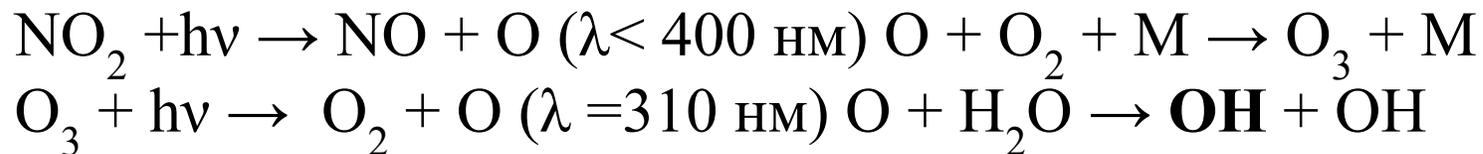
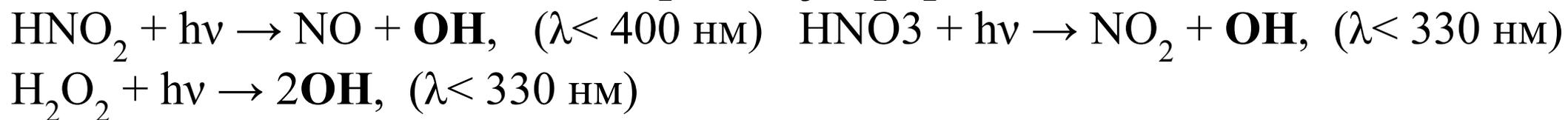


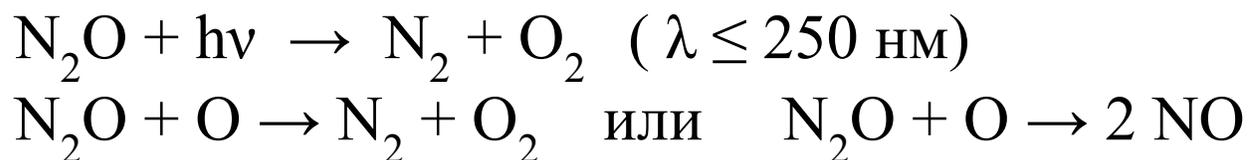
Основной вклад в образование гидроксильного радикала ОН дают реакции с участием тропосферного озона, образующегося в результате фотохимических реакций с участием оксидов азота:



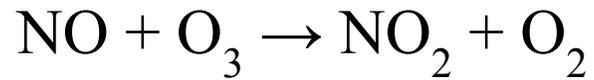
Наряду с озоном в образование гидроксильных радикалов вносят вклад реакции фотодиссоциации HNO_2 , HNO_3 , H_2O_2 :



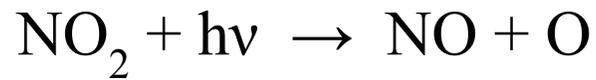
Основными процессами вывода N_2O из атмосферы являются фотодиссоциация и взаимодействие с атомарным кислородом



NO в тропосфере окисляется до NO₂ по реакциям



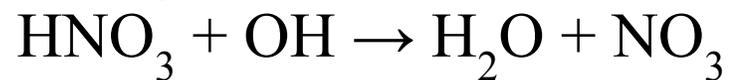
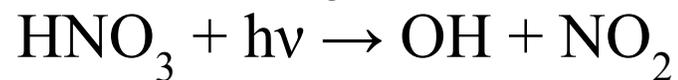
NO₂ в тропосфере разлагается под действием излучения с длиной волны менее 398 нм:



