

第二章

大气环境化学 Environmental chemistry in Atmosphere

《野境"是一章 SSEPLETBE



第一节 大气的组成及其主要污染物

- 一、大气的主要成分
- 二、大气层的结构
- 三、大气中的主要污染物

CENTER ESTE STEELE CONTROL WWW.kaoyanc



一、 大气的主要成分

Main Compositions in atmosphere

大气的主要成分(体积百分比)包括:

- N_2 (78.08%) 、 O_2 (20.95%) 、 Ar (0.943%) π CO₂ (0.0314%) 。
- 几种惰性气体: He (5.24×10⁻⁴)、Ne (1.81×10⁻³)、 Ke (1.14×10⁻⁴)和Xe (8.7×10⁻⁶)的含量相对比较高。
- 水的含量是一个可变化的数值。一般在 $1\sim3\%$ 。

完整版,请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网,专注于中科大、中科院考研

Atmospheric Trace Gases in Dry Air Near Ground Level

Gas or	Volume		Process for Removal
Species	Percent ^a	Major Sources	from the Atmosphere
CH ₄	1.6×10 ⁻⁴	Biogenic ^b	Photochemical
CO	~1.2×10 ⁻⁵	Photochemical, anthrogenic ^c	Photochemical
N ₂ O	3×10 ⁻⁵	Biogenic	Photochemical
NO_X^{d}	10 ⁻¹⁰ to 10 ⁻⁶	Photochemical, lightning, anthrogenic	Photochemical
HNO ₃	10 ⁻⁹ to 10 ⁻⁷	Photochemical	Washed out by precipitation
NH ₃	10 ⁻⁸ to 10 ⁻⁷	Biogenic	Photochemical, washed out by precipitation
${ m H_2}$	5×10 ⁻⁵	Biogenic, Photochemical	Photochemical
H_2O_2	10 ⁻⁸ to 10 ⁻⁶	Photochemical	Washed out by precipitation
HO•e	10 ⁻¹³ to 10 ⁻⁸	Photochemical	Photochemical
HO ₂ .e	10 ⁻¹¹ to 10 ⁻⁹	Photochemical	Photochemical
H ₂ CO	10 ⁻⁸ to 10 ⁻⁷	Photochemical	Photochemical
CS_2	10 ⁻⁹ to 10 ⁻⁸	Anthropogenic, biogenic	Photochemical
OCS	10-8	Anthropogenic, biogenic, photochemical	Photochemical
SO_2	~2×10 ⁻⁶	Anthropogenic, photochemical, volcanic	Photochemical
\mathbf{I}_2	O trace	-	-
$CCl_2F_2^f$	2.8×10 ⁻⁵	Anthropogenic	Photochemical
H ₃ CCCl ₃ ^g	~1×10 ⁻⁸	Anthropogenic	Photochemical

^a Level in the absence of gross pollution; ^b From biological sources; ^c Sources arising from human activities; ^d Sum of NO, NO₂, and NO₃, of which NO₃ is a major reactive species in the atmosphere at night; ^e Reactive free radical species with one unpaired electron, transient species whose concentrations become much lower at night; ^f A chlorofluorocarbon, Freon F-12; ^g Methyl chloroform.

完整版,请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网,专注于中科大、中科院考研



第一节 大气的组成及其主要污染物

- 一、大气的主要成分
- 二、大气层的结构
- 三、大气中的主要污染物

《野塘设等》的是三章云气的错误等

二、大气层的结构
Stratification of the atmosphere
A、对流层 troposphere

高度、温度、对流、密度、3/4总质量

摩擦层 边界层 低层大气(1-2km)

污染物集中;

自由层: 自然现象

对流层顶层:水变冰,阻止氢的损失

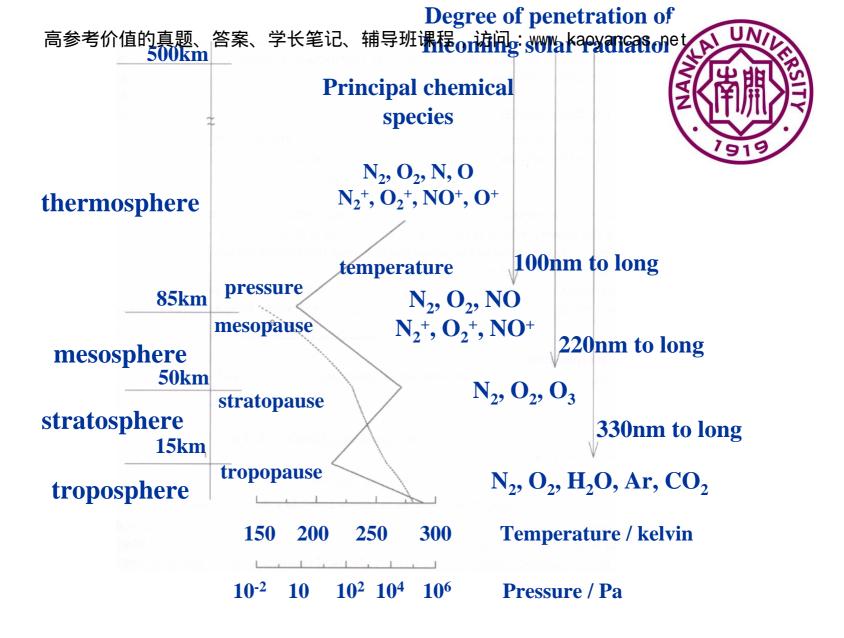
B、平流层 stratosphere $O_2 \rightarrow O + O \quad O + O_2 \rightarrow O_3$ $O_3 \rightarrow O + O_2 \quad O_3 + O \rightarrow 2O_2$ 吸收紫外线

C、中间层 mesosphere

D、热层(电离层)thermosphere

100 80 60 X(km) 平流层顶 40 对流层 平流层 20 对流层 160 280 200 240 大气温度的垂直分布

高度电离, 吃養 版, 请防御 www.kaoyancas.net 科大科 院考研网,专注于中科大、中科院考研



《野境设等》》第二章宏学的意识等

- 大气的压力总是随着海拔高度的增加而减小。
- 大气的压力随海拔高度的变化可用下面的公式描述:
- P_h:高度为h时的大气压力。

$$P_h = P_h e^{-Mgh/RT}$$

- P₀: 地面大气压力。
- M: 空气的平均摩尔质量(28.97g/mol)。
- g: 重力加速度(981cm/s²)。
- h: 海拔高度(cm)。
- R: 气体常数(8.314×107erg/mol•K)。
- T: 海平面绝对温度(k)。
- 上述方程两边取对数:
- 取地面大气压力P₀=1

$$\lg P_h = \lg P_0 - \frac{Mgh}{2.303RT}$$

面大气压力
$$P_0$$
=1 P_0 = $P_$

CENTER SEED OF STREET SEED OF THE WAY AND A READ OF THE PARTY OF THE P



第一节 大气的组成及其主要污染物

- 一、大气的主要成分
- 二、大气层的结构
- 三、大气中的主要污染物

CENTER LES EST STERNING WWW.kaoyancas.

三、大气中的主要污染物



Main Pollutants in the Atmosphere

一次污染物是指直接从污染源排放的污染物质,如CO、 SO_2 、NO等。

二次污染物是指由一次污染物经化学反应形成的污染物质,如臭氧 (O_3) 、硫酸盐颗粒物等。

大气污染物按照化学组成还可以分为

- ■含硫化合物 sulfur containing compounds
- ■含氮化合物 nitrogen containing compounds
- ■含碳化合物 carbon containing compounds
- ■含卤鑫化,富物www.kaoyancas.netu科文科院考研网,专注中中科大、中科院考研

CENTER STATES OF THE WAY AND AND THE WAY A



1. 含硫化合物

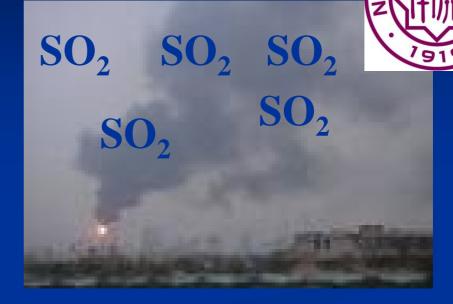
■ 大气中的含硫化合物主要包括:氧硫化碳(COS)、二硫化碳(CS₂)、二甲基硫(CH₃)₂S、硫化氢(H₂S)、二氧化硫(SO₂)、三氧化硫(SO₃)、硫酸(H₂SO₄)、亚硫酸盐(MSO₃)和硫酸盐(MSO₄)等。

(1) 二氧化硫(sulfur dioxide, SO₂)

- I. SO,的危害:刺激性气体,呼吸道危害;植物危害;酸雨
- II. SO₂的来源与消除:有60%来自煤的燃烧,30%左右来自石油燃烧和炼制过程;有50%会转化形成硫酸或硫酸根,另外50%可以通过干湿沉降从大气中被消除。
- III. SO_2 的浓度特征:本底浓度一般在 $0.2\sim10\,\mu$ L/m³之间,停留时间< $3\sim6.5$ 天

《野想》是三星次型的影響。www.kaoyancas.i





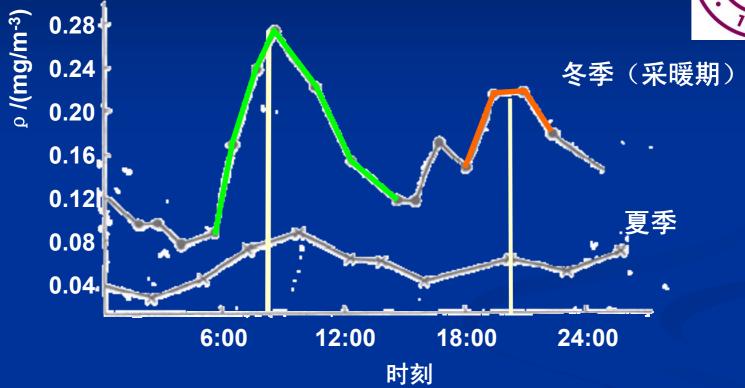




完整版,请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网,专注于

《野语记号》 第二章 云号的语记号





北京地区SO₂的质量浓度是变化曲线

早、晚SO₂排放量大,且逆温层低,空气稳定,排放的SO₂不易扩散影响因素包括:高度、污染源位置与风向、风速、大气稳定度、低层_{完整版,请访}游温_{-kao}湍流_{s.net 科大科院考研网,专注于中科大、中科院考研}

WEDEFUL ESTE STEELE STE



2. 含氮化合物

大气中存在的含量比较高的氮的氧化物主要包括氧化亚氮(N_2O)、一氧化氮(NO)和二氧化氮(NO_2)。其中氧化亚氮(N_2O)是低层大气中含量最高的含氮化合物,其主要来自于天然源、即由土壤中硝酸盐(NO_3)经细菌的脱氮作用而产生:

$$NO_3^- + 2H_2 + H^+ \rightarrow \frac{1}{2}N_2O + 2\frac{1}{2}H_2O$$

- 由于在低层大气中 N_2 O非常稳定,是停留时间最长的氮的氧化物,一般认为其没有明显的污染效应。
- 主要讨论一氧化氮(NO)和二氧化氮(NO₂),用通式NO_x表示。

CEPTE CONTROL WWW.kaoyan



(1) NO_x的来源与消除

- NO和NO₂是大气中主要的含氮污染物,它们的人为来源主要是燃料的燃烧。一般有2/3来自汽车等流动源的排放,1/3来自固定源的排放。NO占90%以上;NO₂占0.5%到10%。
- NO_x最终将转化为硝酸和硝酸盐微粒经湿沉降和干沉降
 从大气中去除。其中湿沉降是最主要的消除方式。







CENTER SEED OF STREET SEED OF THE WAY AND A READ OF THE PARTY OF THE P



(2) 燃料燃烧过程中NOx的形成机理

- I. 燃料中的含氮化合物在燃烧过程中氧化生成 NO_x ,即含氮化合物 $+O_2 \rightarrow NO_x$ 。
- II. 燃烧过程中空气中的N₂在高温(>2100℃)条件下氧化 生成NOx。其机理为链反应机制:

$$O_2 \rightarrow O + O$$
 (极快)
 $O + N_2 \rightarrow NO + N$ (极快)
 $N + O_2 \rightarrow NO + O$ (极快)
 $N + OH \rightarrow NO + H$ (极快)

 $NO+\frac{1}{-}O\to NO$ (慢) 完整版,请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网,专注于中科大、中科院考研

CENTER SERVICES OF THE PROPERTY OF THE PROPERT

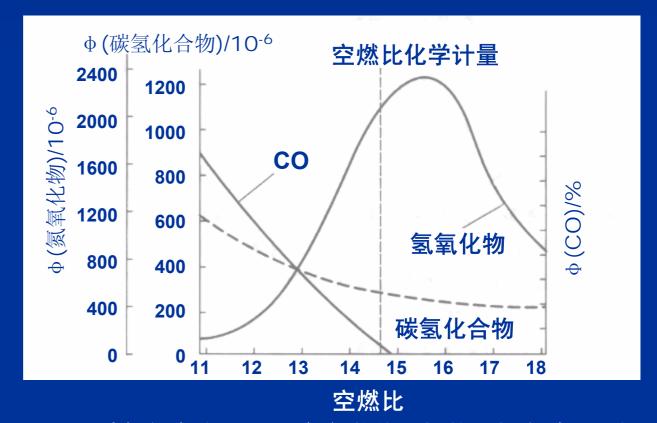


(3) 燃料燃烧过程中影响NO_x形成的因素

燃烧温度:燃烧温 度越高,形成 的NO的数量也 越多

空燃比(质量比): 化学计量空燃 比。

对于典型的汽油, 其化学计量空 燃比为14.6。



"盆" 燃料

CEPTE CONTROL WWW.kaoyancas



- (4) NO_x的环境浓度
- (5) NO_x的危害
- NO的生物化学活性和毒性都不如NO₂,可与血红蛋白结合,并减弱血液的输氧能力
- NO₂使肺部损伤
- 植物毒性
- NO_x是导致大气光化学污染的重要污染物质

《野塘份等》》第三章宏气的等



3. 含碳化合物

(1) 一氫化碳(自学)

- CO是一种毒性极强、无色、无味的气体
- L CO的人为来源:燃料不完全燃烧,CO氧化为CO2的速率 极慢, 80%是由汽车排放出来的,家庭炉灶、工业燃煤锅 炉、煤气加工等工业过程也排放大量的CO。
- CO的天然来源:主要包括甲烷的转化、海水中CO的挥发、 植物的排放以及森林火灾和农业废弃物焚烧。其中以甲烷的 转化最为重要。
- CH₄经HO自由基氧化可形成 CO, 其反应机制为:

 $HCHO+h\nu\rightarrow CO+H$, $CH_3+O_2\rightarrow HCHO+HO$

 $CH_4 + HO \to CH_3 + H_2O$ 完整版,请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网,专注于中科大、中科院考研

《野塘水学》第三章宏气的影响



III. CO的去除

① 土壤吸收:细菌能将CO代谢为CO2和CH4

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_2$$
 $CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$

$$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$$

② 与HO自由基的反应,该途径可去除大气中约50%的CO

$$CO + HO \longrightarrow CO_2 + H$$

$$H + O_2 + M \longrightarrow HO_2 + M$$

$$CO + HO \longrightarrow CO_2 + H$$
 $H + O_2 + M \longrightarrow HO_2 + M$ $CO + HO_2 \longrightarrow CO_2 + OH$

- IV. CO的停留时间及浓度分布:约0.4年
- CO的危害:使人体缺氧窒息:参与光化学烟雾,适量CO的 存在可以促进NO向NO。的转化,从而促进了臭氧的积累。

$$CO + HO \longrightarrow CO_2 + H$$

$$H + O_2 + M \longrightarrow HO_2 + M$$

$$NO + HO_2 \longrightarrow NO_2 + HO$$

WENGEL ESE SSELFUL WWW.kaoyancas.



