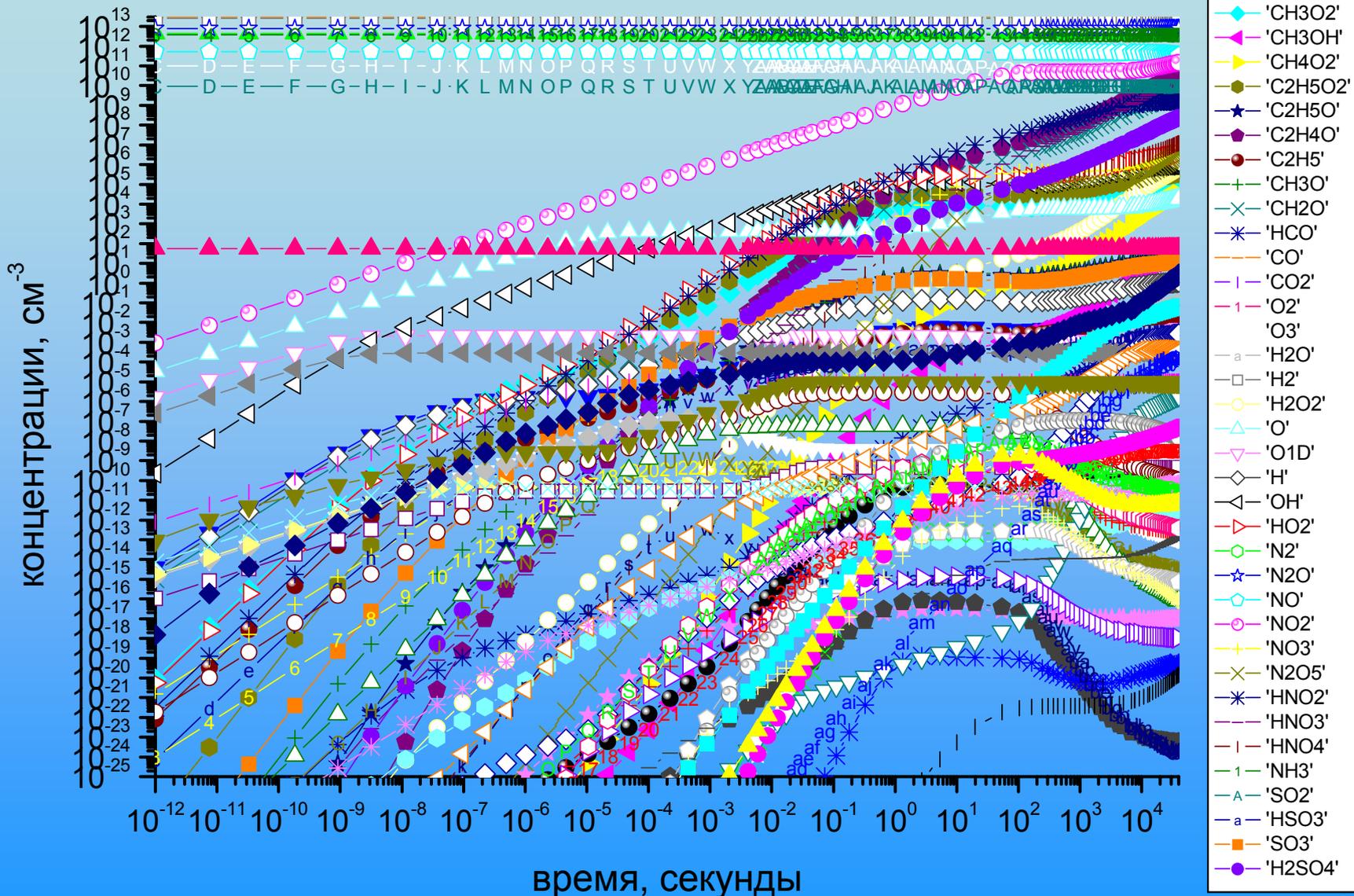


Химия атмосферы и задачи мониторинга

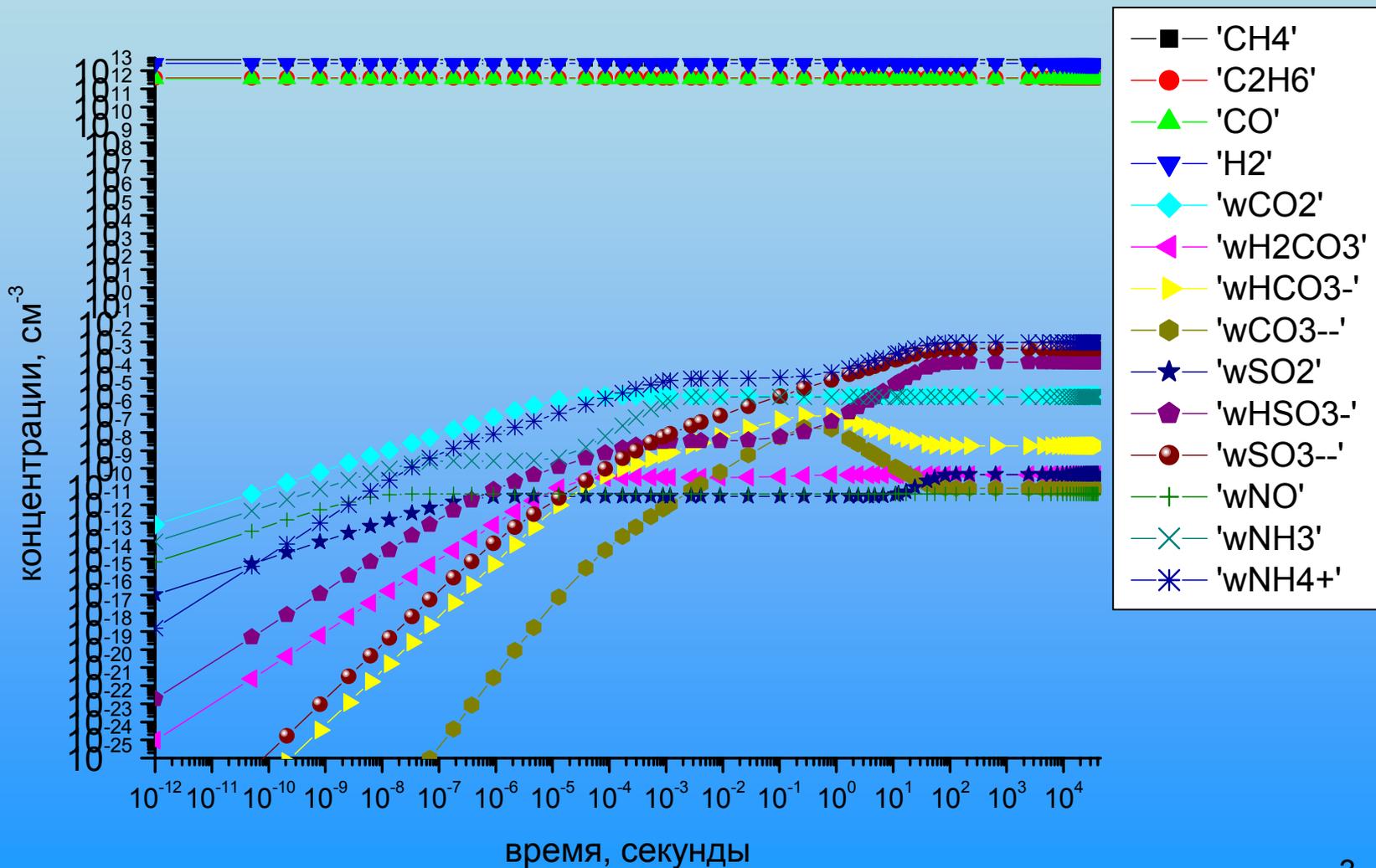
Ларин Игорь Константинович

Институт энергетических проблем химической
физики РАН, Москва

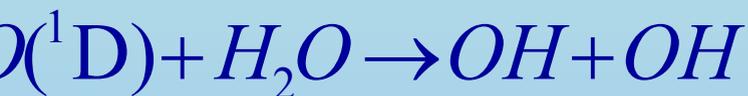
CH₄, C₂H₆, CO, O₃, NO, NH₃, SO₂, микрокапли воды + свет



CH₄, C₂H₆, CO, NO, NH₃, SO₂, микрокапли воды + свет (без озона)



Химия тропосферы и приземного слоя начинается с процессов:



Скорость образования $O(^1D)$ из озона, $W_{O(^1D)}$, равна

$$W_{O(^1D)} = J * [O_3] \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}. \quad (*)$$

Летом, в солнечный день $J \approx 1 * 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $[O_3] \approx 10^{11} \text{ см}^{-3}$,
следовательно,

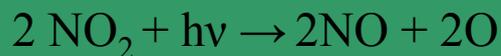
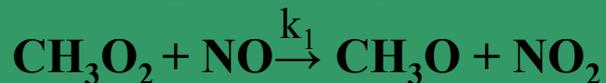
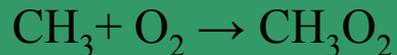
$$W_{O(^1D)} \approx 1 * 10^{-3} * 10^{11} = 1 * 10^8 \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$$

Если мы принимаем, что вся приземная химия начинается с процесса фотодиссоциации озона с образованием $O(^1D)$, то это означает, что никакие другие последующие процессы не могут идти со скоростью, больше определяемой формулой (*).

