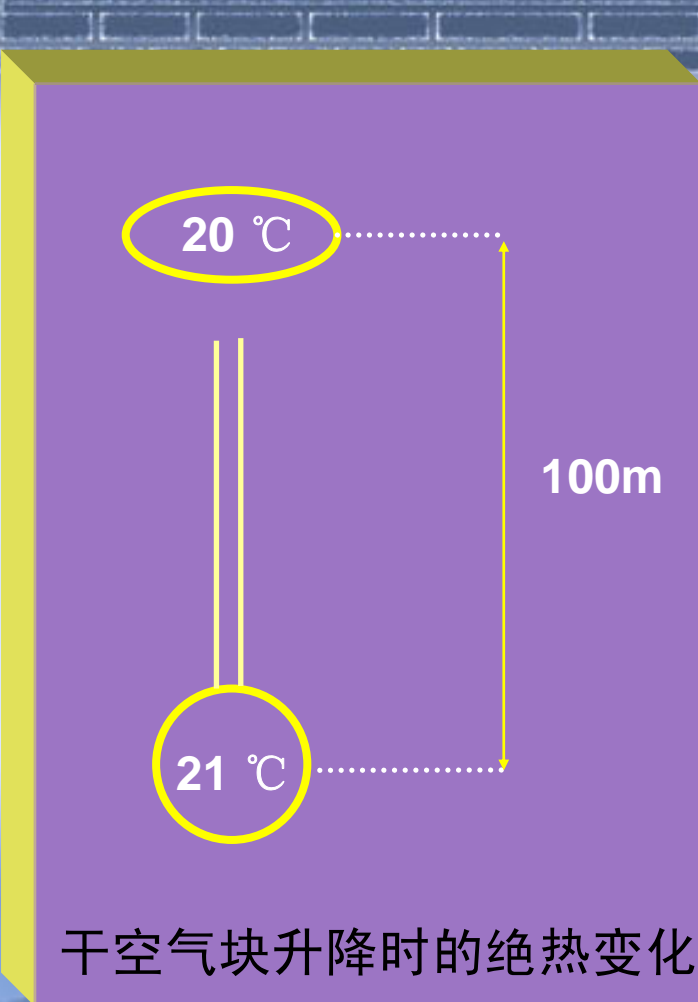
#### 干过程：

固定质量的气块所经历的不发生水相变化的过程，即气块内部不出现液态水和固态水。

## 2、干气块的绝热过程

干气块在绝热上升过程中，由于外界压力减小而膨胀，就要抵抗外界压强而做功，消耗内能，因而气块温度降低。

相反，干气块绝热下降时，由于外界压强增大而被压缩，体积功被转化为该块空气的内能，因此温度升高。



$$T_2 = T_1 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{AR_d}{C_{pd}}}$$

$$(AR_d/C_{pd}=0.286)$$

$T_1$ 、 $T_2$ ——绝热过程起始、终结时的温度

$P_1$ 、 $P_2$ ——绝热过程起始、终结时的压力

$A$  ——功热当量

$R_d$  ——干过程的状态常数

$C_{pd}$  ——干空气的定压比热

利用此方程可以求出气块上升到任意高度处的温度值。

### 3、干绝热垂直递减率 $\Gamma_d$ :

干空气在上升时温度降低值与上升高度的比。

$$\begin{aligned}\Gamma_d &= Ag/C_{pd} \\ &= 0.977 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm} \\ &= 0.98 \text{ }^\circ\text{C}/100\text{m} \\ &\approx 1 \text{ }^\circ\text{C}/100\text{m}\end{aligned}$$

在  $g$  和  $C_{pd}$  不变的情况下,  $\Gamma_d$  是常数。

对于上升干空气有如下关系:

$$T_2 = T_0 - \Gamma_d (z - z_0)$$

$(z - z_0)$ ——上升高度差;

$T_2$ ——干空气达到高度  $z$  的温度;

$T_0$ ——起始高度  $z_0$  处的温度。

## 四、大气稳定度

1、概念：指气层的稳定度，即大气中某一高度上的气块在垂直方向上相对稳定的程度。

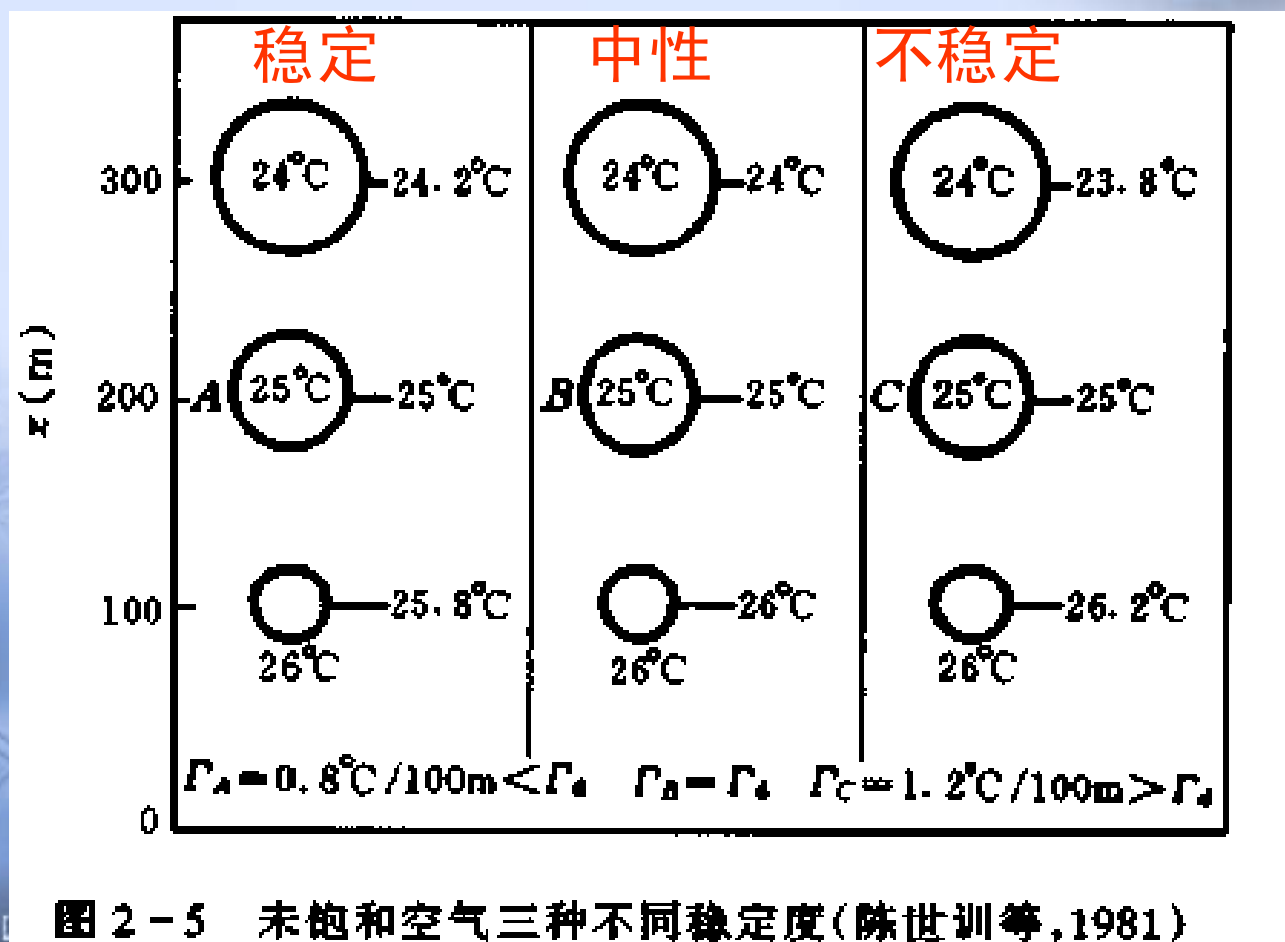


图 2-5 未饱和空气三种不同稳定度(陈世训等,1981)



## 2、按照稳定度将大气分为：

- **稳定的大气**：当大气中某一气块在垂直方向上有一个小的位移，如果层结大气使气块趋于回到原来的平衡位置，则称层结是稳定的， $\Gamma_d > \Gamma$
- **不稳定的大气**：如果层结大气使气块趋于继续离开原来位置，则称层结是不稳定的， $\Gamma_d < \Gamma$
- **中性的大气**：介于上两者之间， $\Gamma_d = \Gamma$

研究大气垂直递减率和干绝热递减率用于判断：气块稳定情况，气体垂直混合情况，考察污染物扩散情况。



## 五、影响大气污染物迁移的因素

- 1、风和大气湍流的影响
- 2、天气形势和地理形势的影响

# 1、风和大气湍流的影响

A、影响污染物在大气中扩散的三个因素：

🏠**风**：是指气块作规则运动时，其速度在水平方向的分量。  
它使污染物向**下风向**扩散；

🏠**湍流**：使污染物向**各个方向**扩散；

🏠**浓度梯度**：使污染物发生**质量**扩散。

🌟三种作用中，**风**和**湍流**起主导作用。

# 1、风和大气湍流的影响

## B、摩擦层：

✿是指具有乱流特征的气层，也称乱流混合层。

✿其底部与地面接触，顶以上的气层为自由大气。

✿厚度1000到1500米之间，污染物主要在该层扩散。



摩擦层里存在两种乱流：

- **动力乱流**：也称为**湍流**，起因于有规律水平运动的气流遇到起伏不平的地形扰动所产生的；
- **热力乱流**：又称**对流**，起因于地表面温度与地表面附近温度不均一，近地面空气受热膨胀而上升，随之上面的冷空气下降，从而形成对流。

两种形式的乱流常并存。



# 1、风和大气湍流的影响

C、气体污染物的扩散很大程度取决于对流与混合的程度，垂直运动程度越大，用于稀释污染物的大气容积量也就越大。

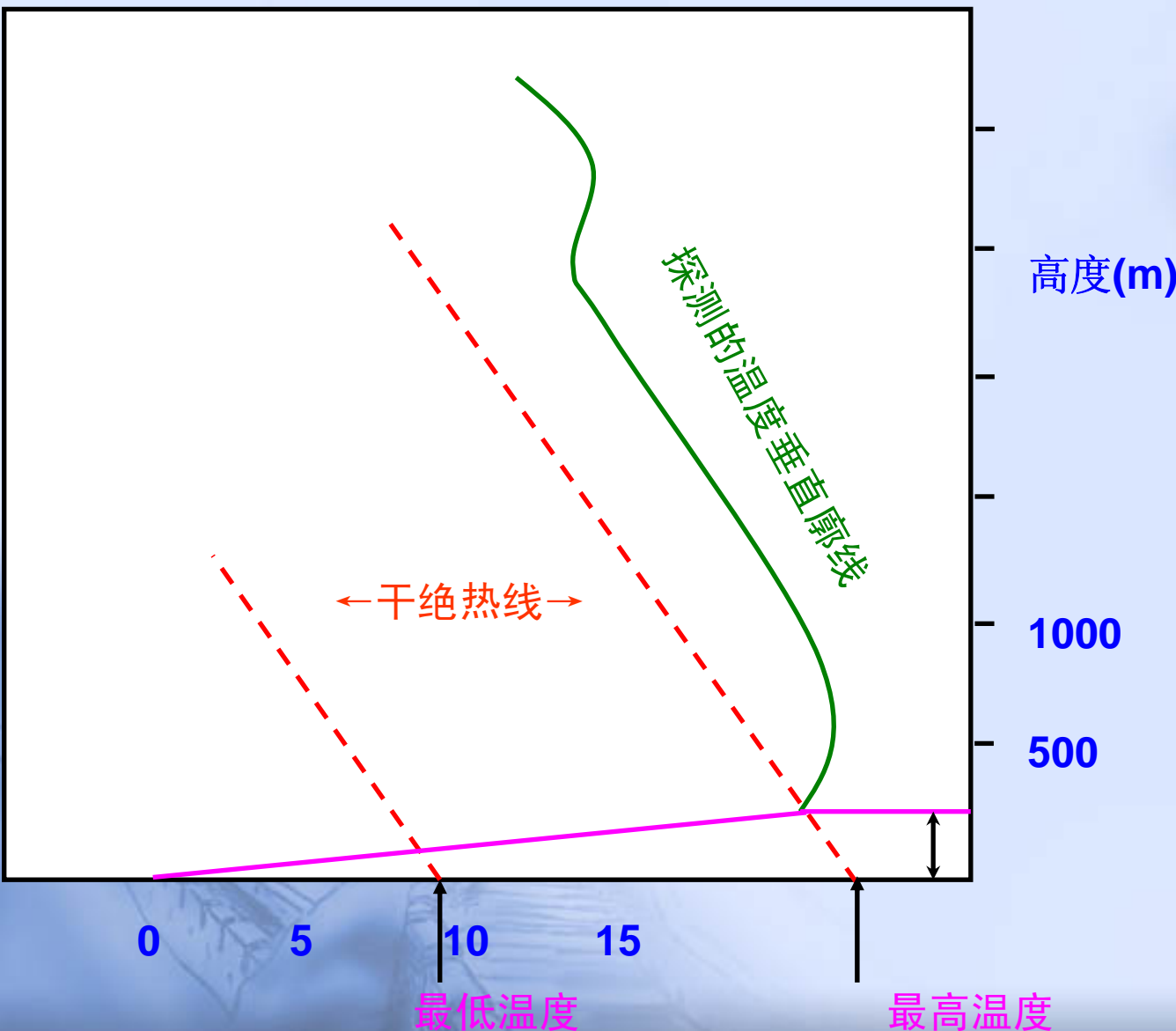
$$dv/dt=(T'-T)g/T$$

$dv/dt$ ——气块加速度  $T'$  ——受热气块温度

$T$  ——大气温度  $g$  ——重力加速度

由于受热气块温度较高，密度较小，从而促使气块上升。上升过程中气体温度下降并最终达到与外界气体温度一致。当受热气块会上升至  $T'=T$  时，气块与周围大气达到中性平衡，气块停止上升，这个高度定义为对流混合层上限，或称最大混合层高度。

# 最大混合高度的求法



首先在图上绘出某地某天探测的温度垂直廓线。如求某地某天午后最大混合层高度，只需从最高温度处做干绝热线。该线与温度廓线的交点的高度，即为混合层最大高度。同样，利用最低温度可求出早晨最小混合层高度。

## 2、天气形势和地理形势的影响

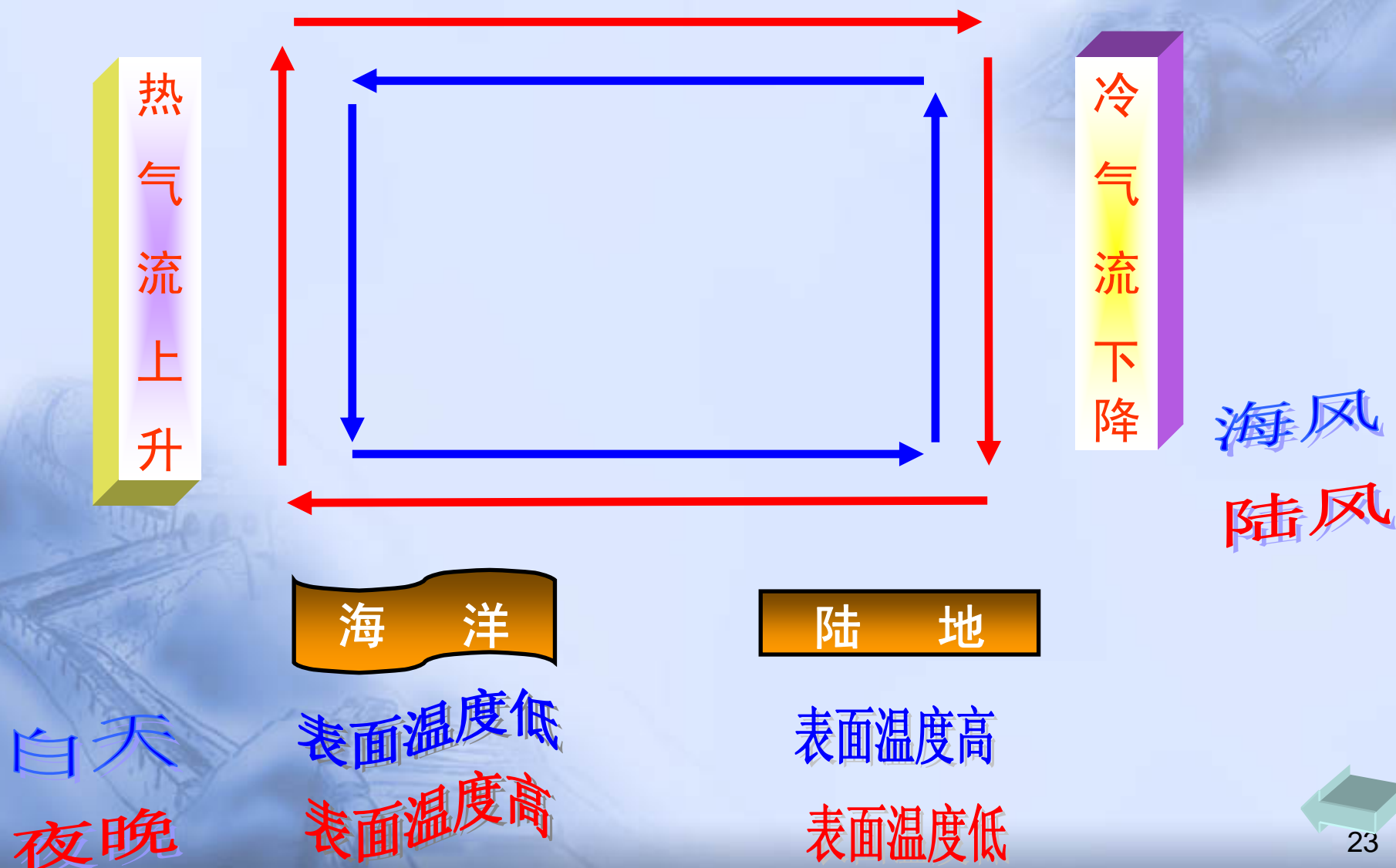
**A、天气形势：**指大范围气压分布的状况，局部地区的气象条件总是受到天气形势的影响。如下沉逆温，使污染物长时间的积累在逆温层中而不能扩散。

