



# 第五章

## 平流层化学— 臭氧层化学

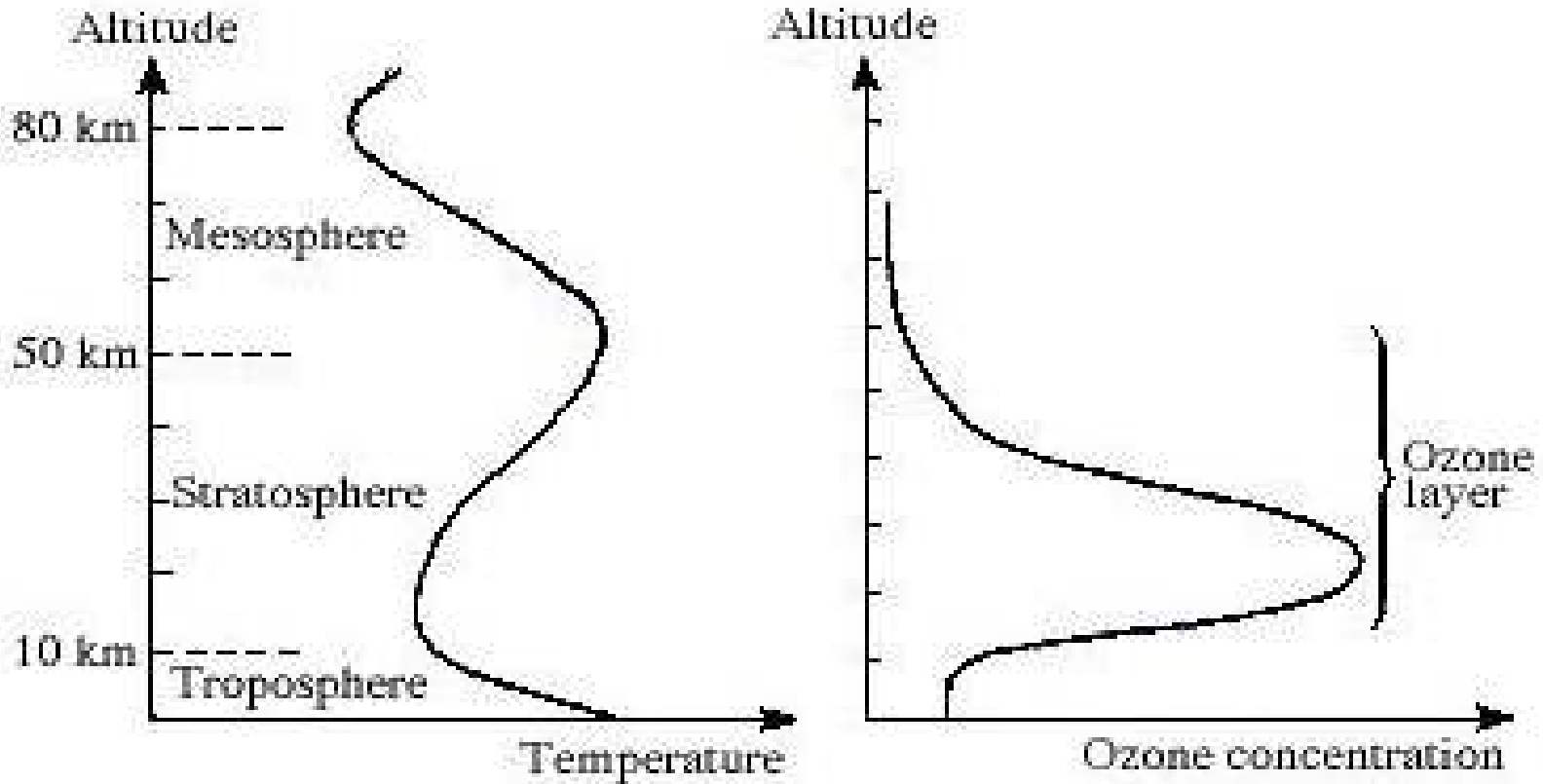


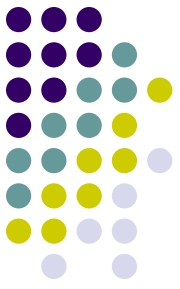
# 主要内容

- 5.1 平流层臭氧的基本光化学
- 5.2 各活性物种源、汇和储库
- 5.3 影响平流层臭氧的各种因素
- 5.4 臭氧洞



# 平流层中臭氧层高度





# 臭氧层

臭氧层并不意味着臭氧是该层的主要成分，只是相对于其它层而言臭氧在该层的浓度最高；它仍然是微量气体，最高浓度也只有 $10 \times 10^{-8}$ （体积分数）。在臭氧层内主要成分仍然是氮气（78%）氧气（21%）与氩气（1%）。

