



Министерство образования
Республики Беларусь

БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра «Экология»

Г. И. Морзак
Н. Г. Малькевич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Конспект лекций

Часть 1

Минск
БНТУ
2014

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
Белорусский национальный технический университет

Кафедра «Экология»

Г. И. Морзак
Н. Г. Малькевич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Конспект лекций для студентов дневной и заочной форм обучения
специальности 1-57 01 02 «Экологический менеджмент и аудит
в промышленности»

В 4 частях

Часть 1

ХИМИЯ АТМОСФЕРЫ

*Рекомендовано учебно-методическим объединением
по экологическому образованию*

Минск
БНТУ
2014

УДК [502.175+502.3]:54(075.8)

ББК 26.23я7

М79

Рецензенты:

С. А. Лаптенюк, канд. техн. наук, доцент кафедры «Экология» БНТУ;

В. И. Глуховский, канд. техн. наук, заведующий НИЛ «Экопром»

Морзак, Г. И.

М79 Физико-химические процессы в окружающей среде : конспект лекций для студентов дневной и заочной форм обучения специальности 1-57 01 02 «Экологический менеджмент и аудит в промышленности» : в 4 ч. / Г. И. Морзак, Н. Г. Малькевич. – Минск : БНТУ, 2014 – . – Ч.1 : Химия атмосферы. – 2014. – 54 с.
ISBN 978-985-550-045-3 (Ч. 1).

Изложены сведения об основных компонентах атмосферы, основные виды химических превращений соединений в атмосфере, характеристика реакционно-способных частиц в атмосфере и описана атмосферная химия углеводородов.

УДК [502.175+502.3]:54(075.8)

ББК 26.23я7

ISBN 978-985-550-045-3 (Ч. 1)

ISBN 978-985-550-046-0

© Морзак Г. И.,

Малькевич Н. Г., 20104

© Белорусский национальный
технический университет, 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	6
1. ОСНОВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ СОВРЕМЕННОЙ АТМОСФЕРЫ.....	9
1.1. Постоянные, переменные и случайные составные части воздуха.....	10
1.2. Неорганические компоненты атмосферы.....	12
1.3. Аэроионы.....	16
1.4. Органические компоненты атмосферы.....	17
1.5. Температурный профиль атмосферы.....	23
2. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ В АТМОСФЕРЕ.....	25
3. РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ ЧАСТИЦЫ В АТМОСФЕРЕ... ..	31
3.1. Озон.....	31
3.2. Молекулярный и атомарный кислород.....	32
3.3. Гидроксильный и гидропероксидный радикалы.....	34
3.4. Оксиды азота.....	35
3.5. Соединения.....	37
4. АТМОСФЕРНАЯ ХИМИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ.....	39
4.1. Фотохимическое окисление метана.....	39
4.2. Фотохимическое окисление гомологов метана.....	42
4.3. Фотохимическое окисление алкенов.....	44
4.4. Фотохимическое окисление производных углеводородов.....	48
Список литературы.....	54

ПРЕДИСЛОВИЕ

На сегодня нет необходимости убеждать кого-либо в том, какое огромное значение для всего человечества имеет решение вопросов, связанных с проблемой охраны окружающей среды. Эта проблема сложна и многопланова. Она включает не только чисто научные аспекты, но и экономические, социальные, политические, правовые, эстетические.

В основе процессов, обуславливающих современное состояние биосферы, лежат химические превращения веществ в литосфере, гидросфере, атмосфере и живых организмах. Исследование этих процессов является предметом изучения таких областей химии, как геохимия, агрохимия, фотохимия, гидрохимия, биохимия и др. Существование глобальных процессов, происходящих в окружающей среде и связанных как с природными, так и с антропогенными факторами, демонстрирует тесную связь между явлениями, протекающими в различных частях биосферы.

В 70-х годах XX столетия возникло новое научное направление – химия окружающей среды, теория которой базируется на основных законах и понятиях классической химии, однако объекты ее исследования находятся в окружающей среде.

В основе процессов, обуславливающих современное состояние биосферы, лежат химические превращения веществ. Химические аспекты проблемы охраны окружающей среды формируют новый раздел современной химии, названный «Физико-химические процессы в окружающей среде». Это направление рассматривает химические процессы, протекающие в биосфере, химическое загрязнение окружающей среды и его влияние на экологическое равновесие, дает характеристику основных химических загрязнителей и способов определения уровня загрязнения, разрабатывает физико-химические методы борьбы с загрязнением окружающей среды, проводит изыскание новых экологически чистых источников энергии и др.

Предметом исследования химии окружающей среды являются основные физико-химические процессы, протекающие с участием абиотических компонентов и биогеохимических циклов биосферы в естественных условиях, и изменения в этих процессах, вызванные влиянием антропогенных факторов.

Понимание особенностей поведения различных химических выбросов и отходов при их попадании в окружающую среду, умение оценивать их воздействие на процессы, протекающие в биосфере, прогнозирование последствий внедрения новых технологий позволят сформулировать современные концепции природопользования, базирующиеся на принципах гармоничного взаимодействия человека с природой.

Предметом изучения дисциплины «Физико-химические процессы в окружающей среде» являются процессы трансформации и миграции соединений природного характера и загрязняющих веществ в литосфере, гидросфере и атмосфере.

Данное издание состоит из четырех частей.

В первой части изложены основные компоненты современной атмосферы, основные направления химических превращений соединений в атмосфере, характеристика реакционноспособных частиц в атмосфере, фотохимическое окисление углеводородов и их производных.

Во второй части рассмотрены физико-химические процессы, происходящие в гидросфере, основные направления химического обмена и химических реакций в гидросфере и контактирующих сферах, подходы к регулированию направленности протекания этих процессов.

В третьей части описаны процессы, связанные с состоянием литосферы и воздействия на нее основных загрязняющих веществ.

Четвертая часть посвящена основным процессам миграции и трансформации загрязняющих веществ и возможным направлениям снижения их отрицательного влияния на компоненты окружающей среды.

Предлагаемое издание предназначено для студентов экологических специальностей, а также может быть полезным для студентов инженерного профиля в рамках изучения дисциплин «Отраслевая экология» и «Промышленная экология».

ВВЕДЕНИЕ

Химия окружающей среды – наука о химических процессах и взаимодействиях в окружающей среде (ОС), а также о последствиях таких взаимодействий.

Развитие современной промышленности и сферы услуг, а также расширяющееся использование биосферы и ее ресурсов, приводят к возрастающему вмешательству человека в материальные процессы, протекающие на планете. Связанные с этим планируемые и осознанные изменения материального состава (качества) ОС направлены на улучшение условий жизни человека в техническом и социально-экономическом аспектах. Ранее считалось, что природа обладает неограниченными способностями компенсировать воздействие человека, хотя необратимые изменения ОС известны уже столетия.

На основании структуры и физико-химических свойств вещества сказать о его поведении в ОС можно лишь немного, необходимо экспериментально исследовать наиболее важные особенности каждого вещества. Важно выяснить длительность воздействия химических продуктов на ОС.

Окружающая среда – это совокупность природных и природно-антропогенных тел, явлений и факторов, прямо или косвенно влияющих на условия жизни человека и связанным с ними вещественным и энергетическим обменом. Основными природными компонентами ОС являются геологический фундамент, почва, поверхностные водные системы, подземные воды, атмосферный воздух, живые организмы.

В качестве прогнозного показателя интенсивности участия химических элементов в загрязнении ОС А.И. Перельман предложил использовать термин (понятие) «технофильность химического элемента» – отношение ежегодной добычи элемента в тоннах к его среднему содержанию в земной коре. Для определения среднего содержания химического элемента в земной коре А.Е. Ферсман предложил применять термин «кларк элемента» (н-р, кларк железа равен 4,65 %, т. е. таково среднее содержание его в земной коре). Наиболее известные загрязнители ОС – химические элементы (С, Рь, S, Р, Нg, Cd) – обладают высокой технофильностью (более 10). Вместе с тем данные свидетельствуют о крайне низком уровне знаний о химических элементах как о загрязнителях ОС. Даже для не-

которых элементов с очень высокой технофильностью (Bi, Sn, Br, Sb, W, Ag, Se) нет систематизированных данных с этих позиций. Для многих элементов (Cu, Zn, Cr, As, Cd) отсутствует общая картина их распределения в ОС.

Загрязняющие вещества (поллютанты) связаны с наличием источников загрязнения.

Под **источником загрязнения** понимают:

- вид человеческой деятельности (производство, поливное овощеводство, водная рекреация);
- конкретные объекты деятельности (завод, свалка, хранилища отходов, транспорт и т. д.);
- материальные носители загрязняющих веществ (отходы производства, средства химизации и т. д.).

Загрязнение ОС происходит в результате миграции загрязняющих веществ.

Миграция – непрерывный комплекс процессов, приводящих к перераспределению химических веществ в природных телах. Этот комплекс включает в себя:

- перевод химических элементов в структурное состояние, форму нахождения, которые обеспечивают их подвижность в данных внешних условиях;
- транспортировку элементов в физических и химических градиентных полях природных тел;
- осаждение;
- концентрирование элемента в результате его взаимодействия с веществом транспортирующего потока или вмещающей его природной системы;
- перевод химических элементов в неподвижное структурное состояние, равновесное с новыми внешними условиями.

Каждая миграционная система (природная) является одновременно транспортирующей и вмещающей средой. В результате миграции может происходить как рассеивание, так и концентрирование химических элементов. Процесс рассеивания химических элементов обуславливается их разбавлением или осаждением из транспортирующих потоков.

Процесс концентрации происходит в случаях, когда скорость транспортирующего потока в целом или скорость перемещения ка-

ких-либо составных частиц потока резко уменьшается. Такие участки являются геохимическими барьерами. Вся система от источника поставки элементов до геохимического барьера называется миграционным потоком или цепью распространения загрязняющего вещества. Природные среды, накапливающие загрязняющие вещества являются депонирующими. Перемещение загрязняющих веществ происходит благодаря:

- транспортирующим средам;
- водно-миграционным потокам;
- воздушно-миграционным потокам;
- биологическому поглощению элементов (транслокация) растительностью и далее по цепям питания.

Интенсивность миграции зависит:

- от скорости обмена;
- перераспределения химических элементов между компонентами природной среды;
- физических, физико-химических и биологических свойств природных систем, обуславливающих то или иное соотношение между скоростями перехода элементов в мобильное состояние, скоростями их транспорта и осаждения.

В конечном итоге интенсивность миграции зависит от ландшафтных условий, т. е. от специфики сочетания:

- гидрометеорологических;
- литолого-геохимических;
- почвенно-ботанических характеристик конкретной территории, ландшафта.

Ландшафт – природный комплекс, определяемый как:

- сравнительно небольшой специфичный и однородный участок земной поверхности, ограниченный естественными рубежами, в пределах которых природные компоненты находятся в сложном взаимодействии и приспособлены друг к другу;

- природный географический комплекс, в котором все основные компоненты (рельеф, климат, воды, почвы, растительность и животный мир) находятся в сложном взаимодействии и взаимообусловленности, образуя однородную по условиям развития единую неразрывную систему.

Численно интенсивность миграции выражается в виде индекса или коэффициента миграции – относительного показателя, сопоставляющего содержание химического элемента (или его объемную концентрацию) в фиксируемом наблюдении, месте или моменте времени по отношению к такому же состоянию природной среды, принимаемому за базовый.

Распределение химических соединений между воздухом, водой и почвой происходит в соответствии с их физико-химическими свойствами, причем факторы окружающей среды играют решающую роль. Для расчета концентрации загрязняющих веществ в конкретной среде используют такие физико-химические свойства, как:

- молекулярная масса;
- давление пара;
- растворимость в воде.

Для прогноза концентрации в соответствующей среде вводится понятие фугитивности (летучести). *Фугитивность* определяют как способность вещества выйти из той фазы, в которой оно находится в данный момент. Измеряется фугитивность в единицах давления (Па).

1. ОСНОВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ СОВРЕМЕННОЙ АТМОСФЕРЫ

Окружающая нашу планету воздушная оболочка – атмосфера – является той средой, в которой зародилась и развилась жизнь всех существующих на земле организмов, в том числе людей. Общая масса атмосферы над планетой выражается величиной порядка $5 \cdot 10^{15}$ т или 0,025 % массы исследованной части земной коры. В нормальных условиях давление атмосферного воздуха на уровне моря составляет 760 мм рт. ст. или $1,0133 \text{ кг/см}^3$. Общее давление атмосферы снижается с высотой при подъеме над уровнем моря. Ближайший к поверхности Земли слой атмосферы называется тропосферой, которая простирается в умеренных широтах на высоту 10–12 км, у экватора достигая высоты 16–18 км, а в полярных областях – только 8–9 км. Атмосферное давление в тропосфере снижается с 760 до примерно 150 мм рт. ст. Этот слой составляет почти четыре

пятых всего атмосферного воздуха. Температура в тропосфере с высотой снижается примерно на 5–6 °С на каждый километр. Выше располагается стратосфера. Этот слой атмосферы достигает высоты приблизительно 80 км от поверхности Земли. В нем сосредоточено около 20 % всей массы атмосферы. В верхних слоях стратосферы повышена концентрация озона вследствие его образования из кислорода под влиянием ультрафиолетового излучения Солнца. Еще выше располагаются мезосфера, ионосфера и сфера рассеяния. В этих зонах содержится всего 0,5 % всей массы атмосферы. В ионосфере под влиянием солнечной радиации происходит частичная диссоциация молекул газов на электрически заряженные частицы – ионы. В сфере рассеивания 800–1300 км от поверхности земли частицы воздуха могут отрываться от атмосферы и рассеиваться в мировое пространство.

1.1. Постоянные, переменные и случайные составные части воздуха

По своему химическому составу атмосферный воздух представляет собой смесь газов. Различают постоянные, переменные и случайные составные части воздуха.

По *постоянным компонентам* состав воздуха выражается следующими цифрами:

	% по объему	% по массе
Азот	78,16	75,5
Кислород	20,9	23,2
Аргон	0,93	1,28
Неон и другие инертные газы	0,01	0,02

Установлено, что состав воздуха в тропосфере, стратосфере и части ионосферы по постоянным компонентам одинаков по своей высоте и над любой точкой земной поверхности.

К *переменным составляющим* относятся углекислый газ и водяной пар. Их содержание в воздухе может изменяться. Так, содержание CO₂ изменяется в пределах одной сотой процента в ту и другую сторону от средней величины 0,03 % об. Ежедневно на планете сжигается несколько миллионов тонн топлива, и это неизбежно по-

вышает среднее содержание CO_2 в атмосферном воздухе. Установлено, что за год концентрация CO_2 в воздухе увеличивается примерно на $5 \cdot 10^{-7}$ % об. Этот прирост возрастает с развитием промышленности и может оказать заметное влияние на тепловой баланс планеты.

Содержание водяного пара в воздухе зависит от метеорологических условий в данный момент (температуры, барометрического давления, скорости и направления ветра) и наличия источников испарения воды и поэтому колеблется в довольно больших пределах: от малых долей до 4 % вес. При образовании облаков и туманов происходит конденсация водяных паров.

В составе воздуха имеются *случайные составные* части, содержание которых зависит от источника их выделения, количества выхода в атмосферу, метеорологических условий и плотности рассматриваемых примесей.

Случайными примесями к воздуху являются:

- *различные газы*, которые могут образовываться в результате жизнедеятельности организмов, разложения органических веществ, пожаров, деятельности вулканов или иных выбросов природных (подземных) газов в атмосферу, а также в итоге промышленной деятельности человека;

- *пары или капельки жидкостей*, происхождение которых относят главным образом за счет загрязнения воздуха промышленными процессами;

- *твердые составные примеси* – пыль, дым и пр., образующиеся как при распылении горных пород и почвы у поверхности земли, так и при производственной деятельности людей;

- *микрорганизмы и их споры, пыльца растений*, составляющие биологический мир атмосферы.

Среди примесей воздуха особое место занимают такие, которые появляются в результате производственной деятельности людей. Производственные загрязнения воздуха по их происхождению подразделяют на следующие группы:

хвостовые газы, получающиеся в конечной стадии производственного процесса. Сюда относятся дымовые газы от сжигания топлива или газа, образующиеся при различных химических процессах, и т. д. Обычно хвостовые газы выбрасываются через завод-

ские трубы на различную высоту над поверхностью земли. Эти выбросы могут и должны подвергаться очистке;

абгазы образуются на промежуточных стадиях производства. Их выбрасывают на небольшой высоте почти у поверхности земли. Абгазы чаще всего представляют собой вредные вещества. Их обеззараживание необходимо и возможно;

газы аспирационных систем, или местной вентиляции. Это воздух из вентиляционных укрытий (шкафов, зонтов, кожухов), устанавливаемых над работающими машинами (дробилками, мельницами, грохотами). Концентрация загрязнений в таких газах обычно высока, и их надо подвергать очистке;

вентиляционный воздух из производственных помещений, т. е. загрязненный примесями из-за неплотностей аппаратуры, несовершенства производственных процессов и др. Очистка такого воздуха из-за больших его объемов весьма затруднительна и обходится дорого;

аэрационный воздух, поступающий из производственных помещений через окна, двери, аэрационные фонари. Очистку такого воздуха организовать почти невозможно;

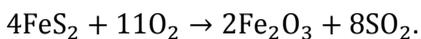
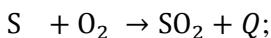
различные *неорганические выбросы*, например, загрязнения, возникающие при наружных работах с возможным распылением продукции, сырья или отходов производства, испарение вредных газов и паров из сточных вод, открытых канав и т. д.

В перечисленных группах многие из загрязнений являются ценными материалами, теряющимися безвозвратно, если их не улавливать и не возвращать в производство. Сюда относятся летучие растворители, распыленные материалы, сернистый газ и некоторые другие вещества. Рационально в таких случаях сооружать установки для улавливания этих ценных теряющихся веществ. Такие установки очень быстро окупаются.

1.2. Неорганические компоненты атмосферы

Сернистый газ. Сернистый газ (сернистый ангидрид, диоксид серы) представляет собой соединение серы с кислородом и имеет формулу SO_2 . Сера в этом соединении положительно четырехвалентная. SO_2 встречается в природе в составе газообразных продуктов вулканических извержений, лесных пожаров, морской пены, микробиологических превращений серосодержащих соединений.

Антропогенными источниками загрязнения окружающей среды SO_2 являются процессы обжига и плавления сернистых руд, работы в кузнечных, литейных, плавильных, прокатных и других цехах металлургического производства, химические процессы производства серной кислоты, получения сульфитов, при отбеливании шерсти, очистка нефтепродуктов, изготовление резины, производство удобрений, получение доменного, коксового, светильного газов и другие промышленные процессы. Образуется SO_2 при горении серы и обжиге железного колчедана и сульфидов цветных металлов по следующим формулам:



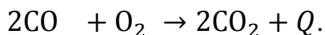
Время пребывания в атмосфере – две недели, SO_2 легко растворим в воде, переносится воздухом. Страны – импортеры SO_2 (получают больше, чем производят) – Норвегия, Швеция, Финляндия, Австрия, Швейцария, страны-экспортеры SO_2 (выпускают больше) – Дания, Нидерланды, Бельгия, Великобритания, Германия, Франция. Во время переноса SO_2 и другие кислотные выбросы лишь в очень малой степени теряют свою активность. Нейтрализация происходит только в том случае, если в воздухе одновременно находится и пыль, содержащая гидроксилы щелочных и щелочно-земельных элементов. Атмосфера очищается главным образом при вымывании кислых газов водой или снегом, а также при их «сухом» осаждении, т. е. в виде самого газа или адсорбированного на мельчайших частицах пыли.

Оксид углерода (CO) – вещество очень токсичное, попадая в легкие вытесняет кислород из его соединения с гемоглобином крови и дает карбоксигемоглобин. Склонность к реакции присоединения CO у гемоглобина Hb в 300 раз выше склонности к реакции присоединения кислорода. Эта реакция обратима:



При повышении концентрации или парциального давления CO равновесие смещается вправо.

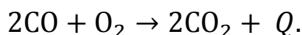
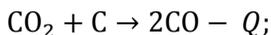
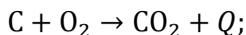
Оксид углерода является низшим оксидом углерода и при нормальных условиях представляет собой газ без цвета и запаха. СО – горючий газ и может создавать с воздухом взрывоопасные смеси, при сгорании превращается в СО₂, выделяя при этом тепло:



Оксиду углерода присуща восстановительная функция. При высоких температурах этот газ может отнимать от других веществ кислород и тем самым восстанавливать другие элементы в их соединениях с кислородом.

Природными источниками поступления СО в окружающую среду являются вулканизм, процессы окисления метана (с помощью ОН-радикала); антропогенными источниками – неполное сгорание топлива, получение искусственного топлива, генераторного, водяного газа, газа переработки сланцев, газа подземной газификации, выхлопные газы автомобилей, углеобогащительные фабрики, заводы по нефтепереработке, металлургическая промышленность.

Одним из главных источников загрязнения атмосферного воздуха СО является сжигание топлива как в промышленности, так и в быту. При сжигании твердых и жидких топлив поочередно протекают следующие процессы:



Считается, что при сжигании 1 т топлива в окружающую среду выделяется около 20 кг СО. Во многих видах искусственно получаемых топливных газов содержится СО. К ним относится генераторный газ, газ, полученный от подземной газификации угля, водяной газ, газ от переработки сланцев.

В металлургической промышленности многочисленны процессы, при которых выделяется СО: доменный процесс; литейное и кузнечное производство. СО загрязняет воздух при обжиге кирпича, извести, шихты для производства цемента. Особо необходимо отметить загрязнение воздуха СО при работе двигателей внутреннего

сгорания на автомобилях, тепловозах, тракторах. Всего в отработавших газах автомобиля обнаружено более 200 компонентов, из которых явно неядовиты только 5. До 1 % CO содержит табачный дым. Так, у горожанина-курильщика в крови содержится 5 % карбоксигемоглобина, а у некурящего – 1,5 %.

Диоксид углерода (CO₂). В отличие от монооксида углерода диоксид углерода образуется при полном окислении углеродсодержащего топлива. Атмосферный CO₂ находится в состоянии постоянного обмена с почвой, водами и живыми организмами, в результате чего создается его постоянный кругооборот в природе. Природными источниками поступления CO₂ в атмосферу являются вулканические извержения, выветривание содержащих углерод горных пород, микробиологический распад органических соединений над почвой и в почве, дыхание животных и растений, лесные пожары. Выбросу CO₂ противостоят процессы его фиксации из атмосферы: фотосинтез растений, растворение в морской воде, накопление соединений, богатых углеродом, и отложение богатых углеродом залежей горючих ископаемых.

Увеличение количества сжигаемого природного топлива с развитием индустриализации, особенно в течение последних 100–200 лет, привело к заметному повышению содержания CO₂ в атмосфере. В результате интенсивной обработки земли и создания новых пашен идет быстрое разрушение слоя гумуса почвы и ускоренный переход углерода в атмосферу. К этому добавляется вырубка лесов, особенно ликвидация тропической растительности, в которой издавна накопились огромные запасы углерода. Эти вырубки в значительной мере способствуют нарушению равновесия между связыванием и выбросом углерода.