**B、地理形势：**不同地形地面之间的物理性质差异引起热状况在水平方向上分布不均匀。这种热力差异在弱的天气系统条件下就有可能产生局地环流：  
海陆风、城郊风和山谷风。



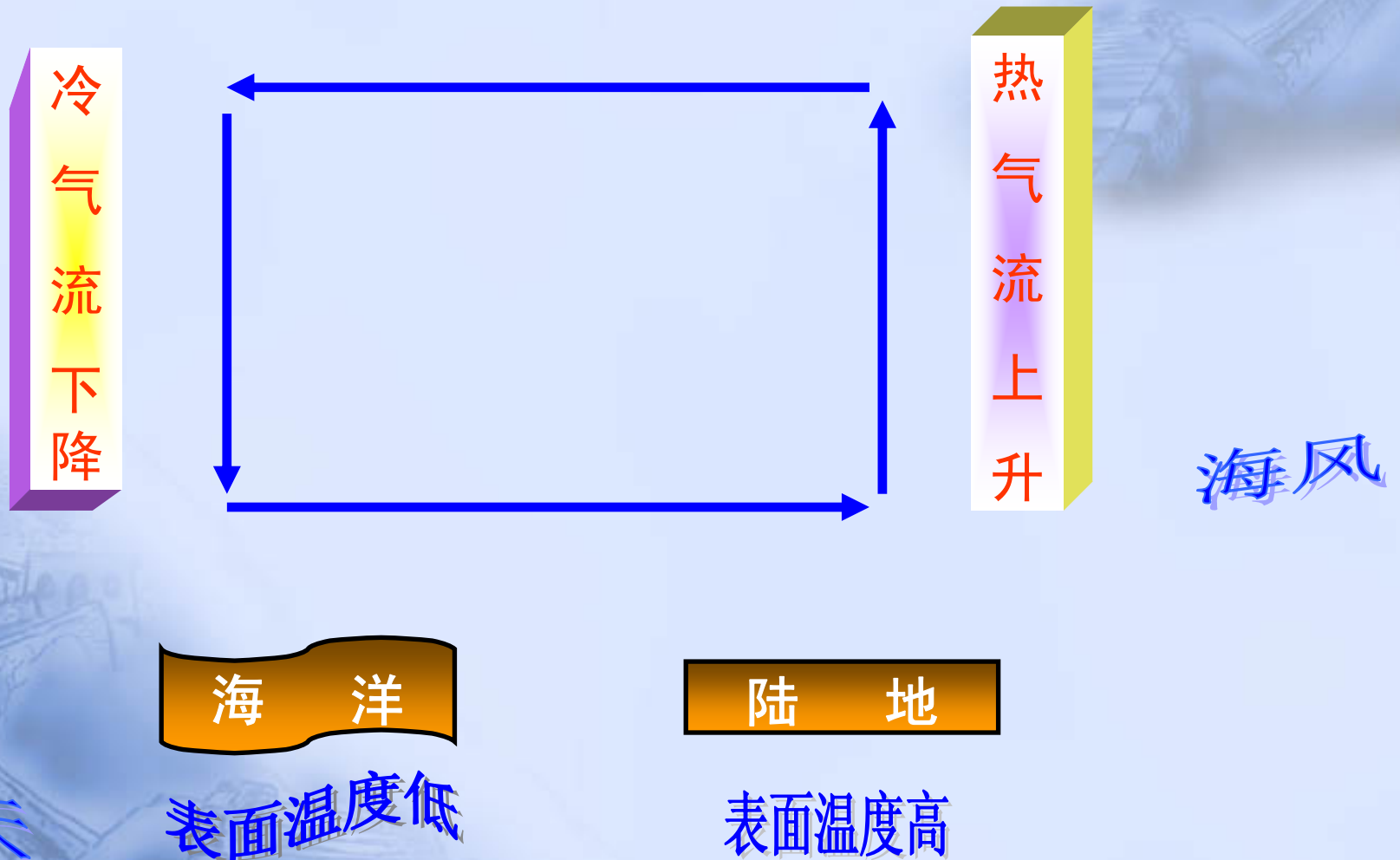


# 海陆风

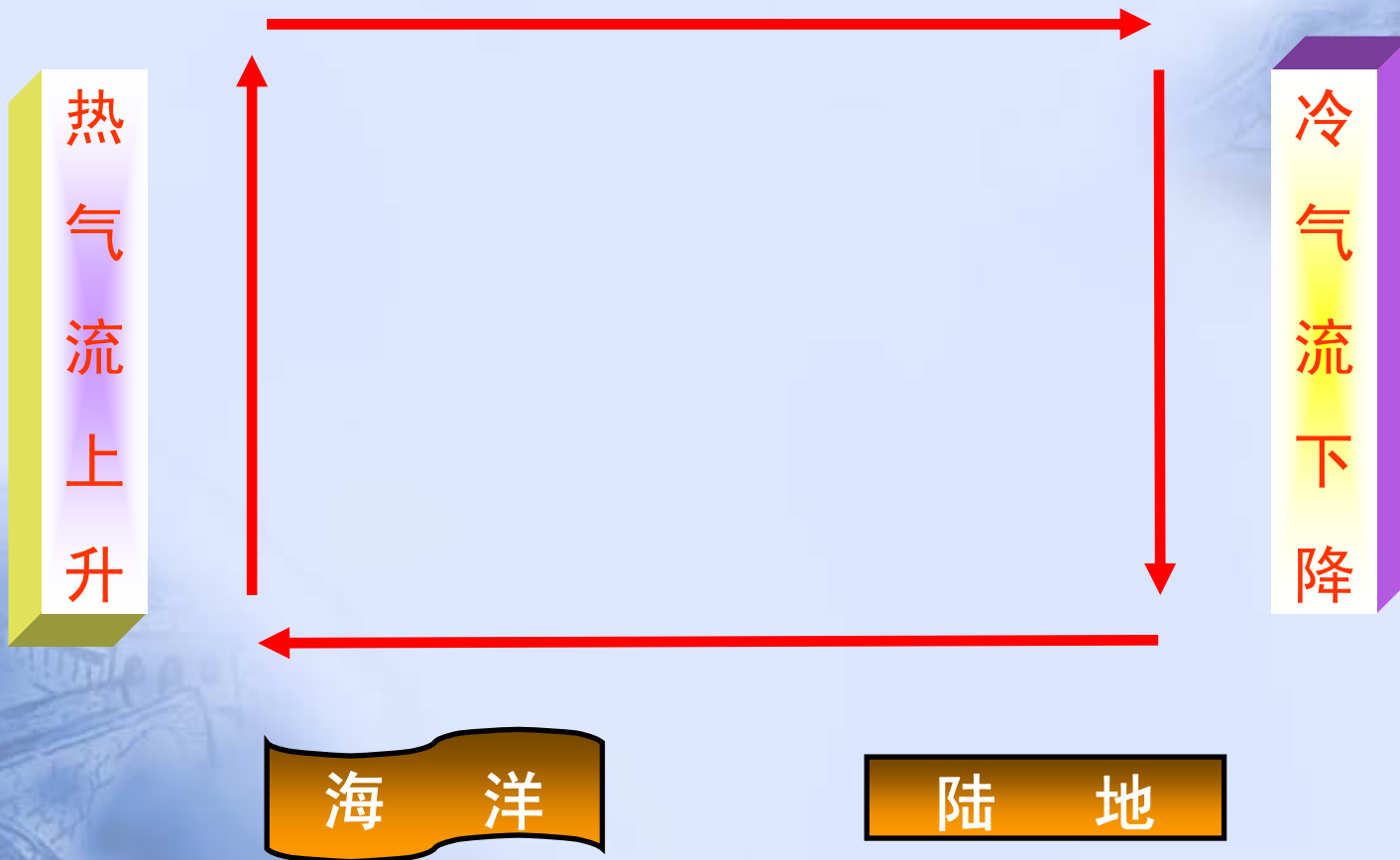




# 海风



# 陆风



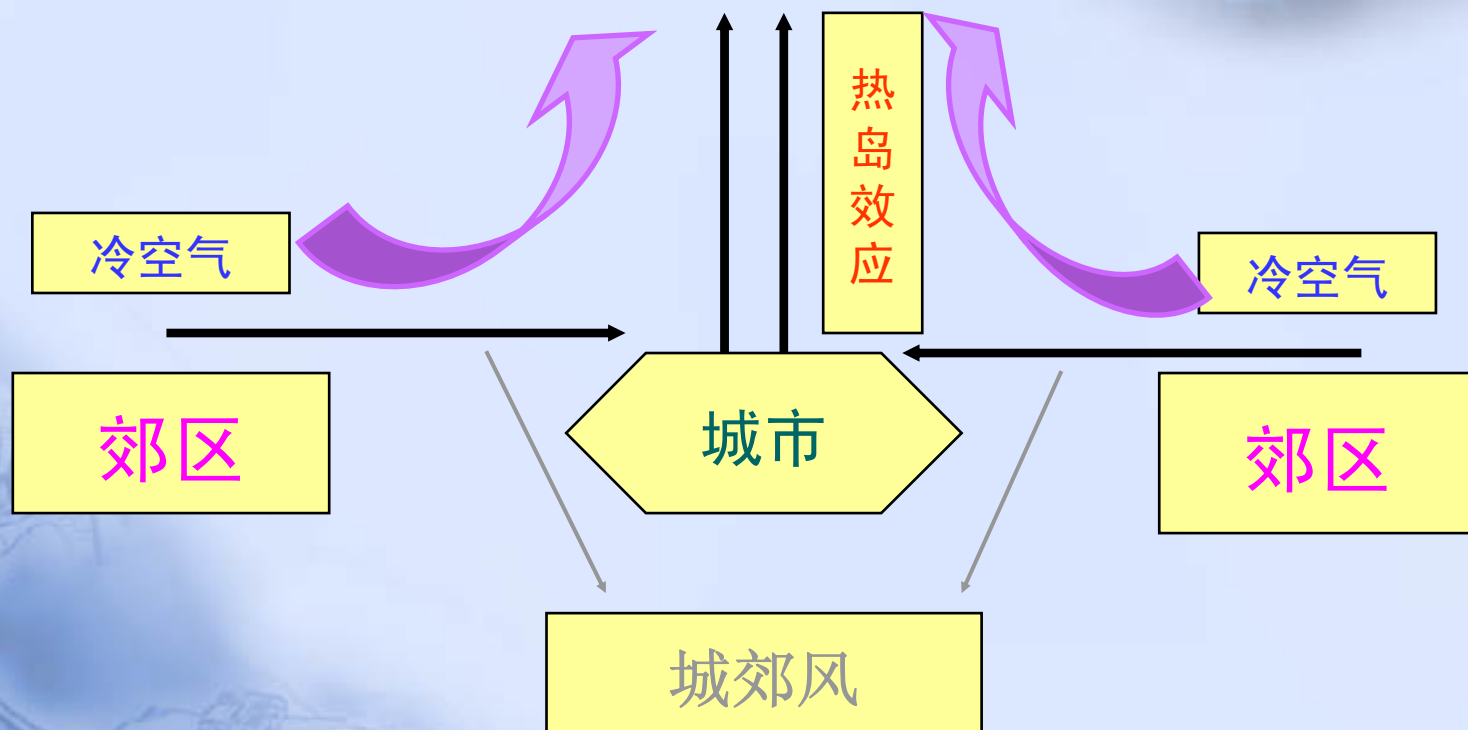
陆风

夜晚 表面温度高

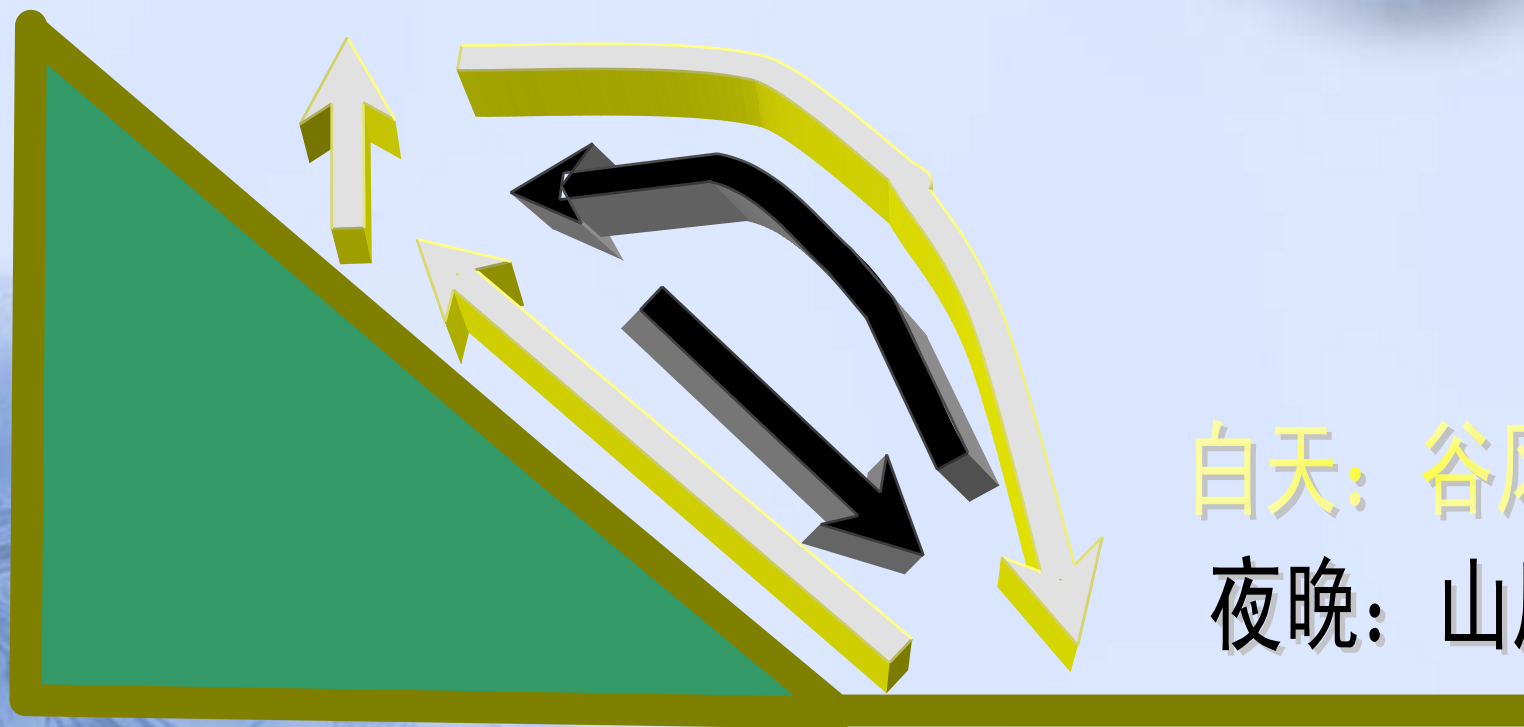
表面温度低

海风  
海陆风

# 城郊风

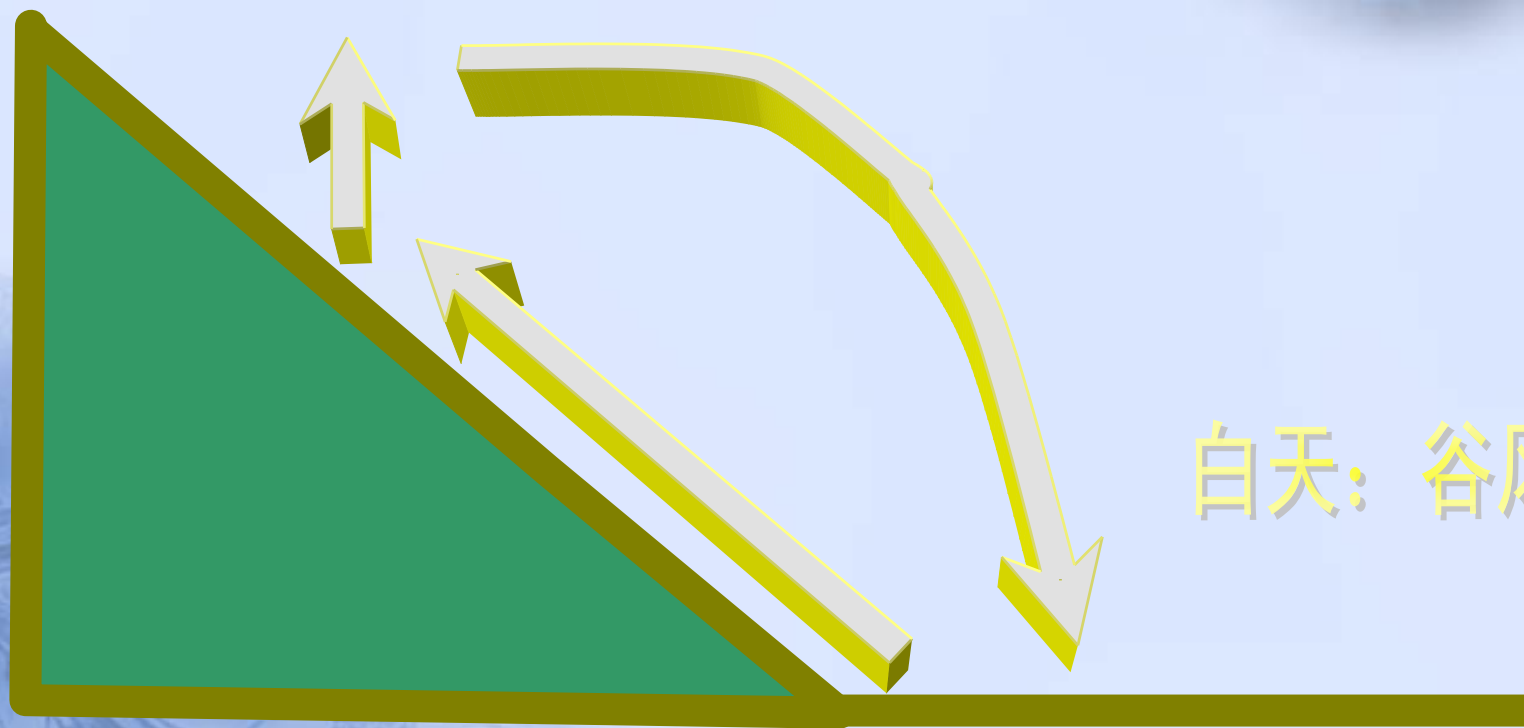


# 山谷风



白天：谷风  
夜晚：山风

# 山谷风：谷风

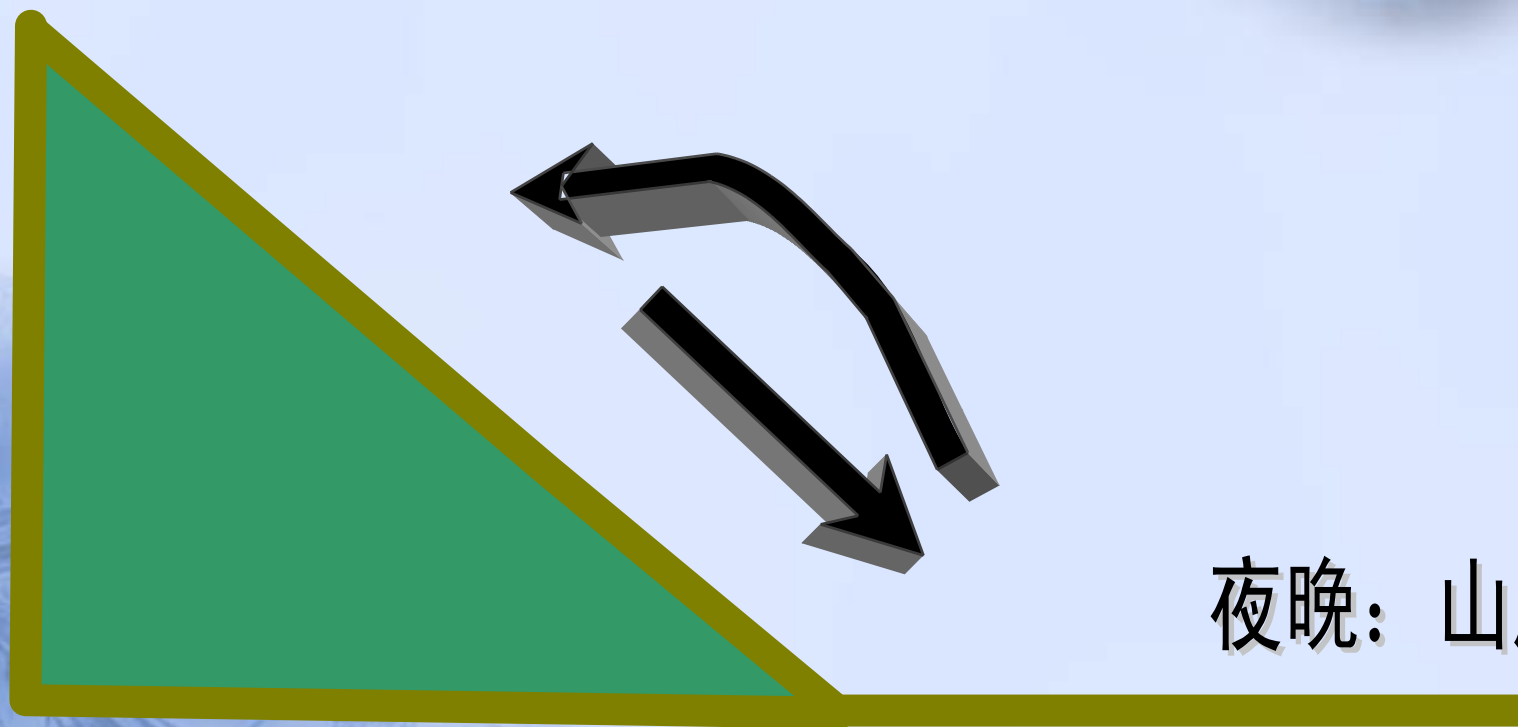


山风





# 山谷风: 山风



夜晚: 山风

谷风



## 第二节 大气中污染物的转化

大气中污染物的转化是污染物在大气中经过化学反应，如光解、氧化还原、酸碱中和以及聚合等反应，转化成无毒化合物，从而去除了污染或者转化成为毒性更大的二次污染物，加重污染。



# 第二节 大气中污染物的转化

- 一、光化学反应基础
- 二、大气中重要自由基来源
- 三、氮氧化物的转化
- 四、碳氢化合物的转化
- 五、光化学烟雾
- 六、硫氧化物的转化及硫酸烟雾型污染
- 七、酸性降水
- 八、大气颗粒物
- 九、温室气体和温室效应
- 十、臭氧层的形成与损耗

# 一、光化学反应基础

## 1、光化学反应：

分子、原子、自由基或离子吸收光子而发生的化学反应。

化学物种吸收光量子后可产生光化学反应的初级过程和次级过程。





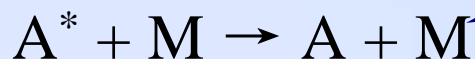
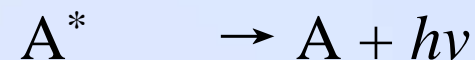
## A、初级过程

包括化学物质吸收光量子形成激发态物种，  
其基本步骤为： $A + h\nu \rightarrow A^*$

式中： $A^*$ ——物种A的激发态； $h\nu$ ——光量子  
随后，激发态 $A^*$ 可能发生如下几种反应：

辐射跃迁即激发态物种通过辐射荧光或磷光而失活

### ● 光物理过程



无辐射跃迁，  
亦即碰撞失活  
过程。激发态  
物种通过与其  
它分子M碰  
撞，将能量传  
递给M，本身  
又回到基态。

### ● 光化学过程

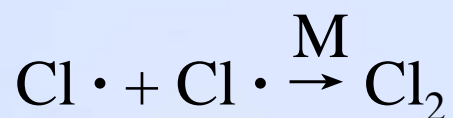
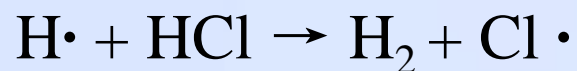
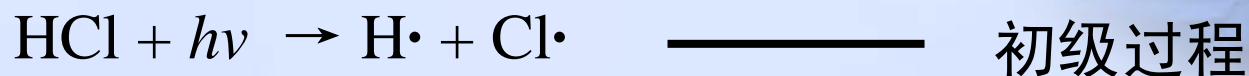


光离解，即  
激发态物种  
离解成为两  
个或两个以  
上新物种。

$A^*$ 与其它分子反应生成新的物种

**B、次级过程：**指在初级过程中反应物、生成物之间进一步发生的反应。

如大气中氯化氢的光化学反应过程：



次级过程

这些过程大都是热反应。

# 光化学定律

- 光化学第一定律:

光子的能量大于化学键能时，且分子对某特定波长的光要有特征吸收光谱才能引起光离解反应。

- 光化学第二定律:

分子吸收光的过程是单光子过程，该定律的基础是电子激发态分子的寿命很短， $\leq 10^{-8}$ 秒，在这样短的时间内，辐射强度比较弱的情况下，再吸收第二个光子的几率很小。

## 光量子能量和化学键之间的对应关系：

$$E = h \nu = h c / \lambda$$

式中：  $E$ ——光量子能量；

$h$ ——普朗克常数，  $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$  ；

$c$ ——光速，  $2.9979 \times 10^{10} \text{ cm} / \text{s}$

1mol分子吸收的总能量为：  $E = N_0 h \nu$

式中：  $N_0$ ——阿伏加德罗常数，  $6.022 \times 10^{23}$  。

通常化学键的键能大于167.4kJ/mol，所以波长大于  
**700nm** 的光就不能引起光化学降解。



## 2、量子产率(quantum yield)

当分子吸收光时，其第 $i$ 个光物理或光化学过程的初级量子产率( $\Phi_i$ )可用下式表示：

$$\Phi_i = \frac{i\text{过程所产生的激发态分子数目}/(\text{单位体积} \cdot \text{单位时间})}{\text{吸收光子数目}/(\text{单位体积} \cdot \text{单位时间})}$$

如果分子在吸收光子之后，光物理过程和光化学过程均有发生，那么 $\sum \Phi_i = 1$ ，即**所有初级过程量子产率之和必定等于1**。单个初级过程的初级量子产率不会超过1，只能小于1或等于1。

## 总量子产率（又称表观量子产率， $\Phi$ ）



CO 的总量子产率  $\Phi = \phi_{\text{co}}=1$ ，即在丙酮光解的初级过程中，每吸收一个光子便可离解生成一个CO分子。

## 总量子产率 $\text{NO}_2$

example2:  $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O} \cdot$

$$\Phi_{\text{NO}} = \frac{d[\text{NO}]/dt}{I_a} = \frac{-d[\text{NO}_2]/dt}{I_a}$$

式中： $I_a$ ——单位时间、单位体积 $\text{NO}_2$ 吸收光量子数。

当有 $\text{O}_2$ 存在时， $\text{O}_2 + \text{O} \cdot \rightarrow \text{O}_3$



