

光化學反應과 大氣汚染

檀國大學校教授 羅 允 浩※
 " 崔 乘 載
 " 孫 仙 官

- I. 光化學의 基礎理論
- II. 光化學反應에 의한 오존의 生成과 分解反應
- III. 窒素酸化物의 光化學反應
- IV. 一酸化炭素의 光化學反應
- V. 炭化水素의 光化學反應
- VI. 알데히드 및 케톤의 光化學反應
- VII. 光化學反應과 大氣汚染

I. 光化學의 基礎理論

勵起原子가 高量子位置에서 低量子位置로 轉落할때 外部에 放出하는 Energy ϵ 와 이로부터 發散되는 光의 振動數 ν 와의 사이에는 다음 식이 成立된다.

$$\epsilon = h\nu \dots \dots \dots (1)$$

여기서 h 는 Plank의 恒數로서 그 값은 $h = 6.610 \times 10^{-27}$ ergs/sec이다

原子에서 發散하는 光은 연속적인 것은 아니고 個個의 光의 振動數 ν 에 比例하는 Energy ϵ 를 最少單位로 하는 粒子狀의 性質을 갖는 것이다 故로 Energy ϵ 를 갖고 있는 光의 粒子들을 光量子(photon)라고한다.

한편 振動數 ν 는 光速 $c(3 \times 10^{10}$ cm/sec)와 波長 λ 사이에 다음식이 成立된다.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \dots \dots \dots (2)$$

이 式을 (1)式에 代入하면 다음 (3)式이 얻어진다.

$$\epsilon = \frac{hc}{\lambda} \dots \dots \dots (3)$$

※ 化工技術士(燃料 및 潤滑油)

이 式의 意義는 光量子 1個의 Energy를 ϵ 로 表示한것이지만 實際에 있어서는 1g 原子 또는 1g分子에 相當하는量 E를 使用함이 便利하다. 그러기 위해서는 (3)式의 양변에다 Avogadro Number $N_A(6.03 \times 10^{23})$ 을 곱해주면 된다.

$$E = \frac{N_A hc}{\lambda} = \frac{2.864}{\lambda} \times 10^8 \text{cal} \dots \dots (4)$$

原子에서 發散하는 光量子 ϵ 의 크기는 1個의 原子가 勵起狀態에서 保有하고 있는 Energy W_2 와 이 勵起狀態에서 光을 發散하고 低量子位置로 轉落한다음의 Energy W_1 과의 差에 相當할 것이다.

$$h\nu = E = W_2 - W_1 \dots \dots \dots (5)$$

이 式의 양변을 h 로 나누고, $\nu = \frac{c}{\lambda}$ 를 代入하면 (6)式이 成立된다.

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{W_2}{hc} - \frac{W_1}{hc} \dots \dots \dots (6)$$

여기서 T를 다음과 같이 表示하고

$$T = \frac{W}{hc} \dots \dots \dots (7)$$

T를 Spectral Term(스펙트럼 項)이라고 부른다.

그런데 上記한 內容과 正反對의 現象은 原子에 光이 吸收되는 경우이다. 즉, 原子가 光을 吸收할때는 光의 發散때와 마찬가지로 $\epsilon = h\nu$ 라는 光量子를 吸收한다. 一般의 光量子를 發散할 때는 그 光量子의 ν 에 該當하는 輝線이 나타나며 反對로 吸收할때는 ν 에 該當하는 輝線이 吸收된다. 前者를 發光스펙트럼 後者를 吸收스펙트럼이라고 한다. 주어진 元素의 發光스펙트럼과 吸收스펙트럼은 各各 發光스펙트럼線의 波長 및 吸收스펙트럼線의 波長(물다同一한) λ 로서

다음과 같은 스펙트럼項으로 表示할 수 있다.

$$\frac{1}{\lambda} = T_1 - T_2 \dots\dots\dots(8)$$

지금 (8)式에서 $T_2=0$ 로 놓는다면 原子價電子가 그 正規位置에서 비약하여 無限한 遠方으로 떨어져 나갈때 吸收하는 光의 波長 λ_{∞} 가 일어질 것이다.

$$\frac{1}{\lambda_{\infty}} = T_1 \dots\dots\dots(9)$$

여기서 光의 波長이 알려져 있다면 光의 Energy ϵ_{∞} 도 求할 수 있을 것이다.

$$\epsilon_{\infty} = h\nu_{\infty} = \frac{hc}{\lambda_{\infty}} = hcT_1 \dots\dots\dots(10)$$

다시말해서 外殼電子一個가 無限히 먼거리로 離脫한다는 것은 주어진 原子가 “이온化”(Ionization)했다고 말할 수 있다.

즉, 주어진 原子가 ϵ_{∞} 와 同等하지만 그보다 큰 Energy를 吸收하면 그 原子는 外殼전자 一個를 放出하고 自己自身은 “이온化”하는 것이다. 그럼으로 ϵ_{∞} 라는 Energy를 그 原子의 “이온化에 너지(Ionization Energy)라고하며 Na原子의 $\lambda_{\infty} = 2.412\text{\AA}$ 이고 $\epsilon_{\infty} = 117,550\text{cal}$ 이다. 一個의 電子가 1volt의 電場을 通過할때 일어나는 運動 Energy를 單位로 잡아서 電子볼트(Electronvolt) eV로 表示하기도 한다. 그 값을 cal와 比較하면 다음과 같다.

$$1\text{電子볼트} = 23,050\text{cal/mol}$$

$$1\text{cal/mol} = 4.34 \times 10^{-5}\text{電子볼트} \dots\dots(11)$$

이와같이 表示한 것을 이온化電壓이라고 한다.

原子中에 있는 電子中에서 이온化하여 쉽게 離脫하는 電子는 最外殼 電子中에서 가장 떨어져 나가기가 쉬운 電子이다. 그럼으로 알카리금속 原子의 이온化電壓은 가장작고 稀有元素의 그것은 가장크다. 따라서 모든 元素는 稀有元素의 電子配列을 取하여 安定化되고자 하는 경향이 크다.

中性原子에 一個의 電子가 附着吸收될 때 發散하는 Energy를 그 原子 또는 그 元素의 電子親和力이라고 한다. 反對로 原子에서 電子를 빼낼 때도 같은量의 電子親和力에 該當하고 符號가 反對인 Energy가 必要하게 될 것이다.