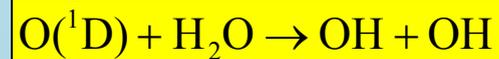
Окисление метана рождает озон цепным путём



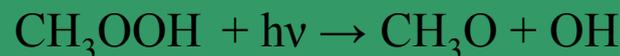
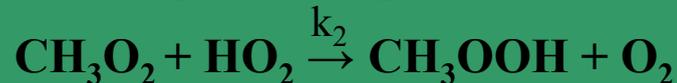
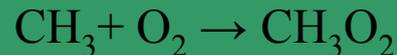
Много NO



Зарождение
цепи



Мало NO



Продолжение
цепи

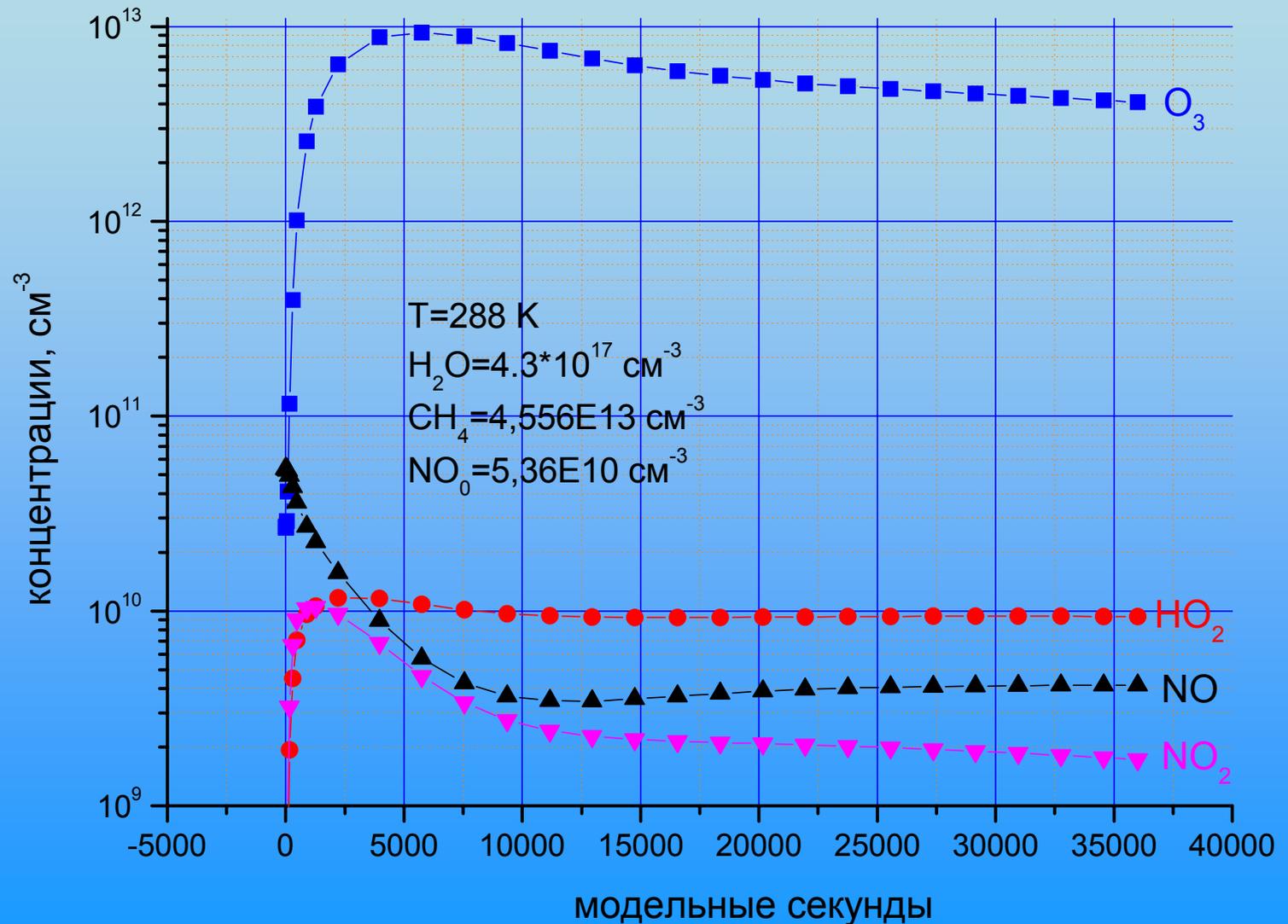


Обрыв
цепи



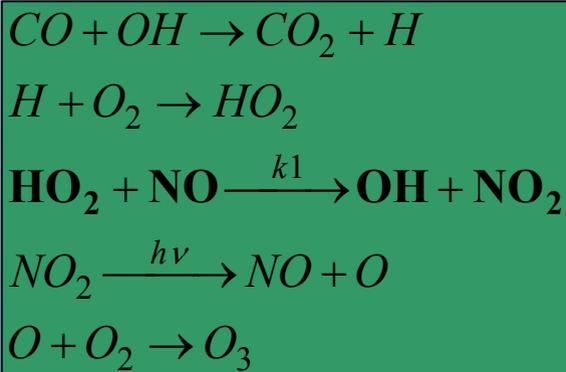
NO «много», когда $[\text{NO}] > (k_2/k_1) * [\text{HO}_2] \approx 0.7 * [\text{HO}_2] \approx 5 \div 15 \text{ ppt} (*)$

Влияние концентрации NO на образование O₃ при окислении метана



Окисление CO рождает и губит озон цепным путём

Много NO



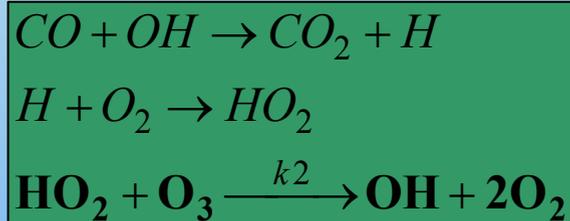
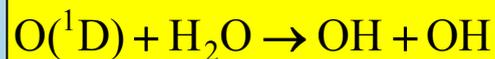
Зарождение цепи

Продолжение
цепи

Обрыв цепи

Результат

Мало NO



Из одной молекулы CO получаем одну молекулу O₃

Из одной молекулы CO получаем одну молекулу CO₂, теряя одну молекулу O₃

длина цепи, ν , равна отношению скорости продолжения цепи к скорости обрыва.

$$\nu_{\text{CH}_4} = \frac{k_{\text{CH}_4+\text{OH}}[\text{CH}_4][\text{OH}]}{k_{\text{OH}+\text{HO}_2}[\text{OH}][\text{HO}_2]}$$

$$\nu_{\text{CO}} = \frac{k_{\text{CO}+\text{OH}}[\text{CO}][\text{OH}]}{k_{\text{OH}+\text{HO}_2}[\text{OH}][\text{HO}_2]}$$

Вблизи поверхности $\nu_{\text{CH}_4} \approx 10$ звеньев, а $\nu_{\text{CO}} \approx 100$.

Скорость рождения O_3 , $W(\text{O}_3)$, равна произведению длины цепи на скорость рождения радикалов OH в реакции $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}$.

