

A CSAPADÉKVÍZ KÉMIAI ÖSSZETÉTELE

Aeroszol részecskék szerepe:

- A vízgőz homogén kondenzációja csak jelentős túltelítettségénél indul meg
- Vízben oldódó részecskéken (pl. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , bizonyos szerves anyagok) a kondenzáció már $<100\%$ relatív nedvességnél megindul [ok: az oldatra vonatkozó telítési gőznyomás kisebb, mint tiszta vízre]
- Vízben oldódó részecskék mindig vannak a légkörben \Rightarrow a vízgőz mindig heterogén módon kondenzálódik
- Az aeroszol részecskék egy része a felhő keletkezésekor a felhőcseppbe kerül (rajta indul meg a kondenzáció [kondenzációs mag])

Aeroszol részecskék szerepe:

- Minél görbültebb a felület (r kicsi), annál magasabb a telítési gőznyomás
gyakorlatban: vízben oldható – $r > 0,01 \mu\text{m}$
vízben oldhatatlan – $r > 0,1 \mu\text{m}$
szárazföldek felett az aeroszol részecskék $< 1\%$ -a,
óceánok felett $10\text{-}20\%$ -a lesz kondenzációs mag
- az, hogy miből lesz kondenzációs mag, a túltelítettségtől is függ

Aeroszol részecskék szerepe:

kondenzáció → telítettség csökken → egyensúly
emelkedő levegő → hűl → telítettség nő → további kondenzáció
gyors hűlés → nagyobb túltelítettség → apróbb részecskék is kondenzációs maggá válnak

Aeroszol részecskék szerepe:

- a kondenzációban inaktív (túl kicsi, nem oldódó) részecskék koagulációval kerülhetnek a cseppbe
- a koaguláció a kis részecskékre gyors → gyorsan elfognak a felhő belsejében (utánpótlás lassú)
- ha a felhő elpárolog, a kis részecskék „nem keletkeznek vissza” – a felhőképződés átrendezi a méret szerinti eloszlást
- ha csapadék keletkezik → gravitációs koaguláció a hulló cseppek legázolják az útjukba kerülő részecskéket (a nagy részecskékre hatékony, a kicsik kitérnek)

Aeroszol részecskék szerepe:

- a kondenzációs magok nagy része savas anyag (H_2SO_4 , HNO_3 só) – mire esőcsepp lesz a felhőcseppből annyira felhígul, hogy elhanyagolható
- a koagulációval befogott anyag sokkal több
 - finom részecskék, más felhőcseppek (savas anyagok, szerves részecskék, fémek, stb.)
 - nagy részecskék (főleg talajeredetű alkalikus anyagok, biológiai anyag, stb.) a gravitációs kihullás során (csökkentik a felhőcsepp savasságát)

Ez az aeroszol részecskék nedves ülepedése és a csapadékvíz kémiai összetétele kialakulásának

EGYIK
része

Gázok oldódása:

- a gázmolekulák oldatcseppecskék felé haladását ugyanúgy a molekuláris diffúzió szabályozza, mint a vízmolekulákét → az oldható gázok beoldódása a kondenzációval együtt folyik
- a beoldódás addig tart, amíg az oldatbani koncentráció egyensúlyba nem kerül az anyag légköri parciális nyomásával – beoldódás gyors → gyakorlatilag állandó (dinamikus) egyensúly
- nyomgázok forrása általában a felszínen → általában lefelé nő a koncentráció ⇒ a hulló cseppbe folytatódik a beoldódás, jelentős mennyiségű anyag távozik

(NEDVES ÚLEPEDÉS)

Gázok oldódása – Henry-törvény:

Híg (ideális) oldatokban az oldatbani koncentráció arányos az adott anyag légköri parciális nyomásával. Az arányossági tényező a hőmérséklettől függő Henry-féle együttható.

$$p = H \frac{M_i}{M_v} \left. \begin{array}{l} \text{— oldott anyag} \\ \text{— oldószer (+ oldott anyag)} \end{array} \right\} [A]_{\text{aq}}$$

H mértékegysége: Pa, Pa*liter/mol (oldószer/oldott anyag)

Egyes forrásmunkák a Henry-féle együttható reciprokát hívják Henry-féle együtthatónak

$$p = H [A]_{\text{aq}} \quad [A]_{\text{aq}} = H p$$

A mértékegységből kiderül, hogy miről van szó

Gázok oldódása – Henry-törvény:

- A Henry-féle együttható megadja a gázok oldhatóságát:
T=283K – $H_{\text{HCHO}}=390 \text{ Pa}$, $H_{\text{CO}_2}=1,6 \cdot 10^8 \text{ Pa}$, $H_{\text{CH}_4}=2,9 \cdot 10^8 \text{ Pa}$
Minél nagyobb H, annál kevésbé oldódik a gáz