可见光解生成的NO还有可能被 $\text{O}_3$ 氧化成 $\text{NO}_2$ ，从中观察到的结果是所生成的NO总量子产率要比上面计算出来的小，即 $\Phi < \phi_{\text{NO}}$ ，若体系中是纯 $\text{NO}_2$ ，则 $\text{O} \cdot + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$ ，此时 $\Phi = 2 \phi_{\text{NO}}$ 。

远大于1的总量子产率存在于一种链反应机理中。如在253.7nm波长光的辐射下， $\text{O}_3$ 消失的总量子产率为6。光化学反应都比较复杂，大部分都包括一系列热反应。因此总量子产率变化很大，小的接近于0，大的可达到 $10^6$ 。

### 3、大气中重要吸光物质的光离解

- (1) 氧分子和氮分子
- (2)  $\text{O}_3$
- (3)  $\text{NO}_2$
- (4)  $\text{HNO}_2$  和  $\text{HNO}_3$
- (5)  $\text{SO}_2$
- (6) 醛类
- (7) 卤代烃



## (1) 氧分子和氮分子的光离解

- ◆ 240nm 以下的紫外光可引起  $O_2$  的光解,



- 120nm 以下的紫外光在上层大气中被  $N_2$  吸收,



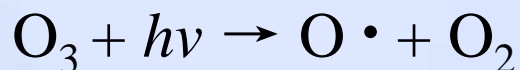
氮分子的光离解反应仅限于臭氧层以上。

## (2) O<sub>3</sub>的光离解

O<sub>2</sub>光解产生的O·可与 O<sub>2</sub>反应:



该反应是平流层中O<sub>3</sub>主要来源，  
也是O·消除的主要过程。

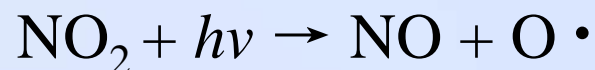


O<sub>3</sub> 主要吸收波长小于 290nm 的紫外光

### (3) NO<sub>2</sub> 的光离解

NO<sub>2</sub> 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。

NO<sub>2</sub> 吸收  $\lambda < 420\text{nm}$  的光，反应为：



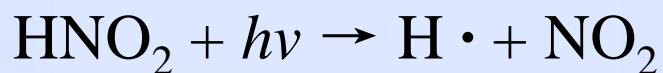
这是大气中O<sub>3</sub> 已知的唯一人为来源。



## (4) $\text{HNO}_2$ 和 $\text{HNO}_3$

### ⊙ $\text{HNO}_2$

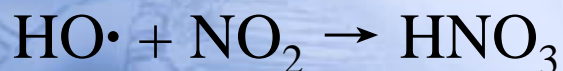
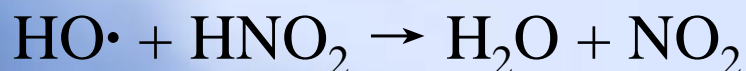
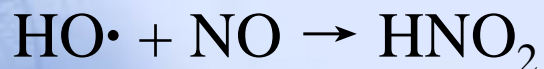
#### ⊗ 初级过程



$\text{HNO}_2$ 的光解可能是  
大气中 $\text{HO}\cdot$ 的重要来源之一。



#### ⊗ 次级过程



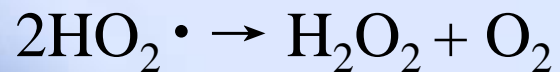
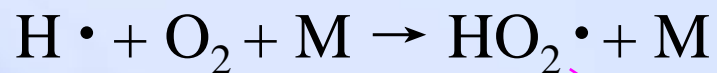
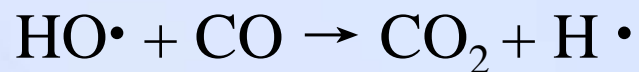


## (4) $\text{HNO}_2$ 和 $\text{HNO}_3$

### ⊙ $\text{HNO}_3$



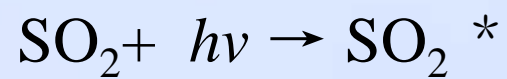
若有CO



过氧羟自由基

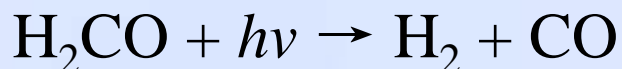
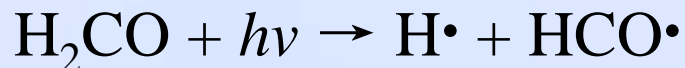
## (5) SO<sub>2</sub>

在大气中只生成激发态

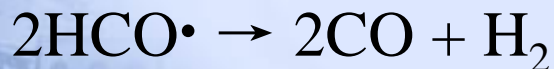
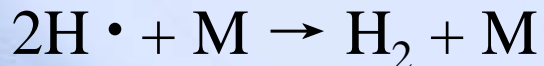
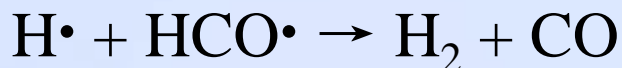


## (6) 甲醛

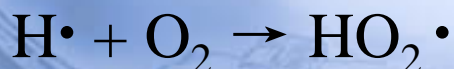
### ■ 初级过程



### ■ 次级过程



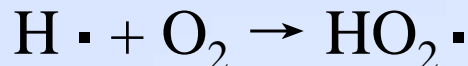
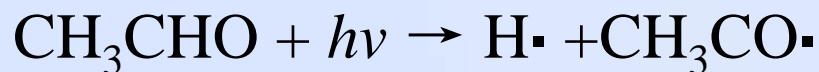
在对流层中，由于 $\text{O}_2$ 的存在，  
可发生以下反应：



醛类光解是大气中  
 $\text{HO}_2\cdot$ 的重要来源之一。

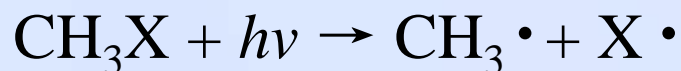


### ■ 乙醛光解

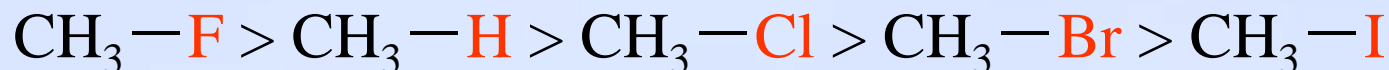


## (7) 卤代烃

①以卤代甲烷为例，初级反应如下：

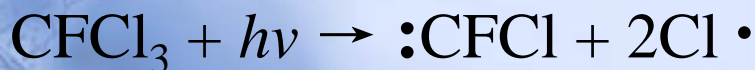
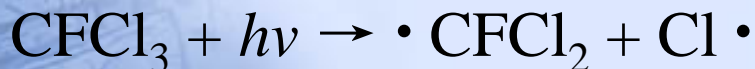


②若卤代甲烷中含有一种以上的卤素，则断裂最弱键。



③高能量短波照射时，可能会发生两个键断裂，应断两个最弱的键。

④即使最短波长的光，如147nm，三键断裂也不常见。



CFCl<sub>3</sub> 光解有三种产物：  
·CFCl<sub>2</sub>、:CFCl 和 Cl·



## 二、大气中重要自由基来源

自由基在其电子壳层的外层有一个不成对的电子，因而有很高的活性，具有强氧化作用。大气中存在的重要自由基有  $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 、 $\text{R}\cdot$ （烷基）、 $\text{RO}\cdot$ （烷氧基）和 $\text{RO}_2\cdot$ （过氧烷基）等。其中以  $\text{HO}\cdot$  和  $\text{HO}_2\cdot$  更为重要。

