بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه زنجان
دانشکده علوم- گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی فیزیک (MSC)

بررسی مکانیسم تشکیل باران اسیدی از واکنش رطوبت نسبی هوا با اکسیدهای مختلف گوگرد

فاطمه ذوالفقاری پور

استاد راهنما

دکتر مرتضی واحدپور

تیرماه ۱۳۸۹

باسپاس از آفریدگارم که هر چه دارم از اوست.

تقدیم به همسرعزیزم

که با صبر وشکیبایی من را در نیل به هدف بسیار یاری کردند.

از استاد ارجمندم جناب آقای دکتر مرتضی واحدپور

کمال تشکر وقدردانی را دارم.

فصل اول

مقدمه

۱-۱) گوگرد

گوگرد یک عنصر معدنی با اهمیت است که برای حیات موجودات زنده بسیار ضروری است، زیرا این عنصر در ساختار آمینواسیدها، آنزیم‌ها، ویتامین‌ها و دیگر مولکول‌های زیستی یافت می شود. برعکس انسان‌ها و حیوانات، گیاهان می توانند از گوگرد موجود در ترکیبات معدنی استفاده کنند و به گوگرد موجود در ترکیب‌های آلی نظیر آمینواسیدهایی چون متیونین[۱] و سیستین[۲] تبدیل کنند [۱].

گوگرد خالص بیشتر به شکل بلورهای زردرنگ است. این عنصر اغلب از سنگ‌های معدنی سولفید و سولفاته به‌دست می‌آید. گوگرد به طور گسترده در تولید باروت، ملین‌ها و حشره‌کش‌ها کاربرد دارد. تاکنون ۲۵ ایزوتوپ برای گوگرد یافت شده که فقط چهارتای آن‌ها به ترتیب درصد فراوانی $^{32}S(95.02\%)$، $^{34}S(4.21\%)$، $^{33}S(0.75\%)$و$^{36}S(0.02\%)$ پایدار هستند.

گوگرد از زمان‌های باستان شناخته شده بود. در قرن دوازدهم چینی‌ها با استفاده از گوگرد و پتاسیم نیترات و کربن باروت ساختند[۲].

گوگرد بیش از سی آلوتروپ جامد دارد(بیش از سایر عناصر) که می‌توان به ساختارهای حلقه‌ای S_6، S_8، S_{12}، S_{18} و... اشاره کرد.

گیاهان منابع مهم گوگرد برای بیشتر حیوانات هستند[۳]. غلظت این عنصر در خاک بخش‌های زیادی از دنیا کم است، که این باعث کاهش گوگرد موجود در گیاهان مورد تغذیه انسان‌ها و حیوانات شود، عنصر گوگرد و مواد حاوی گوگرد مانند سنگ‌گچ و سنگ‌آهن (سولفورهای طبیعی آهن) و کودهای سولفاته ممکن است برای افزایش مقدار گوگرد خاک استفاده شوند که این کار برای احیا اراضی غیرزراعی روشی مناسب شناخته شده است [۴،۵،۶].

---

[۱] - methionine
[۲]- cysteine

۱-۱-۱) خصوصیات فیزیکی وشیمیایی گوگرد

گوگرد ترکیب شده با کربن، نیتروژن، اکسیژن، هیدروژن و فسفر، مواد مغذی برای سوخت‌وساز گیاهان را تشکیل می‌دهد.

گوگرد مانند اکسیژن یک نافلز متعلق به گروه ششم اصلی جدول تناوبی عناصر شیمیایی است که به دلیل الکترونگاتیوی کمتری که نسبت به اکسیژن دارد، معمولا در حالت اکسایش ۶+ یافت می‌شود. بعضی از مشخصات فیزیکی و شیمیایی گوگرد در جدول ۱-۱ در زیر آمده است[۷].

جدول ۱-۱: مشخصات و برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی گوگرد عنصری

مشخصات	مقدار گزارش شده	مشخصات	مقدار گزارش شده
نقطه ذوب در $^{\circ}C$ 1atm	۱۱۵/۲۱	عدد اتمی	۱۶
نقطه جوش در $^{\circ}C$ 1atm	۴۴۴/۶	جرم اتمی g/mol	۳۲/۰۶۵
شعاع کووالانسی pm	۱۰۵	ساختار الکترونی	$[Ne]\ 3s^2,3p^4$
ظرفیت گرمای ویژه kJ/mol·k	۲۲/۷۵	چگالی در $^{\circ}C$ ۲۰ (g/cm^3)	۲/۰۶
انرژی یونش kJ/ mol	۹۹/۶	حالت های اکسایش	۱،۲،۳،۴،۵،۶،۱-۲-

