ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

P. 3355/00

Irena Wilkosz

RÓWNOWAGI W WIELOSKŁADNIKOWYCH UKŁADACH ATMOSFERYCZNYCH GAZ - CIECZ

INŻYNIERIA ŚRODOWISKA z. 43



GLIWICE 2000

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE Nr 1469

7.3355/00

fiblistats Gibuns Alturn²⁶

Irena Wilkosz

RÓWNOWAGI W WIELOSKŁADNIKOWYCH UKŁADACH ATMOSFERYCZNYCH GAZ - CIECZ

OPINIODAWCY: Prof. dr hab. Jerzy Siepak Prof. dr hab. inż. Jerzy Straszko

KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY
REDAKTOR DZIAŁU- Prof. dr hab. Zygmunt Kleszczewski
- Dr hab. inż. Jolanta Bohdziewicz
Profesor Politechniki ŚląskiejSEKRETARZ REDAKCJI- Mgr Elżbieta Leśko

REDAKCJA Mgr Kazimiera Szafir

REDAKCJA TECHNICZNA Alicja Nowacka

Wydano za zgodą Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0867-6038

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej ul. Akademicka 5. 44-100 Gliwice tel./fax (032) 237-13-81 Dział Sprzedaży i Reklamy (032) 237-18-48 www.wydawnictwo.polsl.gliwice.pl wydawnictwo@polsl.gliwice.pl

Nakl. 100 + 83 egz. Ark. wyd. 15 Ark. druk. 13,125 Papier offset 80 g Oddano i podpisano do druku 03.08.2000 Druk ukończono we wrześniu 2000

Fotokopie, druk i oprawę wykonal "AMgraf" sc. Gliwice, ul. Jasna 8 tel. (032) 331-32-67. tel./fax (032) 331-32-68

SPIS TREŚCI

1.

2.

3. 4.

5.

	str.
WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ	7
WSTĘP	9
CHARAKTERYSTYKA OBIEKTU BADAŃ	11
2.1. Powietrze atmosferyczne	11
2.2. Woda atmosferyczna	18
2.2.1. Skład wody atmosferycznej	22
2.2.2. Odczyn wody atmosferycznej	28
2.3. Badania równowag gaz - ciecz w atmosferze	31
CEL I ZAKRES PRACY	39
MODEL TERMODYNAMICZNY RÓWNOWAGI UKŁADU WIELOSKŁADNIKOWEGO GAZ - CIECZ	42
ANALIZA TERMODYNAMICZNA WIEŁOSKŁADNIKOWYCH UKŁADÓW ATMOSFERYCZNYCH GAZ - CIECZ	51
5.1. Układ NH3 - CO2 - H2O	51
5.1.1. Równowagowy skład fazy ciekłej w funkcji jej składu całkowitego	57
5.1.2. Równowagowy skład fazy ciekłej w funkcji składu fazy gazowej	61
5.2. Układ NH ₃ - SO ₂ - CO ₂ - H ₂ O	68
5.2.1. Równowagowy skład fazy ciekłej w funkcji jej składu całkowitego	73
5.2.2. Równowagowy skład fazy ciekłej w funkcji składu fazy gazowej	77
5.3. Układ NH3 - H2SO4 - HNO3 - CO2 - H2O	88
5.3.1. Równowagowy skład fazy ciekłej w funkcji jej składu całkowitego	89
5.3.2. Równowagowy skład fazy ciekłej w funkcji składu fazy gazowej	98
5.3.3. Porównanie obliczonych wartości pH z danymi pomiarowymi	109
5.3.4. Obliczanie średniego stężenia jonów wodorowych w wodzie	
atmosferycznej	112
5.3.5. Podsumowanie	114

5.4.	Wpływ ważniejszych zanieczyszczeń gazowych na równowagowy skład wody atmosferycznej
	5.4.1. Wpływ NH3
:	5.4.2. Wpływ H ₂ SO ₄
:	5.4.3. Wpływ HNO3
:	5.4.4. Wpływ HCI
:	5.4.5. Wpływ SO ₂ i HNO ₂
	5.4.6. Podsumowanie
5.5. I	Pojemność buforowa
	5.5.1. Pojemność buforowa w funkcji całkowitego składu fazy ciekłej
:	5.5.2. Pojemność buforowa w funkcji składu fazy gazowej
5.6. U	Uogólniony opis stanów równowag w układach atmosferycznych NH3 - nocne zasady - mocne kwasy - słabe kwasy - CO2 - H2O
:	5.6.1. Równowagowy skład fazy ciekłej w funkcji jej składu całkowitego
4	5.6.2. Równowagowy skład fazy ciekłej w funkcji składu fazy gazowej
1	5.6.3. Obliczanie średniego pH wody atmosferycznej
4	5.6.4. Pojemność buforowa
	OSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ OSKI RATURA
POD WNI LITE STR	OSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ OSKI RATURA ESZCZENIA
	OSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ OSKI RATURA ESZCZENIA
POD VNI LITE STR	OSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ OSKI RATURA ESZCZENIA
POD VNI LITE STR	OSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ OSKI RATURA ESZCZENIA
	OSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ OSKI RATURA ESZCZENIA
POD WNI LITE	OSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ OSKI RATURA ESZCZENIA
POD WNI LITE STR	OSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ OSKI RATURA ESZCZENIA
POD WNI LITE	OSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ OSKI RATURA ESZCZENIA
	OSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ OSKI RATURA ESZCZENIA
POD WNI LITE STR	OSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃOSKI OSKI RATURA ESZCZENIA
	OSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃOSKI OSKI RATURA ESZCZENIA
	OSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃOSKI OSKI RATURA ESZCZENIA

CONTENTS

1.

2.

3. 4.