1、 $\text{HO}\cdot$  和  $\text{HO}_2\cdot$  浓度分布

2、 $\text{HO}\cdot$  和  $\text{HO}_2\cdot$  来源

3、 $\text{R}\cdot$ 、 $\text{RO}\cdot$ 、 $\text{RO}_2\cdot$  来源



# 1、HO·和HO<sub>2</sub>·浓度分布 (P74, 图2-33, 图2-34)

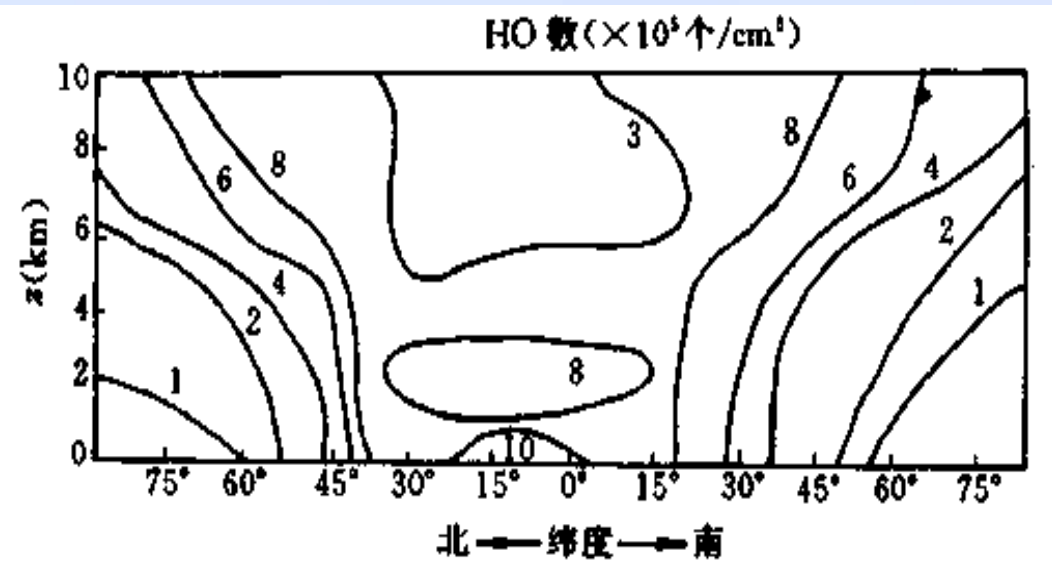


图 2-11 HO 在对流层中随高度和纬度的分布(D.D. Davis, 1982)

- A、HO· 最高浓度出现在热带
- B、两个半球之间HO· 分布不对称
- C、光化学生成产率白天高于夜间，  
峰值出现在阳光最强时，夏季高于冬季

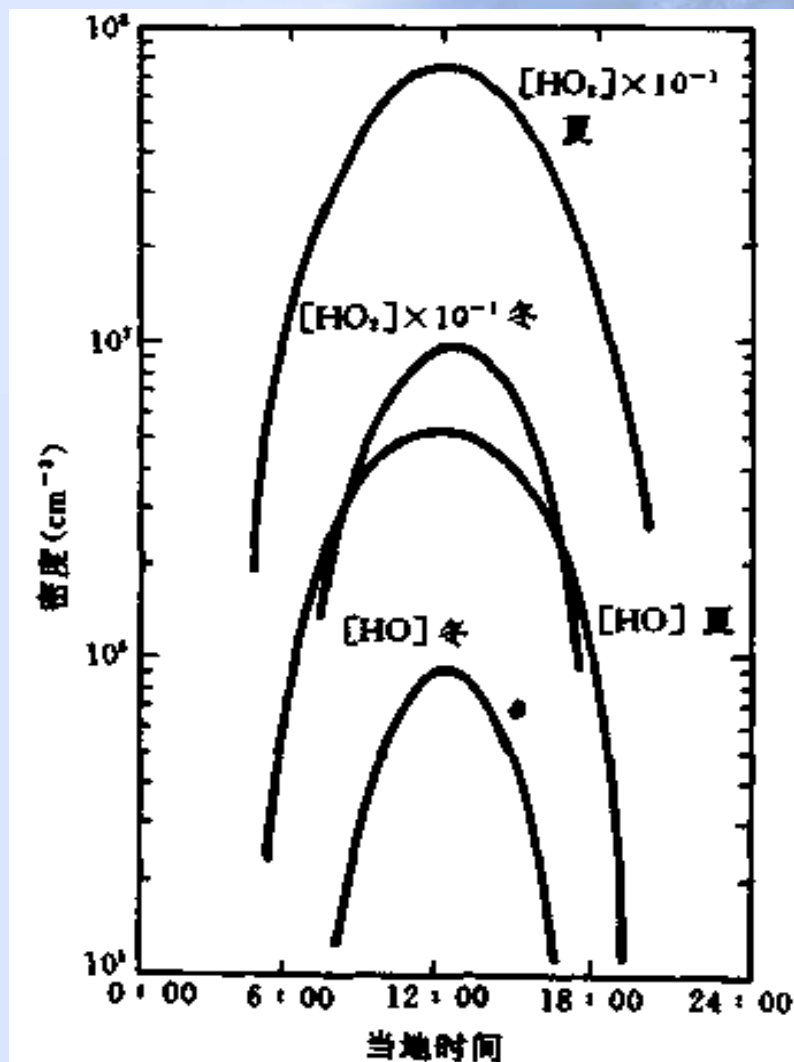
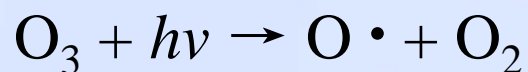


图 2-12 HO 和 HO<sub>2</sub> 自由基的日变化曲线  
(J. H. Seinfeld, 1986)

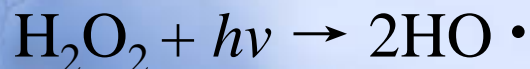
## 2、HO·和HO<sub>2</sub>·来源

### A、HO·来源

- 清洁大气：O<sub>3</sub>的光解是清洁大气中HO·的重要来源 ★



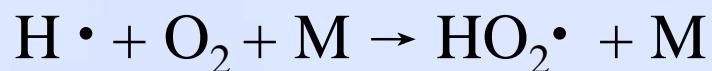
- 污染大气，如存在HNO<sub>2</sub>，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



HNO<sub>2</sub>的光离解是大气中HO·的重要来源 ★

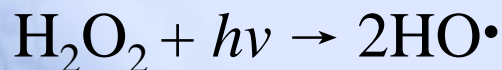
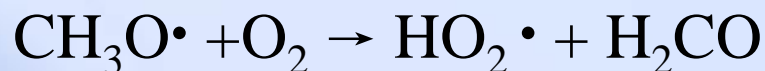
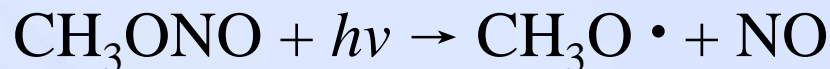
## B、HO<sub>2</sub>·来源

- 主要来自醛类的光解，尤其是甲醛的光解

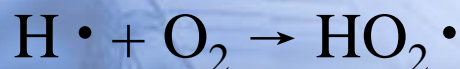
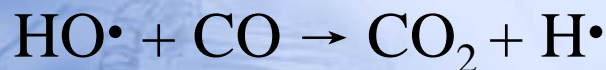


只要有 H·和 HCO· 存在，均可与 O<sub>2</sub> 反应生成 HO<sub>2</sub>·

- 亚硝酸酯和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光解

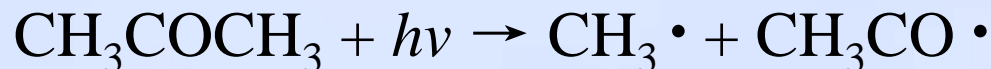
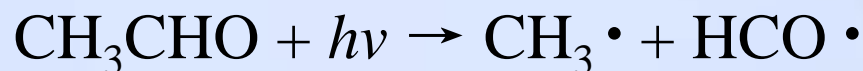


- 若有CO存在，则：

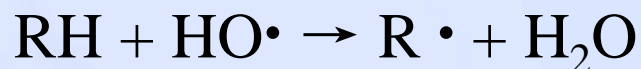
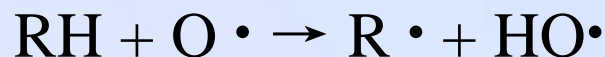


### 3、R·、RO·、RO<sub>2</sub>·来源

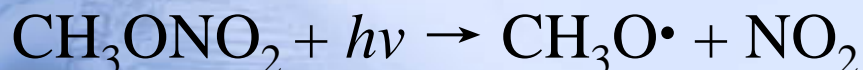
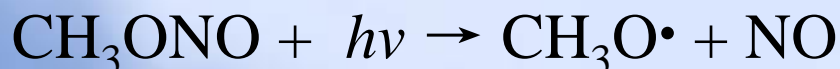
A、R·来源：大气中存在最多的烷基是**甲基**，它的主要来源是**乙醛和丙酮的光解**。



**O·** 和 **HO·** 与烃类发生 **H· 摘除反应**，也可生成烷基自由基。



B、RO·来源：**甲基亚硝酸酯**和**甲基硝酸酯**光解。



C、RO<sub>2</sub>·来源：**烷基**与 **O<sub>2</sub>** 结合。  $\text{R}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2\cdot$

### 三、氮氧化物的转化

- ✿ 主要人为来源：矿物燃料的燃烧。
- ✿ 燃烧主要物质：一氧化氮。
- ✿ 氮氧化合物与其他污染物共存时，在阳光照射下可发生光化学烟雾。



# 1、大气中的含氮化合物（P27）

主要含氮污染物： $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{HNO}_2$ 、 $\text{HNO}_3$ 、亚硝酸酯、硝酸酯、亚硝酸盐、硝酸盐、铵盐等。

$\text{N}_2\text{O}$ :

- ✦简介：无色气体，清洁空气组分，低层大气中含量最高的含氮化合物。
- ✦天然源：环境中的含氮化合物在微生物作用下分解而产生的，是其主要来源。
- ✦人为源：土壤中含氮化肥经微生物分解可产生。

## $\text{NO}_x$

大气污染化学中所说的氮氧化物通常指一氧化氮和二氧化氮，用  $\text{NO}_x$  表示。

### ■ 天然来源：

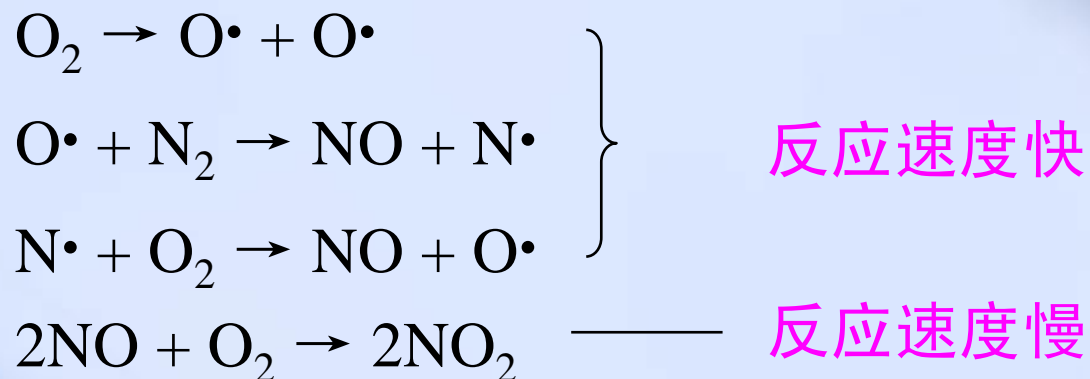
- ①生物有机体腐败过程中微生物将有机氮转化成为  $\text{NO}$ ， $\text{NO}$  继续被氧化成  $\text{NO}_2$ 。（主要来源）
- ②有机体中的氨基酸分解产生的氨被  $\text{HO}\cdot$  氧化成为  $\text{NO}_x$ 。

### ■ 人为来源：矿物燃料的燃烧。

城市大气中  $\text{NO}_x$  主要来自汽车尾气和一些固定的排放源。

## NO<sub>x</sub>

燃烧过程中，空气中的氮和氧在高温条件下化合生成NO<sub>x</sub>的链式反应机制如下：



在这个链式反应中前3个反应都进行得很快，唯NO与空气中氧的反应进行得很慢，故燃烧过程中产生的NO<sub>2</sub>含量很少。

矿物燃料燃烧过程中所产生的NO<sub>x</sub>以NO为主，通常占90%以上，其余为NO<sub>2</sub>。(P29-30，图2-10，图2-10)

## 2、NO<sub>x</sub> 和空气混合体系中的光化学反应（P77）

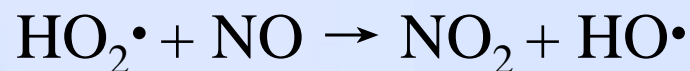
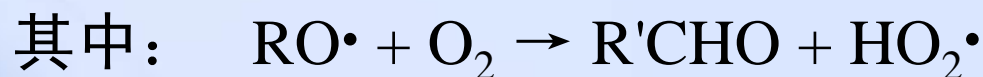
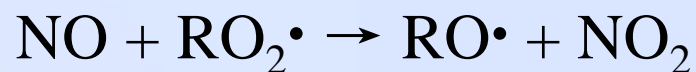
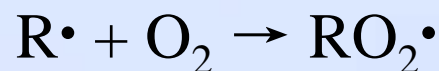
$$[O_3] = \frac{k_1[NO_2]}{k_3[NO]}$$

若体系中无其他反应参与，O<sub>3</sub> 浓度取决于[NO<sub>2</sub>]/[NO]

### 3、氮氧化物的气相转化

#### A、NO 的氧化

- 与  $O_3$  反应:  $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$
- 与  $RO_2\cdot$  反应:  $RH + HO\cdot \rightarrow R\cdot + H_2O$



$HO\cdot$  和  $RO\cdot$  与  $NO$  生成亚硝酸或亚硝酸酯:





### 3、氮氧化物的气相转化

#### B、NO<sub>2</sub> 的转化

- NO<sub>2</sub> 与 HO· 反应:



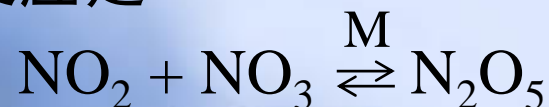
该反应是大气中气态 HNO<sub>3</sub> 主要来源。★

- NO<sub>2</sub> 与 O<sub>3</sub> 反应:



这是大气中 NO<sub>3</sub> 的主要来源 ★

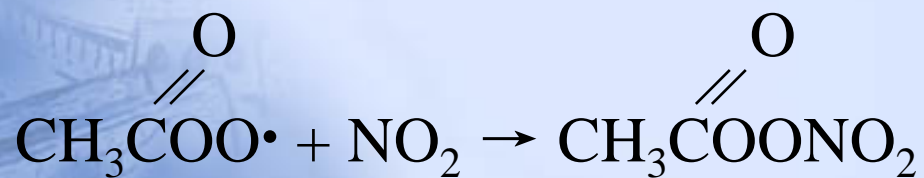
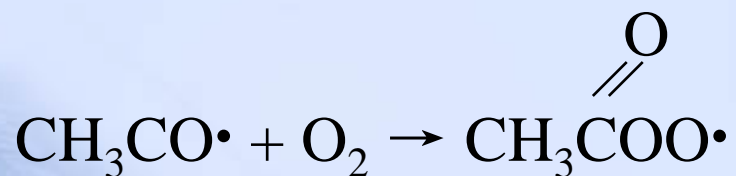
进一步反应是



### 3、氮氧化物的气相转化

#### C、过氧乙酰基硝酸酯 PAN

PAN 是由乙酰基与空气中的氧气结合形成过氧乙酰基，然后再与NO<sub>2</sub> 化合生成化合物。

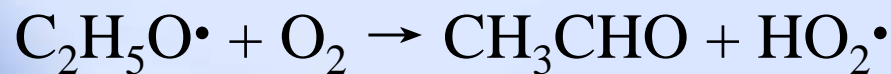
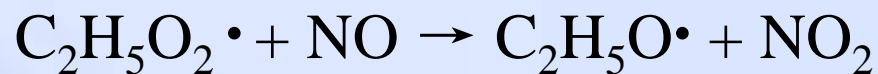
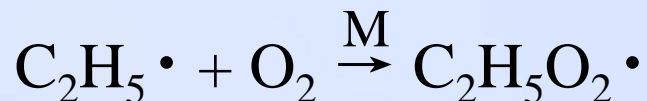
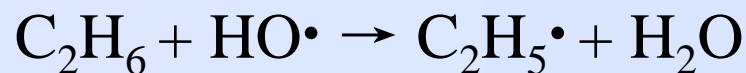


### 3、氮氧化物的气相转化

乙酰基来源：



大气中乙醛来源：乙烷的氧化



## D、NO<sub>x</sub> 的液相氧化（P80）

见书小字部分



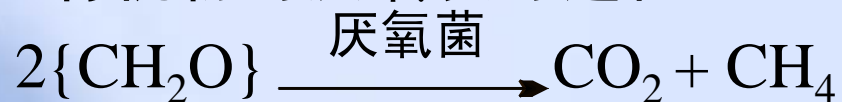
## 四、碳氢化合物的转化

### 1、大气中主要的碳氢化合物（P38）

A、 $\text{CH}_4$ ：一种重要的温室气体，其温室效应要比 $\text{CO}_2$ 大20倍。它是唯一能由天然源排放而造成大浓度的气体。

来源：

①主要来源：有机物的厌氧发酵过程



②反刍动物以及蚂蚁等的呼吸过程产生

③燃烧，原油和天然气的泄漏

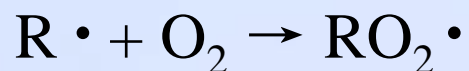
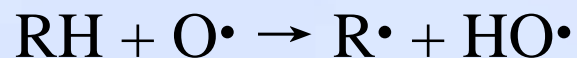
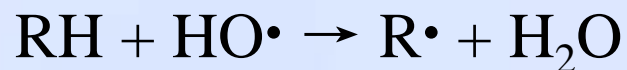