سولفات‌ها فراوانترین و پایدارترین ترکیبات گوگرد به‌شمار می‌آیند، که برای موجودات زنده قابل استفاده هستند. گوگرد آمینواسیدها و دیگر ترکیبات آلی در سلول‌ها حاوی گوگرد در کمترین حالت اکسایش یعنی ۲- قرار دارند، این همان حالت اکسایشی است که در H_2S دیده می شود[۸]. حالت اکسایش سولفات ها مانند لیتیم‌سولفات[۳]، آلومینیم‌سولفات [۴] و سولفیت‌ها مانند سدیم‌سولفیت [۵] و دیگر شکل‌های گوگرد بیشتر از این

[۳] - Li_2SO_4
[۴] - $Al_2(SO_4)_3$
[۵] - Na_2SO_3

مقدار است. ترکیبات گوگرد بسیار سمی هستند برای مثال مقدار کمی هیدروژن‌سولفید[۶] به سرعت حس بویایی را از بین می‌برد اما مقادیر بیشتری آن می‌تواند به سرعت باعث مرگ از راه فلج تنفسی شود[۹].

ترکیبات گوگرد یکی از عوامل آلودگی محیط‌زیست است که از طریق منابع انسانی و طبیعی وارد محیط‌زیست می‌شود.این عامل به طور چشمگیری در طبیعت با عوامل مختلف وارد واکنش شده و ترکیباتی را بوجود می‌آورد که بعضی از این ترکیبات از جمله اکسیدهای آن در بارش باران‌های اسیدی نقش دارند [۱۰].

۱-۱-۲)کاربردهای گوگرد و ترکیبات آن

گوگرد به صورت آزاد و به صورت ترکیبی موارد مصرف بسیاری دارد ولی بیشترین کاربرد آن برای ساخت ترکیبات شیمیایی و فرآورده‌های میانی لازم در فرایندهای صنعتی است. بیشترین مقدار مصرف گوگرد در سال‌های گذشته در صنایع کشاورزی و تهیه کودها بوده است.

به طور معمول از ترکیبات گوگرد و نمک‌های آنها به عنوان بازدارنده‌های اکسایش آنزیمی و غیرآنزیمی ، ضداکسیدکننده‌ها[۷] و برای بی‌رنگ‌سازی محصولات استفاده می شود.

شش عامل سولفاته کننده که به عنوان نگهدارنده‌های مواد غذایی استفاده می شوند عبارت اند از: سدیم‌سولفات ، گوگرد دی‌اکسید ،بی‌سولفات‌سدیم، بی‌سولفات‌پتاسیم ، متابی‌سولفات‌سدیم ، متابی‌سولفات‌پتاسیم. عوامل سولفاته کننده در داروهایی مانند: داروهای قلبی-عروقی، ضدتهوع، آنتی‌بیوتیک‌ها، داروهای‌بیهوشی و ضددرد کاربرد دارد. گوگرد در آمینواسیدها و برخی آنزیم‌ها وجود دارد. اتم گوگرد در سیستین مسئول قطع‌ووصل کردن ساختارهای پروتئین‌ها است که اتصال دی‌سولفیدی بین دو مولکول سیستین در ترکیب پروتئین پایدار اهمیت زیادی دارد. گوگرد موجود در کراتین در ساختار مو و ناخن‌ها یکی از عناصر اصلی محسوب می شود، همچنین مو و ناخن‌ها باید مقاوم و محکم باشند برای این منظور به درصد بالایی از سیستین نیاز دارند[۱۱].

---

[۶] -H_2S

[۷] -antioxidant

گوگرد در صنعت به عنوان یک ماده خام استفاده می شود که یکی از مشتقات مهم آن، سولفوریک‌اسید است. تقریبا دوسوم گوگرد باز یافت شده از منابع طبیعی و صنعتی به سولفوریک‌اسید تبدیل می‌شود که به طور عمده در تولید کردن کودها استفاده می‌شود[۷].

۱-۲) اکسیدهای مختلف گوگرد

اکسیدهای گوگرد ترکیباتی از گوگرد و مولکول‌های اکسیژن هستند. تعداد زیادی از اکسیدهای گوگرد وجود دارد از آن جمله می توان به ترکیبات زیر اشاره کرد:

۱) گوگرد مونواکسید (SO)

۲) گوگرد دی‌اکسید (SO_2)

۳) گوگرد تری‌اکسید (SO_3)

و سایر اکسیدهای گوگرد مانند:S_2O، S_2O_2 و.... که اهمیت کمتری دارند.