5.

page

LIST OF SYMBOLS	7
INTRODUCTION	9
CHARACTERISTIC OF THE RESEARCH OBJECT	11
2.1. Atmospheric air	11
2.2. Atmospheric water	18
2.2.1. Atmospheric water composition	22
2.2.2. Atmospheric water reaction	28
2.3. Research of the gas - liquid equilibria in the atmosphere	31
OBJECTIVE AND SCOPE OF THE WORK	39
THERMODYNAMIC MODEL OF MULTICOMPONENT GAS - LIQUID SYSTEM EQUILIBRIUM	42
THERMODYNAMIC ANALYSIS OF MULTICOMPONENT GAS - LIQUID ATMOSPHERIC SYSTEMS	51
5.1. NH ₃ - CO ₂ - H ₂ O system	51
5.1.1. Liquid phase equilibrium composition in the function of its total composition	57
5.1.2. Liquid phase equilibrium composition in the function of gas phase composition	61
5.2. NH ₃ - SO ₂ - CO ₂ - H ₂ O system	68
5.2.1. Liquid phase equilibrium composition in the function of its total composition	73
5.2.2. Liquid phase equilibrium composition in the function of gas phase composition	77
5.3. NH ₃ - H ₂ SO ₄ - HNO ₃ - CO ₂ - H ₂ O system	88
5.3.1. Liquid phase equilibrium composition in the function of its total composition	89
5.3.2. Liquid phase equilibrium composition in the function of gas phase composition	98
5.3.3. Comparison of the calculated pH values with measurement data	109

