

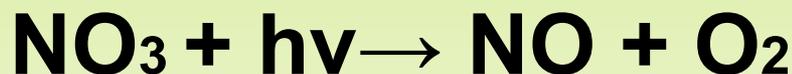
②与O₃反应：



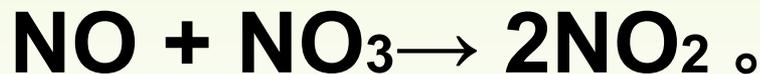
(大气中NO₃的主要来源)



NO₃极易光解：

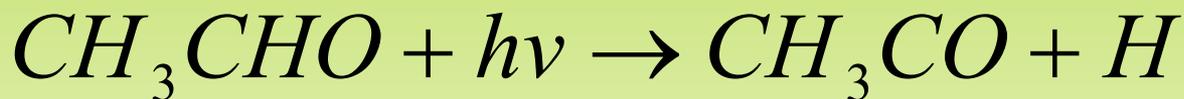


若NO浓度高时，会伴随如下反应发生：

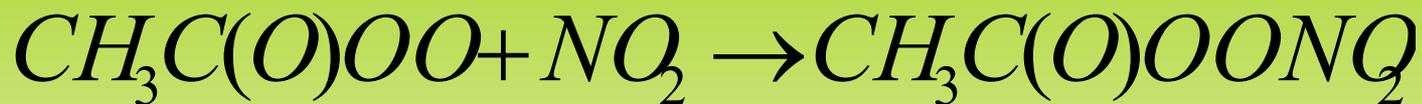


(3) 过氧乙酰基硝酸酯 (PAN)

产生：乙醛光解生成乙酰基



乙酰基与空气中的氧结合形成过氧乙酰基，再与NO₂化合生成过氧乙酰基硝酸(PAN)



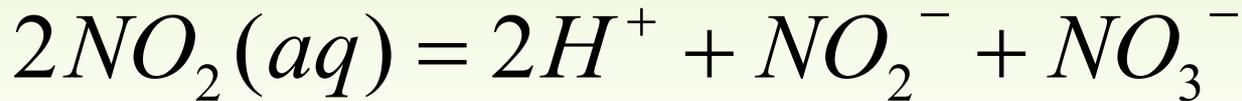
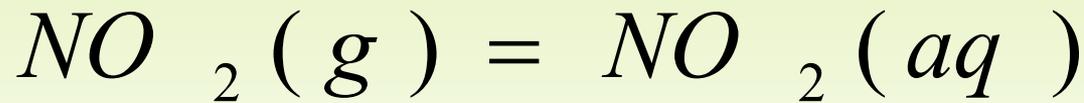
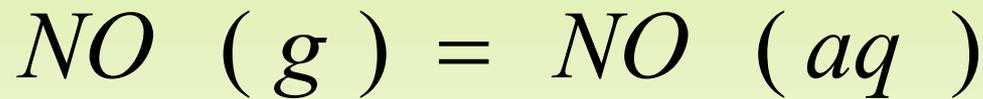
(过氧乙酰基)

过氧乙酰基硝酸酯（PAN）是重要的二次污染物，具有热不稳定性，遇热分解，因而在大气中也存在上述反应的平衡关系。

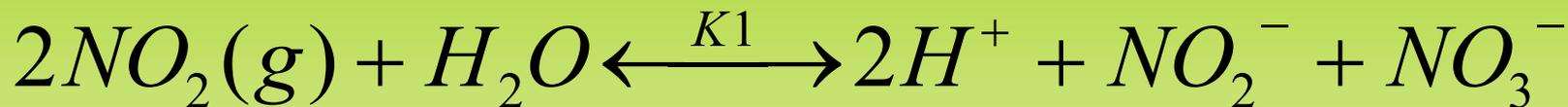
3. NO_x 的液相转化

NO_x 可以溶于大气的水相中,构成液相平衡体系。

NO_x 的液相平衡



在气-液两相中存在以下平衡



此体系平衡时 NO_2^- 和 NO_3^- 浓度的比值：

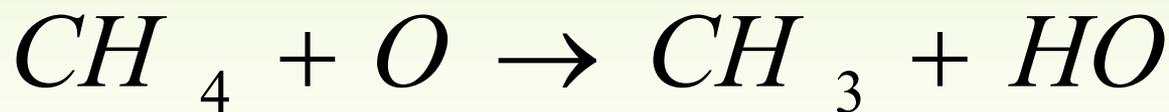
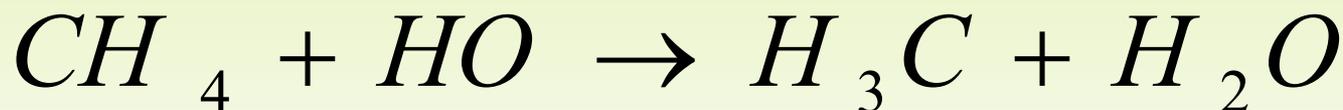
$$\frac{[NO_3^-]}{[NO_2^-]} = \frac{pNO_2}{pNO} \frac{K_1}{K_2}$$

