第一章　地球大气的组成和演化

大气化学是大气科学的一个重要分支，它研究地球大气的组成及其变化，以及引起这些变化的物理化学的过程。作为全书的开篇，本章将首先介绍大气化学的研究对象、内容及其研究的特点。同时还介绍地球大气的结构、组成以及大气演化的历史。

§1.1　大气化学研究的内容和特点

大气是人类生活的主要环境部分，因而也就成为人类最早的研究对象。早期的化学研究发现了大气中包含有 O_2,N_2 等气体，进而又发现了其它各种气体组分，逐渐认识到地球大气是一个多成分的体系，对这些气体成分的物理、化学性质的研究构成了物理学和化学的相当重要的部分。作为大气化学的初期研究可以追溯到 19 世纪后期,化学家和物理学家试图确定大气的主要化学组成，如 N_2,O_2,H_2O,CO_2 和其它气体,开始研究雨水中的痕量物质和大气中悬浮的颗粒物。 20 世纪初期，研究大气组成的重点开始从主要组成转移到研究痕量气体上来，即大气中含量小于 1ppmv 的气体，人们逐渐认识到大气有着非常复杂的化学组成。 1920 年代开展了 O_3 观测和平流层 O_3 理论研究。1960 年代以前大气化学侧重在大气中的天然微量成分的全球平衡、源汇循环以及放射污染的研究。随着社会经济的发展，环境污染加剧，各种严重的环境污染事件层出不穷，如光化学烟雾事件、酸雨等等,大气化学的研究日益受到重视,并以 1950～1960 年代的局地大气污染的研究发展到 1970～1980 年代的区域的和全球大气化学研究，并在 1980 年代提出了全球变化问题。伴随这样一个发展过程，大气化学也逐渐从大气物理学和高层大气学中逐渐分离出来，形成大气科学新的分支学科。当今大气化学研究之所以受到重视，并成为大气科学的一个重要的分支，是因为“人类今天正处在一个前所未有的紧要关头，在一代人的时间跨度内，维持地球生命之环境变化比人类历史上任何同样时间内的变化都要迅速得多，这个变化在很大程度上正是由我们人类自己造成的”。世界经济和技术的发展正在以某种形式加速和加深全球环境变化，而这些变化有可能极大地影响将来。由于大气温室气体的增加而导致地球大气温度的增加，其部分原因是由于大量使用矿物燃料(煤、石油、天然气)和森林资源遭到破坏,它可能明显地影响气候。平流层 O_3 耗损和酸性降水其潜在的破坏已超出局地和区域范围。在研究全球变化

见本书第 5 页。

需要全本请访问 www.ertongbook.com

的国际地圈生物圈计划中，全球大气化学研究是其重要组成部分。大气化学有别于其他化学学科，它研究的直接对象是大气。

地球大气是复杂的多相化学体系，它包含了占总量 99% 的 N_2 和 O_2，以及惰性气体、CO_2、H_2O 和 O_3 等。大气中还有各种微量成分：各种有机和无机化合物气体，含量极低而化学活性高的自由基以及固态和液态悬浮颗粒物。大气是氧化性介质，发生在其中的化学过程往往倾向于由低的氧化态向高氧化态转化。由于太阳辐射的作用，大气中的热化学过程往往与光化学过程结合，在其中大气光化学反应是至关重要的。大气常处于物理、化学的非平衡状态，因而大气化学不仅要考虑化学平衡问题，更要考虑化学反应的速率问题。大气化学反应往往十分复杂，牵连众多物种和过程，物种间又常通过自由基反应相联系。大气化学反应不仅可以在同一相态中发生如气态均相反应，也可发生在气体和粒子间，在其界面上发生物质转移和非均相反应。在一定条件下一些气体可以转化为粒子。

大气化学过程是在一定环境条件下进行的，大气化学转化必须与所处的环境条件一并考虑。土壤、海洋、动物、植物、微生物、自然燃烧、火山爆发、人类生产和生活及一些突发的事件作为自然源和人为源都向大气中发射各种微量成分。这些物质在大气中随大气运动，在大气中输送和扩散。在物种输送的同时，经历着各种化学转化的过程 通过干的或湿的沉降过程(取决于是否经历云和降水过程)从大气中清除，回到地面。这样的循环过程，不仅发生在大气中，而且牵涉到地球环境的各个相关联的组成部分 :气圈、生物圈、岩石圈和水圈，称为生物地球化学循环。大气化学在研究大气中的源发射—输送—转化—清除过程中，要研究环境各部分之间的相互作用，研究发生在各环境部分界面上物种的变化和传输。

大气化学是一门边缘学科。大气化学的基础是化学和物理学。而作为大气科学的分支学科，与大气热力学、大气动力学、大气辐射学、边界层物理、云雨物理学、污染气象学以及天气学和气候学密切相关。它也和海洋学、土壤学、生物学和微生物学等学科相联系。大气化学的主要内容是研究自然大气的化学组成，大气中的气体、液体和固体粒子间的相互作用，与地球表面、生物圈的作用，人类活动如何改变大气的物理化学特征。与环境问题相联系的是 光化学烟雾、全球气候变化、有毒空气污染、酸沉降、平流层 O_3 减少和对流层 O_3 增加等现象。鉴于大气化学的重要性，1995 年诺贝尔化学奖颁发给了大气科学家 P. Crutzen，M. Molina 和 F. S. Rowland ，以表彰他们在大气化学方面所做出的贡献。

大气化学通过相互配合的外场探测、实验室实验和数值模拟等方法进行研究。大气化学的研究对象是大气，因而直接在大气中进行实地观测（包括利用遥感手段）取得大气组分的空间分布和随时间变化的规律是至关重要的。由于各种微量成分含量极低，而且有的变化很快，需要发展特殊的观测技术和系统。实验室试验包括发展各种微量成分