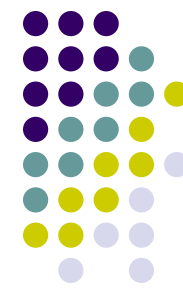


## 平流层组成特点

- 10~55km 平流层，逆温特点，垂直对流弱
- 15~40km 臭氧层，占有90%臭氧，10ppm；O<sub>3</sub>可吸收≤300nm辐射，主要是紫外

EUV		被 O <sub>2</sub> 、O 吸收
UVC	~290nm	被 O <sub>3</sub> 吸收
UVB	290~320nm	90%被 O <sub>3</sub> 吸收

# 平流层化学—平流层物理特征

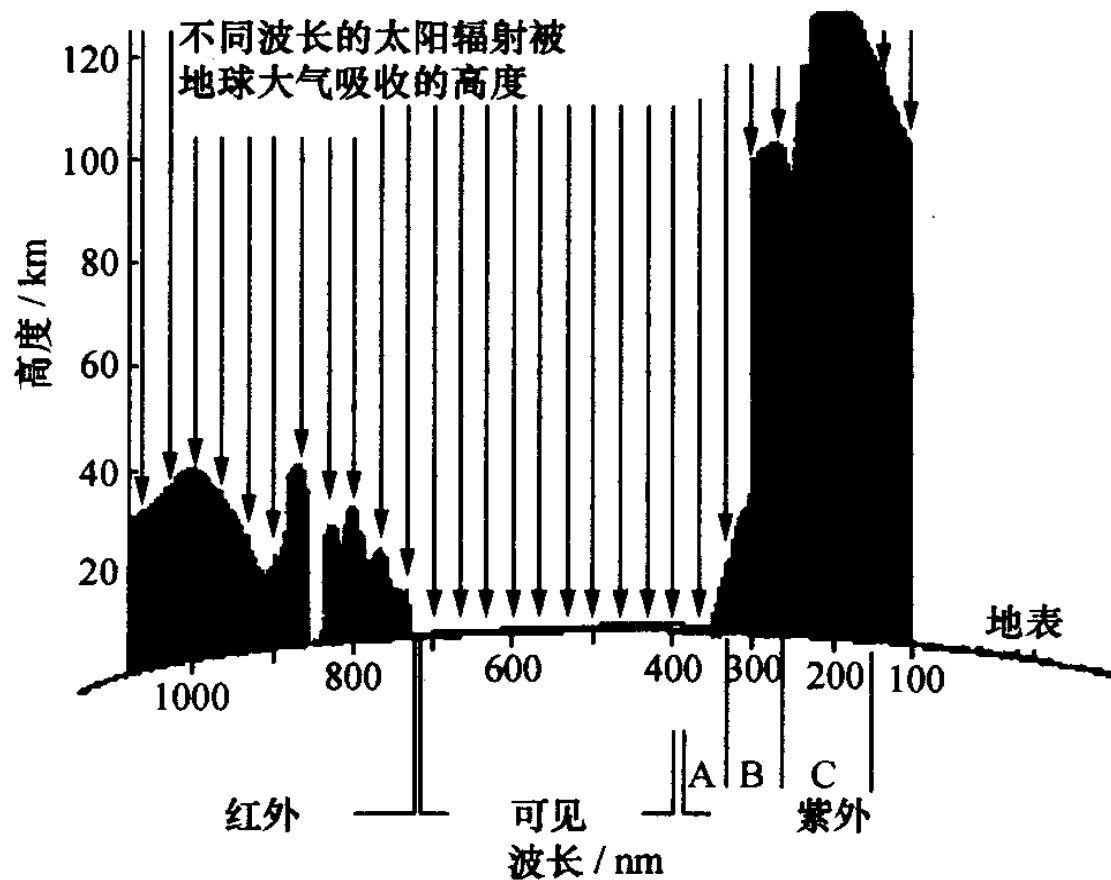


## 平流运动

315~400nm---UV-A

280~315nm---UV-B

200~280nm---UV-C





# 平流层化学—平流层物理特征

平流层中最重要的化学组分：臭氧( $O_3$ )