五、碳氢化合物的转化

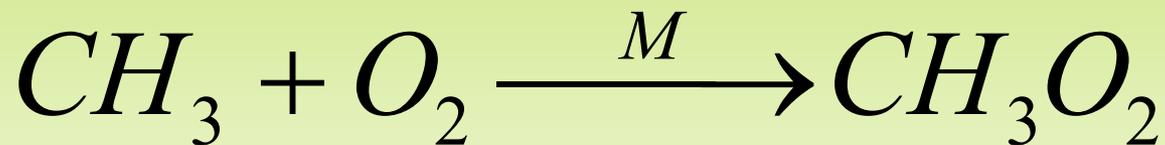
1. 烷烃的反应：



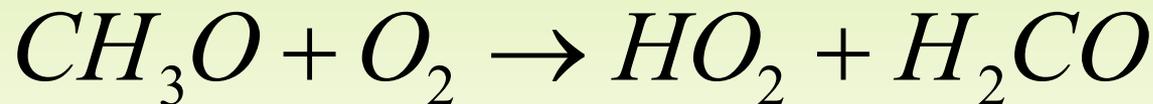
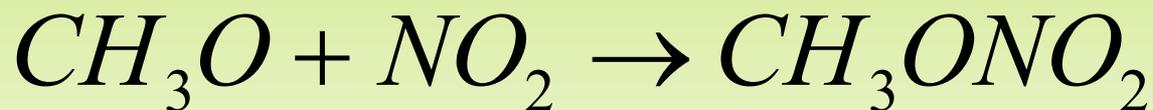
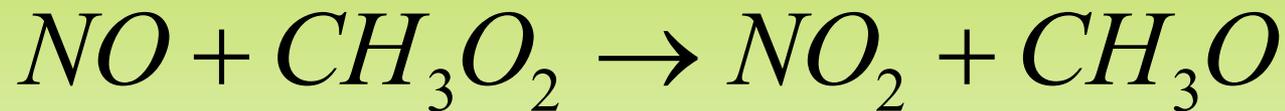
如甲烷的氧化反应：



在以上两个反应中，经氢原子摘除反应生成的烷基自由基R（CH₃）与空气中的 O₂ 结合生 RO₂(CH₃O₂):