지금 氣相中에서 M라는 原子가 光線을 吸收하면, M보다 高位Energy 狀態 M° 로 勵起될 것이다.

$$M + h\nu = M^{\circ} \dots\dots\dots(12)$$

다음 M° 는 다음과 같이 反應할 것이다.

$$M^{\circ} = M + h\nu(\text{發光}) \dots\dots\dots(13)$$

$$M^{\circ} + X = M + X(\text{反應과 脫活性化}) \dots\dots\dots(14)$$

이때 勵起狀態에 있는 과잉 Energy는 충돌粒子들의 變形, 回轉 및 振動 Energy로 나타날 것이다. (12)式과 (14)式의 結果로 미루어 보아서 永久的인 化學變化는 생각되지 않음으로 分子反應에 있어서는

$$M^{\circ} + AB = M + A + B \dots\dots\dots(15)$$

와 같이 처음에는 分子의 解離反應이 일어나고 M는 原 Energy狀態로 轉落하게 될 것이다. 그리고 과잉 Energy는 單一 또는 複合狀態의 基準型(變形, 回轉, 振動)으로 나타날 것이다.

$$M^{\circ} + X = M' + X \dots\dots\dots(16)$$

그럼으로 原子 M는 충돌로 因하여 原 Energy狀態가 아닌 다른形態로 變化될 것이다. 이때 前記二狀態의 Energy差는 一種의 基準型으로 나타나야만 할 것이다.

反對로 충돌을 시켜서 基準型으로 이끌자면 이와 같은 Energy差를 부여해 주어야만 할 것이다.

지금 原子 M가 分子의 한개粒子와 結合한다면

$$M^{\circ} + AB = MA + B \dots\dots\dots(17)$$

로 될 것이다. 이때 MA는 어떤때에는 安定된 狀態로 轉落할 것이며, 또 어떤때에는 즉시 分解하여 또다른 反應을 誘發할 것이다.

$$M^{\circ} + X = X^{\circ} + M \dots\dots\dots(18)$$

即 原子 또는 分子粒子 X는 第二의 충돌로 말미암아 高位 Energy 狀態로 勵起될 것이며 동시에 M° 는 原Energy狀態로 轉落할 것이다.

II. 光化學反應에 의한 오존의 생성과 分解反應

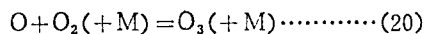
(1) 오존의 生成反應

酸素는 赤外線 및 可視部近方의 光線을 弱하나 吸收하지만 正常狀態의 原子로 解離시키는 Energy는 5.11ev이며 이에 該當하는 光線은 2400Å이다.¹⁾

그러나 가장 重要한 吸收는 2000Å에서 始作되며 1751Å에서 集中的吸收가 이루어지며 이때 酸素分子는 解離하여 正常原子(3p) 1個와 勵起된 原子('D) 1 個를 生成한다고 한다.²⁾

2400Å以下의 弱한 吸收帶에서는 酸素分子는 2個의 正常原子(3p)를 生成한다고 한다. 그러나 이때의 反應은 相當히 높은 壓力下에서 일어나며 Warburg³⁾는 47.5~300kg/cm² 壓力下에서 2070Å의 光線을 作用시켜서 一光量子의 吸收로 2.06~1.54分子의 Ozone을 生成시켰다.

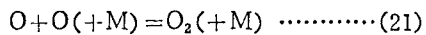
壓力의 增加는 收率의 低下를 찾아왔으며 95%의 酸素代身空氣를 使用했을 때는 불과 數%의 收率低下를 찾아 왔을 뿐이었다고 한다. 2070Å의 弱한 吸收帶에서 일어나는 酸素의 解離는 다음과 같은 正常原子의 反應이라고 Warburg는 主張하였다.



지금 $\phi=1$ 이라고 하면

$$\left(\phi = \frac{\text{1次解離反應에서 解離된 分子數}}{\text{吸收量子數}} \right) \text{1量子의}$$

光線을 吸收하여 3分子의 酸素가 解離되어 2分子의 Ozone이 生成된 것이다. 相當히 높은 壓力下에서 上記反應은 그리어려움이 없다. 또 高壓力下에서는 酸素의 擴散速度는 적음으로 다음과 같은 反應이 서서히 일어날 것이다.



Groth⁴⁾는 光量子에 依한 Ozone의 生成은 反

1. Brenschede, W., Z. Physik, Chem., 40B, 237 (1938)
2. Allmand A.J., Nature, 130, 927(1932)
3. Warburg, E., Sitzber. Preuss. Akad. Wiss., Physik-math, Klasse, 216(1912); 872(1914)

應容器內에 있어서의 酸素의 流速에 支配를 받는다 고 하였으며 流速이 빠르면 Ozone의 生成量은 增加한다고 하였다. 이와 같은 事實은 Ozone이 光化學的 第三의 反應에 의해서 分解하고 酸素原子와 Ozone이 再反應한다고 말하였다. 此外에 Ozone의 生成이 溫度에 對한 영향 또는 窒素나 稀有元素와의 反應은 거의 없으며 萬若있다 하더라도 그때 生成된 物質들이 Ozone을 生成시킬 可能性도 없다. 要컨대 大氣中에, 正常狀態下에서는 太陽光線存在下에 Ozone이 生成될 可能性은 희박하다고 말할 수 있다.

그러므로 大氣中에서 Ozone이 生成되자면 上記한 諸條件以外의 또다른 條件의 介入이 必要하다. 光化學的 大氣汚染의 主要原因이 되고 있는 것은 人工적으로 大氣中에 放出되는 窒素酸化物이 太陽光線에 의해서 分解하고 이때 生成된 物質이 Ozone을 生成하는 것이다.

(2) 오존의 分解反應

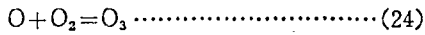
Forbes⁵⁾는 Ozone의 分解反應을 다음과 같이 標示했다.



Ozone의 生成熱 34Kcal 및 酸素分子의 解離에너지 5.09 e.v에서 미루어 생각한다면 初期反應即(22)式의 反應을 進行시키는 데는 12000Å以下의 光線이면 足한 Energy를 供給할 수 있을 것이다.

Schumacher⁶⁾는 正常狀態下에서 [Ozone이 可視光線을 吸收할 때는 酸素原子가 生成되며 紫外線을 吸收하면 勵起狀態의 'D를 生成한다고 하였다.

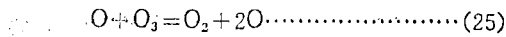
上記反應에 연속되는 二次反應은 다음과 같은 酸素分壓이 없는 狀態下에서 一光量子를 吸收하여 2分子의 Ozone이 消失하고 3分子에 該當하는 酸素가 發生할 것이다.



지금 (23)式을 다음과 같이 表示한다면 이

4. Groth, W; Z. Physik Chem, 37 B, 307(1937)
5. Forbes, G.S., and Heidt, L.J., J. Am. Chem Soc., 56, 2363(1934)
6. Schumacher, H.J., J. Am. Chem. Soc., 52, 237 (1930)

는 若干의 吸熱反應이 수반되어야 할 것이다.