对流层：10% 左右 $O_3$

平流层：90%以上 $O_3$   
(15~35 km)

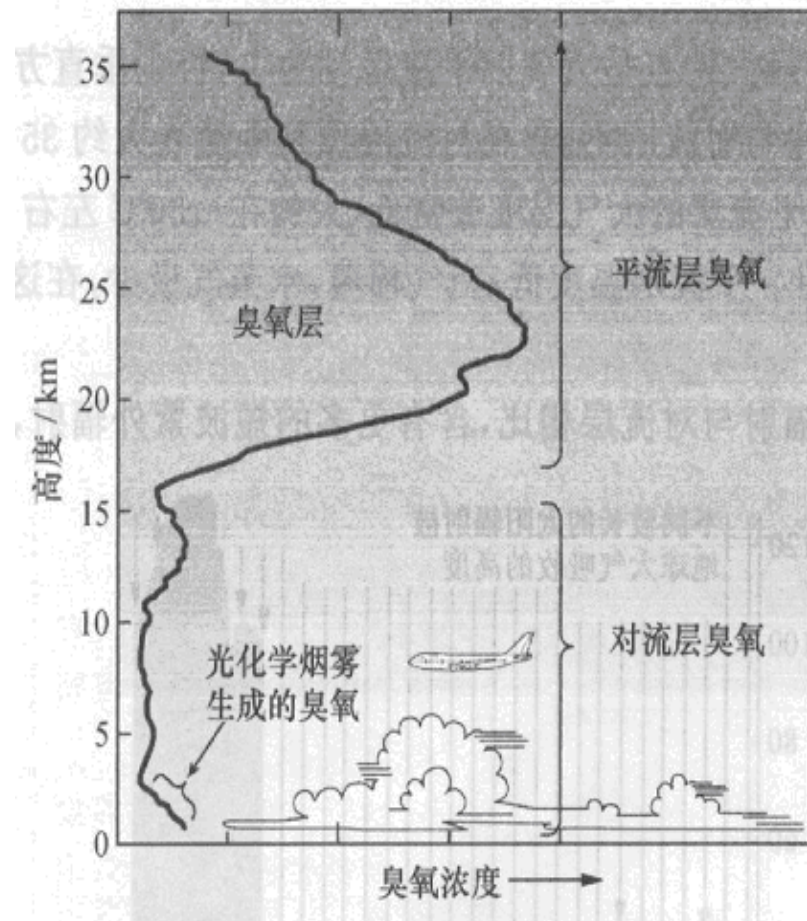
最大值：约20~25km

--“臭氧层”

## 柱浓度表示法

--地面到高空垂直柱中臭氧总层厚。

STP(标准温度和压力)下， $10^{-5}m$ 厚的臭氧-- (一个) D.U.