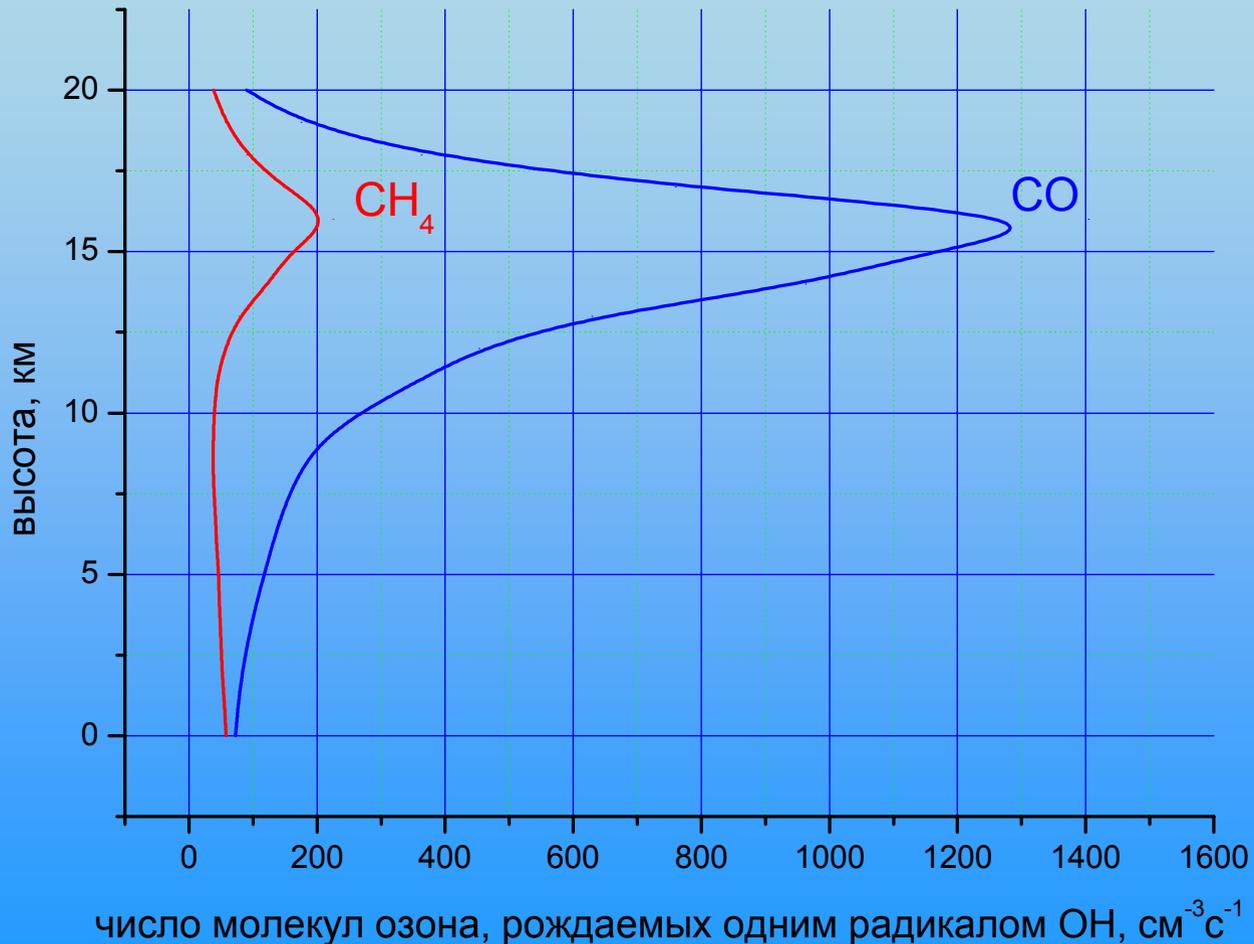
С учётом того, что одна молекула CH_4 образует 6 молекул озона, а CO – одну, получим для скорости рождения озона при окислении метана:

$$W(\text{O}_3)_{\text{CH}_4} = 2k_{\text{O}(1\text{D})+\text{H}_2\text{O}}[\text{O}(^1\text{D})][\text{H}_2\text{O}] * 6\nu_{\text{CH}_4}$$

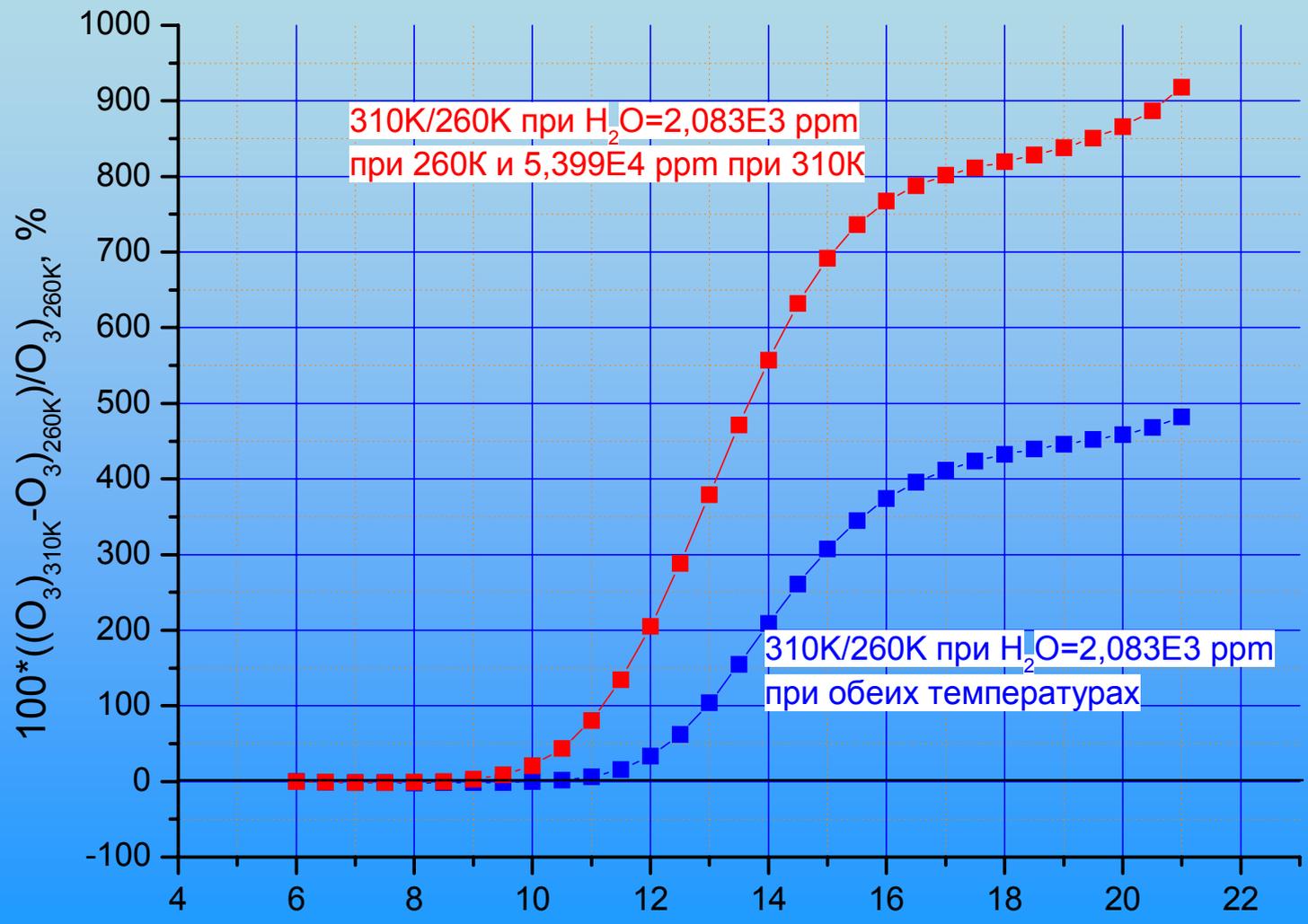
а при окислении угарного газа:

$$W(\text{O}_3)_{\text{CO}} = 2k_{\text{O}(1\text{D})+\text{H}_2\text{O}}[\text{O}(^1\text{D})][\text{H}_2\text{O}] * \nu_{\text{CO}}$$

Высотный профиль числа молекул озона, рождаемых одним радикалом ОН за время его жизни в тропосфере при окислении метана и угарного газа. $[CH_4]_0=[CO]_0=4*10^{13} \text{ см}^{-3}$.

