

光被分子吸收的过程是单光子过程，由

于电子激发态 分子的寿命 $<10^{-8}\text{s}$ ，在如此短的时间内，辐射强度比较弱的情况下，只可能单光子过程，再吸收第二个光子的几率很小。（光化学第二定律）

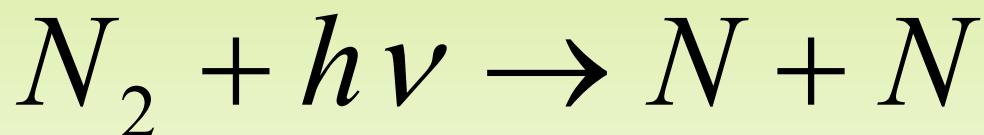
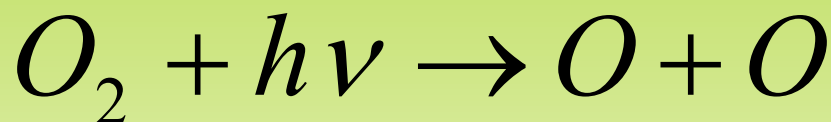
3. 量子产率

量子产率 = 发生反应的分子数 / 吸收的光子数

- ★ 所有初级过程量子产率之和必定等于1。
- ★ 单个初级过程的量子产率小于等于1。
- ★ 光量子产率 >1 是由于在初级过程中虽然只活化了一个反应物分子，但活化后的分子还可以进行次级过程。

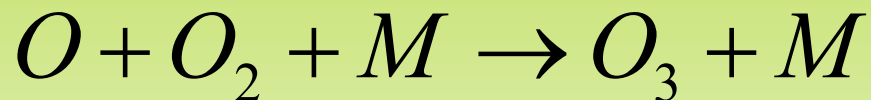
4. 大气中重要吸光物质的光离解

(1) O_2 、 N_2 的光离解

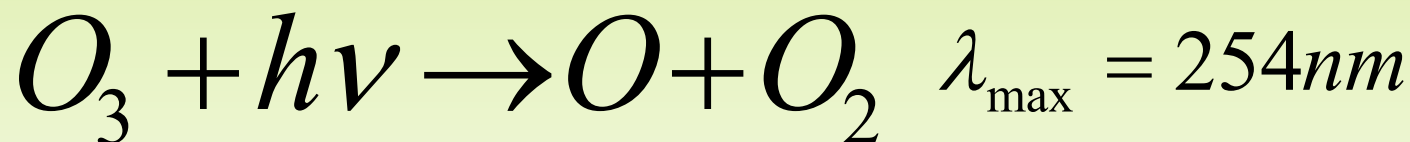


(2) O_3 的光离解

O_3 的形成过程：

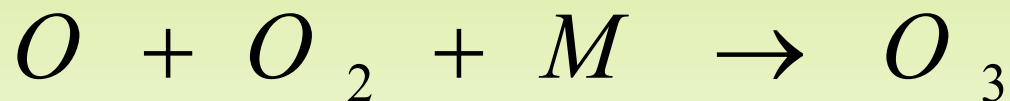
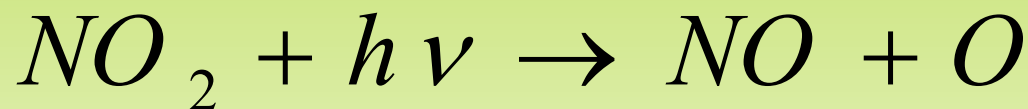


O_3 的光解反应：



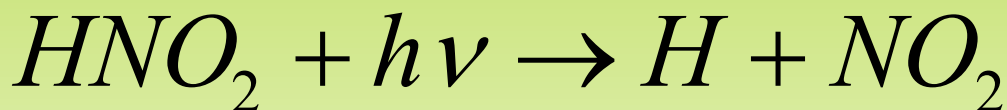
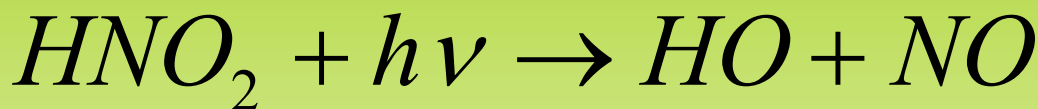