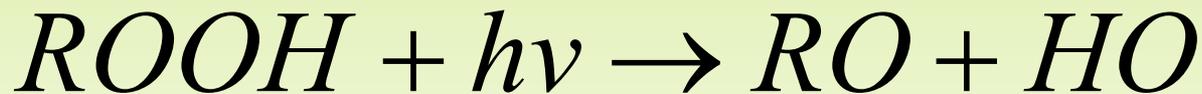


CH_3O_2 是一种强氧化性自由基，它
也可将NO氧化成 NO_2 ：

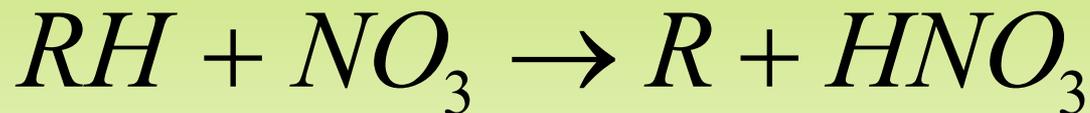


如果NO的浓度很低，自由基间也可发

生以下反应：



O_3 一般不与烷烃发生反应，但 NO_3 (来源于 NO_2 与 O_3 的反应)可与烷烃发生较慢的反应：



这是城市夜间上空 HNO_3 的主要来源

(2) 烯烃

a: 加成反应



b: 氢原子摘除反应



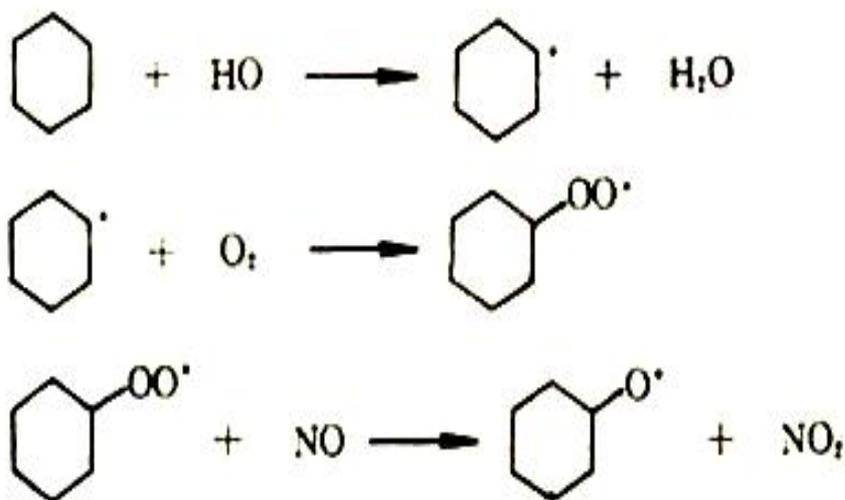
c: 与 O_3 氧化反应 见p41页

机理：先形成分子臭氧化合物，然后迅速分解为一个羰基化合物和一个二元自由基，二元自由基具有强氧化性。

d: 烯烃与 NO_3 的反应；

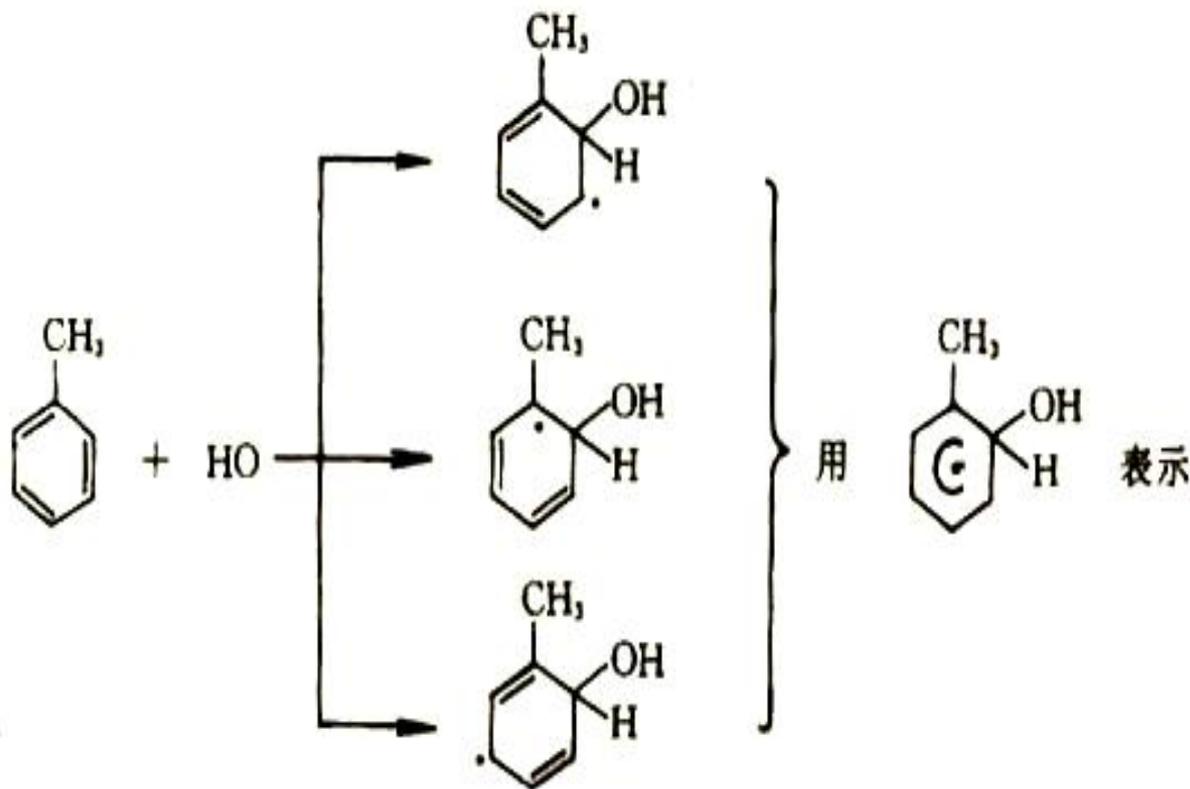
e: 烯烃与O的反应。

(3) 环烃的氧化：大气中已检测到的环烃大多以气态形式存在。它们主要都是在燃料燃烧过程中生成的。城市中的环烃浓度高于其他地区。环烃在大气中的反应以氢原子摘除反应为主，如环己烷：