- 而且,空气中存在的CO也可以导致臭氧的积累:
- $CO + 2O_2 \rightarrow CO_2 + O_3$
- CO本身也是一种温室气体,可以导致温室效应;大气中CO的增加,将导致大气中HO自由基减少,这使得可与HO自由基反应的物种如甲烷得以积聚。甲烷是
 - 一种温室气体,可吸收太阳光谱的红外部分。因此,
 - 一氧化碳还可以通过消耗HO自由基使甲烷积累而间接的导致温室效应的发生。

WENGEL ESE SSELFUL WWW.kaoyancas.



(2) 二氧化碳(自学)

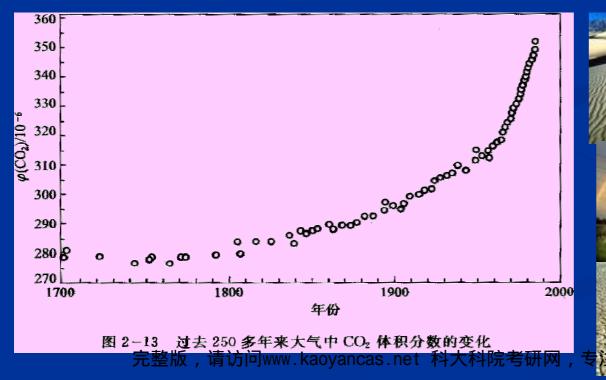
- CO₂是一种无毒、无味的气体,对人体没有显著的危害 作用。温室气体 。
- I. CO_2 的来源:大气中 CO_2 的来源也包括人为来源和天然来源两种。
- CO₂的人为来源主要是来自于矿物燃料的燃烧过程。
- CO₂的天然来源主要包括:海洋脱气、甲烷转化、动植物呼吸和腐败作用以及燃烧作用。

CENTER STATES OF THE WAY AND THE WAY AND AND T



II. CO₂的环境浓度

人类的许多活动都直接将大量的CO₂排放到大气中;同时,由于 人类大量砍伐森林、毁灭草原,使地球表面的植被日趋减少, 以致减少了整个植物界从大气中吸收CO₂的数量。





(SEPTE) EEEE SSETVERS WWW. kaoyancas.

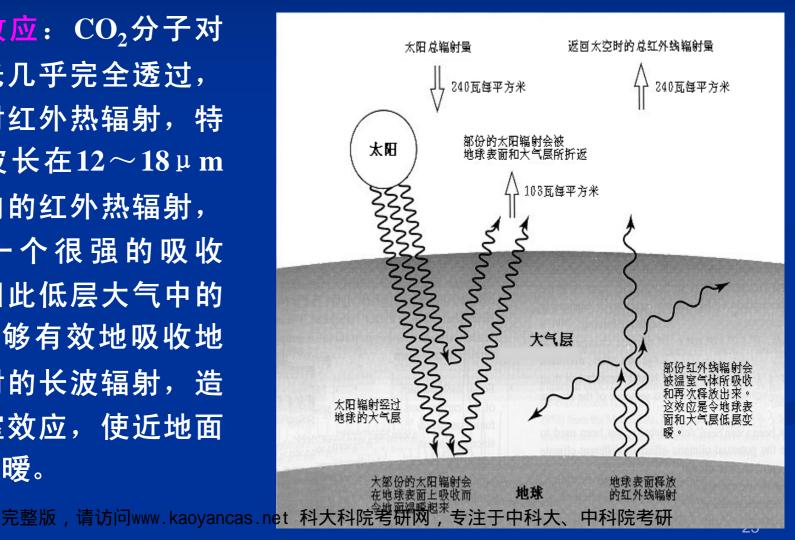


陆地植被具有吸收和释放CO。的双重作用,一方面表现 为通过热带雨林地区土地利用方式的改变向大气释放 CO,,从而加速全球温暖化的进程,另一方面,北半球 的植被,尤其是温带林和北方森林通过CO2施肥效应吸 收大气中的CO,从而减缓全球温暖化的进程,这两方 面的平衡决定着全球植被,尤其是森林对大气CO。浓度 变化的贡献。除了植被的作用外,大气——海洋之间的 CO。交换量的变化也能对大气CO。浓度的季节变化产生一 定的影响。

《野塘《冷学》第三章《安琪明明冷学

III.CO。的危害

温室效应: CO₂分子对 可见光几乎完全透过, 但是对红外热辐射,特 别是波长在12~18µm 范围内的红外热辐射, 则是一个很强的吸收 体,因此低层大气中的 CO2能够有效地吸收地 面发射的长波辐射,造 成温室效应,使近地面 大气变暖。



(ESPEE) (34) EEEE 53 EEP EEP CONTRACTOR WWW. kaoyancas.



(3) 碳氢化合物(hydrocarbon,HC)

- 碳氢化合物是大气中的重要污染物。
- 大气中以气态存在的碳氢化合物的碳原子数主要在1至 10之间,包括可挥发性的所有烃类。它们是形成光化 学烟雾的主要参与者。其他碳氢化合物大部分以气溶 胶形式存在于大气中。
- 烷烃,烯烃,芳香烃
- 人们常常根据烃类化合物在光化学反应过程中活性的 大小,把烃类化合物区分为甲烷(CH₄)和非甲烷烃 (NMHC)两类。

(IIII) EEE STEINEIGE



I. 甲烷 methane

■ 甲烷是无色气体、性质稳定。它在大气中的浓度仅次于二氧化碳,大气中的碳氢化合物有80~85%是甲烷。甲烷是一种重要的温室气体,可以吸收波长为7.7μm的红外辐射,将辐射转化为热量,影响地表温度。每个CH4分子导致温室效应的能力比CO₂分子大20倍;而且,目前甲烷以每年1%的速率增加,增加速度之快在其他温室气体中是少见的。

(a) 大气中CH4的来源

甲烷的主要排放源(IPCC,1995)

释放源	效值和范围(TgCH₄/a) □	
自然源		
湿地	115 (5-150)	
白蚁	20(10-50)	
海洋	10 (5-50)	
其他	15 (10-40)	
小计	160(110-210)	
人为源		
化石燃料(煤、石油、天然汽)	100 (70-120)	
反刍类家畜	85 (65-100)	
水田	60 (20-100)	
生物质燃烧	40 (20-80)	
废弃物填埋	40 (20-70)	
动物排泄物	25 (20-30)	
下水道处理整版,请访问www.kaoyancas.net	科人科院考研例)专注于中科大	
小计	375 (300-450)	

既由来生可人源可天源,以为产以然产也由来生。

CEPTE STEET STEET



产生甲烷的机制都是厌氧细菌的发酵过程,这时,有机物发生了厌氧分解:该过程可发生在沼泽、泥塘、湿冻土带和水稻田底部等环境;此外,反刍动物以及蚂蚁等的呼吸过程也可产生甲烷。中国是一个农业大国,其水稻田面积约占全球水稻田面积的1/3。因而水稻田成为中国大气中甲烷的最大的排放源。

研究表明,水稻田排放的甲烷的数量受多种因素所影响,如气温、土壤的性质和组成、耕作方式等。而且,在水稻的不同的生长期,其排放甲烷的能力也不同。

中国主要的甲烷排放源(1988)

排放源	排放量(10 ¹² g/a)
稻田	17±2
家畜	5.5
煤矿	6.1
天然湿地	2.2
农村堆肥	3.2
城镇	0.6
会计 院考研网,专注于「	中科大35年10院考研

完整版,请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网,专注于中科大学中科院考研

《影镜记号》 第二章 SS号的意思。



(b) 大气中CH₄的消除

■ 甲烷在大气中主要是通过与HO自由基反应被消除:

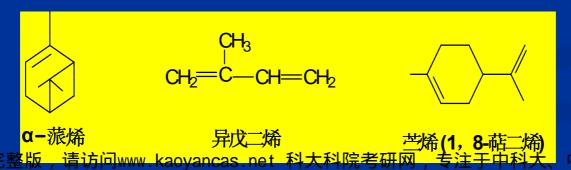
$$CH_4 + HO \longrightarrow CH_3 + H_2O$$

- 使得CH₄在大气中的寿命约为11年。
- 近200年来大气中甲烷浓度的增加,70%是由于直接排放的结果,30%则是由于大气中HO自由基浓度的下降所造成的。

(c) 大气中CH₄的浓度分布特征



- II. 非甲烷烃 (non-methane hydrocarbons, NMHC)
- 全球大气中非甲烷烃的来源包括煤、石油和植物等。 非甲烷烃的种类很多,因来源而异。
 - (a)天然来源产生的非甲烷烃
 - ① 植被最重要,其他天然来源则包括微生物、森林火灾、动物排泄物及火山喷发。
 - ② 乙烯 萜烯类化合物 约占非甲烷烃总量的65%



中科院考研

(ENEE 13 EE EE 23 EENEE 13 EE EE



(b) 非甲烷烃的人为来源

- ① 汽油燃烧
- **②** 焚烧
- ③ 溶剂蒸发
- ④ 石油蒸发和运输损耗
- ⑤ 废物提炼
- ■以上五种来源产生的非甲烷烃的数量约占碳氢化 合物人为来源的95.8%
 - (c) 非甲烷烃的去除途径

大气中的非甲烷烃可通过化学反应或转化生成有机气溶胶而去除。非甲烷烃在大气中最主要的化学反应是与HO自由基的反应。

《影镜记号》 第二章 SS号的意思。



4. 含卤素化合物

(1) 简单的卤代烃

- 如甲基氯(CH₃Cl)、甲基溴(CH₃Br)和甲基碘(CH₃I)。 它们主要由天然过程产生,主要来自于海洋。
- $CH_3CI和 CH_3Br$ 寿命较长,可以扩散进入平流层。
- 一 而 CH_3 I在对流层大气中,主要是在太阳光作用下发生光解,产生原子碘: $CH_3I + h\nu \longrightarrow CH_3 + I$
- 该反应使得CH、I在大气中的寿命仅约8天。

《野塘水学》第三章宏气的影响

- 许多卤代烃是重要的化学溶剂,也是有机合成工业的 重要的原料和中间体,因此,三氯甲烷(CHCl3)、三氯 乙烷(CH₃CCl₃)、四氯化碳(CCl₄)和氯乙烯(C₂H₃Cl)等 可通过生产和使用过程挥发进入大气,成为大气中常 见的污染物。它们主要是来自于人为来源。
- 在对流层中,三氯甲烷和氯乙烯等可通过与HO自由基 反应,转化为HCI,然后经降水而被去除。如:

$$CHCl_3 + HO \longrightarrow CCl_3 + H_2O$$
 $CCl_3 + O_2 \longrightarrow COCl_2 + ClO$
 $ClO + NO \longrightarrow Cl + NO_2$
 $ClO + HO_2 \longrightarrow Cl + OH + O_2$
 $Cl + CH \longrightarrow HCl + CH_3$
責访问www.kaovancas.net 科大科院考研网,专注于中科

WESTER STATES OF THE PARTY OF THE REPORT OF THE PARTY OF



(2) 氟氯烃类

- 一氟三氯甲烷(CFCl₃, CFC-11或F-11)
- 二氟二氯甲烷(CF₂Cl₂, CFC-12或F-12)
- 它们可以用做致冷剂,气溶胶喷雾剂,电子工业的溶剂,制造塑料的泡沫发生剂和消防灭火剂等。









(ENEE 13 EE EE 23 EENEE 13 EE EE



- II. 消除方式
- 氟氯烃类化合物在对流层大气中性质非常稳定。
 - ① 由于它们能透过波长大于290nm的辐射,故在对流层 大气中不发生光解反应;
 - ② 由于氟氯烃类化合物与HO的反应为强吸热反应,很难被HO氧化;
 - ⑤ 氟氯烃类化合物不溶于水,不容易被降水所清除。
 - ④ 有证据表明,海洋也不是氟氯烃类化合物的归宿。
- 因此,它们最可能的消除途径就是扩散进入平流层。

CEPTE CONTROL WWW.kaoyancas



III. 危害

■ 进入到平流层的氟氯烃类化合物,在平流层强烈的紫外线作 用下,会发生下面的反应:

$$CFCl_{3} + h v(175nm \le \lambda \le 220nm) \longrightarrow CFCl_{2} + Cl$$

$$Cl + O_{3} \longrightarrow ClO + O_{2}$$

$$ClO + O \longrightarrow O_{2} + Cl$$

- 每放出1个氯原子就可以和105个臭氧分子发生反应。
- 一 而在烷烃分子中尚有H未被取代的氟氯烃类化合物,寿命要短得多。这是因为含H的卤代烃在对流层大气中能与HO发生反应: $\frac{CHCl_2F + HO \longrightarrow CCl_2F + H_2O}{CHCl_2F + HO \longrightarrow CCl_2F + H_2O}$
- 该反应导致了的寿命约为22年。



- 氟氯烃类化合物也是温室气体,特别是CFC-11和 CFC-12,它们吸收红外线的能力比CO₂要强得多。 大气中每增加一个氟氯烃类化合物的分子,就相当 于增加了10⁴个CO₂分子。
- 因此, 氟氯烃类化合物既可以破坏臭氧层也可以导致温室效应。

《野媳儿童》 第二章 SSEBUELS



第二节 大气中污染物的迁移

- 一、辐射逆温层
- 二、大气稳定度
- 三、大气污染数学模式
- 四、影响大气污染物迁移的因素

WESTER LES STATES STATES OF THE WAY AND A STATES OF THE PARTY OF THE WAY AND A STATES OF THE PARTY OF THE PAR

et VVVVSSITY V2 19 19

一、辐射逆温层 Radiation inversion

对流层大气的<mark>重要热源</mark>是来自<mark>地面的长波辐射</mark>,故离地面越 <u>近气温越高</u>,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, Γ =0.6K/100m, 即每升高100m气
 温降低0.6℃。
- 一定条件下出现反常现象
 - 当 Γ = 0 时,称为等温层;
 - 当 Г < 0 时,称为<mark>逆温层</mark>。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。

CEVERY ESTE STEELE CONTROL WOOD



根据逆温形成的过程不同,可分为两种:

