

第二章：大气环境化学

Chapter 2 Atmospheric Environmental Chemistry

第六节 大气光化学反应

光解反应是造成近地大气层二次污染如光化学烟雾和酸沉降、清除对流层中活泼化学物质，使之不能进入同温层或导致同温层中部臭氧层耗损的重要反应，它往往是大气中链式反应的引发反应，是产生活性化学物种和**自由基**的重要源泉。

1) 光化学反应基础——光化学定律

格鲁塞斯 (Grotthus) 与德雷伯 (Drapper)
提出了光化学第一定律：

Beer-lambert 定律给出了定量关系式：

$$\lg(I_0/I) = \varepsilon \cdot C \cdot l$$

$$\text{或 } \ln(I_0/I) = \alpha \cdot C \cdot l$$

1) 光化学反应基础---光化学定律

爱因斯坦(Einstein)提出了光化学
第二定律:

在光化学反应的初级过程中, 被活化的分子数(或原子数)等于吸收光的量子数, 或者说分子对光的吸收是单光子过程, 即光化学反应的初级过程是由分子吸收光子开始的。

1) 光化学反应基础——光化学的初级过程和量子产率

■ 光化学反应：

■ 光化学反应的起始反应（初级过程）是：



光解(离)过程：

直接反应：

辐射跃迁：

无辐射跃迁（碰撞失活）：

1) 光化学反应基础——光化学的初级过程和量子产率

根据Einstein公式， $E=h\nu=hC/\lambda$ ，如果一个分子吸收一个光量子，则一摩尔分子吸收的总能量为：

$$E = h\nu N_0 = N_0 hC/\lambda$$

一般化学键的键能大于167.4 kJ/mol，因此波长大于700 nm的光量子就不能引起光化学反应。

1) 光化学反应基础——光化学的初级过程和量子产率

光量子产率

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

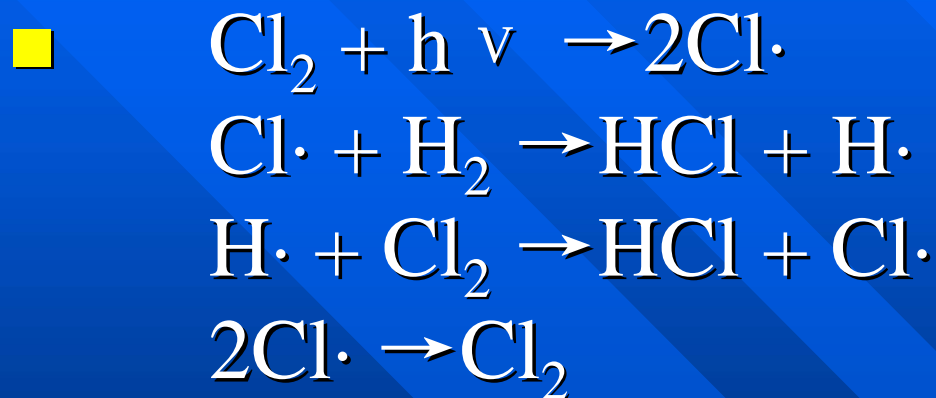
1) 光化学反应基础——光化学的初级过程和量子产率

对于光化学过程，一般有两种量子产率；初级量子产率(ϕ)和总量子产率(Φ)。

- 即 $\sum \phi_i = 1.0$ 。
- 单个初级过程的初级量子产率不会超过1，只能小于1。
- 当化学过程的 $\phi \ll 1$ 时，则说明物理过程可能是很重要的。
- 光化学反应的总量子产率可能大于1，甚至远大于1。例如， H_2 和 Cl_2 混合物光解，发生链式反应：

1) 光化学反应基础——光化学的初级过程和量子产率

例如， H_2 和 Cl_2 混合物光解，发生链式反应：



该链式反应总量子产率可达 10^6 。

1) 光化学反应基础--光化学反应速率与日照强度的关系

■ 对于一般光解初始反应



$$\varphi_c = (d[C]/dt) / I_a = - (d[A]/dt) / I_a$$

令R为反应速率，则：

$$\begin{aligned} R &= -d[A]/dt = k[A] \quad k \text{ 为速率常数} \\ &= \varphi_c \cdot I_a \end{aligned}$$