 5.3.5. Summary	 5.3.5. Summary
 .4. Influence of more important gaseous pollutants on atmospheric water equilibrium composition 5.4.1. Influence of NH₃ 5.4.2. Influence of H₂SO₄ 5.4.3. Influence of HNO₃ 5.4.4. Influence of HCI 5.4.5. Influence of SO₂ and HNO₂ 5.4.6. Summary .5. Buffer capacity 5.5.1. Buffer capacity in the function of liquid phase total composition 5.5.2. Buffer capacity in the function of gas phase composition 6. Generalized description of equilibria in NH₃ - strong bases - strong acids - weak acids - CO₂ - H₂O atmospheric systems 5.6.1. Liquid phase equilibrium composition in the function of gas phase composition 5.6.2. Liquid phase equilibrium composition in the function of gas phase composition 5.6.3. Calculation of mean atmospheric water pH 5.6.4. Buffer capacity 	 5.4. Influence of more important gaseous pollutants on atmospheric water equilibrium composition 5.4.1. Influence of NH₃ 5.4.2. Influence of H₂SO₄ 5.4.3. Influence of HCI 5.4.4. Influence of HCI 5.4.5. Influence of SO₂ and HNO₂ 5.4.6. Summary 5.5.1. Buffer capacity in the function of liquid phase total composition 5.5.2. Buffer capacity in the function of gas phase composition 5.6.4. Experimental description of equilibria in NH₃ - strong bases - strong acids - weak acids - CO₂ - H₂O atmospheric systems 5.6.1. Liquid phase equilibrium composition in the function of gas phase composition 5.6.2. Liquid phase equilibrium composition in the function of gas phase composition 5.6.4. Buffer capacity SUMMARY OF THE RESEARCH RESULTS CONCLUSIONS REFERENCES SUMMARIES
 5.4.1. Influence of NH₃ 5.4.2. Influence of H₂SO₄ 5.4.3. Influence of HNO₃ 5.4.4. Influence of HCI 5.4.5. Influence of SO₂ and HNO₂ 5.4.6. Summary 5.8 Buffer capacity 5.1. Buffer capacity in the function of liquid phase total composition 5.5.2. Buffer capacity in the function of gas phase composition 6. Generalized description of equilibria in NH₃ - strong bases - strong acids - weak acids - CO₂ - H₂O atmospheric systems 5.6.1. Liquid phase equilibrium composition in the function of gas phase composition 5.6.2. Liquid phase equilibrium composition in the function of gas phase composition 5.6.3. Calculation of mean atmospheric water pH 5.6.4. Buffer capacity 	5.4.1. Influence of NH3 5.4.2. Influence of H2SO4 5.4.3. Influence of HNO3 5.4.4. Influence of HCI 5.4.5. Influence of SO2 and HNO2 5.4.6. Summary 5.5.8 Buffer capacity 5.5.1. Buffer capacity in the function of liquid phase total composition 5.5.2. Buffer capacity in the function of gas phase composition 5.5.3. Buffer capacity in the function of gas phase composition 5.5.4. Generalized description of equilibria in NH3 - strong bases - strong acids - weak acids - CO2 - H2O atmospheric systems 5.6.1. Liquid phase equilibrium composition in the function of its total composition 5.6.2. Liquid phase equilibrium composition in the function of gas phase composition 5.6.3. Calculation of mean atmospheric water pH 5.6.4. Buffer capacity SUMMARY OF THE RESEARCH RESULTS CONCLUSIONS REFERENCES SUMMARIES
 5.4.2. Influence of H₂SO₄ 5.4.3. Influence of HNO₃ 5.4.4. Influence of HCI 5.4.5. Influence of SO₂ and HNO₂ 5.4.6. Summary 5.8 Buffer capacity 5.5.1. Buffer capacity in the function of liquid phase total composition 5.5.2. Buffer capacity in the function of gas phase composition 6. Generalized description of equilibria in NH₃ - strong bases - strong acids - weak acids - CO₂ - H₂O atmospheric systems 5.6.1. Liquid phase equilibrium composition in the function of its total composition 5.6.2. Liquid phase equilibrium composition in the function of gas phase composition 5.6.3. Calculation of mean atmospheric water pH 5.6.4. Buffer capacity 	 5.4.2. Influence of H₂SO₄ 5.4.3. Influence of HNO₃ 5.4.4. Influence of HCI 5.4.5. Influence of SO₂ and HNO₂ 5.4.6. Summary 5.5. Buffer capacity 5.5.1. Buffer capacity in the function of liquid phase total composition 5.5.2. Buffer capacity in the function of gas phase composition 5.6.3. Calculation of equilibrium composition in the function of gas phase composition 5.6.3. Calculation of mean atmospheric water pH 5.6.4. Buffer capacity SUMMARY OF THE RESEARCH RESULTS CONCLUSIONS REFERENCES SUMMARIES
 5.4.3. Influence of HNO₃ 5.4.4. Influence of HCI 5.4.5. Influence of SO₂ and HNO₂ 5.4.6. Summary 5. Buffer capacity 5.5.1. Buffer capacity in the function of liquid phase total composition 5.5.2. Buffer capacity in the function of gas phase composition 6. Generalized description of equilibria in NH₃ - strong bases - strong acids - weak acids - CO₂ - H₂O atmospheric systems 5.6.1. Liquid phase equilibrium composition in the function of its total composition 5.6.2. Liquid phase equilibrium composition in the function of gas phase composition 5.6.3. Calculation of mean atmospheric water pH 5.6.4. Buffer capacity 	 5.4.3. Influence of HNO₃ 5.4.4. Influence of HCI 5.4.5. Influence of SO₂ and HNO₂ 5.4.6. Summary 5.5. Buffer capacity 5.5.1. Buffer capacity in the function of liquid phase total composition 5.5.2. Buffer capacity in the function of gas phase composition 5.6.3. Generalized description of equilibria in NH₃ - strong bases - strong acids - weak acids - CO₂ - H₂O atmospheric systems 5.6.1. Liquid phase equilibrium composition in the function of its total composition 5.6.2. Liquid phase equilibrium composition in the function of gas phase composition 5.6.3. Calculation of mean atmospheric water pH 5.6.4. Buffer capacity SUMMARY OF THE RESEARCH RESULTS CONCLUSIONS REFERENCES SUMMARIES
 5.4.4. Influence of HCI 5.4.5. Influence of SO₂ and HNO₂ 5.4.6. Summary 5. Buffer capacity 5.5.1. Buffer capacity in the function of liquid phase total composition 5.5.2. Buffer capacity in the function of gas phase composition 6. Generalized description of equilibria in NH₃ - strong bases - strong acids - weak acids - CO₂ - H₂O atmospheric systems 5.6.1. Liquid phase equilibrium composition in the function of its total composition 5.6.2. Liquid phase equilibrium composition in the function of gas phase composition 5.6.3. Calculation of mean atmospheric water pH 5.6.4. Buffer capacity 	 5.4.4. Influence of HCI 5.4.5. Influence of SO₂ and HNO₂ 5.4.6. Summary 5.5. Buffer capacity 5.5.1. Buffer capacity in the function of liquid phase total composition 5.5.2. Buffer capacity in the function of gas phase composition 5.6.3. Generalized description of equilibria in NH₃ - strong bases - strong acids - weak acids - CO₂ - H₂O atmospheric systems 5.6.1. Liquid phase equilibrium composition in the function of its total composition 5.6.2. Liquid phase equilibrium composition in the function of gas phase composition 5.6.3. Calculation of mean atmospheric water pH 5.6.4. Buffer capacity SUMMARY OF THE RESEARCH RESULTS CONCLUSIONS REFERENCES SUMMARIES
 5.4.5. Influence of SO₂ and HNO₂	 5.4.5. Influence of SO₂ and HNO₂ 5.4.6. Summary 5.5. Buffer capacity 5.5.1. Buffer capacity in the function of liquid phase total composition 5.5.2. Buffer capacity in the function of gas phase composition 5.6. Generalized description of equilibria in NH₃ - strong bases - strong acids - weak acids - CO₂ - H₂O atmospheric systems 5.6.1. Liquid phase equilibrium composition in the function of its total composition 5.6.2. Liquid phase equilibrium composition in the function of gas phase composition 5.6.3. Calculation of mean atmospheric water pH 5.6.4. Buffer capacity SUMMARY OF THE RESEARCH RESULTS CONCLUSIONS REFERENCES SUMMARIES
 5.4.6. Summary	 5.4.6. Summary
 5. Buffer capacity	 5.5. Buffer capacity
 5.5.1. Buffer capacity in the function of liquid phase total composition 5.5.2. Buffer capacity in the function of gas phase composition 6. Generalized description of equilibria in NH₃ - strong bases - strong acids - weak acids - CO₂ - H₂O atmospheric systems	 5.5.1. Buffer capacity in the function of liquid phase total composition 5.5.2. Buffer capacity in the function of gas phase composition 5.6. Generalized description of equilibria in NH₃ - strong bases - strong acids - weak acids - CO₂ - H₂O atmospheric systems
 5.5.2. Buffer capacity in the function of gas phase composition	 5.5.2. Buffer capacity in the function of gas phase composition
 6. Generalized description of equilibria in NH₃ - strong bases - strong acids - weak acids - CO₂ - H₂O atmospheric systems 5.6.1. Liquid phase equilibrium composition in the function of its total composition 5.6.2. Liquid phase equilibrium composition in the function of gas phase composition 5.6.3. Calculation of mean atmospheric water pH 5.6.4. Buffer capacity UMMARY OF THE RESEARCH RESULTS ONCLUSIONS 	 5.6. Generalized description of equilibria in NH₃ - strong bases - strong acids - weak acids - CO₂ - H₂O atmospheric systems 5.6.1. Liquid phase equilibrium composition in the function of its total composition 5.6.2. Liquid phase equilibrium composition in the function of gas phase composition 5.6.3. Calculation of mean atmospheric water pH 5.6.4. Buffer capacity SUMMARY OF THE RESEARCH RESULTS CONCLUSIONS REFERENCES SUMMARIES
 5.6.1. Liquid phase equilibrium composition in the function of its total composition 5.6.2. Liquid phase equilibrium composition in the function of gas phase composition 5.6.3. Calculation of mean atmospheric water pH 5.6.4. Buffer capacity UMMARY OF THE RESEARCH RESULTS ONCLUSIONS 	 5.6.1. Liquid phase equilibrium composition in the function of its total composition 5.6.2. Liquid phase equilibrium composition in the function of gas phase composition 5.6.3. Calculation of mean atmospheric water pH 5.6.4. Buffer capacity SUMMARY OF THE RESEARCH RESULTS CONCLUSIONS REFERENCES SUMMARIES
 5.6.2. Liquid phase equilibrium composition in the function of gas phase composition 5.6.3. Calculation of mean atmospheric water pH	 5.6.2. Liquid phase equilibrium composition in the function of gas phase composition 5.6.3. Calculation of mean atmospheric water pH 5.6.4. Buffer capacity SUMMARY OF THE RESEARCH RESULTS CONCLUSIONS REFERENCES SUMMARIES
5.6.3. Calculation of mean atmospheric water pH 5.6.4. Buffer capacity UMMARY OF THE RESEARCH RESULTS ONCLUSIONS	5.6.3. Calculation of mean atmospheric water pH 5.6.4. Buffer capacity SUMMARY OF THE RESEARCH RESULTS CONCLUSIONS REFERENCES SUMMARIES
5.6.4. Buffer capacity UMMARY OF THE RESEARCH RESULTS ONCLUSIONS	5.6.4. Buffer capacity SUMMARY OF THE RESEARCH RESULTS CONCLUSIONS REFERENCES
UMMARY OF THE RESEARCH RESULTS	SUMMARY OF THE RESEARCH RESULTS CONCLUSIONS REFERENCES
ONCLUSIONS	CONCLUSIONS REFERENCES SUMMARIES
FERENCES	REFERENCES
EFERENCES	SUMMARIES
UMMARIES	

6.