如果是环己烯，HO 和 NO₃ 可加成到它的双键上，大气中已测到这些产物。O₃ 可与环烯烃迅速反应，首先 O₃ 加成到双键上，之后开环，生成带有双官能团的脂肪族化合物，最后转变成小分子化合物和自由基。

(4) 单环芳烃的反应：大气中已检测到的单环芳烃如苯、甲苯以及其他化合物。它们主要来源于矿物燃料的燃烧以及一些工业生产过程。人们对芳烃在大气中的反应远不如对烷烃和烯烃了解的那么多。能与芳烃反应的主要是 HO，其反应机制主要是加成反应和氢原子摘除反应。



(6) 醚、醇、酮、醛的反应：大气中已检出的醚、醇、酮和醛等其数量在十几种到几十种不等。饱和烃的衍生物，如乙醚、乙醇、丙酮、乙醛等，它们在大气中的反应主要是与 HO 发生氢原子摘除反应：



上述四种反应所生成的自由基在有 O_2 存在下均可生成过氧自由基，与 RO_2 有相类似的氧化作用。

上述各含氧有机化合物在污染空气中以醛为最重要。醛类,尤其是甲醛,既是一次污染物,又可由大气中的烃氧化而产生。几乎所有大气污染化学反应都有甲醛参与。大气中的主要反应有:



甲醛能与 HO_2 迅速反应:



所生成的 HOH_2COO 是一个过氧自由基,它比较稳定,可氧化大气中的 NO , 然后与 O_2 反应生成甲酸:



生成的甲酸会对酸雨有贡献。

六、光化学烟雾

1. 光化学烟雾的定义及特点

含有碳氢化合物、氮氧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，这种一次污染物和二次污染物的混合物
（包括气体污染物和气溶胶）形成的烟雾污染现
象，称为**光化学烟雾**。