(3) NO_2 的光离解

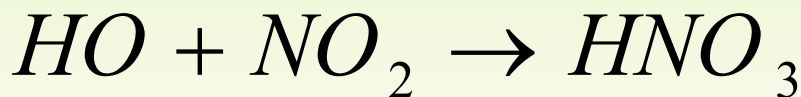
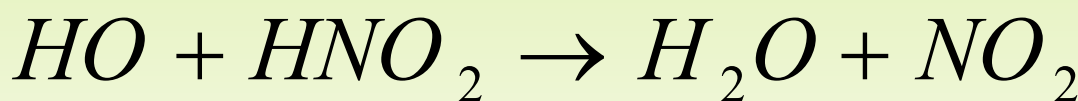
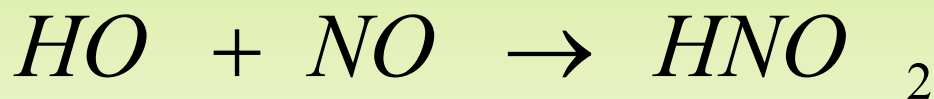


据称是大气中唯一已知 O_3 的人为来源

(4) HNO_2 、 HNO_3 的光解

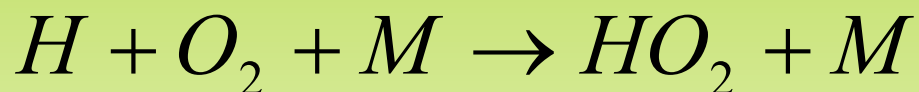
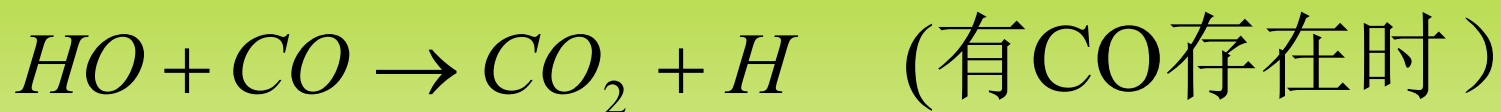
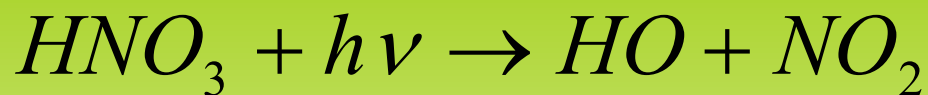


初级过程



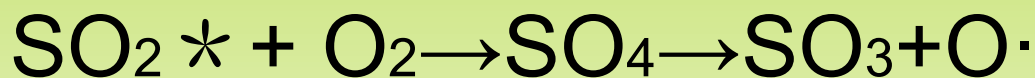
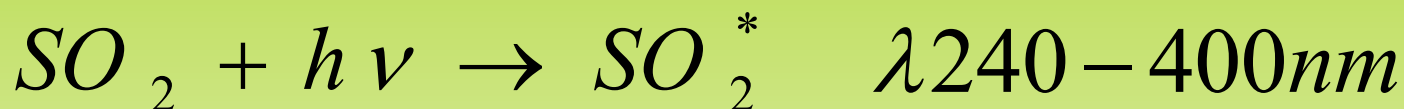
次级过程

由于 HNO_2 可以吸收 300nm 以上的光而离解，因而认为 HNO_2 的光解是大气中 HO 的重要来源之一



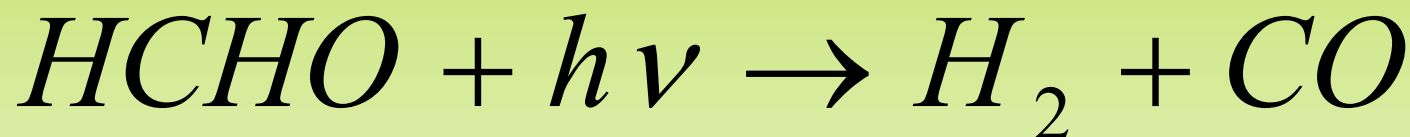
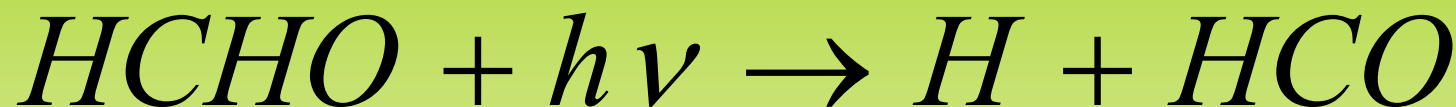
产生过氧自由基和过氧化氢

