

绪 论

人类已经跨入二十一世纪。科学技术的迅猛发展，创造出无数奇迹和巨大的物质财富及精神财富，使人类文明的脚步不断加快。

化学作为一门研究物质的组成、结构、性质以及化学变化规律的基础自然科学，在人类文明与进步和现代科技发展中发挥了重要作用。

现代生活中，化学已经渗透到各个角落。人们的衣食住行已经越来越离不开化学，衣着上，大量的化学合成纤维替代了绝大多数天然纤维，传统棉、麻、丝、毛等产品经化学处理更具优良性能；各种化工颜料用于印染，使现代服装更加绚丽多彩。饮食中由于各种食品添加剂、甜味剂、防腐剂、色素、香料、调味剂等的使用，使食品的色、香、味俱佳。同时由于在食品中强化了维生素和微量元素，使现代人的食品营养更丰富，人们的身体素质普遍提高，更有益于健康长寿。化学诊断与药物的开发和生产，使过去被认为是不治之症的人间灾难被人类所征服，也为人类最终战胜一切疾病提供了可靠的保证。含有各种必需元素的复合化肥、高效低毒的杀虫剂、除草剂、抑菌剂等已成为现代农业不可缺少的化学产品，因而极大地提高了粮食和其他农作物的产量。现代建筑离不开水泥、钢筋、以及玻璃、涂料和一些合成高分子材料，这些建筑材料无一不是化学产品。人们出行利用的交通工具汽车、火车、飞机、轮船等，从制造所用的每一件材料到驱动所需的燃料也都来自化工生产。

当今科技发展的突出特点是各学科之间的高水平相互渗透。化学科学所研究的是物质在原子和分子层次的组成与变化，因而成为各学科的中心科学。化学与其他学科交叉形成的边缘学科层出不穷。国际关心的重大问题如能源开发、材料研制、环境保护及生命科学等，在化学科学的参与下硕果累累。

我们看到由于化学的介入，生物科学的研究发展到了分子水平，建立了生物化学和分子生物学，使人类对生命活动本质的认识前进了一大步，在这一领域，小到血红蛋白功能与结构的关系，大到基因的改造，转基因动植物的产生，人类基因组计划的完成，没有化学家的工作将寸步难行。

为解决能源危机，化学家在提高现有燃料热效率和开发新能源上进行了积极探索，如煤的气化液化，石油的分馏与催化裂化和重整，新型燃料的化学合成，核燃料的分离纯化，以及核电站的各种功能材料，能实现太阳能利用的光电转换材料，高效贮氢的合金材料等能源开发和利用所需材料的研制方面，取得了卓越的成绩。

信息时代的高速发展，为科技进步和社会发展提供广阔的空间，但它同样得益于化学的发展。高纯硅及其他半导体材料的研制为计算机的发展打下了基础，高透明度光导纤维的生产是实现远距离信息传导的前提。今天，当我们在信息高速公路上任意奔驰时，可曾想过几十年前，化学家们正在为他们的研究绞尽脑汁。

无数事实使我们认识到，化学学科的进展，使人类认识自然世界和改造自然的能力大大加强，也带来了相关学科和工业的飞速发展，人类利用自然资源的水平极大地提高，生产的产品种类和数量大幅度增加；同时消耗的自然资源也成倍增长，人类生产生活产生的废弃物越积越多，严重污染了自然环境，破坏了生态平衡。

氟氯烃制冷剂的开发应用，使冰箱和空调走进寻常百姓之家，解决了食品储存问题，提高了生活舒适程度，谁知却带来将成为人类的灾难的臭氧层的破坏；合成纤维、塑料的大量生产，为人类解决穿衣以及天然材料不足的问题立下了赫赫功绩，使人类进入了高分子时代，但随之而来的却是无尽的烦恼——白色污染铺天盖地。人工合成的农药和化肥消灭了危害农作物的害虫、有效地提高了农作物产量，使广大农民欣喜若狂，但是也造成了许多生灵的灭顶之灾——生物多样性锐减，土地板结和盐碱化，甚至象 DDT 这样的农药，虽然已停产了二十年之久，但由于投产之后的大量使用，至今在人体内，以及南极的企鹅体内还能检测出来。燃料的燃烧和汽车尾气污染大气，工厂制排放的废液、废渣侵害水体和土壤，化工生产所带来的环境问题随处可见。

恩格斯早就说过，“我们不要过分陶醉于我们对自然界的胜利。对于每一次这样的胜利，在第一步确实都取得了我们预期的结果，但是在第二步和第三步却有了完全不同的出乎意料的影响，常常把第一个结果又取消了”。今天，当我们尽情享受科学技术带给我们的美好生活，得意于对大自然的征服，沉浸在人类所创造的物质文明和精神文明成果的诸多好处与欢乐之中。我们已经使自然资源濒临耗竭，生态环境遭到严重破坏。人们已经把自己逼上绝路——人类面临生存危机！全球气候变暖、酸雨、臭氧层空洞已成为全球性环境问题。

现实使人类不得不反思自己的行为，同时也充分认识到保护环境，实行可持续发展的策略，才能使人类得到生存、繁衍、进步和发展。化学能够带来环境问题，也能变害为利，在解决这些问题，进行环境保护时发挥其必不可少的重大作用。历史和现实要求我们把化学与环境保护科学地结合起来。在化学科研与化工生产中，从开始选题立项就把环境保护放在重要位置，使环境保护从源头抓起，在当前的环保工作中充分利用已有的化学知识，一步一步地进行有效的治理，进而取得预期的环境效果。为此，我们编写了《化学与环保》一书。