Wykaz ważniejszych	oznaczeń
--------------------	----------

a _{mi}		aktywność molalna, mol/kg rozpuszczalnika
a _{pi}	—	aktywność ciśnieniowa, bar
с	_	stężenie molowe, mol/dm ³
d		średnica
f_i	—	współczynnik aktywności ciśnieniowej
Δg		potencjał termodynamiczny reakcji chemicznej, J/mol
∆g∫		potencjał termodynamiczny przemiany fazowej, J/mol
I	_	siła jonowa, mol/kg
K	_	stężeniowa stała równowagi chemicznej
K _a	_	termodynamiczna stała równowagi chemicznej
K^H		stężeniowa stała równowagi fazowej gaz - ciecz
K_a^H		termodynamiczna stała równowagi fazowej gaz - ciecz
m	-	stężenie molalne, mol/kg rozpuszczalnika
n		liczba moli
р	_	ciśnienie, bar
<i>p</i> _i	_	ciśnienie cząstkowe, bar; stężenie w fazie gazowej, ppmv
r	-	promień
R		stała gazowa; liczba reakcji liniowo niezależnych
Т	_	temperatura bezwzględna, K
x _i		ułamek molowy
z _i	-	ładunek jonu
β		pojemność buforowa
Yi	_	współczynnik aktywności ułamkowej
Y mi	_	współczynnik aktywności molalnej
δ		błąd względny spowodowany pominięciem danego składnika, %
μ_i		potencjał chemiczny, J/mol
vi	_	współczynnik stechiometryczny

Indeksy dolne

a —	faza cząstek aerozolu (ciekła lub stała)	
A —	aniony pochodzące od mocnych kwasów	
в —	kationy pochodzące od mocnych zasad	
g	faza gazowa	
c —	faza ciekła: całkowite (dotyczy steżenia)	
1.1.1.		
1, J, K	sktaunik	
Indeksy gó	rne	
Θ	stan standardowy	

And the second s

1. Wstep

Zjawisko kwaśnej mokrej depozycji, spowodowane zanieczyszczeniem powietrza. stanowi bardzo poważny problem ostatnich lat. Wprawdzie zjawisko to obserwuje się na obszarach wysoko uprzemysłowionych już od kilkudziesięciu lat, jednak ostatnio rozprzestrzenia się ono coraz bardziej ogarniając swoim zasięgiem również obszary znacznie oddalone od uprzemysłowionych. Dopóki emisja zanieczyszczeń nie była zbyt duża, to zanieczyszczenia odprowadzone przez odpowiednio wysokie kominy do atmosfery (traktowanej jako zbiornik o nieskończenie dużej pojemności) i rozproszone w niej można było uważać za bezpiecznie usunięte. Skutki szkodliwego oddziaływania miały charakter lokalny i występowały w niedużych odległościach od źródeł emisji (do 100 km). Jednak w ciągu kilku ostatnich dziesięcioleci ogromny wzrost produkcji przemysłowej spowodował tak znaczne zwiekszenie ilości zanieczyszczeń wprowadzanych do atmosfery, że ich szkodliwy wpływ obserwuje się w bardzo dużych odległościach od źródeł emisji (do 1000 km i więcej). Powoduje to poważne implikacje międzynarodowe, ponieważ problem "kwaśnego deszczu" występuje również w krajach, które same nie emitują jego prekursorów. W tej sytuacji zrozumiałe są protesty tych krajów. Z drugiej jednak strony usuwanie tych prekursorów u źródeł nie jest ani łatwe, ani tanie. Mimo podejmowanych wysiłków i stopniowego ograniczania ich emisji nie obserwuje się proporcjonalnego obniżania się kwasowości wody atmosferycznej, co spowodowane jest nieliniowym charakterem przemian chemicznych w atmosferze [76].

Jednym z niezbędnych warunków opracowania skutecznej i efektywnej strategii zmniejszenia kwaśnej depozycji jest dokładne poznanie istoty przemian chemicznych prowadzących do zakwaszenia wody atmosferycznej. Jednak mimo intensywnych prac dalecy jeszcze jesteśmy od pełnego ich poznania i zrozumienia. Nie posiadamy jeszcze dostatecznej wiedzy na temat wpływu zmian wielkości emisji poszczególnych zanieczyszczeń, a co za tym

idzie zmian poziomu stężeń zanieczyszczeń pierwotnych i wtórnych w atmosferze na skład wody atmosferycznej.

Prowadzone w ostatnich latach liczne badania składu wody atmosferycznej nie wyjaśniają wystarczająco istoty procesów chemicznych prowadzących do danego składu i odczynu. Niewątpliwie znajomość równowag chemicznych ustalających się w układach atmosferycznych faza gazowa - faza ciekła (tj. w aerozolach, chmurach, mgłach, deszczu) może w tym pomóc.

Ze względu na znaczną liczbę składników i ich charakter opis procesów zachodzących w tych układach jest bardzo utrudniony. Rzeczywiste układy atmosferyczne, w tym i układy gaz - ciecz, stanowiące przedmiot badań niniejszej pracy, można jedynie śledzić, zbierając dane doświadczalne. Jednak uzyskane dane nie wyjaśniaja wystarczająco natury zachodzących w nich procesów. Dogodnym i elastycznym narzędziem do poznania chemizmu przemian w atmosferze są badania teoretyczne, oparte na matematycznym modelowaniu. Modele matematyczne nie muszą być w pełni realistyczne, aby były użyteczne, tzn., aby prowadziły do owocnych uogólnień, cennego wglądu w naturę procesów zachodzących w badanych układach i polepszenia możliwości opisu oraz pomiaru tych układów. Na miano użytecznych zasługują w pełni modele termodynamiczne. Są one pomocne w identyfikacji kluczowych zmiennych opisujących badany układ oraz określają granice, do jakich daży reagujący układ. Istnieją teoretyczne i doświadczalne przesłanki, że układy atmosferyczne gaz - ciecz bardzo często znajdują się w stanie równowagi lub blisko tego stanu. Tym więc cenniejsze będą wyniki badań tych układów uzyskane za pomocą modeli termodynamicznych. Rozbieżności między przewidzianym składem równowagowym a wynikami pomiarów rzeczywistego układu atmosferycznego mogą stanowić informację o stopniu oddalenia układu od stanu równowagi lub o niezidentyfikowaniu ważnej reakcji chemicznej, czy też o tym, że dane analityczne nie są wystarczająco dokładne lub specyficzne. Rozbieżności takie stanowia bodziec do dalszych badań i doskonalenia istniejacych modeli.