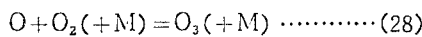
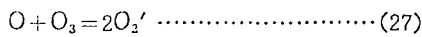
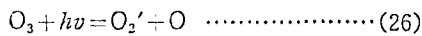


이때에는 O_3 가 熱 Energy도 吸收하여 生成物의 一部分이 分解하는 것이다.

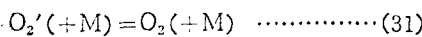
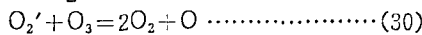
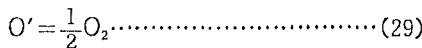
實地實驗에 있어서도 이와같은 事實이 나타났

다. 그럼으로서 反應은 一種의 原子連鎖反應이 된 것이다. 그리고 이때 容器 P3에서 이 反應이 일어난 때에는 벽면에 충돌하는 第三의 反應도 고려되어야 한다.

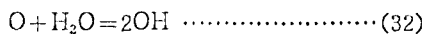
連鎖反應의 權構는 다음과 같이 說明할 수 있다.



壁面反應



한편 이때 反應物中에 水分이 共存한다면 다음 反應이 수반된다.



(32)式에서 生成된 $-OH$ 유리기는 O_3 와 作用하여 또다른 反應을 유발한다.

大氣汚染에 있어서 炭化水素와 $-OH$ 基와의 反應 및 O_3 의 生成으로 인한 여러가지 光化學的 反應은 主로 空氣汚染의 根源을 이루고있다.

III. 窒素酸化物의 光化學反應

窒素와 酸素가 反應하여 生成될 수 있는 物質로서는 다음 7가지 物質이 알려져 있다.

N_2O : Nitrous Oxide

NO : 산화질소 Nitric Oxide

NO_2 : 二酸化窒素 Nitrogen Dioxide

NO_3 : Nitrogen Trioxide.

N_2O_3 : Nitrogen Sesqui Oxide.

N_2O_4 : Nitrogen Tetroxide.

N_2O_5 : Nitrogen Pentoxide.

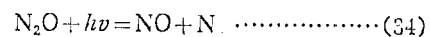
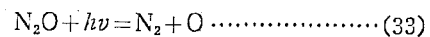
이들 物質中에서 N_2O 는 自然界에서 탄백질의 腐敗 및 其他大氣現象에 의하여 發生되고 있지만 NO 가스와 NO_2 가스를 除外한 다른 物質들

은 反應力이 낮고 또 NO 및 NO_2 가스 存在下에서는 그들이 共存할 平衡濃度는 甚히 低음으로 이들에 의한 空氣汚染이나 光化學反應은 考慮한 必要가 없다.

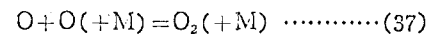
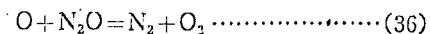
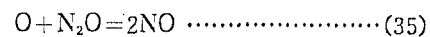
前記한바와같이 7가지 窒素酸化物中에서 大氣汚染의 原因이 되고 있는 것은 NO_2 및 NO 임으로 여기서는 이에 對하여 重點的으로 論議하고 다만 이에 關連된 事項에 對하여서만 기술하기로 한다.

1. Nitrous Oxide

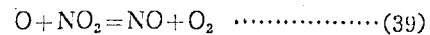
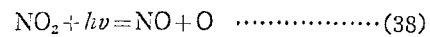
N_2O 는 初期反應에서 다음反應이 일어나고,



그다음 二次的으로 (33), (34)에서 發生된 物質들에 의한 또다른 反應이 期持될 것이다.

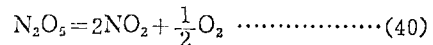


그리고 이때 NO_2 가 混合되어 있다면 同時에 이에 의한 第三의 反應이 수반할 것이다.

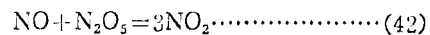
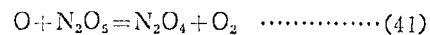


2. Nitrogen Penta Oxide

N_2O_5 分子의 光化學反應은 다음式으로 一括해서 說明할 수 있으며



이때 NO_2 가 共存하면 다음 反應이 일어난다.



3. 二酸化窒素 NO_2

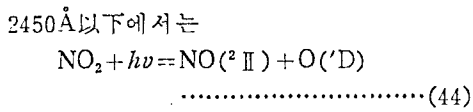
二酸化窒素分子는 室溫에서 6000\AA 以下の 波長의 光線이면 이를 吸收할 可能性이 있다.

3700\AA 에 이르기까지는 그 吸收率이 弱하지만 그 以下の 波長의 光線에 對하여서는 括目한 程度로 吸收를 한다. 그다음 2458\AA 以下の 波長에서는 또다시 吸收가 弱해진다. 3700\AA 과 2458\AA 의 波長光線의 이온化 電壓은 各各 3.35e.v 및 5.04e.v 로서 그 差는 1.69e.v 이다. 卽 이같은

正常的인 3p와 勵起狀態에 있는 'D酸素原子的 Energy差 1.69e.v보다 약간 적은 것이다.

그럼으로 우리는 論理的으로 다음과 같은 推理論 한 수 있다. 卽 初期反應에 있어서 長波長의 光線은 正常狀態의 酸素原子 3p를 生成하고 短波長의 光線은 勵起狀態의 酸素原子 'D을 生成한다.

그럼으로 不正確한 推理論이기는 하지만 3700 Å ~ 2450 Å사이의 初期反應은 다음과 같고, $NO_2 + h\nu = NO(^2\Pi) + O(3P)$ (43)



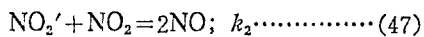
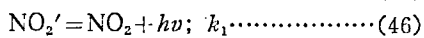
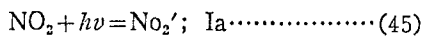
反應이 期待된다.

한편 3700 Å以上의 長波長의 光線에 의해서도 初期反應에서는 勵起狀態의 分子가 生成될 것이지만 熱에너지를 取得함으로써 그 一部分이 分解할 것이다.

二酸化窒素의 螢光은 Baxter⁷⁾에 의해 研究되었다.

4050 Å 및 4360 Å의 水銀副射光을 使用하고 N_2O_4 의 壓力을 0.00117~18.3mm로 조절 하면서 室溫에서 實驗하였으므로 N_2O_4 의 重合生成은 期待되지 않을 것임으로 이에 對한 吸光反應도 豫見할 必要가 없다. 實驗結果는 I_a/I_f 對 壓力과 의 關係가 直線으로 나타났다. (I_a =吸光強度, I_f =螢光發生強度)

그럼으로 螢光의 發生과 그 停止反應은 Stern-Valmer* 反應機構에 따라 다음과 같이 表示할 수 있다.