(5) SO_2 对光的吸收

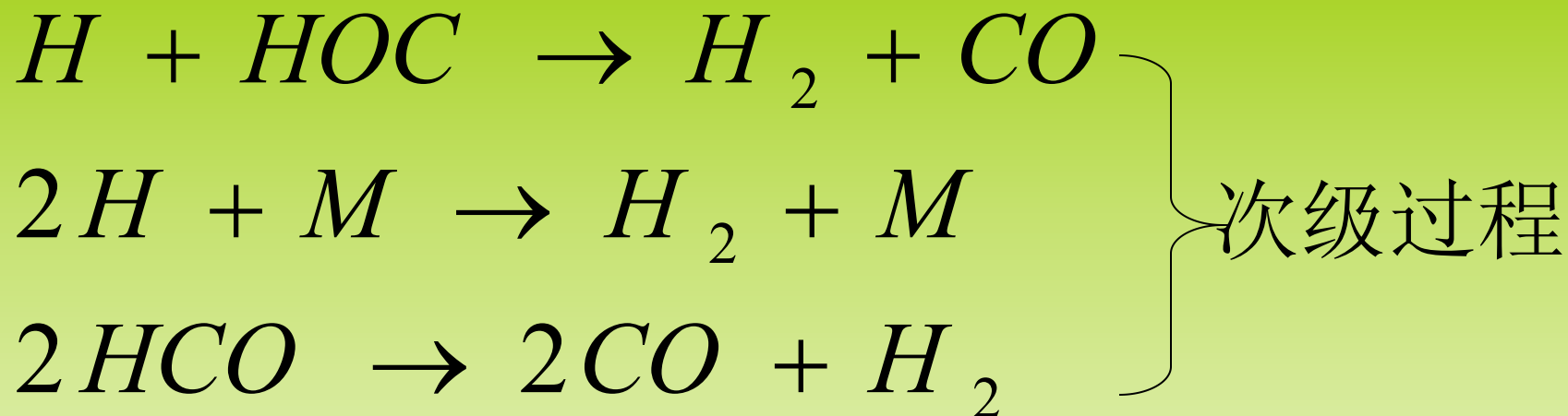


SO_2^* 在污染大气中可参与许多光化学反应。

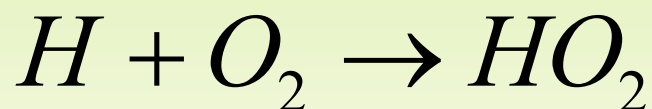
(6) 甲醛的光离解



初级过程



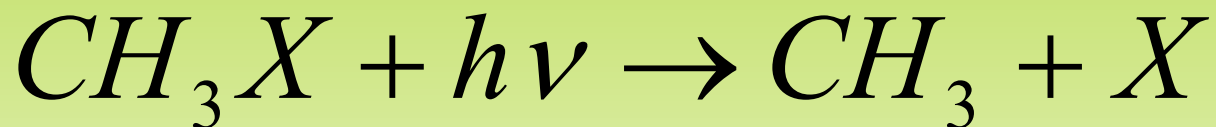
对流层中由于有O₂的存在，可进一步反应：



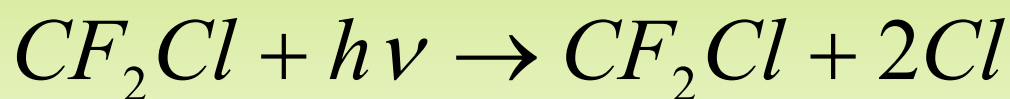
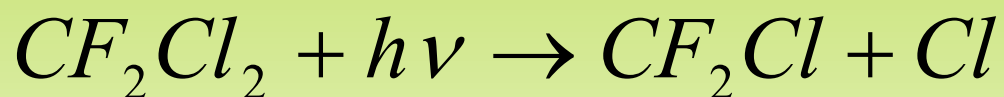
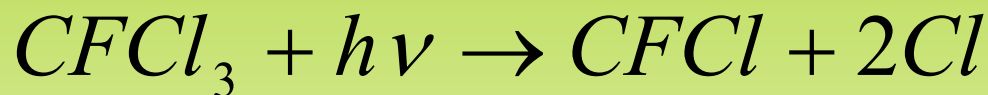
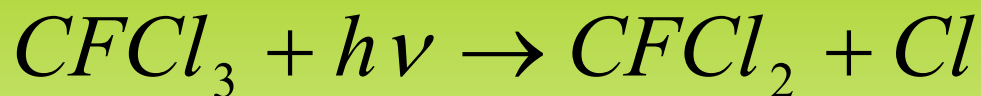
醛类光解是过氧自由基的主要来源