# 平流层化学—平流层物理特征

直接来自对流层的化合物分子称为**源分子**。

在平流层中以活性中间体存在的组分称为**自由基**。

(反应生成的) 相对稳定的产物称为**储库分子**。

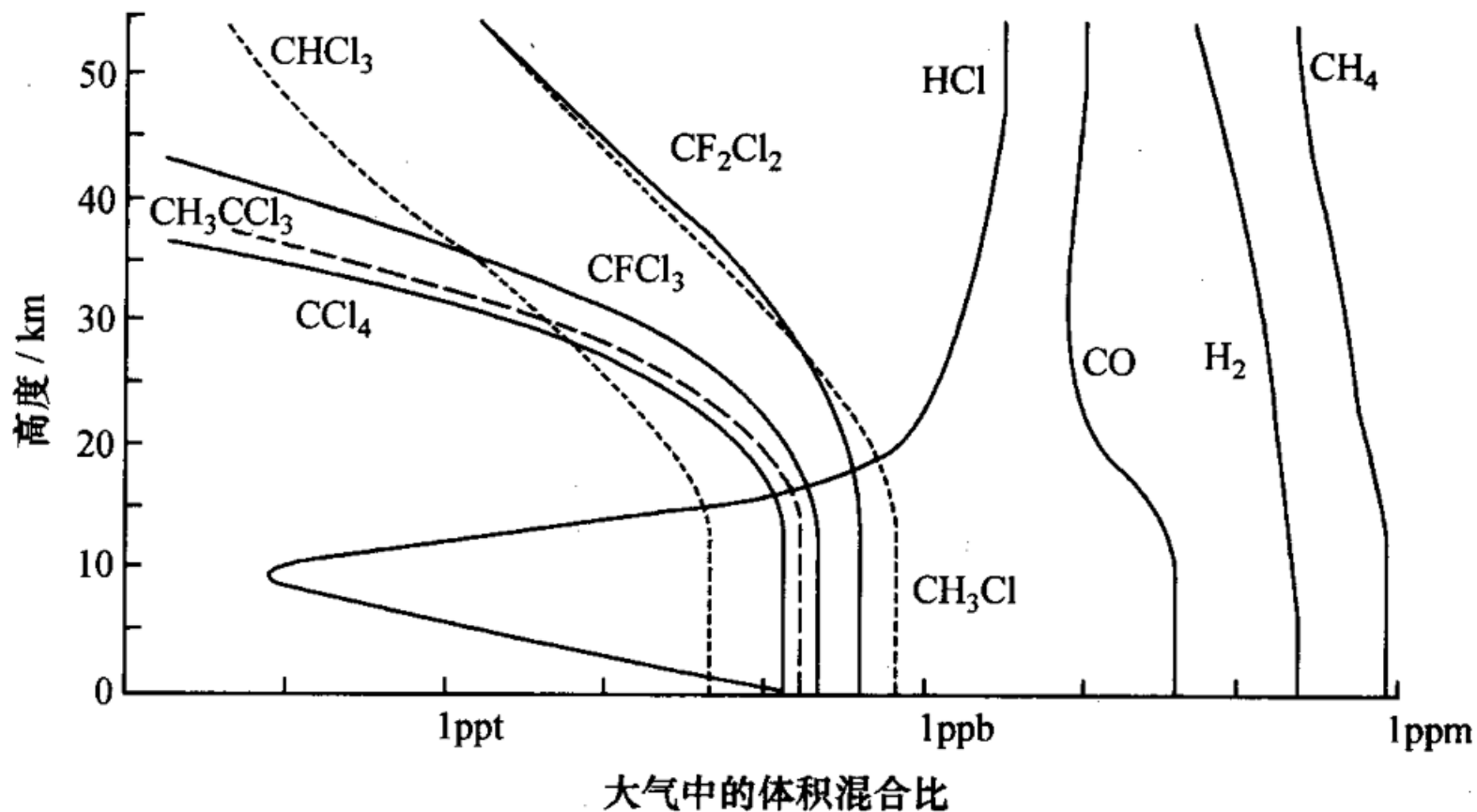
物 种	源分子	自由基	储库分子
含氮化合物*	$N_2O$	$NO, NO_2$	$HNO_3, ClONO_2, HNO_4, N_2O_5$
含氢化合物	$CH_4, H_2O, H_2$	$H, OH, HO_2$	$HNO_3, ClONO_2, HCl, HOCl, H_2O_2$
卤族化合物	$CFCs^{**}, Halon^{***}, CH_3Cl, CH_3Br,$ $CCl_4, CH_3CCl_3, CHClF_2$ 等	$Cl, ClO$	$HOCl, ClONO_2, HCl$