- A kimosódási együttható (ϵ) informatívabb, szemléletesebb (a teljes gáztömeg mekkora része van oldott állapotban)

$$\epsilon = \frac{\text{folyadékfázisban lévő tömeg}}{\text{teljes tömeg}}$$

Kimosódási együttható (példa):

A vizsgált gáz tömege (mol): $M_0 = M_{f(\text{olyadékban})} + M_{g(\text{gáz})}$

A felhő térfogata (m^3): V_c

Egyesített gáztörvényből: $p \cdot V_c = M_g \cdot R \cdot T \rightarrow M_g = p \frac{V_c}{R \cdot T}$

gáz parciális nyomása

Henry-törvényből: $p = H \frac{M_f}{M_v} \rightarrow M_g = H \frac{M_f \cdot V_c}{M_v \cdot R \cdot T}$

Víztartalom megadása általában g/m^3 -ben:

$L = \frac{M_v \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}{V_c} \rightarrow M_g = H \frac{M_f \cdot V_c}{L \cdot V_c / m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot R \cdot T}$

víz tömeg

molsúly

$M_g = H \frac{M_f \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}{L \cdot R \cdot T}$

$M_0 = M_f + M_g = M_f + H \frac{M_f \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}{L \cdot R \cdot T}$

Kimosódási együttható (példa):

$M_0 = M_f + M_g = M_f + H \frac{M_f \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}{L \cdot R \cdot T}$

$\frac{M_0}{M_f} = 1 + \frac{H \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}{L \cdot R \cdot T} = \frac{1}{\epsilon} \rightarrow \epsilon = \frac{L \cdot R \cdot T}{L \cdot R \cdot T + H \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}$

$T = 283 \text{ K}, L = 1 \text{ g}/\text{m}^3$

$H_{\text{HCHO}} = 390 \text{ Pa} \rightarrow \epsilon_{\text{HCHO}} \approx 25 \%$

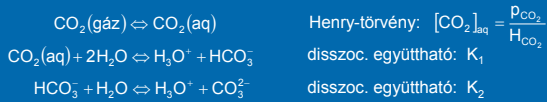
$H_{\text{CO}_2} = 1,6 \cdot 10^6 \text{ Pa} \rightarrow \epsilon_{\text{CO}_2} \approx 1 \cdot 10^{-4} \%$

$H_{\text{CH}_4} = 2,9 \cdot 10^6 \text{ Pa}$

ha nem lenne kémiai átalakulás

DE VAN!

A szén-dioxid oldódása:



$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]_{\text{aq}}} \rightarrow [\text{HCO}_3^-] = \frac{K_1 [\text{CO}_2]_{\text{aq}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_1 p_{\text{CO}_2} / H_{\text{CO}_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$

$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_2 [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_2 K_1 p_{\text{CO}_2} / H_{\text{CO}_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$

total $[\text{CO}_2]_{\text{aq}} = [\text{CO}_2]_{\text{aq}} + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{p_{\text{CO}_2}}{H_{\text{CO}_2}} \left(1 + \frac{K_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_2 K_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \right) = \frac{p_{\text{CO}_2}}{H_{\text{CO}_2}^*}$

$H_{\text{CO}_2}^* < H_{\text{CO}_2}$

jobban oldódik, mint kémiai átalakulások nélkül

effektív Henry-féle együttható

A szén-dioxid oldódása:



a víz a disszociáció ellenére elektromosan semleges marad!

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \longrightarrow K_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{liter}^2} \quad (298 \text{ K!})$$

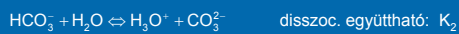
$$\downarrow$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{liter}}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] = 7 \quad (298 \text{ K!})$$

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = 7 \quad \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$$

A szén-dioxid oldódása:



a disszociáció ellenére az oldat elektromosan semleges marad!

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_1[\text{CO}_2]_{\text{aq}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_1 p_{\text{CO}_2} / H}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_2[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_2 K_1 p_{\text{CO}_2} / H}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_1 p_{\text{CO}_2} / H}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{2K_2 K_1 p_{\text{CO}_2} / H}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

A szén-dioxid oldódása:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_1 p_{\text{CO}_2} / H}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{2K_2 K_1 p_{\text{CO}_2} / H}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

$$K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{liter}} \quad K_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}] = 1 \cdot 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{liter}^2} \quad T = 298 \text{ K}$$

$$K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11} \frac{\text{mol}}{\text{liter}} \quad H_{\text{CO}_2} = 2,98 \cdot 10^{-6} \frac{\text{liter} \cdot \text{Pa}}{\text{mol}}$$

$$[\text{CO}_2] = 360 \text{ ppm}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,296 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{liter}} \quad \text{pH} = 5,64$$

CO₂ mindenütt jelen van → a pH = 5,6 körüli csapadék a légkör szempontjából „semleges” csapadék. Ehhez alkalmazkodott a természet. (Kémiailag enyhén savas – természetes savasság.)