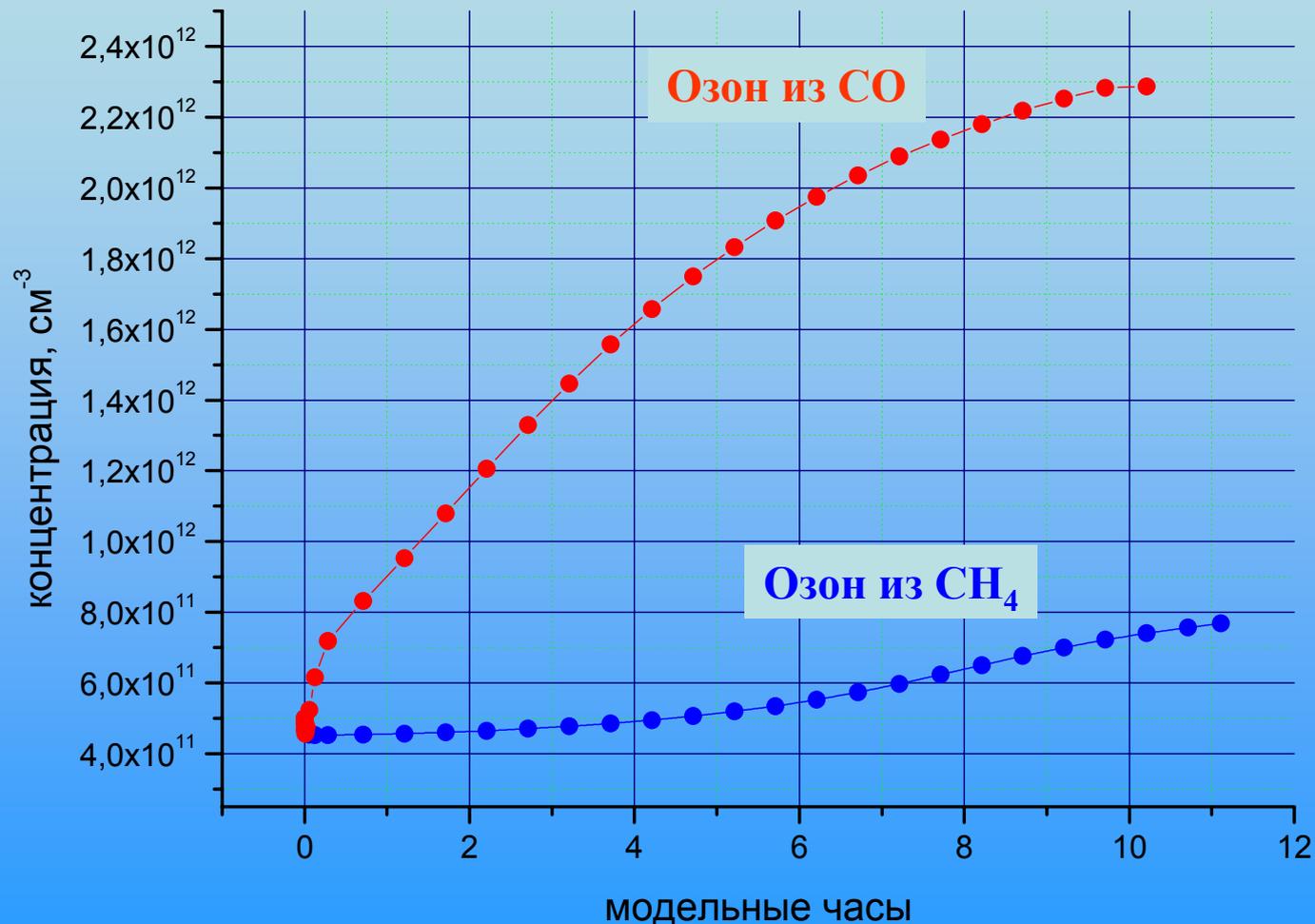


Относительное (в %) изменение концентрации озона при изменении температуры от 260 К до 310 К при окислении метана, $[\text{CH}_4]_0 = 4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.



Кинетика накопления озона при цепном окислении CH_4 и CO

$$T = 25 \text{ }^\circ\text{C}, [\text{CH}_4]_0 = [\text{CO}]_0 = 4.10^{13} \text{ см}^{-3}$$



Критерий выбора углеводородов в качестве объектов мониторинга основанный на их способности рождать озон в процессе цепного окисления в приземной атмосфере

Скорость рождения озона любым углеводородом RH, $W(O_3)_{RH}$, определяется выражением

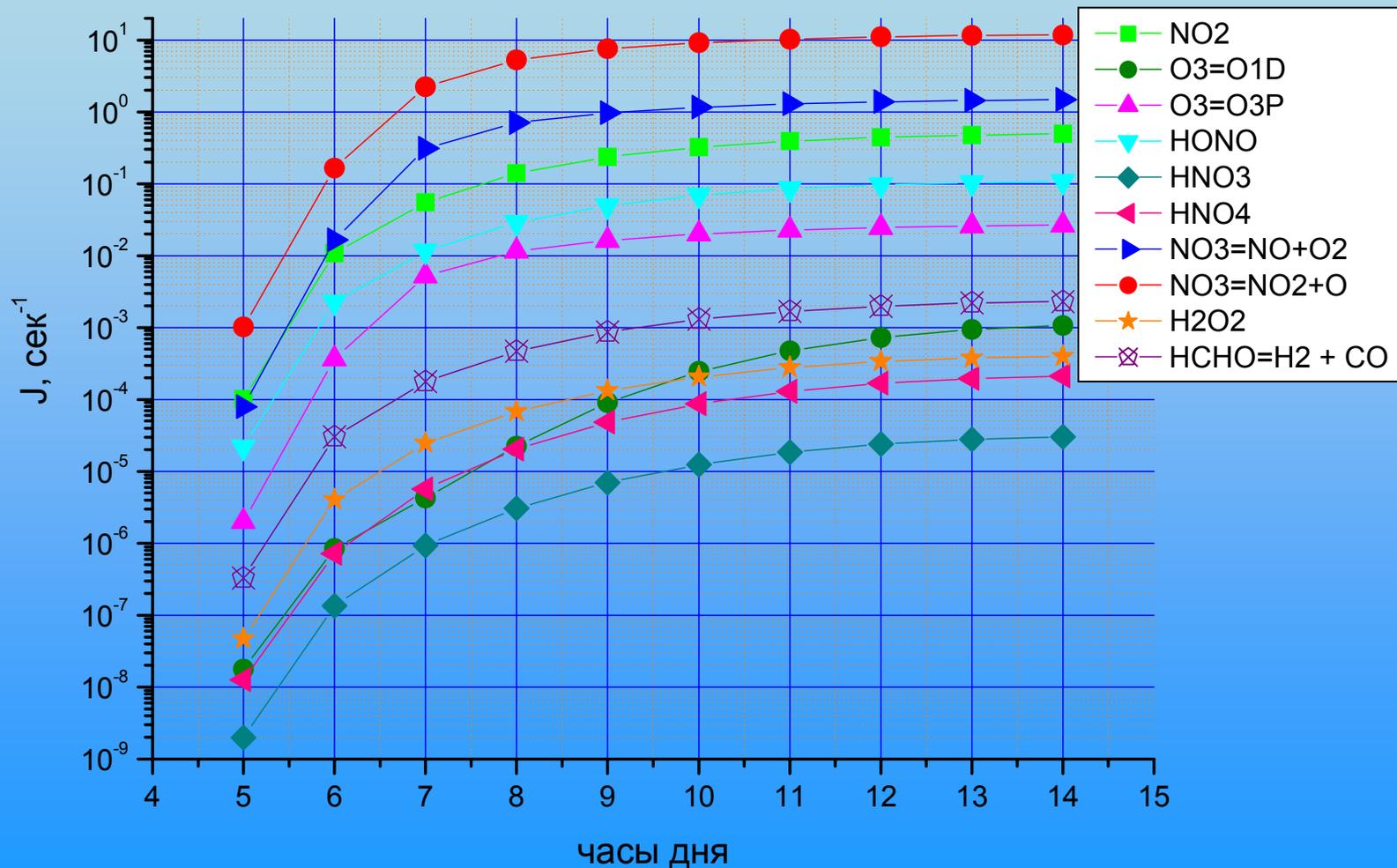
$$W(O_3)_{RH} = A * k_{RH+OH}[RH],$$

в котором коэффициент A слабо зависит от [RH].

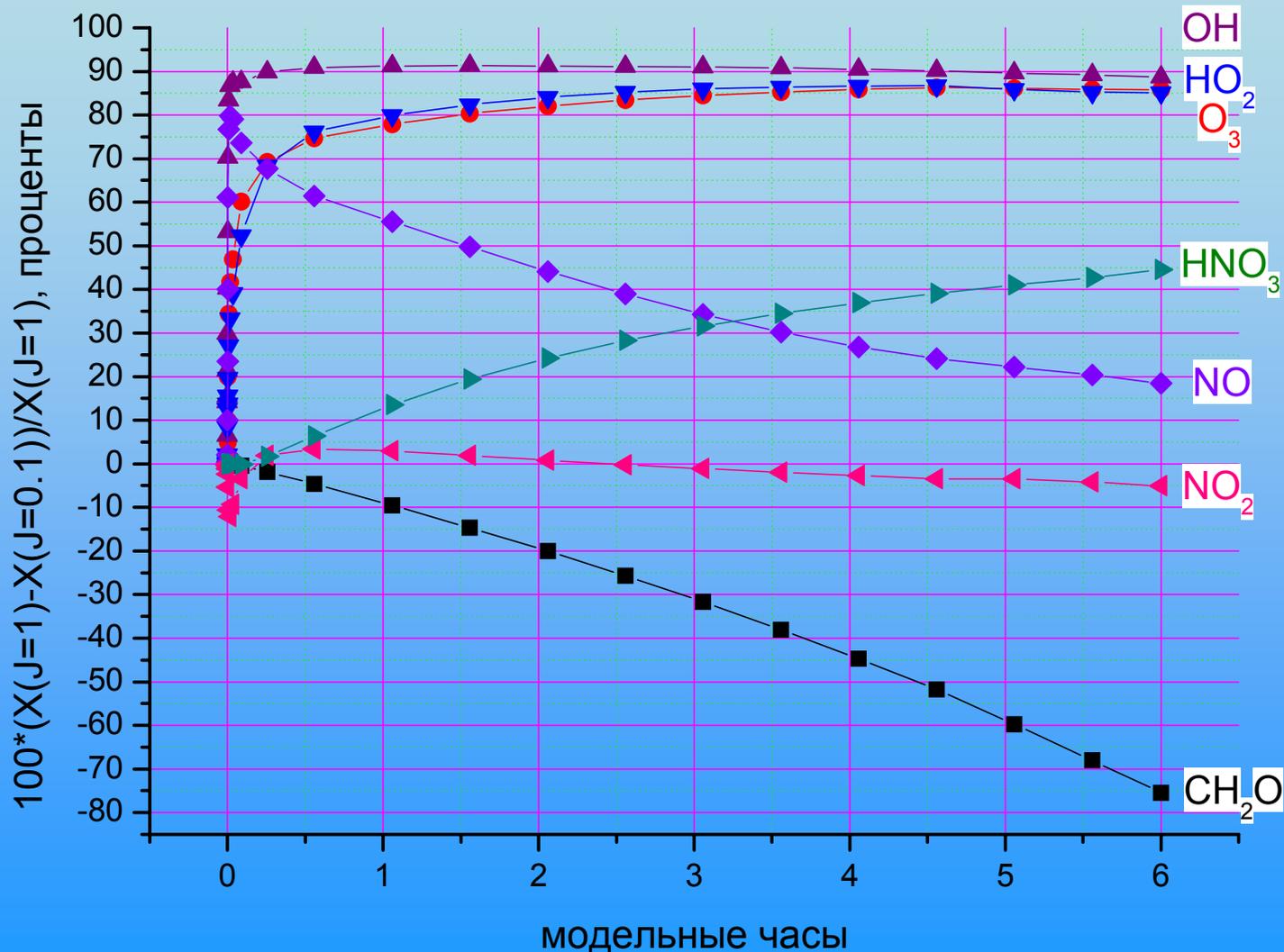
Таким образом, выбирая в качестве репера, например, CO, мы можем считать заслуживающими внимания такие углеводороды RH, для которых выполняется условие:

$$W(O_3)_{RH} \geq W(O_3)_{CO} \text{ или} \\ k_{RH+OH}[RH] \geq k_{CO+OH}[CO], \text{ или, если } [RH] \text{ неизвестно,} \\ k_{RH+OH} \geq k_{CO+OH}$$

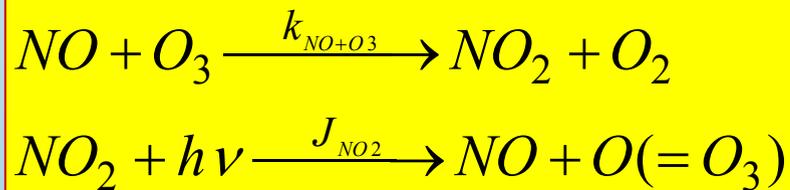
Зависимость величин J от времени дня летнего солнцестояния



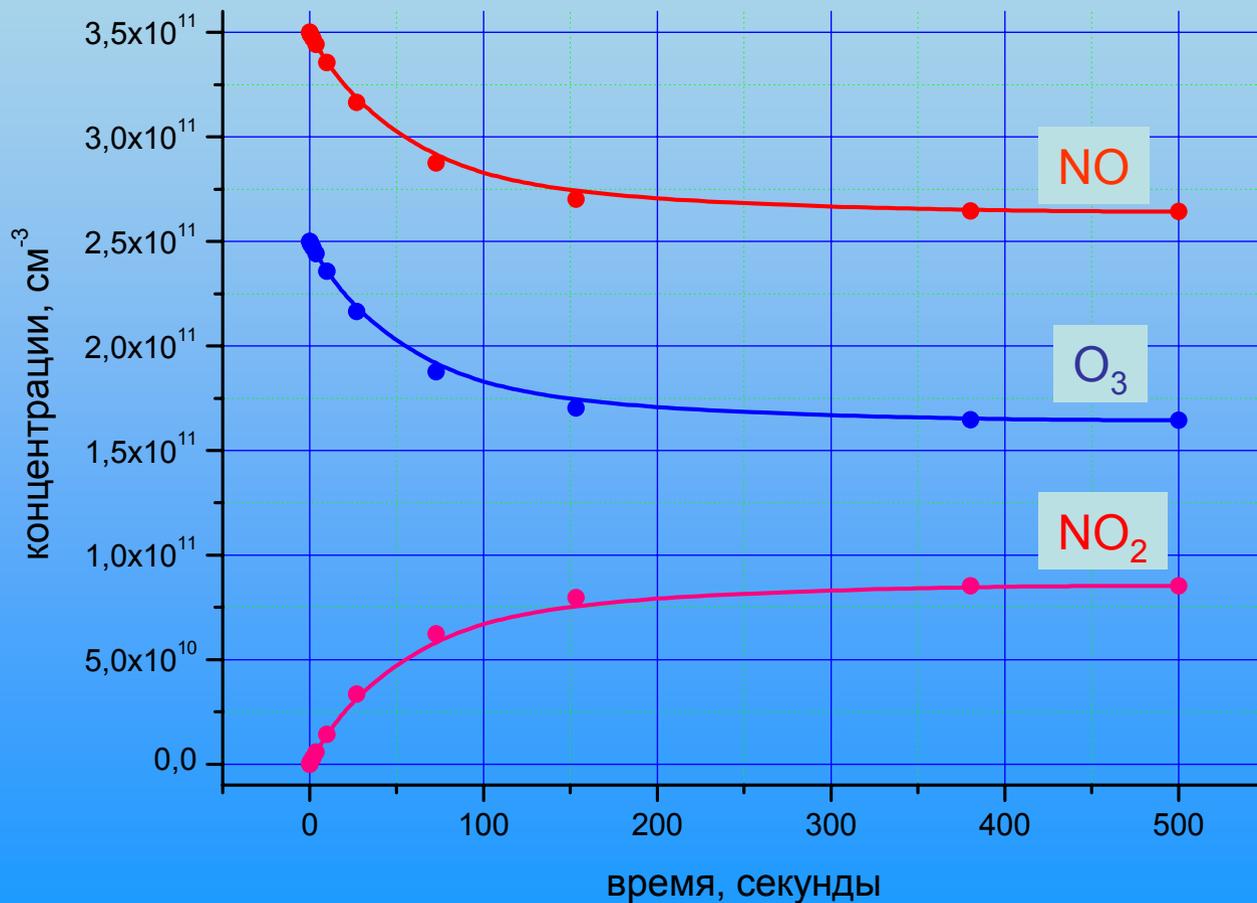
Изменение концентраций компонент со временем при увеличении коэффициентов фотодиссоциации (J) всех компонент в 10 раз



NO, O₃ и NO₂ в дневной атмосфере

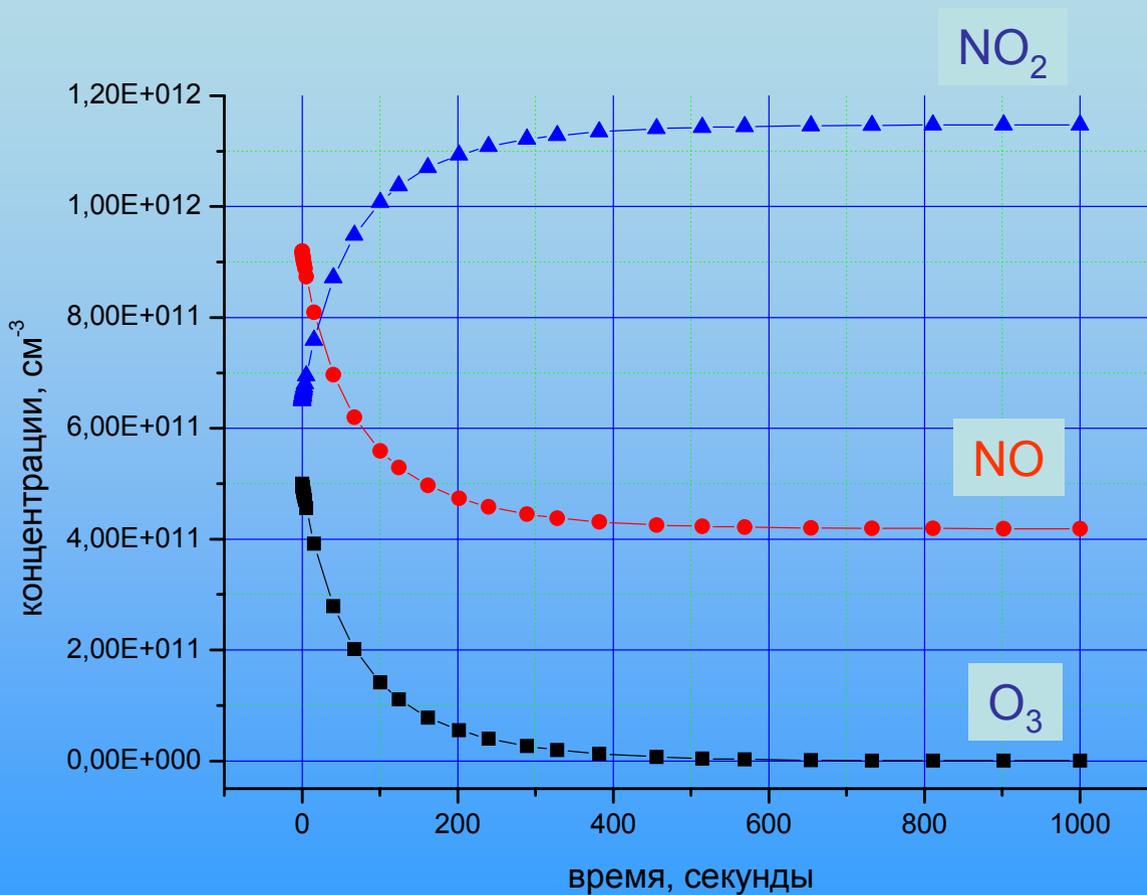


$$\frac{[\text{NO}][\text{O}_3]}{[\text{NO}_2]} = \frac{J_{\text{NO}_2}}{k_{\text{NO}+\text{O}_3}}$$