B、非甲烷烃：种类很多，因来源而异。

- ①天然来源：植被、微生物、森林火灾、动物排泄物及火山喷发。
- 乙烯（最简单），萜烯类（排放量最大，约占总量的65%）
  - 萜烯类是植物生长过程中向大气释放的有机化合物。每个分子中含有两个以上的双键，能与HO•、臭氧等迅速反应。
  - 气溶胶颗粒态的蒽酮酸是  $\alpha$ -蒽烯与NO<sub>x</sub>的光化学反应生成的。
- ②人为来源：汽油燃烧、焚烧、溶剂蒸发、石油蒸发和运输损耗、废弃物提炼等。

## 2、碳氢化合物在大气中的反应（P83）

A、烷烃的反应：与  $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$  发生 H 摘除反应



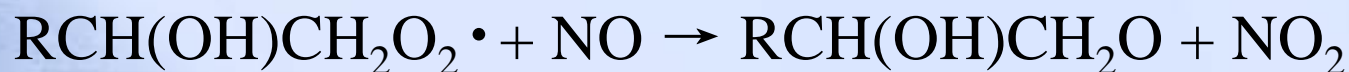
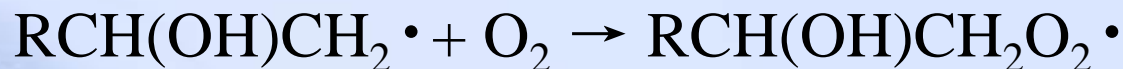
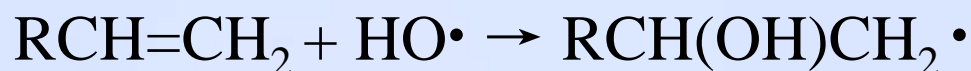
$\text{O}_3$  一般不与烷烃发生反应。

## 2、碳氢化合物在大气中的反应

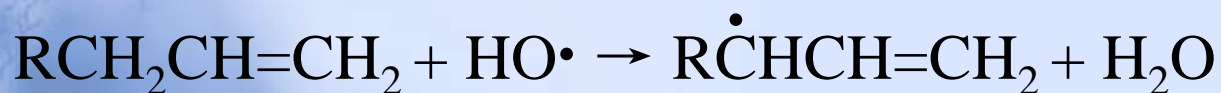
### B、烯烃的反应：

与HO·主要发生加成、脱氢或形成二元自由基。

#### ■加成：

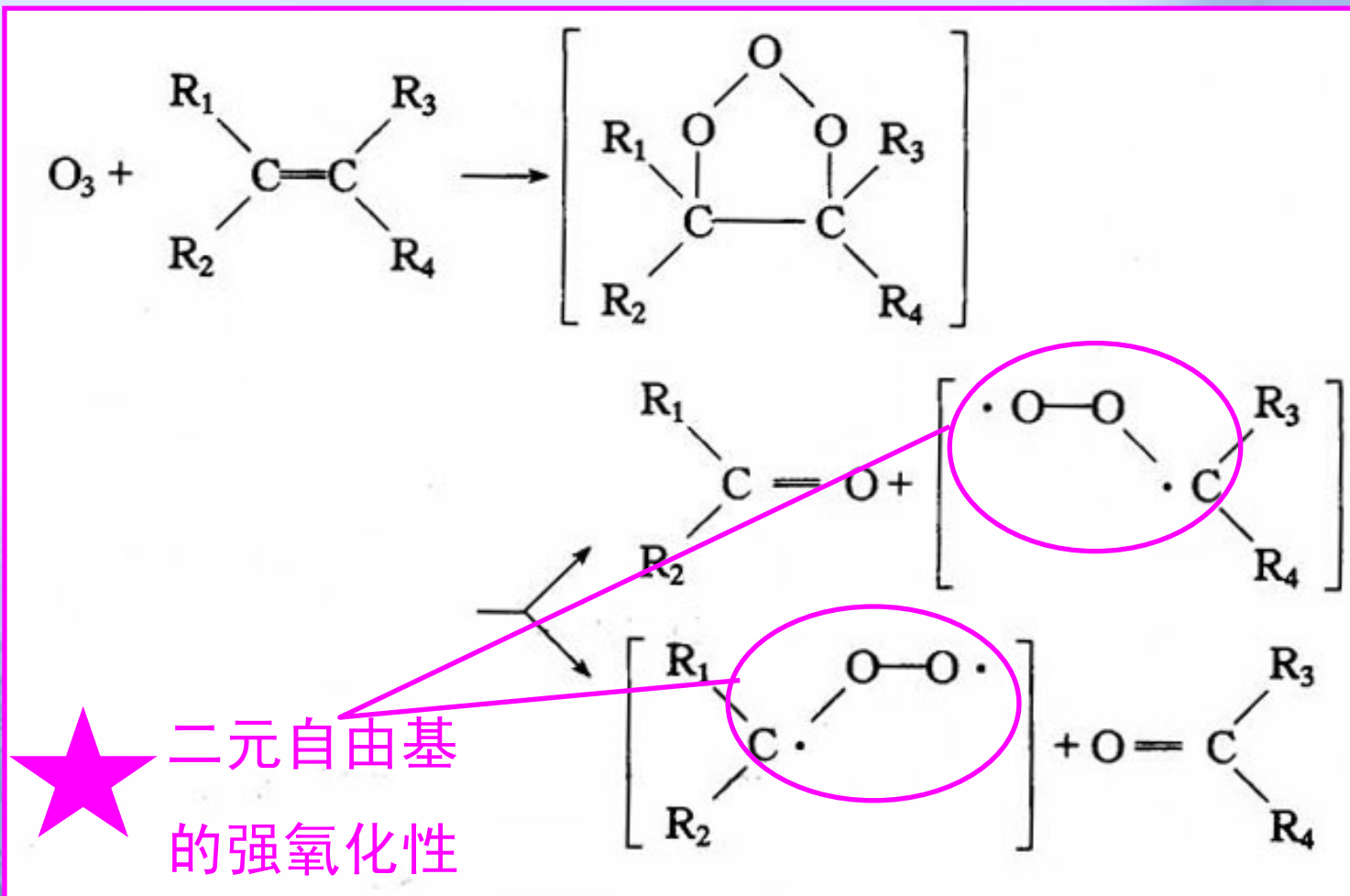


#### ■脱氢



## B、烯烃的反应：

### ■ 生成二元自由基反应：



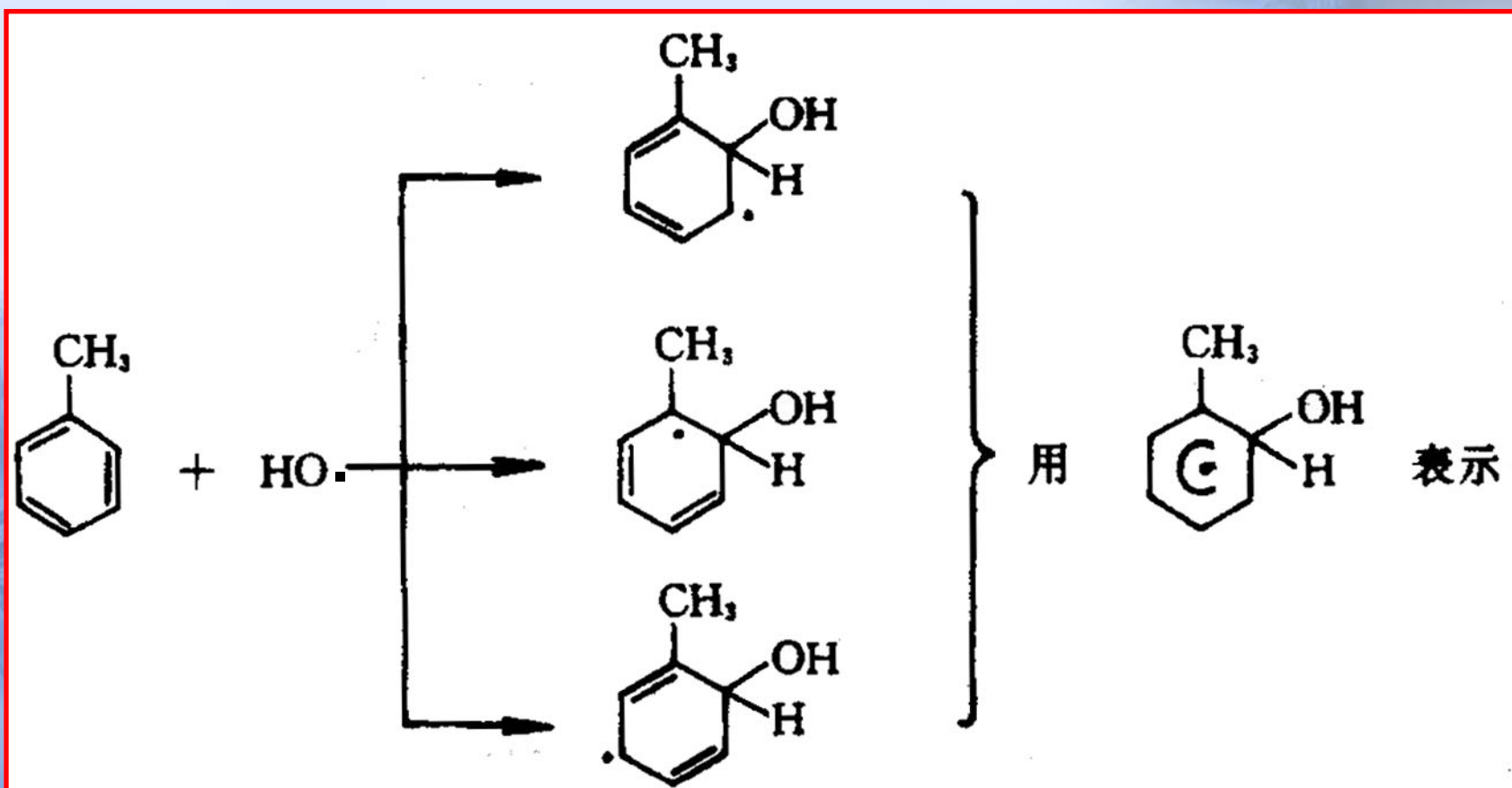
## C、环烃的氧化



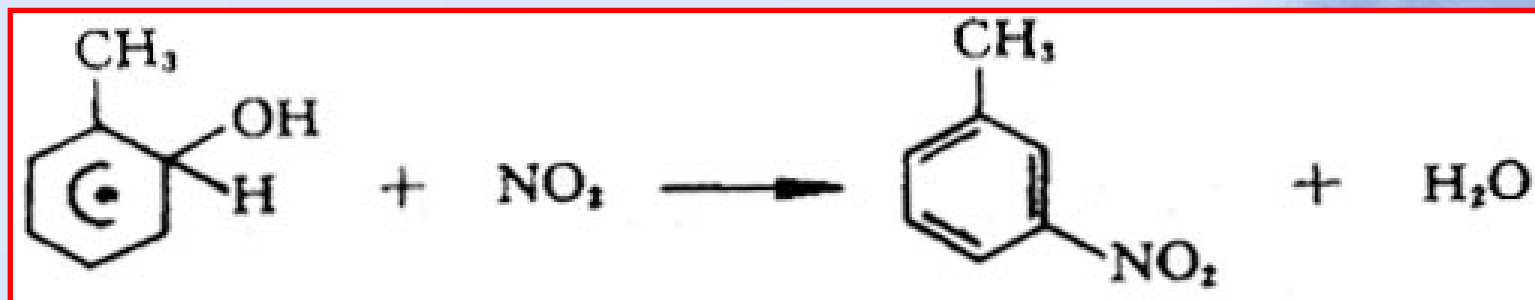


## D、单环芳烃的氧化

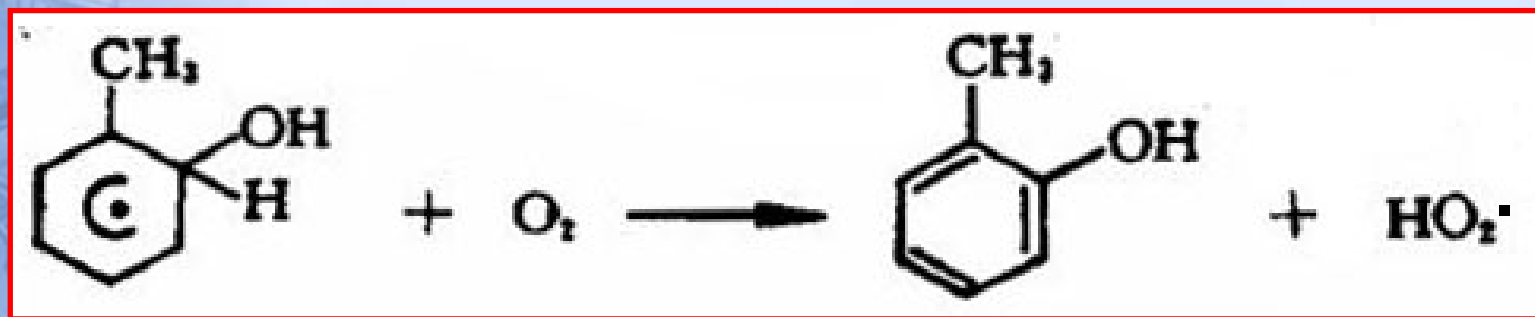
单环芳烃主要与  $\text{HO}\cdot$  发生加成反应和氢原子摘除反应。



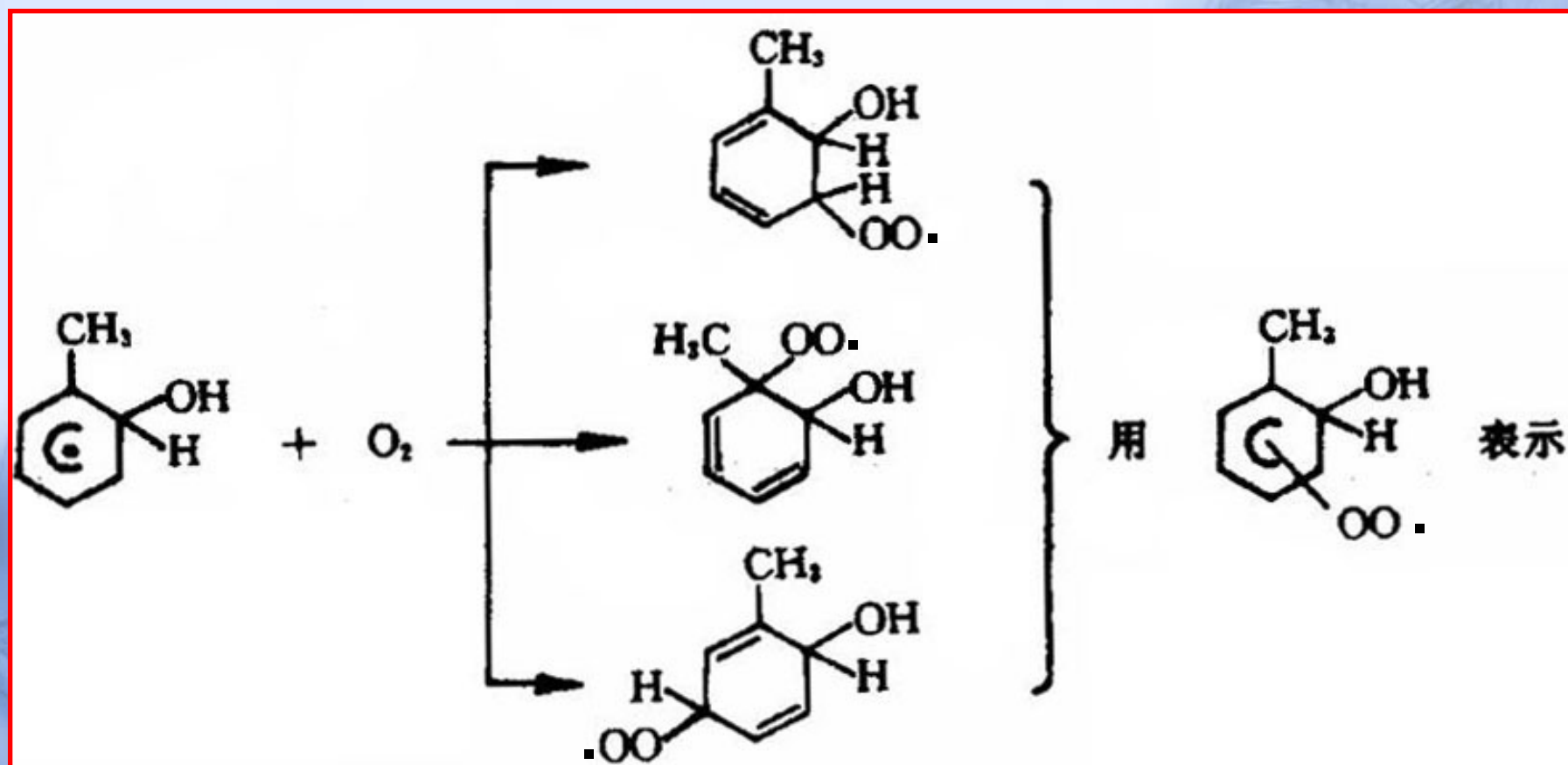
生成的自由基可与  $\text{NO}_2$  反应，生成硝基甲苯



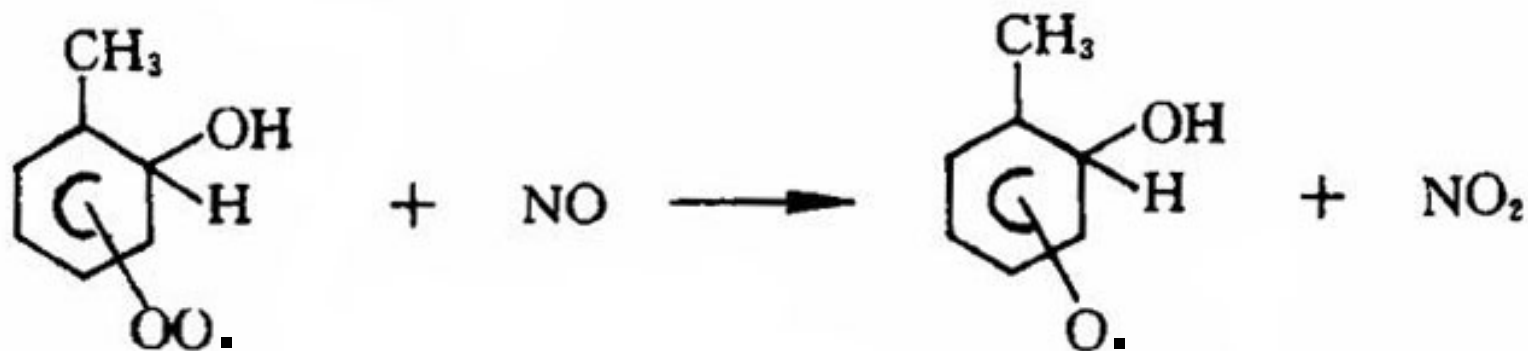
加成反应生成的自由基也可与  $\text{O}_2$  作用，经氢原子摘除反应生成  $\text{HO}_2\cdot$  和甲酚：