۱-۲-۱) گوگرد مونواکسید

گوگرد مونواکسید یک ترکیب معدنی است که فقط در فاز گازی یافت می‌شود. SO در حالت پایه سه‌تایی[۸] مشابه O_2 است (هر اتم دو جفت الکترون ناپیوندی دارد). طول پیوند SO، $1/48\,\mathring{A}$ است که از طول پیوند SO در SO_2 و SO_3 بلندتر است. حالت یکتایی[۹] این مولکول در صورت تابش‌دهی با پرتو زیر قرمز نزدیک[۱۰] وجود دارد (بدون جفت الکترون ناپیوندی)، مشابه اکسیژن، SO در حالت یکتایی فعال‌تر از حالت سه‌تایی است. گوگرد مونواکسید از نظر ترمودینامیکی ناپایدار است و به S_2O_2 (دی‌سولفوردی‌اکسید) که یک مولکول مسطح

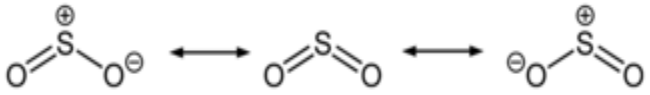
[۸] -triplet
[۹] -sinJglet
[۱۰] -near infrared

با گروه نقطه‌ای C_{2V} است، تبدیل می‌شود[۱۲]. طول پیوند SO، A° ۱/۴۶ است که از مونومر خود کوتاهتر است و طول پیوند SS، A° ۲/۰۲ است.

SO در واکنش با آلکن‌ها و آلکین‌ها مولکول‌هایی با ۳ حلقه حاوی گوگرد تولید می کند.

۱-۲-۲) گوگرد دی‌اکسید

دی‌اکسید گوگرد SO_2 مولکول خمیده با گروه نقطه ای C_{2V} است، طول پیوند SO ۱/۴۳ nmاست، حالت اکسایشS در آن ۴+ است. سه ساختار رزونانسی SO_2 به شکل زیر است.



شکل ۱-۱: ساختارهای رزونانسی مولکول SO_2

گوگرد دی‌اکسید بوسیله صنعت نفت به هنگام پالایش نفت یا تصفیه گاز طبیعی مستقیما یا به صورت H_2S در هوا انتشار می‌یابد. H_2S با اکسیژن هوا واکنش می‌دهد و SO_2 را تولید می کند.

$$2\ H_2S(g) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ H_2O(g) + 2\ SO_2(g) \qquad (۱-۱)$$

بیشتر کانی‌های با ارزش در طبیعت به صورت سولفید یافت می‌شود. بنابراین هنگام استخراج و تبدیل آنها به فلز آزاد مقداری SO_2 در هوا آزاد می‌شود، از آن جمله می‌توان به آهن‌سولفید، روی‌سولفید و جیوه‌سولفید اشاره کرد.

$$4\ FeS_2(s) + 11\ O_2(g) \rightarrow 2\ Fe_2O_3(s) + 8\ SO_2(g) \qquad (۲-۱)$$

$$2\ ZnS(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ ZnO(s) + 2\ SO_2(g) \qquad (۳-۱)$$

$$HgS(s) + O_2(g) \rightarrow Hg(g) + SO_2(g) \qquad (٤-۱)$$

در اثر واکنش SO_2 با ذرات ریز بخار آب به H_2SO_3 تبدیل می‌شود و در اثر کاهش دما در قسمت‌های بالای جو به صورت باران‌اسیدی به زمین برمی‌گردد. از واکنش‌های مهمی که این ترکیبات در فاز گازی شکل انجام می‌دهد واکنش SO_2 با بخارآب است که سرعت این واکنش و واکنش های مشابه به طور چشمگیری به رطوبت نسبی هوا وابسته است.