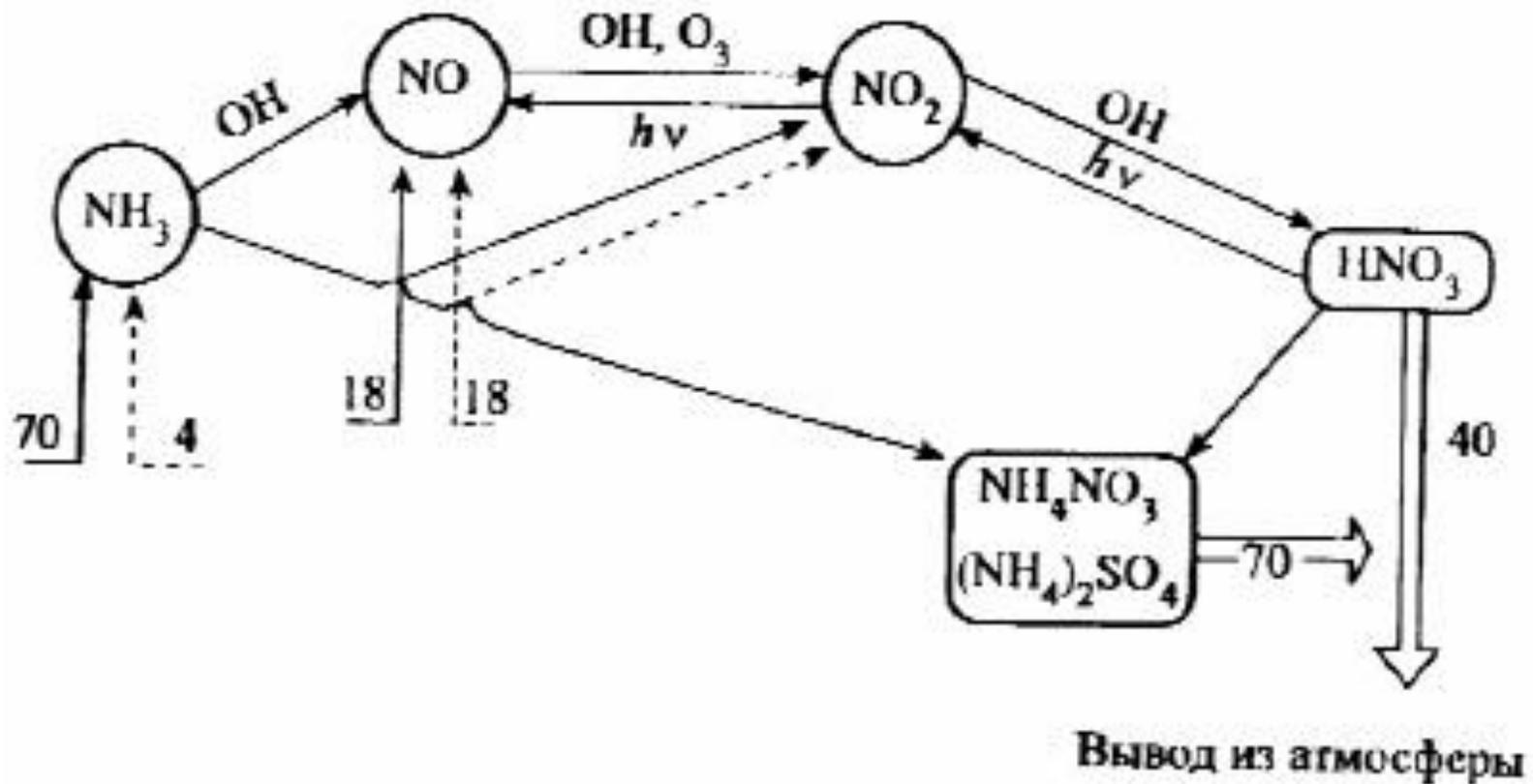
Важной частью атмосферного цикла азота является образование азотной кислоты по реакциям



Часть HNO₃ разлагается по реакциям

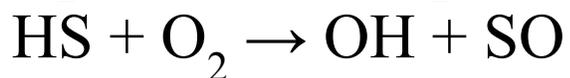


Атмосферный цикл соединений азота

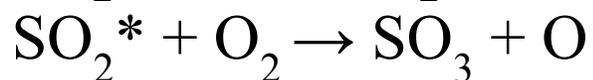


Цифрами указаны соответствующие потоки (— - природные; --- - антропогенные поступления; ↓↓ - седиментация).