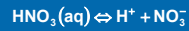
A csapadék savassága:

CO₂ mellett a legfontosabb beoldódó gázok:

SO₂, HNO₃ (savas)

NH₃ (lúgos)

egyebek: HCHO, H₂O₂, szerves savak – kicsi a jelentőségük



Ehhez adódik az aeroszol részecskék szulfát, nitrát, ammónium, stb. tartalma.

Jelentős antropogén SO₂/NO₂ források hatása → savas csapadék
pH < 5,6 , akár 3 is lehet (400-szor savasabb, mint a természetes!)

A csapadék savassága:

- a felhőcsepp általában savasabb, mint a csapadék (mert hulltában alkalikus részecskéket fog be) **ezért kritikus a rejtett ülepedés**
- a csapadékhullás kezdetén savasabb a csapadék, mint később (gázok kimosása a csapadékhullás kezdetén)
- a kis csapadékmennyiség savasabb, mint a nagy (gázok kimosása a csapadékhullás kezdetén)

A csapadék jelentős mennyiségű anyagot távolít el a légkörből és juttat vissza a talajra → **NEDVES ÜLEPEDÉS**

A csapadékkémiai vizsgálatok:

- a nedves ülepedés hasznos (pl. tápanyag) és káros (pl. savasodás, eutrofizáció, ártalmas anyagok bekerülése a táplálékláncba) is lehet
- csapadékkémiai vizsgálatok kezdete:
Dalton, 1825: *Salin impregnation of rain* (A csapadékvíz sótartalma)
Rothamsted (Anglia): 1853-tól többé-kevésbé folyamatos csapadékkémiai vizsgálatok

A csapadékkémiai vizsgálatok:

- Magyarországi vizsgálatok: Kazay Endre, 1902, Ógyalla
Mennyi növényi tápanyag (nitrogén-vegyület) érkezik légkörből?

„A légköri nedvességek lecsapódása alkalmával a fenti alkotórészek oldott állapotban a földfelszínre kerülnek, s mivel nitrogént tartalmaznak, nagymértékben hozzájárulnak a föld trágyázásához, az alábbi táblázatok majd ki fogják mutatni, hogy egy-egy ún. „kövér eső” annyi termékenyítő nitrát- és ammóniak-vegyületet hoz a földre, hogy érték tekintetében hektáronként 30-30 kg műtrágyával felér.”

- 1965: Mészáros-Kozák – országos csapadékkémiai mérőhálózat kiépítése elsősorban agrokémiai célokra
- 1973-tól csapadékkémiai mérések nemzetközi megfigyelési programok számára (WMO, EMEP 1977-től), elsősorban környezetvédelmi célból
- 1902-től az 1980-as évek elejéig a csapadékvíz nitrát tartalma kb. hétszeresére nőtt!

Horváth László: Savas esők. Gondolat Zsebkönyvek. Gondolat Kiadó, Budapest, 1986.

„Savas eső”:

- Skandináviai halpusztulások → intenzív csapadékkémiai vizsgálatok Svédországban és a skandináv országokban az 1950-es évektől
- Súlyos erdőpusztulások Európa középső részén (1960-as, 1970-es évek)
- Az épített környezet súlyos károsodása (korrózió)



Készült:
1702-ben



„Savas eső”:

1972: „ACID RAIN”

ténylegesen: savas ülepedés
(a száraz ülepedés is fontos!)

- 1977: Európa nagy részére kiterjedő megfigyelő-hálózat
- 1979: Egyezmény az országhatárokat átlépő, nagytávolságú légszennyezés korlátozásáról (Genfi Konvenció)
- 1985: A kén-dioxid kibocsátás kötelező 30%-os csökkentése 1993-ra az 1980. évi szinthez képest
- 1980-as évektől számottevő javulás Európában (és Észak-Amerikában), romlik a helyzet Ázsiában

Csapadékkémiai mérések:

„automata” csapadék-mintavételek – csak a csapadékhullás ideje alatt vannak nyitva (csak nedves ülepedés, száraz ülepedés kizárva)

napi vagy havi mintavétel

SO_4^{2-} — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, SO_2

NO_3^- — NH_4NO_3 , HNO_3 , (NO_x)

NH_4^+ — NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_3

HCO_3^- , CO_3^{2-} — CO_2

Cl^- — tengeri só

Na^+ — tengeri só

K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} — óceán/ talaj

pH (= $[\text{H}^+]$)

elektromos vezetőképesség

fémek, szerves anyagok

Mérések minőségellenőrzése:

- a csapadék elektromosan semleges
[anion] = [kation]
ion-mérleg számítás
- a számított és mért pH érték összevetése
- ion-konc. * ion-mozgékonyság a számított és mért elektromos vezetőképesség összevetése