# 平流层化学—平流层物理特征

平流层源分子的垂直分布示意图（背景平流层气溶胶）





# 平流层化学

## 全球性环境问题

污染物—大气和水的作用——全球传播，扩散至平流层——导致对整个地球的生命支撑系统产生危害的重大环境问题。

平流层臭氧损耗——全球环境问题。

研究重点：臭氧损耗机理研究。

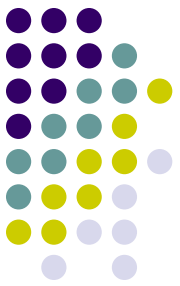
# 5.1 平流层臭氧的基本光化学



## 5.1.1 Chapman机制—纯氧体系的臭氧化学

生成:		$O_2 + hv (\lambda \leq 242\text{nm}) \longrightarrow O + O$	(1)
		$2(O + O_2 + M) \longrightarrow 2(O_3 + M)$	(2)
总:		$3 O_2 + hv \longrightarrow 3 O_3$	
去除:	(a)	$O_3 + hv (\lambda \leq 1140\text{nm}) \longrightarrow O_2 + O$	(3)
		$O + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M$	
	(b)	$O_3 + hv (\lambda \leq 1140\text{nm}) \longrightarrow O_2 + O$	
		$O_3 + O \longrightarrow 2 O_2$	(4)
	总:	$2 O_3 + hv \longrightarrow 3 O_2$	
	(c)	垂直向下输送到对流层	

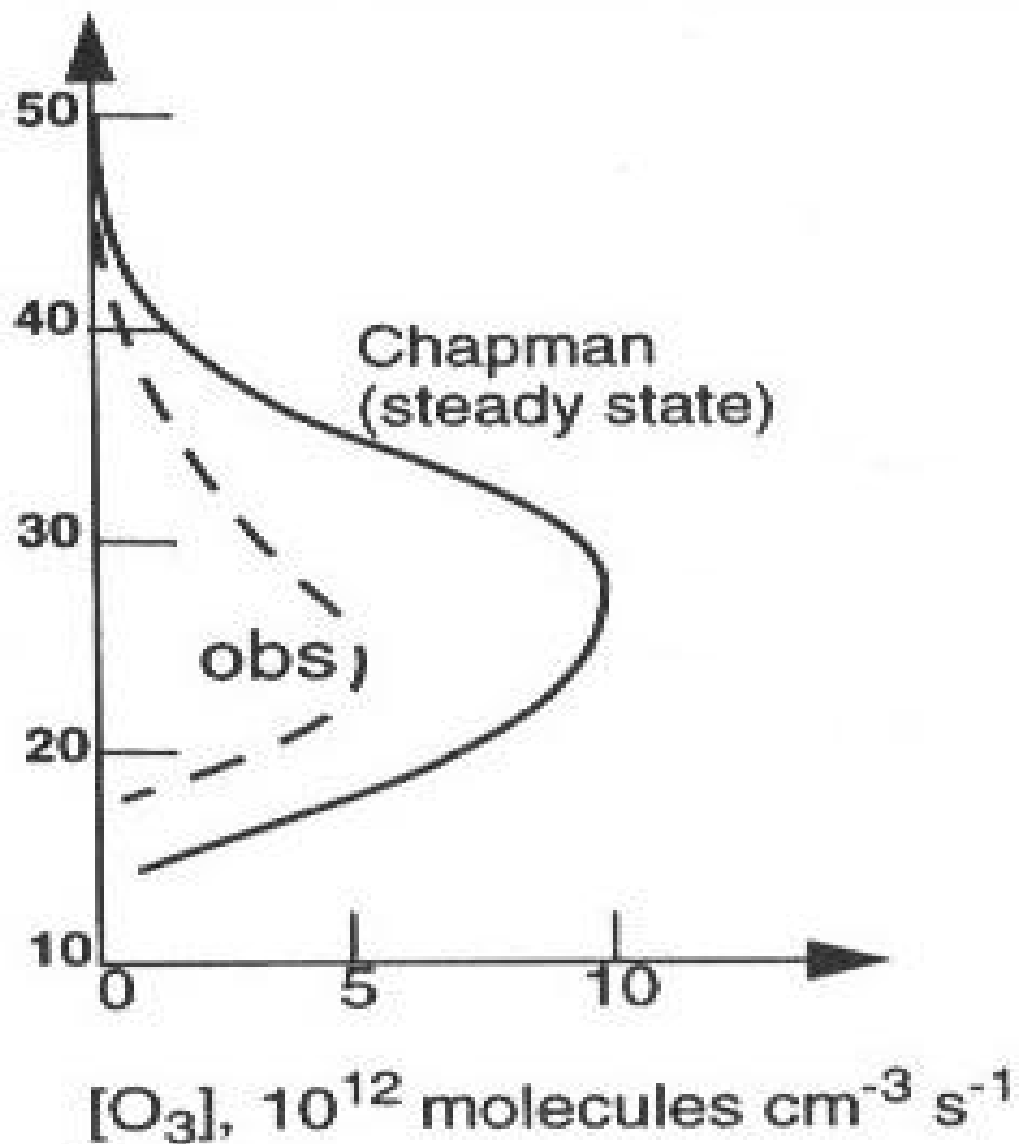
(a) 过程并不清除 $O_3$ ，只是吸收了UV转化为热能，是臭氧层基本功能和平流层逆温原理。