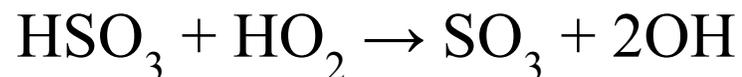
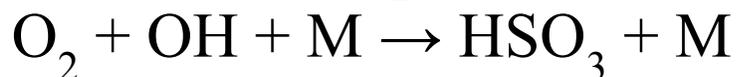
Сероводород окисляется до диоксида серы:



Диоксид серы в тропосфере подвергается фотохимическим превращениям:



Процесс окисления диоксида серы значительно ускоряется, если в воздухе содержатся оксиды азота и углеводороды, так как в этом случае повышена концентрация свободных радикалов и атомарного кислорода, и реакция окисления SO_2 протекает с участием этих частиц:



Жидкофазное окисление диоксида серы происходит после абсорбции SO_2 частицами атмосферной влаги:



Гетерогенное окисление диоксида серы после адсорбции на поверхности взвешенных в воздухе твердых частиц (в основном оксидов кальция и магния) приводит к образованию соответствующих сульфатов:



Процесс твердофазного окисления SO_2 значительно ускоряется оксидами хрома, алюминия, железа, которые присутствуют в запыленном воздухе.

Скорости процессов трансформации и стока диоксида серы, серной кислоты и сульфатов могут быть представлены уравнениям первого порядка:

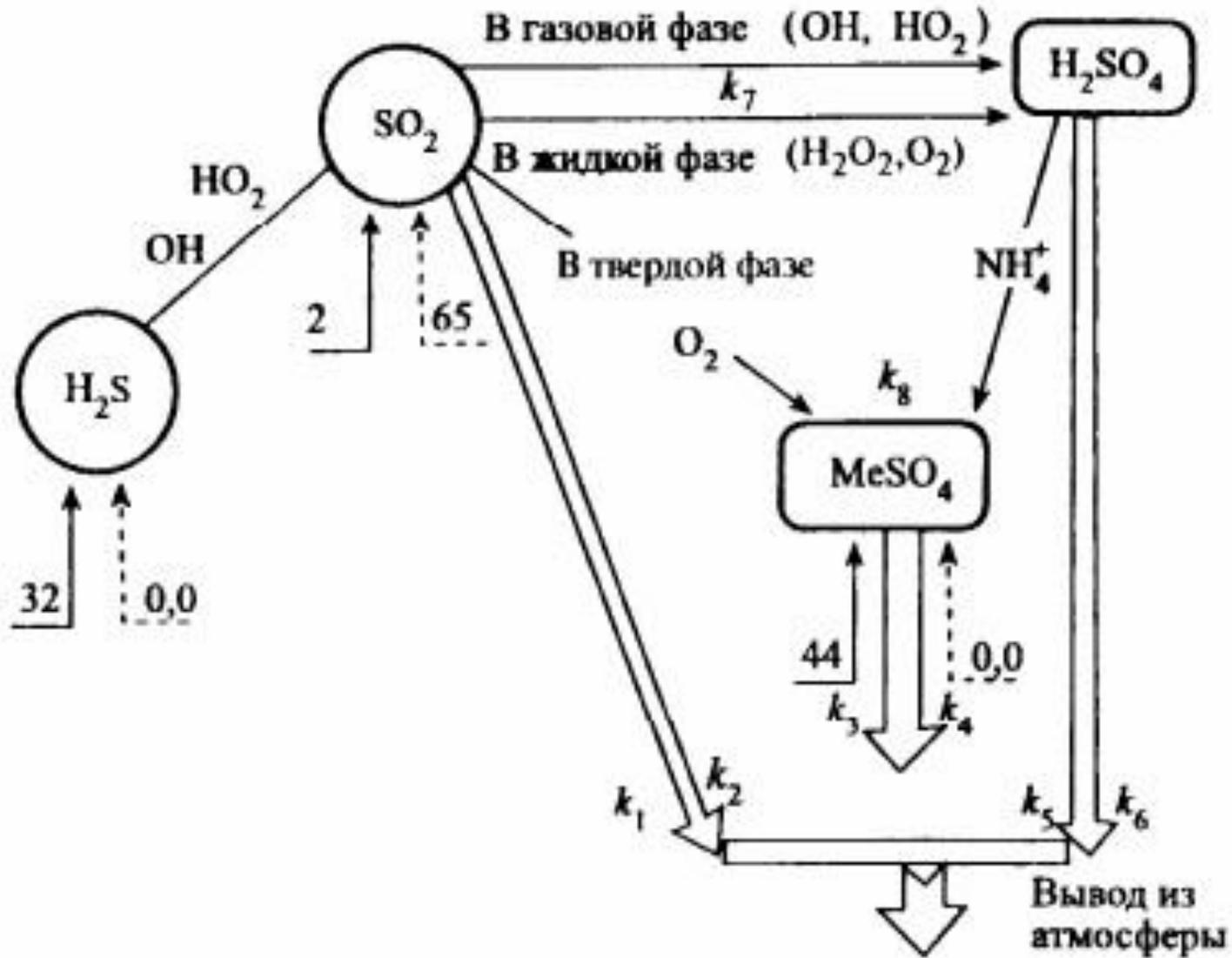
$$v(\text{SO}_2) = - d[\text{SO}_2]/d\tau = - (k_1 + k_2 + k_7) \cdot [\text{SO}_2]$$