Попавший в атмосферу CO₂ остается в ней в среднем два–четыре года. За это время CO₂ повсеместно распространяется, входя в состав атмосферы. Влияние CO₂ выражается не только в токсичном действии на живые организмы, но и в способности поглощать ИК-лучи (вызывать «парниковый эффект»). Согласно такой модели при удвоении содержания CO₂ в атмосфере среднее глобальное увеличение температуры составляет 0,8–2,9 °С. В тропиках потепление меньше среднего глобального, в полярных зонах – больше. При удвоении содержания CO₂ в тропосфере изменение климата с повышением температуры становится вполне вероятным, если не про-

исходит никаких компенсирующих процессов – усиленное поглощение и рассеяние излучения в стратосфере из-за загрязнений в виде пыли и аэрозолей.

Оксиды азота. Природные поступления оксидов азота в атмосферу связаны в основном с электрическими разрядами, при которых образуется NO, а впоследствии – NO₂. В очень небольших количествах NO₂ может выделяться в процессе ферментации силоса. Основная часть NO_x перерабатывается в почве микроорганизмами, причем образуется N₂O.

В последние годы постоянный выброс NO_x связан главным образом с развитием автотранспорта. Кроме того, тенденция к более полному использованию топлива также приводит к увеличению выбросов NO_x, так как повышение эффективности работы мотора связано с ростом температуры.

Образующийся в основном естественным путем N₂O безвреден для человека, что позволяет использовать его для наркоза. Его роль в загрязнении воздуха заключается в способности при химических изменениях в стратосфере способствовать разрушению озона.

Роль NO и NO₂ оценивается совместно, так как в атмосфере эти газы встречаются только вместе. В дальнейшем они приходят в равновесие с N₂O₃ и N₂O₄. Оксид азота не раздражает дыхательные пути, и поэтому человек может его не чувствовать. При вдыхании NO образует с гемоглобином нестойкое нитрозосоединение, которое быстро переходит в метгемоглобин, при этом Fe²⁺ переходит в Fe³⁺. Ион Fe³⁺ не может обратимо связывать O₂ и, таким образом, выходит из процесса переноса O₂.

По мере удаления от источника выброса все большее количество NO переходит в NO₂. Этот последний желто-коричневый газ особенно сильно раздражает слизистые оболочки. При контакте с влагой в организме образуются азотистая и азотная кислоты, которые, подобно многим другим кислотам, разъедают стенки альвеол легких.

1.3. Аэроионы

Под влиянием радиоактивного излучения и космических лучей происходит ионизация части молекул газов, находящихся в воздухе. В результате образуются группы молекул, несущих отрицательный или положительный заряд, это *легкие ионы*, их размер около 10⁻⁷ см.

Электрический заряд также может быть связан со взвешенными частицами воды или пыли, имеющими размер около 10^{-5} см, это **тяжелые ионы**. Как легкие, так и тяжелые аэроионы могут иметь отрицательный и положительный заряд, с чем связано их движение в электрическом поле атмосферы – положительные ионы двигаются к поверхности земли, а отрицательные – от нее. В результате возникает электрический ток. Расчеты и наблюдения показывают, что за счет радиационного излучения в 1 см^3 атмосферы в секунду образуется около 10 пар легких ионов. Концентрация легких ионов колеблется от нескольких десятков до 1000 в 1 см^3 . Тяжелых ионов в ландшафте обычно больше, чем легких, их число колеблется от сотен до сотен тысяч.

Установлено, что аэроионы влияют на здоровье человека, причем отрицательно заряженные легкие ионы оказывают благотворное действие. Особенно много таких ионов образуется на морском берегу во время прилива, вблизи водопадов и фонтанов, на берегах бурных горных рек. Наоборот, в сильно запыленном воздухе число легких ионов уменьшается. Имеются данные, что повышенное содержание положительно заряженных легких ионов на горных вершинах способствует возникновению горной болезни и эти же ионы ухудшают самочувствие людей.

Таким образом, ионизация воздуха является важным гигиеническим фактором и должна стать составной частью геохимической характеристики ландшафта.

1.4. Органические компоненты атмосферы

Метан. Метан является одним из главных органических компонентов атмосферы Земли. Выделение его в составе болотного, рудничного и природного горючих газов было известно давно, однако факт присутствия метана во всей толще тропосферы был установлен только в 1948 году. Установлено участие метана в образовании озона в тропосфере в результате фотохимических реакций. Окисление метана в стратосфере служит одним из главных источников оксида углерода и весьма важных промежуточных частиц – гидропероксидных радикалов. Концентрация метана в воздухе над Северным полушарием колеблется в довольно широком интервале: от 1,3 до 2,3 частей на миллион по объему (млн^{-1}), но чаще всего эта вели-

чина достигает 1,6–1,7 млн⁻¹. Наиболее высокое содержание СН₄ (5 млн⁻¹) наблюдается в воздухе над территориями, в недрах которых имеются крупные залежи нефти, природного газа или каменного угля. Самые низкие концентрации обнаружены в атмосфере высокогорных районов. Отмечается уменьшение его концентрации зимой и летом и наличие двух максимумов, приходящихся на весну и позднюю осень. Значительные колебания концентрации СН₄ в приземном слое воздуха над сушей указывают на большое влияние на его содержание ряда местных факторов.

Изучение содержания метана в нижней тропосфере показало, что оно носит отчетливый сезонный характер: если в зимнее время наблюдалось почти одинаковое распределение СН₄ до высоты 5 км, то летом в том же слое воздуха наблюдается значительный градиент концентраций. По-видимому, концентрация СН₄ и его распределение в приземном слое воздуха зависят от соотношений между мощностью источников, интенсивностью процессов атмосферной диффузии и фотохимического окисления.

В стратосфере происходит дальнейшее уменьшение содержания СН₄. Наиболее значительный градиент концентраций наблюдается в тропопаузе: на верхней границе тропосферы (14,5 км) – 1,58 млн⁻¹, а на высоте 19 км – 1,2 млн⁻¹. В верхних слоях стратосферы на высоте 50 км содержание СН₄ составляет всего 0,3 млн⁻¹. Исследования образцов воздуха из пузырьков в толще арктических льдов с возрастом 1100–2600 лет показали, что несколько столетий назад концентрация СН₄ составляла примерно половину современной величины. Заметное увеличение содержания СН₄ в атмосфере началось на рубеже XIX и XX вв. и с тех пор носит экспоненциальный характер. Сохранение нынешнего темпа роста концентрации СН₄ может привести к удвоению его содержания в тропосфере в ближайшие 35–40 лет. С 1915 года скорость увеличения концентрации СН₄ возросла в 20 раз, что соответствует ежегодному приросту на 1,7 %. Содержание СН₄ в воздухе крупных городов значительно превосходит фоновое. Вызывает опасение, что увеличение количества метана в атмосфере приведет к накоплению тепла, так как он обладает способностью поглощать ИК-лучи (вызывать «парниковый эффект»).

Ацетилен. Ацетилен не относится к главным органическим компонентам атмосферного воздуха, но он часто используется в качестве трассера, характеризующего вклад автомобильного транспорта в за-

грязнение городского воздуха. Фоновые концентрации ацетилена 0,08–0,4 мкг/м³. Так же, как и в случае с CH₄, градиент содержания C₂H₂ наблюдается в нижних слоях тропосферы между обоими полушариями. В воздухе над сушей в сельских районах, как правило, отмечается более высокое содержание ацетилена (5–7 мкг/м³). Концентрация C₂H₂ быстро снижается с высотой.

Концентрация C₂H₂ в атмосфере городов может достигать значительных величин, в десятки и сотни раз превосходящих фоновые. Его содержание в городском воздухе сильно колеблется в течение суток. Чаще всего максимальные концентрации C₂H₂ приходятся на утренние часы и вечернее время.

Из-за малой реакционной способности C₂H₂, время полураспада которого в атмосфере оценивается несколькими месяцами, он переносится на большие расстояния воздушными потоками и обнаруживается во всей толще тропосферы, а также в нижних слоях стратосферы.

Летучие углеводороды C₂–C₂₀. Помимо CH₄ и C₂H₂ в открытой атмосфере постоянно присутствуют сотни других легколетучих углеводородов. Большие количества легколетучих углеводородов содержатся над континентом. Общее количество углеводородов в воздухе зависит от вклада обоих источников и за короткий промежуток времени может изменяться более чем на порядок.

Основной природный источник поступления легколетучих углеводородов в атмосферу – растительность. В воздухе под пологом лесов различных типов обнаружено более десяти монотерпеновых и сесквитерпеновых углеводородов. Данные соединения участвуют во многих важных атмосферных процессах. Это относится прежде всего к таким реакционноспособным соединениям, как изопрен C₅H₈ и монотерпеновые углеводороды C₁₀H₁₆, которые при определенных условиях вступают в фотохимические реакции, приводящие к образованию озона и аэрозольных частиц в тропосфере.

Наиболее значительную фракцию органической компоненты воздушного бассейна городов составляют летучие углеводы C₂–C₂₀. Суммарные концентрации углеводородов в городской атмосфере часто на два-три порядка превышают их количества в негородских районах. Наивысшие концентрации наблюдаются в городах, расположенных в котлованах или защищенных от ветров горами, так как длительное безветрие и частые температурные инверсии благоприятствуют накоплению загрязнителей.

Присутствующие в городской атмосфере углеводороды при подходящих условиях могут вступать в многочисленные превращения, приводящие к образованию вторичных загрязнителей, чрезвычайно вредных для здоровья человека (озон и другие окислители, альдегиды, аэрозоли и т. п.). Участие таких углеводородов в этих процессах зависит главным образом от их реакционной способности, определяющейся химическим строением. Поэтому для характеристики химической обстановки в атмосфере совершенно не достаточно знать общее содержание углеводородов, но необходимо иметь информацию об индивидуальном или хотя бы о групповом составе органических компонентов.

Кислород-, азот- и серосодержащие соединения. Наряду с углеводородами в атмосферном воздухе присутствуют многие их производные, содержащие различные функциональные группы. Вследствие большой реакционной способности время жизни этих соединений в атмосфере довольно мало и, как правило, не превышает нескольких часов, а иногда исчисляется минутами. Поэтому такие короткоживущие соединения часто могут быть обнаружены лишь в непосредственной близости от источников, из которых они поступают в атмосферу. Однако по сравнению с большинством углеводородов их производные, содержащие в составе молекул атомы кислорода, азота и серы, обладают высокой физиологической активностью и оказывают значительное влияние на качество среды обитания человека. Содержание многих из них в воздухе населенных пунктов нормировано уровнем предельно допустимой концентрации (ПДК) или ориентировочно-безопасным уровнем (ОБУВ) концентрации. Общее же число легколетучих производных углеводородов, присутствующих в атмосфере постоянно или хотя бы эпизодически, вероятно, очень высоко. Помимо компонентов природного происхождения, выделяемых живыми организмами или разлагающимися растительными и животными тканями, в воздух в тех или иных количествах поступают практически все соединения, являющиеся промежуточными и конечными продуктами промышленного органического синтеза: формальдегид, метанол, ацетонитрил, этиламин, этиленоксид, муравьиная кислота, ацетон, уксусная кислота, масляный альдегид, диэтиловый эфир, фенолы, этилнитрит, бензальдегид, бензофуран, ацетофенол и др.

Карбонильные соединения. Карбонильные соединения наряду с углеводородами являются постоянными компонентами земной атмосферы. Однако в отличие от углеводородов, источники которых расположены на поверхности земли и связаны с жизнедеятельностью различных организмов или производственной деятельностью человека, многие карбонильные соединения образуются также непосредственно в атмосфере в результате ряда фотохимических процессов. Это относится прежде всего к простейшему представителю класса – формальдегиду (CH_2O). В средних широтах Северного полушария фоновые концентрации CH_2O в воздушных массах, поступающих из морских районов, не превышают $0,5 \text{ мкг/м}^3$. Отмечается зависимость содержания CH_2O от погодных условий: максимальные концентрации, как правило, наблюдаются в теплую солнечную погоду, тогда как во время длительного ненастья и после выпадения осадков они резко уменьшаются. Максимальное содержание CH_2O наблюдается в утренние часы и ранним вечером, а минимальное – в ночное время. В течение недели самые высокие концентрации приходится на рабочие дни, тогда как в субботу и воскресенье они значительно уменьшаются.