(7) ^{高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net} 卤代烃的光解

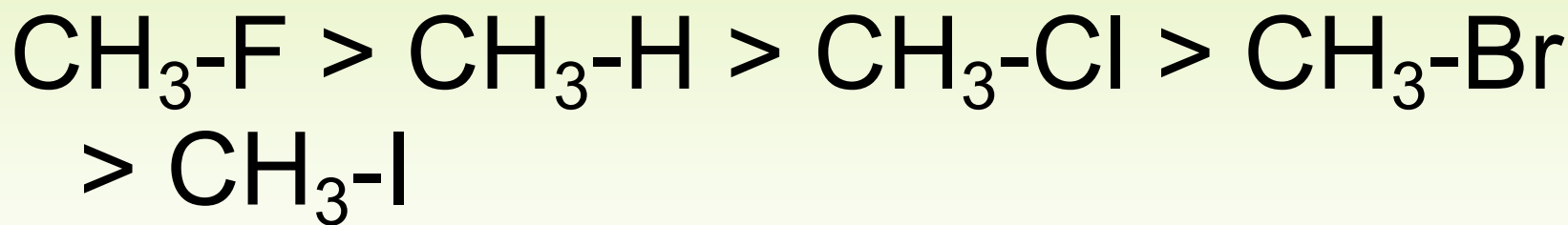
卤代甲烷在近紫外光的照射下离解：



如果有一种以上的卤素，则断裂的是最弱的键。



三个键都断
裂不可能

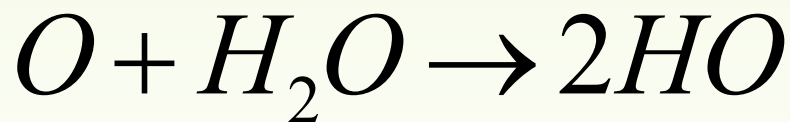
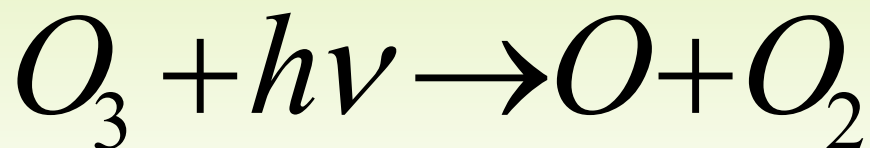


三、大气中重要自由基来源

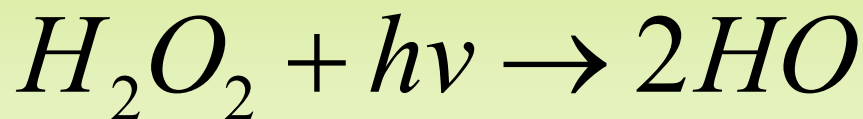
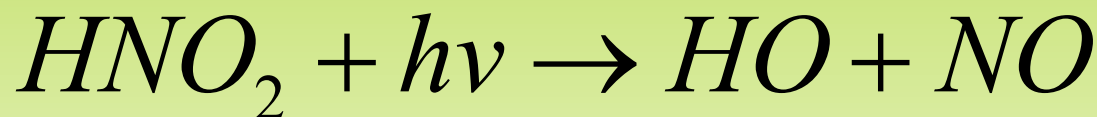
重要自由基： $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 、 $\text{R}\cdot$ 、 $\text{RO}\cdot$ 、 $\text{RO}_2\cdot$ 、