2. Charakterystyka obiektu badań

Praca dotyczy opisu metodami termodynamicznymi oddziaływań gaz - ciecz w atmosferze, decydujących o odczynie i składzie wody atmosferycznej. Badając równowagę złożonego układu trzeba znać tworzące go składniki oraz ich zawartość w poszczególnych fazach, w tym przypadku w powietrzu atmosferycznym i w rozproszonej w nim wodzie atmosferycznej. Niezbędne dane zgromadzono na podstawie literatury.

2.1. Powietrze atmosferyczne

Z obecnych w powietrzu pierwotnych i wtórnych zanieczyszczeń gazowych pod uwagę brane będą gazy o charakterze kwaśnym i alkalicznym dobrze rozpuszczające się w wodzie.

Wielkością charakteryzującą rozpuszczalność fizyczną gazu A w wodzie $(A_{(g)} \neq A_{(c)})$ jest stała równowagi fazowej K_a^H . W układach atmosferycznych, w których fazę ciekłą stanowi wodny roztwór elektrolitów, a fazę gazową można potraktować jak idealną, stałą równowagi fazowej opisuje równanie:

$$K_a^H(T,p) = \frac{\frac{a_{mA}}{m^{\Theta}}}{\frac{p_A}{p^{\Theta}}} = \frac{\frac{m_A \gamma_{mA}}{m^{\Theta}}}{\frac{p_A}{p^{\Theta}}}$$
(2.1)

Stała K_{θ}^{H} przyjmuje w ustalonych warunkach T, p = const. duże wartości dla gazów dobrze rozpuszczalnych i małe dla gazów słabo rozpuszczalnych.

Wartości termodynamicznych stałych równowag w temperaturze 298.15 K

Lp.	Równowaga	K_a^M lub K_{am}	Zródło
1	$NH_{3(g)} + H_2O_{(c)} \rightleftharpoons NH_3 - H_2O$	55,74	[27]
2	$NH_3 H_2 O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	1,774-10 ⁻⁵	[113]
3	$H_2SO_{4(g)} \rightleftharpoons H_2SO_{4(aq)}$	2,484 10 ¹³	sk
4	$H_2SO_{4(aq)} \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$	1000,0	[98]
5	$HSO_4 \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$	1,03.10-2	[126]
6	HNO _{3(g)} ≓ HNO _{3(aq)}	1,983.105	[138]
7	$HNO_{3(aq)} = H^{+} + NO_{3}^{-}$	15,4	[120]
8	$HCl_{(g)} \rightleftharpoons HCl_{(aq)}$	1,1	[86]
9	$HCl_{(aq)} \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$	1,7.10 ⁶	[86]
10	$\mathrm{SO}_{2(g)} + \mathrm{H}_2\mathrm{O}_{(c)} = \mathrm{SO}_2 \cdot \mathrm{H}_2\mathrm{O}$	1,23	[126]
11	$SO_2 \cdot H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H^+$	1,23.10-2	[126]
12	$HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H^+$	6,6.10-8	[126]
13	$HNO_{2(g)} \rightleftharpoons HNO_{2(aq)}$	49	[120]
14	$HNO_{2(aq)} \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$	5,1.10-4	[120]
15	$NO_{(g)} \rightleftharpoons NO_{(aq)}$	1,9.10-3	[122]
16	$NO_{2(g)} \rightleftharpoons NO_{2(aq)}$	1,00.10-2	[122]
17	$N_2O_{5(g)} \rightleftharpoons N_2O_{5(c)}$	5.103**	[26]
18	$CO_{2(g)} + H_2O_{(c)} \rightleftharpoons CO_2 \cdot H_2O$	3,4.10-2	[126]
19	$CO_2 H_2O \rightleftharpoons HCO_3 + H^+$	4,5.10-7	[126]
20	$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$	4,7.10-11	[126]
21	$HCOOH_{(g)} = HCOOH_{(aq)}$	3,7·10 ³	[81]
22	$HCOOH_{(aq)} \rightleftharpoons H^{+} + HCOO^{-}$	1,8.10-4	[81]
23	$CH_{3}COOH_{(g)} = CH_{3}COOH_{(aq)}$	5,0·10 ³	[81]
24	$CH_3COOH_{(aq)} \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$	1,8.10-5	[81]
25	$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	1,008.10.14	[113]

* Obliczono na podstawie stałych równowag

 $H_2SO_{4(g)} \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$ [8] i $H_2SO_{4(aq)} \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$ [98]

** W temperaturze 295K

Jeżeli rozpuszczany gaz ulega w wodzie reakcji chemicznej, to o jego rozpuszczalności decydują dwie stałe równowagi: stała równowagi fazowej K_a^H i stała równowagi chemicznej K_a opisana równaniem

$$K_{a}(T,p) = \prod_{i} \left(\frac{a_{mi}}{m^{\Theta}}\right)^{v_{i}} = \prod_{i} \left(\frac{m_{i}\gamma_{mi}}{m^{\Theta}}\right)^{v_{i}}$$
(2.2)

Rozpuszczalność gazu ulegającego w fazie ciekłej reakcji chemicznej jest większa niż wynikałoby to tylko ze stałej równowagi fazowej K_a^H . Im większe są wartości stałych równowag K_a^H i K_a , tym lepiej rozpuszczalny jest gaz. Wartości tych stałych dla gazów mogących potencjalnie mieć znaczący wpływ na skład wody atmosferycznej zestawiono w tabeli 2.1.

Większość zamieszczonych w tabeli 2.1 gazów ulega w roztworze wodnym reakcjom dysocjacji. W takim przypadku całkowite stężenie rozpuszczonego w roztworze gazu równe jest sumie stężeń jonów i cząsteczek niezdysocjowanych. Gdy rozpuszczany gaz ulega dwustopniowej dysocjacji, to jego całkowite stężenie w roztworze opisuje równanie:

$$m_{A} = K_{*}^{H} p_{*} \left(1 + \frac{K_{a1}}{m_{H^{*}}} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{m_{H^{*}}^{2}} \right), \qquad (2.3)$$

w którym K_{a1} i K_{a2} oznaczają odpowiednio pierwszą i drugą stałą dysocjacji rozpuszczonego gazu A. Jeśli dysocjacja jest jednostopniowa, to w wyrażeniu w nawiasie występują tylko dwa pierwsze wyrazy.