Алифатические альдегиды и кетоны присутствуют в атмосфере сельских районов. Количество их зависит в первую очередь от удаленности от городов и крупных автострад. Кетоны, так же как и ацетаты, являются активными растворителями и способны к растворению почти всех органических пленкообразователей лакокрасочных материалов. Наиболее часто используется ацетон CH_3COCH_3 . Это очень подвижная легкоиспаряющаяся жидкость с характерным острым запахом. На человека пары ацетона действуют раздражающе. При длительном вдыхании проявляются наркологические действия.

Спирты и карбоновые кислоты. Ответственными за поступление н-бутилового спирта в атмосферу являются некоторые микробиологические процессы, протекающие в верхних слоях почвы, в основном тундры. Спирты широко используются в качестве полупродуктов органического синтеза и растворителей в различных отраслях техники. Чаще всего применяются этиловый $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, бутиловый и изобутиловый $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ спирты. Применение метилового спирта CH_3OH , хотя и обладающего хорошей растворяющей способностью, ограничено из-за его высокой токсичности (при вдыхании паров или попадании в желудок поражает нервную и сосуди-

стую системы и вызывает временную и постоянную слепоту). Спирты используются при производстве пластмасс и синтетического каучука, в качестве растворителей лакокрасочных материалов, как экстрагенты при извлечении жиров, а также как компоненты автомобильных тормозных жидкостей.

Простейшие карбоновые кислоты появляются в воздухе городов главным образом в результате атмосферных фотохимических процессов. Максимальное содержание кислот может наблюдаться после выпадения атмосферных осадков. Это связано с высокой растворимостью их в воде.

Азот- и серосодержащие соединения. Азотсодержащие органические вещества не относятся к постоянным компонентам атмосферы, а появляются в ней эпизодически и лишь в небольших количествах. Тем не менее две группы соединений – N-нитрозамины и пероксиацилнитраты – привлекают к себе внимание. N-нитрозамины принадлежат к канцерогенным веществам, и одним из наиболее активных в этом отношении является простейший представитель ряда – диметилнитрозамин. Наибольшие количества его фиксируются в воздухе вблизи предприятий, производящих или использующих в качестве промежуточного продукта алкиламины и диалкилгидразины. В летние месяцы содержание диметилнитрозамина в воздухе увеличивается в ночные часы, а днем, особенно в период максимальной солнечной радиации, заметно снижается. Это свидетельствует о разложении нитрозамина под действием солнечного света и других реагентов, присутствующих в наибольших количествах в атмосфере в дневное время. Содержание пероксиацилнитратов в воздухе тоже зависит от уровня солнечной радиации, но зависимость эта носит иной характер: максимальные концентрации обычно наблюдаются около полудня или вскоре после него. Причина заключается в том, что эти соединения – вторичные загрязнители атмосферы, образующиеся в результате фотохимических процессов. Чаще всего в воздухе встречается пероксиацетилнитрат CH_3COOONO (ПАН), который при нормальных условиях представляет собой маслянистую жидкость с резким запахом. Его пары действуют раздражающе на слизистые оболочки и обладают сильным слезоточивым действием. ПАН является фитотоксином, отрицательно влияющим на развитие многих растений. Появление его в атмосфере городов служит признаком смоговой ситуации, опасной для здоровья населения.

Галогенсодержащие соединения. Галогенсодержащие производные углеводородов являются одной из наиболее интенсивно изучаемых групп органических компонентов атмосферы. Фторхлоруглеводороды являются в основном антропогенными загрязнителями атмосферы. Промышленный выпуск фторхлоруглеводородов начался в середине 30-х годов XX века, и практически всё произведенное с того времени количество этих легколетучих и химически инертных соединений оказалось в атмосфере, что привело к возникновению ощутимого глобального фона. В открытой атмосфере обнаружено несколько десятков легколетучих галогенсодержащих органических соединений. В результате циркуляции атмосферы происходит проникновение этих долгоживущих компонентов в верхние слои тропосферы и постепенная диффузия в стратосферу. Фотодиссоциация под действием УФ-излучения солнца ($\lambda = 175\text{--}220$ нм) приводит к выделению хлора, который взаимодействует с озоном. Процесс носит циклический характер, причем атомы хлора выполняют роль катализатора, поэтому даже относительно небольшое количество фторхлоруглеводородов может вызвать заметное уменьшение концентрации озона в стратосфере.

Около 25 % от общего количества хлора, входящего в состав органических компонентов, присутствует в атмосфере в форме метилхлорида, имеющего преимущественно биогенное происхождение. Остальные 75 % приходятся на долю других хлорсодержащих соединений, поступающих из антропогенных источников. Примерно половина из этого количества хлора входит в состав фторхлоруглеводородов. Определение распределения галогенуглеводородов в толще атмосферы показало, что в тропосфере концентрация большинства из них слабо зависит от высоты. В пределах тропопаузы и в нижних слоях стратосферы в целом происходит уменьшение концентраций. Если в средних слоях тропосферы большинство галогенуглеводородов распределено довольно равномерно, то в приземном слое воздуха над континентами иногда наблюдается повышение их концентрации.

1.5. Температурный профиль атмосферы

Высотные исследования атмосферы выявили сложную её структуру. По характеру изменения температуры с увеличением высоты можно выделить несколько слоев, разделенных узкими переходны-

ми зонами – паузами. Тропосфера характеризуется средним вертикальным градиентом температуры $6\text{ }^{\circ}/\text{км}$. Высота верхней границы тропосферы меняется от 8 км в полярных широтах до 16–18 км над экватором. От более высокого слоя – стратосферы – тропосферу отделяет сравнительно тонкая зона – тропопауза. Высота тропосферы в различных широтах меняется не монотонно, а имеет разрывы. В стратосфере температура остается приблизительно постоянной до высоты 25 км, а затем постепенно возрастает до 265–270 К на нижней границе стратосферы (около 55 км). Расположенная выше мезосфера характеризуется новым понижением температуры до 190–180 К на высоте 80 км. Над ней находится отделенная переходным слоем термосфера, в которой кинетическая температура почти равномерно увеличивается с высотой до 1000–1500 К. Изменения температуры в различных слоях атмосферы связаны с изменением в них химического состава воздуха (рис. 1.1).

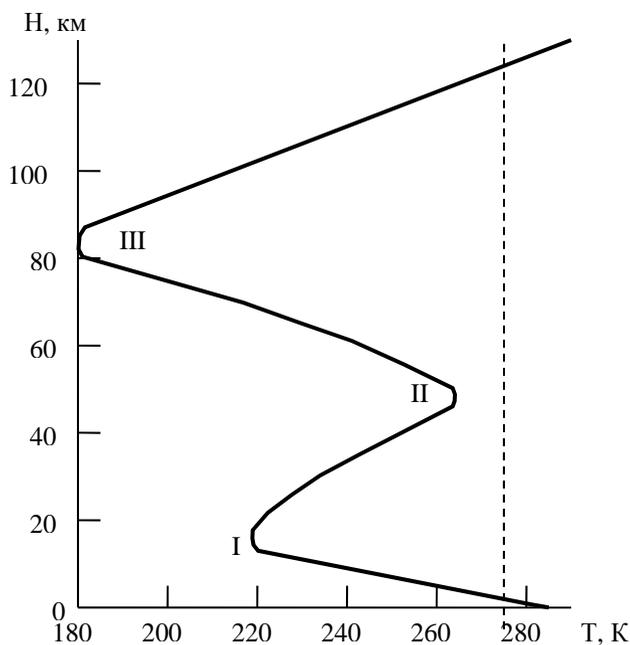


Рис. 1.1. Температурный профиль атмосферы

Атмосфера Земли состоит преимущественно из азота и кислорода с небольшой примесью других газов. В целом область ниже 90 км характеризуется интенсивным перемешиванием и поэтому имеет довольно постоянный состав. Одной из наиболее важных переменных по количеству составных частей атмосферы является водяной пар. Содержание паров воды быстро уменьшается с высотой вплоть до тропопаузы. В стратосфере оно чрезвычайно мало (около $2 \cdot 10^{-8}$ %) и мало зависит от высоты. Водяной пар является одним из поглотителей солнечной энергии и теплового излучения земной поверхности, поэтому уменьшение его концентрации с высотой приводит к снижению температуры. Решающее влияние на тепловой режим стратосферы оказывает содержание в ней озона. Нагревание воздуха стратосферы происходит благодаря поглощению ультрафиолетовой радиации Солнца озоном. В мезосфере концентрации озона и паров воды ничтожны, поэтому температура в ней ниже, чем в тропосфере и стратосфере. Рост температуры в термосфере связан с поглощением жесткой компоненты солнечной радиации молекулами и атомами кислорода и азота. В этой области наблюдается наиболее значительное изменение химического состава воздуха с высотой: по мере удаления от земной поверхности вследствие гравитационной сепарации атмосфера обогащается более легкими газами. Если в слое, расположенном на высоте 100–200 км, основными компонентами все еще остаются азот и кислород, то выше 600 км преобладают гелий и водород.

2. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ В АТМОСФЕРЕ

Основной задачей атмосферной химии является описание глобальных балансов присутствующих в атмосфере химических соединений. Особенности баланса данного компонента сказываются на его пространственном распределении, определяют значимость его вклада в радиационный режим и, тем самым, – в динамику атмосферы, влияют на санитарно-гигиенические характеристики воздуха и т. д. Для сбалансированного бюджета того или иного компонента необходимо знать все его источники и механизмы удаления, называемые *стоками*. Важнейшей характеристикой бюджета компонен-

та служит время его пребывания в атмосфере. Под *временем пребывания* понимают промежуток времени между поступлением компонента в атмосферу и стоком из нее. Эта величина неодинакова для каждой из молекул. Величина пребывания одного и того же компонента в тропосфере и стратосфере, а часто и в разных полушариях, неодинакова, поэтому она имеет смысл только в отношении к определенному атмосферному резервуару.

Скорость поступления компонента и скорость его стока являются аддитивными величинами. Скорость поступления определяется эмиссией из природных и антропогенных источников, а для очень многих соединений – еще и скоростью образования непосредственно в атмосфере в результате химических реакций.

Стоки включают в себя процессы переноса в другие резервуары (например, из тропосферы в стратосферу), сорбцию и осаждение на подстилающую поверхность и, наконец, процессы химической трансформации компонента в атмосфере. Перенос из одного резервуара в другой характерен для компонентов с достаточно большим временем пребывания. Осаждение на подстилающую поверхность особенно большую роль играет в случае малолетучих соединений, входящих в состав аэрозольных частиц. Основным стоком большинства летучих компонентов служат химические реакции в атмосфере.

На рис. 2.1 в упрощенном виде показаны основные типы химических превращений в нижних слоях атмосферы. Электронно-возбужденные молекулы соединений вступают в многоступенчатые (для простоты на схеме рассмотрены только две ступени) газофазные фотохимические реакции, которые служат, с одной стороны, стоками, а с другой – источниками новых соединений, продуктов частичного окисления и деструкции исходных компонентов. Другим направлением является сорбция газообразных примесей частицами твердых и жидких аэрозолей и последующие химические превращения в конденсированной фазе. Эти реакции могут идти как на свету, так и в темноте. Очевидно, что значительную роль в последних процессах играют катализаторы, в качестве которых, скорее всего, выступают минеральные компоненты атмосферы. На каждой из этих стадий образуются конечные неорганические продукты окисления (вода и оксиды углерода), а некоторые промежуточные могут частично выводиться из атмосферы благодаря процессам мокрого и сухого осаждения. Трудно оценить роль того или иного

направления в формировании стоков отдельных соединений. Можно только предположить, что гетерогенные процессы особенно важны в химии городской атмосферы, содержащей большое количество аэрозолей.