$$v(\text{H}_2\text{SO}_4) = - d[\text{H}_2\text{SO}_4]/d\tau = k_7 [\text{SO}_2] - (k_5 + k_6 + k_8) [\text{H}_2\text{SO}_4]$$

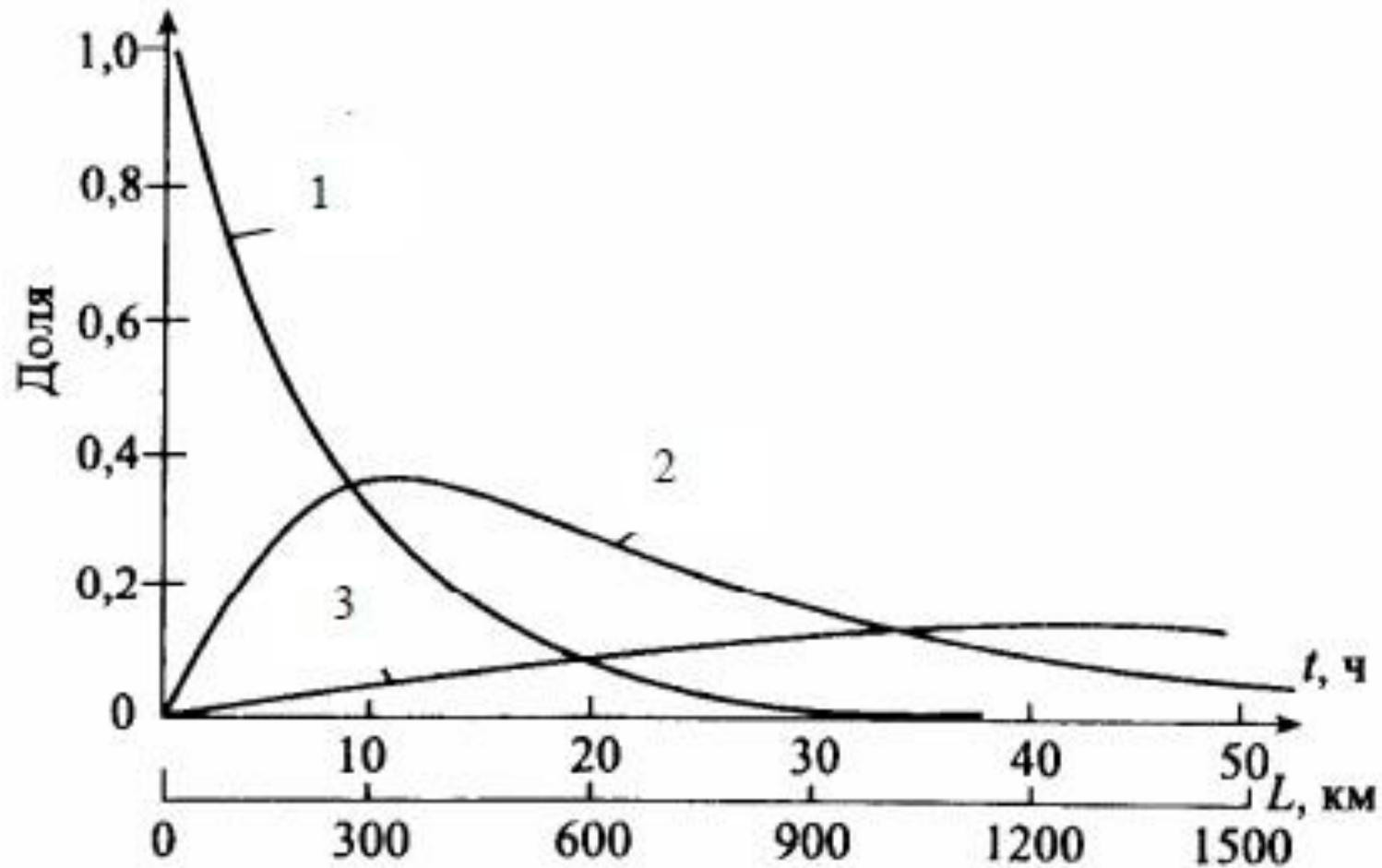
$$v(\text{MeSO}_4) = - d[\text{MeSO}_4]/d\tau = k_8 [\text{H}_2\text{SO}_4] - (k_3 + k_4) [\text{MeSO}_4]$$

где $[\text{SO}_2]$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]$, $[\text{MeSO}_4]$ – концентрации соответствующих веществ; k_1 и k_2 , k_3 и k_4 , k_5 и k_6 – константы скорости сухого и мокрого осаждения диоксида серы, серной кислоты и сульфатов соответственно; k_7 – константа скорости превращения диоксида серы в серную кислоту; k_8 – константа скорости образования сульфатов.

Атмосферный цикл соединений серы



Распределение концентраций соединений серы после выброса SO_2 :
1 – $[\text{SO}_2]$; 2 – $[\text{H}_2\text{SO}_4]$; 3 – $[\text{MeSO}_4]$



Химические реакции, протекающие в ходе образования фотохимического смога:

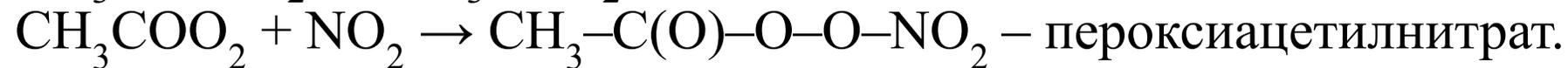
- 1) $\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ – метильный радикал;
 - 2) $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OO}$ – метилпероксидный радикал;
 - 3) $\text{CH}_3\text{OO} + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$ – метоксильный радикал;
 - 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.
- $$\text{CH}_4 + 8\text{O}_2 + 4\text{M} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{M}^* + 4\text{O}_3.$$

Важная роль в процессах образования озона принадлежит оксидам азота, причем скорость будет возрастать при увеличении скорости конверсии NO в NO₂: $[O_3] = k[NO_2]/[NO]$.

