

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]*)

A CSAPADÉKVÍZ KELETKEZÉSI PILLANATÁBAN SEM TISZTA, DESZTILLÁLT VÍZ!

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 10-20%-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 elfogynak 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 (csökkenti 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 ÜLEPEDÉS)

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.

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

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

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

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

A mértékegységből kiderül, hogy miről van szó

Gázok oldódása – Henry-törvény:

- A Henry-féle együttható megadja a gázok oldhatóságát:

$T=283\text{K}$ – $H_{\text{HCHO}}=390\text{ Pa}$, $H_{\text{CO}_2}=1,6\cdot 10^8\text{ Pa}$, $H_{\text{CH}_4}=2,9\cdot 10^8\text{ Pa}$

Minél nagyobb H , annál kevésbé oldódik a gáz

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

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

Kimosódási együttható (példa):

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

A felhő térfogata (m^3): V_c

Egyesített gáztörvényből: $p \cdot V_c = M_g \cdot R \cdot T \longrightarrow M_g = p \frac{V_c}{R \cdot T}$
gáz parciális nyomása

Henry-törvényből: $p = H \frac{M_f}{M_v} \longrightarrow M_g = H \frac{M_f}{M_v} \frac{V_c}{R \cdot T}$
víz tömeg molsúly

Víztartalom megadása általában g/m^3 -ben: $L = \frac{M_v m_{\text{H}_2\text{O}}}{V_c} \longrightarrow M_g = H \frac{M_f}{L \cdot V_c / m_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{V_c}{R \cdot T}$

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

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

Kimosódási együttható (példa):

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

$$\frac{M_0}{M_f} = 1 + \frac{H \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}{L \cdot R \cdot T} = \frac{1}{\varepsilon} \quad \longrightarrow \quad \varepsilon = \frac{L \cdot R \cdot T}{L \cdot R \cdot T + H \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}$$

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

$$H_{\text{HCHO}} = 390 \text{ Pa}$$

$$\varepsilon_{\text{HCHO}} \approx 25 \%$$

$$H_{\text{CO}_2} = 1,6 \cdot 10^8 \text{ Pa}$$

$$\varepsilon_{\text{CO}_2} \approx 1 \cdot 10^{-4} \%$$

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

ha nem lenne kémiai átalakulás

DE VAN!

A szén-dioxid oldódása:



Henry-törvény: $[\text{CO}_2]_{\text{aq}} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{H_{\text{CO}_2}}$

disszoc. együttható: K_1

disszoc. együttható: K_2

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

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

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

> 1

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

**jobban oldódik, mint
kémiai átalakulások nélkül**

effektív
Henry-féle
együttható

A szén-dioxid oldódása:



disszoc. együttható: $K_{\text{H}_2\text{O}}$

a víz a disszociáció ellenére elektromosan semleges marad!

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

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

(298 K!)



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

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+] = 7$$

(298 K!)

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

A szén-dioxid oldódása:



disszoc. együttható: $K_{\text{H}_2\text{O}}$



disszoc. együttható: K_1



disszoc. együttható: K_2

a disszociáció ellenére az oldat elektromosan semleges marad!

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

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

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

A szén-dioxid oldódása:

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

$$K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{liter}}$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}] = 1 \cdot 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{liter}^2}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11} \frac{\text{mol}}{\text{liter}}$$

$$H_{\text{CO}_2} = 2,98 \cdot 10^6 \frac{\text{liter}}{\text{mol}} \text{ Pa}$$

$$[\text{CO}_2] = 380 \text{ ppm}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,359 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{liter}}$$

$$\text{pH} = 5,63$$

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

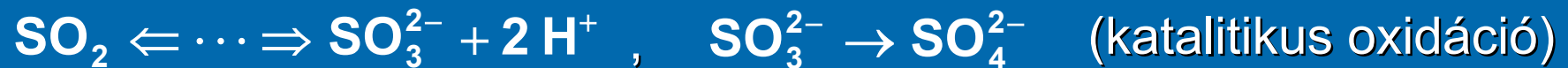
A csapadék savassága:

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 alkatrészek 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 ammoniak-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!

„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)

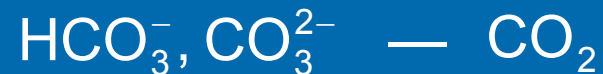
1985: A kén-dioxid kibocsátás kötelező 30%-os csökkentése 1993-ra az 1980. évi szinthez képest

1980-as évektől számottevő javulás Európában (és Észak-Amerikában), romlik a helyzet Ázsiában

Csapadékkémiai mérések:

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

napi vagy havi mintavétel



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