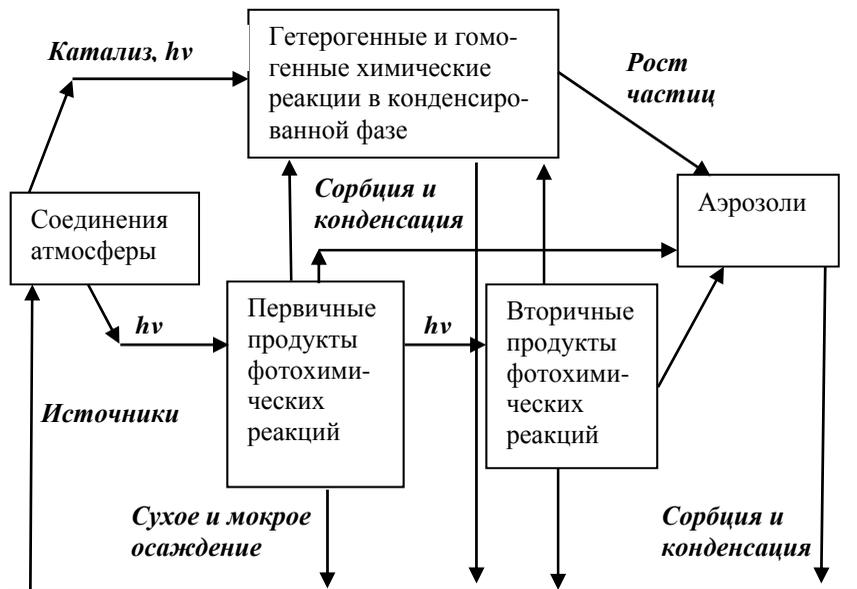


Рис. 2.1. Превращения летучих компонентов в атмосфере

Химическая кинетика дает ценную информацию о числе молекул или иных частиц, участвующих в реакции, и о промежуточных стадиях процесса, т. е. сведения, без которых невозможно судить о механизме реакции. Основное положение химической кинетики заключается в том, что скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов.

Если записать реакцию в виде уравнения



то скорость реакции v будет

$$v = k [A]^a [B]^b \dots$$

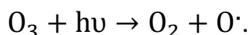
Сумма показателей степеней

$$a + b + \dots = n$$

называется порядком реакции. Скорость реакции можно выразить через уменьшение концентраций одного из реагирующих веществ в виде дифференциального уравнения:

$$v = - \frac{d[A]}{dt}^a = \frac{d[B]}{dt}^b = \dots$$

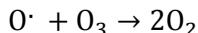
Первый порядок соответствует реакциям разложения. Примером такой реакции может служить разложение озона под действием солнечного света:



Ей соответствует уравнение первого порядка

$$v = k_1 [O_3] = - \frac{d[O_3]}{dt}$$

Взаимодействие образовавшегося в данной реакции атома кислорода с другой молекулой озона дает пример реакции второго порядка:

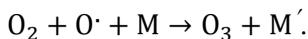


с кинетическим уравнением

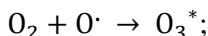
$$v = k_2 [O\cdot][O_3] = - \frac{d[O\cdot]}{dt} = - \frac{d[O_3]}{dt}$$

Коэффициент пропорциональности k называется *константой реакции* и имеет физический смысл удельной скорости процесса, когда концентрация каждого из реагентов равна единице.

Реакции более высокого порядка редки, так как вероятность одновременного столкновения трех и более частиц крайне мала. Однако известны многочисленные реакции в атмосфере, подчиняющиеся уравнениям третьего порядка. Примером служит взаимодействие атомарного и молекулярного кислорода с образованием озона:



Роль «третьего» (M) выполняет молекула азота или кислорода. Последние не изменяются химически, но принимают на себя избыток выделившейся при реакции энергии (M^*) и тем самым стабилизируют молекулу озона. Эта реакция протекает в две стадии, называемые элементарными. На первой стадии происходит образование возбужденной молекулы озона, а на второй избыток энергии передается молекуле M:



Скорость этой реакции выражается в виде

$$v = k_3 [\text{O}\cdot] \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{M}] = - \frac{d[\text{O}\cdot]}{dt}.$$

Скорость химической реакции сильно зависит от температуры. Один из важнейших законов химической кинетики, дающий наибольшую информацию о механизме реакции, связывает константу ее скорости с температурой – закон Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-E/RT},$$

где A – предэкспоненциальный множитель, частотный фактор, показывающий число столкновений в 1 см^3 за 1 с при концентрации 1 моль/см^3 ;

e – основание натуральных логарифмов;

E – энергия активации реакции, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная ($8,314 \text{ Дж/(моль К)}$);

T – температура, К.

Молекулы вступают в реакцию, только если их энергия равна E или превышает ее. Таким образом, **энергия активации** – это избыток энергии, который необходим молекулам реагентов (в сравнении со средней энергией молекул газа) для прохождения реакции. Физический смысл энергии активации для обратимого процесса можно представить схемой $A + B \leftrightarrow C + D$ (рис. 2.2).

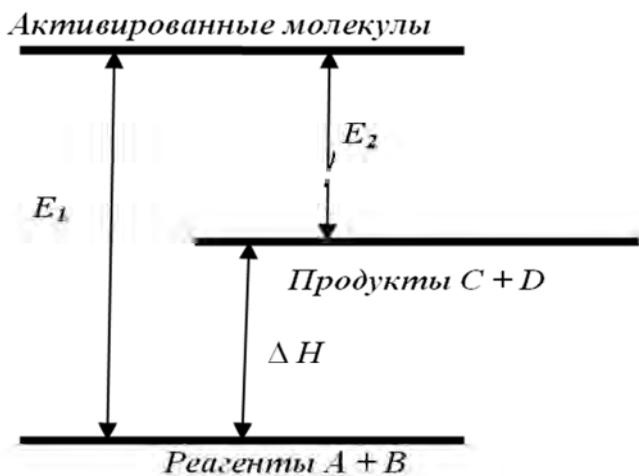


Рис. 2.2. Схема уровней энергии реагентов, активных молекул и продуктов реакции

Средние энергии исходных молекул, продуктов и активированных молекул представлены на нем уровнями энергии. При этом E_1 – энергия активации прямой реакции, а E_2 – обратной. Разница между ними

$$E_1 + E_2 = \Delta H$$

называется *теплотой* (энтальпией) *реакции*.

Активация молекул осуществляется благодаря бимолекулярным столкновениям, которые происходят тем чаще, чем выше температура. Для атмосферных реакций, обычно происходящих при довольно низких температурах, важным фактором активации является солнечный свет. При этом поглощение энергии часто приводит к

разрыву связей в молекулах с образованием свободных радикалов. Свободные радикалы имеют орбиталь с неспаренным электроном, и поэтому они обладают высокой реакционной способностью и могут существовать только лишь очень короткое время.

Реакции, инициируемые квантами света, называются *фотохимическими*. Поглощение света с длиной волны менее 800 нм (граница красной области видимого света) приводит к изменениям электронной, вращательной и колебательной энергии молекул. В общем случае при поглощении кванта света с частотой ν могут проходить следующие процессы:

- образование электронно-возбужденных молекул: $A + h\nu \rightarrow A^*$;
- дезактивация за счет флуоресценции: $A^* \rightarrow A + h\nu^*$;
- дезактивация (тушение) за счет соударения с другими молекулами: $A^* + Q \rightarrow A + Q^*$;
- диссоциация: $A^* \rightarrow B + C$.

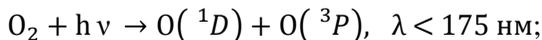
Согласно закону Эйнштейна каждый квант поглощенного света вызывает элементарную химическую реакцию. Однако после поглощения могут происходить побочные процессы (тушение и т. д.), поэтому число молекул, подвергающихся химической реакции при поглощении кванта света, обычно отличается от единицы.

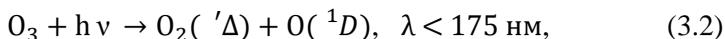
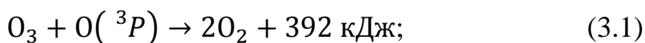
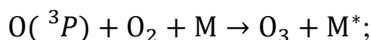
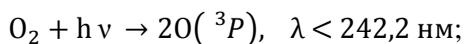
3. РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ ЧАСТИЦЫ В АТМОСФЕРЕ

Химические превращения в тропосфере и стратосфере инициируются главным образом продуктами фотолиза таких молекул, как O_3 , O_2 , N_2O и NO_2 .

3.1. Озон

Важнейшим компонентом, определяющим химию стратосферы, является озон. Главные процессы, ответственные за цикл озона в стратосфере, описываются реакциями (цикл Чепмена)



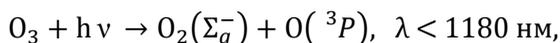


где (3P) – атом в основном состоянии;

($^1\Delta$) – метастабильное возбужденное состояние молекулы, не отличающееся высокой реакционной способностью;

(1D), – метастабильное состояние атома.

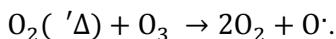
Выделение тепловой энергии при разложении озона в реакциях (3.1) и (3.2) приводит к образованию инверсионного слоя на высотах примерно от 15 до 50 км. Максимум равновесной концентрации озона приходится на высоту около 25 км. В приземных слоях воздуха присутствие озона связывают как с процессами переноса их стратосферы, так и с его образованием в результате ряда фотохимических реакций с участием оксидов азота и органических веществ. Фотолитическое разрушение озона происходит под действием света видимой области с длиной волны менее 1180 нм. При этом образуется молекулярный и атомарный кислород в основном состоянии:



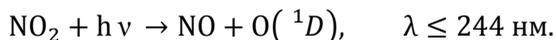
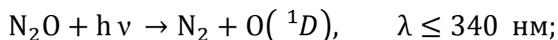
где (Σ_g^-) – молекула в основном состоянии.

3.2. Молекулярный и атомарный кислород

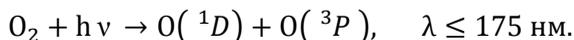
При фотолизе озона светом с длиной волны менее 310 нм происходит образование молекулярного кислорода в метастабильном возбужденном состоянии $O_2(^1\Delta)$ по уравнению (3.2) со средним временем жизни в стратосфере 64,6 мин. Наибольшие его концентрации наблюдаются на высотах 30–80 км с максимумом $4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ на высоте 50 км. Молекула $O_2(^1\Delta)$ не отличается высокой реакционной способностью. С наибольшей скоростью она реагирует с озоном:



В химии стратосферы более важное значение имеет вторая частица, образующаяся в реакции (3.2) – $O(^1D)$, метастабильный кислород. Его образование наблюдается также при фотодиссоциации некоторых молекул:

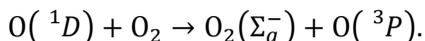


В верхних слоях стратосферы он образуется вместе с атомом кислорода в основном состоянии при поглощении света с длиной волны менее 175 нм по уравнению

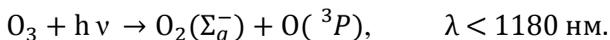
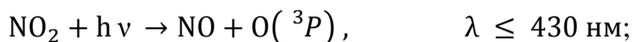


Метастабильный кислород – активная частица с временем жизни около 110 с. Его химическое и физическое тушение происходит с большой скоростью. В заметных концентрациях он обнаруживается только на высотах более 20 км.