的测量和分析方法、化学机理研究、反应速率系数和各种物理、化学参数测定。由于外场测量受气象、地理和污染源状况限制，建造专门的光化学烟雾箱、云化学风洞等模拟实验装置，可以在人为控制条件下进行机理研究。物种循环变化常牵涉其它大量物种，经历许多相关反应，又和气象、地理等条件密切相关，单靠外场探测和室内试验，常不足以揭示各种因子间的内在联系，随着计算机技术的发展，大气化学的数值模拟得到广泛应用。模式将复杂的物理、化学过程在各种尺度上，以各种可能的途径联系起来。数值模拟可以汇总各种信息、研究机理和源汇关系；它还为解释探测和实验资料提供诊断和预测能力；它也用来设计外场实验计划和研究治理对策。现今的大型研究计划大都把这三方面的研究有机结合起来。

大气化学是一门新兴的学科，尚不很成熟，内容繁杂而缺乏系统性。本书是针对大气物理背景的本科学生编写的教材，认为读者已具有大气物理学基础知识。在本书中主要讲述最基本的大气化学内容，而对目前的前沿课题不作深入探讨，也不涉及很重要的测量和分析技术。由于本书的读者对象大多未曾学习过大学化学课程，为了掌握大气化学基本内容，在本书中相应章节编入了化学基础知识。作者希望在编写中将内容按照教科书方式系统化，但看来是很难作好的。本书包括下列几方面：大气组成和演化、化学动力学和光化学基础、平流层大气光化学、对流层大气光化学、大气气溶胶、云雨化学、微量成分在大气中的循环、全球变化与气候。

§1.2 大气结构和组成

本节简要介绍大气的分层结构和大气的组成；给出气体状态方程，引入表示组分浓度的方法；提出大气组分的生命时间概念作为步入大气化学研究的开始。

1.2.1 大气的分层结构

应用常规气象探空站网资料可以得到距地面 30km 高度以下的气压、温度、风速以及一定范围内的相对湿度的垂直廓线，用火箭、卫星可以得到更高的高度上的情况，按长年探测结果进行平均和插值可以得到如图 1.1 的平均分布。图中给出了相当于中纬度大气温度的垂直分布，它实际上是一个模式大气的分布。

按此分布将大气分成对流层、平流层、中间层和热层。并在其间相应有对流层顶，平流层顶和中间层顶。处于最低层的对流层，温度随高度递减，这一层中垂直混合作用强，气象要素水平分布不均匀，天气活动主要发生在这一层。对流层顶高度随纬度和季节变化。极地和中纬度在 8～12km，赤道在 16～18km。对流层顶以上至 50km 为平流层，其温度分布下半部随高度变化小，上半部由于 O_3 浓度大，吸收紫外辐射而温度随高度增加。这层大气存在逆温，因而垂直运动弱，只有大尺度的平流运动。平流层顶以上至 80～85km

为中间层，温度随高度降低。在这层以上为热层，由于 O_2 对太阳辐射吸收而温度随高度增加。从地面至 80km 左右由于湍流扩散作用使大气均匀混合，大气中的主要成分除 O_3 和 H_2O 外，各物种比例垂直和水平方向都保持均匀，因而称为均质层。其干空气的平均摩尔质量为 28.964g。在均质层以上由于重力分选和光辐射作用，大气各成分的比例随高度减小。

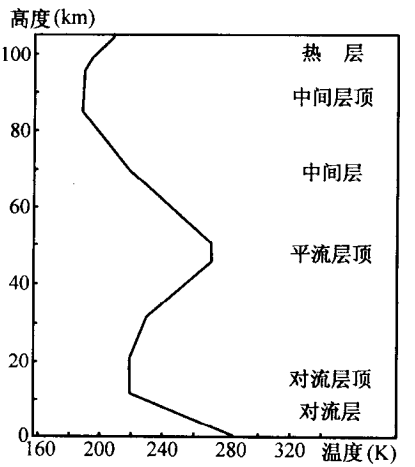


图 1.1 平均大气的分层结构
（美国标准大气，1976）

60km 以上大气由于太阳辐射作用，N_2，O_2 分子电离成正离子和自由电子，为电离层。向上在 90km，100km，300km 处出现多个极大值，又称为 D，E，F 层。这些层次出现的高度、厚度以及电子密度有明显的日变化和季节变化，也受太阳活动的影响。在 50km 以上的大气，如 H_2，He 等已可克服地球引力而向星际空间散逸，故称之为外层或逃逸层。

全球大气总质量为 5.13×10^{15}t，其中对流层大气为 4.22×10^{15}t，占 82%强；平流层为 9.06×10^{14}t，占总质量的 18%弱。30km 以上大气仅占全部大气质量的 1%；平流层以上的大气不足全部大气质量的 0.1%。现在，一般将大气化学的研究范围限于对流层和平流层，而将平流层以上的大气归于高层大气学研究的范畴。

1.2.2 状态方程和组分浓度

一般情况下，把空气当作理想气体处理可符合得很好。其压强与密度和温度的关系可用理想气体状态方程表示，有

$$P = \nu R^* T/V = \rho_a R^* T/M_a \tag{1.1}$$

式中 P，ρ_a，T 分别为空气压强、空气密度和空气绝对温度，V 为体积，M_a 为干空气平均摩尔质量，R^* 为普适气体常数，ν 为 V 体积中空气的摩尔数。若以 ρ'_a 表示单位体积空气摩尔浓度，有如下关系