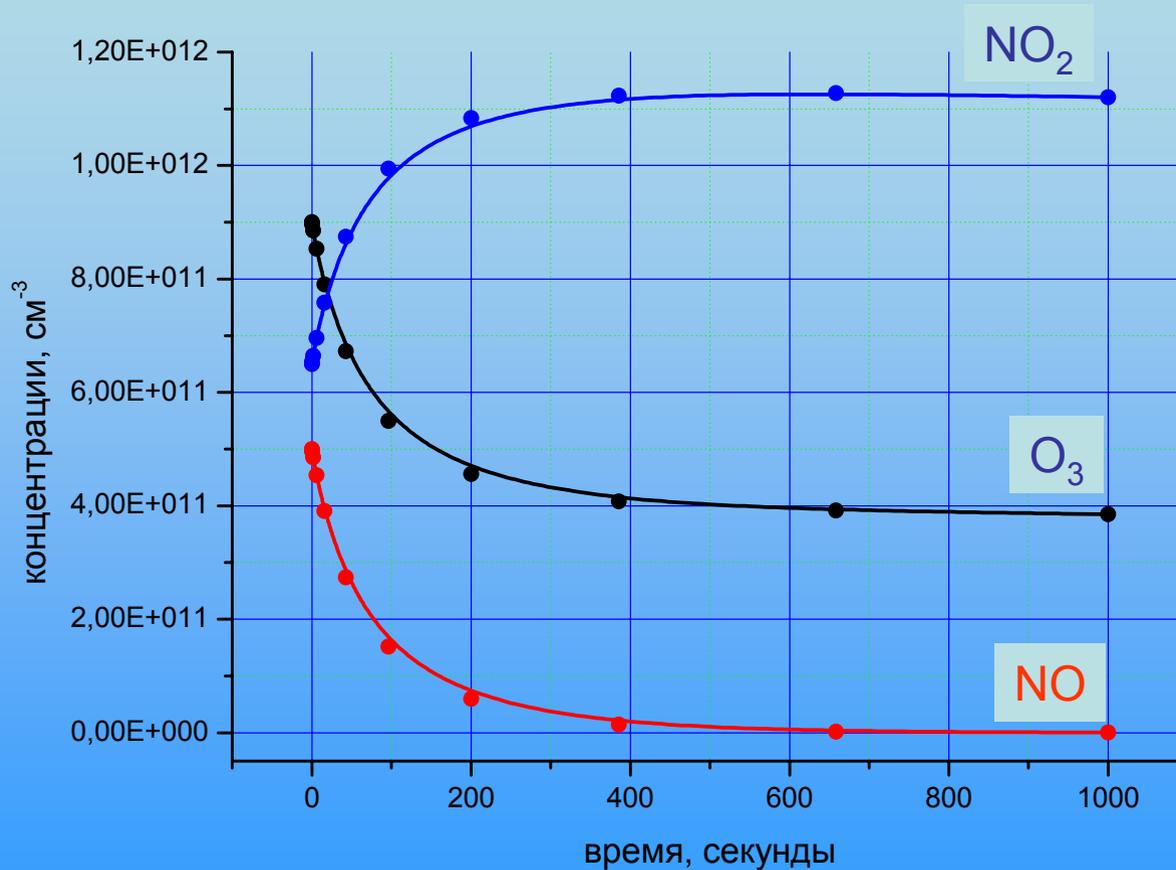
NO, O₃ и NO₂ в ночной атмосфере

$$[\text{NO}] > [\text{O}_3]$$



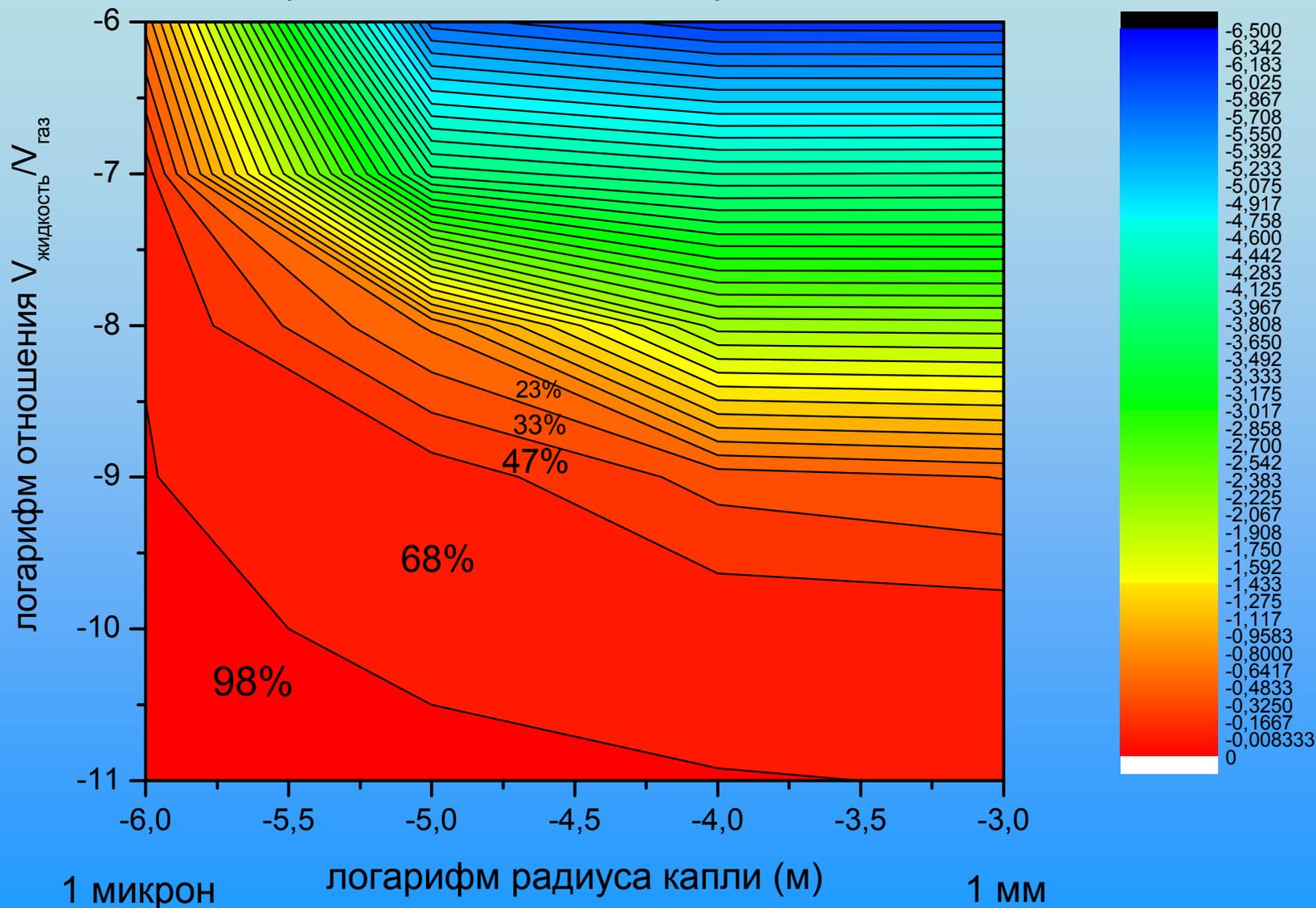
NO, O₃ и NO₂ в ночной атмосфере

$$[\text{NO}] < [\text{O}_3]$$



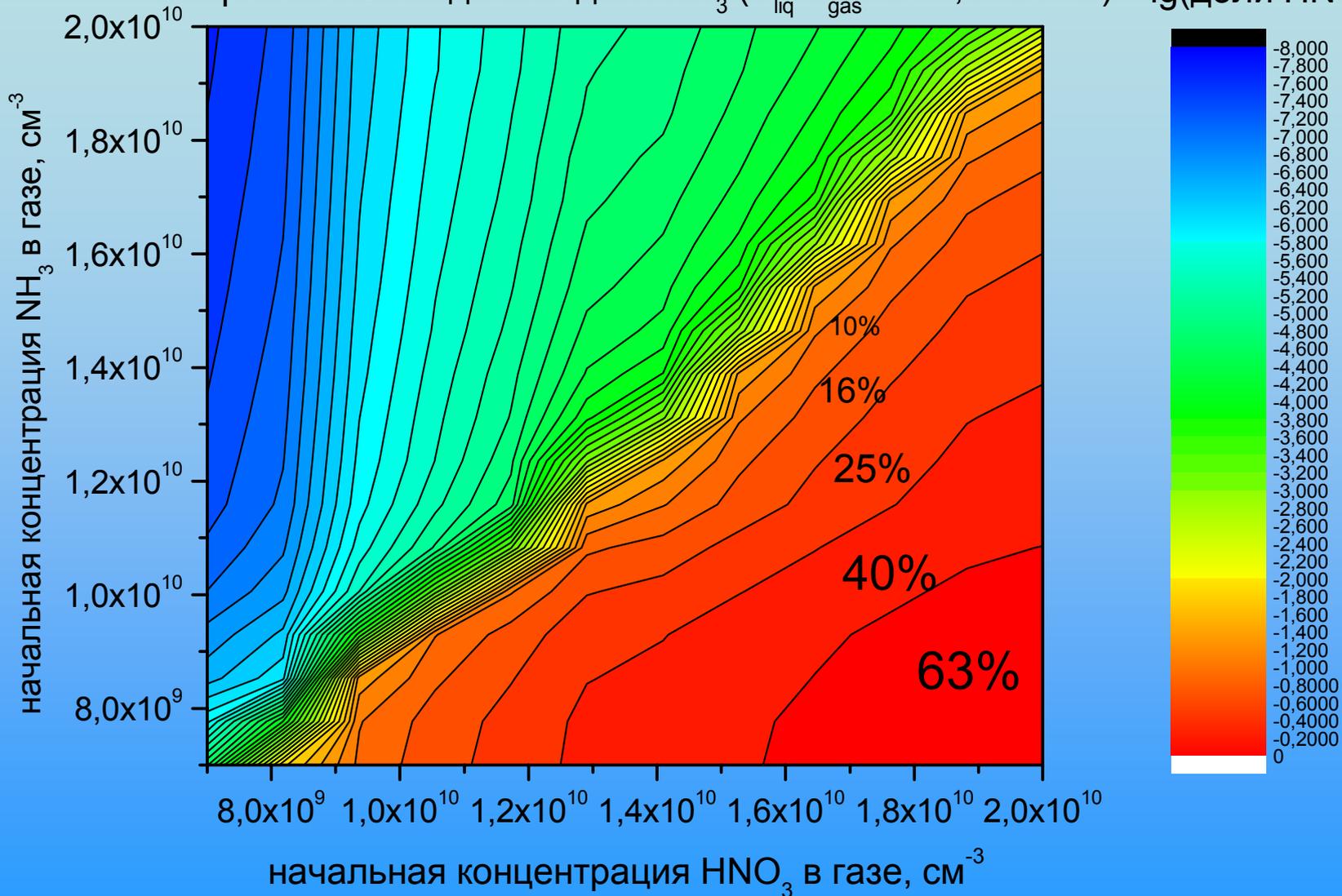
Доля HNO_3 , остающаяся в газовой фазе
при наличии водяных микрокапель

$\lg(\text{доли } \text{HNO}_3)$

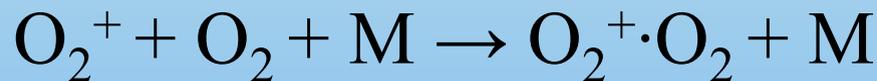


Доля HNO_3 , остающаяся в газе в присутствии

микрокапелек жидкой воды и NH_3 ($V_{\text{liq}}/V_{\text{gas}} = 10^{-10}$, $r = 10^{-6}$ м) $\lg(\text{доли } \text{HNO}_3)$



Механизм образования радикалов ОН при ионизации воздуха



.....



Образование радикалов ОН при ионизации воздуха радоном