1. 大气中 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{HO}_2\cdot$ 自由基的来源

清洁空气中 O_3 的光离解是大气中 HO 的主要来源：



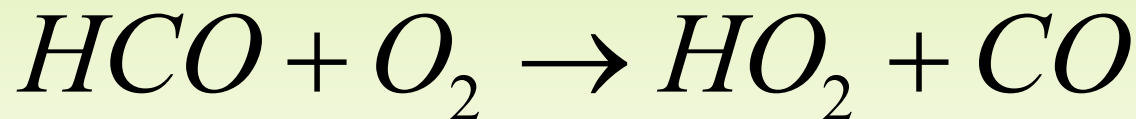
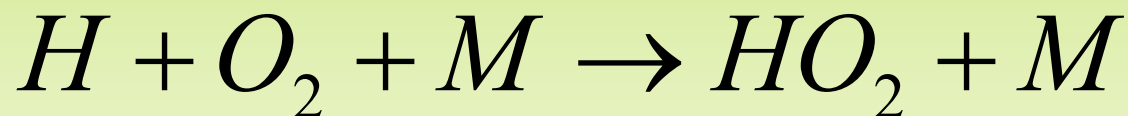
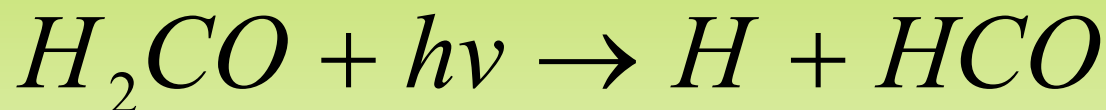
污染大气中 HNO_2 和 H_2O_2 的光离解：



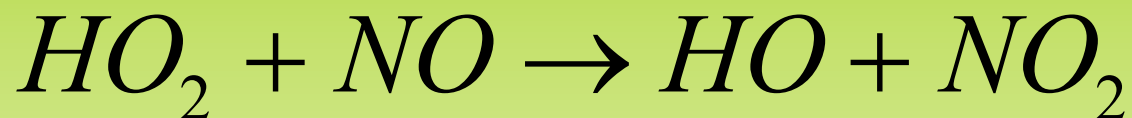
其中 HNO_2 的光离解是污染大气中
 HO 的主要来源。

大气中醛的光解尤其是甲醛的光解是

$\text{HO}_2\cdot$ 的主要来源：

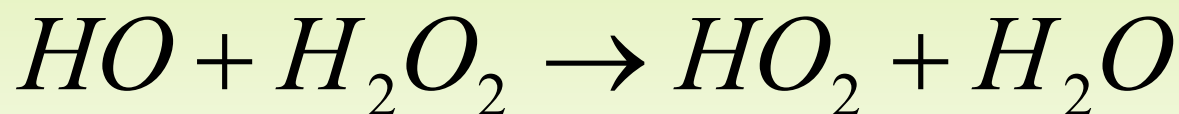
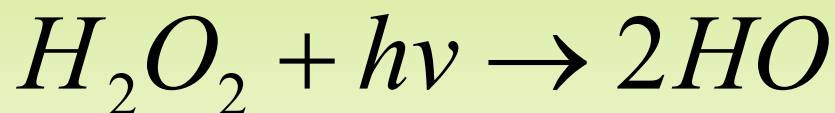
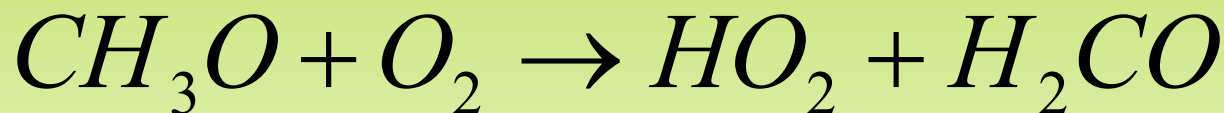
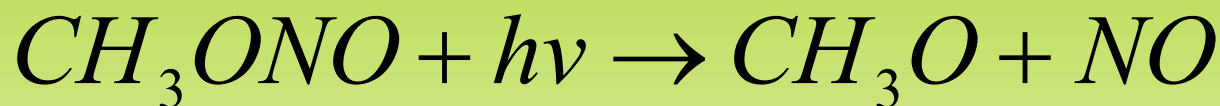


来自醛光解的 HO_2 的链反应：

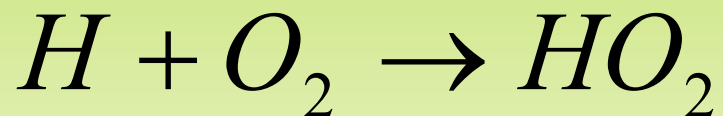
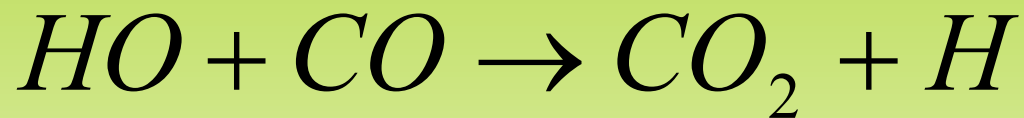