$$\rho'_a = \rho_a/M_a \tag{1.2}$$

对单个物种 i，有相似的状态方程

$$P_i = (\nu_i/V)R^* T = \rho_i R^* T/M_i \tag{1.3}$$

同样有相似的关系

$$\rho'_i = \rho_i/M_i \tag{1.4}$$

空气状态方程中的平均摩尔质量 M_a 与单一气体的分子量 M_i 及摩尔数 ν_i 应满足如下关系式

$$M_a = \sum \nu_i M_i / \nu = \sum m_i M_i \tag{1.5}$$

式中 m:为 i 气体的混合比

$$m_i = \frac{\nu_i}{\nu} = \frac{P_i}{P} \tag{1.6}$$

混合比是无量纲量，常用来表示微量成分的浓度。由状态方程可知，如令单个气体与空气有同样压强，则混合比相当于单一气体组分占整个空气体积的分数，故也称之为体积混合比。

至此我们引入几种表示大气中物种浓度的量：

质量浓度 ρ_i 单位体积空气中 i 物种的质量，单位 mg/m^3，$\mu g/m^3$ 和 ng/m^3。

摩尔浓度 ρ_i' 单位空气中 i 物种的摩尔数，单位：mol/m^3 或 $\mu mol/m^3$，$nmol/m^3$。

数密度 n_i 单位体积空气中 i 物种的分子数，单位 分子数/cm^3。

混合比用来表示低浓度组分时常用到以下几种单位：ppm(10^{-6})，ppb(10^{-9})，ppt(10^{-12})。有时写作 ppmv，ppbv，pptv，以表示是体积混合比之意。(这些缩写词的英文原为 parts per million，parts per billion 和 parts per trillion) 不难看出对一个封闭的空气块而言，体积混合比不随压强和温度变化，有守恒性。

下面举例说明不同浓度表示法的换算关系。

例 1.1：在常温下($P = 1013.25$hPa，$T = 298$K)，空气中 NO_2 气体的混合比为 1ppbv 求其质量浓度。

解：按质量浓度定义对空气和组分 i (NO_2)分别有

$$\rho_a = \frac{\nu_a M_a}{V}, \qquad \rho_i = \frac{\nu_i M_i}{V}$$

因而有

$$\rho_i = \rho_a' m_i M_i$$

式中 ρ_a' 为空气的摩尔浓度，m_i 和 M_i 分别为 NO_2 的混合比和摩尔质量。

常温下空气的摩尔浓度可由状态方程得到

$$\rho_a' = \frac{\rho_a}{M_a} = \frac{P}{R^* T} = \frac{1013.25}{8.31 \times 298} = 40.9(mol/m^3)$$

NO_2 的摩尔质量 $M_i = 46$g/mol，NO_2 的质量浓度即为

$$\rho_i = 40.9 \times 46 \times 10^{-9} = 1.88(\mu g/m^3)$$

其实这 1.88 正是 NO_2 在常温下，以 ppb 为混合比单位换算以 $\mu g/m^3$ 为单位的质量浓度的转换系数。此系数也适用于 NO_2 由 ppm 至 mg/m^3 和 ppt 至 ng/m^3 的转换。

不难证明在常温下，由用 ppb 表示的混合比转化成以 $\mu g/m^3$ 表示的质量浓度的系数，对气体 CO，O_3，N_2O，NO，NH_3，SO_2 等气体分别为 1.15，1.96，1.80，1.23，0.695，2.62。而由 $\mu g/m^3$ 表示的质量浓度转变为 ppb 表示的混合比的转换系数正是上述相应转换系数的倒数。

需要全本请访问 www.ertongbook.com

例 1.2 求常温下 0.1ppt 的 OH 自由基的数密度是多少？

解：由摩尔浓度转化为数浓度要用到阿伏加德罗常数 $N_A = 6.023 \times 10^{23} \mathrm{mol}^{-1}$，空气的数密度用摩尔浓度可表示为

$$n_a = \rho' N_A$$

常温下的空气摩尔浓度由例 1 可知为 $40.9 \mathrm{mol/m^3}$

$$n_a = 40.9 \times 6.023 \times 10^{23} \times 10^{-6} = 2.46 \times 10^{19} (\mathrm{cm^{-3}})$$

而组分数密度与空气数密度有如下关系

0.1ppt 的 OH 自由基的数浓度即为

$$n_i = 10^{-13} \times 2.46 \times 10^{19} = 2.46 \times 10^{6} (\mathrm{cm^{-3}})$$

这里 2.46 是一个有用的系数。在常温下，用混合比表示的物种浓度转化为数密度时（以分子数／$\mathrm{cm^3}$ 为单位），1ppm，1ppb，1ppt 对应于 2.46×10^{13}，2.46×10^{10}，2.46×10^{7} 分子数/$\mathrm{cm^3}$。

1.2.3 质量守恒、准稳态分布和物种的生命时间

在大气化学研究中，常常用到盒子模式，即把研究的对象看作是一个盒子，而把其它部分当作环境。例如研究全球大气中的 CO_2 的浓度，可把整个大气圈作为一个盒子，其环境即为水圈、地圈、岩石圈和生物圈。在盒子（体系）中，CO_2 的总量有一定的数，称为储量，储量发生变化必有其原因，盒子中 CO_2 量增加则定有某些源向它提供；若其量减少，则必有某些清除过程。这些源和清除(汇)，有的可通过盒子的边界进行，即体系和环境的交换；有的则可以发生在盒子的内部。大气中的 CO_2 溶入海水中，是一种清除过程，使大气中 CO_2 减少，它发生在大气圈与水圈的界面上。反之如海水中的 CO_2 挥发，则对大气来说是源。大气中的‘燃烧’过程可产生 CO_2，这是一种内部源。动植物的呼吸过程，既可产生，又可清除 CO_2，这是发生在大气和生物圈的相互作用。为了研究大气中 CO_2 总量（或浓度）的变化，就要研究这些源和清除的速率及它们随时间的变化。在某一时刻若源发射率大于清除率，则总量就会增加，反之则减少。如用 $[C]$ 代表盒子中每种组分的总量(或浓度)，则其随时间的变化可写为

$$\frac{\mathrm{d}[C]}{\mathrm{d}t} = S - R \tag{1.7}$$

式中 S 为总的源强，R 为总的清除率。这是大气化学研究中所用的一个基本方程，是质量守恒的一种形式。方程中的源、汇项包含有多种过程：

源：自然和人为源，化学反应生成的源和边界上输入。

汇：干、湿清除，化学反应消失的汇和边界上输出。

大气化学就要研究这些过程，若这些过程的规律都了解清楚了，就可以估计这种组

分的含量随时间变化的规律。

从地球形成以来 46 亿年的历史看，地球大气经历了巨大的改变。但从每个人生活的几十年的时间来看，地球大气组成情况在总体上的变化是很小的。这表明就全体而言，它处于一种准平衡状态，源和清除应当互相抵消