گوگرد دی‌اکسید یک عامل کاهنده است که بوسیله هالوژن‌ها اکسید می شود و سولفوریل‌هالید را تولید می‌کند مانند: سولفوریل‌کلرید.

$$SO_2\,(g) + Cl_2(g) \rightarrow SO_2Cl_2\,(g) \qquad (۵-۱)$$

گوگرد دی‌اکسید در واکنش با محلول‌های بازی نمک‌های سولفیت می دهد [۱۳].

$$SO_2\,(l) + 2NaOH\,(aq) \rightarrow Na_2SO_3(s) + H_2O(l) \qquad (۶-۱)$$

جدول ۱-۲: برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی گوگرد دی‌اکسید

مشخصات	مقدار گزارش شده	مشخصات	مقدار گزارش شده
نقطه ذوب در 1atm °C	−۷۵/۵	شکل ظاهری	گاز بی رنگ
نقطه جوش در ۱atm °C	− ۱۰	جرم مولی g/ mol	۶۴/۰۷
گشتاور دوقطبی D	۱/۶۲	Ph	۱/۸۱
انحلال‌پذیری در آب g/100 mL (۲۰°C)	۱۱/۵۸	گرانروی مخصوص در ۰°C	۰/۴۰۳

گوگرد دی‌اکسید یکی از پنج ترکیب مهم آلوده‌کننده دنیا به شمار می‌آید که به عنوان یک گاز سمی شناخته شده‌است. مطالعات گذشته بیان می کند که SO_2 و مشتقات سولفات‌ها و بی‌سولفات‌ها سمی هستند که ممکن است اثرات زیستی متعددی در برخی از اندام‌های بدن پستانداران ایجاد کند[۱۴].

۱-۲-۲-۱) منابع تولید گوگرد دی‌اکسید

گوگرد دی‌اکسید از دو منبع طبیعی و انسانی تولید می شود.

منابع طبیعی تولید گوگرد دی‌اکسید عبارتند از:

1) فعالیت آتشفشان‌ها

2) فساد و تجزیه گیاهان و موجودات زنده

3) تبخیرشدن از اقیانوس‌ها

منابع طبیعی تنها ٪۹-۸ گوگرد دی‌اکسید را تولید می کند.

منابع انسانی گوگرد دی‌اکسید شامل احتراق سوخت‌های فسیلی از جمله زغال‌سنگ و نفت است که این دو از جمله مهمترین منابع تولید کننده SO_2 در دنیا به شمار می‌آید. بررسی‌ها در آمریکا نشان می‌دهد که سالانه حدود ۳۳ درصد از ۵۰ بیلیون پوند گوگرد دی‌اکسید منتشر شده در هوا از سوختن زغال‌سنگ در نیروگاه‌های برق متصاعد می‌شود[۱۵]. ذوب کردن سنگ‌های معدنی فلزاتی مانند آلومینیم، مس، روی، سرب و آهن حاوی گوگرد، هم مقدار زیادی SO_2 تولید می‌کند[۱۶]. پالایشگاه‌های نفت خام و کارخانه‌های سیمان و کارخانه‌های تولیدکننده خمیر کاغذ هم SO_2 تولید می‌کنند. گوگرد دی‌اکسید در تماس با رطوبت هوا به سولفورواسید (H_2SO_3) تبدیل می‌شود و یا در واکنش با رادیکال هیدروکسیل و مولکول‌های اکسیژن به گوگرد تری‌اکسید (SO_3) اکسید می‌شود. متعاقبا با آبکافت فاز گازی گوگرد تری‌اکسید ، سولفوریک‌اسید تشکیل می‌شود، که حضور این اسیدها در اتمسفر دلیل اصلی تشکیل باران‌اسیدی است[۱۷].

۱-۲-۲-۲) کابردهای گوگرد دی‌اکسید

کاربرد عمده گوگرد دی‌اکسید در صنعت تولید سولفوریک اسید می‌باشد[۱۸]. سولفوریک‌اسید به طور معمول بیشترین حجم تولید ترکیبات شیمیایی را به خود اختصاص داده‌است (تقریبا حدود ۴۳ میلیون کیلوگرم در هر

سال) [۱۵]. SO_2 به صورت طبیعی در بدن موجودات زنده تولید می‌شود. H_2S درون سلول‌ها به SO_2 یا سولفات تبدیل می شود، H_2S ابتدا به تیوسولفات[۱۱] اکسید می‌شود(از طریق واکنش غیرآنزیمی) که به وسیله ترکیبات موجود در هموگلوبین (کمپلکس پروتئین-فلز) کاتالیز می‌شود، در ادامه مولکول تیوسولفات به SO_2 یا سولفات تبدیل می‌شود. علاوه براین آمینواسیدهای حاوی گوگرد هم گوگرد دی‌اکسید تولید می کنند. L-سیستین[۱۲] ابتدا به وسیله سیستین‌دی‌اکسیژن به L-سیستونین سولفات اکسید می شود و L-سیستین‌سولفات می‌تواند از طریق انتقال گروه آمینی به‌وسیله گلوتامیک–اگزالواستات ترانس آمینو(TGO)[۱۳] به B–سولفونیل‌پیروات تبدیل می‌شود که این ترکیب به طور خود به خود به SO_2 و پیروات تجزیه می شود[۱۹].