◎近地面层的逆温

热力学条件

뺗自由大气的逆温

动力学条件

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

CEPTE CONTROL WWW.kaoyance



辐射逆温产生特点

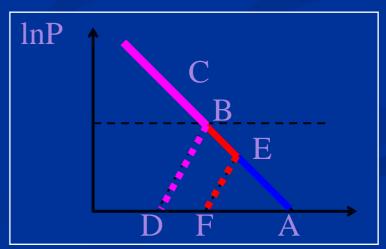
- 是地面因强烈辐射而冷却降温所形成的。
- 这种逆温层多发生在距地面 100-150 m 高度内。
- 最有利于辐射逆温发展的条件是平静而晴朗的夜晚。
- 有云和有风都能减弱逆温。
- 风速超过 2-3 m/s, 逆温就不易性形成。

CENTER SEED OF THE WAR KNOW HOUSE

et UNIVERSITY

VERNERAL PROPERTY OF THE PROPER

- 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。





第二节 大气中污染物的迁移

- 一、辐射逆温层
- 二、大气稳定度
- 三、大气污染数学模式
- 四、影响大气污染物迁移的因素

CENTER CONTROL WWW.kaoyancas



二、大气稳定度 Atmosphere stability

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。
- 受密度层结和温度层结共同作用

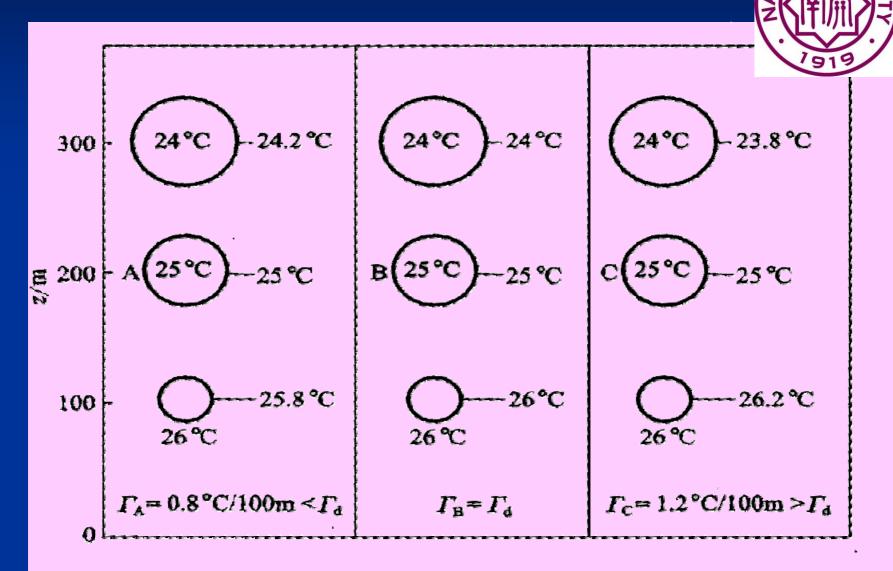
CENTER LES ESTE STERING LES CONTROLLES LES CONTROLL



2、按照稳定度将大气分为:

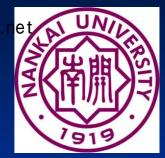
- 稳定的大气:当大气中某一气块在垂直方向上有一个小的位
 - 移,如果层结大气使气块趋于回到原来的平衡位置,则称层结是稳定的, \(\bigcup_{\bigcup} \columb \Gamma_{\bigcup} \columb \Bigcup_{\bigcup} \Bigcup_{\bigcup
- 不稳定的大气:如果层结大气使气块趋于继续离开原来位置,则称层结是不稳定的, 「 < 「 。</p>
- 中性的大气:介于上两者之间, Γ_α=Γ_α

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



图字数形4请访太阳和空气三种不同稳定度(陈甘州等时和881分

《野媳儿童》 第二章 SSEBUELS



第二节 大气中污染物的迁移

- 一、辐射逆温层
- 二、大气稳定度
- 三、大气污染数学模式
- <u>四、影响大气污染物迁移的因素</u>

《野塘水学》是三章公司的诗作学

四、影响大气污染物迁移的因素

Factors Influencing the transfer of environmental pollutants

1、风和大气湍流的影响 wind and turbulence

A、影响污染物在大气中扩散的三个因素:

国风:气块规则运动时水平方向速度分量,使污染物向下风 向扩散;

竖直方向的为铅直运动

大尺度 系统性铅直运动

小尺度 对流

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。



CHECEN ESSE STERE CO



B、摩擦层

♣具有乱流特征的气层,也称乱流混合层。

☀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。

《野題後等》》第三章云气的语传等



■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。

WESPERING EDEED STORY OF THE WWW. kaoyancas.



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。

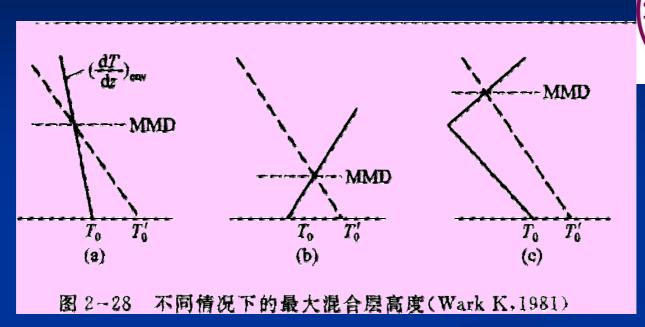
dv/dt=(T'-T)g/T

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。

《影覧记录》 第三章 宏學影覧记录



夜间最大混合层高度较低,夜间逆温较重情况下,最大混合层高度甚至可以达到零;白天则升高,在白天可能达到2000—3000 m。

季节性变化

冬季平均最大混合层高度最小,夏初为最大。

当最大混合层高度小于1500 m时,城市会普遍出现污染现象。



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。不利的天气形势和地形特征结合在一起常常可使某一 地区的污染程度大大加重。例如,由于大气压分布不均,在高压区里存 在着下沉气流,由此使气温绝热上升,于是形成上热下冷的逆温现象。 这种逆温叫做下沉逆温。它可持续时间很长,范围分布很广,厚度也较 厚。这样就会使从污染源排放出来的污染物长时间的积累在逆温层中而 不能扩散。世界上一些较大的污染事件大多在这种天气形势下形成的。 使污染物长时间的积累在逆温层重而不能扩散。

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。

《红色》是一章 公司的是



热气流上

升

海陆风

冷气流下降

獅鳳

陆风



陆 地



表面温度高



表面温度低



WENTER STATES OF THE PARTY OF T



冷气流下降

海风

热气流上升





陆地

表面温度高





《野镇记号》第三章云气的镇记号



热 流

升

陆风

冷 流

降

陆凤

海 洋

陆 地



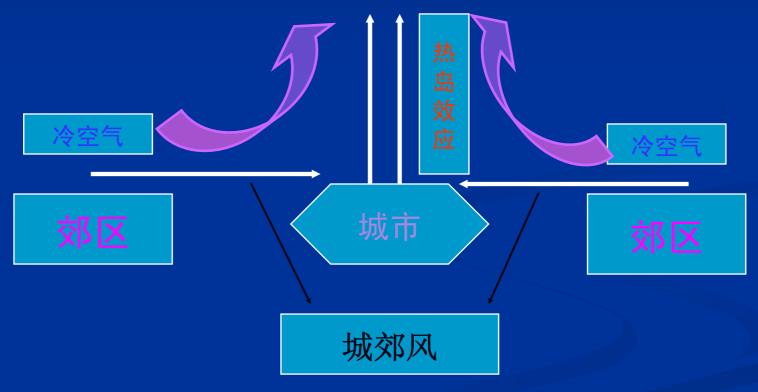
表面温度低

问www.kaoyancas.net 科大科院考

WENTER STATES OF THE PARTY OF T



城郊风



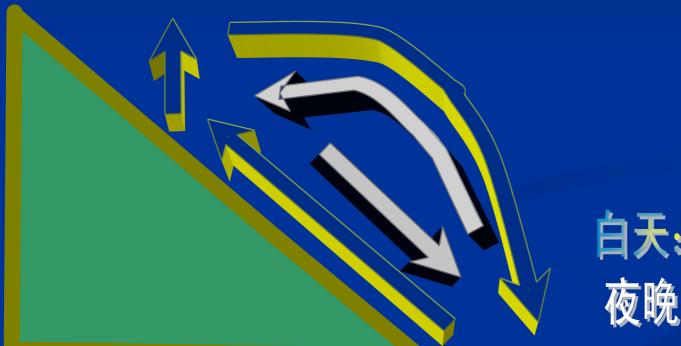
污染物聚集在城市上空



CEVERY ESSE STEELE CONTROL WWW. kaoyancas



山谷风



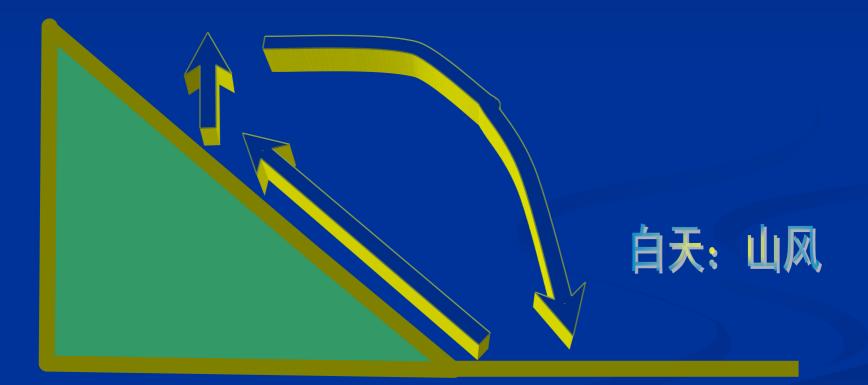
白天: 山风 夜晚: 谷风



《经验记录》是三言《完钞记记号》 www.kaoyancas.



山谷风: 山风



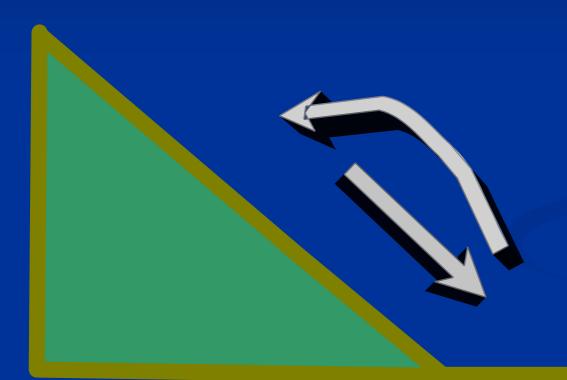
谷风



WINIE CONTROL WWW.kaoyancas



山谷风: 谷风



夜晚: 谷风

CEPTE CONTROL WWW.kaoyancas



第三节 大气中污染物的转化

- 一、自由基化学基础
- 二、光化学反应基础
- 三、大气中重要自由基来源
- 四、氮氧化物的转化
- 五、碳氢化合物的转化
- 六、光化学烟雾
- 七、硫氧化物的转化及硫酸烟雾型污染
- 八、酸性降水
- 九、温室效应

CENTER STATES OF THE PARTY OF T



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。 $NO_2 \xrightarrow{hv} NO + O$

一、自由基化学基础

Chemical foundation for free radicals



自由基也称游离基,是指由于共价键均裂而生成的带有未成对电子的碎片。大气中常见的自由基如 HO^{\bullet} 、 HO_{2}^{\bullet} 、 RO^{\bullet} 、 RO_{2}^{\bullet} 、 $RC(O)O_{2}^{\bullet}$ 等都是非常活泼的,他们的存在时间很短,一般只有几分之一秒。

1自由基的产生方法(途径)

热裂解法、光解法、氧化还原法、电解法和诱导分解法等。

在大气化学中,有机化合物的光解是产生自由基的最重要的方法。许多物质在波长适当的紫外线或可见光的照射下,都可以发生键的均裂,生成自由基,如: HNO_3 $\xrightarrow{h\nu}$ NO^0+HO^0

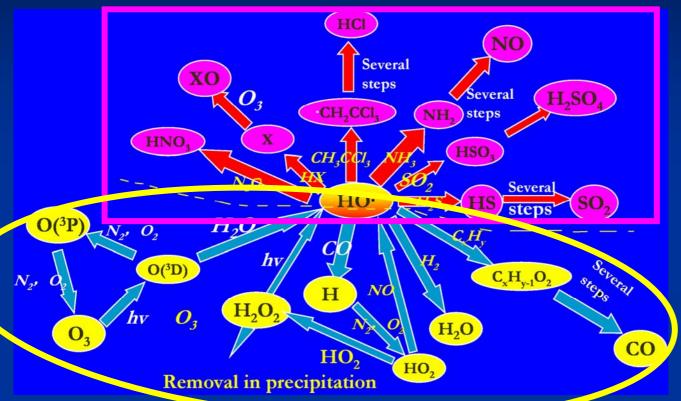
$$RCHO \xrightarrow{h\nu} RCO + H \bullet$$

完整版,请访问www.kaoyancas.net 科大科

 $NO_{3} \xrightarrow{hv} NO_{4}$

《野題》第三章云气的道路等





Control of trace gas concentrations by HO radical in the troposphere.