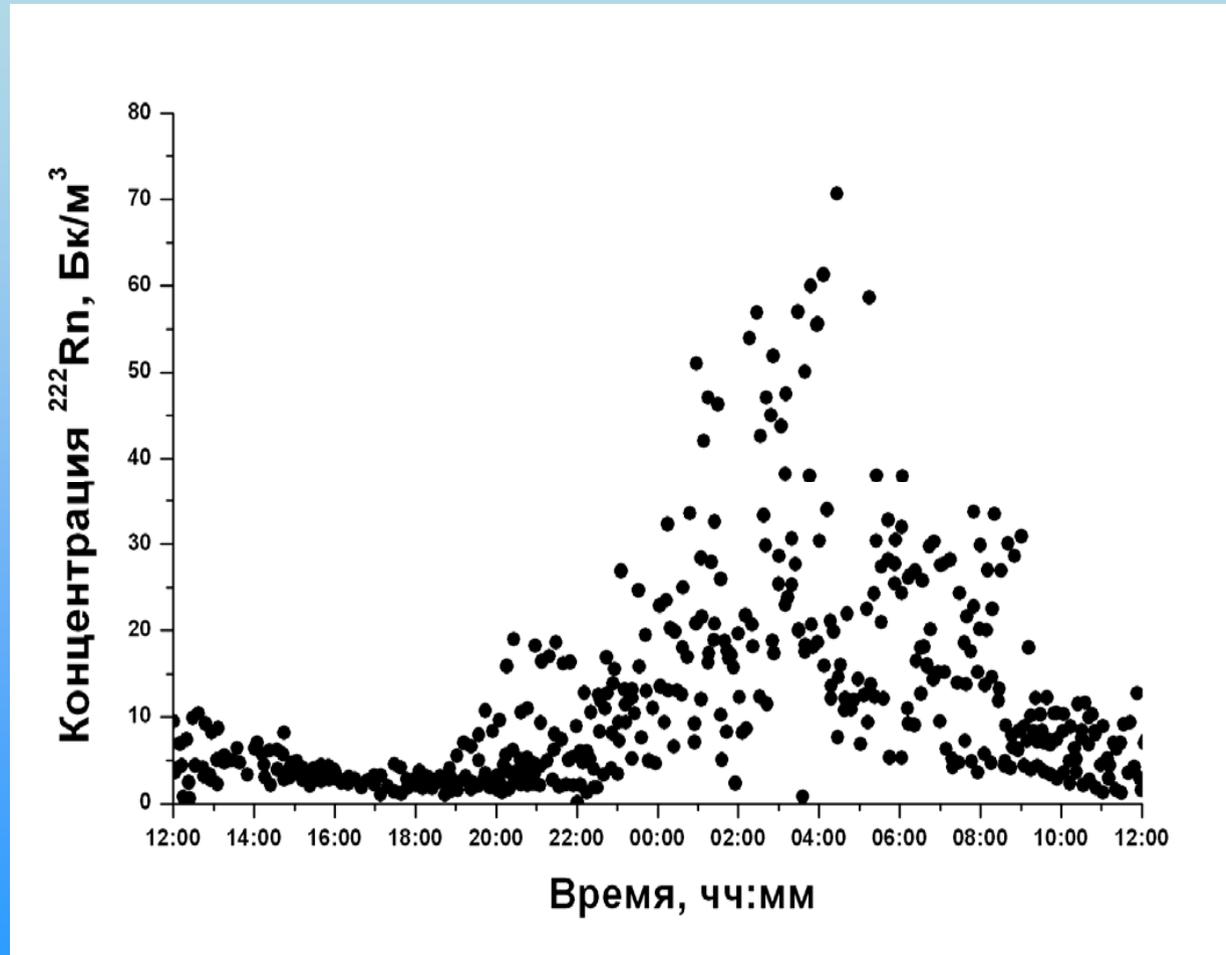
^{222}Rn испускает α -частицы, ионизирующие воздух, в результате чего появляются радикалы ОН.

Испускаемые ^{222}Rn α -частицы обладают энергией 5,48 МэВ или $5,48 \cdot 10^6$ эВ.

Образование пары ионов ($\text{N}_2^+ + e$) требует 30 эВ.

Следовательно один распад ^{222}Rn будет рождать в воздухе $(5,48 \cdot 10^6 \text{ эВ} / 30 \text{ эВ}) = 1,8 \cdot 10^5$ пар ионов или $3,6 \cdot 10^5$ радикалов ОН.

Данные экспедиции «Тройка» по концентрации ^{222}Ra



Образование озона при ионизации воздуха радоном

Бк/м³ = одному распаду в сек/10⁶ см³ =
3,6*10⁵ радикалов ОН/10⁶ см³·сек =
0,36 радикалов ОН см⁻³ ·сек⁻¹.

