

СМОГ

- Гост 172101–77 дает следующее определение смога – *газообразные и твердые примеси в сочетании с туманом или аэрозольной дымкой, образующиеся в результате их преобразования и вызывающие интенсивное загрязнение атмосферы.*
- Смог представляет собой туманную завесу, образованную из дыма и газообразных отходов, возникающую на урбанизированных территориях.
- Известны два типа смога – классический (лондонский) и фотохимический.

ФОТОХИМИЧЕСКИЙ СМОГ И ХИМИЗМ ЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

Фотохимический смог впервые был отмечен в Лос-Анджелесе в годы второй мировой войны.

Характерные особенности фотохимического смога:

1. образуется в ясную солнечную погоду при низкой влажности воздуха.
2. сопровождается возникновением голубоватой дымки, небольшого тумана и ухудшением видимости.
3. вызывает сильное раздражение слизистых оболочек и губит листву растений, что является результатом сильного окислительного действия.

- Источником фотохимического смога является автотранспорт и его выхлопные газы.
- Различают первичные и вторичные загрязнители
- Первичные, в принципе, не отличаются высокой токсичностью. Это летучие органические соединения – углеводороды, содержащиеся в бензине и выхлопе, и оксиды азота NO и NO_2 .

ВТОРИЧНЫЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ

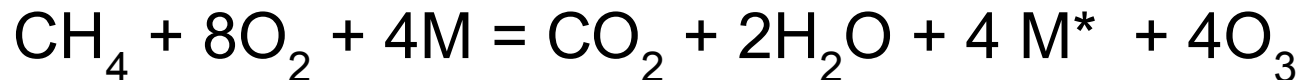
- Главной причиной смога являются вторичные загрязнители, которые образуются в результате химических реакций из первичных загрязнителей.
- К их числу относятся: озон, альдегиды (формальдегид) и перекисные соединения, в частности пероксиацетилнитрат (ПАН). Это первый член гомологического ряда $R-C(O)-O-O-NO_2$. Вторым членом – пероксипропилацетат. При наличии в воздухе производных бензола образуются ароматические пероксисоединения, например пероксибензоилнитрат.
- Все соединения обладают раздражающим действием. Последний может использоваться как слезоточивое средство.

Химические реакции, протекающие в ходе образования фотохимического смога:

- | | | |
|-----|---|--------------------------|
| 1. | $\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ | метильный радикал |
| 2. | $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OO}$ | метилпероксидный радикал |
| 3. | $\text{CH}_3\text{OO} + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$ | метоксильный радикал |
| 4. | $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$ | гидропероксидный радикал |
| 5. | $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$ | гидроксидный радикал |
| 6. | $\text{CH}_2\text{O} + \text{HO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}$ | формильный радикал |
| 7. | $\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$ | гидропероксидный радикал |
| 8. | $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ | водородный радикал |
| 9. | $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$ | гидропероксидный радикал |
| 10. | $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$ | гидроксидный радикал |
| 11. | $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}^{\text{T}}$ | кислород триплетный |
| 12. | $\text{O}^{\text{T}} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}^*$ | озон |

•

•



- При полном окислении метана в присутствии оксидов азота образуются четыре молекулы озона. В результате концентрация его повышается до 1000 мкг/м³ (Лос-Анджелес). Важная роль в процессах образования озона принадлежит оксидам азота, причем скорость будет возрастать при увеличении скорости конверсии NO в NO₂:
- $[O_3] = k[NO_2]/[NO]$.
- Чтобы запустить процесс образования смога, нужна достаточная концентрация оксида азота NO. Оксид азота получается из диоксида при солнечном облучении.

- *Химизм образования* ПАН (CH₃–C(O)–O–O–NO₂). Если в воздухе присутствует этан, то при его окислении сначала образуется ацетальдегид, который дальше дает ацетильный радикал:
- CH₃CHO + HO → H₂O + CH₃CO.ацетильный радикал
- Затем при окислении ацетильного радикала образуется пероксиацетильный радикал; последний при взаимодействии с диоксидом азота образует пероксиацетилнитрат:
- CH₃CO + O₂ → CH₃COO₂пероксиацетильный радикал
 CH₃COO₂ + NO₂ → CH₃–C(O)–O–O–NO₂пероксиацетилнитрат
 Таким образом, лондонский смог представляет собой сухой туман с влажностью около 70 % и высоким содержанием агрессивных газов – озона, пероксиацетилнитрата, оксидов азота и различных радикалов. Этот смог называют фотохимическим, так как для его возникновения необходим солнечный свет, вызывающий сложные фотохимические превращения в смеси углеводородов и оксидов азота автомобильных выбросов.