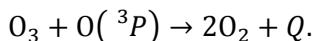
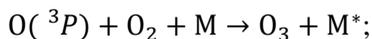
Сток $O(^1D)$ происходит в основном по реакции



Атомарный кислород в основном состоянии $O(^3P)$ в тропосфере образуется при разложении диоксида азота светом с $\lambda < 430$ нм и озона при облучении светом с длиной волны менее 1180 нм:



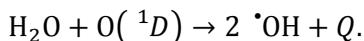
$O(^3P)$ участвует в образовании и разложении озона в реакциях



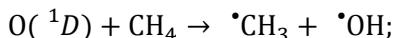
3.3. Гидроксильный и гидропероксидный радикалы

Гидроксильный радикал $\cdot\text{OH}$ образуется в результате фотолиза воды и как промежуточная частица в некоторых реакциях. Прямая фотодиссоциация воды происходит, очевидно, только в верхней стратосфере и выше стратоспаузы. В стратосфере основным процессом образования $\cdot\text{OH}$ является реакция H_2O с метастабильным кислородом:

$\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}\cdot$ (в верхней части стратосферы и выше стратоспаузы);



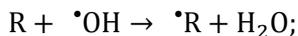
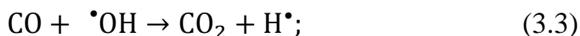
Дополнительным источником служит окисление метана и водорода:



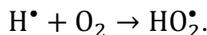
В тропосфере гидроксильный радикал образуется также в реакциях:



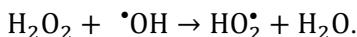
Главным стоком $\cdot\text{OH}$ в тропосфере считаются его реакции с оксидом углерода, органическими соединениями и оксидом азота:



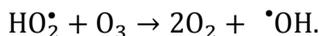
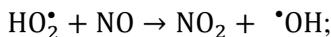
Окисление оксида углерода до CO_2 – завершающая стадия разложения углеводородов и их производных в атмосфере. Образующийся в реакции (3.3) атомарный водород быстро реагирует с O_2 , давая гидропероксидный радикал HO_2^\bullet :



Он образуется также в тропосфере при разложении O_3 и H_2O_2 гидроксильным радикалом:



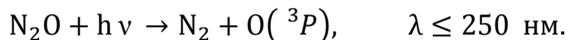
Установлено, что гидропероксидный радикал является важной промежуточной частицей в процессах горения и образования фотохимического смога. Он активно участвует в окислении NO и O_3 :



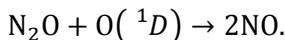
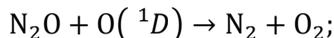
Гидропероксидный радикал примерно равномерно распределен на высотах 5–30 км с концентрациями порядка 10^7 – 10^8 см^{-3} .

3.4. Оксиды азота

Оксид азота (I) N_2O , выделяемый почти исключительно почвенными микроорганизмами, устойчив в тропосфере. Выше тропопаузы он подвергается фотолизу по реакции:

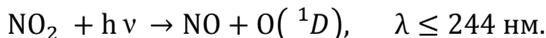


В стратосфере другим стоком для N_2O служит реакция с метастабильным атомарным кислородом:

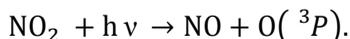


Оба процесса протекают с примерно одинаковой скоростью.

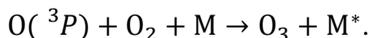
Диоксид азота NO_2 при облучении с длиной волны менее 244 нм разлагается в стратосфере с образованием $\text{O}(^1D)$ по уравнению



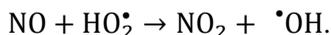
Свет с большей длиной волны (244–398 нм) приводит к NO и атомарному кислороду в основном состоянии:



Последний легко вступает во взаимодействие с молекулой кислорода, в результате чего образуется озон:

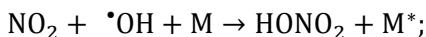
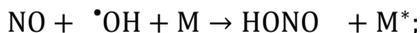


Оксид азота вновь окисляется до NO_2 гидропероксидным радикалом с выделением гидроксильного радикала:

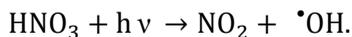
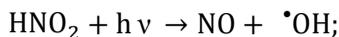


Образовавшиеся в результате такого цикла $\text{O}(^3P)$, O_3 и радикал $\cdot\text{OH}$ инициируют окисление углеводородов. Особенно активно такие процессы протекают в сильно загрязненной атмосфере городов, в которых основным источником оксидов азота служит автомобильный транспорт.

Цикл соединений азота в тропосфере дополняется образованием азотистой кислоты, а также азотной и триоксида азота:



Разложение кислот происходит по уравнениям реакций



Триоксид распадается при взаимодействии с NO:

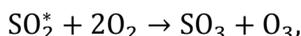
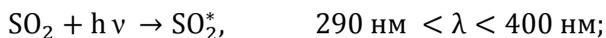


3.5. Соединения серы

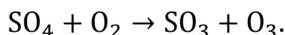
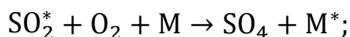
Диоксид серы поступает в атмосферу при сжигании ископаемого топлива, а также с вулканическими газами и благодаря жизнедеятельности почвенных микроорганизмов. Поглощение солнечного света в области 340–400 нм приводит к появлению в атмосферном воздухе фотовозбужденных молекул в триплетном состоянии $\text{SO}_2(^3\text{B}_1)$. Время жизни таких частиц в отсутствии столкновений около 8 мс. При поглощении света в области 290–340 нм образуются синглетные возбужденные молекулы $\text{SO}_2(^1\text{A}_1)$ со временем жизни 42 мкс. Столкновение их с молекулами кислорода или азота приводит к образованию триплетного диоксида серы в состоянии $\text{SO}_2(^3\text{B}_1)$. Средние концентрации SO_2 в тропосфере находятся на уровне $0,2 \text{ млрд}^{-1}$, тогда как в воздухе городов они могут превышать эту величину в десятки раз.

Основным окислителем соединений серы в тропосфере выступают свободные радикалы. Окисление диоксида серы может протекать в газовой, твердой (окислению предшествует адсорбция) и в жидкой фазе (окислению предшествует абсорбция).

Основной механизм процесса газофазного окисления связан с образованием диоксида серы в возбужденном состоянии, который, реагируя с молекулярным кислородом, образует SO_3 :



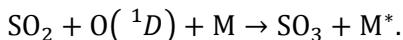
или реакцией с участием третьего тела:



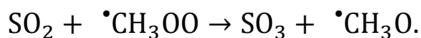
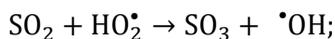
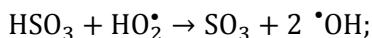
Образующийся SO_3 вступает во взаимодействие с молекулой воды:



Реакция окисления SO_2 значительно ускоряется, если в воздухе содержатся оксиды азота или углеводороды. В этом случае становится возможным протекание процессов с участием атомарного кислорода и свободных радикалов. Атомарный кислород окисляет молекулу SO_2 при участии третьего тела:

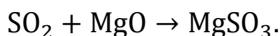
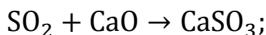


Так как время существования диоксида серы в приземном слое воздуха не высоко, следует, что данная реакция не играет существенной роли в трансформации соединений серы в тропосфере, а ведущая роль в этом процессе принадлежит свободным радикалам. Взаимодействие протекает по следующим реакциям:



Получающийся серный ангидрид легко взаимодействует с частицами атмосферной влаги и образует растворы серной кислоты, которые, реагируя с аммиаком или ионами металлов, частично переходят в соответствующие сульфаты. В основном это сульфаты аммония, натрия и кальция. Образование сульфатов происходит и в

процессе окисления на поверхности твердых частиц, присутствующих в воздухе. В этом случае стадии окисления предшествует адсорбция, часто сопровождающаяся химической реакцией (второй путь окисления диоксида серы):



Оксиды железа, алюминия, хрома и других металлов, которые также могут находиться в воздухе, резко ускоряют процесс окисления диоксида серы.

Третий путь окисления диоксида серы в тропосфере связан с предварительной абсорбцией SO_2 каплями атмосферной влаги. В дождливую погоду и при высокой влажности этот путь окисления может стать основным в процессе трансформации диоксида серы. В качестве окислителя в природных условиях часто выступает пероксид водорода. При высоких значениях pH, когда в растворе в основном находятся ионы SO_3^{2-} , скорость окисления заметно возрастает. Конечным продуктом окисления, как и в случае окисления в газовой фазе, является серная кислота, которая в дальнейшем может перейти в сульфаты.

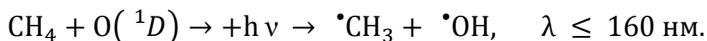
4. АТМОСФЕРНАЯ ХИМИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

4.1. Фотохимическое окисление метана

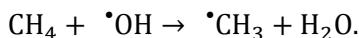
Углеводороды, выделяемые поверхностными источниками, попадая в атмосферу, включаются в реакции, конечным относительно стабильным продуктом которых является оксид углерода. Простейший из углеводородов – метан – отличается малой реакционной способностью и, следовательно, имеет большое среднее время пребывания в атмосфере. Поэтому для него ощутимым стоком из тропосферы служит диффузия в стратосферу. Химические превращения, происходящие с метаном в тропосфере и стратосфере, в общих чертах сходны, отличаются только начальными стадиями окисления на разных высотах. В стратосфере происходит фотолиз под действием света с длиной волны менее 160 нм:



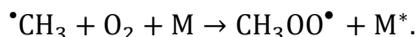
В средних слоях стратосферы окисление начинается при взаимодействии с метастабильным атомарным кислородом:



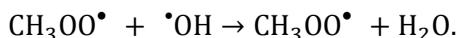
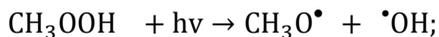
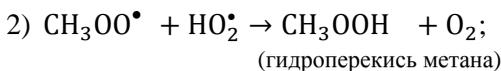
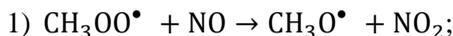
В нижней стратосфере и в тропосфере, куда не проникает коротковолновая солнечная радиация и где мала концентрация атомов кислорода в состоянии $\text{O}({}^1D)$, основным процессом является атака $\cdot\text{OH}$:



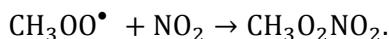
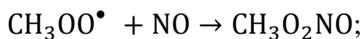
Основным процессом стока образовавшегося метильного радикала $\cdot\text{CH}_3$ является его взаимодействие с молекулой кислорода, при этом образуется другая неустойчивая частица – метилпероксидный радикал:



В условиях открытой атмосферы последний разлагается с образованием $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ (метоксильный радикал). Этот процесс может проходить по двум направлениям:

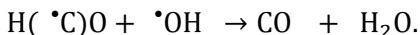
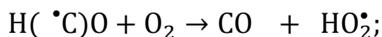
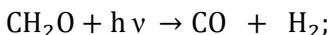
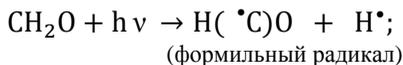
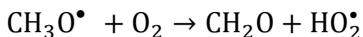


Могут протекать побочные процессы:

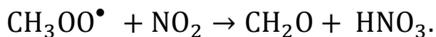
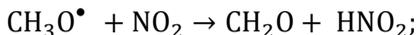
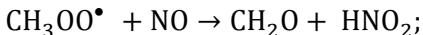
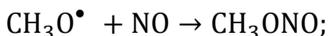


Образовавшиеся продукты неустойчивы и под действием света вновь распадаются на исходные компоненты.

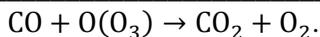
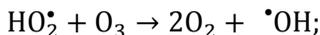
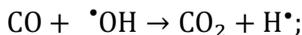
Атака метоксильным радикалом $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ кислорода приводит к образованию формальдегида, который подвергается фотолизу в ближней ультрафиолетовой области или вступает в реакцию с гидроксильным радикалом:



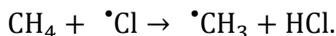
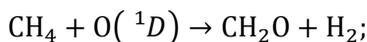
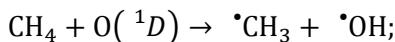
Также возможны промежуточные реакции:



Роль метана в цикле озона может быть продемонстрирована следующей последовательностью реакций с участием конечного продукта окисления – оксида углерода:



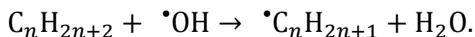
Образование и расходование таких важных радикалов, как $\cdot\text{OH}$ и $\text{HO}_2\cdot$, указывает на значимость процессов окисления метана в формировании бюджета озона в верхней тропопаузе. Определенное влияние на цикл озона в стратосфере могут оказывать следующие реакции:



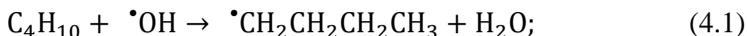
Считается, что фотохимическое окисление метана является главным источником окисления оксида углерода в атмосфере.