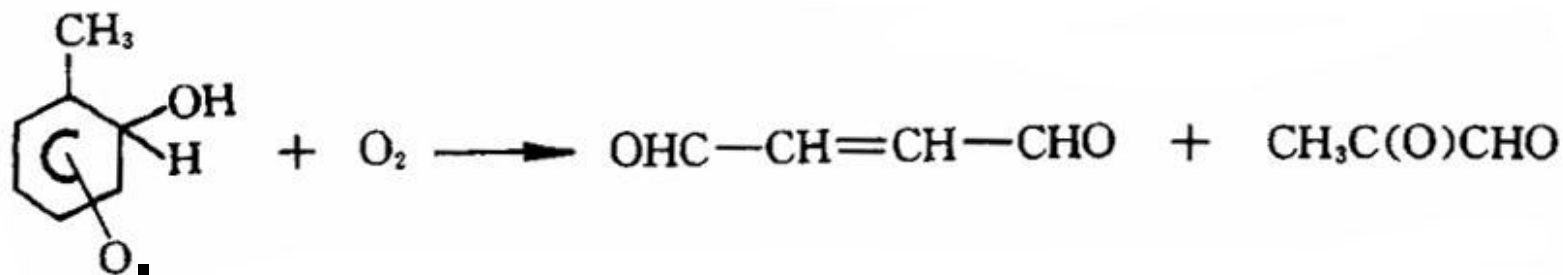
生成过氧自由基:



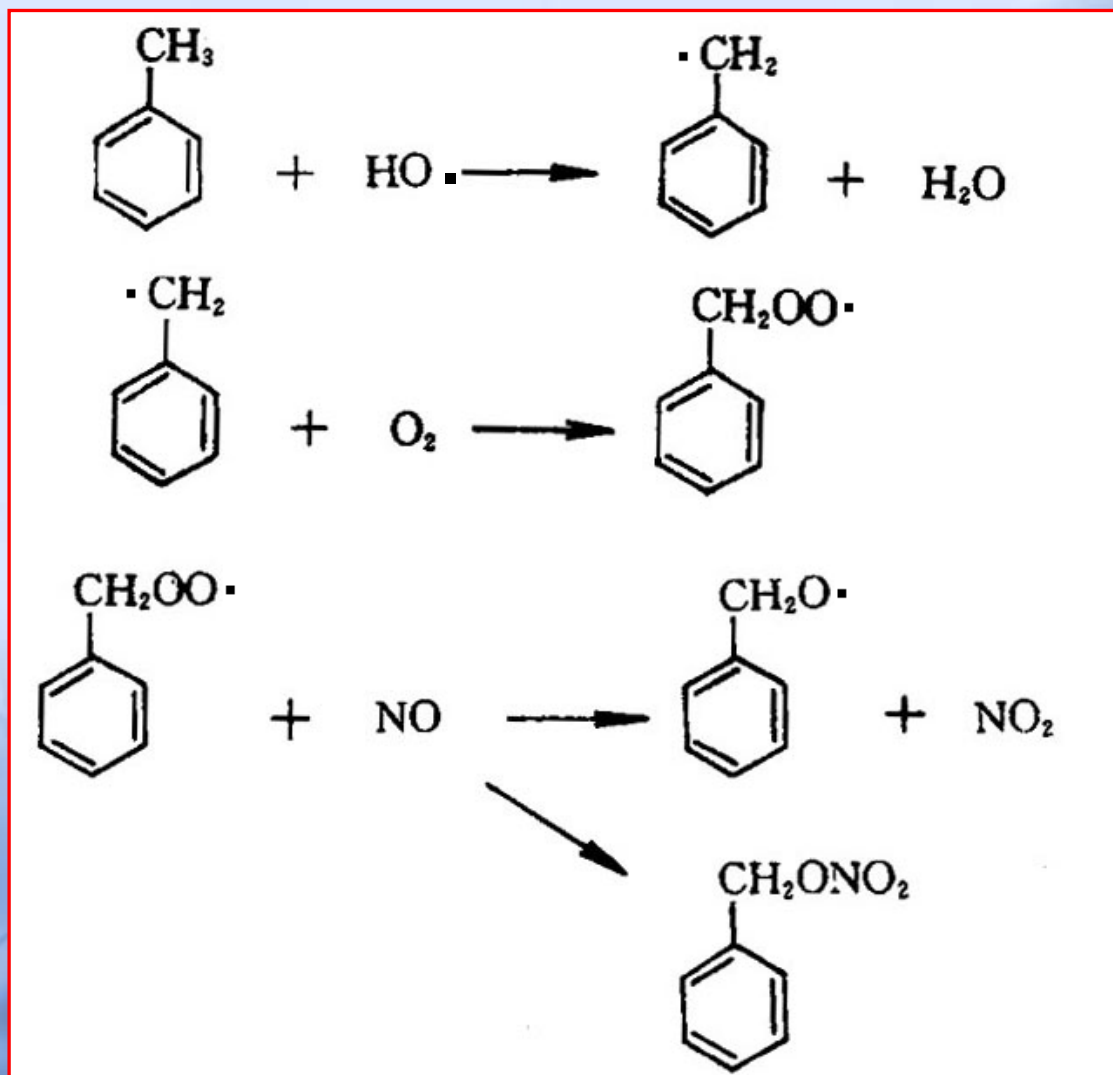
将 NO 氧化成 NO<sub>2</sub>:



生成的自由基与 O<sub>2</sub> 反应而开环:

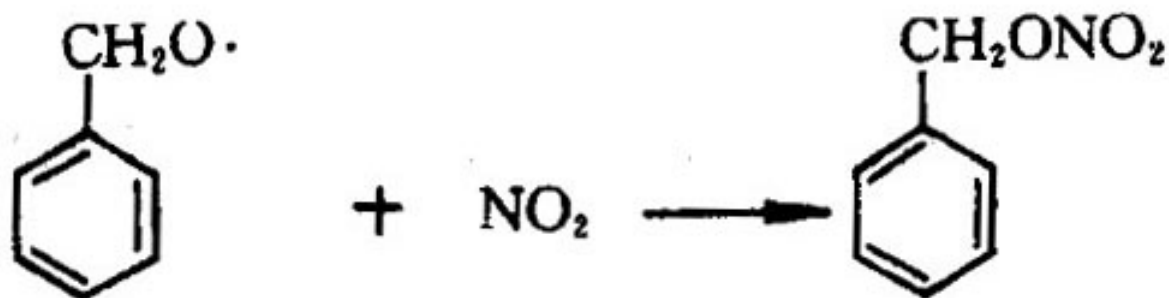
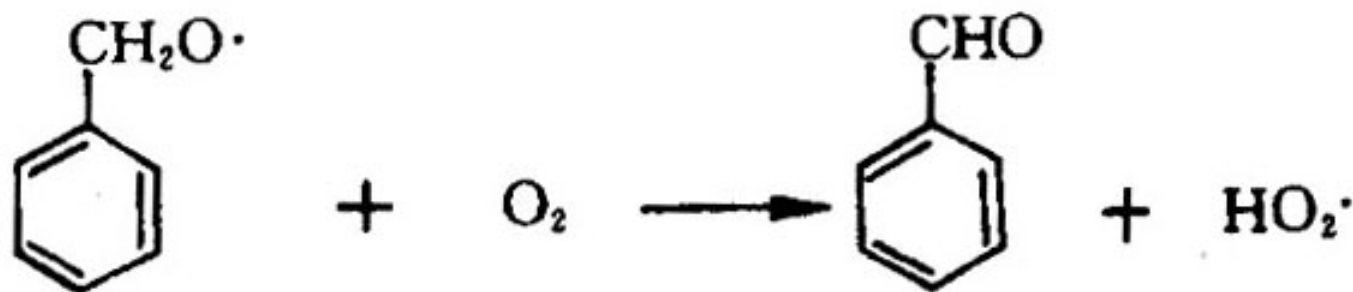


据测定，90%的反应是加成反应如上述，10%为H摘除反应，其机制为：

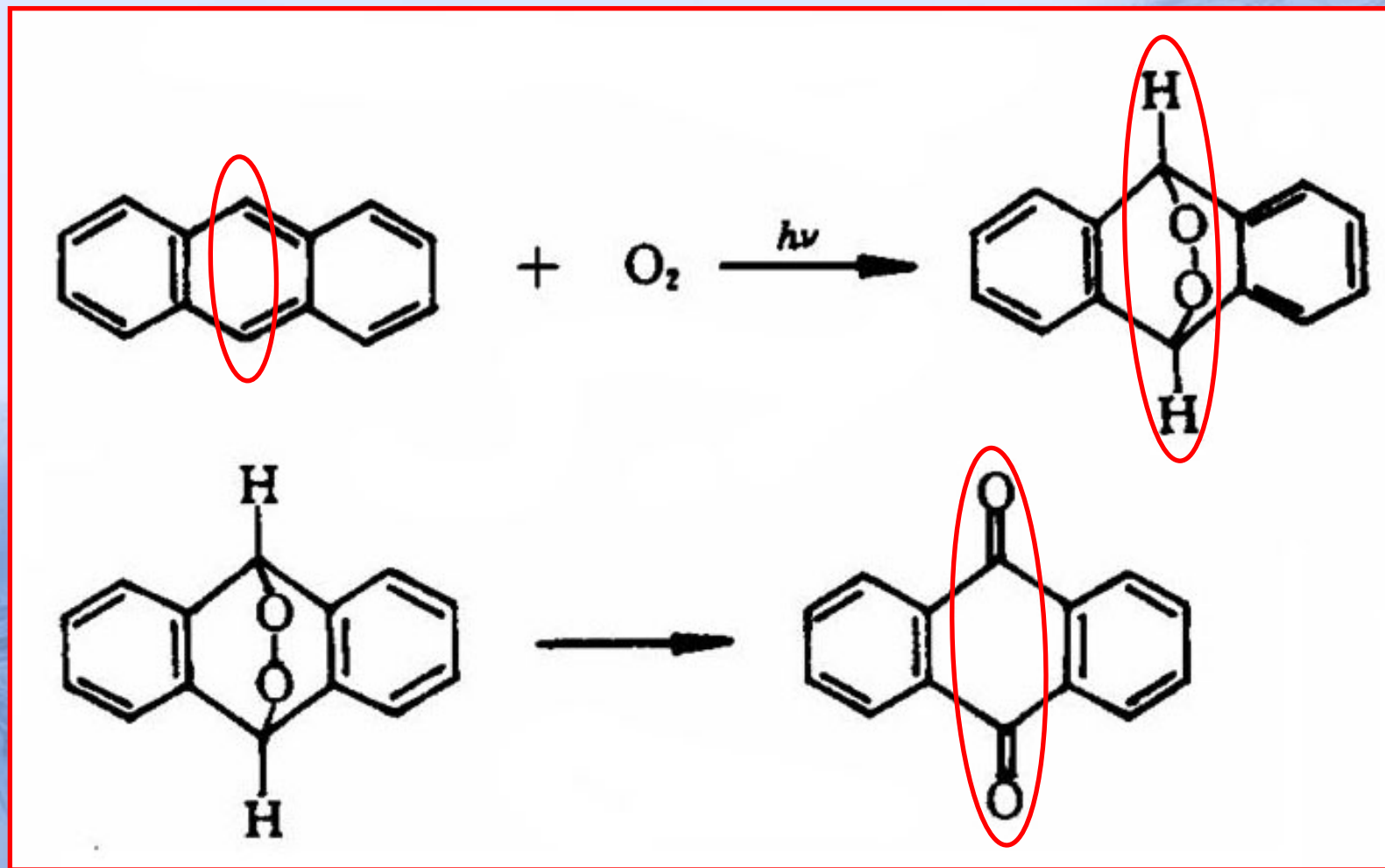




据测定，90%的反应是加成反应如上述，10%为H摘除反应，其机制为：

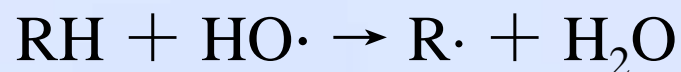


E、多环芳烃的氧化：蒽的氧化可转变为相应的醌。

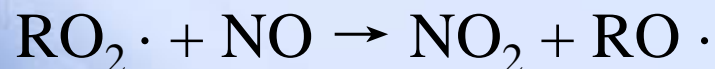
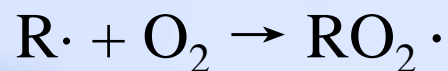


## F、醇、醚、酮、醛的反应（P91）

主要发生氢摘除反应：



生成的自由基在有  $\text{O}_2$  存在下生成过氧自由基：



# 五、光化学烟雾

Smoke

Fog

smog



## 1、光化学烟雾现象

含有氮氧化物和碳氢化物等一次污染物的大气，在阳光照射下发生光化学反应而产生二次污染物，这种由一次污染物和二次污染物的混合物所形成的烟雾污染现象，称为光化学烟雾。

产物：①  $O_3$

② PAN(过氧乙酰基硝酸酯)

③ 高活性自由基 ( $HO_2\cdot$ 、 $RO_2\cdot$ 、 $RCO\cdot$ )

④ 醛、酮、有机酸

# 1、光化学烟雾现象

- A、形成条件
- (1) 大气中有氮氧化物和碳氢化合物
  - (2) 气温较高
  - (3) 强阳光照射



## B、日变化曲线

- (1) 白天生成，傍晚消失，污染高峰在中午或稍后
- (2) NO 和烃最大值发生在早晨交通繁忙时，NO<sub>2</sub> 浓度很低
- (3) 随太阳辐射增强，NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub> 浓度迅速增大，中午达较高浓度，它的峰值通常比 NO 峰值晚出现 4~5 小时。

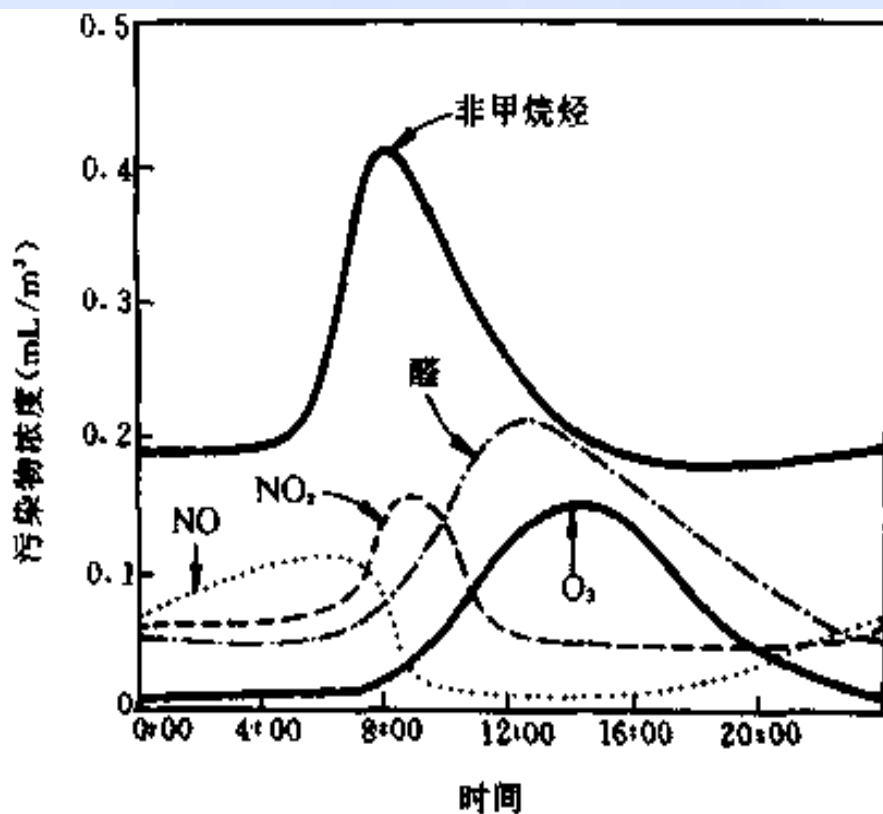


图 2-14 光化学烟雾日变化曲线(S. E. Manahan, 1984)