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:

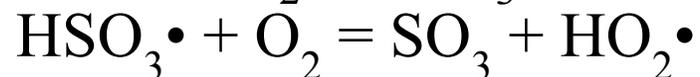


Затем при окислении ацетильного радикала образуется пероксиацетильный радикал; последний при взаимодействии с диоксидом азота образует пероксиацетилнитрат:

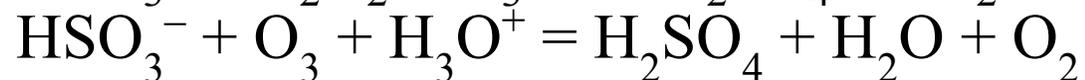


Механизмы образования кислотных дождей

Процессы, приводящие к образованию H_2SO_4 в газовой фазе:



Реакции, лежащие в основе образования серной кислоты в каплях воды:

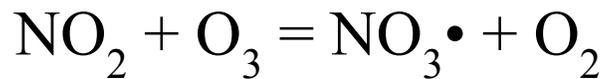


Основные количества азотной кислоты в атмосфере образуются в результате взаимодействия радикала гидроксила с оксидом азота (IV) NO_2 :

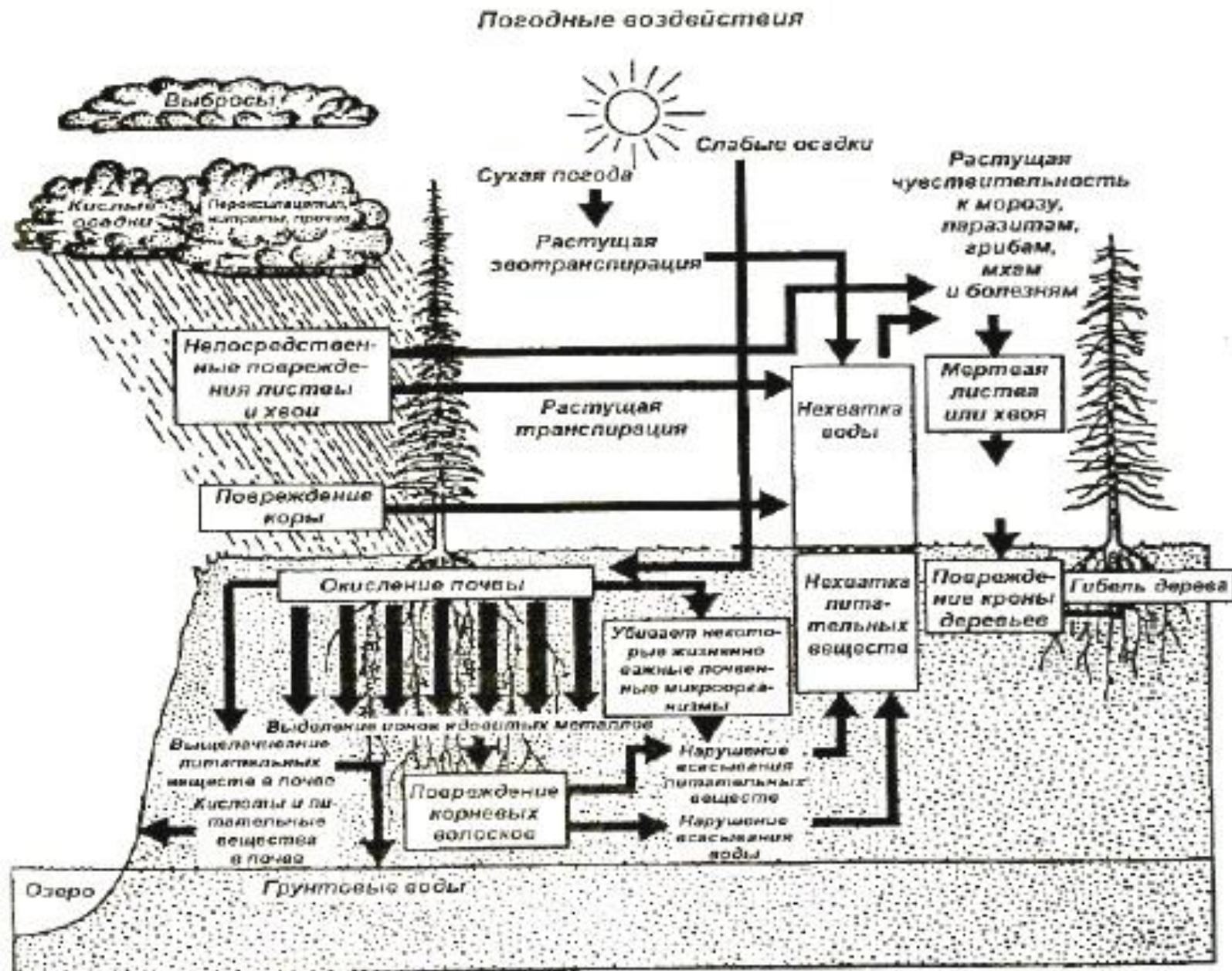


Данная реакция идет в условиях светового дня, что обусловлено нахождением $\text{OH}\cdot$ в атмосфере только в дневное время. Поэтому данный процесс называется «дневным» механизмом образования азотной кислоты.

Альтернативным этому является «ночной» механизм получения азотной кислоты. В его основе лежит взаимодействие NO_2 с озоном с образованием радикала $\text{NO}_3\cdot$:



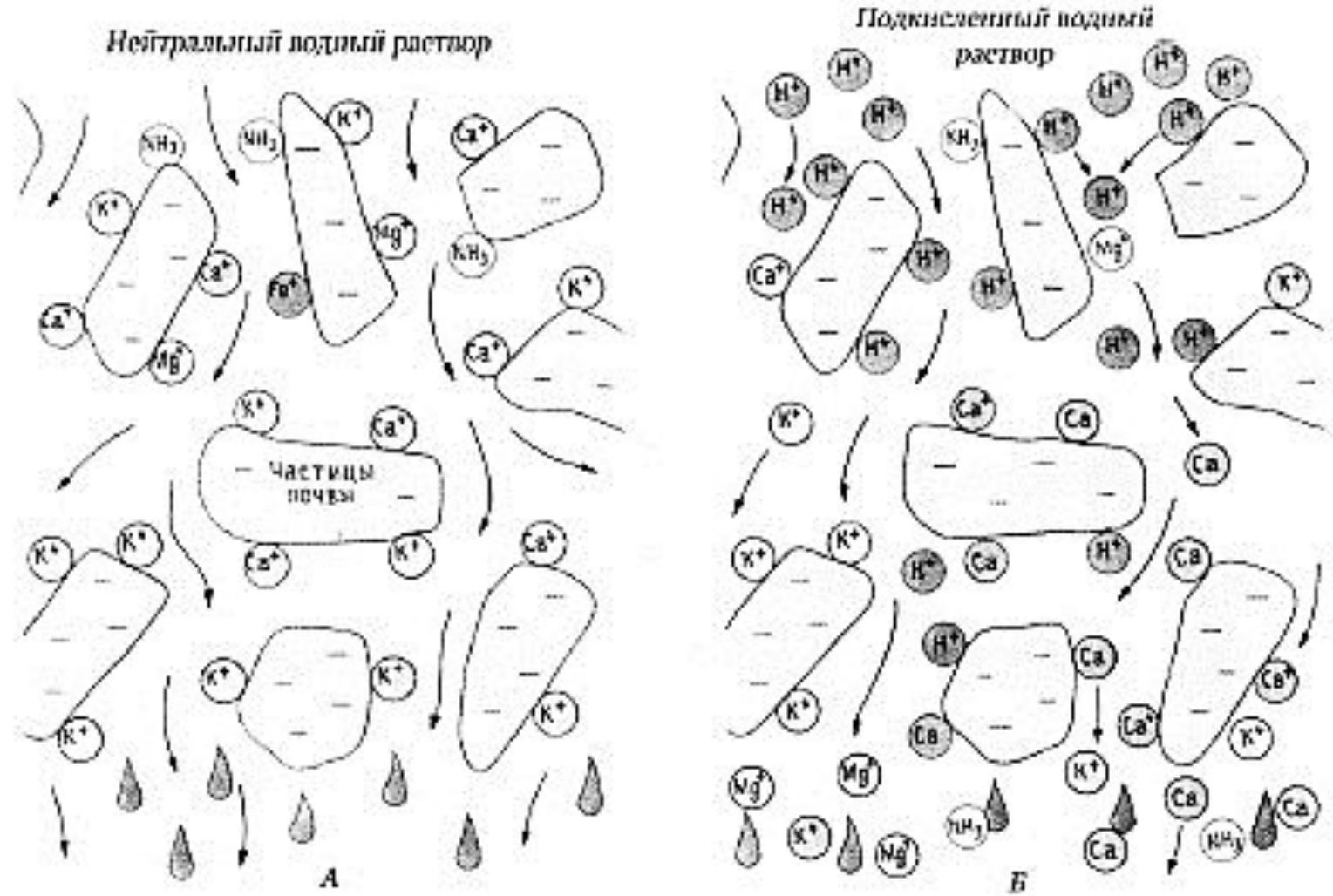
Вредное воздействие кислотных осадков на почву и растительность