由Beer-Lambert定律可以导出：

$$I_a = I_0 \varepsilon \lambda [A]$$

$$R = k[A] = \varphi_c I_0 \varepsilon \lambda [A]$$

$$k = \varphi_c I_0 \varepsilon \lambda$$

式中： I_0 为入射光（日照）强度， $\varepsilon \lambda$ 为物质A对波长 λ 光的吸收系数。

1) 光化学反应基础--光化学反应速率与日照强度的关系

天顶角:日照强度(辐射强度)是随太阳光射到地面的角度不同而变化。太阳光线与地面垂线的夹角叫做天顶角(Z), 见图2-8。图2-9是 $Z=0$ 和 $Z=80^\circ$ 时, 太阳光强度随波长的分布示意图。

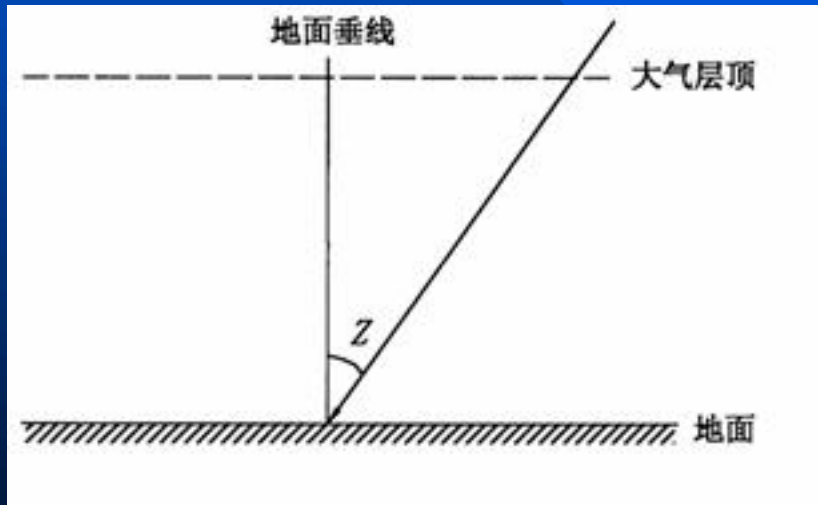


图2-8 太阳天顶角示意图

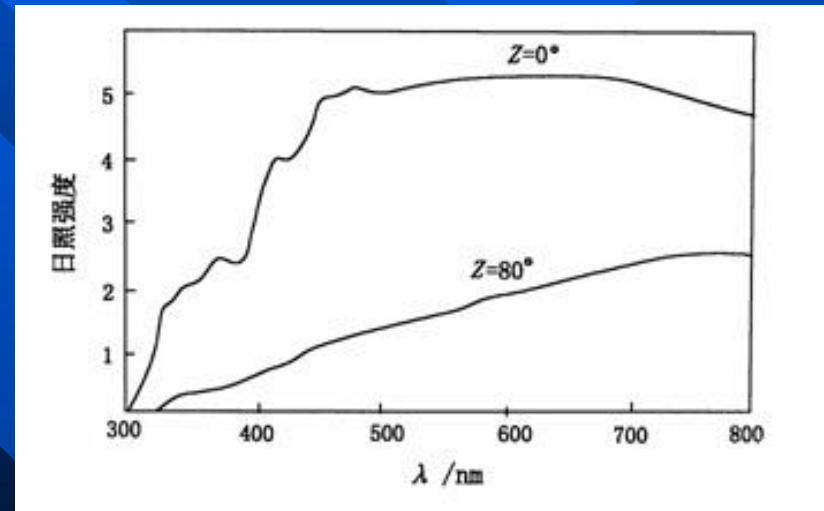


图2-9 地面日照强度与波长分布的关系

2) 污染大气中重要的光化学反应---NO₂的光解

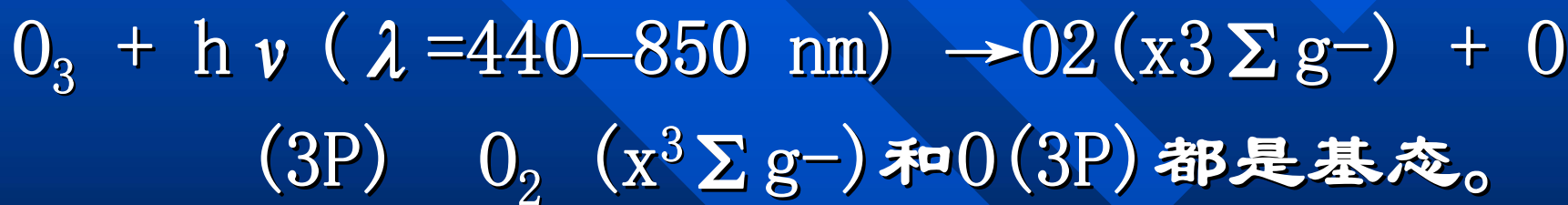
- 二氧化氮是城市大气中最重要光吸收分子。在低层大气中，它可吸收可见和紫外光。

λ (NO₂) \leq 420nm的光，发生光解：