여기서 NO_2' 는 勵起된 分子를 意味한다. 定常狀態를 假定한다면 NO_2' 의 濃度는 다음 式에서 유도된 것이다.

$(NO_2') = I_a / (K_1 + k_2(NO_2))$ (48)

螢光의 發生強度는 $k_1(NO_2')$ 에 比例할 것임으로 다음式이 成立된다.

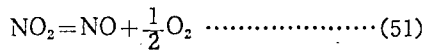
$I_f = K k_1(NO_2') = I_a K k_1 / (K_1 + k_2(NO_2))$ (49)

그럼으로 I_a/I_f 는 다음과 같이 表示할 수 있다.

$I_a/I_f = (1/K) [1 + (k_2/k_1)(NO_2)]$ (50)

二酸化窒素의 壓力에 對한 I_a/I_f 의 變化는 直線으로 나타나며 이直線은 $(NO_2) = 0$ 點에서 갈라진다.

한편 二酸化窒素의 光化學的 分解에 對한 研究는 Norrish⁸⁾, Baxter⁹⁾ 및 Holmes¹⁰⁾ 氏等에 의하여 研究되었으며 그 反應은 다음 式으로 表示할 수 있다.



反對反應은 三分子反應으로서 生成物의 分壓이 적을때는 극히 적을 것이다.

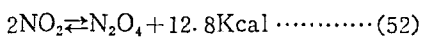
室溫에서 $(NO_2 + N_2O_4)$ 의 壓力이 4~55mm일 때 波長別 光量子에 對한 O_2 의 生成率은 다음과 같았음이 Dickinson¹¹⁾의 實驗에서 밝혀졌다.

4350 Å	0.0046
4050 Å	0.36
3660 Å	0.77

Holmes¹²⁾는 4350 Å에 있어서는 N_2O_4 의 存在가 明白함을 밝혔다.

NO_2 만이 光線을 吸收할 때는 0°C에 있어서 4350 Å의 光線에 對하여는 NO_2 는 反應하지 않으며 4050 Å에 對하여는 光量子生成率이 0.5이고 3660 Å에서는 1.83, 3130 Å에서는 1.93으로 나타난다.

元來 NO_2 의 重合反應은



低溫高壓에서 重合이 促進되며 -10°C, 4atm에서는 NO_2 의 50%가 重合된다.

7. Baxter, W.P., J. Am. Chem. Soc., 52, 3920 (1930)

*** Stern-Valme

Absorption: $A + h\nu \rightarrow A_1 - I_a$ (A)

Fluorescence: $A_1 \rightarrow A + h\nu - k_1$ (B)

Deactivation: $A_1 + A \rightarrow A + A - k_2$ (C)

Dissociation: $A_1 \rightarrow D_1 + D_2 - k_3$ (D)

8. Norrish, J. Chem. Soc., 1158(1929)

9. Dickmson, R.G., and Baxter, W.P., J. Chem. Soc., 50, 774(1928)

10. Holmes, H.H., J. Chem. Soc., 56, 630(1938)

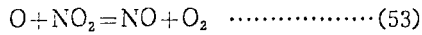
11. See Ref. No.9

12. See Ref. No.8.

그런데 N_2O_4 의 分解은 光線의 波長에 支配를 받는다. 卽, Holmes는 2650Å에서 N_2O_4 의 分解을 認定하였고 이때의 光量子生成率은 0.4이 었으며 3130Å 및 3660Å에서는 N_2O_4 의 分解가 없음을 알았다.

卽 4350Å 및 4050Å의 光線에 對하여 光量子 生成率이 적은 것은 이들 波長의 光線으로서는 NO_2 의 初期分解反應이 極히 低調하며 3660Å 및 그 以下の 波長光線에 對하여는 吸收한 光量에 比例해서 그 全量이 分解反應을 일으키며 反應 內容은 (38)式에 따라 進行된다.

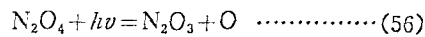
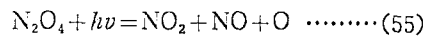
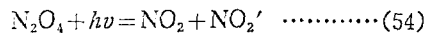
卽 이反應은 活性化된 分子에 의해서 進行될 것 이며 二次의 反應은 다음과 같이 進行될 것이 다.



이때 (53)式의 活性化 Energy는 極히 적을 것 이다. 그럼으로 一次反應이 一律적으로 일어나 고 있는 狀態下에서 NO와 O_2 間의 熱反應에 의 한 反對反應만을 除外한 諸般條件下에서 光量子 生成率은 2.0이 期待될 것이다.

이와같은 事實은 3660Å以下의 波長光線에 對 해서도 認定된 것이니 또 長波長의 光線에 對해 서도 같을 것이다.

그리고 N_2O_4 分子의 舉動은 NO_2 와는 다른 것 이다. (52)式에서 보느냐와같이 N_2O_4 가 NO_2 로 解離하는 熱量은 12.8Kcal이며 N_2O_4 의 光化學 反應은 다음과 같은 各各의 反應이 豫想된다.



(54)式의 反應은 初期反應에 있어서는 螢光을 發生할 것이며 光量子生成量은 極히 적을 것이 다.

(55) 式의 反應에서는 光量子生成率은 2.0에 가깝우며 (56)式의 反應에 있어서는 光量子生成 率도 2.0이 될것이나 N_2O_3 의 舉動에 對해서는 알려져 있지 않다

4. 一酸化窒素의 光化學反應

NO 가스는 배연기관 및 工場燃燒排氣가스에

13. Macdonald J., Y., J. Chem. Soc., 1(1928)

14. Flory, P.J., and Johnston, H.H., J. Chem.

初期排出物로서 大氣中에 放出되고 이것은 冷却 과 더불어 空氣中の 酸素와 化合하여 NO_2 로 變 化하지만 그 一部分은 NO 狀態로 大氣中에 체류 할 것이며 3項의 光化學的 反應에 의해서도 다 시 生成될 것이다.

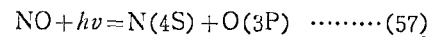
NO 가 解離하여 酸素原子와 窒素原子로 分解 하는 解離 Energy는 生成熱 및 解離熱에서 求 할 수 있으며 그 값은 5.3e.v이다.

이 값은 2300Å의 波長光線에 該當하며 2250 Å以下의 光線에 의해서 이 反應은 期待된다.