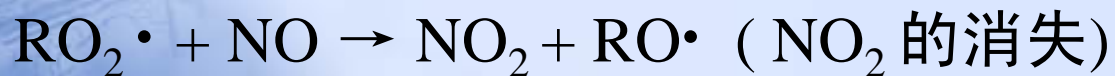
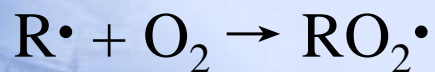
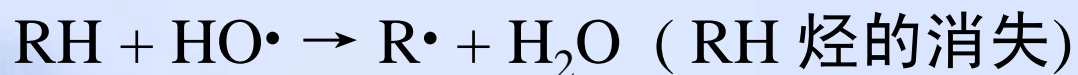


## 2、光化学烟雾的形成机理

异常现象： $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O} \cdot$

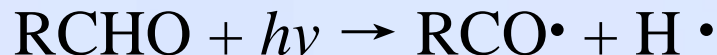
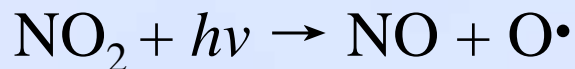
但实际上  $\text{NO}_2$  迅速升高、 $\text{NO}$  迅速减少。

A、 $\text{HO} \cdot$  和  $\text{HO}_2 \cdot$  在烟雾形成过程中的重要作用

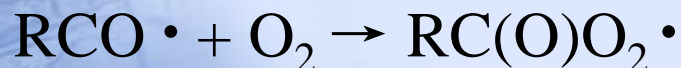
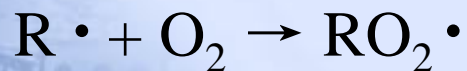
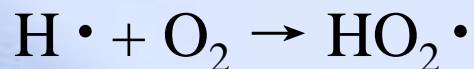
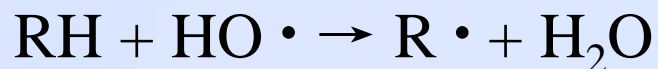
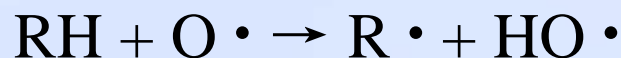


## B、基本光化学反应过程

- 自由基引发反应： $\text{NO}_2$  和醛的光解



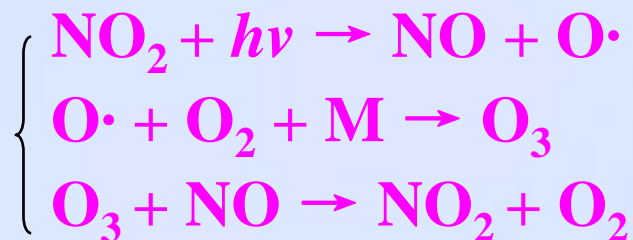
- 自由基转化和增值反应：碳氢化合物的存在



上述反应产物均可发生  $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$  反应

## C、光化学烟雾形成的简化机制

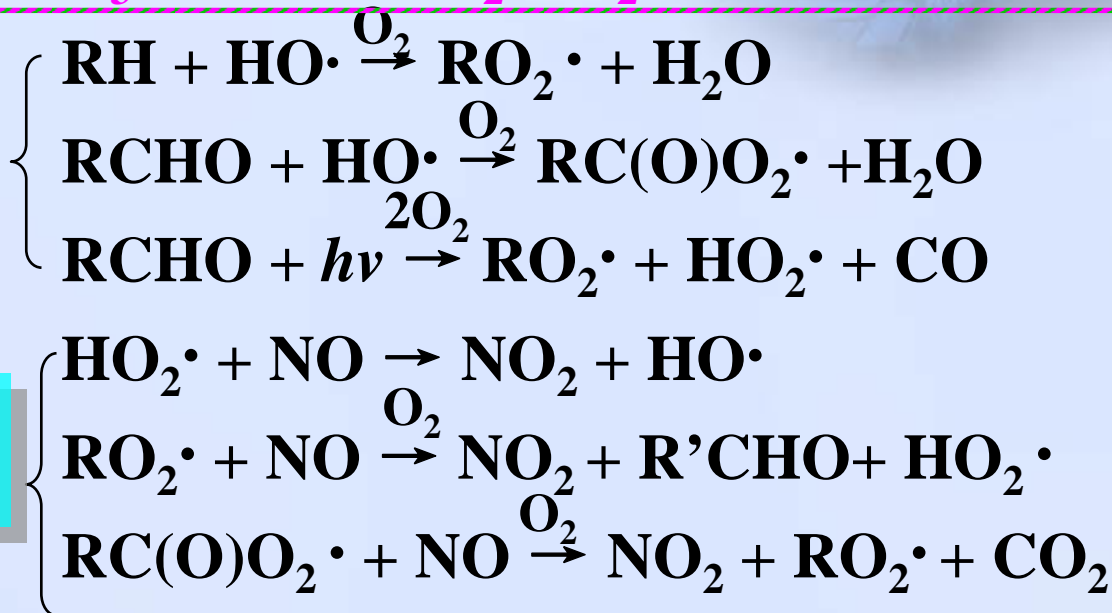
### 引发反应



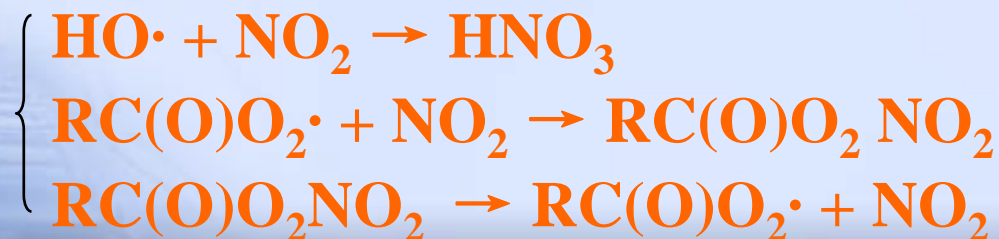
### 生成活性基团

### 自由基传递反应

### 氧化NO → NO<sub>2</sub>



### 终止反应





## D、光化学烟雾形成机制的定性描述

是通过链式反应形成的

1

以  $\text{NO}_2$  光解生成  $\text{O}\cdot$  作为主要的链引发反应

2

由于碳氢化合物的参与，导致  $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ ，其中  $\text{R}\cdot$  和  $\text{RO}_2\cdot$  起主要作用

3

$\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$  不需要  $\text{O}_3$  参与也能发生，导致  $\text{O}_3$  积累

4

$\text{O}_3$  积累过程导致许多羟基自由基的产生

5

$\text{NO}$  和烃类化合物耗尽

6

### 3、光化学烟雾的控制对策

A、RH 的控制

B、 $O_3$  的控制



## B、 $O_3$ 的控制

### (1) 初始 $NO_x$ 对 $O_3$ 浓度累积的影响

在反应初始， $[O_3]$  与  $NO_x$  初始量及  $NO_2$  和  $NO$  的比例有关； $NO_x$  总起始浓度增加， $[O_3]$  逐渐增加；随着反应的逐步进行， $NO_2$  转移自由基的浓度与链分支增加自由基浓度一样快时， $[NO_x]$  总起始浓度的增加会导致  $[R\cdot]$  的减少，最终导致  $O_3$  的减少。

## B、O<sub>3</sub> 的控制

### (2)[RH]和[NO<sub>x</sub>]的影响

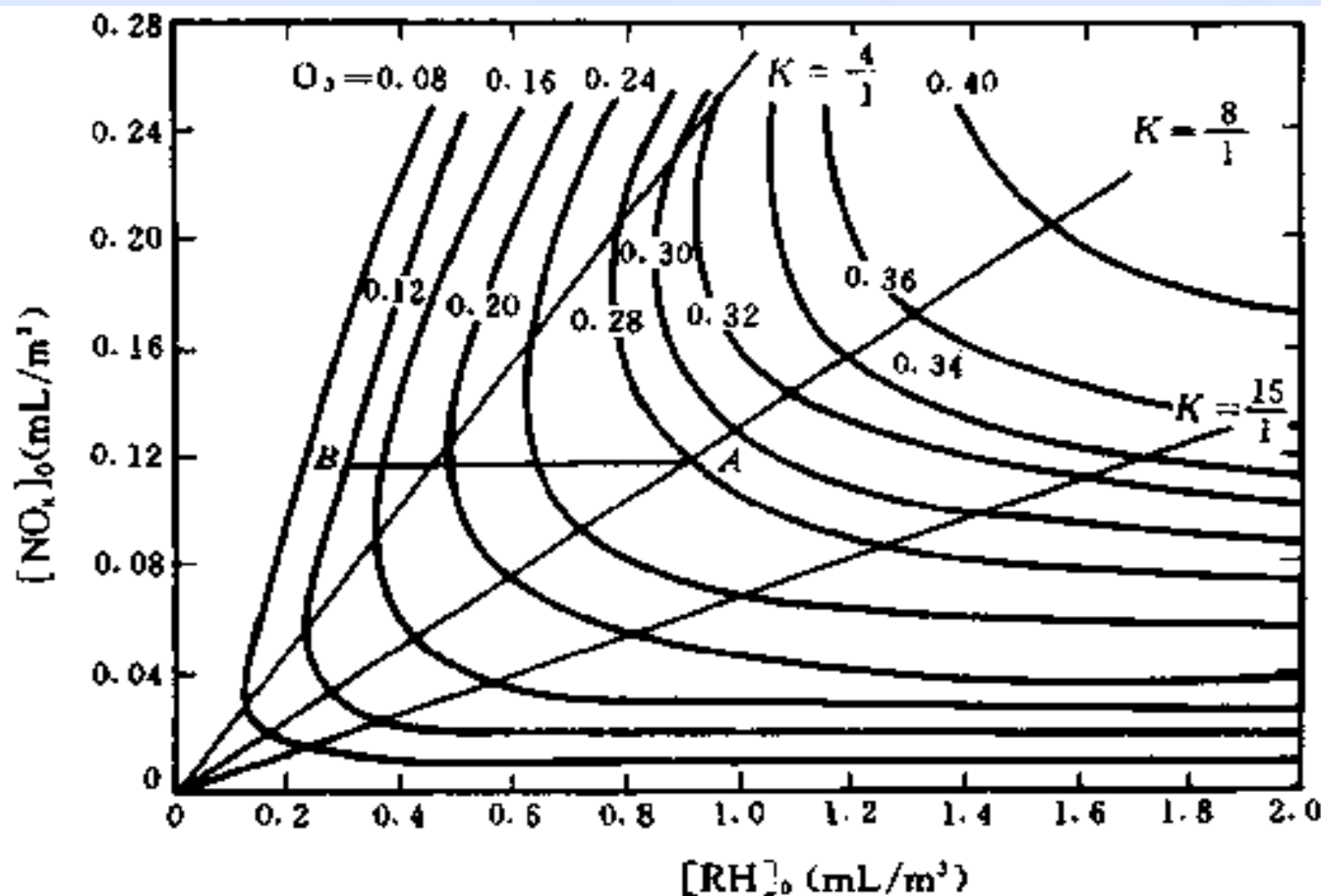


图 2-18 EKMA 方法中的 O<sub>3</sub> 等浓度曲线(唐孝炎,1990)

$$K = \frac{[RH]_0}{[NO_x]_0}$$

假设某城市  
 $\phi_0(RH)/\phi_0(NO_x)=8/1$ , O<sub>3</sub>  
设计值为  
0.28mL/m<sup>3</sup> (A  
点), 要想使O<sub>3</sub>  
值达到国家标准  
0.12mL/m<sup>3</sup>, 即B  
点, 如NO<sub>x</sub>不改  
变, 由图查得通  
过减少67%RH  
就可达到目的。

## 六、硫氧化物的转化及硫酸烟雾型污染

- 1、 $\text{SO}_2$  的转化
- 2、硫酸烟雾型污染



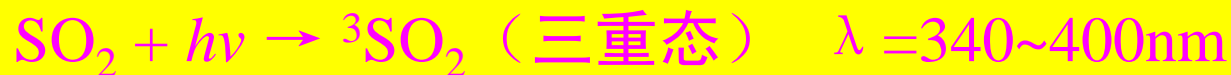
# 1. SO<sub>2</sub> 的转化

A、SO<sub>2</sub> 的光化学氧化:

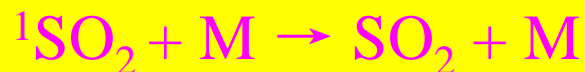
直接光氧化或与自由基反应

B、SO<sub>2</sub> 的液相转化

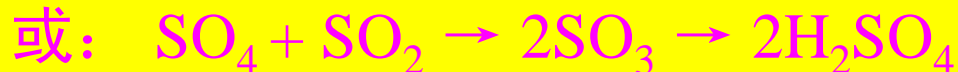
## A、SO<sub>2</sub>的光化学氧化：直接光氧化



能量较高的单重态可以跃迁到三重态或基态：



在大气中激发态的SO<sub>2</sub>以三重态的形式存在。

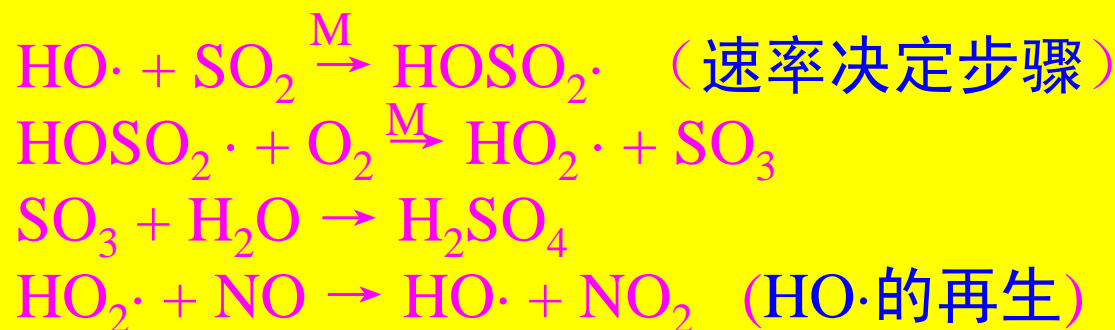


(形成硫酸烟雾、酸雨、硫酸盐气溶胶)

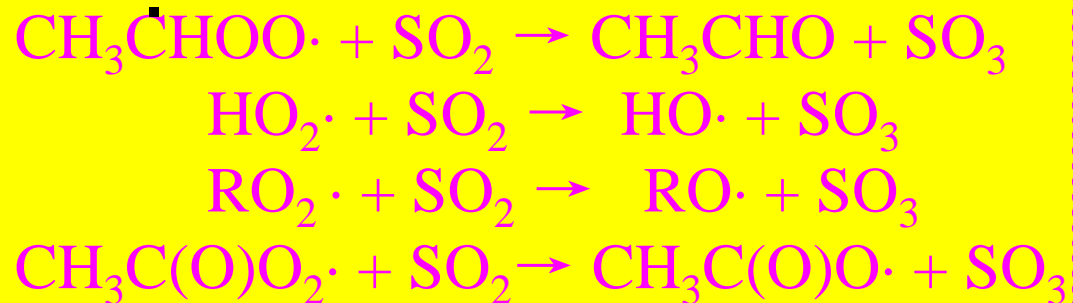


## A、SO<sub>2</sub> 的光化学氧化：与自由基反应

- SO<sub>2</sub> 与 HO· 反应：是 SO<sub>2</sub> 在大气中转化的重要反应



- SO<sub>2</sub> 与其他自由基的反应：SO<sub>2</sub> 与烷基或与二元自由基，都生成SO<sub>3</sub>



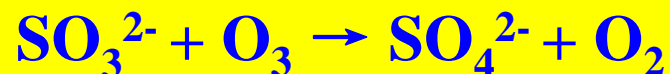
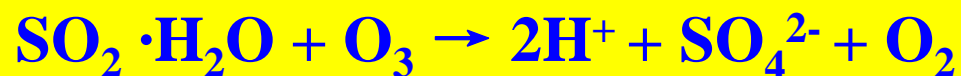
- SO<sub>2</sub> 被氧原子氧化（见书小字部分）

## B、SO<sub>2</sub> 的液相转化

➤ 在微水滴内的溶解性:  $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-}$

- 在高 pH 范围, 以  $\text{SO}_3^{2-}$  为主;
- 中间 pH 范围以  $\text{HSO}_3^-$  为主;
- 低 pH 时以  $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  为主。

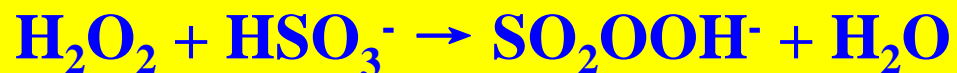
➤ O<sub>3</sub> 对 SO<sub>2</sub> 的氧化:



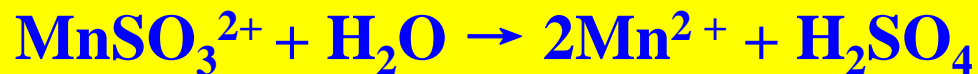
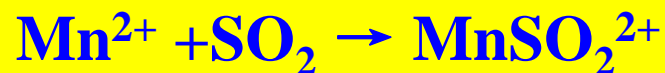
当  $[\text{O}_3] > 0.05 \text{ ml/m}^3$ ,  $\text{pH} < 5.5$  时, O<sub>3</sub> 对 SO<sub>2</sub> 的氧化作用大于 O<sub>2</sub> 的作用。