- 切普曼 (Chapman)机制最大的成功之处在于解释了平流层臭氧的形成机制及其吸收紫外线的机理，该理论在平流层化学占据主导地位达40余年。
- 利用拟稳态近似法对臭氧浓度进行分析，发现计算值远大于实际观测值。



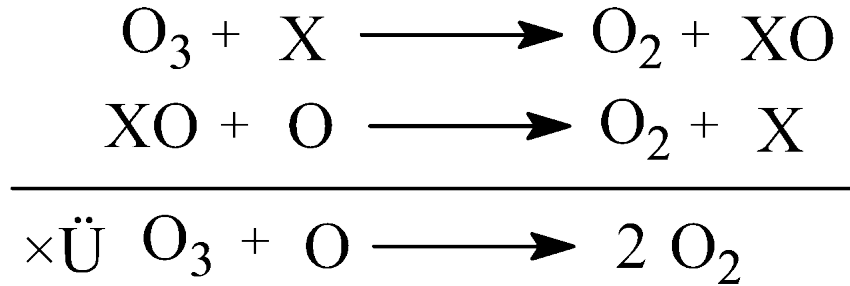
- 观测值与稳态计算值有较大差异，计算值高2-3倍；
- 这意味着有未发现的臭氧消除机制；
- 已发现4种臭氧的催化损耗机制：**Cl/ClO**循环；**NO/NO<sub>2</sub>**循环；**OH/HO<sub>2</sub>**循环；**H/OH**循环。



臭氧垂直剖面



## 5.1.2 催化机制



- X = 含氮氧化物 $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ )，含氢自由基 $\text{HO}_x$  ( $\text{H}$ 、 $\text{HO}$ 、 $\text{HO}_2$ )，含卤自由基 $\text{Cl}_x$ 或 $\text{ClO}_x$  ( $\text{Cl}$ 、 $\text{ClO}$ )、 $\text{Br}_x$ 或 $\text{BrO}_x$  ( $\text{Br}$ 、 $\text{BrO}$ )

消耗比	Chapman ( $\text{O}_3 + \text{O}_2$ )	20~30%
	$\text{NO}_x$	50~70%
	$\text{HO}_x$	10~20
	$\text{Cl}_x$ ( $\text{ClO}$ )	<1%

[<返回>](#)

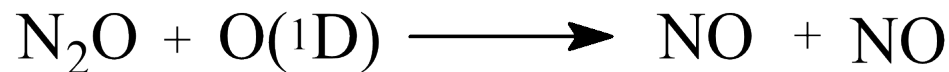
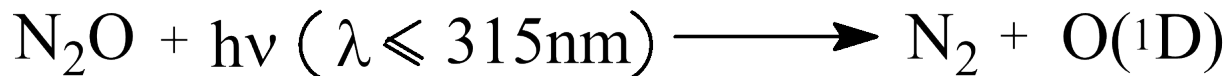
## 5.2 各种活性物种源、汇和储存



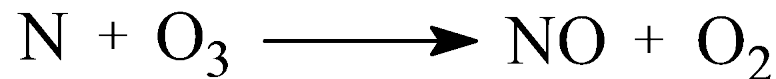
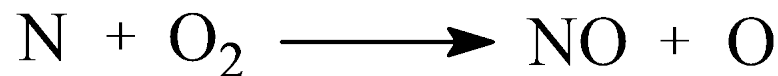
### 5.2.1 NO<sub>x</sub>