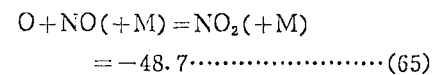
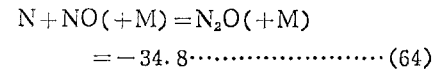
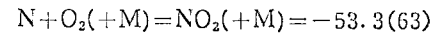
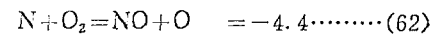
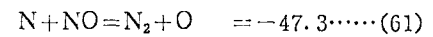
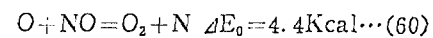
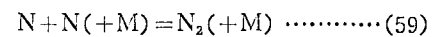
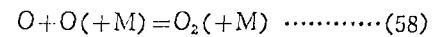
그리고 NO 의 最終分解物은 酸素와 窒素뿐이 라는 事實도 알려져 있으며 50~650mm壓力下 에서 NO 의 分解速度는 吸光強度에 比例한다는 事實은 Macdonald¹³⁾에 의해 報告되었으니 光量 子生成率도 0.75라는 것이 알려졌다.

Johnston¹⁴⁾의 實驗에 의하면 어떠한 光線을 使用할지라도 NO 를 完全히 分解하는데 充分한 Energy를 供給할 수는 없으므로 이 反應은 初 期反應과 二次反應으로 나누어서 考慮되어야 한 다.

卽 初期反應에서는 다음과 같이 勵起原子의 生成이 期待되며



二次反應은 다음과 같은 一連의 反應이 豫想 된다.



IV. 一酸化炭素의 光化學反應

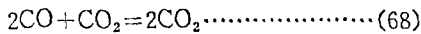
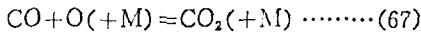
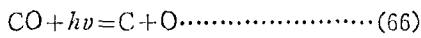
一酸化炭素 CO 가 스의 解離 Energy는 確定 되어 있지 않지만 아마도 9.097e.v로서 1350Å

Soc., 57, 2641(1935)

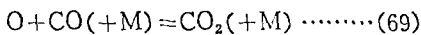
에 該當한다.¹⁵⁾

그러나 室溫에서 1545Å 以下の 波長光線을 吸收한다는 事實은 알려져 있으며 CO는 주로 1290Å 附近의 光線을 吸收하여 C와 O로 解離한다는 結果가 認定되어 왔다.

이때의 反應은 다음과 같이 推定된다.

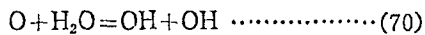


Jackson¹⁶⁾은 室溫에서 酸素와 一酸化炭素混合物中에 1719~1725Å의 光線을 비추어서 實驗한 結果 少量의 二酸化炭素 CO₂가 生成되었음을 알았다.



Jackson은 (69)式을 提案하면서 이때의 活性化 Energy는 最少限 3Kcal가 必要하다고 하였으며 이 값은 (20)式의 Ozone의 生成에 必要한 活性化 Energy보다도 큰값이다. 元來 酸素와 CO가스의 混合物은 乾燥狀態에서는 500~550°C에서 二酸化炭素로 酸化되는 酸化速度는 成分氣體의 組成에만 比例하고 壓力에는 關係가 없다. 그리고 濕氣의 共存下에서는 이 反應은 溫度에 對한 광범위한 支配를 받게 된다.

그럼으로 그 속에서의 反應은 다음과 같이 表示될 수 있으며 室溫에서는 反應速度가 大端히 느리고 500°C에서 이 反應은 甚히 促進된다.



光化學反應에 있어서는 普通酸素原子가 CO와 結合할 確率은 極히 적으며 (69)式에서 表示된 바와 같은 勵起된 酸素原子와의 反應이 容易하여 特히 'D原子와 CO와의 結合速度는 大端히 빠르다는 事實이 알려져 있다.

Groth¹⁷⁾는 1295Å 및 1470Å의 Xenon 光線을 使用하여 實驗한 結果 CO 및 O₂混合物속에서 CO₂와 O₃의 相當量이 나타났음을 確認하였다. 이때의 光量子生成率의 推定은 酸素와 CO가스의 混合物中에서 生成된 O₃와 CO₂를 습한 氣와 空氣中 即 N₂와 O₂의 混合物中에서 生成된 O₃의 量을 比較함으로써 求해될 수가 있다.

即 5%의 酸素와 95%의 CO가스 混合物中에서는 다음과 같은 式이 成立됨을 알았다.

$$\frac{d(\text{O}_3)/dt}{d(\text{CO}_2)/dt} = \frac{k_1(\text{O})(\text{O}_2)(\text{M})}{k_2(\text{O})(\text{CO})(\text{M})} = \frac{k_1(\text{O}_2)}{k_2(\text{CO})} = \frac{1.22}{0.55} \dots\dots\dots (\Lambda)$$

여기서 k₁은 (20)式의 比反應速度恒數이고 k₂는 (69)式의 比反應速度恒數이다.

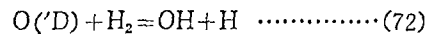
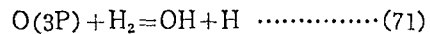
여기서 O₂/CO=5/95 임으로 k₂/k₁=1/40으로 計算될 것이다. 지금 (20)式의 活性化 Energy가 E=0이고 (69)式의 活性化 Energy가 E=2.2라고 하면 이 두식中에 있는 物質들이 空間構造를 取하는 모양은 같을 것이다.

그러나 이와같은 可能性은 언제나 期待될 수는 없다. 가령 CO₂의 生成에 있어서는 酸素原子가 CO의 C쪽에 더 優先적으로 接近되어야 하기 때문이다.

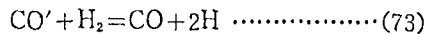
그럼으로 合理的인 活性化 Energy의 推定은 이 두식에 對한 活性化熱을 1.8Kcal로 잡는 것이 타당할 것이며 이 값은 前記한 바와 같이 Jackson이 最少限 3Kcal로 잡은 값보다 적은 것이다.

前記한 Groth의 實驗(See Ref¹⁷⁾)에서는 CO와 水素가 作用한다는 事實도 밝혔다.

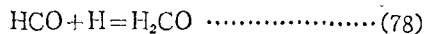
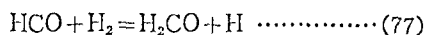
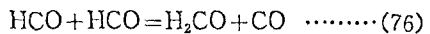
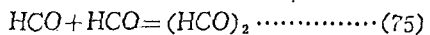
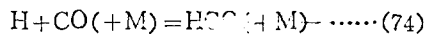
元來 水素의 解離 Energy는 4,454e.v로서 2770Å에 該當한다. 그리고 H₂는 酸素와 더부러 다음과 같은 反應으로도 解離되지만



여기서는 第二의 物質과 衝突함으로써 다음과 같이 解離한다.