## B、SO<sub>2</sub> 的液相转化

### ➤ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对 SO<sub>2</sub> 的氧化



### ➤ 金属离子 ( Mn<sup>2+</sup> 、 Fe<sup>3+</sup> )



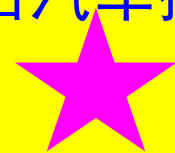
## 2、硫酸烟雾型污染

硫酸烟雾也称为伦敦烟雾，主要是由于燃煤而排放的 $\text{SO}_2$ 、颗粒物及由 $\text{SO}_2$ 氧化所形成的硫酸盐颗粒物所造成的大气污染现象。

发生条件：

- (1) 冬季，气温较低；
- (2) 湿度较高；
- (3) 日光较弱。

硫酸烟雾型污染物从化学上看是属于还原性混合物，故称此烟雾为还原烟雾。而光化学烟雾是高浓度氧化剂的混合物，因此也称为氧化烟雾。前者主要由燃煤引起，后者主要由汽车排气引起。





## 伦敦型烟雾和洛杉矶烟雾的比较

名称	伦敦型	洛杉矶型
概况	发生较早，至今已多次出现	发生较晚，发生光化学反应
污染物	颗粒物、SO <sub>2</sub> 、硫酸雾等	碳氢化合物、NO <sub>x</sub> 、O <sub>3</sub> 、PAN、醛类
燃料	煤	汽油、煤气、石油
季节	冬	夏秋
气温	低(4℃以下)	高(24℃以上)
湿度	高	低
日光	弱	强
臭氧浓度	低	高
出现时间	白天夜间连续	白天
毒性	对呼吸道有刺激作用，严重是导致死亡	对眼和呼吸道有强刺激作用。等氧化剂有强氧化破坏作用，严重时可导致死亡





## 七、酸性降水

1、定义：指通过降水，如雨、雪、雾、冰雹等将大气中的酸性物质迁移到地面的过程。这种降水过程称为湿沉降。

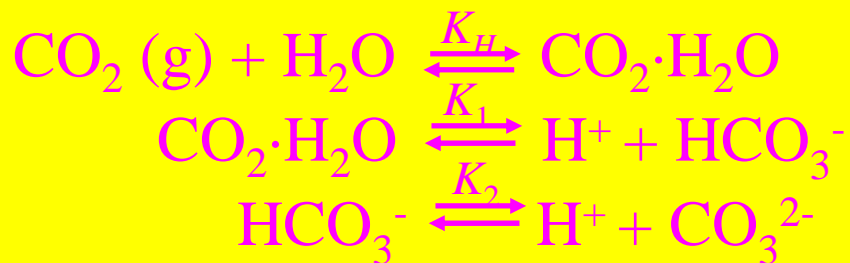
干沉降：指大气中的酸性物质在气流的作用下直接迁移到地面的过程。

2、降水 pH 的背景值

由于世界各地自然条件不同，如地质、水文和气象等的差异，会造成各地区降水pH不同。根据实际情况，认为 pH 为 5.0 更符合实际情况。

### 3、降水的pH

如果把  $\text{CO}_2$  作为影响天然降水 pH 的因素，根据  $\text{CO}_2$  的全球大气浓度  $330\text{ml/m}^3$  与纯水的平衡：



根据电中性原理： $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$ ，  
将用  $K_H$ 、 $K_1$ 、 $K_2$ 、 $[\text{H}^+]$  表达的式子代入，得：

$$[\text{H}^+]^3 - (K_w + K_H K_1 p\text{CO}_2) [\text{H}^+] - 2K_H K_1 K_2 p\text{CO}_2 = 0$$

在一定温度下， $K_w$ 、 $K_H$ 、 $K_1$ 、 $K_2$ 、 $p\text{CO}_2$  都有固定值，将这些已知数值带入上式，计算结果是

$$\text{pH} = 5.6$$



## 4、降水的化学组成

气体成分

$O_2$ 、 $N_2$ 、 $CO_2$ 、 $H_2$ 及惰性气体

有机物

有机酸、醛类、烷烃、烯烃和芳烃

无机物

土壤衍生矿物离子  $Al^{3+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$ 和硅酸盐等；海洋盐类离子  $Na^+$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $HCO_3^-$  及少量  $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $I^-$ 和 $PO_4^{3-}$ ；气体转化产物 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $NH_4^+$ 、 $Cl^-$ 和 $H^+$ ；人为排放源 As、Cd、Cr、Co、Cu、Pb、Mn、Mo、Ni、V、Zn、Ag、Sn、Hg。

$O_3$ 、PAN等

光化学反应产物

来自于土壤粒子和燃料燃烧排放尘粒

不溶物

## 4、降水的化学组成

B、降水中的离子成分：

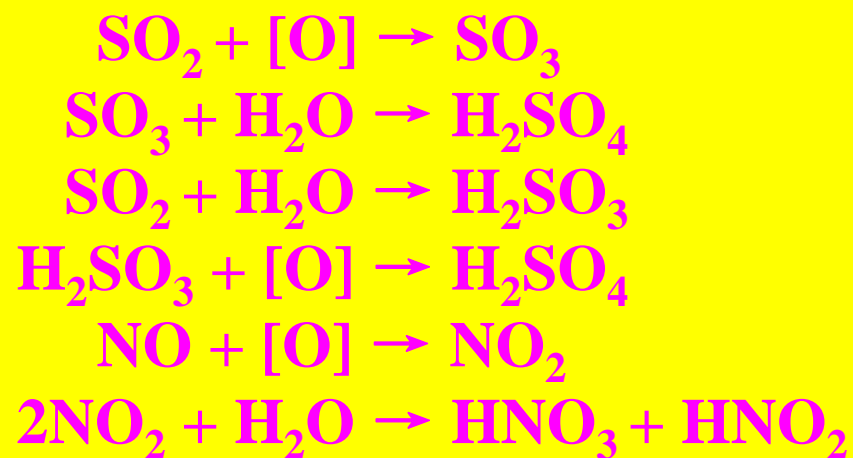
$\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{H}^+$ 。

C、有机酸：甲酸和乙酸等对降水酸度也有贡献

D、金属元素

## 5、酸雨的化学组成

A、 $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  是形成酸雨的主要起始物，其形成过程为：



Mn、V、Cu 等是酸性气体氧化的催化剂；大气光化学产物  $\text{O}_3$ 、 $\text{HO}_2$  是使  $\text{SO}_2$  氧化的氧化剂。碱性物质可以起到缓冲作用。



## B、影响酸雨形成的因素:

### 酸性污染物

的排放及其转化条件:  
高温、高湿、大量  $\text{SO}_2$   
排放

1

大气中的**氨**: 氨是大气中唯一的常见气态碱, 由于易溶于水, 能与酸性气溶胶或雨水中的酸起中和作用。

2

### 颗粒物

酸度及其缓冲能力: 一方面, 颗粒物所含金属可催化  $\text{SO}_2$  氧化成  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 另一方面, 对酸起中和作用

3

### 天气形势

的影响: 利于污染物扩散的气象条件和地形不易形成酸雨。

4

## 7. 酸雨的形成机制

核心物质:  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$

过程: 成雨和冲刷

A

排入大气中的  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  被氧化后, 在云层内与雨滴作用而形成酸雨

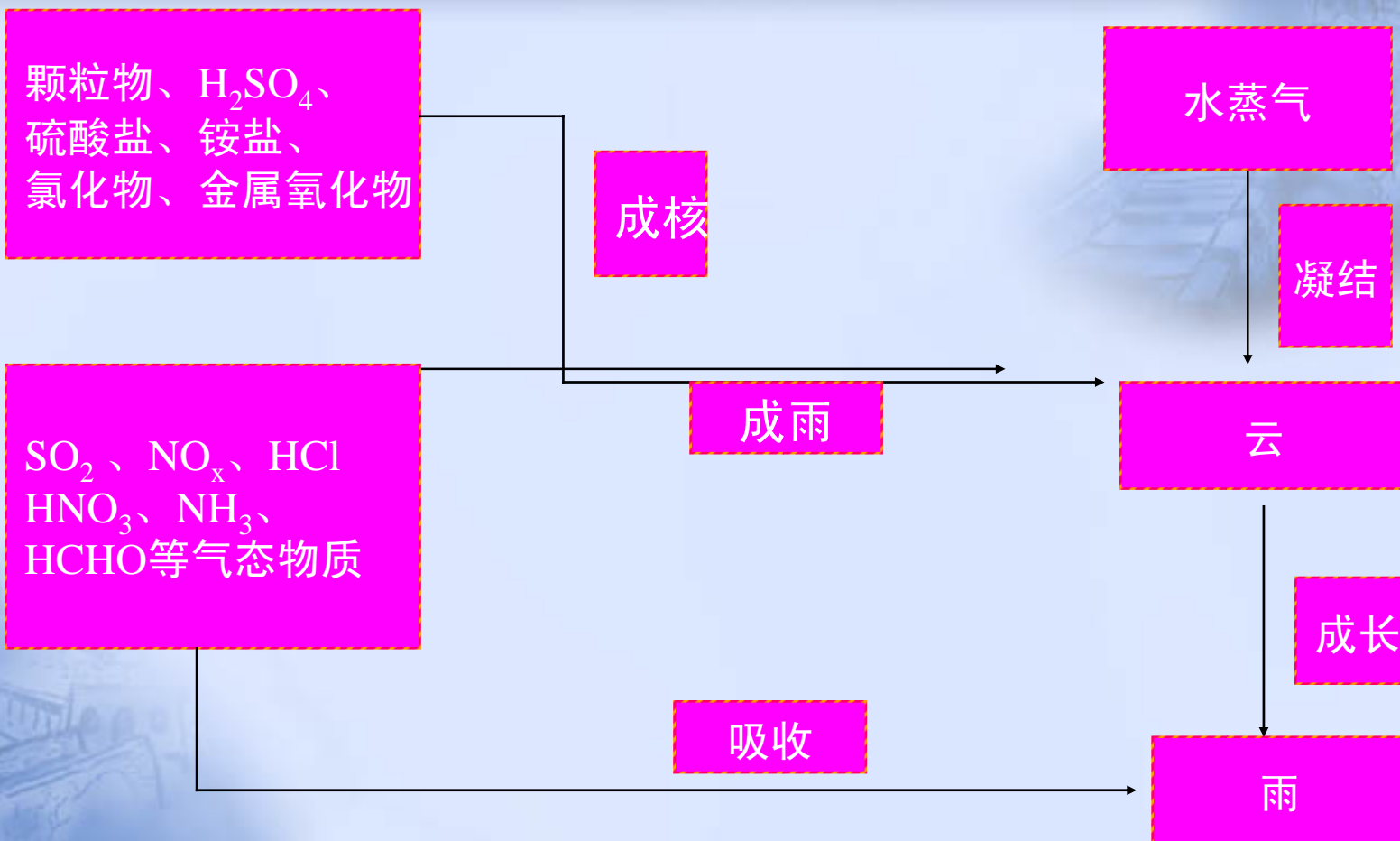
B

直接吸收形成酸雨

水蒸气冷凝在含有硫酸盐或硝酸盐的气溶胶的凝结核

上, 气溶胶离子与水滴在形成过程中互相碰撞合并, 形成酸雨

C



酸雨形成机制图



# 八、大气颗粒物（P129）

## 1、颗粒物定义

**一次颗粒物：** 直接由污染源排放出的颗粒物

**二次颗粒物：** 在大气中发生反应而产生的颗粒物

# 八、大气颗粒物

## 2、颗粒物的粒度和表面性质

**粒度**：是颗粒物粒子粒径的大小。粒径通常指颗粒物的直径。目前多用空气动力学直径( $D_p$ )来表示。

**空气动力学直径( $D_p$ )**：与所研究粒子有相同降落速度的、密度为1的球体直径。



$$D_p = D_g K \sqrt{\rho_p / \rho_0}$$

$D_g$  ——几何直径,

$K$  ——形状系数,

$\rho_p$  ——忽略了浮力效应的粒密度,

$\rho_0$  ——参考密度( $1\text{g/cm}^3$ )



按粒径大小将大气颗粒物分为：

TSP  $<100 \mu\text{m}$

飘尘  $<10 \mu\text{m}$

降尘  $>10 \mu\text{m}$

可吸入粒子  $D_p \leq 10 \mu\text{m}$

大气颗粒物的三模态

Whitby 等人依据大气颗粒物表面积与粒径分布的关系得到了三种不同类型的粒度模。

爱根核模 ( $D_p < 0.05 \mu\text{m}$ )

积聚模 ( $0.05 \mu\text{m} < D_p < 2 \mu\text{m}$ )

粗粒子模 ( $D_p > 2 \mu\text{m}$ )



### ■ 爱根核模：

主要来源于燃烧过程所产生的一次颗粒物，以及气体分子通过化学反应均相成核而生成的二次颗粒物。粒径小，数量多，表面积大而很不稳定，易相互碰撞结成大粒子而转入积聚模。也可在大气湍流扩散过程中很快被其他物质或地面吸收而去除。

### ■ 积聚模

主要由核模凝聚或通过热蒸汽冷凝再凝聚长大。多为二次污染物，硫酸盐占80%以上。在大气中不宜由扩散或碰撞而去除。

以上两种模的颗粒物合称为细粒子。

## ■粗粒子

粗粒子模的粒子称为粗粒子，多由机械过程所产生的扬尘、液滴蒸发、海盐溅沫、火山爆发和风沙等一次颗粒物所构成，组成与地面土壤十分相近，这些粒子主要靠干沉降和湿沉降过程而去除。

## 大气颗粒物的表面性质

### 成核作用

指饱和蒸汽在颗粒物表面形成液滴的现象

### 黏 合

指颗粒彼此粘合或在固体表面粘合

### 吸 着

指气体或蒸汽吸附在颗粒物表面

## 2、大气颗粒物的化学组成

无机颗粒物：由颗粒物的形成过程决定。如扬尘的成分主要是该地区的土壤粒子。海洋溅沫成分主要是氯化钠粒子、硫酸盐粒子和一些镁化合物。

有机颗粒物：指大气中的有机物质凝聚而形成的颗粒物，或有机物质吸附在其他颗粒物上面而形成的颗粒物。粒径较小，属于爱根核模或积聚模。

### 3、大气颗粒物的去除过程

干沉降存在两种机制

(1) 颗粒物在**重力作用**下沉降

(2) 颗粒物做**布朗运动**、与其他物体**碰撞**后发生沉降



# 湿沉降的两种机制

## (1) 雨除

指一些颗粒物作为形成云的凝结核，成为云滴的中心，通过凝结过程和碰撞过程使其增大为雨滴，形成降雨，颗粒物从而被去除。对半径小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒物有效；

## (2) 冲刷

降雨时在云下面的颗粒物与降下来的雨滴发生惯性碰撞或扩散、吸附过程，从而使颗粒物去除，对于半径在 $4\text{ }\mu\text{m}$ 以上的颗粒物效率较高。

半径在 $2\text{ }\mu\text{m}$ 左右的很难通过以上两种方式除去。

## 九、温室气体和温室效应（P119）

**温室效应：**大气中的吸收了地面辐射出来的红外光，把能量截留于大气之中，从而使大气温度升高，这种现象称为温室效应。

**温室气体：**能够引起温室现象的气体称之为温室气体，如 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$ 。

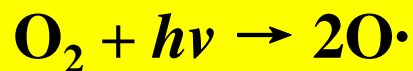
## 十、臭氧层的形成与损耗（P122）

臭氧层存在于平流层中，主要分布在距地面 10-50 km 范围内，浓度峰值在 20-25 km 处。由于臭氧层能够吸收 99% 以上来自太阳的紫外辐射，从而保护了地球上的生物不受其伤害。

# 臭氧层的形成与损耗的化学反应



## 1、清洁大气中：O<sub>3</sub> 的形成



## 2、O<sub>3</sub> 的猝灭



两种反应动态平衡，维持臭氧层一定厚度。当大气被污染后，导致 O<sub>3</sub> 的猝灭，影响 O<sub>3</sub> 的厚度。

$\text{HO}_x\cdot$ 、 $\text{NO}_x\cdot$ 、 $\text{ClO}_x\cdot$  等是导致  $\text{O}_3$  猝灭的直接原因，把他们叫做**活性物质**。它们导致  $\text{O}_3$  猝灭的反应如下：

■  $\text{HO}_x\cdot$  破坏  $\text{O}_3$  的反应



■  $\text{NO}_x\cdot$  破坏  $\text{O}_3$  的反应



■  $\text{ClO}_x\cdot$  破坏  $\text{O}_3$  的反应





活性物质来源主要是:

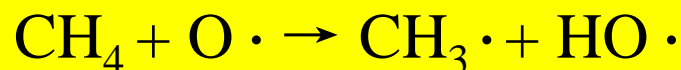
(1) NO 的来源:

(a)  $\text{N}_2\text{O}$  氧化

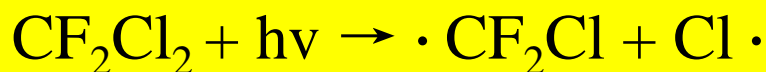


(b) 飞机排放 NO

(2)  $\text{HO}_x$  的来源:



(3)  $\text{ClO}_x$  的来源:



The background is a light blue gradient with a faint, sketchy illustration of a city. In the upper right, a bridge or overpass is visible. In the lower left, a large ship or vessel is depicted, possibly a cargo ship or a ferry, with a bridge-like structure on its deck. The overall style is that of a light blue watercolor or sketch.

*The End*