Jak wynika z równania (2.3), rozpuszczalność gazów ulegających w roztworach wodnych równowagom kwasowo - zasadowym zależy nie tylko od stałych równowag, ale również od pH roztworu. W zależności od tego czy rozpuszczany gaz ma charakter kwaśny, czy alkaliczny, jego rozpuszczalność ze wzrostem pH roztworu będzie odpowiednio wzrastała lub malała. Konsekwencją tego jest wzrost rozpuszczalności gazów wykazujących charakter kwaśny i alkaliczny podczas ich równoczesnego rozpuszczania się w wodzie. Z sytuacją taką spotykamy się w atmosferze, gdzie obok kwaśnych zanieczyszczeń gazowych występuje gaz o charakterze alkalicznym, którym jest amoniak. Z przeprowadzonej w pracy [154] ilościowej oceny wpływu równoczesnej absorpcji amoniaku i kwaśnych zanieczyszczeń gazowych na ich rozpuszczalność SO₂ i HNO₃ w obecności NH₃ może wzrosnąć od kilku do kilkudziesięciu razy, H₂SO₄ od kilkudziesięciu do kilku tysięcy razy, a rozpuszczalność amoniaku w obecności SO₂, H₂SO₄ i HNO₃ od kilkuset do nawet kilkuset tysięcy razy.

Gazami decydującymi o składzie i odczynie wody atmosferycznej są przede wszystkim gazy o dużych wartościach stałych równowag fazowych i stałych dysocjacji. Zgodnie z tym kryterium spośród gazów zestawionych w tabeli (2.1) można wykluczyć NO i NO₂, a udział pozostałych gazów w składzie i odczynie wody atmosferycznej zależeć będzie nie tylko od stałych K_a^H i K_{am} , ale także od ich stężeń w fazie gazowej. Zakresy stężeń w jakich te gazy występują w powietrzu atmosferycznym podano niżej.

Ditlenek węgla

Ditlenek węgla jest naturalnym składnikiem atmosfery i pozostaje w stałym obiegu biogeochemicznym ekosystemu Ziemi. Należy on do gazów pośrednich pomiędzy głównymi a śladowymi składnikami atmosfery. Wraz z rozwojem przemysłu stężenie CO₂ w atmosferze ciągle wzrasta. Od roku 1800 do chwili obecnej wzrosło ono z 280 do nieco ponad 350 ppm. Roczny światowy jego przyrost szacuje się na 1 - 1,5 ppm [85, 108]. Pomimo że gaz ten jest dobrze wymieszany w atmosferze, to jego stężenie nad półkulą północną jest nieco większe, szczególnie w miejscach o podwyższonej emisji.

Ditlenek siarki

Ditlenek siarki jest jednym z podstawowych zanieczyszczeń gazowych powietrza odpowiedzialnych za zakwaszanie wody atmosferycznej. Powstaje on głównie w wyniku spalania paliw zanieczyszczonych siarką, a także jest głównym produktem utleniania występujących w atmosferze związków siarki na niższych stopniach utlenienia.

Tło ditlenku siarki w warstwie granicznej (warstwie mieszania) powietrza kontynentalnego wynosi od 20 ppt do 1 ppb. W smugach wulkanicznych i w smugach spalin stężenia dwutlenku siarki mogą sięgać setek ppm. W granicznej warstwie czystego powietrza morskiego stężenia dwutlenku siarki mieszczą się w zakresie 20 - 50 ppt, a w powietrzu będącym pod wpływem źródeł antropogenicznych mogą wynosić kilka ppb [26].

Stężenia SO₂ w dużych aglomeracjach miejsko-przemysłowych są wysokie i przeważnie mieszczą się w zakresie 0,1 - 0,5 ppm [63]. Fluktuacja stężeń wskazuje na wpływ SO₂ pochodzenia antropogenicznego. W północnej Europie stężenia SO₂ ulegają znacznym wahaniom od 20 ppt do 15 ppb, ze średnim stężeniem około 3,8 ppb. Spadek stężeń w kierunku północnym sugeruje wpływ uprzemysłowionej Europy Środkowej. Być może tylko północną Skandynawię, o stężeniach mniejszych niż 3,8 ppb, można uważać za wolną od zanieczyszczeń [63, 26]. Wobec szerokiego rozprzestrzenienia się ditlenku siarki rozróżnienie między obszarami zanieczyszczonymi i czystymi staje się dość dowolne.

Kwas siarkowy(VI)

Gazowy kwas siarkowy(VI) powstaje w atmosferze głównie w wyniku fotochemicznego utleniania dwutlenku siarki w fazie gazowej. Stężenia $H_2SO_{4(g)}$ w powietrzu są bardzo niskie, ponieważ ulega on bardzo szybko kondensacji i/lub oddziaływaniu z obecnymi w atmosferze cząstkami. Dopiero niedawno opracowano technikę spektrometrii masowej o czułości detekcji 10⁻³ ppt [31], pozwalającą na pomiar stężeń gazowego H_2SO_4 w powietrzu. Przeprowadzone wstępne pomiary [10, 31] wskazują na znaczne zmiany stężenia gazowego H_2SO_4 w ciągu dnia, odpowiadające zmianom natężenia promieniowania słonecznego. Zmierzone stężenia $H_2SO_{4(g)}$ w powietrzu na obszarach kontynentalnych wiejskich i na obszarach morskich mieściły się w zakresie od kilku ppq w nocy do 1,2 ppt w południe.

Amoniak

Amoniak jest jedynym występującym powszechnie w atmosferze gazem o charakterze alkalicznym i dlatego odgrywa on ważną rolę w obniżaniu atmosferycznej kwasowości. Jest on związkiem aktywnym chemicznie i dobrze rozpuszczalnym w wodzie, dlatego wyemitowany do atmosfery nie pozostaje w niej długo. Część wraca na powierzchnię ziemi w wyniku suchej depozycji i jest wiązana przez rośliny, glebę lub wody powierzchniowe. Jednak większość amoniaku reaguje w atmosferze ze związkami o charakterze kwaśnym prowadząc do powstania wtórnych zanieczyszczeń atmosfery - soli amonowych, powracających na ziemię głównie wraz z opadem mokrym.

Największym źródłem emisji NH₃ jest produkcja rolna i spalanie biomasy, a znaczącym - pozostałe naturalne ekosystemy, w tym morza i oceany. Emisja amoniaku ze źródeł przemysłowych, energetycznych i komunalnych ma mniejsze znaczenie. Jednak w gęsto zaludnionych aglomeracjach miejskich dominujące mogą stać się źródła przemysłowe, jak na przykład oczyszczalnie ścieków. Wzrostowi emisji kwaśnych zanieczyszczeń w drugiej połowie naszego wieku towarzyszył również znaczny wzrost emisji amoniaku. W Europie emisja amoniaku w okresie od 1950 r. do 1980 r. wzrosła o około 50% [4]. Spowodowane to było znacznym wzrostem hodowli zwierzęcej i produkcji nawozów sztucznych.