洛杉矶光化学烟雾

- 特征：**兰色烟雾**，强氧化性，具有强刺激性，使大气能见度降低，在白天生成傍晚消失，高峰在中午。
- **主要污染源**：汽车尾气及石油和煤燃烧废气



2.光化学烟雾的危害

☞ 对人体健康的危害

刺激人的眼、鼻、气管和肺等器官,使人发生眼红流泪、气喘咳嗽、头晕恶心等症状。

☞ 危害植物叶片，使植物正常生长受到影响。

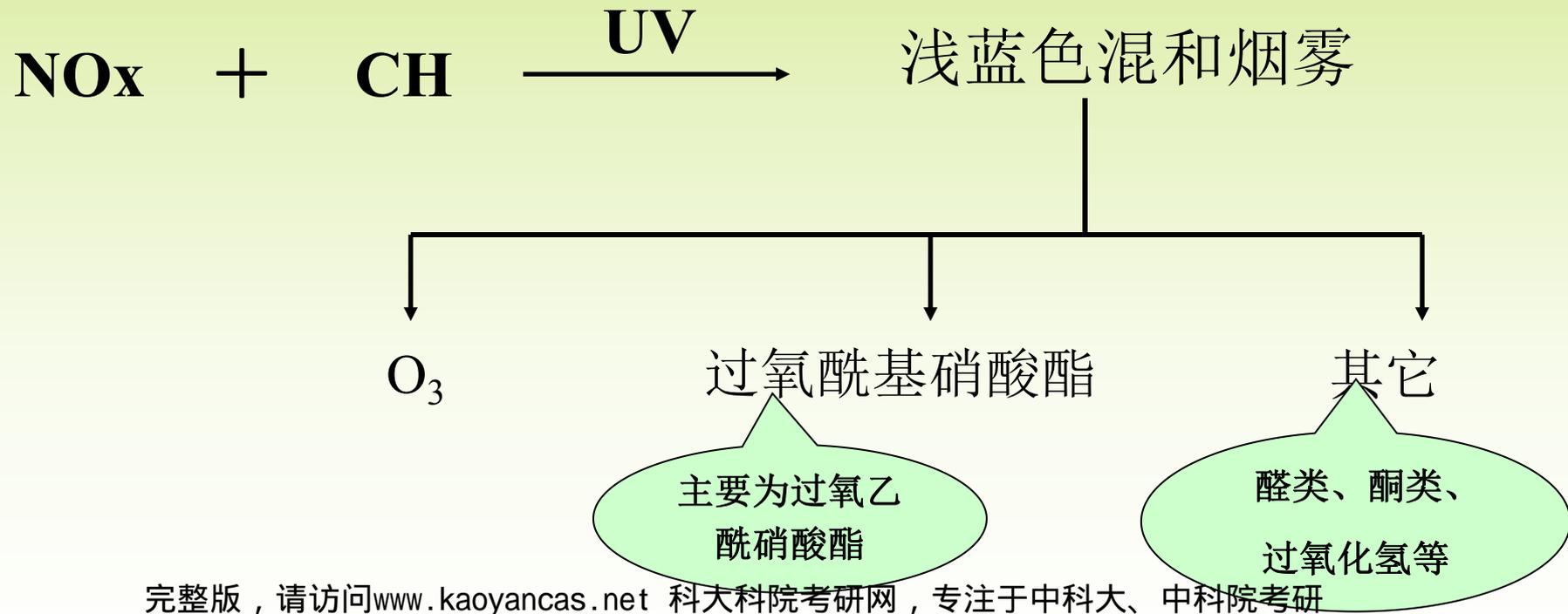
☞ 降低大气能见度。

☞ 其他危害。



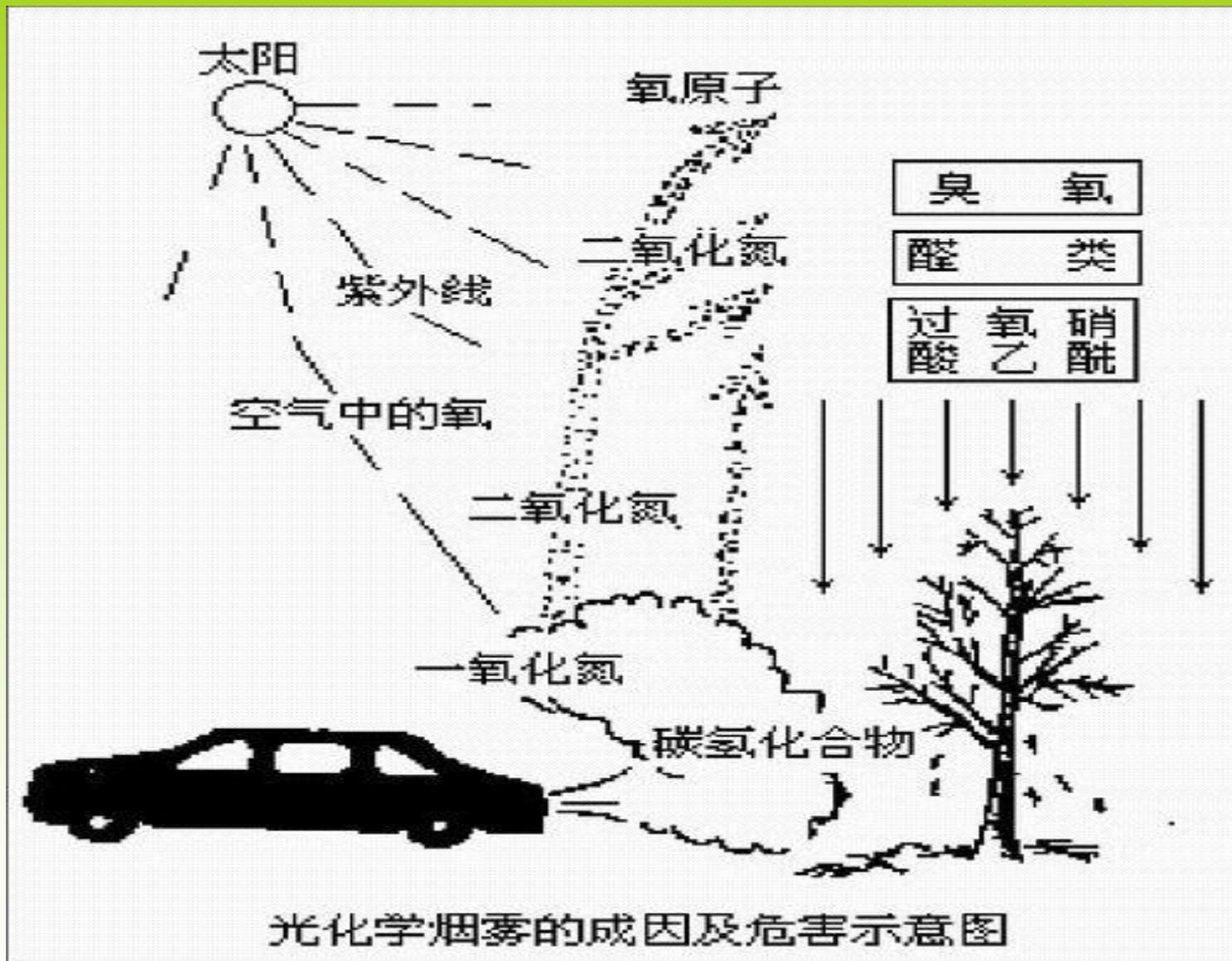
3.光化学烟雾的形成条件

- ☺ 大气中有氮氧化合物和碳氢化合物的积累。
与污染源的排放、地理位置及气象条件有关。
- ☺ 湿度低、气温在 $24-32^{\circ}\text{C}$ 。
- ☺ 有强的阳光照射。



我国的光化学烟雾

- 我国的兰州、南宁、北京、珠江三角洲等。
- 据专家分析，目前说珠三角地区可能爆发光化学烟雾，主要有两个原因：第一，珠三角机动车数量的快速增长；第二，近期持续的灰霾天气。



4. 污染物的来源及主要污染物

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

★ 污染物的来源

汽车尾气及煤炭和石油的燃烧废气。

★ 主要污染物：

一次污染物：氮氧化物、碳氢化合物。

二次污染物：臭氧、PAN、醛类等。

5.光化学烟雾的形成机理

- 50年代初，美国加州大学的哈根斯密特 (Haggen拟Smit)初次提出了有关光化学烟雾形成的机理，认为**洛杉矶光化学烟雾是由汽车排放尾气中的氮氧化物(NO_x)和碳氢化合物(HC)在强太阳光作用下，发生光化学反应而形成的；确定空气中的刺激性气体为臭氧。臭氧浓度升高是光化学烟雾污染的标志。**