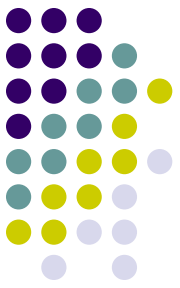
#### 5.2.1.1 来源

- 主：N<sub>2</sub>O由地表产生，约90%光解转化为N<sub>2</sub>，约1-2%转化为NO，是平流层NO和NO<sub>2</sub>的主要来源。



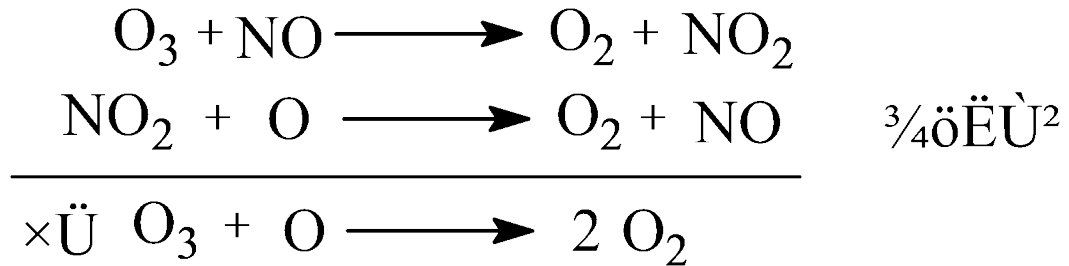
- 次：飞机尾气排放和N<sub>2</sub>光解



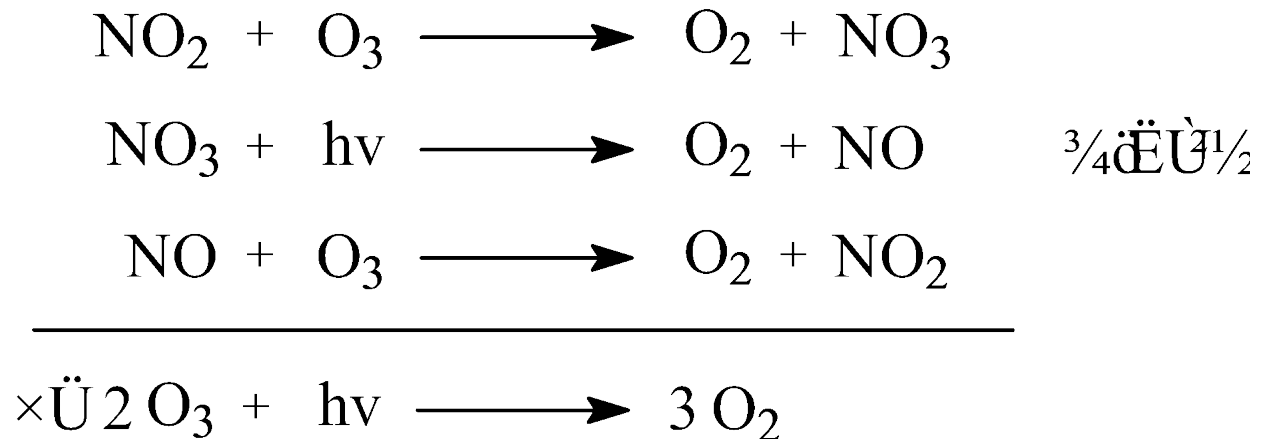


## 5.2.1.2 催化机制

- 中上平流层



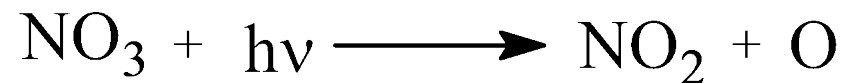
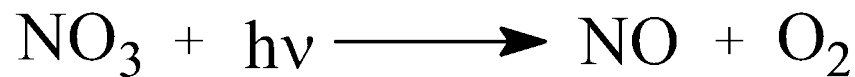
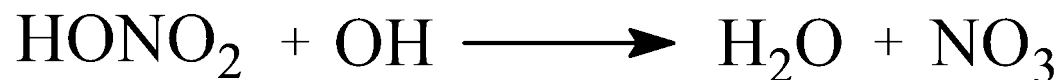
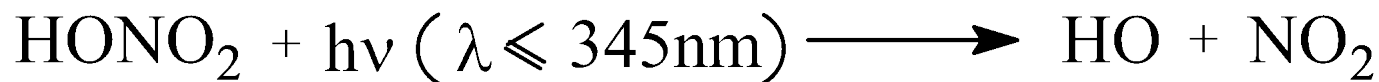
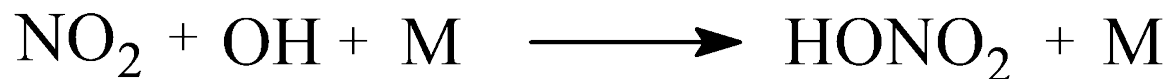
- 低平流层