本书力图通过介绍基本的大学化学知识，基本的环境保护常识，使读者了解化

学与环境保护的关系，化学与社会文明进步的关系，并从中学习一些用自然科学认识社会，解决问题的思想和方法，从而提高科学文化素质，为人类的文明和进步事业做出更大的贡献。

1 大气环境

空气是人类赖以生存的环境因素。空气质量的好坏不仅影响人类生存质量，也影响着人类的各项经济活动。随着工业化的不断发展，人类在大规模消耗着各种自然资源的同时，还向大气中排放大量的有毒有害物质。长此以往，不仅危害了人类的身体健康和经济生产，而且还破坏了生态环境，使人类的生存环境日益恶化。人类必须认识到这些危害的严重性，了解如何防止和治理污染，积极参与对环境的保护，才能使大气环境状况保持良好状态，使人类生活的家园更加美好。

1.1 大气组成与结构

1.1.1 大气成分

大气是多种气体的混合物，其组成可分为恒定组分、可变组分和不定组分三种。

恒定组分主要有氮(78.09%)，氧(20.95%)，氩(0.93%)，这三种气体占整个大气总量的99.9%以上，还有少量的惰性气体，其组成比例恒定。可变组分包括少量二氧化碳(0.02~0.04%)，水蒸气及臭氧等，其组成随着季节、气象的变化及人类的生产、生活活动而发生变化。不定组分则是指由于自然灾害或人类生产、生活活动中产生的二氧化硫、氮氧化物、硫化氢、粉尘等有毒有害气体进入大气后所构成的组分。大气中不定组分的浓度超过了一定的界限，并停留足够长的时间时，就形成了大气污染，会对人类和其它生物造成危害。自然灾害是偶然或阵发的，而人类的各种活动却是长期的和不间断的，所以不定组分的主要来源是人类的生产、生活活动。

1.1.2 大气结构

随着地球旋转的具有圈层结构的大气层叫做大气圈。高度为10 000 km，总质量是6 000 亿吨。大气圈中空气的密度分布是不均匀的，其中99%的质量在海平面上30 km以下，即靠近海平面的高度，空气很稠密，随着高度的增加，空气越来越稀薄。海平面上3.5 km以内才有足够的氧维持生物的生命。

大气圈是有层次的，所以又称大气层，其显著特征是温度、组成随着垂直高度的变化而变化。

1. 大气温度垂直分布

按照垂直高度上的温度变化来分，大气圈可以分为：对流层、平流层、中间层、热层和逸散层（如图 1-1 所示）。

对流层位于大气圈的最底层，其下界与地面相接，向上可以延伸到海平面上 11.2 km 处。对流层大气密度最大，占大气总重量的 95%，其中含有：氮气（ N_2 ），氧气（ O_2 ），氩气（Ar）及一氧化碳（ CO ）和水蒸气此层的温度随高度上升而下降风、云、雨、雪等天气现象均发生在这一层里。该层存在强烈的对流活动，大气污染也发生在这一层。在贴近地表 1~2 km 范围内，是污染的高发区。

平流层是从对流层向上延伸至 50 km。该层主要由氧气、氮气、臭氧（ O_3 ）等气体构成。温度随高度上升增加，在该层中 25 km 附近聚集大量的臭氧，形成臭氧层从这一层向上，几乎不存在水蒸气和尘埃，缺少对流（垂直方向无对流而水平方向因地球在移动有对流），因此极少出现云、雨、风暴等气候现象，经常是晴空万里，然而污染物一旦上升到此层后可长期停留，并随水平对流而遍布全球。

中间层位于平流层向上可延伸到 80~85 km。此层温度随高度而下降，存在垂直对流，又称高空对流层。

热层位于中间层向上延伸到 300~500 km。此层温度随着高度的增加而增高，温度可达 1 000 度；此层空气稀薄，难以传声；在太阳紫外线和宇宙射线的作用下，空气分子发生电离成为离子，使大气处于高度电离状态，又称电离层。电离层能将电磁波反射回地球，全球性无线电通信就是借助无线电波在地面和电离层之间的多次反射而实现的

外层也称逸散层，包括 500~1 000 km 高空层内空气处于高度电离状态空

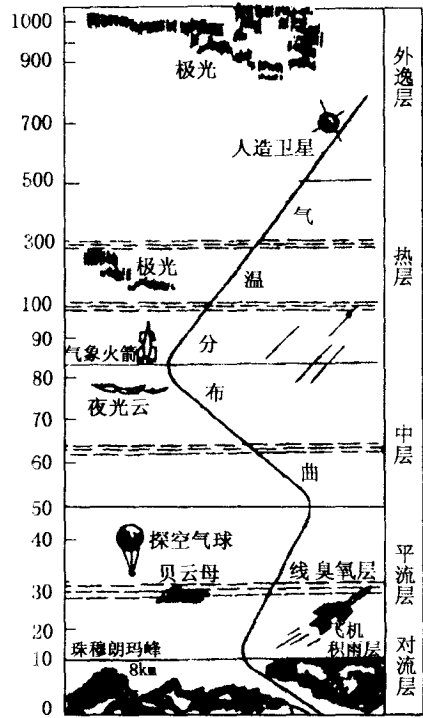


图 1-1 大气层结构图

气特别稀薄，气体分子互相碰撞的机会很少，由于地球引力很小，空气分子可以自由地高速地飞来飞去，并不断向星际空间逸散，故也称逸散层。

2. 大气成分垂直分布

分析大气层结构，也可以按照大气组成的分布情况分为均匀层和非均匀层。低于 90 km,组成稳定为均匀层 高于 90 km 组成会随着高度而变化，为非均匀层。还可以按照大气的电离状况分为电离层和非电离层（如图 1-1 所示）。