(1) 光化学烟雾的日变化曲线

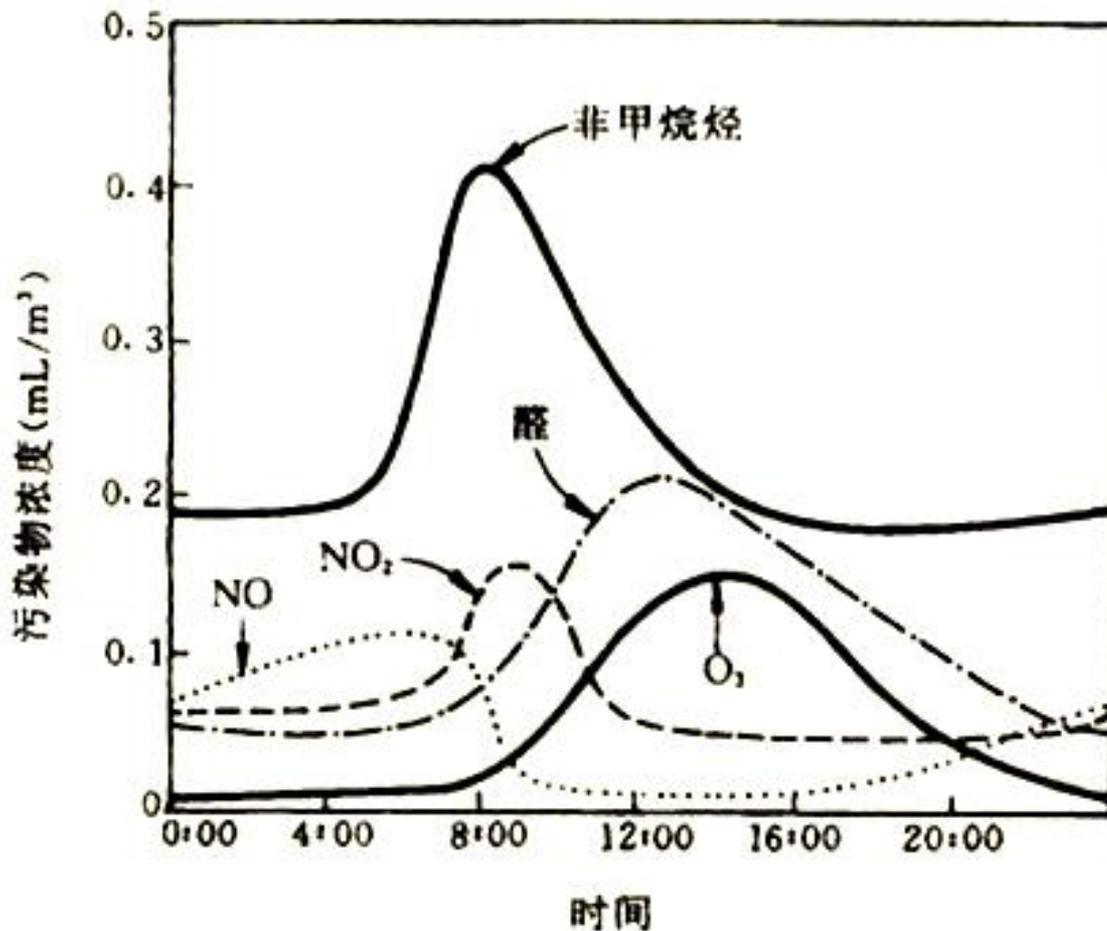


图 2-14 光化学烟雾日变化曲线 (S. E. Manahan, 1984)

特征：

- NO 和烃的浓度高峰出现在早上，为一次污染物，来源于汽车尾气排放。
- NO_2 、 O_3 和醛的浓度高峰出现在午后，为二次污染物，来源于光化学反应。

(2) 烟雾箱模拟曲线

研究条件：封闭的容器+反应气体（丙烯（HC）、NO_x、空气）+模拟太阳光照射

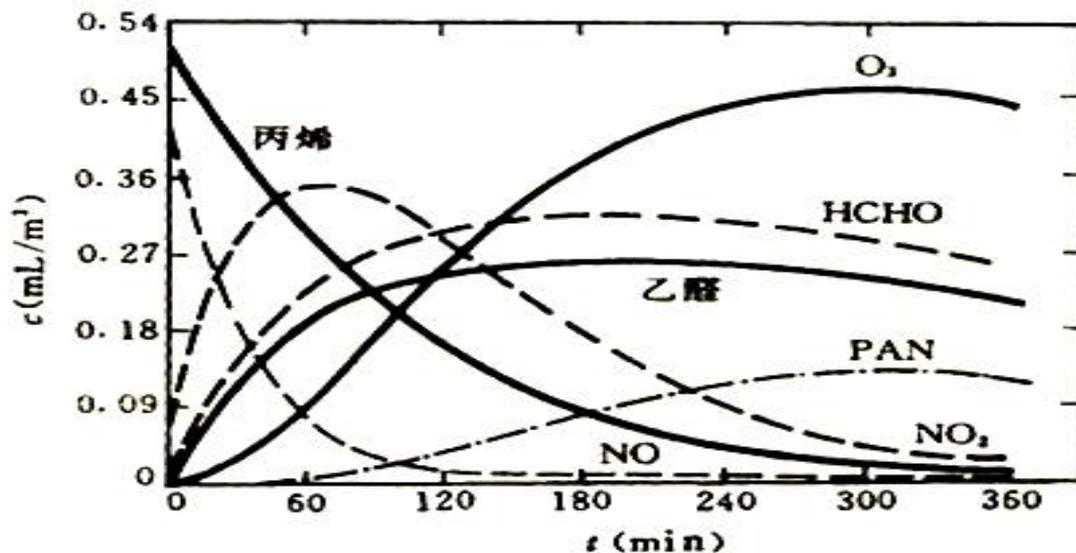


图 2-15 丙烯-NO_x-空气体系中
一次及二次污染物的浓度变化曲线(Pitts, 1975)