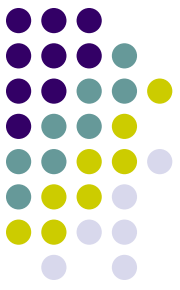




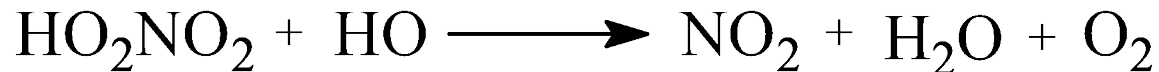
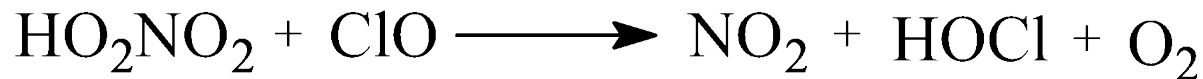
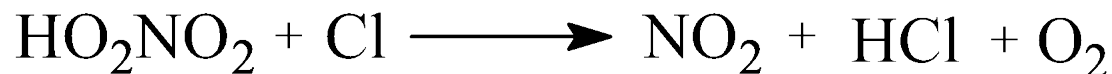
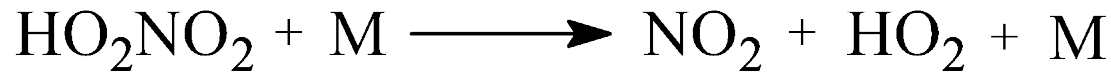
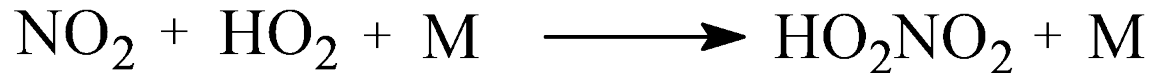
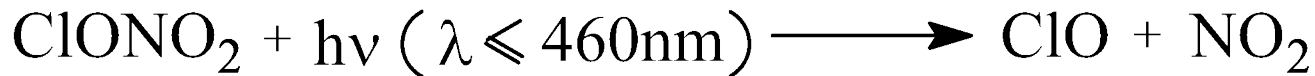
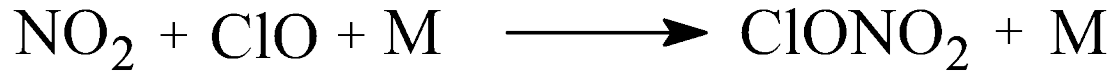


- 竞争





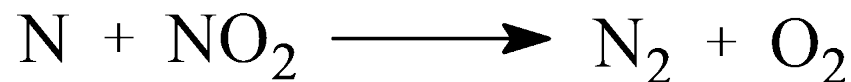
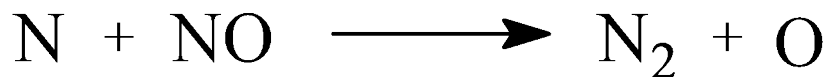
- $\text{NO}_x$ 的储库：可减弱 $\text{NO}_x$ 对 $\text{O}_3$ 耗损， $\text{HONO}_2$ 、 $\text{ClONO}_2$ 、 $\text{HO}_2\text{NO}_2$





### 5.2.1.3 分布和汇

- 分布： > 25km， 主要是NO<sub>x</sub>， 10ppb；  
<25km， 含氮化合物主要是HONO<sub>2</sub>；
- 汇： 平流层顶（弱作用）



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/148031003051007000>