گوگرد دی‌اکسید برای نگهداری خشکبارها استفاده می‌شوند زیرا از رنگ‌رفتگی و بی‌رنگ شدن آنها جلوگیری می‌کند. SO_2 همچنین در تولید سفیدکننده‌ها و ضدعفونی کننده‌ها کاربرد دارد [۲۰].

۱-۲-۳) گوگرد تری‌اکسید

گوگرد تری‌اکسید (SO_3) یک ترکیب شیمیایی به شکل مثلث با گروه نقطه‌ای D_{3h} و با طول پیوندهای SO، ۱/۴۲ $\mathring{A}$ است. این ترکیب به صورت گازی یکی از آلوده‌کننده‌های مهم اتمسفر به شمار می‌آید که در تشکیل باران‌اسیدی نقش بسزایی دارد.

بیشترین کاربرد SO_3 در تولید سولفوریک اسید از طریق واکنش آبدارشدن می‌باشد.

$$SO_3\ (l) + H_2O\ (l) \rightarrow H_2SO_4\ (l) \qquad (۷-۱)$$

بعضی از خواص فیزیکی و شیمیایی SO_3 در جدول ۱-۳ آمده است.

[۱۱] $-S_2O_3^{2-}$
[۱۲] -L-cysteine
[۱۳] -glutamate-oxaloacetate transaminase

جدول ۱-۳: برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی

گوگرد تری اکسید

مشخصات	مقدار گزارش شده
شکل ظاهری	گاز بی رنگ
جرم مولی g/mol	۶۴/۰۷
دانسیته SO_3 مایع g/cm^3	۱/۹۲
نقطه ذوب در ۱atm °C	۱۶/۹
نقطه جوش در ۱atm °C	۴۵

همچنین SO_3 با سولفوردی‌کلرید برای تولید معرف مفید تیونیل کلرید استفاده می شود.

$$SO_3\,(g) + SCl_2(g) \rightarrow SOCl_2(g) + SO_2(g) \qquad (۸-۱)$$

گوگرد تری‌اکسید یک اسید لوویس قوی برای تشکیل کمپلکس‌هایی با پیریدین، دیوکسان و تری‌متیل‌آمین به‌شمار می‌آید، که می‌توانند به عنوان عامل سولفاته کننده استفاده شوند [۲۱].

SO_3 می‌تواند به طور مستقیم از احتراق سوخت‌های فسیلی تولید شود، اما به طور گسترده از اکسیدشدن گوگرد دی‌اکسید در تماس با رادیکال هیدروکسیل یا مولکول‌های اکسیژن تولید می‌شود. واکنش بین گوگرد تری‌اکسید و آب از لحاظ نظری بسیار مطالعه شده است (به دلیل اهمیت این واکنش در تشکیل باران اسیدی). این مطالعات نشان می‌دهد که با افزایش تعداد مولکول‌های آب مقدار انرژی مورد نیاز برای عبور از حالت‌گذار کاهش می‌یابد [۲۲].

علاوه براین بررسی‌ها نشان می‌دهد که هیدرولیز SO_3 با تعداد زیادی از مولکول‌های آب ممکن است سولفوریک‌اسید آب‌پوشیده $(H_2SO_4).(H_2O)_n$ را تشکیل دهد. این واکنش به دلیل نیاز به سیستم‌های پیشرفته و قدرتمند از لحاظ نظری مورد مطالعه قرار نگرفته است[۱۷].

SO_3 به صورت جامد یک کمپلکس پیچیده است، زیرا ساختار آن در اثر رطوبت تغییر می‌کند. با چگالش گاز SO_3به تری‌مر[۱۴] تبدیل می‌شود که اغلب $\gamma-SO_3$ نامیده می‌شود. این شکل مولکولی یک جامد بی‌رنگ با نقطه ذوب ۱۶/۸ °C است. اگر SO_3 در دمای بالاتر از ۲۷ C° چگالش یابد، شکل $\alpha-SO_3$ تولید می‌شود که نقطه ذوب آن ۶۲/۳C° است. $\beta-SO_3$ شبیه $\alpha -SO_3$ است با این تفاوت که پلیمرهای $\beta-SO_3$ با گروه‌های هیدروکسیل (OH) پایان می‌یابند. فشار بخار نسبی SO_3 جامد به ترتیب گاما> بتا > آلفا (در دمای یکسان) است که این نشان دهنده جرم مولکولی نسبی آنها است. فشار بخار گوگرد تری‌اکسید مایع با شکل گاما برابر است. بنابراین اگر بلور $\alpha-SO_3$ را تا نقطه ذوب گرم کنیم با افزایش ناگهانی فشار بخار روبرو می‌شویم. (ممکن است ظرف شیشه‌ای را که در آن $\alpha -SO_3$ را گرما می‌دهیم بشکند) SO_3 به شدت تمایل به واکنش با رطوبت هوا دارد[۲۳].