1.1.3 大气污染与气象的关系

某地区的大气污染程度与该地区污染源排放的污染物的总量有关。排放量一般不因当地的气象条件，地形条件的不同而变化。但空气质量却可能不同，因为污染物排入大气后的浓度大小与气象条件有关。

1. 风与空气污染

污染物在水平方向上的扩散主要靠风。在风的作用下，污染物会向下风向输送，形成污染地域，所以最高风向频率的下风地区受污染的次数最多。风速则决定着大气污染物的扩散和稀释状况。通常，污染物在大气中的浓度与平均风速成反比。若风速增大一倍，则下风向有害气体浓度就减少一半。

2. 大气湍流与污染物的扩散

大气湍流是流体在空气中产生的不规则流动。湍流的方向、强度和速度呈无规则变化。在产生湍流时，相邻的空气团块之间互相混合，大气污染物在这种混合作用下,快速扩散(如图 1-2所示)。

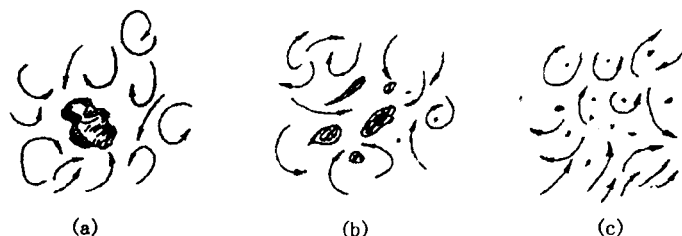


图 1-2 污染物在湍流作用下加速扩散

3. 逆温、大气稳定度与空气污染

污染物在垂直方向的扩散取决于大气稳定度。大气稳定度与大气温度的垂直递减率有关。在对流层内，气温垂直变化的总趋势是随高度增加而递减。一般把向上每 100 m 的气温变化称为气温垂直递减率（用 γ 表示）。

正常温度时，地球表面的空气密度比其上空的小，即轻而暖的空气在下面，重而冷的空气在上面，容易使上下空气产生对流，这时大气处于不稳定状态，污染物容易随上升的暖空气被带走并得到稀释。逆温出现时，冷而重的空气在下，暖而轻的空气在上，很难使大气发生对流，大气处于稳定状态，污染物难扩散，易聚集。

可见，大气温度垂直递减率越大，大气越不稳定。而大气温度垂直递减率越小，大气越稳定。但在低层大气中，气温的垂直变化是很复杂的，当 $\gamma=0$ 时，则表示温度不随高度变化，该气层为等温层；当 $\gamma<0$ 时，表示温度随高度增加而增加，这就是逆温层。许多严重的大气污染事件都与逆温层有关。

逆温层产生的原因有多种，当下沉气团落入高压气团中，因受压缩致使内能增加而增温，出现温度高于下层的情况，从而造成逆温。夜间地表冷却，近地表的气层温度下降，靠近冷地面的空气层的温度低于其上层空气的温度，也产生逆温现象。到白天，太阳出来之后，地表被晒热，这种逆温现象随之消失。

特异的地形也能促使逆温层的形成，如盆地和山谷地带，夜间易形成地形逆温。由于水平气流受到山头的阻挡，而垂直方向受到逆温层控制，很难使大气发生上下对流，使污染的空气更难扩散，污染物在近地表部分停滞，逐渐积累，结果往往会产生严重的空气污染。

1.2 大气污染及控制

1.2.1 大气污染源

大气污染源即向大气中排放污染物质的发生源。分为自然污染源和人为污染源两类。前者指由自然灾害造成的大气污染源。后者则指由人类的生产和生活活动所造成的大气污染源。人为污染源是环境保护工作研究和治理的主要对象。

污染源有多种分类形式。按污染源的存在形式可分为固定污染源和流动污染源两类；按排放污染物的空间分布方式可分为点源、线源和面源三类；按污染物排放时间状况可将污染源分为连续源、间断源和瞬时源三类；按人类社会活动功能可分为工业污染源、农业污染源、交通运输污染源和生活污染源及军事和科学试验污染源等。

1.2.2 主要大气污染物

大气污染物包括一次污染物（原发性污染物）和二次污染物（继发性污染物）。一次污染物即直接从各类污染源中排出的污染物。这类污染物主要包括：氮氧化物

(NO_x)、硫氧化物(SO_x)、碳氢化合物(CH)、一氧化碳(CO)及颗粒物。这些污染物在大气中,与空气成分相混合,在一定条件下发生各种化学反应,或催化其他反应,从而形成新的污染物,即二次污染物。常见的二次污染物有:臭氧、过氧化乙酰硝酸酯(PAN)、硫酸及硫酸盐气溶胶、硝酸及硝酸盐气溶胶,还包括一些活性中间产物,如过氧化氢基(HO_2)、氢氧基(OH)、过氧化氮基(NO_3)和氧原子等。在这一节,主要介绍一些大气污染物的性质、来源及其危害。