4.2. Фотохимическое окисление гомологов метана

Фотохимическое окисление гомологов метана протекает по механизму, имеющему много общего с механизмом процессов для метана. Первой стадией является образование алкильного радикала при взаимодействии с гидроксильным радикалом:

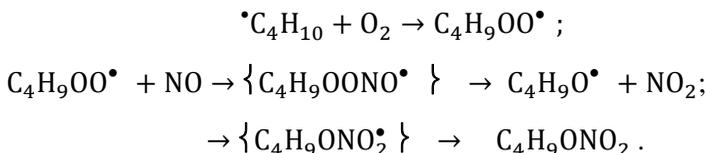


Наличие углерод-углеродных связей в молекулах алканов приводит к появлению новых направлений в реакциях фотохимического окисления в сравнении с метаном, т. е. происходят расщепление $-\text{C}-\text{C}-$ связей и дальнейшая изомеризация промежуточно образующихся радикалов. *n*-Бутан является типичным представителем гомологического ряда насыщенных углеводородов, он позволяет показать все стадии, характерные для более высоких гомологов, и в то же время достаточно прост. Атака гидроксила может происходить по метильной или метиленовой группе и приводит к образованию первичного или вторичного радикала:

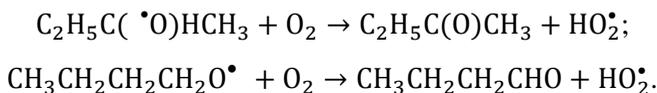


Отщепление вторичного атома идет с большей скоростью, вследствие чего реакция на 85 % протекает по направлению (4.2).

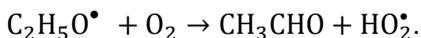
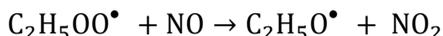
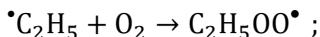
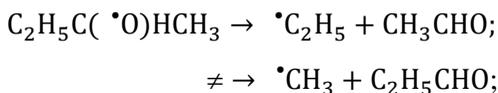
Бутильные радикалы при столкновении с молекулами кислорода воздуха дают соответствующие алкилпероксидные радикалы:



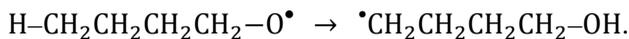
Образовавшиеся в результате реакций бутоксильные радикалы в дальнейшем подвергаются превращениям по одному из трех возможных направлений. Первое – взаимодействие с молекулой кислорода, приводящее к образованию карбонильного соединения:



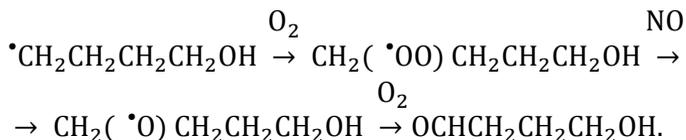
Второе направление – расщепление –C–C– связи:



Третье направление – внутримолекулярная перегруппировка радикала:



Дальнейшие превращения образовавшегося в результате перегруппировки алкильного радикала приводят к образованию оксимасляного альдегида:

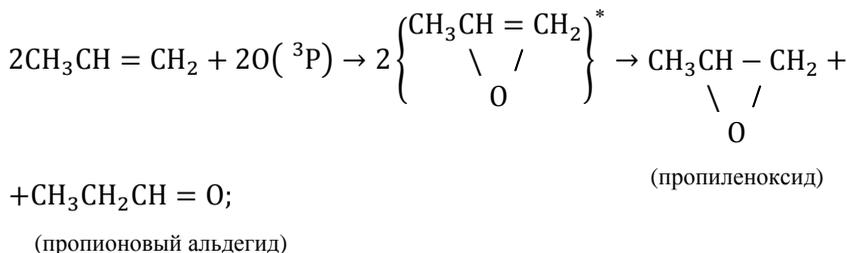


4.3. Фотохимическое окисление алкенов

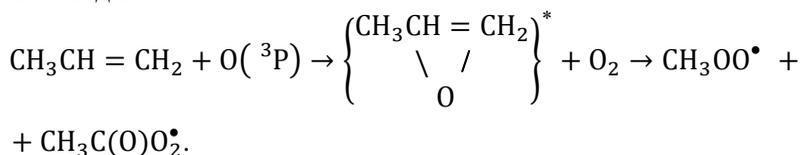
Алкены, содержащие в составе молекулы двойную углерод-углеродную связь, отличаются высокой реакционной способностью. Вследствие ненасыщенности молекулы на первый план выступают процессы присоединения различных частиц, таких как атомарный кислород $O(^3P)$, гидроксильный радикал и озон. Наименее реакционноспособными оказываются неразветвленные гомологи этилена с концевой двойной связью. Появление алкильного заместителя во втором положении несколько активизирует молекулу. С большей скоростью протекают реакции алкенов с ди-, три- и тетраалкилзамещенными двойными связями. Высокая реакционная способность присуща также сильнонапряженным молекулам циклоалкенов, особенно циклопентенов. Наиболее изучены механизмы фотохимического окисления этилена и пропилена. Хотя эти углеводороды относительно малореакционноспособны, роль их в химии атмосферы велика. Они поступают в атмосферу как из природных, так и антропогенных источников. На долю этилена и пропилена приходится более 60 % от общего количества алкенов, выделяющихся с отработавшими газами автотранспорта в воздушный бассейн городов.

Реакции пропилена с $O(^3P)$. Атомарный кислород активно реагирует с пропиленом, присоединяясь к двойной связи. На первой стадии процесса происходит образование мостиковой структуры, стабилизация которой приводит к образованию пропиленоксида или пропионового альдегида, последующее взаимодействие с молекулярным кислородом – к разрыву $-C-C-$ связи:

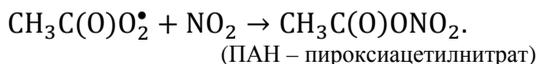
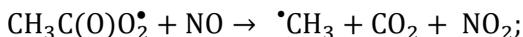
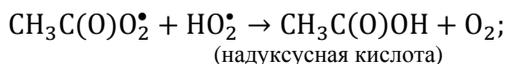
1-я стадия



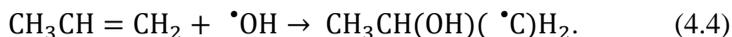
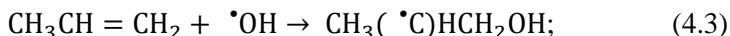
2-я стадия



Сток радикалов происходит при взаимодействии с гидропероксидным радикалом и оксидами азота:

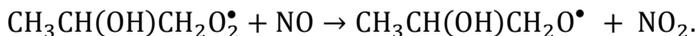
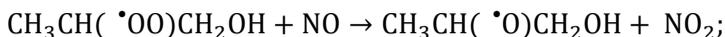
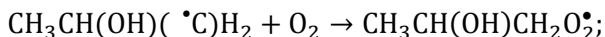
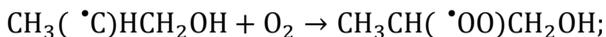


Окисление пропилена гидроксильным радикалом. Присоединение гидроксильного радикала происходит по одному из атомов углерода двойной связи:

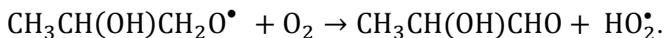
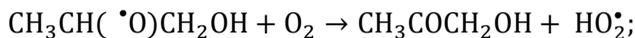


Преимущественно процесс идет по реакции (4.3).

Сток образовавшихся радикалов идет по следующим направлениям:



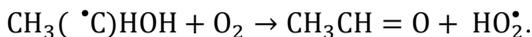
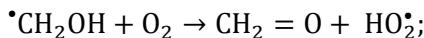
При взаимодействии образовавшихся радикалов с молекулярным кислородом происходит образование карбонильных соединений:



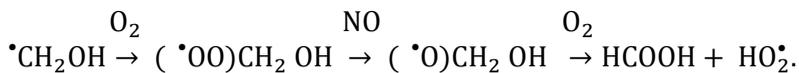
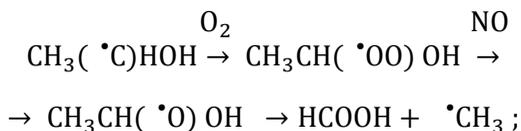
Другим направлением стока радикалов является их распад на фрагменты:



Далее происходит стабилизация частиц:

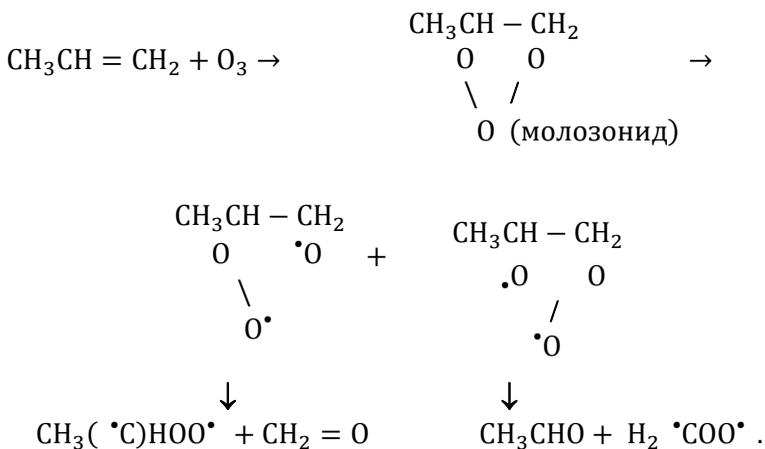


Процесс может происходить с образованием муравьиной кислоты:



Реакция пропилена с озоном. Скорость взаимодействия пропилена с озоном относительно мала по сравнению со скоростью взаимодействия с $\text{O}({}^3P)$ или $\cdot\text{OH}$. Однако реакция с озоном служит основным стоком алкенов, так как концентрация O_3 даже в незагрязненном воздухе в средних слоях тропосферы примерно в 10^6 – 10^8 раз выше концентрации радикалов гидроксильного радикала и атомарного кислорода.

Основными процессами данного взаимодействия являются образование молозонида и его последующая фрагментация с образованием бирадикалов:



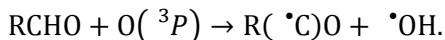
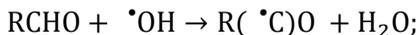
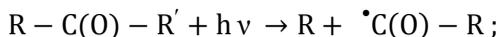
Сток бирадикалов может проходить по трем направлениям:

- 1) взаимодействие с карбонильными соединениями приводит к образованию изоозонидов;
- 2) образование промежуточных частиц с последующей изомеризацией и фрагментированием;
- 3) окисление оксидами азота.

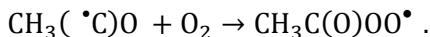
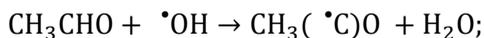
Окисление терпеновых углеводородов $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ инициируется реакциями присоединения фотовозбужденного молекулярного кислорода, озона или гидроксильного радикала и происходит через последовательность элементарных реакций, имеющих большое сходство с постулированными для алифатических олефинов. Среди продуктов их полного окисления обнаружены формальдегид, ацетальдегид, муравьиная кислота, оксид углерода. Вследствие высокой реакционной способности терпеновых углеводородов среднее время пребывания их в атмосфере небольшое. Это является доказательством тому, что они не накапливаются в атмосфере в больших количествах даже вблизи источников эмиссии.