H₂는 1125Å 以下の 波長光線만을 吸收하고 다음과 같이 推定되는 反應이 일어난다.



即 이 反應에서는 Formaldehyde나 Glyoxal이 生成되는 것이다.

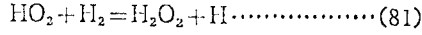
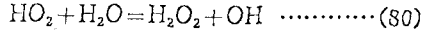
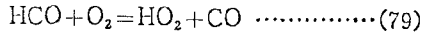
15. Herzberg, G., Chem. Rev., 20, 145(1937)

16. Jackson, W.F., J. Am. Chem. Soc., 56, 2631

(1934)

17. Groth, W., Z. Physik. Chem, 37B, 315(1937)

上記反應內에 酸素가 共有하면 過酸化水素가 生成된다.



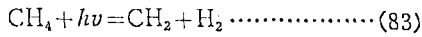
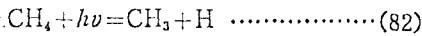
前記實驗에서 일단의 Aldehyde가 生成되었음을 알았으며 이때의 光量子生成率은 光量子當 0.5의 Aldehyde群으로 確認되었다. 이밖에 CO가 O₃에 의하여 酸化된다는가 또는 그외의 여러 가지 反應도 考慮될 수 있지만 特히 括目할만한 反應은 없는 것 같다.

V. 炭化水素의 光化學反應

1. 飽和炭化水素의 光化學反應

메탄에 對한 紫外線의 吸收에 關한 研究는 여러사람들에 의하여 行하여졌으며¹⁸⁾ 一定한 吸收 光線을 알려져 있지 않고 一連의 連續의인 光線帶로 推定되며 最大의 吸收 強度는 1200Å에서 1300Å사이의 光線으로 알려져 있다.

메탄은 初期反應에서 連續의인 光線帶를 吸收하고 分子內의 上部電子는 反撥하고 直時解離하여 다음과 같은 反應을 일으킨이 明白하다.



이 두개의 反應中 어느것이 優先的이나 하는 것은 斷定하기가 곤란하지만 그러나 (83)의 反應을 完全히 無視해버릴 수는 없을 것이다. (83)式의 反應에 있어서는 內容物質의 空間 구조의 形態는 別途問題이고 分子內의 電子配列의 變化와 再配列이 일어날 것이다.

Leighton¹⁹⁾의 實驗에 있어서는 水素와 不飽和炭素가(에틸렌) 4:1의 分子比率로 生成되었음이 確認되었다.

이때생긴 CH₂=CH₂는 아마도(83)의 反應에서 生成된 에틸렌의 遊離基가 서로 서로 結合하여 初期反應에서 生成된 것 같다.

이보다 자세한 量的인 實驗은 Groth²⁰⁾에 의하여 수행되었으며 1295Å 및 1470Å의 Xenon

光線을 照射한 結果 大氣壓下 室溫에서 水素의 光量子生成率이 0.35~0.5에 到達하였다고 한다.

그리고 이때 反應生成物中에는 아세틸렌, 에틸렌, 메탄 및 3-5炭素鎖를 갖은 炭化水素가 包含되어 있었음을 確認하였다.

이 反應에 있어서 水素의 光量子生成率은 時間의 經過와 더불어 增加하였으므로 아마도 이 反應에 있어서는 第三의 物質이 光線을 吸收해 가지고 그들이 또다른 反應을 유발함이 確實視된다.

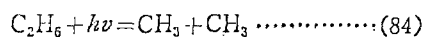
CH₃-CH₃의 生成機構는 不明이나 (82)式에 의한 CH₃·의 再結合만은 確實한 것으로 思料된다. 그리고 CH≡CH 및 CH₂=CH₂의 生成機構는 에틸렌이 螢光을 發生하고 아세틸렌과 水素로 解離하는 것 같다.

다음 에탄(CH₃-CH₃)의 發光解離는 Foltings²¹⁾에 의하여 實驗되었으며 이때 놀라울만큼의 여러가지 物質이 生成되었음을 알았다. 即 Foltings는 1470Å 및 1295Å의 Xenon光線을 使用하여 實驗한 結果 다음과 같은 範圍의 光量子生成率을 얻었다.

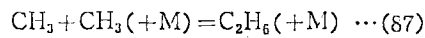
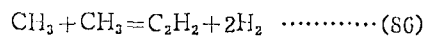
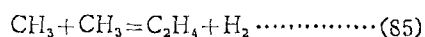
$$\Phi_{\text{H}_2} = 0.96, \Phi_{\text{C}_2\text{H}_2} = 0.20, \Phi_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.56,$$

$$\Phi_{\text{CH}_4} = 0.05, \Phi_{\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10}} = 0.04$$

이 實驗에서는 反應物質中에 一酸化炭素가 共存하면 아세톤이 生初했다고 한다. 그러므로 에탄의 光化學的 初期反應에 있어서는 다음과 같은 反應이 일어날 것이 確實하다.



그리고 第二次反應은 아마도 다음과 같을 것이다.



그다음 프로판이나 부탄의 反應도 이와 비슷할 것이다.

2. 不飽和炭化水素의 光化學反應

에틸렌이 光線을 吸收하면 水素原子를 生成하며 同時에 이프로판미암아 메탄이나 아세틸렌을 生成한다. 이때 生成된 不飽和炭化水素는 서로

18. Duncan, A.B.F., J. Chem.Phys., 2, 851(1934)

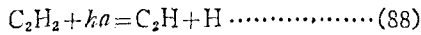
19. Leghton, P.A. and Steiner A.B., J. Am Chem.Soc., 58, 1823(1936)

20. Groth, W., z. Phys. Chem., B37, 307(1957)

21. Faltings K., Ber., 72B, 1267(1934)

結合하여 重合反應을 일으키고 여러가지 重合體를 生成한다.

아세틸렌에 對한 吸光實驗은 여러사람에 의해 이루어졌으며²²⁾ 이때의 初期反應은 大略 다음과 같다.



(88)의 反應에서는 90Kcal/mol의 Energy가 必要한 것이며 (89)의 反應에서는 138Kcal/mol의 Energy가 必要한 것이다.

여러사람들의 實驗結果에서 (89)의 反應은 確認되었다. 이때 生成된 物質들로서도 重合한 것이며 同時에 이 反應은 連鎖反應으로 進展할 것이다.

三重結合을 破烈시키는데 알맞는 光線은 2150 Å이 될 것이며 이때 生成物中에는 여러가지 遊離基가 生成될 것이며 (88)의 反應을 同伴할 것이다.