Processes below the dashed line are those largely involved in controlling the concentrations of HO·in the troposphere; those above the line control the concentrations of the associated reactants and products .Reservoirs of atmospheric species are shown in circles, reactions denoting conversion of one species to another are shown by arrows, and the reactants or photons needed to bring about a particular conversion are shown along the arrows. 完整版,请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网,专注于中科大、中科院考研

CENTER SEED OF STREET SEED OF THE WAY AND A READ OF THE SEED OF THE PARTY OF THE PA



2. 自由基的结构和性质的关系

- 自由基的稳定性:是指自由基或多或少离解成较小 碎片,或通过键断裂进行重排的倾向。
- 自由基的活性:是指一种自由基和其它作用物反应的容易程度。

(ENEE 13 EE EE 23 EENEE 13 EE EE



(1) 自由基的结构和稳定性

- I. R—H键的离解能(D值)越大,R•越不稳定
- II. 碳原子取代烷基越多越稳定
- III. 共轭增加稳定性
- IV. 不饱和碳自由基稳定性小于饱和碳

```
稳定性: C_6H_5CH_2 \bullet > CH_2 = CHCH_2 \bullet > (CH_3) \ _3C \bullet > (CH_3) \ _2CH > \bullet \ CCl_3 > CH_3CH_2CH_2 \bullet > CH_3C
```

稳定性: $C_2H_5 > (CH_3)_3CCH_2 \bullet > CH_2 = CH \bullet > C_6H_2 \rightarrow \Phi \bullet CH_3 > \Phi \bullet CF_3$

D (kJ/mol): 410 415 451 435 435 443

(2) 自由基的结构和活性

- 卤原子夺氢的活性是: F•>Cl•>Br•
- 伯<仲<叔,取代活性增加

■ 共轭增加活性

X·(温度/℃)	$-CH_3$	CH ₂	c	$\frac{D(H-X)}{KJ \bullet mol^{-1}}$
F · (25)	1	1.2	1.4	569
HO · (17.5)	1	4.7	9.8	498
Cl·(25)	1	4.6	8.9	431
MeO · (230)	1	8	27	427
F ₃ C · (182)	1	6	36	435
<i>t</i> -BuO · (40)	1	10	44	434
Ph · (60)	1	9.3	44	469
Me · (182)	1	7	50	435
Cl ₃ C · (190)	1	80	2300	377
B 完整版,请访问	Jwww.kabyancas.	net 科戈科院考研网	对,专注 第 中科大、	中科院考研



CENTER STATES OF THE PARTY OF THE REPORT OF THE PARTY OF

3.自由基反应

et UNIVERSITY VENT OF THE PROPERTY OF THE PROP

(1) 自由基反应的分类

自由基反应、自由基—分子相互作用、自由基—自由基

A. 自由基反应: 自由基不稳定,发生碎裂或重排

$$RC(O)O \longrightarrow R + CO_2$$

B. 自由基—分子相互作用:一是加成反应,一是取代反应。 HO + CH_2 =CH₂ \rightarrow HOCH₂-CH₂•

$$RH + HQ \rightarrow R + H_2O$$

WINIE STATES STATES STATES OF THE WAY AND THE WAY AND



C 自由基—自由基

 $HO \bullet + HO \bullet \longrightarrow H_2O_2$ (两个相同的自由基结合) 2 $HO \bullet + 2HO_2 \longrightarrow 2H_2O_2 + O_2$ (两个不同的自由基结合)

(2) 自由基链反应

引发

$$X_2 \xrightarrow{hv} 2X \bullet$$

增长

$$RH + X \bullet \longrightarrow R \bullet + HX$$

$$R \bullet + X_2 \longrightarrow RX + X \bullet$$

终止

$$R \bullet + R \bullet \longrightarrow R - R$$

$$R \bullet + X \bullet \longrightarrow R - X$$

$$X \bullet + X \bullet \longrightarrow X - X$$

偶联 CH₃CH₂•+•CH₂CH₃→CH₃CH₂-CH₂CH₃ 歧化 CH₃CH₂•+•CH₂CH₃→CH₂=CH₂+CH₃-CH₃

CENTER SET OF THE PARTY OF THE



第三节 大气中污染物的转化

- 一、自由基化学基础
- 二、光化学反应基础
- 三、大气中重要自由基来源
- 四、氮氧化物的转化
- 五、碳氢化合物的转化
- 六、光化学烟雾
- 七、硫氧化物的转化及硫酸烟雾型污染
- 八、酸性降水
- 九、温室效应
- **走。泉氛层. 的形成心与损耗**





1、光化学反应过程

- <mark>分子、原子、自由基或离子</mark>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。



《野塘水学》第三章《安姆斯》



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: $A + hv \rightarrow A^*$

式中: A^* —物种A的激发态; $h \vee$ ——光量子

随后,激发态A*可能发生如下几种反应:

辐射跃迁:激发态物种通过辐射荧光或磷光而失活

● 光物理过程

$$A^* \rightarrow A + h$$

 $A^* + M \rightarrow A + M^*$

● 光化学过程

$$A^* \rightarrow B_1 + B_2 + \dots$$

$$A^* + C \rightarrow D_1 + D_2 + \dots$$

A*与其它分子反应生成新的物种

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。

光离解,即 激发态物种 离解成为两 个或两个以

上新物种。

《野媳儿童》 第二章 云气的道话等



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:

$$HCl + hv \rightarrow H\cdot + Cl\cdot$$
 初级过程 $H\cdot + HCl \rightarrow H_2 + Cl\cdot$ 次级过程 $Cl\cdot + Cl\cdot \rightarrow Cl_2$

这些过程都是热反应。



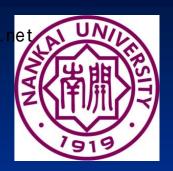
光化学定律

■ 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,≤10⁻⁸秒,在这样短的时间内,辐射强度比较弱的情况下,在吸收第二个光子的几率很小。自然条件下:符合第二定律激光,不符合第二定律



光量子能量和化学键之间的对应关系:

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



式中: E——光量子能量;

h ——普朗克常数, 6.626×10-34 j·s/光量子

c ——光速,2.979×10¹⁰ cm / s

1mol分子吸收的总能量为: $E=N_0 h v$

式中: N_0 — 阿伏加德罗常数, 6.022×10^{23} 。

 $\lambda = 400 \text{ nm}, E = 299.1 \text{ kJ/mol}$

 $\lambda = 700 \text{ nm}, \quad E = 170.9 \text{ kJ/mol}$

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

CEVERY ESTE STEELE CONTROL WWW.kaoya



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(Φ₁)可用下式表示:

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

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。

WEDEFUL ESTE STEELINGS WWW.kaoyancas



总量子产率(又称表观量子产率, Ф)

Example1: $CH_3COCH_3 + hv \rightarrow CO + 2CH_3$

CO 的总量子产率 $\Phi = \phi_{co} = 1$,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。

《野境设学》第三章云气影道设学



example2: NO_2 + hv $\rightarrow NO+O$

$$\Phi_{NO} = \frac{d[NO]/dt}{I_a} = \frac{-d[NO_2]/dt}{I_a}$$

式中: I_a ——单位时间、单位体积 NO_2 吸收光量子数

当有
$$O_2$$
存在时, $O_2 + O$ $\rightarrow O_3$

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$$

可见光解生成的NO还有可能被 O_3 氧化成N O_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 $\Phi < \phi_{NO}$,

若体系中是纯NO₂,则 $O+NO_2 \rightarrow NO+O_2$, 此时 $\Phi=2$ ϕ_{NO} 。

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10⁶(存在于一种链反应机理)。

完整版,请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网,专注于中科大、中科院考研



3、大气中重要吸光物质的光离解

- (1) 氧分子和氮分子
- (2) O_3
- (3) NO₂
- (4) HNO₂和 HNO₃
- (5) SO₂
- (6) 醛类
- (7) 卤代烃

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



(1) 氧分子和氮分子的光离解

 $\frac{240_{nm}}{O_2}$ 以下的紫外光可引起 $\frac{O_2}{O_2}$ 的光解,

$$O_2$$
 + hv \rightarrow O_2 + O_2 + O_2 E=493.8 kJ/mol

■ 120nm 以下的紫外光在上层大 气中被 N_2 吸收,

 $N_2 + hv \rightarrow N_2 + N_2 \rightarrow E=939.4 \text{ kJ/mol}$

《野塘水学》第三章《安姆斯公学



(2) 0,的光离解

O2光解产生的O•可与O2反应:

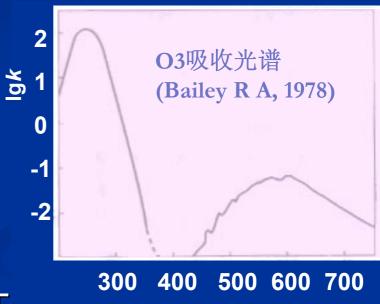
$$O \cdot + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$$

该反应是平流层中O。主要来源, 也是O消除的主要过程。

$$O_3 + hv \rightarrow O \cdot + O_2$$

解离能很低, O, 主要吸收波长小于

300-360 nm 的紫外光, 最强吸收在254nm



λ/nm



(3) NO₂ 的光离解 290-410 nm

NO₂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。



《野境》是一章 次号的语言。www.kaoyancas.i

- (4) HNO₂ 和 HNO₃
- OHNO₂



@ 初级过程

$$HNO_2 + hv \rightarrow HO \bullet + NO$$
 E=201.1 kJ/mol
 $HNO_2 + hv \rightarrow H \bullet + NO_2$ E=324.0 kJ/mol



■ 次级过程

$$HO \cdot + NO \rightarrow HNO_2$$
 $HO \cdot + HNO_2 \rightarrow H_2O + NO_2$
 $HO \cdot + NO_2 \rightarrow HNO_3$

HNO₂的光解可能 是大气中HO 的重 要来源之一。

(ENEE 13 EE EE 23 EENEE 13 EE EE



O HNO₃

$$HNO_3 + hv \rightarrow HO \cdot + NO_2$$
 E= 199.4 kJ/mol

若有CO

$$HO \bullet + CO \rightarrow CO_2 + H \bullet$$

 $H \bullet + O_2 + M \rightarrow HO_2 \bullet + M$
 $2HO_2 \bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$

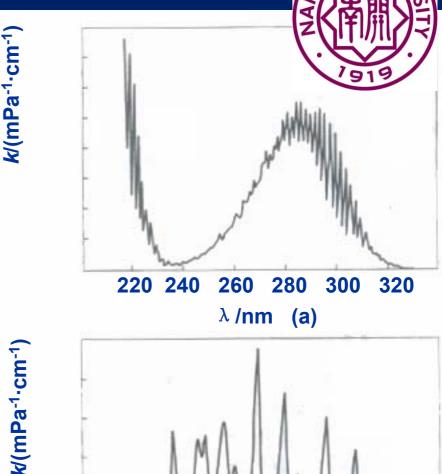
过氧羟基

CENTER OF THE PROPERTY OF THE READY

(5) SO₂光解

240-400 nm的光不能解离, 在大气中只生成激发态。

 SO_2 + hv \rightarrow SO_2 * E=545.1kJ/mol



360

380

340

400

完整版,请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网,专注于中科大、中科院考研 SO₂ 收收光谱(Heichlen J, 1976)

WEDGE CONTROL WWW.kaoyancas.



(6) 甲醛

240-360 nm

■ 初级过程

$$H_2CO + hv \rightarrow H^{\bullet} + HCO^{\bullet}$$

 $H_2CO + hv \rightarrow H_2 + CO$

E=356.5 kJ/mol

醛类光解是大气中HO₂•的重要来源之一。



$$H^{\bullet} + HCO^{\bullet} \rightarrow H_{2} + CO$$
 $2H^{\bullet} + M \rightarrow H_{2} + M$
 $2HCO^{\bullet} \rightarrow 2CO + H_{2}$
在对流层中,由于 O_{2} 的存在,可发生以下反应:

 $\overline{\text{CH}_3\text{CHO} + \text{hv} \rightarrow \text{H} \cdot + \text{CH}_3\text{CO} \cdot}$

$$H^{\bullet} + O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet}$$

$$H \cdot + O_2 \rightarrow HO_2 \cdot$$

 $HCO \cdot + O_2 \rightarrow HO_2 \cdot + CO$

CEVERY ESES ESERVICIONES

(7) 卤代烃



- ①以卤代甲烷为例,初级反应如下:
 - $CH_3X + h\nu \rightarrow CH_3 \cdot + X \cdot$

 $CF_2Cl_2 + hv \rightarrow CF_2 + 2Cl$

②若卤代甲烷中含有一种以上的卤素,则断裂最弱键。

$$CH_3 - F > CH_3 - H > CH_3 - CI > CH_3 - Br > CH_3 - I$$

- 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。 $CF_2Cl_2 \bullet : CF_2 \quad 2 \bullet Cl$
- ④即使最短波长的光,如147nm,三键断裂也不常见。

CENTRAL ENGINEERS STATES OF THE STATES OF TH



第三节 大气中污染物的转化

- 一、自由基化学基础
- 二、光化学反应基础
- 三、大气中重要自由基来源
- 四、氮氧化物的转化
- 五、碳氢化合物的转化
- 六、光化学烟雾
- 七、硫氧化物的转化及硫酸烟雾型污染
- 八、酸性降水
- 九、温室效应

《影镜记号》 第二章 SS电影记录

三、大气中重要自由基来源 Source for important free radicals in atmosphere

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HO•、HO₂•、R•(烷基)、RO•(烷氧基)和RO₂•(过氧烷基)等。其中以 HO•和 HO₂•更为重要。

- 1、HO•和HO₂•浓度分布
- 2、HO•和HO₂•来源
- 3、R·、RO·、RO₂·来源

CENTER STATES OF THE STATES OF

1、HO 和HO2 浓度分布(自学)

- 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



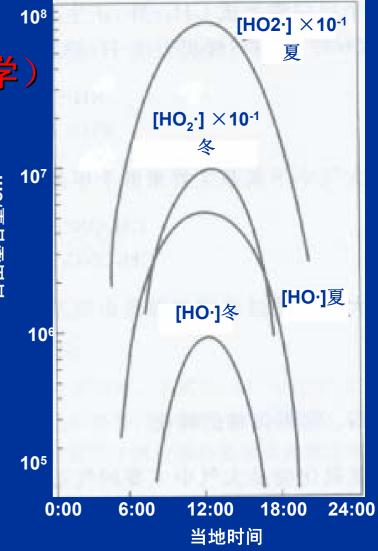


图 HO·和HO₂·自由基的日变化曲线

kaoyancas.net 科大科院考研网,专注于中科(Seinfrap院場研986)

WEDGE CONTROL WWW.kaoyancas.