۱-۳) سولفورو اسید

سولفورو اسید ترکیبی با پایداری کم است، که در شرایط نامساعد زمین ناشی از دمای بالا، درصد بالای رطوبت و محیطی اکسنده به مدت کوتاهی باقی می‌ماند. بررسی‌ها سینیتیکی براساس نظریه حالت‌گذار نشان می‌دهد که نیمه‌عمر سولفورو اسید در دمای ۱۰۰ ، ۷ /۲ میلیون سال است که این مقدار در دمای ۳۰۰K به یک روز کاهش می یابد[۲۴].

سولفورو اسید محصول شیمیایی آبدارشدن گوگرد دی‌اکسید است، گوگرد دی‌اکسید بیشترین ترکیب گوگرد در هواست. ولی همه مقدار SO_2 موجود به سولفورواسید تبدیل نمی‌شود، بخش زیادی از آن به گوگردتری‌اکسید،

[۱۴] -trimer

اکسید می‌شود. سولفورواسید به صورت محلول وجود ندارد. اما این مولکول در حالت گازی یافت می‌شود. طیف رامان محلول گوگرد دی‌اکسید در آب فقط حضور مولکول SO_2 و یون بی‌سولفات (HSO_3^-) را نشان می‌دهد[۲۵].

$$SO_2\,(l) + H_2O\,(l) \longrightarrow HSO_3^-\,(aq) + H^+(aq) \qquad (۹-۱)$$

۱-۴) سولفوریک اسید

سولفوریک‌اسید که در گذشته با نام جوهرگوگرد خوانده می‌شد، یک اسید معدنی قوی است که به طور کامل در آب تفکیک می‌شود. سولفوریک‌اسید برای نخستین بار توسط جابربن‌حیان کشف شد. او با تقطیر کانی‌های آهن‌سولفات و مس‌سولفات، این اسید را به دست آورد. برخی از مشخصات سولفوریک‌اسید در جدول ۱-۴ آمده است.

جدول ۱-۴: برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی H_2SO_4

مشخصات	مقدار گزارش شده
شکل ظاهری	مایع شفاف ،بی‌رنگ بی بو
جرم مولی g/mol	۹۸/۰۷۸
دمای ذوب °C	۱۰
نقطه جوش °C	۲۹۰
گرانروی مخصوص در ۲۰°C	۳/۴۰۳
چگالی g/cm	۱/۸۴

این اسید کاربردهای زیادی دارد. که عمده استفاده آن در صنعت، به طور مثال در اسید باتری وسایل نقلیه، تولید کودهای شیمیایی، پالایش نفت، فرآیند تصفیه آب، سنتزهای شیمیایی و پردازش سنگ‌های معدنی

می‌باشد. سولفوریک‌اسید خالص به صورت طبیعی در زمین به علت تمایل زیاد به آب، یافت نمی‌شود. سولفوریک اسید به صورت طبیعی از اکسایش سولفیدهای معدنی مانند آهن سولفید تشکیل می‌شود.

$$2FeS_2\,(s) + 7O_2\,(g) + 2H_2O\,(l) \rightarrow 2Fe^{2+}\,(aq) + 4SO_4{}^{2-}\,(aq) + 4H^+(aq) \qquad (۱۰\text{-}۱)$$

که Fe^{2+} مجددا به Fe^{3+} اکسید می شود .

$$4Fe^{2+}(aq) + O_2(g) + 4H^+(aq) \rightarrow 4Fe^{3+}(aq) + 2H_2O(l) \qquad (۱۱\text{-}۱)$$

در ادامه Fe^{3+} به سرعت با آب واکنش داده و هیدروکسید آهن را تولید می کند.

$$Fe^{3+}(aq) + 3H_2O\,(l) \rightarrow Fe(OH)_3\,(s) + 3\,H^+(aq) \qquad (۱۲\text{-}۱)$$

۱-۴-۱) روش های تولید سولفوریک‌اسید

سولفوریک‌اسید از گوگرد و اکسیژن و آب تولید می‌شود. در مرحله اول گوگرد جامد با اکسیژن می‌سوزد و گوگرد دی‌اکسید را تولید می‌کند.