$$\frac{\mathrm{d}[C]}{\mathrm{d}t} = S - R = 0 \tag{1.8}$$

$$S = R$$

这时可以定义一个很重要的量，叫物种〔C〕的停留时间，也称滞留时间或生命时间 τ

$$\tau = \lceil C \rceil / S = \lceil C \rceil / R \tag{1.9}$$

准平衡假设不是没有源的发射和清除，只是两者互相抵消。停留时间 τ 表征物种自源发射出来后，直到被清除掉，平均能在大气中生存的时间。利用各种组分在大气中总量和源或清除率的估计，可以算出它们在大气中的停留时间。例如 CH_4 总量为 2.25×10^{14}mol，在低层大气中其浓度为 1.5ppm。它的源和清除率估计为 9×10^{13}mol/a，因此 CH_4 在大气中的停留时间为 2.5a。

图 1.2 给出了一些大气成分的时空变化。停留时间长的气体表明它们进入大气以后不易离去。它们有足够长的时间随空气运动，故一般在全球的分布比较均匀。如果这种气体对生态环境有影响，则它们影响的时间也比较长。反之停留时间短的气体表明它

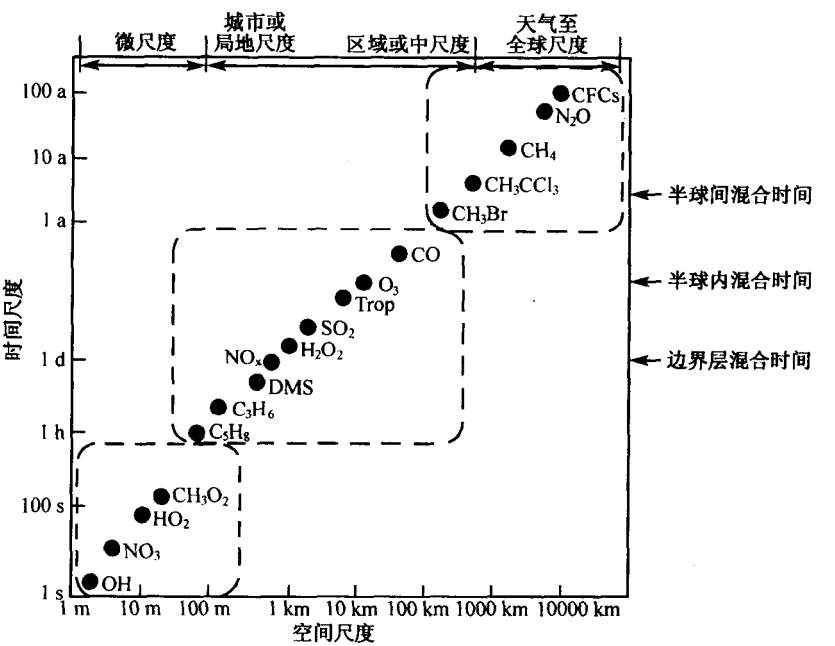


图 1.2　大气物种在大气中的时空变化(引自 Seinfeld,1997)

们很快离开大气或转变为其它成分。它们在空间和时间上的分布较不均匀。图 1.3给出了 CH_4 和 CO 碳浓度随纬度的分布，CH_4 的生命时间比 CO 长得多，其在大气中的分布浓度随纬度分布相对也均匀得多。由图还可以看到，北半球 CO 浓度高于南半球的浓度，这是因为 CO 主要来自大陆，而北半球大陆面积要大于南半球。在图 1.2 还给出了半球内和半球间的混合时间， CO 的存留时间小于 1a，而半球间的交换混合时间大于 1a 这就造成了北、南半球的浓度差异。

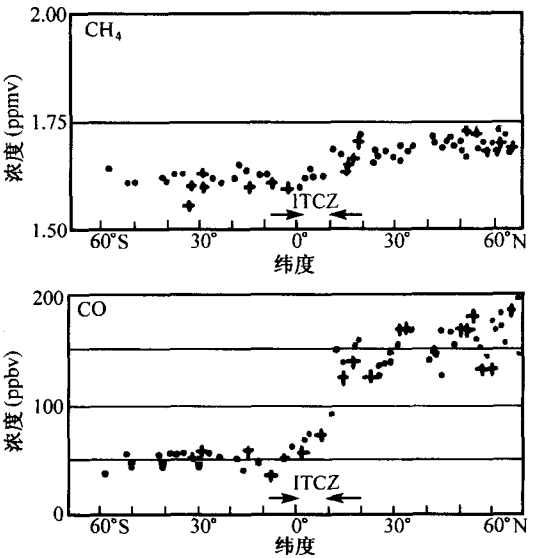


图 1.3 CH_4 和 CO 浓度随纬度的分布
（引自 Chameides 和 Davis，1982）

对质量守恒方程作稳态处理，得到物种存留时间的方法是很有用的。它不仅用来讨论大气整体的平衡分布及各物种的存留时间，它也用来讨论具体的化学转化过程，可用参与化学变化的不同物种的生命时间来简化处理化学转化过程，这在后面还要讲述。

需要指出的是，不同作者在考虑物种清除过程及所取速率的差异，可以得到不同的物种存留时间，有时差异还很大。

2.4 地球大气的组成

大气是一个多组分、多相态的体系，按照表征大气组分的两个参数，浓度和存留时间可以将大气的组分进行分类。表 1.1 给出了大气组分的浓度和存留时间。按浓度可将大气组分分成三类：