2、HO ●和HO₂ ●来源

A、HO •来源

■清洁大气: O₃ 的光解是清洁大气中HO •的重要来源

$$O_3 + hv \rightarrow O \cdot + O_2$$

$$O \cdot + H_2O \rightarrow 2HO \cdot$$



■污染大气,如存在HNO₂,H₂O₂

$$HNO_2 + hv \rightarrow HO \cdot + NO$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2HO \bullet$$

HNO₂ 的光离解是大气中HO • 的重要来源

《野境设等》第二章 宏气的意识等

B、HO₂◆来源



+主要来自醛类的光解,尤其是甲醛的光解

$$H_2CO + hv \rightarrow H \cdot + HCO \cdot$$

$$\mathbf{H} \bullet + \mathbf{O}_2 + \mathbf{M} \rightarrow \mathbf{HO}_2 \bullet + \mathbf{M}$$

$$HCO \cdot + O_2 \rightarrow HO_2 \cdot + CO$$



- + 只要有 $H \cdot 和 HCO \cdot$ 存在,均可与 O_2 反应生成 $HO_2 \cdot$
- 亚硝酸酯和 H₂O₂光解

$$CH_3ONO + hv \rightarrow CH_3O \cdot + NO$$

$$CH_3O \cdot +O_2 \rightarrow HO_2 \cdot + H_2CO$$

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2HO \bullet$$

$$HO \cdot + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2 \cdot$$

■ 若有CO存在,则:

$$HO \bullet + CO \rightarrow CO_2 + H \bullet$$

$$\mathbf{H} \bullet + \mathbf{O}_2 \to \mathbf{HO}_2 \bullet$$

完整版,请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网,专注于中科大、中科院考研

CENTER CONTROL WWW.kaoyancas



3、R 、RO 、RO₂。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 乙醛和丙酮的光解。

 $CH_3CHO + hv \rightarrow CH_3 \cdot + HCO \cdot$ $CH_3COCH_3 + hv \rightarrow CH_3 \cdot + CH_3CO \cdot$

○ 和 HO • 与烃类发生 H 摘除反应,也可生成烷基自由基。

 $RH + O \bullet \rightarrow R \bullet + HO \bullet$ $RH + \bullet OH \rightarrow R \bullet + H_2O \bullet$

B、RO·来源:甲基亚硝酸酯和甲基硝酸酯光解。

 $CH_3ONO + hv \rightarrow CH_3O \cdot + NO$ $CH_3ONO_2 + hv \rightarrow CH_3O \cdot + NO_2$

C、RO₂•来源: 烷基与 O₂ 结合。 R•+O₂→ RO₂•

完整版,请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网,专注于中科大、中科院考研

WEDEELE STEELE STEELE WWW.kaoyancas



第三节 大气中污染物的转化

- 一、自由基化学基础
- 二、光化学反应基础
- 三、大气中重要自由基来源
- 四、氮氧化物的转化
- 五、碳氢化合物的转化
- 六、光化学烟雾
- 七、硫氧化物的转化及硫酸烟雾型污染
- 八、酸性降水
- 九、温室效应

CENTER OF THE PARTY OF THE PART



四、氮氧化物的转化 Transformation of NOx

- ☀ 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、NOx 和空气混合体系中的光化学反应

$$NO_2 + hv \xrightarrow{k_1} NO + O \bullet$$
 $O \bullet + O_2 + M \xrightarrow{k_2} O_3 + M$
 $O_3 + NO \xrightarrow{k_3} NO_2 + O_2$

完整版,请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网,专注于中科大、中科院考研

CENTER SET ESTE STEET STEET OF THE WAR KNOWN HOUSE

et WWW.SITY

2、氮氧化物的气相转化

(1) NO 的氧化

■ 与 O_3 反应: $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$

与 $RO_2 \bullet$ 反应: $RH + HO \bullet \rightarrow R \bullet + H_2O$

 $R \bullet + O_2 \rightarrow RO_2 \bullet$

 $NO + RO_2 \cdot \rightarrow RO \cdot + NO_2$

其中: $RO \cdot + O_2 \rightarrow R'CHO + HO_2 \cdot$

 $HO_2 \cdot + NO \rightarrow NO_2 + HO \cdot$

反应很快,对**O₃** 瓦化产生竞争, 告成**O**。积累

复原

HO •和 RO • 与 NO 生成亚硝酸或亚硝酸酯:

 $HO \cdot + NO \rightarrow HNO_2$

 $RO \cdot + NO \rightarrow RONO$

易发生光解

CEPTED TO ESTED STATES TO SERVICE WWW.kaoyancas



(2)、NO₂的转化

■ NO₂与 HO • 反应:

产物不易光解,沉降是主要过程

 $NO_2 + HO \cdot \rightarrow HNO_3$

酸零和酸雨形成起重要作用

该反应是大气中气态 HNO3 主要来源。

■ NO₂与 O₃反应:

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$$

这是大气中 NO₃ 的主要来源

进一步反应是

$$NO_2 + NO_3^M \quad N_2O_5$$





(3) 过氧乙酰硝酸酯 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NO₂ 化合生成化合物。

$$CH_3CO \cdot + O_2 \rightarrow CH_3COO \cdot$$

$$O \qquad O$$

$$CH_3COO \cdot + NO_2 \rightarrow CH_3COONO_2$$

CENTER SET OF STREET OF WWW.kaoyancas



乙酰基来源:

 $CH_3CHO + hv \rightarrow CH_3CO \cdot + H \cdot (Z醛光解)$

大气中乙醛来源: 乙烷的氧化

WESTER LES STATES STATES OF THE WAY AND A STATES OF THE PARTY OF THE WAY AND A STATES OF THE PARTY OF THE PAR



第三节 大气中污染物的转化

- 一、自由基化学基础
- 二、光化学反应基础
- 三、大气中重要自由基来源
- 四、氮氧化物的转化
- 五、碳氢化合物的转化
- 六、光化学烟雾
- 七、硫氧化物的转化及硫酸烟雾型污染
- 八、酸性降水
- 九、温室效应

WENTER STATES OF THE PARTY OF T

五、碳氢化合物的转化 Transformation of hydrocarbons



1、烷烃的反应

*与 HO•、O• 发生 H 摘除反应

 $RH + \bullet OH \rightarrow R \bullet + H_2O$

RH + O •→ R• + HO• 消耗臭氧

 $R \bullet + O_2 \rightarrow RO_2 \bullet$ 强自由基

 $RO_2 \cdot + NO \rightarrow RO \cdot + NO_2$

NO浓度较低时,自由基之间发生反应:

 $RO_2 \bullet + HO_2 \bullet \longrightarrow ROOH + O_2$; ROOH +hv $\longrightarrow RO \bullet + HO \bullet$

*O3一般不与烷烃发生反应

与NO₃的反应

RH+NO₃ → R•+HNO₃ 城市HNO₃的主要来源

完整版,请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网,专注于中科大、中科院考研

CENTER CONTROL WWW.kaoyancas



2、烯烃的反应

与•OH主要发生加成、脱氢或形成二元自由基。

■加成:

 $RCH=CH_2+ \bullet OH \rightarrow RCHCH_2OH$ $RCH=CH_2+ \bullet OH \rightarrow RCH (OH) CH_2$

 $\begin{aligned} & \text{RCH}(\text{OH})\text{CH}_2 \bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{RCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2 \bullet \\ & \text{RCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{\textbf{BCH}}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O} \bullet + \text{NO}_2 \end{aligned}$

.

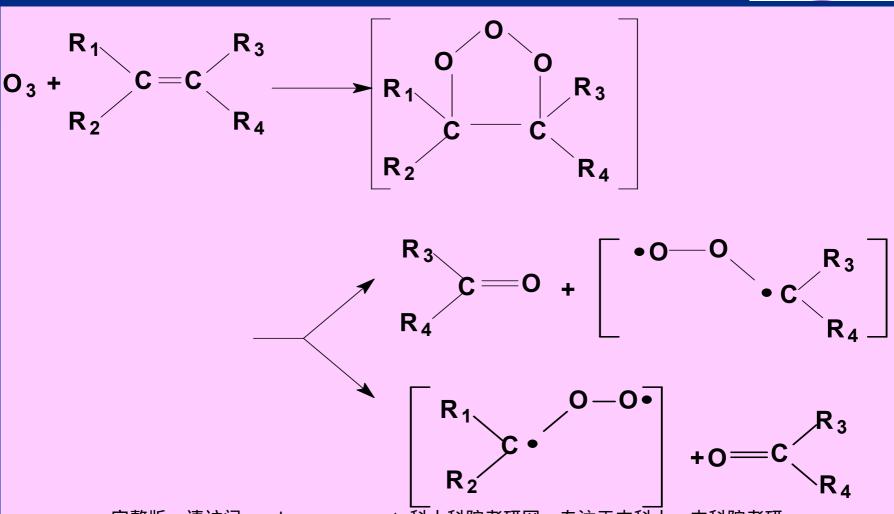
■脱氢

RCH₂ CH=CH₂+ HO • → RCHCH=CH₂+ H₂O (重复以上的反应)

WEDE CONTROL WWW.kaoyanc



■ 与O₃的反应

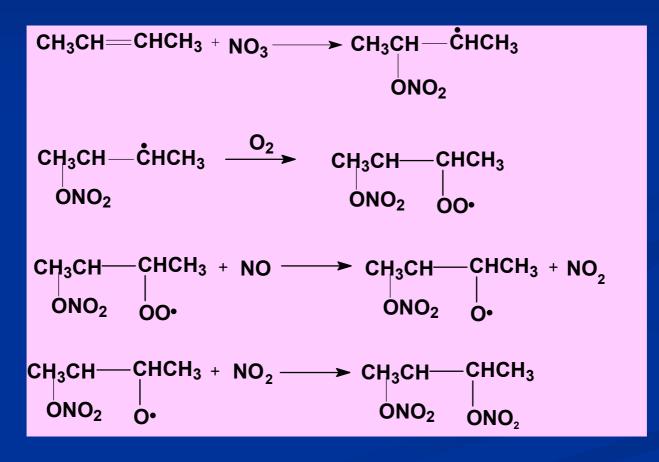


完整版,请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网,专注于中科大、中科院考研

CEPTE CONTROL WWW. kaoyan



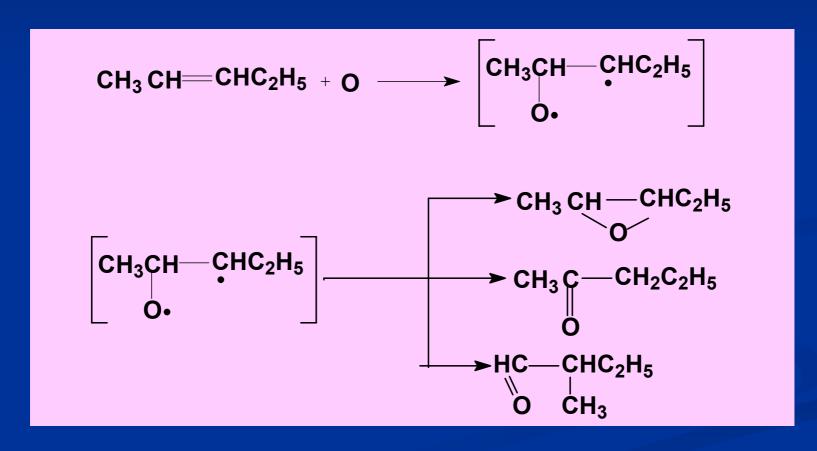
烯烃与NO₃的反应



CEVER CONTROL OF THE PROPERTY OF THE PROPERTY



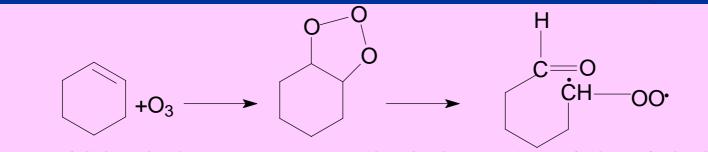
烯烃与O的反应





3 环烃的氧化

与O₃的反应



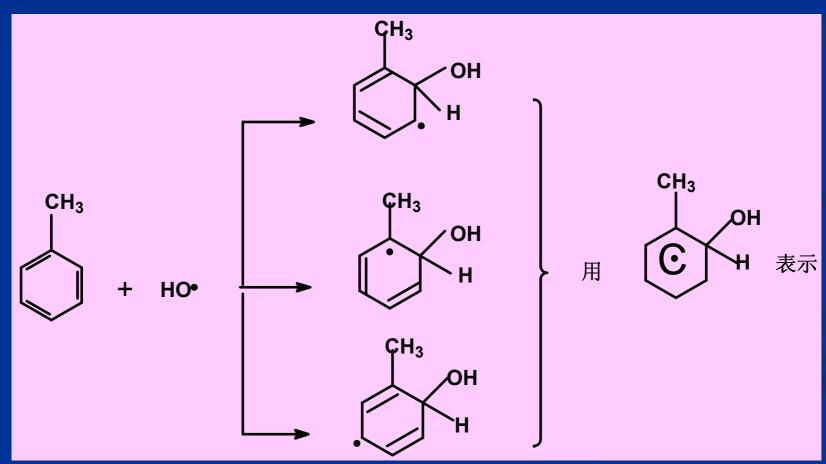
完整版,请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网,专注于中科大、中科院考研

《野塘份等》》第二章《宝野塘份等》

et NV/VE SITY 1919

4单环芳香烃的反应

主要是与 HO 发生加成反应和氢原子摘除反应







生成的自由基可与 NO。反应,生成硝基甲苯

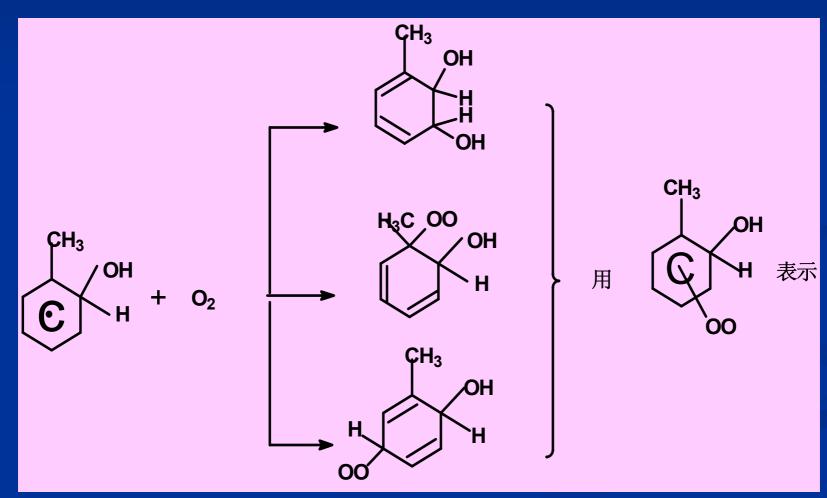
$$CH_3$$
 OH
 $+$
 NO_2
 $+$
 H_2O

加成反应生成的自由基也可与 O₂作用,经氢原子摘除反应 生成 HO₂和甲酚

《野題沿等》》第三章云气的语识学

PUNITE SITY

生成过氧自由基





将 NO 氧化成 NO₂

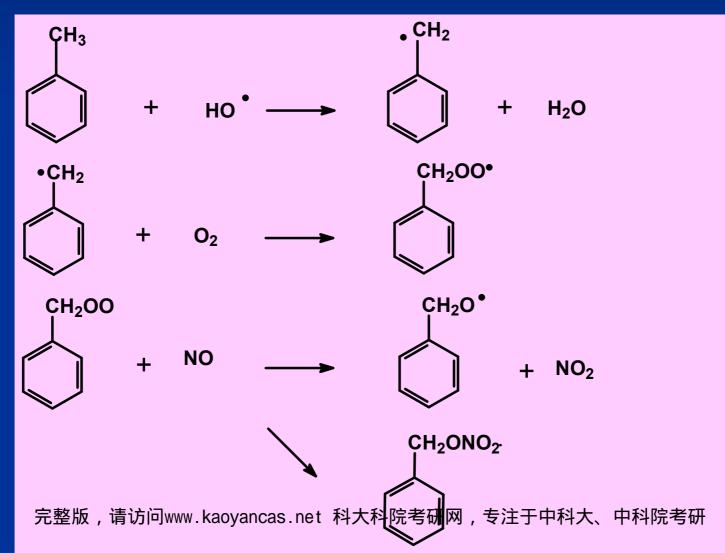
$$CH_3$$
 OH CH_3 OH CH_3 OH CH_4 CH_5 CH_3 OH CH_5 CH