ЛОНДОНСКИЙ СМОГ

- Смог лондонского типа – сочетание газообразных загрязнителей (в основном сернистого газа SO_2), пылевых частиц и тумана. Впервые был отмечен в 1952 году, когда в Лондоне в течение двух недель погибли около 4000 человек. Токсичность лондонского смога целиком определяется исходными загрязнителями, возникающими при сжигании больших количеств топлива, в первую очередь высокосернистых сортов угля и мазута. Главным действующим компонентом смога является, как было указано выше, сернистый газ в сочетании с аэрозолем серной кислоты. При вдыхании этой смеси сернистый газ достигает легочных альвеол и вредно на них действует.

- Переносу SO_2 на дальние расстояния способствует строительство высоких дымовых труб, что снижает локальное загрязнение атмосферы. Однако в результате такого приема, рассчитанного на естественное самоочищение воздуха за счет рассеивания, увеличивается время пребывания серосодержащих соединений в воздушной среде, и, следовательно, увеличивается дальность переноса предшественников серной кислоты и сульфатов. Смог наблюдается обычно в осенне-зимнее время (с октября по февраль).

ХИМИЯ СТРАТОСФЕРЫ

- **ОЗОН. ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

- Озон – это газ, имеет синий цвет (становится заметным при 15–20 %) и резкий запах (запах свежести или "запах электричества", Этот газ впервые обнаружен голландским физиком ван Марумом в 1785 г. Тяжелей кислорода в 1,62 раза, плотность 2,14 кг/м³.

Свойства озона

- Жидкий озон – темно-синяя жидкость. Твердый озон – темно-фиолетовые призматические кристаллы.
- Растворимость в воде – 0,04 г/л, что в 15 раз больше чем у кислорода; растворим также в уксусной и пропионовой кислотах.
- Озон хорошо адсорбируется силикагелем и алюмогелем.
- Химические свойства озона характеризуются двумя основными чертами: нестойкостью (высокой реакционной способностью) и сильным окислительным действием

- При высоких концентрациях разлагается со взрывом. Озон очень токсичен. Его токсичность примерно на порядок превышает токсичность диоксида серы и токсичность угарного газа. ПДК 1 мг/м³.
- Озон поглощает ультрафиолетовое и видимое излучение солнца и даже чуть-чуть инфракрасное ($\nu < 1130$ нм) (всего около 4 % солнечного излучения).
- $O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O$. ($\nu < 320$ нм – ультрафиолетовое излучение).
- До земной поверхности доходит только ультрафиолетовое излучение с длинами волн больше 290 нм. Озон поглощает ультрафиолетовое излучение в тысячи раз лучше, чем кислород, поэтому озон стратосферы выполняет защитную функцию для биосферы.

Распределение озона в атмосфере.

- Максимум концентрации озона располагается на высотах от 15 до 35 км, т. е. в стратосфере.
- В тропосфере – от 0 до 0,1 мг/м³.
- В мезосфере озона мало, но он играет важную роль в поддержании теплового баланса планеты и формировании нижнего слоя ионосферы.

Количества озона в атмосфере

- С начала 20-х годов прошлого столетия) количество озона измеряли с помощью прибора Добсона. Слой озона высотой 10^{-5} м (0,01 мм) принимается равным одной единице Добсона (е. Д.).
- Общее количества озона в атмосфере меняется от 120 до 760 е.Д. при среднем для всего земного шара значении 290 е. Д.

Распределение озона

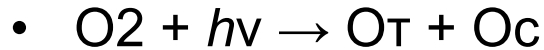
Общее содержание озона в атмосфере над конкретной территорией зависит от географической широты, движения воздушных масс и времени года.

В атмосфере принято выделять три зоны:

- полярная зона – характеризуется максимальным содержанием (около 400 е. Д.) и наибольшими сезонными колебаниями (около 50 %); зона максимальной концентрации озона расположена наиболее близко к поверхности – на высотах 13–15 км;
- тропическая зона – минимальное содержание (265 е.Д.), сезонные колебания не превышают 10–15 %; зона максимальной концентрации озона находится на высотах 24–27 км;
- средние широты – занимают промежуточное положение.

Механизм образования озона.

При взаимодействии с излучением (менее 240 нм) молекула кислорода диссоциирует с образованием двух атомов кислорода – триплетного (O_T) и синглетного (O_S):



В реакцию синтеза озона способен вступать только триплетный атом O_T



- где M^* – так называемое «третье тело», присутствие которого необходимо для отвода части энергии, выделяющейся в процессе. В результате реакции третье тело, в качестве которого в атмосфере выступают молекулы азота или кислорода, которых значительно больше, чем других газов, переходит в возбужденное состояние (M^*).