$$S\,(s) + O_2\,(g) \rightarrow SO_2\,(g) \qquad (۱۳\text{-}۱)$$

گوگرد دی‌اکسید در حضور کاتالیزور اکسیدوانادیم (V_2O_5) اکسید شده وگوگرد تری‌اکسید را تشکیل می‌دهد .

$$2\,SO_2\,(g) + O_2\,(g) \rightarrow 2\,SO_3\,(g) \quad (\text{در حضور } V_2O_5) \qquad (۱٤\text{-}۱)$$

گوگرد تری‌اکسید به سولفوریک‌اسید ٪ ۹۸ – ۹۷ جذب شده و اولئوم[۱۵] (سولفوریک‌اسید دود کننده) را تولید می‌کند، اولئوم در واکنش با آب سولفوریک‌اسید غلیظ تولید می‌کند.

$$H_2SO_4\,(l) + SO_3(l) \rightarrow H_2S_2O_7\,(l) \qquad (۱۵\text{-}۱)$$

$$H_2S_2O_7\,(l) + H_2O\,(l) \rightarrow 2\,H_2SO_4\,(l) \qquad (۱٦\text{-}۱)$$

سولفوریک‌اسید می‌تواند مستقیما از واکنش گوگرد تری‌اکسید حاصل از احتراق سوخت‌های فسیلی با آب تشکیل شود.

[۱۵] _Oleum

$$SO_3\,(g) + H_2O\,(l) \rightarrow H_2SO_4\,(l) \qquad (۱۷-۱)$$

۱و۲) SO_2 حاصل از سوختن هیدروژن‌سولفید به SO_3 اکسید می‌شود.

$$2\,H_2S\,(g) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O\,(g) + 2\,SO_2(g)\ \ (-518\ kJ/mol) \qquad (۱۸-۱)$$

$$2\,SO_2\,(g) + O_2\,(g) \rightarrow 2\,SO_3(g)\ \ (-99\ kJ/mol) \qquad (۱۹-۱)$$

۳) SO_3 هیدراته شده و H_2SO_4 را تولید می کند .

$$SO_3\,(g) + H_2O\,(g) \rightarrow H_2SO_4\,(g)\ (-101\ kJ/mol) \qquad (۲۰-۱)$$

۴) در مرحله آخر سولفوریک‌اسید به شکل اسید ٪۹۸ – ۹۷ تغلیظ می‌یابد.

$$H_2SO_4\,(g) \rightarrow H_2SO_4\,(l)\ (-69\ kJ/mol) \qquad (۲۱-۱)$$

در روشی دیگر سولفوریک‌اسید از واکنش هیدروکلریک با سولفید مس II به دست می‌آید.

$$2\,HCl\,(l) + CuSO_4\,(s) \rightarrow H_2SO_4\,(l) + CuCl2\,(s) \qquad (۲۲-۱)$$

سولفوریک‌اسید می‌تواند در آزمایشگاه از سوختن گوگرد موجود در هوا و انحلال گوگرد دی‌اکسید در هیدروژن پراکسید تولید شود[۲۶].

$$S(s) + O_2\,(g) \rightarrow SO_2\,(g) \qquad (۲۳-۱)$$

$$SO_2\,(l) + H_2O_2\,(l) \rightarrow H_2SO_4\,(l) \qquad (۲٤-۱)$$

۱-۵) باران اسیدی

باران اسیدی یکی از مشکلات زیست‌محیطی پیچیده در دنیای امروز است. باران اسیدی اولین بار توسط دوکرس[۱۶] داروساز در سال ۱۸۴۵ نام‌گذاری شد. رابرت آگوس اسمیت[۱۷]انگلیسی اولین کسی بود که رابطه بین

[۱۶] -Ducros
[۱۷] -Robert Angus Smith

باران اسیدی و آلودگی‌های اتمسفری را بیان کرد، همچنین او اولین کسی بود که اثرات باران اسیدی را بررسی کرد.

بیش از چند دهه اخیر، افزایش مواد آلوده‌کننده اتمسفری مانند اکسیدهای گوگرد به ویژه گوگرد دی‌اکسید و اکسیدهای نیتروژن NO_X که عوامل تشکیل دهنده باران اسیدی است، دولت‌ها و حکومت‌ها را بسیار نگران کرده است، که دولت‌ها قوانین و محدودیت‌های زیادی برای جلوگیری انتشار بیش از اندازه‌ی گوگرد دی‌اکسید تصویب کردند[۲۷].