При окислении СО один радикал ОН образует 100 молекул О₃. а
при окислении изопрена – 25 000 молекул озона.

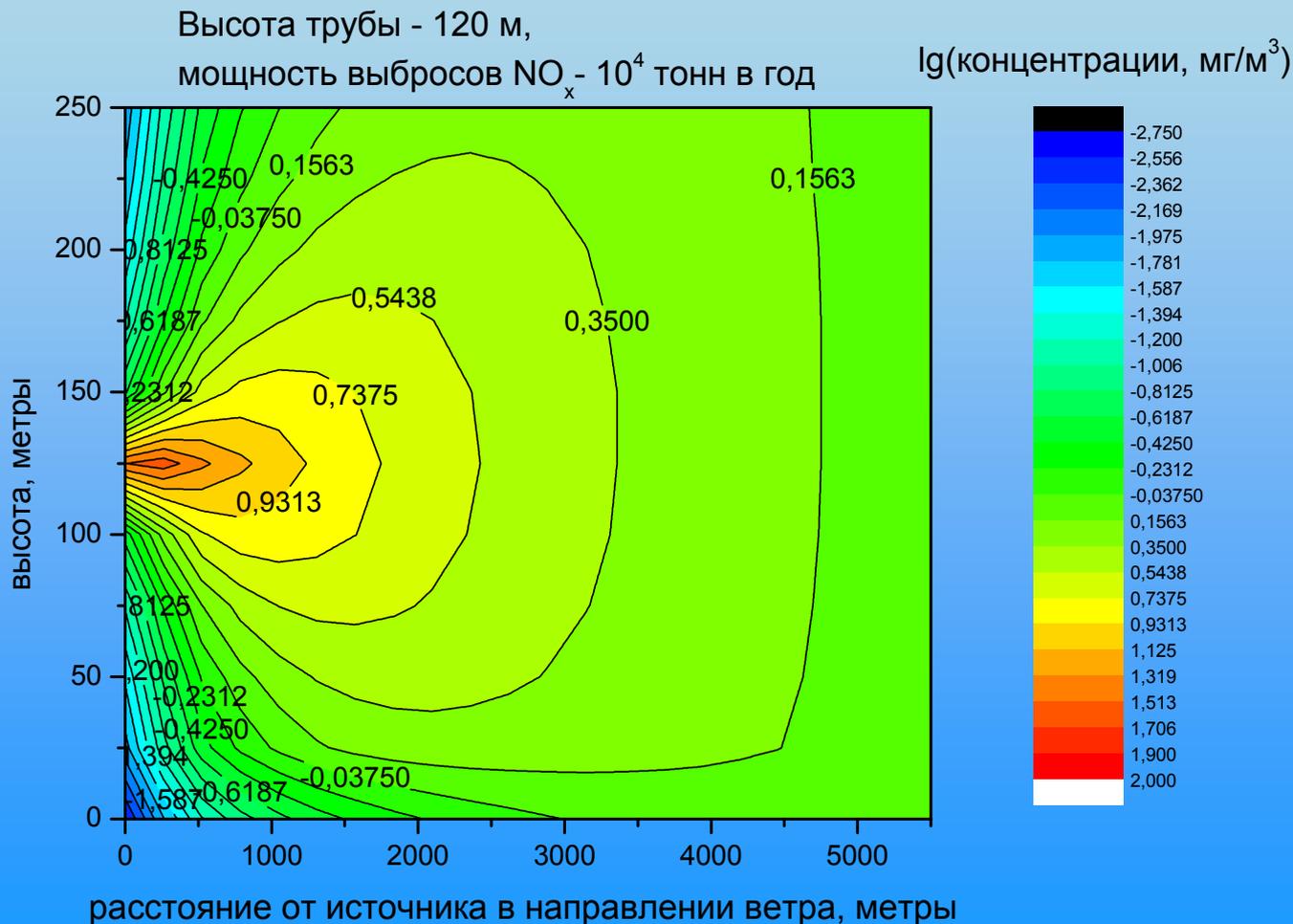
Следовательно, ²²²Ra при концентрации 1 Бк/м³ будет рождать
100*0,36=36 молекул О₃ в см³ в сек (в случае СО) и 9000 (в
случае изопрена), а при концентрации 70 Бк/м³, соответственно,
- 2,5*10³ молекул О₃ в см³ в сек (в случае СО) и 6,25*10⁵ (в случа
изпрена).

а ночь (36000 сек) из СО получим 0,0036 ppb озона, а из изопрена
– 0,9 ppb О₃.

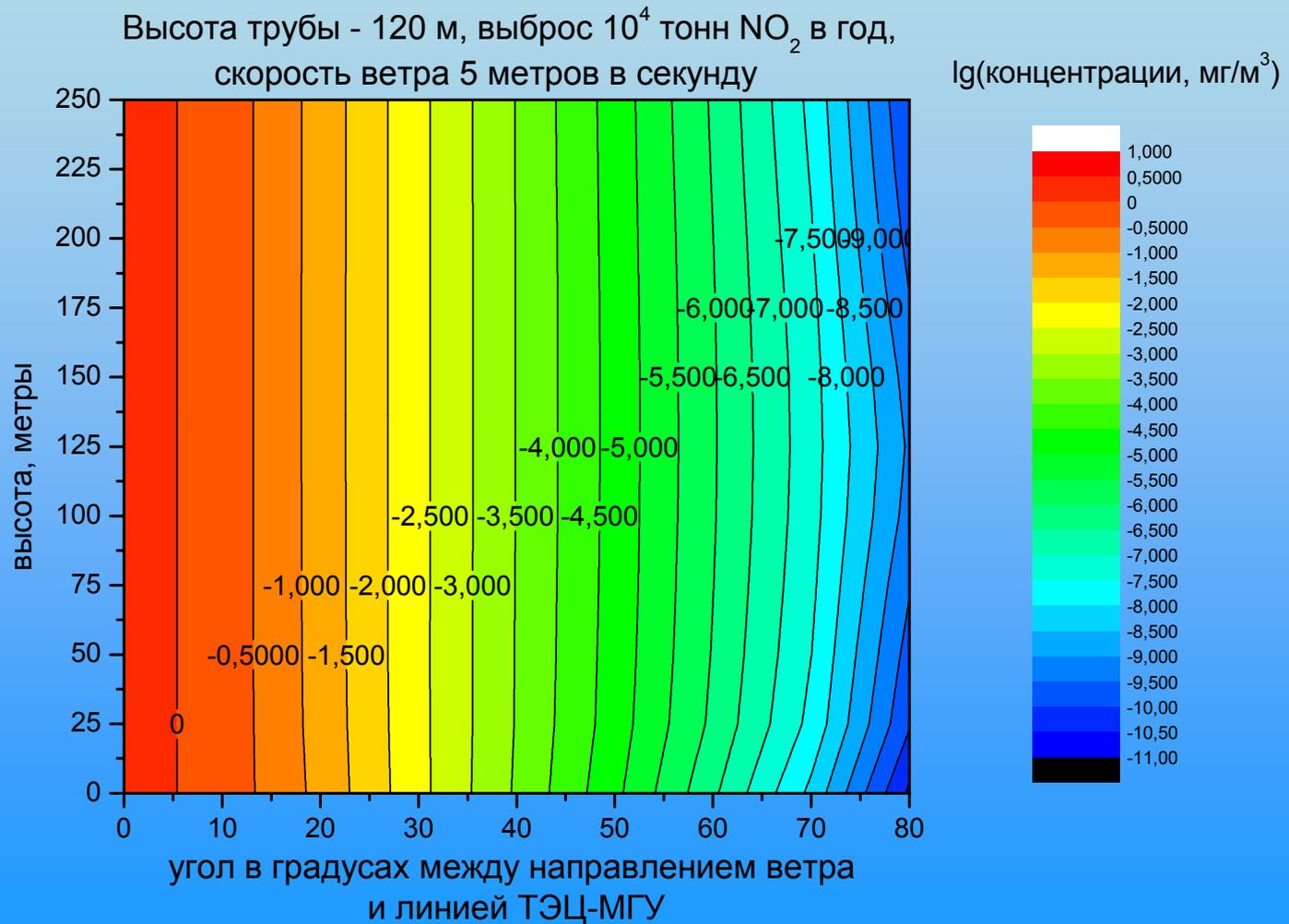
Образование озона при ионизации воздуха радоном

В воздухе жилых помещений концентрация ^{222}Rn может составлять от 1 до 100000 Бк/м³. Если их не проветривать, то за время своей жизни (3,8 суток) ^{222}Ra при концентрации 100000 Бк/м³ образует 47 ppb озона, что соответствует ПДК озона для жилых помещений.

Распространение выбросов NO_x , вбрасываемых трубами ТЭЦ, в приземном воздухе



Концентрация NO_x от ТЭЦ №25 в МГУ в зависимости от угла ветра



Спасибо за внимание!