生成的自由基与 O₂ 反应而开环

:www.kaoyancas.n

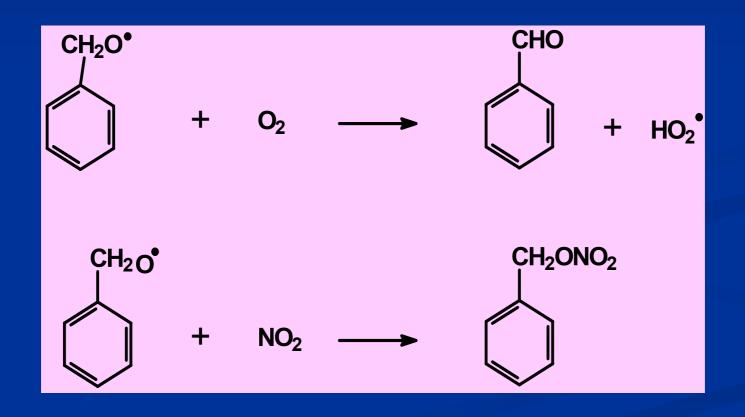


90%的反应是加成反应, 10%为H摘除反应



WENTER STATES OF THE PARTY OF T



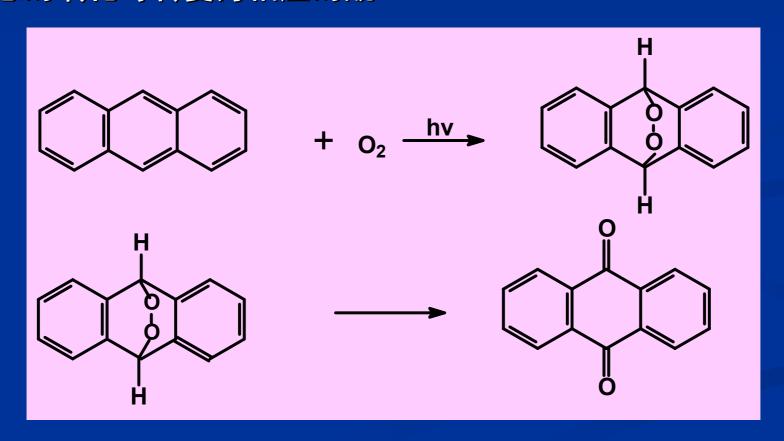


CEVER CONTROL OF THE STATE OF THE PARTY OF T



5多环芳烃

蒽的氧化可转变为相应的醌





6、醇、醚、酮、醛的反应

主要发生氢摘除反应:

$$RH + HO \rightarrow R + H_2O$$

生成的自由基在有 O_2 存在下生成过氧自由基:

$$\mathbf{R} \cdot + \mathbf{O}_2 \rightarrow \mathbf{RO}_2 \cdot$$

$$RO_2 \cdot + NO \rightarrow NO_2 + RO \cdot$$

CENTER STATES OF THE STATES OF

- et Williams
- 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
 - $H_2CO + HO \rightarrow HCO \rightarrow H_2O$
 - $HCO \cdot + O_2 \rightarrow CO + HO_2 \cdot$
- 甲醛能与HO₂·迅速反应
 - $H_2CO + HO_2 \rightarrow (HO)H_2COO \rightarrow$
- 所生成的(HO) H_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。
 - (HO) $H_2COO \cdot + NO \rightarrow (HO) H_2CO \cdot + NO_2$
 - (HO) $H_2CO \cdot + O_2 \rightarrow HCOOH + HO_2 \cdot$

CENTRAL ENERGY CONTROL WWW.kaoyanca



第三节 大气中污染物的转化

- 一、自由基化学基础
- 二、光化学反应基础
- 三、大气中重要自由基来源
- 四、氮氧化物的转化
- 五、碳氢化合物的转化
- 六、光化学烟雾
- 七、硫氧化物的转化及硫酸烟雾型污染
- 八、酸性降水
- 九、温室效应

CENTER OF THE PARTY OF THE PART



六、光化学烟雾 Photochemical 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。

1943年首次出现在美国洛杉矶,蓝色烟雾,氧 化性强、能使橡胶开裂,

刺激人的眼睛,伤害植物的叶子,并使大气能见度降低。



CENTER OF ESTATE OF THE PARTY O



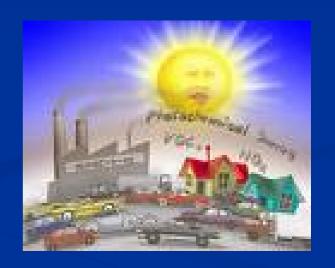
A、形成条件

- (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





- ②PAN(过氧乙酰脂)
- ③高活性自由基(HO₂、RO₂、RCO)
- ④醛、酮、有机酸

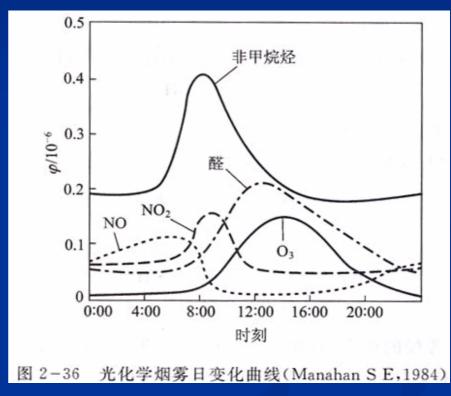


(SEPERIS) ERES SERVICES (SEPERIS) WWW.kaoyancas



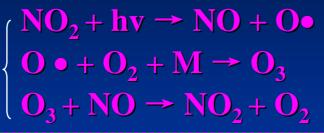
B、日变化曲线

- (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, NO2 浓度很低
- (3) 随太阳辐射增强, NO2、O3 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。



2、光化学烟雾的形成机理

引发反应





自由基 传递反应 生成活 性基团

氧化NO → NO2 $RH + O \bullet \rightarrow R \bullet + HO \bullet$

 $RH + HO \xrightarrow{Q_2} RO_2 \bullet + H_2O$

 $RCHO + HO \stackrel{O_2}{\longrightarrow} RC(O)O_2 - +H_2O$

 $RCHO + hv^{2O_2}RO_2 \bullet + HO_2 \bullet + CO$

 $HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + HO \bullet$

 $RO_2 + NO \stackrel{O_2}{\rightarrow} NO_2 + R'CHO + HO_2 \bullet$

 $RC(O)O_2 + NO \stackrel{2}{\longrightarrow} NO_2 + RO_2 \bullet + CO_2$

 $HO \bullet + NO_2 \rightarrow HNO_3$

 $RC(O)O_2 \bullet + NO_2 \rightarrow RC(O)O_2 NO_2$

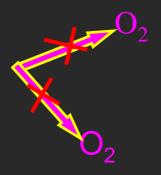
 $RC(O)O_2NO_2 \rightarrow RC(O)O_2 \bullet + \overline{NO_2}$

终止反应

《野媳儿童》 第二章 乙氧酚遗记等



NO₂







$$NO_2 + hv \rightarrow NO + O$$

 $O + O_2 + M \rightarrow O_3$

 $O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$ 完整版 , 请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网 , 专注于中科大、中科

《红镜传学》第三章宏镜的错误等

 $RO_2 + H_2O$

RCHO

TCHO

HO

HO

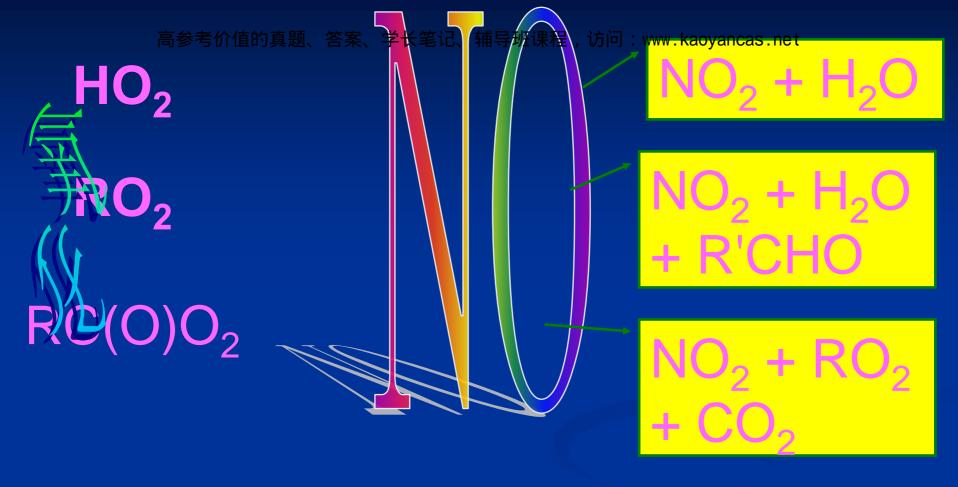
 RO_2 +

 $HO_2 + CO$

 $RC(0)O_2 + H_2O$



,请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网,专注于中科大、



$$HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + HO$$
 $RO_2 + NO \rightarrow NO_2 + R'CHO + HO_2$
 $RC(O)O_2 + NO \rightarrow NO_2 + RO_2 + CO_2$

完整版,请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网,专注于中科大、中科院考研

WINIE CONTROL OF THE STATE OF THE PARTY OF T



 $\overline{HO} + \overline{NO}_2 \rightarrow \overline{HNO}_3$ $RC(O)O_2 + \overline{NO}_2 \rightarrow RC(O)O_2 \overline{NO}_2$ $RC(O)O_2 \overline{NO}_2 \rightarrow RC(O)O_2 + \overline{NO}_2$ $RC(O)O_2 \overline{NO}_2 \rightarrow RC(O)O_2 + \overline{NO}_2$



《野鹭设学》第二章 宏气的道话学

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NO₂光解生成原子氧作为主要的链引发反应。

由于碳氢化合物的 参与,导致 NO \rightarrow NO₂,其中 R 和 RO₂起主要作用

NO → NO₂ 不需 要 O₃ 参与也能 发生,导致 O₃ 积累

4

O₃积累过程导致 许多羟基自由基 的产生

5

NO 和烃类化合物 耗尽

6

《野塘设等》》第二章 宏气的语记等

et VVVVSSITY

3、光化学烟雾的控制对策

A、RH 的控制

 $B \cup O_3$ 的控制

氮氧化物和碳氢化物初始浓度的大小会影响O3的生成量和生成速度。

- ■将图中各等浓度线的转折点连结成一线,即[RH]₀/[NOx]₀=8/1,称为脊线, 脊线上各点有同一[RH]₀/[NOx]₀值。
- ■当8/1<[RH]₀/[NOx]₀<15/1时,固定 [NOx]₀,O₃随[RH]₀增大而增大。
- ■当[RH]₀/[NOx]₀>15/1时,固定[NOx]₀, RH浓度改变对O₃影响不大;
- ■当[RH]₀/[NOx]₀ < 4/1时,[NOx]₀维持不变,降低[RH]₀,O₃会明显降低。
- ■当固定[RH]₀时,[NOx]₀的减少会导致 O₃的减少。
- ■此外/若二者同时减少,则O₃也会减少。

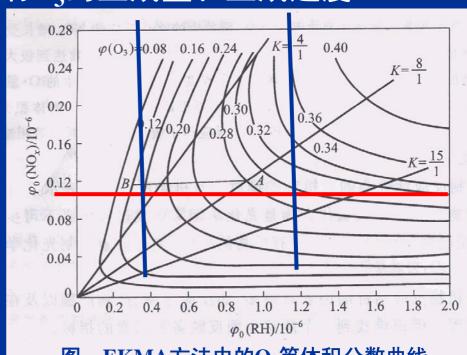


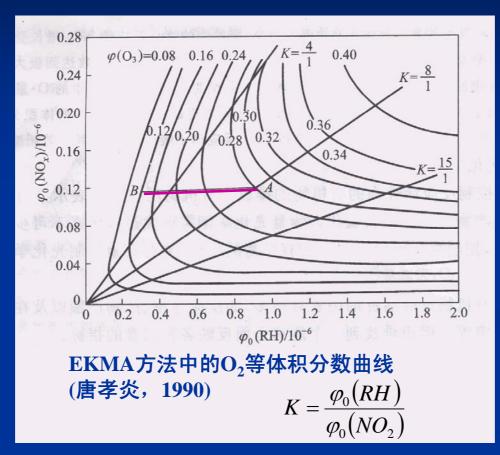
图 EKMA方法中的 O_2 等体积分数曲线 (唐孝炎,1990) O_2 (RH)

 $K = \frac{\varphi_0(RH)}{\varphi_0(NO_2)}$

完整版,请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网,专注于中科大、中科院考研

CENTER STATES OF THE PARTY OF THE REPORT OF THE PARTY OF





上图也可以用来预测如何改变RH和NOx的浓度达到控制 O_3 浓度的目的。例如,假设某城市[RH] $_0$ /[NOx] $_0$ =8/1, O_3 的设计值为0.28ml/m 3 ,即图中的A点。要想将 O_3 值达到国家标准0.12ml/m 3 ,即B点,如NO $_x$ 不改变,那么,由图查得通过减少67%RH就可达到目的。

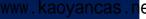
CENTER OF ENERGY STATES OF THE PROPERTY OF THE



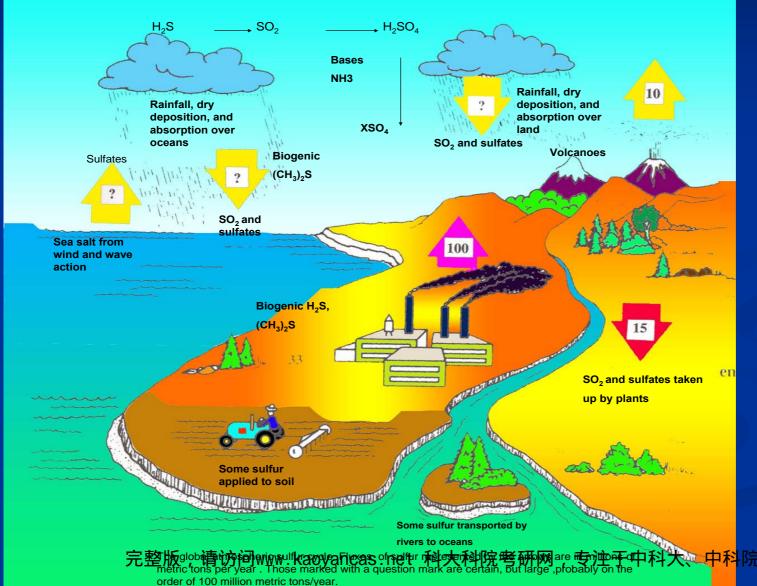
第三节 大气中污染物的转化

- 一、自由基化学基础
- 二、光化学反应基础
- 三、大气中重要自由基来源
- 四、氮氧化物的转化
- 五、碳氢化合物的转化
- 六、光化学烟雾
- <u>七、硫氧化物的转化及硫酸烟雾型污染</u>
- 八、酸性降水
- 九、温室效应
- **走。泉氛层. 的形成。与损耗**

(B) EEEE SELVER WWW.kaoyancas.