Кислотные осадки вымывают биогены из почвы

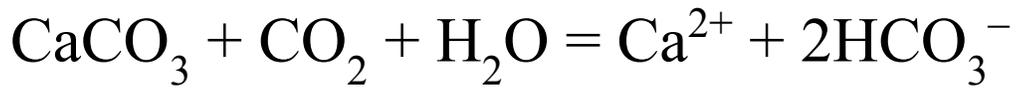
А - Частицы гумуса и глины обычно заряжены отрицательно и удерживают такие положительные биогенные ионы, как K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} . Сила притяжения достаточно велика, чтобы удерживать ионы, несмотря на просачивание воды.

Б - Просачивающаяся кислота уносит биогенные ионы, так как их вытесняет H^+



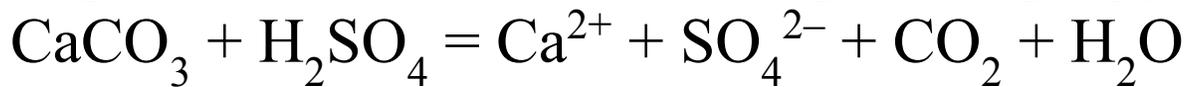
Воздействие кислотных дождей на строения и технику

Осадки, формирующиеся в дождевых облаках и находящиеся в контакте с атмосферой, содержащей значительное количество углекислого газа, обладают слабокислой реакцией и разрушающе действуют на строения с известковой кладкой:



Этот эффект значительно усиливается при подкислении влаги дождевых облаков кислыми газами антропогенного происхождения при абсорбции водяными парами.

Сернокислотные осадки необратимо разрушают строения на основе известняка:



Еще более разрушительное воздействие оказывают кислотные дожди на изделия и механизмы из металла. Жидкая пленка на поверхности металла, содержащая кислоты, является средой, в которой осуществляются процессы коррозии металла. Так, на поверхности изделий из железа при взаимодействии с влагой, содержащей серную кислоту, образуется корка гигроскопичного сульфата закисного железа (FeSO_4), который на воздухе окисляется с образованием ржавчины:

