وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الموصل
كلية العلوم البيئية
قسم تقانات البيئة

الكيمياء البيئية

ا.م.د.ايمان عبد المنعم الجوادي
كليه العلوم البيئية

التفاعلات الكيميائية -الضوئية في الغلاف الجوي

أهم الجذور الحرة الموجودة في الغلاف الجوي

- **1- الجذور الحرة الهيدروكسيلية** -OH: تعد الجذور الحرة الهيدروكسيلية -HO من أهم الجزيئات الانتقالية الفعالة تتشكل هذه الجذور بعدة آليات، فعند الارتفاعات العالية تتشكل بتفاعل التحلل الضوئي لجزيئات الماء Photolysis of water:

$$H_2O + h\nu \rightarrow HO^{\bullet} + H$$

أما عند الارتفاعات المنخفضة، وبتوفر كل من الفحوم الهيدروجينية والأشعة فوق البنفسجية، تتشكل الجذور الهيدروكسيلية بكميات كبيرة أثناء تشكل الضباب الدخاني Smog الفعال ضوئياً (سيدرس لاحقاً) بالتفصيل) حيث أُثبت تجريبياً أن تشكل -HO يتم بالتحلل الضوئي لبخار حمض الآزوتي HNO_2

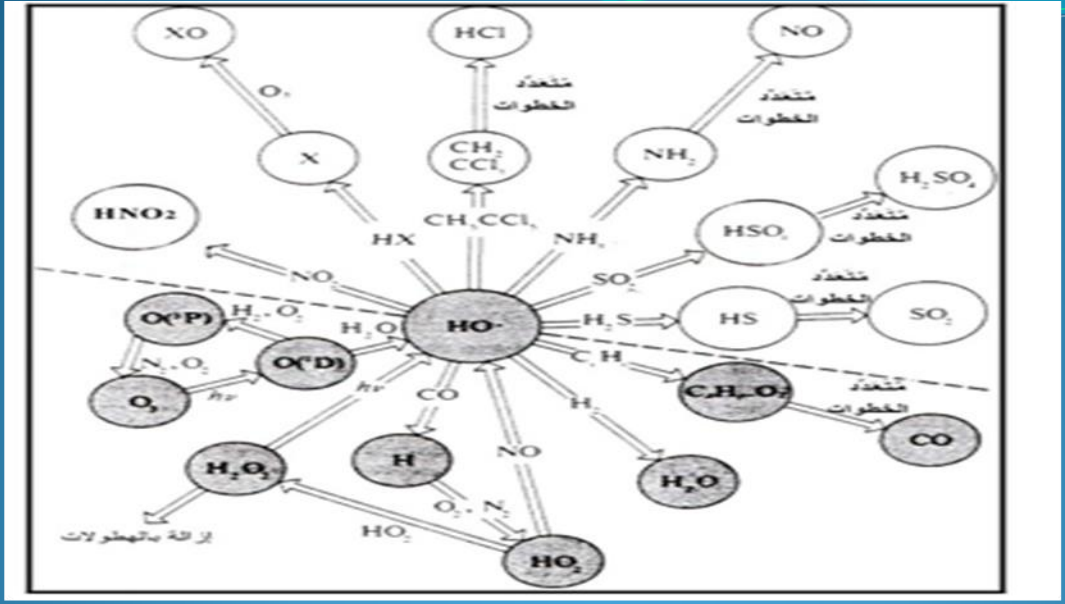
$$HONO + h\nu \rightarrow HO^{\bullet} + NO$$

كما قد تتشكل الجذور الحرة في الطبقات العليا، وغير الملوثة نسبياً من التروبوسفير، وذلك نتيجةً للتحلل الضوئي للأوزون (O_3) :

$$O_3 + h\nu(\lambda < 315nm) \rightarrow O^{\bullet} + O_2$$

حيث يتفاعل الأوكسجين المنشط الناتج عن التفكك مع جزيئات بخار الماء معطياً جذور HO· الحرة

$$O^{\bullet} + H_2O \rightarrow 2OH^{\bullet}$$



يوضح الشكل (1) تفاعلات الجذور الحرة الهيدروكسيلية مع آثار لبعض الجزيئات الموجودة في الغلاف الجوي. حيث تعد من أهم تفاعلات جذور HO-الحرة مع المركبات ذات التراكيز المنخفضة، هي تفاعله مع ، CH_4 ،H_2S ،SO_2 CO و NO_2.وغالباً ما يتم إزالة الجذور الهيدروكسيلية الحرة من الغلاف الجوي بتفاعلاتها مع الميتان أو أول أوكسيد الكربون وفقا للتفاعلات التالية:

$$CH_4 + HO^{\bullet} \rightarrow H_3C^{\bullet} + H_2O$$

$$CO + HO^{\bullet} \rightarrow CO_2 + H^{\bullet}$$

2-الجذور البيروكسيلية الحرة ROO-

تدخل الجذور البيروكسيلية الحرة بتفاعلات مع الجزيئات الأخرى الموجودة في الغلاف الجوي بشكل أبطأ من تفاعل الجذور الهيدروكسيلية الحرة، وتعد دراسة آلية تفاعلاتها صعبة، بسبب صعوبة عزلها عن جذور الهيدروكسيلات الحرة. تتشكل هذه الجذور الفعالة كمواد انتقالية في بعض التفاعلات الهامة في الغلاف الجوي. يمكن أن تتشكل أثناء إزالة الجذور الهيدروكسيلية الحرة، فمثلاً بتفاعل مشابه لتفاعل جذر الميثيل الحر مع الأوكسجين الجوي ليتشكل جذر ميثيل بيروكسيل الحر:

$$H_3C^{\bullet} + O_2 \rightarrow H_3COO^{\bullet}$$

يتفاعل جذر الهيدروجين الحر بشكل مشابه مع الأوكسجين الجوي ليشكل جذر هيدروبيروكسيل الحر $HOO^{\bullet}$:

$$H^{\bullet} + O_2 \rightarrow HOO^{\bullet}$$

$$HCHO + h\nu \rightarrow H^{\bullet} + H^{\bullet}CO \qquad \lambda<370nm$$

ليتشكل كل من جذر الفورميل Formyl الحر وجذر الهيروجين، اللذين يتفاعلان مع الأوكسجين الجوي وفقاً للتفاعلات التالية:

$$H^{\bullet}CO + O_2 \rightarrow HOO^{\bullet} + CO$$

$$H^{\bullet} + O_2 \rightarrow HOO^{\bullet}$$

قد يتفكك فورم ألدهيد، تفككاً كاملاً، وعند نفس الشروط السابقة بتأثير الإشعاعات الضوئية، ليعطي غاز الهيدروجين وأول أوكسيد الكربون:

$$HCHO + h\nu \rightarrow H_2 + CO$$

$$\lambda<370nm \quad K=5.2 \times 10^{-3}\ min^{-1}$$

قد تتشكل الجذور الهيدروبيروكسيلية الحرة أيضاً كنتيجة لتفاعلات أخرى، أقل أهمية، كتفاعل تشكلها إبتداءً من جذر الهيدروجين الحر، الناتج عن تفاعل الجذور الهيدروكسيلية مع جزيئة الهيدروجين:

$$OH^{\cdot} + H_2 \longrightarrow H^{\cdot} + H_2O$$

أو تفاعل الجذور الهيدروكسيلية مع فوق أوكسيد الهيدروجين H_2O_2، وفق التفاعل:

$$OH^{\cdot} + H_2O_2 \longrightarrow HOO^{\cdot} + H_2O$$

يحتمل أن يكون مصدر الماء الأوكسجيني المشار إليه بالمعادلة السابقة هو من اتحاد الجذور الهيدروكسيلية الحرة:

$$OH^{\cdot} + OH^{\cdot} + M \longrightarrow H_2O_2 + M$$

أو من تفاعل اتحاد الجذور الهيدروبيروكسيلية الحرة مع بعضها.

$$HOO^{\cdot} + HOO^{\cdot} \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

يعد التفاعل الأخير من التفاعلات المخمدة لهذه الجذور، حيث من الممكن أن يتفاعل جذر الهيدروبيروكسيل مع جذر مشابه أو مع جذر الهيدروكسيل الحر OH لتنتهي بذلك سلسلة تفاعلات هذه الأنواع من الجذور:

$$HOO^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2$$