2) 污染大气中重要的光化学反应—— O_3 的光解

O_3 光解后产生的原子氧和分子氧，是否都为激发态取决于激发能。



由 O_3 产生的 $O (1D)$ 一般有两个去除途径，即与水蒸气反应生成 $\cdot OH$ ，或被空气去活。

2) 污染大气中重要的光化学反应——SO₂的光解

- SO₂分解成SO和O的离解能为565 kJ/mol，这相当于波长为218 nm光子的能量，所以在低层大气中SO₂不光解；

但SO₂在240—330 nm区域有强吸收：



SO₂(1A₂, 1B₁)是两种单重激发态。

而在340—400 nm处有一弱吸收：



SO₂(3B₁)为三重态。

因此，对流层中SO₂的转化去除不是靠光解反应。然而，所形成激发态分子的化学反应活性有所提高。

2) 污染大气中重要的光化学反应

■ ● 硝酸和烷基硝酸酯的光解

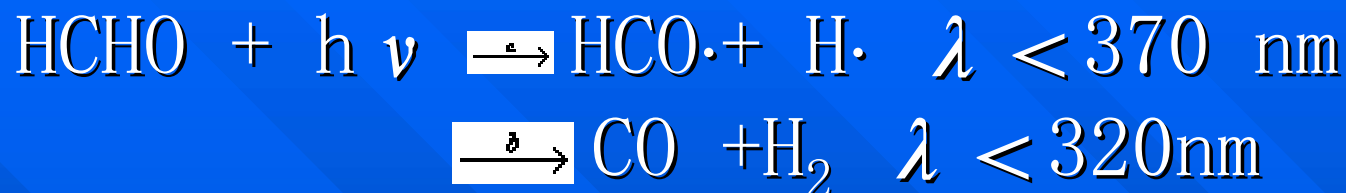


● 亚硝酸和烷基亚硝酸酯

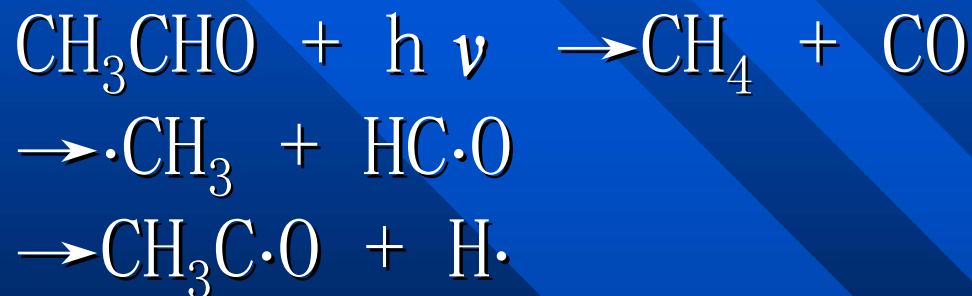


2) 污染大气中重要的光化学反应——醛的光解

■ (1)



■ (2) 乙醛可能的的光解过程如下:



2) 污染大气中重要的光化学反应——过氧化物的光解

过氧化物在300—700 nm范围内有微弱吸收，发生如下光解：