Stężenia amoniaku w atmosferze nie będącej pod bezpośrednim wpływem emisji NH₃ z zakładów chemicznych mieszczą się przeważnie w zakresie 7 - 29 ppb [63, 91]. Zwykle stężenia amoniaku latem są 2,5 do 3 razy wyższe niż zimą [55].

Pentatlenek diazotu

Pentatlenek diazotu należy do wtórnych zanieczyszczeń atmosfery. Jego stężenia w powietrzu na obszarach miejskich są mniejsze od 15 ppb [122]. Związek ten powstaje w zachodzących w atmosferze procesach utleniania tlenków azotu NO i NO₂, stanowiących pierwotne zanieczyszczenia atmosfery. Powstały w tych procesach nietrwały produkt pośredni, rodnik NO₃, reaguje z NO₂ tworząc bardziej trwały N₂O₅

$$NO_2 + NO_3 = N_2O_5$$
 (2.4)

Powstały N_2O_5 jest nieaktywny wobec pary wodnej, ale bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie, o czym świadczy wysoka wartość stałej K_a^H . Po rozpuszczeniu w wodzie N_2O_5 ulega dość szybkiej reakcji hydratacji z utworzeniem mocnego, praktycznie całkowicie zdysocjowanego kwasu azotowego(V).

$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow HNO_3 \tag{2.5}$$

Prowadzi to do wzrostu rozpuszczalności N_2O_5 ponad wartość wynikającą ze stałej K^H .

Dzięki tym właściwościom N₂O₅ mógłby, obok gazowego HNO₃, stanowić znaczące źródło azotanów w wodzie atmosferycznej. Jednak w świetle ostatnich badań [122] nad obecnością rodnika NO₃ w atmosferze pogląd ten zweryfikowano. Obserwowane czasy życia rodnika NO₃ w atmosferze są dłuższe niż wynikałoby to z reakcji (2.5). N₂O₅ biorący udział w tej reakcji pozostaje w równowadze z NO₃ zgodnie z reakcją (2.4). Gdyby każda cząsteczka N₂O₅ powstała w reakcji (2.4) ulegała nieodwracalnej reakcji (2.5), to prowadziłoby to do znacznie krótszych czasów życia NO₃ niż obserwowane. Tak więc jest bardziej prawdopodobne, że cząsteczka N₂O₅ rozłoży się z powrotem do NO₂ i NO₃ niż, że zostanie nieodwracalnie utracona w wyniku reakcji (2.5). Oczywiście, pewna ilość cząsteczek N₂O₅ będzie tej reakcji ulegała, ale w porównaniu z gazowym HNO₃ nie będzie to znaczące źródło azotanów w wodzie atmosferycznej.

Kwas azotowy(V)

Gazowy kwas azotowy(V) jest wtórnym zanieczyszczeniem atmosfery powstającym w wyniku przemian fotochemicznych wyemitowanych do atmosfery tlenków azotu. Jest on trwałym związkiem azotu występującym powszechnie w atmosferze i wykazującym tylko nieznaczne zmiany stężenia w ciągu dnia. Jest bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie i dlatego jest szybko usuwany z atmosfery wraz z mokrymi opadami. Gazowy HNO₃ może również reagować z amoniakiem tworząc azotan(V) amonu. Z tych względów stężenia gazowego HNO₃ w atmosferze nie osiągają wysokiego poziomu. Średnie stężenia HNO₃ w powietrzu miejskim są zwykle niższe od 10 ppb. W czystym powietrzu stężenia HNO₃ nie przekraczają 0,1 ppb. W miejscach bardzo odległych od źródeł zanieczyszczeń, takich jak równikowy Pacyfik, stężenia HNO₃ mieszczą się w zakresie 0,014 - 0,068 ppb. Dane dotyczące stężeń HNO₃ w powietrzu atmosferycznym w Europie są skąpe. W Niemczech (Dortmund) oraz Holandii (Petten i Delft) zmierzone stężenia HNO₃ były generalnie bardzo niskie i wynosiły około 1 - 2 ppb [141].

Kwas azotowy(III)

Kwas azotowy(III) jest zanieczyszczeniem atmosfery, które w odróżnieniu od kwasu azotowego(V) wykrywane jest tylko w powietrzu zanieczyszczonym. Jego pochodzenie nie jest całkiem jasne. Może on być emitowany z takich źródeł, jak silniki samochodowe, zakłady energetyczne i paleniska domowe. Jednak jego stężenia obserwowane w atmosferze są wyższe niż by to wynikało tylko z emisji z tych źródeł. Postuluje się więc powstawanie HNO₂ w atmosferze. Kwas azotowy(III) ulega bardzo szybkiemu procesowi fotolizy, dlatego w dzień jego stężenia są znacznie mniejsze niż w nocy. Na obszarach miejskich obserwuje się dość wysokie stężenia HNO₂(g), aż do kilkunastu ppb [3]. W smogu fotochemicznym w Los Angeles obserwowano stężenia HNO₂(g) aż do 8 ppb. W południowej Anglii mieściły się one w zakresie 4 - 21 ppb. Najwyższe stężenia obserwowano, gdy analiza trajektorii wykazywała. że masy powietrza przeszły nad przemysłowymi obszarami zachodniej Europy [141].

Chlorowodór

W powietrzu występuje również chlorowodór, którego źródłami są aerozole morskie. aktywność wulkaniczna oraz spalanie węgla kamiennego i tworzyw sztucznych, zawierających chlor. Uznając chlorowodór za mniej istotny dla zanieczyszczenia środowiska nie prowadzi się systematycznych pomiarów jego stężeń w powietrzu.

Chlorowodór wydziela się z morskich aerozoli w wyniku ich zakwaszania:

$$2NaCl_{(a)} + H_2SO_4 \rightleftharpoons Na_2SO_{4(a)} + 2HCl_{(g)}$$
(2.6)

$$NaCl_{(a)} + HNO_3 \rightleftharpoons NaNO_{3(a)} + HCl_{(g)}$$
 (2.7)

Wzrost w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat emisji NO_x i SO₂ prowadzi w konsekwencji do zwiększonego uwalniania HCl z aerozoli morskich.

Z większości istniejących danych wynika, że stężenia chlorowodoru w warstwie granicznej atmosfery morskiej mieszczą się przeciętnie w zakresie stężeń 0,1 - 2 ppb.