《野塘沿等》的第三章云气的语识等

E THE STAN OF THE PARTY OF THE

七、硫氧化物的转化及硫酸烟雾型污染

1、SO₂的转化

A、SO₂的光化学氧化:直接光解

$$SO_2 + hv \rightarrow {}^1SO_2$$
 (单重态) $\lambda = 290 \sim 340 nm$ $SO_2 + hv \rightarrow {}^3SO_2$ (三重态) $\lambda = 340 \sim 400 nm$

能量较高的单重态可以跃迁到三重态或基态:

$${}^{1}SO_{2} + M \rightarrow {}^{3}SO_{2} + M$$
 ${}^{1}SO_{2} + M \rightarrow SO_{2} + M$

在大气中激发态的SO2以三重态的形式存在。

大气中:
$${}^{3}SO_{2} + O_{2} \rightarrow SO_{4} \rightarrow SO_{3} + O_{9}$$

或: $SO_{4} + SO_{2} \rightarrow 2SO_{3} \rightarrow 2H_{2}SO_{4}$



B、SO₂的光化学氧化:与自由基反应

■ SO_2 与 HO• 反应:是 SO_2 在大气中转化的重要反应

$$HO \circ + SO_2 \stackrel{M}{\rightarrow} HOSO_2 \circ ($$
 决定反应)
 $HOSO_2 \circ + O_2 \stackrel{}{\rightarrow} HO_2 \circ + SO_3$
 $SO_3 + H_2O \stackrel{}{\rightarrow} H_2SO_4$
 $HO_2 \circ + NO \stackrel{}{\rightarrow} HO \circ + NO_2$ (OH的再生)

■ SO_2 与其他自由基的反应: SO_2 与二元自由基反应, 都生成 SO_3

$$CH_{3}CHOO \circ + SO_{2} \rightarrow CH_{3}CHO + SO_{3}$$

$$HO_{2} \circ + SO_{2} \rightarrow HO \circ + SO_{3}$$

$$RO_{2} \circ + SO_{2} \rightarrow RO \circ + SO_{3}$$

$$CH_{3}C(O)O_{2} \circ + SO_{2} \rightarrow CH_{3}C(O)O \circ + SO_{3}$$

完整版,请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网,专注于中科大、中科院考研



C、SO。的液相转化

- \rightarrow 在微水滴内的溶解性: $SO_2 \cdot H_2O \longrightarrow HSO_3^2 \longrightarrow SO_3^2$
- □ 在高 pH 范围,以 SO,2- 为主;
- □ 中间 pH 范围以 HSO₃ 为主;
- 低 pH 时以 SO, ·H,O 为主。
- ▶ O,对 SO,的氧化:

$$SO_2 \cdot H_2O + O_3 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-} + O_2$$
 $HSO_3^- + O_3 \rightarrow HSO_4^ SO_3^{2-} + O_3 \rightarrow SO_4^{2-} + O_2$

■ 当[O₃]>0.05ml/m³,pH<5.5时, O₃对SO₂的氧化作用大于O₂ 133

WESTER LES STATES STATES OF THE STATES OF TH



 \rightarrow H_2O_2 对 SO_2 的氧化

$$H_2O_2 + SO_2 \rightarrow SO_2OOH^- + H_2O$$

 $SO_2OOH^- + H^+ \rightarrow H_2SO_4$

> 金属离子(催化氧化)

$$Mn^{2+} +SO_2 \rightarrow MnSO_2^{2+}$$

 $2MnSO_2^{2+} + O_2 \rightarrow 2MnSO_3^{2+}$
 $MnSO_3^{2+} + H_2O \rightarrow 2Mn^{2+} + H_2SO_4$

CEPTE (25) EBEE SSETTING WWW.kaoyancas



2、硫酸烟雾形污染

硫酸烟雾也称为伦敦烟雾,主要是由于燃煤而排放的SO₂、颗粒物及由SO₂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。

WESTER LES STATES STATES OF THE WAY AND A STATES OF TH



伦敦型烟雾和洛杉矶烟雾的比较

项目	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 ₂ 、硫酸雾等	碳氢化合物、NO _x 、O3、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	自天
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

CENTER OF WWW.kaoyancas



第三节 大气中污染物的转化

- 一、自由基化学基础
- 二、光化学反应基础
- 三、大气中重要自由基来源
- 四、氮氧化物的转化
- 五、碳氢化合物的转化
- 六、光化学烟雾
- 七、硫氧化物的转化及硫酸烟雾型污染
- <u>八、酸性降水</u>
- 九、温室效应
- 走。身為层的水水。与损耗_{等研网,专注于中科大、中科院考研}

CENTER OF THE STATE OF THE STAT



八、酸性降水 Acid precipitation

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<mark>温沉降</mark>。

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

由于世界各地区自然条件不同,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。

et WWINSTY VE THE TOTAL PROPERTY OF THE PROPER

3、降水的pH

如果把 CO_2 作为影响天然降水 pH 的因素,根据 CO_2 的全球大气浓度 330ml/m³ 与纯水的平衡:

$$\begin{array}{ccc}
CO_2 & (g) + H_2O & \longrightarrow & CO_2 \cdot H_2O \\
CO_2 \cdot H_2O & \longrightarrow & H^+ + HCO_3 \cdot \\
HCO_3 & \longrightarrow & H^+ + CO_3^{2-}
\end{array}$$

根据电中性原理: $[H^+]=[OH^-]+[HCO_3^-]+2[CO_3^2-]$,将用 K_{H^-} 、 K_1 、 K_2 、 $[H^+]$ 表达的式子代入,得:

$$[H^{+}]^{3} - (K_{w} + K_{H}K_{1}pco_{2}) [H^{+}] - 2K_{H}K_{1}K_{2}pco_{2} = 0$$

在一定温度下, K_w 、 K_H 、 K_1 、 K_2 、pco₂都有固定值,将这些已知数值带入上式,计算结果是



pH=5.6

CHECEN ESSENTEDE

4、降水的化学组成





有机酸、醛类、烷 烃、烯烃和芳烃

土壤衍生矿物离子 Al³+、Ca²+、Mg²+、Fe³+、Mn²+和硅酸盐等;海洋盐类离子 Na+、Cl⁻、Br⁻、SO₄²-、HCO₃⁻及少量 K⁺、Mg²+、Ca²+、I-和PO₄³-;气体转化产物SO₄²-、NO₃⁻、NH₄+、Cl⁻和 H⁺;人为排放源 As、Cd、Cr、Co、Cu、Pb、Mn、Mo、Ni、V、Zn、Ag、Sn、Hg。

O₃、PAN等



来自于土壤粒 子和燃料燃烧 排放尘粒 不溶物

完整版,请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网,专注于中科大、中科院考研

《野鹭份等》第三章式气野鹭份等



5、酸雨的化学组成

$A \times SO_2$ 和 NO_X 是形成酸雨的主要起始物,其形成过程为:

$$SO_2 + [O] \rightarrow SO_3$$

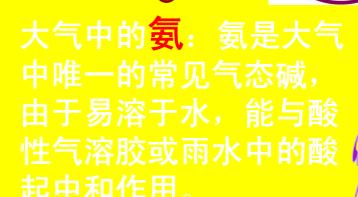
 $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$
 $SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$
 $H_2SO_3 + [O] \rightarrow H_2SO_4$
 $NO + [O] \rightarrow NO_2$
 $2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$

Mn、V、Cu 等是酸性气体氧化的催化剂; 大气光化学产物 O₃、HO₂是使 SO₂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 SO_2 排放



颗粒物

酸度及其缓冲能力:一方面,颗粒物所含金属可催化SO₂氧化成 H₂SO₄;另一方面,对酸起中和作用

天气形势

的影响:利于污染物扩 散的气象条件下不易形 成酸雨。



《经验》(如此) · www.kaoyancas.



6. 酸雨的形成机制

核心物质: $SO_2 \setminus NO_x$

排入大气中的 SO₂、 NO_x被氧化后,在云 层内与雨滴作用而形 成酸雨

直接吸收形成酸雨

过程:成雨和冲刷

WESTER LES STATES OF THE WAY AND A STATES OF THE STATES OF THE WAY AND A STATES OF THE STATES OF THE

颗粒物、H₂SO₄、 水蒸气 硫酸盐、铵盐、 氯化物、金属氧化物 成核 凝结 成雨 SO₂ NO_x HCl HNO₃, NH₃, HCHO等气态物质 成长 吸收

酸雨形成机制图

完整版,请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网,专注于中科大、中科院考研

CENTED STATES OF THE WAY AND THE WAY AND AND T



第三节 大气中污染物的转化

- 一、自由基化学基础
- 二、光化学反应基础
- 三、大气中重要自由基来源
- 四、氮氧化物的转化
- 五、碳氢化合物的转化
- 六、光化学烟雾
- 七、硫氧化物的转化及硫酸烟雾型污染
- 八、酸性降水
- 九、温室效应
- **走。身為层的水水。与损耗**

(SEPERIS) ERES SERVICION NO MARIO MA

九、温室气体和温室效应 Green house gases and green house effect



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CO₂、CH₄、O₃、CO、CH₃CHCl₂。

CENTED STATES OF THE WAY AND THE WAY AND AND T



第三节 大气中污染物的转化

- 一、自由基化学基础
- 二、光化学反应基础
- 三、大气中重要自由基来源
- 四、氮氧化物的转化
- 五、碳氢化合物的转化
- 六、光化学烟雾
- 七、硫氧化物的转化及硫酸烟雾型污染
- 八、酸性降水
- 九、温室效应
- **主要版 是 寫 层 的 形成。与 提展**表研网 , 专注于中科大、中科院考研

(IIII) EEEE SSEIVERS WWW. kaoyanca:



十、臭氧层的形成与损耗 Formation and depletion of of ozone layer



臭氧层存在于的平流层中,主要分布在距地面 20-50 km范围内,浓度峰值在20-25km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。

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

《环境化学》第二章大气环境化学



臭氧层的形成与损耗的化学反应

1、清洁大气中: O₃的形成

$$O_2 + hv \rightarrow 2O \bullet$$

$$O \bullet + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$$
 总反应:
$$3O_2 + hv \rightarrow 2O_3$$

2、O₃的消失

$$O_3 + hv \rightarrow O \bullet + O_2$$

$$O_3 + O \bullet \rightarrow 2O_2$$

两种反应动态平衡,维持臭氧层一定厚度。当大气被污后,导致 O_3 的消除,影响 O_3 的厚度。

C NAW E

(1) NO_x 对 O₃的破坏

- (i) NO 的来源:
- (a) N_2O 氧化 $N_2O + O \rightarrow 2NO$ (2%) $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$
- (b) 飞机排出 NO
- (c) 宇宙射线分解

$$N_2 \rightarrow 2N$$

$$O_2 + N \bullet \rightarrow NO + O \bullet$$

$$O_3 + N \bullet \rightarrow NO + O_2$$

(ii)NO_x 破坏 O₃的反应

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$
 $NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$ 总反应: $O_3 + O \rightarrow 2O_2$

发生在平流层中上部,如果是在较低的平流层,由于 $O \bullet$ 的浓度低,形成的 NO_2 更容易发生光解,然后与 $O \bullet$ 作用,进一步形成 O_3 :

$$NO_2 \rightarrow NO + O \bullet$$
 $O \bullet + O_2 + M \rightarrow O_3$

因此,在平流层底部NO并不会促使O3减少。

完整版,请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网,专注于中科大、中科院考研

CERTE CHE STEEL CHE



(iii) NO 的消除:

由于NO和NO₂都易溶于水,当它们被下沉的气流带到对流层时,就可以随着对流层的降水被消除,这是NOx在平流层大气中的主要消除方式。

在平流层层顶紫外线的作用下,NO可以发生光解:

 $NO+hv \longrightarrow N\bullet+O \bullet$

光解产生的N可以进一步与NOx发生反应:

$$N \bullet + NO \longrightarrow N_2 + O \bullet$$

$$N \bullet + NO_2 \longrightarrow N_2O + O \bullet$$

这种消除方式所起的作用较小。

CHECEN ESSE SSENIEUS

et UNIVERSITY VENT TO 19 PORT TO 19 POR

(2)HO_x 破坏 O₃ 的反应

(i) HO_x 来源

$$O_3 + hv \rightarrow O_2 + O \bullet$$
 $CH_4 + O \bullet \rightarrow \bullet OH + \bullet CH_3$
 $H_2O + O \bullet \rightarrow 2 \bullet OH$
 $H_2 + O \bullet \rightarrow \bullet OH + H \bullet$

(ii) HO、催化清除O、的反应

在较低的平流层,由于O •的浓度较小,O₃可通过如下反应被消除:

$$\bullet$$
 OH+O₃ → HO₂ \bullet +O₂
HO₂ \bullet +O₃ → \bullet OH+2O₂
总反应: 2O₃ → 3O₂

无论哪种途径,与氧原子的反应是决定整个消除速率的步骤。 完整版,请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网,专注于中科大、中科院考研

《野鹭纷争》》第三章云气的意义



(iii) 平流层中HOx的消除

- (a) 自由基复合反应
- ■自由基之间的复合反应是HOx•消除的一个重要途径:

$$HO_2 \bullet + HO_2 \bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

•
$$OH + OH \rightarrow H_2O_2$$

$$\bullet OH + HO_2 \bullet \rightarrow H_2O + O_2$$

- (b) 与NO_x的反应
- ■HO、●与NO、的反应也是HO、●消除的一个途径:
 - $OH+NO_2+M \rightarrow HONO_2+M$
 - $OH+HNO_3 \rightarrow H_2O+NO_3$
- 总反应: OH+NO₂ → H₂O+NO₃
- 形成的硝酸会有部分进入对流层然后随降水而被清除。

完整版,请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网,专注于中科大、中科院考研

《野鹭份学》第二章《安野鹭份学



(3)ClO_x 破坏 O₃ 的反应





臭氧层空洞

L 甲基氯的光解

■甲基氯是由天然的海洋生物产生的,在对流层大气中可被HO•分解生成可溶性的氯化物,然后被降水清除。但也有少量的甲基氯会进入平流层,在平流层紫外线的作用下光解形成Cl: CH₃Cl → CH₃• + Cl•。这种途径产生的Cl•数量很少。