4.4. Фотохимическое окисление производных углеводов

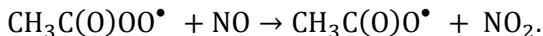
Карбонильные соединения выделяются не только антропогенными и природными источниками с поверхности Земли, но также образуются в атмосфере в результате окисления различных углеводов. Их роль в атмосферных химических процессах велика, так как они являются предшественниками свободных радикалов. Образование радикалов происходит при фотолитическом разложении карбонильных соединений и при реакциях с такими активными частицами, как $O(^3P)$ и $\cdot OH$. Для альдегидов и кетонов наиболее характерны следующие процессы:



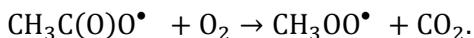
С наибольшей скоростью эти процессы происходят в случае альдегидов из-за относительно низкой энергии диссоциации связи H-с карбонильной группы. В результате отщепления атома водорода от карбонильной группы образуется ацетильный радикал, далее включающийся в цепь превращений (пример с уксусным альдегидом):



Пероксиацетильный радикал быстро реагирует с оксидом азота окисляя его до NO_2 :



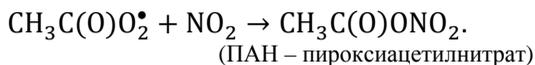
Далее ацетильный радикал при взаимодействии с молекулой кислорода отщепляет CO_2 :



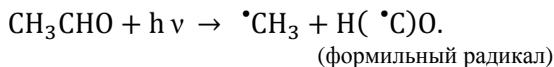
Суммарное уравнение окисления для молекулы уксусного альдегида



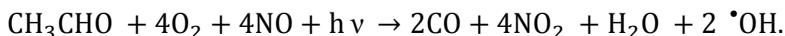
Побочный процесс образования основного загрязнителя атмосферы – пероксиацетилнитрата при взаимодействии пероксиацетилового радикала с диоксидом азота:



Фотолитическое разложение молекулы уксусного альдегида приводит к образованию двух радикальных частиц. Зная стоки образующихся частиц, можно написать суммарную реакцию превращения:

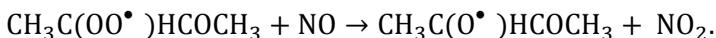
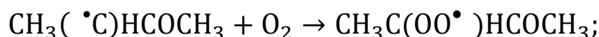
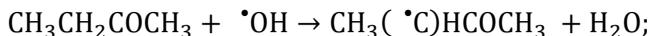


Зная стоки образовавшихся частиц, можно написать суммарную реакцию превращений (подразделы 4.1, 4.2):

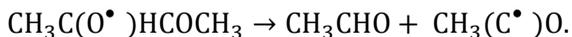


Таким образом, атмосферная химия алифатических альдегидов влияет на цикл оксидов азота. Полное фотохимическое окисление одной молекулы альдегида сопровождается окислением четырех молекул NO.

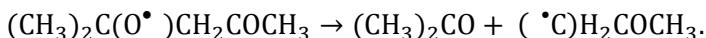
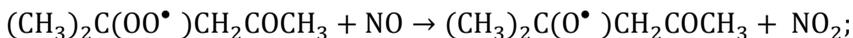
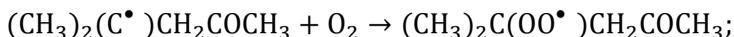
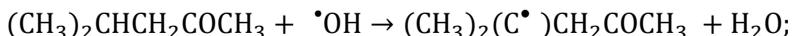
Фотохимическое окисление кетонов начинается с отрыва атома водорода гидроксильным радикалом. У первых членов гомологического ряда алифатических кетонов (ацетона и 2-бутанона) константы скоростей ниже, чем для высших кетонов. Окисление 2-бутанона проходит через следующие стадии:



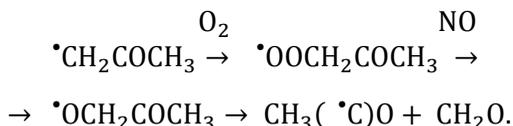
Из двух возможных направлений превращения образовавшегося алкоксильного радикала – фрагментации и образования α -дикетона при взаимодействии с молекулой O_2 , реализуется только первое:



При фотохимическом окислении высших кетонов атака гидроксильного радикала осуществляется по третичному атому водорода в β -положении к карбонильной группе:

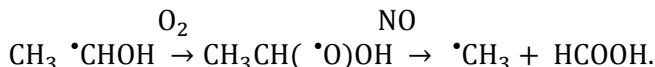


Кетоалкильный радикал в дальнейшем приводит к образованию формальдегида и ацетильного радикала:

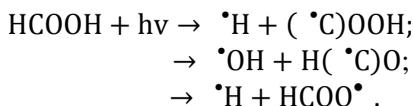


Эти реакции показывают, что алифатические кетоны также ускоряют конверсию NO в NO_2 .

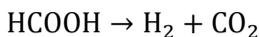
Низшие карбоновые кислоты служат важным промежуточным звеном в стоке алкенов:



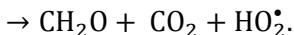
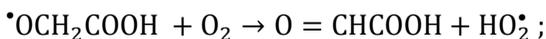
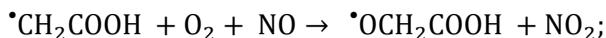
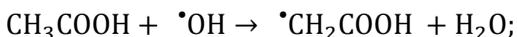
Фотолитическое разложение муравьиной кислоты приводит к образованию следующих радикалов:



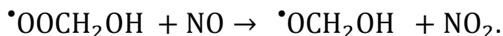
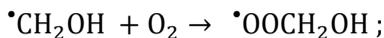
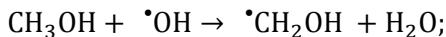
Считается, что фрагментация молекулы с образованием устойчивых продуктов



не играет значительной роли. Основным стоком карбоновых кислот в тропосфере служит реакция с гидроксильным радикалом. Окисление гомологов муравьиной кислоты начинается с атаки гидроксильным радикалом водорода алкильной группы и включает последовательность реакций:

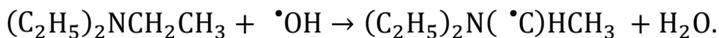


Фотохимическое окисление метанола проходит по следующему механизму:

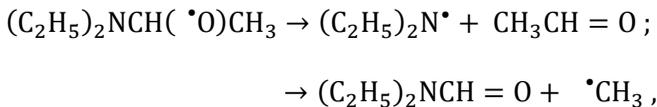


В связи с проблемой образования в атмосфере городов канцерогенных N-нитрозаминов исследованию поведения алифатических аминов в газофазных фотохимических реакциях уделяется значительное внимание. На свету амины с большой скоростью атакуются

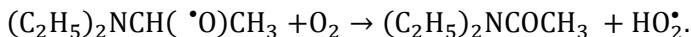
гидроксильным радикалом, например, окисление триэтиламина начинается с отщепления водорода в α -положении к атому азота:



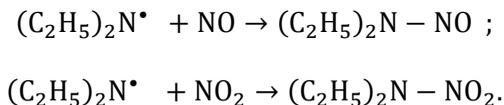
Следующие стадии аналогичны, как и для алкильных радикалов: происходит образование пероксидного радикала при взаимодействии с молекулярным кислородом, а затем окисление NO до NO_2 и фрагментация с разрывом связи $-\text{C}-\text{C}$ или $\text{C}-\text{N}-$:



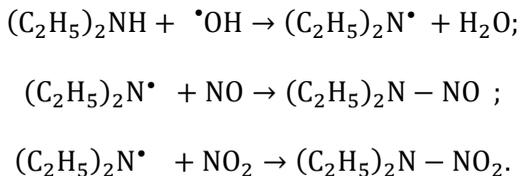
или теряется водород при столкновении с молекулой кислорода:



Образовавшийся радикал $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\cdot$ реагирует с оксидами азота, образуя диэтилнитрозамин и диэтилнитроамин:

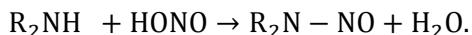


Фотохимическое окисление диэтиламина в аналогичных условиях приводит к значительно более высоким выходам диэтилнитрозамина и диэтилнитроамина. Это объясняется тем, что на первой стадии происходит отщепление водорода не только от алкильной группы, но и от атома азота:

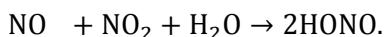


Другими продуктами реакции являются ацетальдегид и этилацетамид.

Установлено, что нитрозамины образуются не только при фотохимических процессах, но и в темноте. В этом случае происходит взаимодействие вторичных аминов с азотистой кислотой:



Лимитирующим скорость реакции является процесс образования азотистой кислоты:



В атмосфере городов наблюдается снижение концентрации нитрозаминов в дневное время и увеличение ее ночью. Это связано с тем, что молекулы нитроаминов подвергаются фотолизу при поглощении света в ближней ультрафиолетовой области. В отличие от них нитроамины не поглощают свет с длиной волны более 300 нм и поэтому не подвергаются фотолизу в тропосфере.

Гидроксильный радикал играет ключевую роль в фотохимии серосодержащих органических соединений. Главными газообразными продуктами окисления диметилсульфида являются диоксид серы и формальдегид. Фотохимическое окисление обуславливает образование SO_2 в воздухе над океанами вдали от побережья. Фотохимическое окисление диалкилсульфидов приводит к образованию алкилсерных кислот, алкилсульфоновых кислот ($R-SO_2-OH$). Механизм конверсии алкилсульфидов в неорганические соединения серы и последующего их окисления до сульфатов в настоящее время точно не установлен.

Список литературы

1. Голдовская, Л. Ф. Химия окружающей среды / Л. Ф. Голдовская. – М. : Мир, 2005. – 290 с.
2. Панин, М. С. Химическая экология / М. С. Панин. – Семипалатинск, 2002. – 852 с.
3. Исидоров, В. А. Экологическая химия / В. А. Исидоров. – СПб. : Химия, 2001. – 287 с.
4. Исидоров, В. А. Органическая химия атмосферы / В. А. Исидоров. – СПб. : Химиздат, 2001. – 351 с.
5. Алексеенко, В. А. Экологическая геохимия / В. А. Алексеенко. – М. : Логос, 2000. – 626 с..
6. Химия окружающей среды / под ред. Дж. О. М. Бокриса. – М. : Химия, 1982. – 672 с.
7. Богдановский, Г. А. Химическая экология / Г. А. Богдановский. – М. : Изд-во МГУ, 1994. – 237 с.
8. Экологическая химия / под ред. Ф. Корте. – М. : Мир, 1997. – 396 с.
9. Вернадский, В. И. Химическое строение биосферы Земли и её окружения / В. И. Вернадский. – М. : Наука, 1987. – 339 с.
10. Сорохтин, О. Г. Глобальная эволюция Земли / О. Г. Сорохтин, С. А. Ушанов. – М. : МГУ, 1991. – 423 с.
11. Тарасова, Н. П. Химия атмосферы / Н. П. Тарасова, В. А. Кузнецов. – М. : МХТИ, 1987.
12. Гусакова, Н. В. Химия окружающей среды / Н. В. Гусакова. – Ростов-на-Дону : Феникс, 2005.
13. Трифонов, К. И. Физико-химические процессы в техносфере / К. И. Трифонов, В. А. Девисилов. – М. : Форум-Интра-М, 2007.

Учебное издание

МОРЗАК Галина Иосифовна
МАЛЬКЕВИЧ Наталья Геннадьевна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Конспект лекций
для студентов дневной и заочной форм обучения
специальности 1-57 01 02 «Экологический менеджмент и аудит
в промышленности»

В 4 частях

Часть 1

ХИМИЯ АТМОСФЕРЫ

Редактор *Т. Н. Микулик*
Компьютерная верстка *А. Г. Занкевич*

Подписано в печать 17.07.2014. Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага офсетная. Ризография.

Усл. печ. л. 3,20. Уч.-изд. л. 2,50. Тираж 100. Заказ 1176.

Издатель и полиграфическое исполнение: Белорусский национальный технический университет.
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя
печатных изданий № 1/173 от 12.02.2014. Пр. Независимости, 65. 220013, г. Минск.