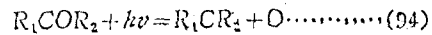
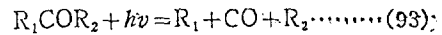
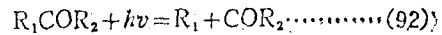
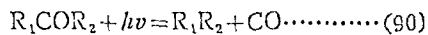
메틸아세틸렌은 室溫에서 2200Å의 光線에 의해 分解되며 이때 生成된 物質들도 重合한다.

Allen은 2300Å의 光線에 의해 分解되며 亦是 生成物은 重合反應을 일으킬 것이다.

一般的으로 不飽和炭化水素나 分枝物이, 光化學反應을 일으킬 때 反應物中에 酸素, 酸素原子 또는 勵起狀態의 酸素原子가 存在하면, 有機物은 容易하게 酸化되어 有機酸化物 即 알데히드, 케톤, 有機酸 및 過酸化物을 形成하기 쉽다.

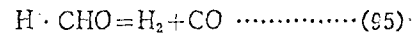
VI. 알데히드 및 케톤의 光化學反應

簡單한 脂肪族알데히드 및 케톤은 紫外線近方の 3000~4000Å光線을 吸收하여 活性化되지만 알데히드 및 케톤의 種類에 따라서는 그 特性이 다르며 어떤것은 2300~2500Å, 또 어떤 것은 1800~2000Å, 또는 1000Å이하의 光線을 吸收하여 活性化된다. 一般的으로 알데히드 및 케톤의 光化學反應은 다음과 같은 形態로 表示할 수 있다.

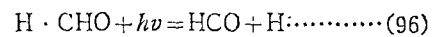


1. 폴름알데히드

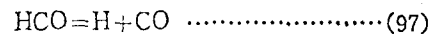
H·CHO는 2750Å 근방의 光線을 吸收하고 다음과같은 反應을 일으킨다.



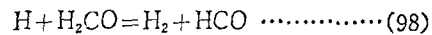
光化學의 初期反應에 있어서는 다음과 같이 HCO를 生成할 것이다.



HCO는 不安定한 物質이지만 아마도 水素와 一酸化炭素가 作用하여 生成되는 것 같다.



그리고 二次反應은 다음과 같은 連鎖反應이 될 것이다.



2. 아세트 알데히드

CH₃·CHO는 3400Å에서부터 吸收가 始作되며 2400Å 또는 그 以下 2000Å의 範圍까지 擴大된다.

CH₃·CHO의 吸光反應에 있어서는 다음과 같은 事項을 念頭에 두어야 한다.

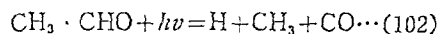
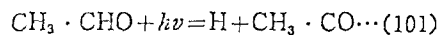
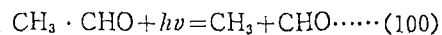
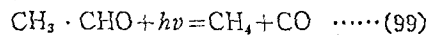
(1) 短波長의 光線으로 기우를수록 水素의 量이 增加한다.

(2) CO生成의 光量子生成率은 波長이 짧아짐에 따라 增加한다.

(3) CH₃-遊離基의 生成은 2537Å에서, 가장 적고 이보다 長波長의 光線일수록 많아진다.

(4) 反應溫度가 높아질수록 光量子生成量이 增加한다.

그러므로 至體의인 光化學反應은 다음과 같이 表示할 수 있다.

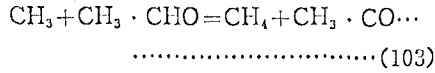


生成物中 遊離基 HCO나 CH₃·CO는 不安定하여 再分解할 것이다.

22. Henkin, H. and Buton, M., J. Chem. Phys., 8, 297(1940)

實際實驗에 있어서는 CH_4 , H_2 , CO , $(\text{CH}_3\text{CO})_2$ 및 重合物이 生成物로서 發見되었다.

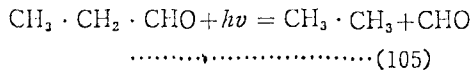
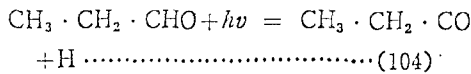
第二次反應은 다음과 같을 것이며



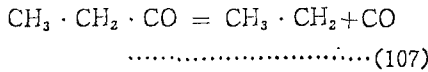
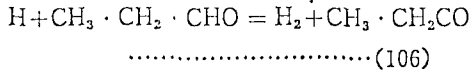
複雜한 여러가지 反應이 수반된 것이다.

3. 其他알데히드

플로피온알데히드는 初期反應에서 다음과 같이 作用하고

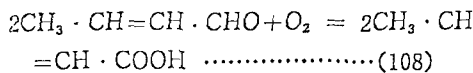


또 二次反應에서는 다음과 같이 反應한다.



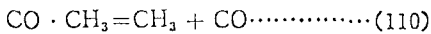
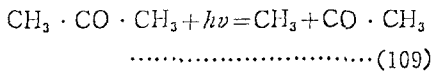
부틸알데히드도 이와 비슷한 反應을 일으킨다.

不飽和알데히드는 飽和알데히드보다도 容易하게 活性化되며 아크릴알데히드나 클로톤알데히드에 對한 研究가 여러가지 있다. 特히 클로톤알데히드는 酸素共存下에서 다음과 같은 酸化反應을 일으키는 것을 特徵으로 하고있다.

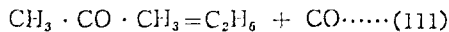


4. 케톤의 反應

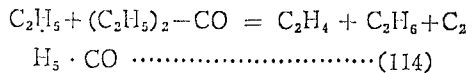
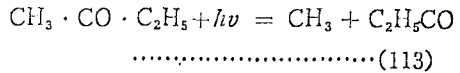
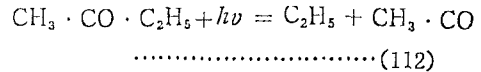
아세톤에 對한 光化學反應은 깊이 研究되었으며 $3130\text{\AA} \sim 2537\text{\AA}$ 의 第一範圍 및 $1960\text{\AA} \sim 1820\text{\AA}$ 의 第二範圍에서 活性化되며 그 反應內容은 다음과 같이 表示할 수 있다.



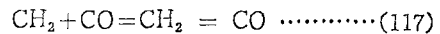
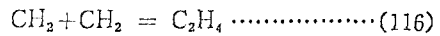
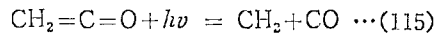
그럼으로 上記 反應은 다음과 같이 要約할 수 있다.



에틸메틸케톤은 다음과 같이 反應하며 以外の 케톤들도 이와 비슷한 反應을 한다.