完整版,请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网,专注于中科大、中科院考研

《野塘设等》》第三章 宏气野塘设等



- Ⅲ 氟氯甲烷的光解
- 氟氯烃类化合物在对流层中很稳定,停留时间较长, 因而可以扩散进入平流层后,在平流层紫外线的作用 下发生光解:

$$\mathbf{CFCl_3} \to \mathbf{\circ}\mathbf{CFCl_2} + \mathbf{Cl} \bullet$$

$$CF_2Cl_2 \rightarrow \bullet CF_2Cl + Cl \bullet$$

- 每个氟氯烃类化合物通过光解最终将把分子内全部的 Cl ●都释放出来。
- Ⅲ 氟氯甲烷与〇 的反应

$$O \bullet + CF_nCl_{4-n} \rightarrow ClO \bullet + \bullet CF_nCl_{3-n}$$

■ 同样,每个氟氯烃类化合物最终可以把分子内全部的 Cl•都转化形成ClO•。



ClOx清除O3的催化循环反应

ClOx破坏O3层的过程可通过如下循环反应进行:

$$Cl \bullet + O_3 \rightarrow \bullet ClO + O_2$$

$$C10 \bullet + O \bullet \rightarrow Cl \bullet + O_2$$

总反应: O₃ + O• → 2O₂

与氧原子的反应是决定整个消除速率的步骤。

CIO_x的消除: 平流层中的CIO_x可以形成HCI:

$$Cl + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3$$

$$Cl + HO_2 \rightarrow HCl + O_2$$

HCI是平流层中含氯化合物的主要存在形式。部分HCI可以通过扩散进入对流层,然后随降水而被清除。在30km以上的大气中,CIONO2的含量也很显著。

《野題份等》第三章云气的题份等



平流层中NO_x●、HO_x●与ClO_x●的重要反应

在平流层中可以相互反应,也可以与平流层中的其他组分发生反应,所形成的产物相当于将这些活性基团暂时储存起来,在一定条件下再重新释放。

i 形成HONO₂

$$\bullet$$
OH + NO₂ → HONO₂
HONO₂ + hv → \bullet OH + NO₂
HONO₂ + \bullet OH → H₂O+NO₃

ii 形成HO2NO2

$$HO_2 \bullet + NO_2 + M \rightarrow HO_2NO_2 + M$$

$$HO_2NO_2 + hv \rightarrow \bullet OH + NO_3$$

$$HO_2NO_2 + \bullet OH \rightarrow H_2O + O_2 + NO_2$$

iii形成ClONO₂

$$\bullet$$
ClO + NO₂ + M \rightarrow ClONO₂ + M

完整版,请访问www.kaoyancas.Net 科大科院考研网,专注于中科大、中科院考研

《野鹭设学》第三章 宏气的意识学

et VVV

iv形成N₂O₅

$$NO_2+O_3 \rightarrow NO_3+O_2$$

$$NO_3+NO_2+M \rightarrow N_2O_5+M$$

$$N_2O_5+h\nu \rightarrow 2NO_2+O_5$$

v 形成HOCl

•ClO + HO₂• → ClOH + O₂
HOCl + h
$$\nu$$
 → •Cl + •OH
HOCl + OH•OH → H₂O+ClO

vi形成H2O2

$$HO_2 + HO_2 \bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2 \bullet OH$$

$$H_2O_2 + HO \bullet \rightarrow H_2O + HO_2 \bullet$$

vii 形成HCl



第四节 大气颗粒物

- 一、大气颗粒物的来源与消除
- 二、颗粒物的粒度和表面性质
- 三、大气颗粒物的化学组成
- 四、大气颗粒物的来源识别
- 五、大气颗粒物中的PM2.5

WESPERING EDEED STORY OF HOW KNOW HOUSE



一、大气颗粒物的来源与消除

Source and elimination of particulate matter

- 1 大气颗粒物来源
- 天然来源。如地面扬尘,海浪溅出的浪沫,火山爆发所释放出来的火山灰,森林火灾的燃烧物,宇宙陨星尘以及植物的花粉、孢子等。
- 人为来源。煤烟、飞灰等,各种工业生产过程所排放出来的原料或产品微粒,汽车排放出来的含铅化合物,以及矿物燃料燃烧所排放出来的SO在一定条件下转化为硫酸盐粒子等。
 - 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

CEPTES (1957) ESES SESPERINGED WWW.kaoyand



2 大气颗粒物的消除

- (1) 干沉降。干沉降是指颗粒物在重力作用下沉降,或与其他物 体碰撞后发生的沉降。这种沉降存在着两种机制。
- 通过重力对颗粒物的作用,使其降落在土壤、水体的表面或植物、建筑物等物体上。沉降的速度与颗粒物的粒径、密度、空气运动粘滞系数等有关。粒子的沉降速度可应用斯托克斯定律求出:

$$v = \frac{gd^2(\rho_1 - \rho_2)}{1.8\eta}$$

v-沉降速度cm/s

g-重力加速度 cm/s^2

d-粒径cm

由此可见,粒径越大,扩散系数和沉降速度也越大

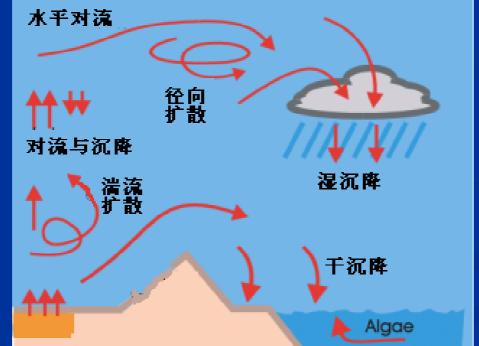
 ρ_1 、 ρ_2 - 分别为颗粒物和空气的密度 g/cm^3

 η - 空气粘度 $Pa \cdot s$

完整版,请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网,专注于中科大、中科院考研



另一沉降机制是粒径小于0.1m的颗粒,即爱根粒子,它们靠布朗运动扩散,相互碰撞而凝聚成较大颗粒,通过大气湍流扩散到地面或碰撞而去除。



完整版,请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网,专注于中科大、中科院考研

《野寶俗等》》第三章 宏气的语语音



(2) 湿沉降

(i) 酮除

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 μ m 的颗粒物有效:

(ii)沖刷

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4μm以上的颗粒物效率较高。



第四节 大气颗粒物

- 一、大气颗粒物的来源与消除
- 二、颗粒物的粒度和表面性质
- 三、大气颗粒物的化学组成
- 四、大气颗粒物的来源识别
- 五、大气颗粒物中的PM2.5



二、颗粒物的粒度和表面性质 Particle size and surface properties

1 大气颗粒物的粒径

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_D)来表示。

空气动力学直径(D_D): 与所研究粒子有相同降落速度

的、密度为1的球体直径。

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

 $\mathbf{D}_{\mathbf{g}}$ ——几何直径,

K ——形状系数,

ρ_p——忽略了浮力效应的粒密度,

ρ₀ ——参考密度(1g/cm³)



CHECEN ESE SENERA



按粒径大小将大气颗粒物分为:

TSP <100μm 飘尘 <10 μm

降尘 >10 μ m 可吸入粒子 Dp≤10 μ m

2 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。

愛根核模 (D_p≤0.05 μ m) 积聚模 (0.05 μ m <D_p<2 μ m) 粗粒子模 (D_p>2 μ m)



CENTER STEEL STEEL STEEL CONTROL WWW. kaoyancas



□ 爱根核模:

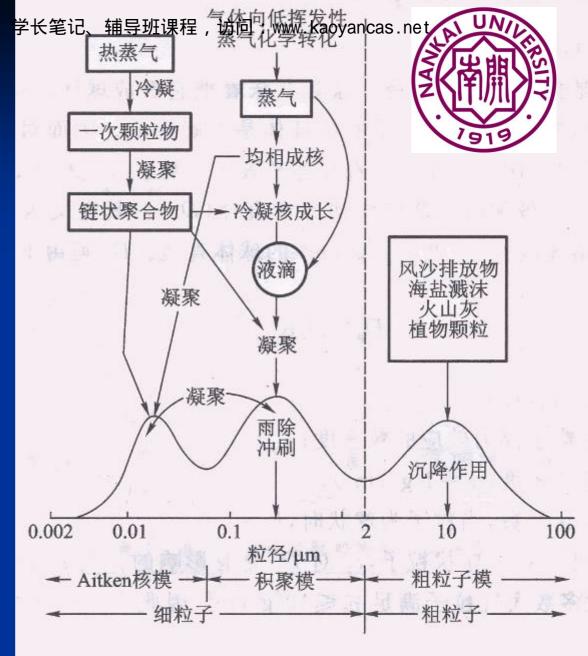
主要来源于燃烧过程所产生的一次颗粒物,以及气体分子通过化学反应均相成核而生成的二次颗粒物。粒径小,数量多,表面积大而很不稳定,易相互碰撞结成大粒子而转入积聚模。也可在大气湍流扩散过程中很快被其他物质或地面吸收而去除。

□积聚模

主要由核模凝聚或通过热蒸汽冷凝在凝聚长大。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。

■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。



CRECON ESTERISMENT

成核作用

指饱和蒸汽在 颗粒物表面形 成液滴的现象

指颗粒彼此 粘合或在固 体表面粘合

指气体或蒸 汽吸附在颗 粒物表面

Coagulation Diffusion **Reaction with Sedimentation** atmospheric particles Scavenging by **Condensation of atmospheric** precipitation water and other vapors



第四节 大气颗粒物

- 一、大气颗粒物的来源与消除
- 二、颗粒物的粒度和表面性质
- 三、大气颗粒物的化学组成
- 四、大气颗粒物的来源识别
- 五、大气颗粒物中的PM2.5



三、大气颗粒物的化学组成

Chemical compositions of particulate matters

- 无机颗粒物的成分是由颗粒物形成过程决定的。天然来源的无机颗粒物,如扬尘的成分主要是该地区的土壤粒子。火山爆发所喷出的火山灰,除主要由硅和氧组成的岩石粉末外,还含有一些如锌、锑、硒、锰和铁等金属元素的化合物。海洋溅沫所释放出来的颗粒物,其成分主要有氯化钠粒子、硫酸盐粒子,还含一些镁化合物。
- 人为源释放出来的无机颗粒物,如动力发电厂由于燃煤及石油而排放出来的颗粒物,其成分除大量烟尘外,还含铍、镍、钒等的化合物。市政焚烧炉会排放出砷、铍、镉、铬、铜、铁、汞、镁、锰、镍、铅、锑、钛、钒和锌等化合物。汽车尾气中则含有大量的铅。
- 一般来讲,粗粒子主要是土壤及污染源排放出来的尘粒,大多是一次颗粒物。这种粗粒子主要是由硅、铁、铝、钠、钙、镁、钛等30余种元素组成。细粒子主要是硫酸盐、硝酸盐、铵盐、痕量金属和炭黑等。

完整版,请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网,专注于中科大、中科院考研

WENGEL STEELS STEELS STEELS WWW.kaoyancas.



- 有机颗粒物是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。大气颗粒污染物主要是这些有毒或有害的有机颗粒物。
- 有机颗粒污染物种类繁多,结构也极其复杂。已检测到的主要有烷烃、烯烃、芳烃和多环芳烃等各种烃类。另外还有少量的亚硝胺、杂氮环化合物、环酮、酮类、酚类和有机酸等。这些有机颗粒物主要是由矿物燃料燃烧、废弃物焚化等各种高温燃烧过程所形成的。在各类燃烧过程中已鉴定出来的化合物有300多种。按类别分为多环芳香族化合物、芳香族化合物、含氮、氧、硫、磷类化合物、羟基化合物、脂肪族化合物、碳基化合物和卤化物等。



第四节 大气颗粒物

- 一、大气颗粒物的来源与消除
- 二、颗粒物的粒度和表面性质
- 三、大气颗粒物的化学组成
- 四、大气颗粒物的来源识别
- 五、大气颗粒物中的PM2.5

CENTER CONTROL WWW.kaoyancas



五、大气颗粒物中的PM2.5

PM2.5 in Particulate matters

■ 从城市化过程开始后,大气颗粒物就成为城市空气污染的 重要原因。但过去人们一直着重于研究直接排放的一次颗 粒物,20世纪50年代后,人们逐渐从研究总悬浮颗粒物 (TSP)转向可吸入颗粒物 $(PM_{10}, Dp ≤ 10 µ m)$ 。而在20世 纪90年代后期,则开始重视二次颗粒物的问题。目前人们 对大气颗粒物的研究更侧重于 PM_{2.5}(Dp≤2.5 μ m)甚至超 细颗粒(纳米)的研究,并从总体颗粒研究过渡到单个颗粒 的研究。

《经验记录》是三章宏气的语

et UNIVERSITY TENTON

1. 大气中PM2.5来源

各类排放源对细粒子 $(TSP、PM_{2-10}, PM_2)$ 的贡献百分率

排放源	TSP	P M _{2 - 10}	P M ₂
土壤扬尘	63 ±2	21 ±2	14 ±3
生物质燃烧		6 ±1	8 ± 2
海洋气溶胶		18 ± 2	
矿山飞灰		13 ± 2	
二次颗粒物			25 ±1
公路灰尘	13 ±2	12±1	13 ±2
车辆尾气	6 ±1	17±2	17 ±2
燃煤	11 ±2	10±3	10 ±2
工业	4 ±1	2 ± 2	13 ±2
水泥	1 ±1		
注:表中" ±";			

土壤扬尘、海洋气溶胶和汽车尾气最为重要。 汽车排气管排放的主要 是细小的颗粒物即 PM2.5。

美国的资料表明,按PM2.5的排放源划分,上路车辆占总排放量的10%,非上路活动排放源占18%,固定源占72%。可以看出,机动车辆是城市PM2.5污染的一个重要来源。

CENTER ESTE STEELE CONTROL WWW. kaoyancas.



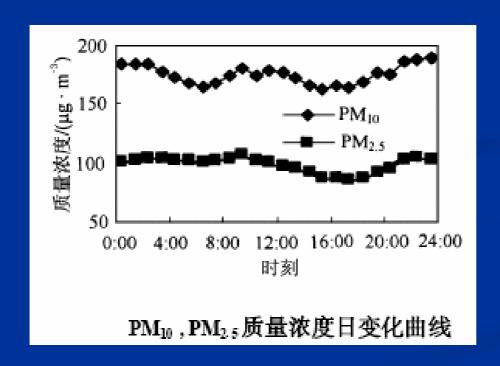
- 2002年上海市PM_{2.5}监测点源的解析结果认为:
- ① 电厂锅炉、燃煤中小锅炉等仍是上海市城区大气PM2.5中 富集元素的主要来源之一。
- ② 在靠近长江口或者海边的地带,海盐对PM2.5浓度及成分的影响十分明显。
- ③ 在市中心交通繁忙地带,机动车尾气的排放成为相当重要的污染源。
- ④ 上海市是滨海城市,又属于季风性气候,从各固定污染源排出的大气污染物对各个监测点的影响大小有时呈现出较明显的季节差异。

WESTER LES STATES STATES OF THE WAY AND A STATES OF THE PARTY OF THE WAY AND A STATES OF THE PARTY OF THE PAR



2. 影响大气中PM_{2.5}含量的因素

■ 受污染排放和气象条件等多种因素的影响



CEVERY ESSE STEELE CONTROL WWW. kaoyancas



3. PM_{2.5}的危害

- 研究表明: PM_{2.5}是人类活动所释放污染物的主要载体,携带有大量的重 金属和有机污染物。
- 空气污染对健康影响的焦点是可吸入颗粒物。PM_{2.5}在呼吸过程中能深入到细胞而长期存留在人体中。被吸入后,约有5%的PM_{2.5}吸附在肺壁上,并能渗透到肺部组织的深处引起气管炎、肺炎、哮喘、肺气肿和肺癌、导致心肺功能减退甚至衰竭。因此PM_{2.5}对人类健康有着重要影响。同时,由于颗粒物与气态污染物的联合作用,还会使空气污染的危害进一步加剧,使得呼吸道疾病患者增多、心肺病死亡人数日增。
- 细粒子污染不但对人体健康造成了严重影响,同时PM2.5对大气能见度 也起着最主要的作用。细粒子的增加会造成大气能见度大幅度降低。
- 由于细粒子的污染问题极为复杂,所以应运用科学合理的方法研究和解 决细粒子污染问题,对细粒子污染实现有效的控制。

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