1. 颗粒物

颗粒物是指大气中粒径不同的固体、液体和气溶胶体。粒径大于 $10\mu\text{m}$ 的固体颗粒称为降尘,由于重力的作用,能在较短时间内沉降到地面;粒径小于 $10\mu\text{m}$ 的固体颗粒称为飘尘,飘尘能长期漂浮在大气中;粒径小于 $1\mu\text{m}$ 的称为烟,通常是由燃烧过程产生的。雾是液体颗粒,其直径可达 $100\mu\text{m}$ 。气溶胶体是固体和液体颗粒物在空气中形成的悬浮物,它的粒径在 $1\mu\text{m}$ 以下,可以悬浮在大气中。肉眼能分辨出来的颗粒直径约为 $100\mu\text{m}$ 。

大气中颗粒物产生的主要原因,是燃料的不完全燃烧、金属冶炼、固体粉碎加工及汽车排放的含铅化合物等人为污染。另外,还有火山爆发、火灾、地震及植物花粉等自然现象。

粒径大于 $5\mu\text{m}$ 的颗粒物,一般不会对人体构成危害。粒径小于 $5\mu\text{m}$,尤其是 $1\mu\text{m}$ 以下的细小飘尘(烟),能大量侵入肺部,并有可能进入血液,随之输往全身,危害人体。容易引起肺部疾患和继发感染,降低机体的抵抗力和免疫力。

空气中高浓度的颗粒物不仅会对人、动植物等造成危害,还会使电器设备接触不良或短路,腐蚀金属材料,遮挡阳光,降低气温和能见度,从而使云雾和雨水增多,影响气候,同时给交通带来不便,航空和地面交通事故增加。能见度低,还使照明耗电增加,燃料消耗也将随之增加,因而造成空气污染更加严重的后果。因此,环境监测和卫生部门把它作为评价大气污染对健康影响的重要指标。

2. 硫化物

大气中的硫化物主要有:硫化氢(H_2S)、二氧化硫(SO_2)、三氧化硫(SO_3)、硫酸(H_2SO_4)和硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 等。

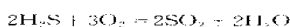
二氧化硫是无色有味气体,强烈刺激眼睛,损伤呼吸器官,抑制植物生长,降低农作物产量。 SO_2 在空气中停留的时间大致是一周,可随雨雪降落。被氧化成 SO_3 后,可长期停留在大气中,遇水而成硫酸烟雾或硫酸雨,其毒性比 SO_2 高 10 倍。硫酸烟雾沉积在肺部,造成呼吸困难;酸雨损害农作物及植物叶片,影响其生长并降低产量;腐蚀建筑物及金属结构;毁坏塑像和其他艺术品。

空气中的 SO_x 有 75% 以上来自燃烧,其中的 80% 是燃煤的结果。矿物燃料中

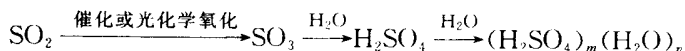
一般都含有相当数量的硫，这种燃料燃烧放出的硫，大部分是 SO_2 ，小部分是 SO_3 。少量的硫化物来自金属冶炼及硫酸制造过程中排放的废气。

有机物腐烂过程中产生的硫醇是硫化氢的同系物，排入大气后有一股难闻的恶臭。环境中的硫化氢主要来源于微生物对硫化物的分解和硫酸盐的还原作用，还有温泉和纸浆工业排放的硫化物等

硫化氢在大气中很不稳定，极易氧化，几个小时后即转变成二氧化硫：



二氧化硫在大气中将继续氧化，其氧化方式主要有两种：一种是在催化剂作用下的氧化，另一种是在光照作用下的氧化：



生成物 $(\text{H}_2\text{SO}_4)_m(\text{H}_2\text{O})_n$ 是气溶胶核，继续吸附大量的 SO_2 、 SO_3 和 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ，成为较大的粒子，这些微粒分散在空气中，形成硫酸气溶胶（硫酸烟雾，也称伦敦型烟雾）。

3. 含氮化合物

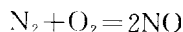
大气中含氮化合物有 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 NH_3 、 NO 等，能造成大气污染的主要是 NO 、 NO_2 和 NH_3 。

氨是一种天然的生物和化学过程的产物。大气中氨的来源主要包括微生物，动物废弃物的腐败，污水处理，炼焦过程，合成氨工艺以及氨剂制冷系统的泄露。在污染的大气中，氨能与硝酸或硫酸发生反应，并参与形成硝酸盐和硫酸盐气溶胶，这是大气气溶胶中腐蚀性较强的一种。

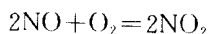
氮氧化物主要来自于化石燃料的燃烧，汽车尾气，生产和使用硝酸的工厂、氮肥厂、有机中间体厂、金属冶炼厂等企业的排放。

常温下，单质氮(N_2)与氧(O_2)不会发生反应，当在温度高达 $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时它们才会进行反应。燃烧温度越高，氧的浓度越大或反应时间越长，一氧化氮(NO)的生成量也越大。