观察结果：

- NO向NO₂转化；
- 由于氧化过程使丙烯消耗；
- 臭氧及其他二次污染物（PAN、H₂CO）生成。

光化学烟雾形成的简化机制

光化学烟雾形成反应是一个链反应，链的引发主要是 NO_2 的光解。

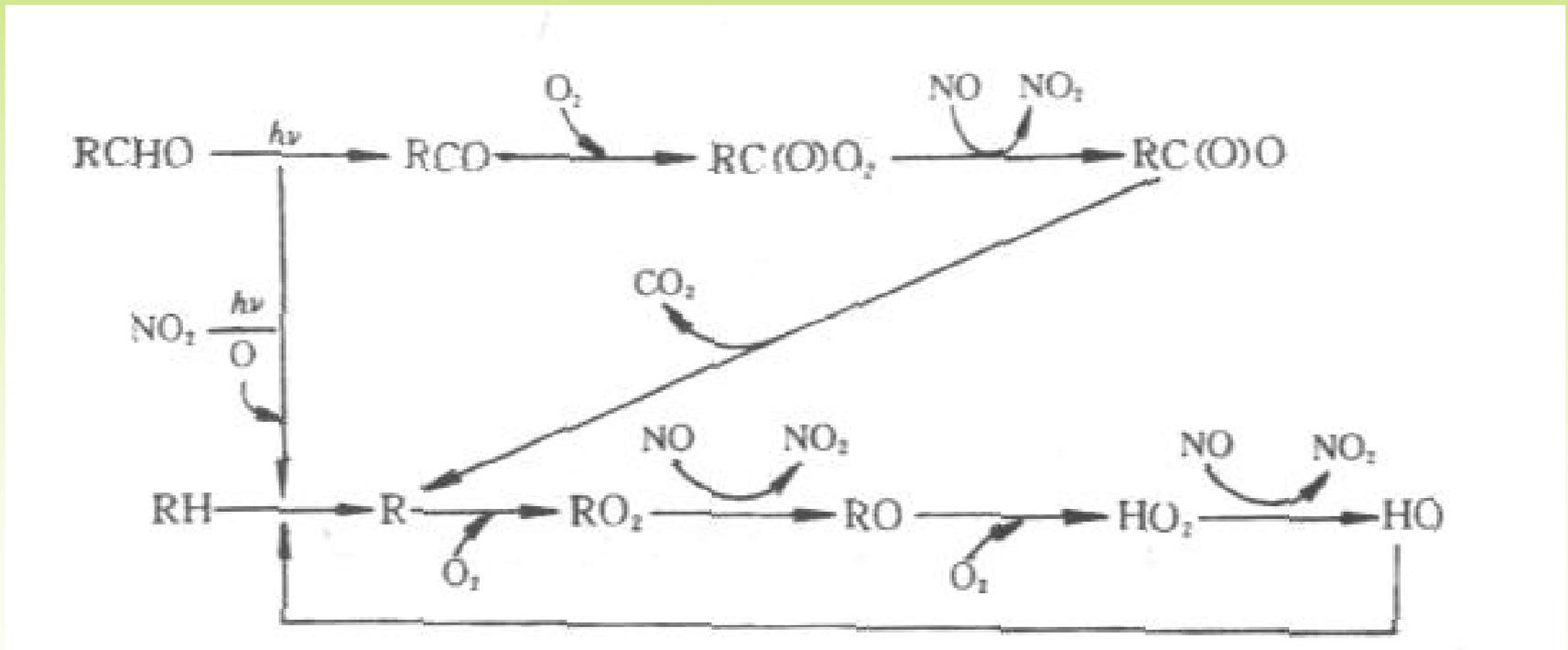


图 2-16 光化学烟雾中自由基传递示意图

表 2-4 光化学烟雾形成的一个简化机制

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

反 应	速度常数 (min^{-1}) (298K)
引发 { $\text{NO}_2 + h\nu \longrightarrow \text{NO} + \text{O}$	0.533(假设)
$\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	2.183×10^{-11}
$\text{NO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	2.659×10^{-5}
传递 { $\text{RH} + \text{HO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{RO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	3.775×10^{-3}
$\text{RCHO} + \text{HO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{RC(O)O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.341×10^{-2}
$\text{RCHO} + h\nu \xrightarrow{2\text{O}_2} \text{RO}_2 + \text{HO}_2 + \text{CO}$	1.91×10^{-10}
$\text{HO}_2 + \text{NO} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}$	1.214×10^{-2}
$\text{RO}_2 + \text{NO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{NO}_2 + \text{R}'\text{CHO} + \text{HO}_2$	1.127×10^{-2}
$\text{RC(O)O}_2 + \text{NO} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{RO}_2 + \text{CO}_2$	1.127×10^{-2}
终止 { $\text{HO} + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{HNO}_3$	1.613×10^{-2}
$\text{RC(O)O}_2 + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{RC(O)O}_2\text{NO}_2$	6.893×10^{-2}
$\text{RC(O)O}_2\text{NO}_2 \longrightarrow \text{RC(O)O}_2 + \text{NO}_2$	2.143×10^{-8}