其他醛类在大气中浓度较低，光解作用不如甲醛重要。

亚硝酸脂和 H_2O_2 的光解作用：

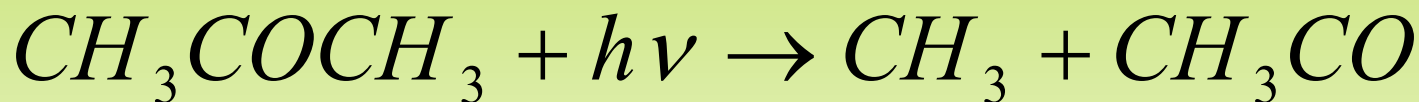
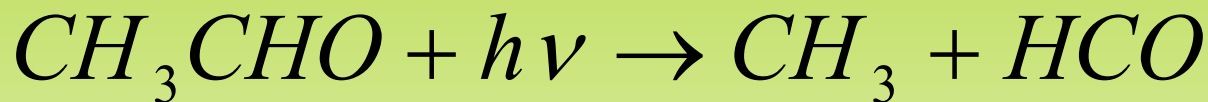


当有CO存在时



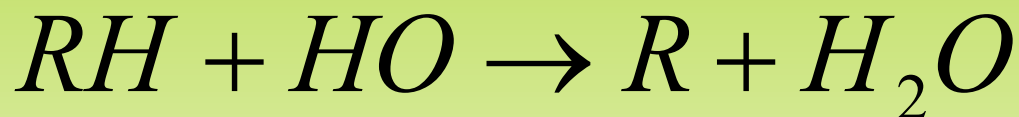
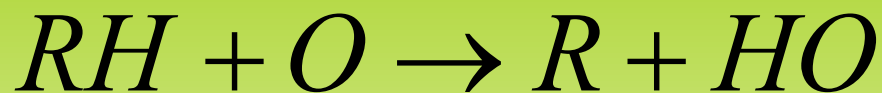
3. $R\cdot$ 、 $RO\cdot$ 、 $RO_2\cdot$ 等自由基的来源

甲基：



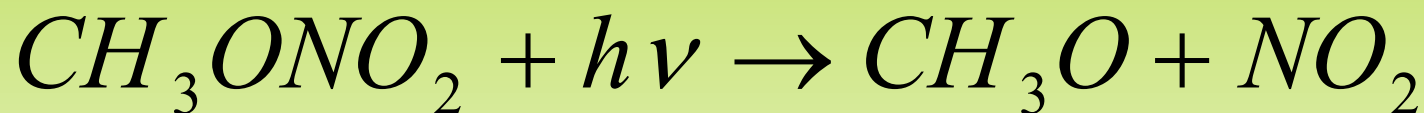
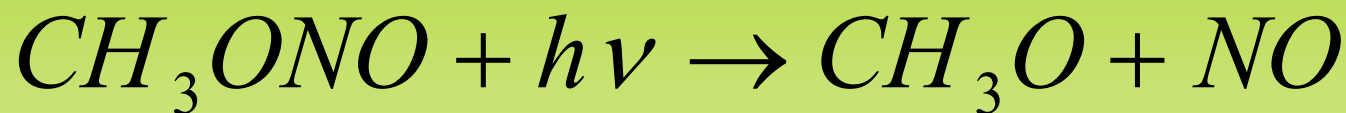
乙醛和丙酮的光解，生成大气中含量最多的甲基，同时生成两个羰基自由基。