为了减少在燃烧过程中生成的 NO ，就需要降低燃烧温度，减少过剩空气及反应停留时间。

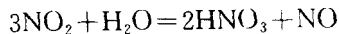


一氧化氮在空气中及在光照下，或有其他粉尘及碳氢化合物存在时，迅速氧化成二氧化氮。



二氧化氮是棕色气体，所以从工厂烟囱排出来的高浓度氮氧化物气体为棕黄

色，被人们称之为黄龙。 NO_2 溶于水后生成硝酸和一氧化氮。



NO_2 是一种腐蚀剂，并且具有生理刺激作用和毒性，其毒性比 NO 大 5 倍， NO_2 污染会造成肺功能损害，严重时可形成肺气肿或肺纤维化。 NO_2 还能毁坏织物，使染料褪色，同时， NO_2 能吸收水分变成 HNO_3 ，腐蚀金属，损害农作物和植物。氮氧化物还是产生光化学烟雾的罪魁祸首。

4. 含碳化合物

(1) 碳氢化合物（烃类） 自然界中的碳氢化合物主要是由生物的分解作用产生的。人为的碳氢化合物来源有：汽车尾气中没有充分燃烧的物质（如汽油、煤油和柴油等），石油化工工业裂解石油时排出的废气，及有机化合物的蒸发（如油箱的泄露等）。

相对分子质量较小的烃类污染严重，能生成有害的光化学烟雾。多环芳烃大多是致癌物质。

(2) 一氧化碳(CO) 是城市空气中数量最大的一种污染物。主要来自于燃料的不完全燃烧。其中 80% 是汽车排放的。海洋是 CO 的另一个重要来源。

CO 是无色无嗅的气体，人不易觉察。 CO 进入人体后，极易与血红蛋白结合生成羧基血红蛋白，其亲和力比血红蛋白与 O_2 的亲和力强 200 多倍。使血红蛋白的输氧能力极大下降，造成头晕、恶心、疲劳、昏迷甚至死亡。

(3) 二氧化碳(CO_2) 本身没有毒性，却是一种温室气体，大量存在会造成全球气候变化。

5. 卤素化合物

(1) 无机卤化物 包括氟(F_2)与氟化氢(HF)，氯(Cl_2)与氯化氢(HCl)等都是主要污染大气的物质，它们有较强的刺激性，很大的毒性和腐蚀性。氟化氢甚至可以腐蚀玻璃。它们主要是由工业生产排放。氯气和氯化氢在潮湿的大气中，容易形成气溶胶状的盐酸雾，这种酸雾有较强的腐蚀性。

(2) 卤代烃、氟利昂 对大气具有较大危害的卤代烃主要是指氯氟烷烃（商品名是氟利昂），如 CFCl_3 （氟利昂 11）， CF_2Cl_2 （氟利昂 12）和含溴的卤代烷（又称哈龙），大量排放会破坏臭氧层。

6. 光化学氧化剂及光化学烟雾

光化学氧化剂 空气中的光化学氧化剂，是由 NO_x 及碳氢化合物在太阳紫外线的作用下，发生复杂的光化学反应而产生的，包括臭氧(O_3)和过氧乙酰基硝酸酯(PAN)，及少量醛类和酮类。它们是光化学烟雾的主要成分。

臭氧具有较强的氧化性，有刺激性气味，浓度在 0.02 mg/kg 时人鼻可闻出。

当浓度接近 0.1 mg/kg 时人的眼睛就会感到刺激,当大气中同时有过氧乙酰硝酸酯等出现时,就成为一种催泪物质,效果为甲醛的 200 倍。浓度较高时对人体健康有损害,会引起胸部压迫;还刺激粘膜,引起头痛、咳嗽、疲倦等症状。大气中臭氧浓度的增高会使哮喘病患者增多。还会毁坏植物,损害有机物质,如橡胶、棉布、尼龙和聚酯等。

* 光化学烟雾 是一种具有刺激性的浅蓝色烟雾。由排入大气的汽车废气和矿物燃烧中的 NO_x 、碳氢化合物受太阳紫外线作用,产生一系列光化学反应后的产物,其中臭氧占 85% 以上,过氧乙酰基硝酸酯(PAN)约占 10%,其他醛类酮类等占比例很小。

20 世纪 40 年代美国加州洛杉矶发生过光化学烟雾的污染。也称洛杉矶型烟雾。50 年代以来,光化学烟雾事件在美国其他城市和世界各地相继出现,如日本的东京、大阪等,澳大利亚的悉尼,德国,意大利,加拿大的一些大城市都发生过。我国的兰州西固石油化工区也出现过光化学烟雾。

光化学烟雾一般发生在汽车尾气较多、盆地式地形、无风的天数较多的城市,多发生在相对湿度较低、气温在 $24\sim 32^\circ\text{C}$ 的夏秋季晴天,并在中午或午后达到高峰,傍晚随着日光的渐弱而消失。光化学烟雾使大气能见度降低,并带有特殊的气味。其危害是使人和动物的眼睛和上呼吸道粘膜受到刺激,引起眼睛红肿、喉咙疼痛,严重的使人头痛、恶心、呕吐。除此之外,还能使橡胶开裂,植物受损。

7. 其他污染物

(1)放射性污染物 天然和人工放射源释放的放射性废料的颗粒。

(2)金属污染物 主要是重金属污染物,其中大气中分布最广的是铅。汽车废气中的四乙基铅是加到汽油中的防爆剂,其毒性要比无机铅大 100 倍。

1.2.3 大气环境问题及控制措施

1. 全球性大气环境问题

(1)温室效应加剧 据统计,过去一个世纪的平均升温为 $0.3\sim 0.7^\circ\text{C}$,海平面上升了 $100\sim 200 \text{ mm}$ 。我国科学院曾提出过报告,到 2010 年海平面将上升 $200\sim 300 \text{ mm}$,而 2030 年将上升 $500\sim 700 \text{ mm}$ 。这对我国人民的的生活和经济建设将造成巨大的危害。地球变暖的直接原因是大气中温室气体的增加。

CO_2 是主要的温室气体,它的浓度增加的主要原因是矿物燃料的大量使用和地球上森林的减少。监测结果表明:10 年来大气中二氧化碳的浓度增长了 2.5%,目前达到了 0.35 g/kg 。

(2)臭氧层空洞 臭氧(O_3)是大气中的稀有成分。近地面的对流层分布较少,臭氧层在距地球表面 $25\sim 40 \text{ km}$ 的平流层中。臭氧层非常稀薄,其总的累积厚度

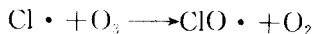
平均仅 0.3 cm 左右，但却可以挡住太阳紫外线辐射的 99%。臭氧层的存在是生态平衡的重要保证。

从 1985 年英国南极考察队在南极上空发现臭氧层空洞至今，南极臭氧层空洞的面积已扩大了一倍，北极地区也出现了一个臭氧层空洞。最新的研究与考察证实青藏高原上空也有臭氧低谷现象。臭氧层的这种变化使紫外线大量入侵。据有关研究表明，过量的紫外线会致人死命，易引起皮肤癌，使患白内障和呼吸道疾病的人增多，人体免疫功能减退。大气圈中臭氧含量每减少 1%，短波长紫外线辐射将增强 2%，皮肤癌的发病率提高 4%，患病人数增加 10 万人。按目前臭氧被破坏的速度推算，到 2075 年，臭氧将比 1985 年时减少 40%，全球皮肤癌患者将达到 1.5 亿人，农作物减产 7.5%，水产资源减少 25%。所以，保护臭氧层是迫在眉睫的全球性问题，要全世界共同采取行动。

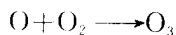
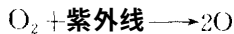
臭氧层遭到破坏形成空洞的原因是大量的卤代烃释放到大气层中，如致冷剂（氟里昂等）、灭火剂（哈龙）、喷雾剂和溶剂等。氟利昂在低层大气中较稳定，到达平流层后，受到太阳辐射和光氧化作用分解出氯自由基或称氯原子。氯自由基的反应能力极强，能与臭氧分子发生反应，夺取其氧原子，并且在反应时，氯原子本身并不受影响，能连续不断地与臭氧反应下去。一个氯原子大约会破坏 1 万个臭氧分子。而哈龙对臭氧的危害更大，最终导致臭氧层被破坏

自然情况下氧和臭氧的存在是一种平衡： $3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}_3$

氟里昂进入平流层 $\text{CF}_3\text{Cl} + \text{紫外线} \longrightarrow \text{CF}_3\cdot + \text{Cl}\cdot$ （氯自由基）



平流层中的臭氧是由 O_2 在紫外线作用下形成的，



上述过程中的自由氧原子还会与 $\text{ClO}\cdot$ 自由基反应



联合国环境规划署于 1985 年通过了《维也纳保护臭氧层公约》。1987 年达成了《蒙特利尔议定书》。规定了要控制两类 8 种物质的生产。第一类是氯氟烃，第二类是含溴氯氟烃（哈龙）。规定以 1986 年受控物质的生产和消费量为控制标准，分阶段控制。此规定对发展中国家可推迟 10 年执行。

我国参加了上述两个公约，目前我国生产上述物质每年达 24 500 t，实际消费量为 31 500 t，其中 55% 用于制冷。关键的问题是研究开发新的制冷剂，减少氯代烃的消费。

(3)酸雨肆虐 酸雨通常指 pH 值低于 5.6 的降水。酸雨不单是指“雨”，也包

括雪、霜、露、雾等各种酸性降水形式。美国东部雨水的 pH 值为 4.25~4.50,酸雨污染最为严重。70 年代初,酸雨的危害仅是局部地区性问题,然而 80 年代中期以来,酸雨已经迅速发展成为当代全球性的主要环境问题之一。在日本和我国,酸雨污染的面积日益扩大, pH 值有逐步下降的趋势,与欧美的污染状况不断接近。

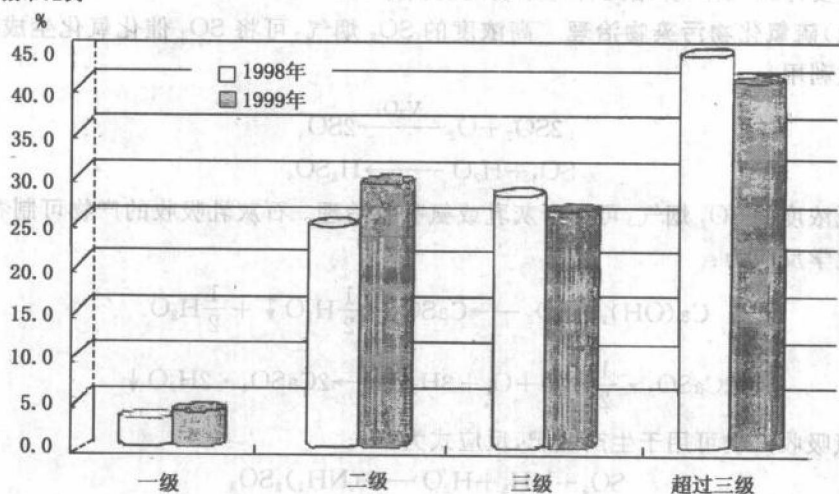
酸雨的危害是多方面的:一是危害水生生态系统,使许多湖泊变成死湖。二是毁坏土壤,影响植物生长。三是侵蚀建筑材料和破坏古迹和文物。

2. 我国大气污染状况与特征

(1)我国空气污染状况 据国家环境保护局发表的“1999 年中国环境状况公报”:1999 年,中国的大气环境污染仍然以煤烟型为主,主要污染物为总悬浮颗粒物和二氧化硫。少数特大城市属煤烟与汽车尾气污染并重类型。酸雨污染范围大体未变,污染程度居高不下。

据对 338 个城市的统计,1999 年,33.1%的城市满足国家空气质量二级标准。66.9%的城市超过二级标准,其中超过三级标准的有 137 个城市,占统计城市的 40.5%。城市空气环境质量总体上较 1998 年度略有好转。

城市比例



总悬浮颗粒物 (TSP) 是中国城市空气中的主要污染物, 1999 年, 60.0% 的城市 TSP 浓度年均值超过国家二级标准。二氧化硫浓度年均值超过二级标准的城市占统计城市的 28.4%, 氮氧化物污染较重的多为人口超过百万的大城市。与上年相比, 达到二级标准的城市的比例有所增加, 超过二级标准和三级标准的城市比例

有所下降。城市空气质量恶化的趋势有所减缓，部分城市空气质量有所改善，但有些城市污染仍较严重。

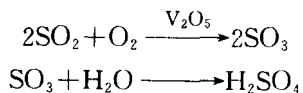
中国酸雨分布区域广泛，成因复杂。酸雨出现的区域近年来基本稳定，主要分布在长江以南、青藏高原以东的广大地区及四川盆地。华中、华南、西南及华东地区存在酸雨污染严重的区域，北方地区局部区域出现酸雨。酸雨区面积占国土面积的30%。

(2)我国空气污染的主要特征 由于我国的能源结构是以煤炭为主，民用煤在煤炭消费结构中所占比例过大，燃煤设备燃烧效率过低，主要工业产品单位能耗过高，形成了我国空气污染的主要特征，一是空气污染物主要来自固定源的燃料燃烧和工业排放的尾气，且其比例较高。二是大气污染属煤烟型污染，主要污染物为烟尘和 SO_2 ，且大中城市重于小城镇，冬春季重于夏秋季。三是机动车尾气污染日趋严重， NO_x 、 CO 、 HC 的排放量增大。

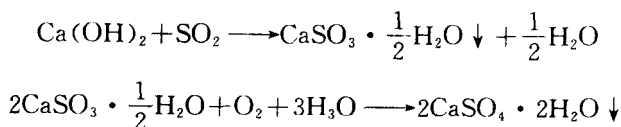
3. 大气污染的防治

大气污染物主要是由燃料燃烧而产生的有害气体硫氧化物、氮氧化物等，针对这些主要污染气体，介绍几种污染物的防治办法。

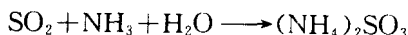
(1)硫氧化物污染治理 高浓度的 SO_2 烟气，可将 SO_2 催化氧化生成硫酸后回收利用。



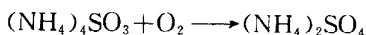
低浓度的 SO_2 烟气，可用石灰乳或氨吸收治理。石灰乳吸收的产物可制石膏，主要化学反应为：



氨吸收产物可用于生产氮肥，反应式为：



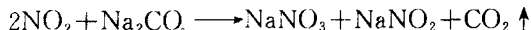
再通入空气使 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 氧化。



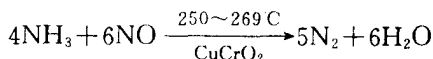
一些钢铁企业的焦炉煤气需要脱氨，烧结铁矿时产生的 SO 可用 NH_3 吸收，以废治废，化废为宝，实现清洁生产。

(2)氮氧化物污染的治理 根据氮氧化物的化学性质，治理 NO_x 主要采取碱液吸收法和氧化还原法处理。

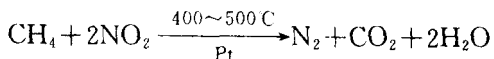
碱液吸收法是用碳酸钠、氢氧化钠、石灰乳或氨水溶液来吸收氮氧化物废气的方法：



催化还原法是在催化剂作用下将氮氧化物还原成氮气，从而消除废气的方法。常用的还原剂如 NH_3 、 CO 、 CH_4 、 H_2 等，可用 CuCrO_2 为催化剂， NH_3 为还原剂处理，此法已被广泛应用。



近年来又开发了用 CH_4 作还原剂代替 NH_3 ，铂等贵金属作催化剂的方法，其反应如下：



(3) 汽车尾气污染物的防治 可采用催化转化法将汽车尾气中的有害物质 NO_x 、 CO 、 HC 直接转化为无害物质。减少汽车尾气对大气造成的污染。采用无铅汽油可以消除汽车尾气的铅污染。

思考题与习题

1. 大气中的主要污染物有哪些？试述其污染源及危害。
2. 什么是“温室效应”？主要的温室气体是什么？
3. 全球变暖的原因及后果是什么？应如何防治？
4. 臭氧层空洞的形成将造成哪些危害，其形成的原因是什么？
5. 光化学烟雾的主要成分是什么？
6. 汽车尾气的主要成分有哪些，可采取什么方法减少汽车尾气对大气的污染？
7. 大气层温度的垂直分布有什么特点？平流层温度的垂直分布是怎样的？
8. 什么是逆温层？它是怎样形成的？
9. 谈谈大气主要污染物的治理措施。
10. 根据国家环境保护局发表的“1999年中国环境状况公报”谈谈我国近年来大气污染治理所采取的主要措施及取得的成就，并展望未来。

2 反应热与能源问题

化学反应常常伴随着能量的变化。煤、石油的燃烧要放热，石灰石（碳酸钙）分解要吸热等等。化学反应和能量之间有着重要的内在联系。人类的文明始于火的使用，燃烧是人类最早的化学实践之一。燃烧把化学与能源紧密地联系在一起。人类巧妙地利用化学变化过程中所伴随的能量变化，创造出了丰富多彩的物质文明。同时燃料的燃烧也带来了一系列的环境问题，大气污染、温室效应等。人们必须掌握化学反应中的热量变化规律，从根本上解决能源问题

2.1 反应热与能量守恒

无论是人类已经大量利用的能源，还是新开发的能源，大多都要依靠它们进行化学反应来获得能量。因此，研究化学反应中的能量转化及其规律，具有十分重要的意义。研究与热现象有关的状态变化及能量转化规律的科学称为热力学。

2.1.1 重要的热力学基本概念

1. 系统与环境

化学是研究物质变化的科学，而物质世界是无限的，物质之间又是相互联系的。为了研究的方便，我们把作为研究对象的那一部分物质叫做系统（或体系）。系统之外与系统有密切联系的其它物质叫做环境。如，研究烧杯中盐酸和氢氧化钠溶液的反应，烧杯中的盐酸和氢氧化钠溶液就是一个系统。而盛溶液的容器，溶液上方的空气等都是该系统的环境。

系统和环境之间常进行着物质和能量的交换，按交换内容的不同，热力学系统可分为三类。与环境之间既有物质交换又有能量交换的系统称为敞开系统；和环境之间没有物质交换只有能量交换的系统称封闭系统；与环境之间既没有物质的交换，也没有能量的交换的系统称孤立系统。

如：广口瓶中盛有一定量的热水，若以广口瓶及其内部的热水为系统，此为敞开系统。因瓶内外有热量交换，同时还不断有水的蒸发和气体溶解的物质交换。若广口瓶上加一个塞子，就为封闭系统，系统与环境只有热量交换。如果把广口瓶改为保温瓶，此为孤立系统。绝对的孤立系统是不存在的。

2. 状态函数

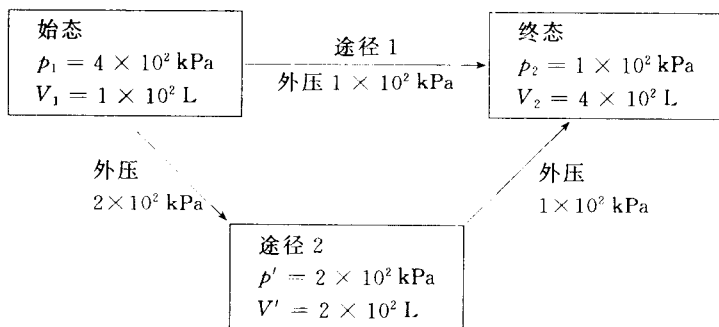
状态是系统所具备的所有性质的总和。物质的性质由一定的物理量来描述。用来描述和确定系统状态的物理量就是状态函数。如压力、体积、温度、物质的量等都是状态函数。作为状态函数的物理量之间存在一定的关系。如描述理想气体状态的几个物理量 p 、 V 、 T 之间有如下函数关系：

$$pV = nRT$$

其中 $R = 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$,或 $8.314 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$,是气体摩尔常数。 p 、 V 、 T 是描述气体状态的状态函数。

状态函数有两个主要特征：一是系统的状态一定，状态函数就具有确定值；二是当系统的状态发生变化时，状态函数的改变量，只与系统的起始状态和最终状态有关，而与状态变化的具体途径无关。

例如：某理想气体由始态经一等温过程变为终态，可通过两种途径来实现。



途径 1 $\Delta V_1 = V_2 - V_1 = 3 \times 10^2 \text{ L}$

途径 2 $\Delta V_2 = (V_2 - V') + (V' - V_1) = 3 \times 10^2 \text{ L}$

同理 $\Delta p_1 = p_2 - p_1 = -3 \times 10^2 \text{ kPa}$

$$\Delta p_2 = (p_2 - p') + (p' - p_1) = -3 \times 10^2 \text{ kPa}$$

显然，途径 1 和途径 2 的状态函数 V 、 p 的改变量是相同的。

2.1.2 热力学第一定律

在任何过程中能量不会自生自灭，只能从一种形式转化为另一种形式，在转化过程中能量的总值不变，此为能量守恒定律。将其应用于热力学中则称为热力学第一定律。