(1)主要成分，浓度在百分之几的量级，有 N_2，O_2 和 Ar。

(2)微量成分，或称次要成分，浓度在 1ppmv 到 1%，有 CO_2，H_2O，CH_4，He，Ne 和 Kr。

(3) 痕量成分，浓度在 1ppmv 以下，主要有 H_2，O_3，Xe，N_2O，NO，NO_2，CO，CO_2，SO_2，H_2S，HNO_3 和气溶胶等。

其实微量成分和痕量成分的分界线多少有些人为性，因而常将两者合称为大气的次要成分或微量浓度。若是将气溶胶组分当作和气体一样均匀分布在讨论的空间内处理，气溶胶也用体积混合比表示其浓度。

表 1.1　地球大气气体的组成

气　体	平均浓度(ppm)	停留时间	循　　环
Ar	9340	—	
Ne	18	—	
Kr	1.1	—	无循环，在地球历史
Xe	0.09	—	中积累
N_2	780840	10^6a	生物或微生物循环
O_2	209460	10a	生物或微生物循环
CH_4	1.65	7a	生物和化学
CO_2	332	15a	人为和生物
CO	0.05～0.2	65d	人为和化学
H_2	0.58	10a	生物和化学
N_2O	0.33	10a	生物和化学　准稳态
SO_2	10^{-5}～10^{-4}	40d	人为和化学　或平衡
NH_3	10^{-4}～10^{-3}	20d	生物、化学、雨除
$NO+NO_2$	10^{-6}～10^{-2}	1d	人为、化学、闪电
O_3	10^{-2}～10^{-1}	?	化学
HNO_3	10^{-5}～10^{-3}	1d	化学、雨除
H_2O	变化	10d	物理化学
He	5.2	10a	物理化学

(引自 Seinfeld,1986)

按照大气组分在大气中停留的时间可以分成三类：

(1)浓度基本不变的成分或准定常成分，寿命在 10^4～10^7a,包括 N_2,O_2 和惰性气体。

(2)可变成分,其寿命等于几年到＋几年,包括有 CO_2,H_2,CH_4,N_2O 和 O_3 等。

(3)快变成分,短寿命(寿命小于 1a),包括有 H_2O,CO,NO,NO_2,HNO_3,SO_2,H_2S 和气溶胶等。

有意思的是除了惰性气体外，大气组分的浓度和存留时间有某种相关，一般说来浓度越大的成分寿命越长。在大气化学研究中往往将注意力集中在短寿命的微量成分，这些大气组分的源、汇和浓度有较大的时空变化。它们参与各种大气化学过程，有的还参与大气辐射平衡，其变化可影响到气候。由于其浓度低，微小扰动即可影响其平衡浓度分布，人类活动的影响也最易于从微量成分的变化中显示出来。例如大量使用矿物燃料和过度的砍伐森林，使温室气体 CO_2 浓度在 200 年内增加了 70ppm,引起人们的严重关注，但其伴随的 O_2 的浓度变化则是微不足道的。

从大气环境的角度看，人类活动向大气排放各种气体和微粒，当这些物质浓度超过一定的限量以后,可能对人类、动植物或材料产生不良影响,即构成了环境污染,并称之为大气污染物。其实，能造成生态环境影响的污染物并非都来自人为污染。例如火山爆发,大量喷出的 H_2S 和粒子就直接影响到环境甚至影响到平流层的组分分布。大的火

山爆发可造成后续年份的全球气候变冷。即使在远离都市的清洁地区，森林释放的天然碳氢化合物，在适量的氮氧化物条件下，也可以产生高浓度的 O_3。林火产生的大量的 CO_2，湿地、昆虫、牲畜大量排放的 CH_4，也是温室气体，它们的浓度在大气中快速增加，可影响全球气候。污染物不仅可以直接由源释放出来，在大气中可发生化学转化生成次生污染物。大气污染物一旦进入大气，就参加到大气这个动态系统中来，即要参与大气循环过程，在大气中输送，转化与地面、海洋和生物相互作用，被地面或海洋所吸收而从大气中清除掉。在循环过程中，它们可能对生态环境造成危害。人们对于工业和大城市**份油**空气特别是有害物质泄露所造成的污染事件已比较熟悉，而对潜在污染危害的认识还是近年来的事。大量使用矿物燃料和过渡开发森林资源造成的 CO_2 的积累可使气候发生变化；大量使用氯氟碳化物可能造成臭氧层破坏；燃烧产生的 H_2S，氮氧化物造成的酸雨破坏森林、植被和材料，使湖沼酸化。这些污染物常常是以人们不易察觉的、缓慢的危害人类的生存环境和人类本身，有些破坏可能是不可逆转的，其影响超出了局地范围，而是区域的和全球的。

表 1.2　对流层清洁大气和城市污染大气微量成分浓度(ppb)

物种	清洁对流层	污染大气
SO_2	1～10	20～200
CO	120	1000～10000
NO	0.01～0.05	50～750
NO_2	0.1～0.5	50～250
O_3	20～80	100～500
HNO_3	0.02～0.3	3～50
NH_3	1	10～25
甲醛	0.4	20～50
甲酸		1～10
HNO_2	0.001	1～8
过氧乙酰硝酸酯		5～35
非甲烷烃		500～1200

(引自 Seinfeld 等,1997)

公认的大气污染物主要有下列几类：

(1)含硫化合物(H_2S,SO_2,DMS,COS 等)。

(2)含氮化合物(NO,NO_2,NH_3,HNO_3等)。

(3) 一氧化碳和二氧化碳(CO,CO_2)。

(4)碳氢化合物,碳氢氧化合物(烃、醛、酮等)。

(5) 光化学氧化剂(O_3,H_2O_2,PAN 等)。

(6)卤素化合物(HF,HCl,氯氟碳化物等)。

(7)大气气溶胶(H_2SO_4,SO_4^{2-},NO_3^- ,多环芳烃,重金属元素等)。

(8)放射性物质。

表 1.2 中列出了几种污染物在清洁大气和污染大气中的浓度。

§1.3 地球大气的演化

地球大气的化学组成在整个地球 46 亿年的生命史中经历了巨大变化。通过研究地球大气演变过程，使我们更进一步认识到地球环境各组成部分之间的相互关系。今日地球环境是古地球环境的发展和延续，而这一演变过程仍在继续进行。充分认识地球的形成发展过程，了解地球上曾经发生的演变过程，对于预测其未来趋势，具有十分重要的意义。