烷基：



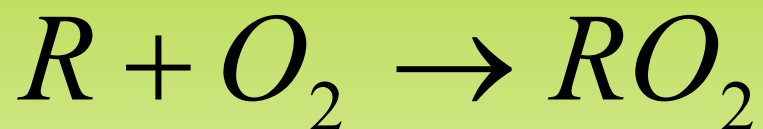
O和HO与烃类发生H摘除反应
生成烷基自由基。

甲氧基：



甲基亚硝酸脂和甲基硝酸脂的光解
产生甲氧基

过氧烷基：



烷基与空气中的氧结合形成过氧烷基

四、氮氧化物的转化

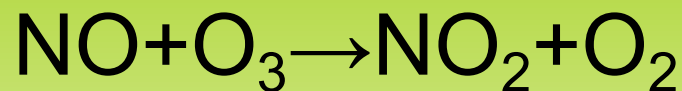
大气中氮氧化物主要包括一氧化氮和二氧化氮等，常用 NO_x 表示。

1. 氮氧化物的气相转化

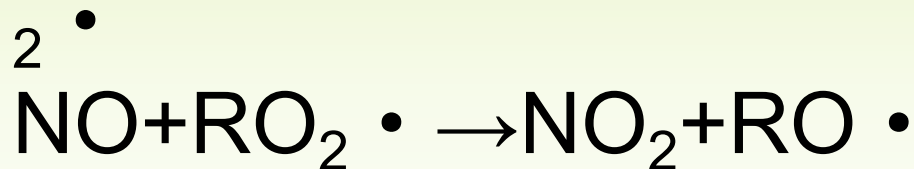
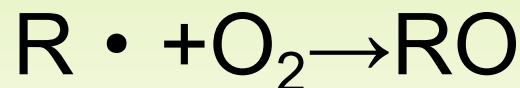
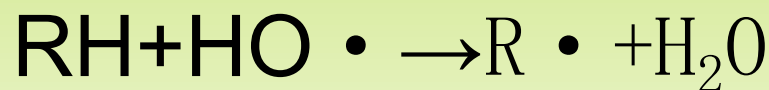
(1) NO 的氧化

NO 是燃烧过程中直接向大气排放的污染物，在空气中可被许多氧化剂氧化，如：

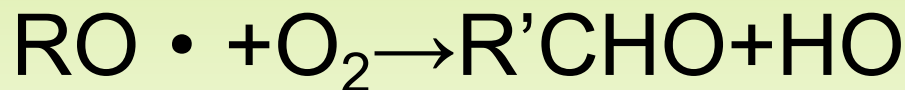
如 O_3 为氧化剂：



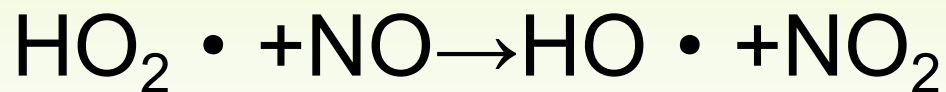
$\text{RO}_2 \cdot$ 为氧化剂：



生成的 $\text{RO} \cdot$ 可进一步与 O_2 反应， O_2 从 $\text{RO} \cdot$ 中靠近的次甲基中摘除一个H，生成 $\text{HO}_2 \cdot$ 和相应的醛：



$\text{HO}_2 \cdot$



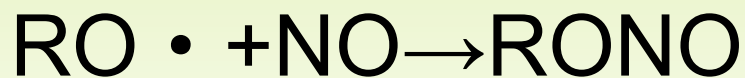
以上反应在光化学烟雾的形成过程中具有重要意义。

由于OH基自由基引发一系列烷烃的链反应，得到 RO_2 、 HO_2 等，使得NO迅速氧化成 NO_2 ，同时 O_3 得到积累，以致成为光化学烟雾的重要产物。

HO· 和RO· 也可与NO直接反应生成亚硝酸或亚硝酸酯：

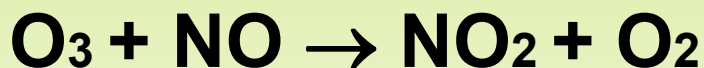
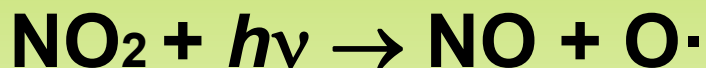


2



(2) NO_2 的转化

NO_2 的光解在大气环境（污染）化学中占有很重要的地位，它可以引发大气中生成臭氧的反应。



- a: NO 、 NO_2 、 O_3 之间存在的化学循环是大气光化学过程的基础。
- b: 当大气中 NO 与 NO_2 和阳光同时存在时， O_3 就作为 NO_2 光分解的产物而生成。
- c: 据称这是大气中唯一已知 O_3 的人为来源。

①与HO·反应：



- a: 该反应是大气中气态HNO₃的主要来源，同时也对酸雨酸雾的形成起着重要作用。
- b: 因为HO·浓度白天高于夜间，所以该反应在白天会有效进行。
- c: 所产生的HNO₃在大气中光解很慢（HO·来源是HNO₂光解而不是HNO₃的又一原因），沉降是它在大气中的主要去除途径。