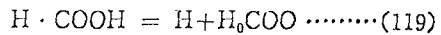
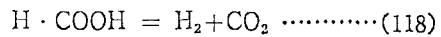


그리고 不飽和케톤 即 케텐은 다음과 같이 反應한다.

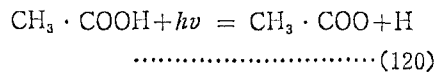


5. 有機酸의 反應

低壓, 室溫에서 有機酸은 光化學反應의 結果로서 CO_2 와 H를 生成한다. 即 폼산은 다음과 같이 反應하고



초산은 다음과 같이 反應한다.



그러나 이때 생긴 $\text{CH}_3 \cdot \text{COO}$ 遊離基와 H는 여러가지 副反應을 同伴할 것이다.

VII. 光化學反應과 大氣汚染

지금까지 大氣中에 存在可能한 單一物質들에 對한 光化學反應에 對하여 記述했다. 여기서 論及한 物質外에도 大氣中에 共存할 可能性이 많은 物質들이 多數存在할 수 있다고 思料되나 이들에 對한 光化學反應은 定常壓力狀態 및 大氣溫度의 變化 範圍內에서는 이들에 의한 光化學反應이 容易하게 일어난다고는 생각되지 않음으로 論議를 피하였다. 即 CO_2 의 解離, 酸素와 水素와의 反應 및 그외의 物質에 對한 問題는 考慮對象에서 除外하였다.

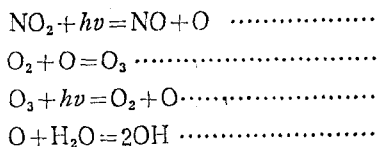
大氣中에 存在하는 氣體에 의한 汚染은 單一物質들 特有의 有害성에 起因하는 類型이 있다. (CO , CO_2 , NO_2 , NO , SO_2 , SO_3 등)

그리고 또한가지는 上記 有害氣體가 大氣中에 共存하는 水分 또는 浮遊物과 응집하여 소위 Smog를 形成하는 部類의 汚染現狀도 있다. 이

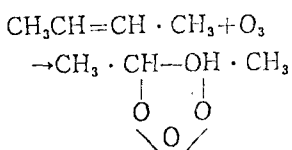
와는 달리 大氣中에 放出된 窒素化合物이 日光의 紫外線으로 因하여 有機物質과 作用하여 “옥시단트”를 形成하는 類型의 汚染이 있으며 同時에 上記三類型의 複合인 汚染도 勿論 當然히 고려되어야 할 것이다.

大氣中에서 “옥시단트”가 生成되는 重要原因은 “오존”에 의한 炭化水素의 酸化에 起因한다. 오존은 (19), (20)의 式에 의해서도 生成되지만 이 反應은 正常狀態下에서는 大氣中에서 期待되기 어렵다. 그러나 (43)式과 (44)式과 같이 大氣中에 NO₂가 存在할 때는 酸素原子가 生成되며 이것이 酸素分子와 作用하여 오존을 生成한다. 同時에 이때 생긴 오존은 (22)式~(25)式的 反應으로 因하여 연속적으로서 分解함으로서 活性化된 酸素 또는 酸素原子를 大氣中에 放出하고 大氣中에 水分이 共存할 때는 (32)式的 反應에 의해서 -OH基를 生成한다.

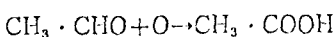
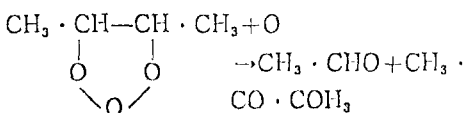
이와 같은 一連의 反應을 要約하면 다음과 같이 表示할 수 있다.



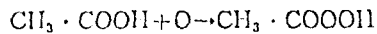
炭化水素 特히 不飽和炭化水素는 오존과 作用하여 “오조나이드”를 形成한다.



그런데 飽和炭化水素는 (82), (83)式에 뒤이어 (85), (86)式에 따라 不飽和炭化水素를 生成함으로서 “오조나이드”의 生成은 더욱 活發해질 것이다. 그런데 이때생긴 오조나이드는 大氣中에 있는 酸化性가스에 의해 分解되어 알데히드, 케톤 및 有機酸으로 變化한다.



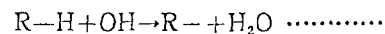
그리고 有機酸은 酸素原子에 의해 再酸化되어서 過酸으로 變化한다.



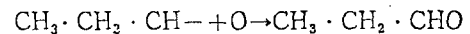
이러한 大氣中의 反應은 太陽光線에 의해서 一部分이 分解하기도 하지만 한편은 上記反應들을 促進하기도 한다.

탄편 알데히드, 케톤 및 有機酸은 그 自體가 光化學反應에 의하여 (101)(112)(113) 및 (120)式과 같은 遊離基를 生成하고 이것이 酸素原子와 作用하여 有機酸및 過酸을 形成하는 作用을 더욱 促進시킨다.

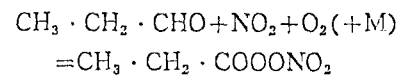
또한 (32)式에서 生成된 -OH基는 飽和炭化水素를 直接자극하여 遊離基를 生成한다.



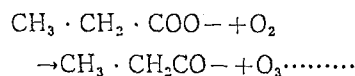
그럼으로 이때 생긴 -R는 酸素와 作用하여 또다른 酸化反應을 일으킨다.



한편 NO₂는 上記反應에서 遊離된 알데히드나 케톤의 遊離基와 作用하여 오조나이드의 에스테르를 形成한다.



實地的인 實驗이나 또는 大氣汚染地域에서 相當量의 PAN(Peroxy Acetylnitrate), PBN(Peroxy Butyl nitrate) 및 PPN(Peroxy Propyl Nitrate)가 檢出되었다. 그리고 이러한 一連의 反應은 連續的인 連鎖反應으로 擴大되며 다음과 같은 反應에 의해 오존의 供給이 순환된다.



그럼으로 大氣中에 相當히 많은 量의 炭化水素가 存在한다고 假定하면 설사 人工的인 NO의 發生量이 적다손 치더라도 即 理論量이 不足하다하더라도 다시 말해서 그 全部의 炭化水素를 一時的으로 순간內에 옥시단트로 變化終結시킬 수 없다 하더라도 太陽光線이 存續하고 있는 限時間의 經過와 더불어 終局的으로는 上記와 같은 오존의 순환生成에 의해서 全部의 炭化水素를 옥시단트로 變化시켜 버리고야 만 것이다.

따라서 大氣汚染의 公害範圍은 主로 炭化水素의 含量에 따라 支配될 것임으로 公害를 防止하려면 무엇보다도 炭化水素의 大氣放出을 막아야 할 것이다.