باران اسیدی اصطلاح عمومی برای هر نوع بارش که به صورت غیر معمول اسیدی باشد. pH (میزان اسیدی بودن) آب باران به صورت طبیعی حدود ۵/۶ است یعنی بارش‌های طبیعی تا حدودی اسیدی هستند، این به دلیل حضور کربن‌دی‌اکسید در اتمسفر است که در واکنش با رطوبت هوا کربنیک‌اسید را تولید می‌کند، در نتیجه باران اسیدی به بارش‌هایی گفته می‌شود که pH کمتر از این مقدار داشته باشند[۲۸].

گوگرد دی‌اکسید موجود در اتمسفر یک واسطه مهم در تشکیل باران اسیدی به شمار می‌آید، SO_2 می‌تواند به طور مستقیم با رطوبت موجود در هوا واکنش دهد و سولفورواسید را تولید کند، یا اکسید شود و SO_3 را تولید کند و متعاقبا SO_3 با آب واکنش داده، سولفوریک اسید را تولید کند[۱۷].

SO_2 و NO_X منتشر شده ممکن است در اثر جریان هوا کیلومترها از منبع تولید کننده خود دور شوند. این آلودگی‌ها می‌توانند با آب واکنش دهند و اکسی اسیدهای گوگرد واکسی اسیدهای نیتروژن را تشکیل دهند. زمانی که این ترکیبات با باران یا برف همراه شوند، ته‌نشست تر[۱۸] نامیده می شود و اگر به صورت گاز یا ذرات معلق به سطح زمین برسد، ته‌نشست خشک[۱۹] نامیده می شود. همچنین در مکانهای مرتفع و مناطق ساحلی ممکن است که با ابرها یا مه منتقل شود به همین دلیل ته‌نشست ابری[۲۰] نامیده شده است[۲۹].

[۱۸] -wet deposition
[۱۹] -dry deposition
[۲۰] -cloud deposition

۱-۵-۱) اثرات باران اسیدی

باران اسیدی صدمات جبران ناپذیری به اکوسیستم وارد می‌سازد، که از آن جمله می توان به موارد زیر اشاره کرد [۳۰]:

۱- اثرات باران اسیدی روی جنگل‌ها : باران اسیدی به دلیل حل کردن کلسیم موجود در خاک که یک ماده معدنی مهم برای رشد گیاهان و درختان می‌باشد موجب کم‌شدن رشد درختان و گیاهان می شود. همچنین باران اسیدی با حل کردن نیترات‌ها و مواد مغذی موجود در خاک باعث افزایش حساسیت گیاهان و درختان در برابر سرما، بیماری‌ها و حشرات می شود [۳۱].

۲- اثرات باران اسیدی روی خاک: باعث حل شدن آلومینیم موجود در خاک می شود، آلومینیم یک فلز سمی است که به ریشه درختان آسیب می رساند.

$$Al(OH)_3\,(s) + H_2SO_4\,(aq) \rightarrow Al_2(SO_4)_3\,(aq) + H_2CO_3\,(aq) \qquad (۲۵-۱)$$

کاهش pH خاک موجب کم‌شدن جمعیت میکروارگانیسم‌های موجود در خاک می‌شود، وظیفه این میکروارگانیسم‌ها از بین بردن خس و خاشاک موجود در کف جنگل‌ها و تولید مواد مغذی برای گیاهان و درختان است. با از بین رفتن این میکروارگانیسم‌ها گیاهان و درختان رشد کافی نخواهند داشت [۳۲].

۳- اثرات باران اسیدی روی دریاچه‌ها: باران اسیدی موجب حل شدن آلومینیم و فلزهای دیگر موجود در خاک (مانند Ni، Cu، Zn، Pb و...)و شسته شدن آن‌ها به درون دریاچه‌ها و رود خانه‌ها و .... می شود که به ماهیان و گونه‌های آبزی صدمه می زند. pH بیشتر دریاچه‌ها و رودها بین ۸-۶ است، در pH کمتر از ۵ ماهی‌ها و آبزیان رشد کافی ندارند و تخم‌های آن‌ها سر باز نمی‌کنند [۳۲].

۴- اثرات باران اسیدی روی بناها و ساخته‌های بشر: باران اسیدی باعث خوردگی فلزات، سنگ‌ها، رنگ و به طور کلی هر چیزی که به مدت طولانی در معرض آن قرار گیرد، می‌شود. باران اسیدی موجب از بین رفتن لایه رویی