1.3.1 类地行星的大气组成

太阳系有九大行星，按距太阳的距离为序，分别是水星、金星、地球、火星、木星、土星、天王星、海王星和冥王星。这些行星的大气化学成分、物理状态及结构都有不同的特点，这和各个行星在太阳系中的位置、大小以及密度等有关。除遥远的冥王星外，按物理性质和化学组成的不同，这八大行星可分成类地行星和类木行星两类，每类各 4 颗。类地行星有水星、金星、地球和火星，与类木行星相比，其质量、体积都比较小，有固体表面，化学组成以重物质为主；而类木行星没有固体表面，化学组成以 H_2,He,Ne 及 CH_4 等轻物质为主。这个分类法和以火星与木星之间的小行星带为界，分成距太阳较近的内行星和距太阳较远的外行星（包括冥王星）的分类法比较一致。

在太阳系的九大行星中，地球大气有其独特的组成，其主要成分是 N_2 和 O_2，这正是地球上得以出现和存在高等生物的最重要的条件之一。比较与地球相邻的两颗行星——火星和金星，可以看出它们的大气组成有很大差异。表 1.3 给出了它们的主要物理化学参数。金星表面压强是地球的 90 倍，其中 96%是 CO_2，并为一层浓密的硫酸滴组成的云所覆盖，几乎没有 O_2。由于 CO_2 的温室效应，其表面温度高达 732K。而火星的大气则十分稀薄，压强仅及地球的 6‰，且主要由 CO_2 组成。稀薄的大气造成其地表温度低于地球表面温度，且昼夜温度有很大变化。如果地球与其它行星在演变过程中遵从完全相同的规律的话，那么地球表面也应主要由 CO_2 所覆盖。有人按星体与太阳的位置、星体质量和轨道参数，由金星和火星的组分‘插值’推断出所谓‘行星地球’的组分假想值，其 CO_2 含量应是现在实际地球大气值的 1000 倍；而 O_2 和 N_2 的含量，实际大气是推断量的 700 倍和 26 倍。这种特殊的现象是人们长期探索的课题，它可能的解释是地球所具有的适当的日地距离，合适的尺度，使地球大气有不太小的逃逸速度和适宜的温度。在地球演变的某个阶段得以出现水圈和气圈的演变过程相互作用，逐渐演化成现代大气及与其相适应的生物圈。

需要全本请访问 www.ertongbook.com

表 1.3 类地行星的物理化学参数

		金星	地球	火星
太阳距离(天文单位)		0.723	1	1.524
半径(km)		6053	6371	3380
行星质量(kg)		4.88×10^{24}	5.98×10^{24}	6.42×10^{23}
地面加速度(m/s^2)		8.88	9.81	3.73
反照率		0.75	0.30	0.15
太阳常数(W/m^2)		2613	1367	2613
有效温度(K)		232	255	217
地表温度(K)		732	288	223
逃逸速度(km/s)		10.3	11.2	5.0
地面压强(hPa)		92100	1013.25	6.3
大气质量(kg)		4.78×10^{20}	5.1×10^{18}	2.5×10^{16}
大气组分(%)	CO_2	96	0.03	95.3
	N_2	3.4	78.08	2.7
	O_2	0.0069	20.9	0.13
	H_2O	0.1～0.5	2	0.03
	Ar	0.007	0.93	1.6

1.3.2 地球的次生大气和水圈生成

现代宇宙演化理论认为，在广阔无限的宇宙空间里充斥着气体和粒子，尽管这些物质浓度异常稀薄，但在银河系中总质量大约有 10 亿个太阳那么多。几十亿年前太阳及其包括地球在内的星系，由这些宇宙物质凝聚而成。其中心部分是质量较大的粒子，远离中心的外圈由气体组成，主要是 H_2,O_2 ,其次是 CH_4,H_2O,NH_3 和 H_2S 等。重的元素向内集聚，逐渐形成核心，外围气体则向宇宙空间逃逸，一般说来元素越轻损失率越大。太阳系内层的行星，由于太阳辐射造成的地表高温，而使气体消散过程加快，而且无凝结成水的条件；而外层行星的气体逃逸缓慢，大气能保存轻元素，例如木星大气主要成分是 H_2 和 He。随着地球温度下降，逐渐形成地壳，而原始大气几乎逃逸光了。由于火山爆发和固体吸附气体再游离，而由地球固体部分向外释放气体，主要成分是 CO_2，CH_4,NH_3 和 H_2O ，这些成分也向宇宙逸散。次生大气中的主要成分是 CO_2 ,并含有大量的 H_2O。CO_2 逐渐积累,在 30 亿年前大约是现在大气的 10 倍。由于 CO_2 和 H_2O 的增加,温室效应也越来越强,地表平均温度也升高到 300℃左右。气体 CO_2 可以通过和地球硅酸盐作用在地壳面的积累和沉积，这样转化掉了地壳发射的 CO_2 的绝大部分。此外,大约在 4 亿年前,陆地出现了绿色植物,并大量繁衍,吸收 CO_2 ,而使 CO_2 浓度下降。然而生物圈本身也排放 CO_2 ,而水圈则吸收 CO_2。CO_2 浓度逐渐降到约 280ppm 。随着 CO_2 浓度下降，大气温度也下降。由于地表温度降低，H_2O 可以凝成液体水，出现了云、雨,并在地球表面积聚,演变成水圈。

1.3.3 大气中氧的产生和生物圈的形成

现代地球大气与其它类行星的主要区别在于它有足够量的氧气，可维持生命的新陈代谢，并有一臭氧层保护，维持了生命存在的条件，因而与其它行星不同，地球上有生物圈。在地球的次生大气中，由于 H_2O 光解可能产生少量的 O_2，但其浓度很低。在 30 亿年前，它还不及现在大气中 O_2 浓度的 1‰，而 O_3 的浓度就更低。现代大气是在地球生物圈形成和演变过程中经相互作用演变而成的，其主要过程是植物的光合作用，在阳光作用下，植物吸收 CO_2，产生 O_2 和有机物。用化学式可表示为

$$nCO_2 + nH_2O + h\nu - (CH_2O)_n + nO_2 \qquad (1.10)$$

式中 $(CH_2O)_n$ 代表有机物，$h\nu$ 为光子能量，由上式可以看出，光合作用每固定 1mol 的 C，相应产生 1mol 的 O_2。

由于次生大气中 O_2 浓度极低，最初出现的生命应是厌氧的，生活在水下，以避免受到短波紫外辐射的伤害。它们的生命活动会释放 O_2，使大气中 O_2 浓度升高，随之 O_3 浓度也升高，藻类生物体也随之从水下而渐次发展到水面上。有呼吸代谢的生命体，所需的最低限度的 O_2 浓度大约为现代大气 O_2 浓度的 1%。按地质年代考证，这类生命大约在 14 亿年前开始出现，而大约在 7 亿年前，出现 O_2 能在细胞中扩散输送的生命体。因而可以确定，至少在 6 亿年前，地球大气中 O_2 的浓度已达到现在的 1%。陆地生命的出现，要求有更高浓度 O_2 的环境，其光解产生的 O_3 应达到能足以屏蔽有害于地面生命的紫外辐射。表 1.4 列出了柱体 O_3 总量随大气中 O_2 含量的变化。当浓度达到现代大气中 O_2 浓度的十分之一时，所产生 O_3 的浓度就几乎完全屏蔽了有害的紫外辐射，这大约在 4 亿年前。陆地绿色植物的大量出现，使 O_2 的浓度进一步升高，并逐渐演化出由低级到高级的植物和动物。由此可以看出，地球大气圈和生物圈的形成和演变是在相互作用下进行的。现代生物圈所能适应的大气环境本身也是由于生物圈漫长的演变中与之相互作用的结果。直到人类活动能够明显地影响大气环境之前，生物圈的调控作用维持了地球大气的相对稳定。现在面临的问题则是由于人类活动使大气层发生了激烈变化，破坏了大气层，从而危及生物乃至人类的生存环境。

表 1.4 地球大气演化中的 O_2 和 O_3

O_2 浓度（相当于现代大气）	O_3 气柱总量（分子数/cm^2）	O_3 吸收紫外线的比		屏蔽紫外所需水深(m)	
		250nm	320nm	250nm	320nm
10^{-4}	5.2×10^{15}	0.06	0.00	6.0	5.4
10^{-3}	7.0×10^{16}	0.54	0.03	5.2	5.3
10^{-2}	1.6×10^{18}	1.00	0.45	—	4.2
10^{-1}	5.9×10^{18}	1.00	0.89	—	0.8
1	9.7×10^{18}	1.00	0.97	—	—

（引自 Wayne，2000）

本 章 小 结

1. 大气化学研究大气的组成及影响其组成的过程。大气圈是地球环境圈的组成部分,大气化学不仅研究发生在大气中的化学组成的输送、转化,还要研究气圈与地圈、水圈和生物圈的相互作用。

2. O_2,N_2构成了地球大气的主要部分，大气还包含惰性气体和 H_2O,CO_2,O_3,CH_4,CO等，以及众多的其它微量成分和悬浮的液态或固态的粒子。许多微量成分活跃参与大气化学变化。

3. 大气组分浓度可用单位体积中所含物种质量、摩尔数或分子数来表示，也可用混合比表示。大气组分在大气中的存留时间表征了这些组分参与大气中循环过程的活跃程度。

4. 现代大气是在漫长的地球演化过程中，由次生大气演化而来的。水圈的出现、生命的产生和演变对形成现代大气起着关键作用。

习 题 一

1. 证明在常温下($P = 1013.25\ hPa$, $T = 298\ K$)，由用 ppb 表示的混合比转化成用 $\mu g/m^3$ 表示的质量浓度的系数，对气体 CO,O_3,N_2O,NO,NH_3,SO_2 等气体分别为 1.15. 1.96. 1.80. 1.23. 0.695. 2.62.

2. 在常温下($P = 1013.25\ hPa$, $T = 298\ K$)，体积比为 60ppbv 的 O_3 用 $\mu g/m^3$ 表示是多少？$100\mu g/m^3$ 的 SO_2 是多少 ppm?

3. 气溶胶成分的浓度有时可以用体积混合比的单位 ppb 表示。证明：在标准状况下($P = 1013.25\ hPa$, $T = 298\ K$)，1ppb 的 NO_3^- 等于 2.14ppb (质量比) 或 $2.53\mu g/m^3$;1ppb(摩尔比)的 NH_4^+ 等于 $0.75 g/m^3$。

4. CO_2 的浓度是 354ppmv。求 1 大气压，0℃时，$1m^3$ 空气中的 CO_2 分子是多少个？

5. 假设全球云的覆盖率是 60%，其中一半的云产生降水，云的厚度是 3000m，液态水含量是 $0.8\times10^{-3}\ kg/m^3$。再假设全球的降水速率是 1m/a($P = 100 g/(cm^2 \cdot a)$)。估计云内液态水的停留时间。

第二章　化学动力学和光化学基础

本章的主要内容是为没有学习过大学化学课程的读者准备的基础知识。为了能定量地研究大气化学过程，此前需要作一些化学基础知识的准备。定量研究大气化学过程的中心问题是：研究化学转化是如何进行的？它们进行的快慢怎样？化学动力学正是研究化学反应的快慢，即反应的速率。化学反应往往并不是以化学反应方程中所有反应的分子同时碰撞，而简单的一步完成。总变化是一系列反应的结果，这个系列即是反应机理。通过研究反应速率，获得反应机理的线索，可以知道发生反应的根本原因。大气化学反应的系列常常是在光辐射照射下所引发，了解大气光化学反应机理，确定其反应速率是研究大气化学的关键问题。

本教程不是化学专业书籍，不可能全面系统讲述化学基础，只是围绕后续的内容作些介绍。如果读者已具备这些基础知识，在学习中可以跳过。

§2.1　化学反应速率和反应级数

一般大气化学反应的速率可以表示为反应物（或产物）的浓度变化与变化时间的比率，常表示为每秒每立方米大气中反应物摩尔数的变化

$$\text{化学反应速率} = \frac{\text{反应物(产物)浓度变化}}{\text{时间}} \quad [\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})]$$

一个化学反应一般地可以用如下化学反应式表示

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD \tag{2.1}$$

式中 A 和 B 代表反应物，C 和 D 代表产物；a,b,c,d 称为化学计量系数，表明发生反应时，反应物和产物分子数的比例关系。反应物及产物总量或浓度随时间的变化可以用其总量或浓度的时间导数表示，即 $\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t}$，$\frac{\mathrm{d}[B]}{\mathrm{d}t}$，$\frac{\mathrm{d}[C]}{\mathrm{d}t}$ 和 $\frac{\mathrm{d}[D]}{\mathrm{d}t}$，他们应满足下列关系式

$$-\frac{1}{a}\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{b}\frac{\mathrm{d}[B]}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{c}\frac{\mathrm{d}[C]}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{d}\frac{\mathrm{d}[D]}{\mathrm{d}t} \tag{2.2}$$

上述关系式的意义是明显的，它实际上反映了质量的守恒，称为质量作用定律。

例 2.1 用反应 $N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH$。说明质量作用定律。

上述反应方程表示当 N_2 消耗 1mol 时，H_2 必须消耗 3mol，其结果可生成 2mol 的

NH_3 假如上述反应在一分钟内完成，则有

$$\frac{d[N_2]}{dt} = -\ 1mol/min$$

$$\frac{d[H_2]}{dt} = -\ 3mol/min$$

$$\frac{d[NH_3]}{dt} = 2mol/min$$

用各自的计量系数去除，即可得

$$-\frac{d[N_2]}{dt} = -\frac{1}{3}\frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[NH_3]}{dt} = 1mol/min$$

这就和上述的质量作用定律一致。

2.1.2 速率方程和速率系数

对任何一个给定的反应，影响其反应速率的重要因素是反应物的浓度。通常如果我们在一段时间内监测化学反应，会发现随着反应物的消耗，反应速率逐渐减小，也即速率是以某种方式和反应物浓度有关。事实上，反应速率几乎总是和反应物浓度的适当方次成正比。对前述的一般反应式，反应速率 R_A 应可写为

$$R_A = \frac{d[A]}{dt} \propto [A]^{\alpha}[B]^{\beta} \tag{2.3}$$

如引入比例常数 k，可写为如下速率方程

$$-R_A = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta} \tag{2.4}$$

系数 k 即为反应速率系数，后面还要专门讲述。指数 α、β 是通过实验定出来的。在此要指出，指数 α，β 并不一定和化学计量系数有直接的对应关系。

2.1.3 反应的级数

反应速率方程中的 α、β 数称为此反应对反应物 A，B 的级数。$n = \alpha + \beta$ 为反应的总级数。例如反应 $H_2 + I_2 = 2HI$，实验测定其速率方程为

$$-\frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{d[I_2]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[HI]}{dt} = k[H_2][I_2]$$

故反应对 H_2 和 I_2 都是 1 级的，总级数为 2 级。

由实验确定的反应级数其值可正可负，可为整数，也可为分数。下面举例讨论几种简单的情况。

1. 零级反应：反应速率是常数，与反应物浓度无关。例如氨在铂或钨金属表面分解，不管浓度如何变化，其速率总是相同。其速率方程可写为

$$-\frac{d[A]}{dt}=k_0 \qquad t=0\text{ 时},[A]=a$$

$$[A]=a-k_0t$$

2. 一级反应：反应速率与反应物浓度成正比。反应速率方程有

$$-\frac{d[A]}{dt}=k_1[A] \qquad t=0\text{ 时},[A]=a$$

积分后有

$$[A]=ae^{-k_1t}$$

可见反应物浓度随时间指数递减。可以计算反应物的半衰期，即达到 $[A]=\frac{1}{2}a$ **的时间** $t_{0.5}$

$$t_{0.5}=\frac{1}{k_1}\ln 2$$

不难看出这里 $1/k_1$ **有时间量纲。**$\tau=1/k_1$ **是反应的弛豫时间，也即反应物** A **的生命时间 。**

3. 二级反应：如果下列反应方程对应的速率方程是二级的

$$A+B\xrightarrow{k_2}\text{产物}$$

$$-\frac{d[A]}{dt}=-\frac{d[B]}{dt}=k_2[A][B]$$

又假定

$$t=0,\quad [A]=a,\quad [B]=b,\quad [\text{产物}]=0$$

$$t=t,\quad [A]=a-x,\quad [B]=b-x,\quad [\text{产物}]=x$$

则有

$$\frac{d[x]}{dt}=k_2(a-x)(b-x)$$

利用 $\frac{dx}{dt}$ **的公式可以算出产物浓度随时间变化的规律。反过来，从实验中测出了** x **随时间变化的规律，由此即可推断出反应速率系数** k_2 **。**

例 2.2 由下列实验数据推断 NO **和** Br_2 **反应的速率方程和计算反应速率常数。**

$$2NO+Br_2\longrightarrow 2NOBr$$

实验	初始浓度(mol/L)		速率 mol/(L·s)
	NO	Br_2	
1	0.10	0.10	12
2	0.10	0.20	24
3	0.10	0.30	36
4	0.20	0.10	48
5	0.30	0.10	108

解 比较实验 1,2,3,NO **不变，**Br_2 **初始浓度线性变化，随之反应速率按相同比例变化，可知反应对** Br_2 **是** 1 **级的。比较实验** 1,4,5 **可知** Br_2 **的初始浓度不变，而** NO **初始**

需要全本请访问 www.ertongbook.com