Wartości te zmieniają się wraz z wysokością i w miarę przesuwania się mas powietrza nad obszary kontynentalne [124].

Prowadzone wyrywkowo pomiary na obszarach wiejskich i uprzemysłowionych dały w wyniku odpowiednio stężenia w zakresie 0,07 - 0,3 ppb i 0,07 - 1,0 ppb [114]. W pobliżu spalarni śmieci (w odległości około 3 km) notowano wyższe stężenia HCl_(g), do 3 ppb [61].

Kwasy karboksylowe

W troposferze występuje wiele kwasów karboksylowych, ale zwykle w najwyższych stężeniach występują kwas mrówkowy i octowy [69]. Do możliwych źródeł tych kwasów należy ich bezpośrednie uwalnianie do atmosfery w wyniku aktywności antropogenicznej i/lub biogenicznej oraz fotochemiczne utlenianie prekursorów - związków organicznych [6, 19, 20, 35, 58, 84, 92]. Do postulowanych bezpośrednich źródeł kwasów karboksylowych należą silniki spalinowe pojazdów mechanicznych [39, 65], spalanie biomasy [134], roślinność [135], gleba [115] i oceany [36]. Kwas mrówkowy może powstawać w wyniku utleniania formaldehydu za pomocą rodników OH w wodzie chmury [20, 57]. Natomiast wydaje się, że procesy powstawania kwasu octowego w fazie wodnej są stosunkowo wolne i prawdopodobnie nie stanowią znaczących źródeł tego składnika w troposferze [58].

Na obszarach silnie zanieczyszczonych i o dużym nasłonecznieniu, jak np. w południowej Kaliforni, stężenia kwasu mrówkowego i octowego mieszczą się w zakresie 1 - 16 ppb [39]. Na obszarach odległych od zanieczyszczonych (Ocean Indyjski, Pacyfik) są one przynajmniej o 2 rzędy niższe i przeciętnie mieszczą się w zakresie 0,02 - 1 ppb [5]. W południowo-zachodnich Stanach Zjednoczonych stężenia kwasów mrówkowego i octowego zmieniają się odpowiednio od 0,7 i 0,6 ppb na terenach wiejskich do 3 i 4 ppb na terenach miejskich [29]. Na terenach wiejskich tropikalnych w północno-centralnych Indiach średnie stężenia kwasu mrówkowego i octowego wynosiły odpowiednio 1,7 i 1,6 ppb [70].

2.2. Woda atmosferyczna

Woda w stanie ciekłym, występująca w atmosferze w aerozolach atmosferycznych, chmurach, mgłach i deszczu, stanowi bardzo korzystne środowisko do przebiegu wielu reakcji chemicznych. Przez pojęcie aerozoli atmosferycznych rozumie się drobne cząstki stałe i ciekłe zawieszone w powietrzu. Rozmiar cząstek aerozoli w atmosferze zmienia się od klasterów kilku cząsteczek do cząstek o promieniu około 20 µm. Górną granicę rozmiaru cząstek aerozoli determinuje proces sedymentacji. Jako przeciętny wymiar górnej granicy przyjmuje się promień 20 µm. Cząstki o promieniu większym od 20 µm pozostają w powietrzu tylko przez ograniczony czas i występują w najbliższej okolicy źródła. Dolną granicę rozmiaru cząstek aerozoli atmosferycznych determinuje szybkość koagulacji. Cząstki o promieniu 5·10⁻³ µm i mniejsze mają krótkie czasy życia, ponieważ przyłączają się one szybko do dużych cząstek aerozoli i mogą występować w znaczących stężeniach tylko wtedy, gdy ciągle powstają. Ich średnie stężenia są o kilka rzędów mniejsze niż innych aerozoli. Tak więc, nie mają one znaczenia w chemii atmosfery. Tak zdefiniowany aerozol (5·10⁻³ µm < r < 20 µm) charakteryzuje się szerokim zakresem rozmiarów rozciągającym się przez prawie cztery rzędy wielkości. Dla wygody zakres ten dzieli się zwykle na trzy podgrupy [81]. Najmniejsze cząstki (r \leq 0,1 µm) nazywane są cząstkami Aitkena. Większe cząstki są klasyfikowane albo jako duże (0,1 < r < 1,0 µm), albo jako olbrzymie (r > 1,0µm).

Struktura fizyczna cząstek aerozoli atmosferycznych może ekstremalnie zmieniać się od suchych nierozpuszczalnych cząstek stałych aż do czystych kropel roztworu soli, nie zawierających substancji nierozpuszczalnych. Suche cząstki pyłu pochodzą z wysuszonych gleb lub są pochodzenia przemysłowego. Cząstki soli morskiej w czystym powietrzu morskim praktycznie nie zawierają składników nierozpuszczalnych i przy wilgotności względnej powietrza 73% ulegają ostrej przemianie fazowej przechodząc w czyste krople roztworu soli. Jednak nad ogromnymi obszarami dominują cząstki mieszane, składające się zarówno z substancji rozpuszczalnych w wodzie (np. sole), jak i nierozpuszczalnych (np. tlenki metali). Aerozole pochodzenia kontynentalnego zawierają około 40% substancji rozpuszczalnych w wodzie, z których ponad 80% rozpuszcza się w ciągu pierwszych 20 s po kontakcie z wodą [13]. Ich skład zmienia się znacznie w zależności od położenia geograficznego i historii mas powietrza. Najważniejszą cechą charakterystyczną mieszanych cząstek aerozoli jest zmiana ich rozmiaru w zależności od wilgotności względnej powietrza. Czynnikami determinującymi tę zmianę są: stosunek substancji nierozpuszczalnej do rozpuszczalnej, wilgotność względna, przy której część rozpuszczalna tworzy roztwór nasycony i wilgotność względna powietrza.

Przy typowych wilgotnościach względnych otoczenia zawartość wody w aerozolach troposferycznych stanowi 30-50% całkowitej masy aerozolu i w tych warunkach można je uważać za roztwory wodne (przynajmniej w pierwszym przybliżeniu) i badać za pomocą

18

metod stosowanych do tych roztworów [36]. Słuszność tego założenia potwierdzają wyniki prac teoretycznych [100, 148] wskazujące na to, że nieorganiczny aerozol atmosferyczny stanowi fazę stałą dopiero przy wilgotnościach względnych powietrza niższych od 46%. Natomiast przy wilgotnościach względnych powyżej 61% stanowi wyłącznie fazę ciekła. Wynika to z faktu, że związki chemiczne wchodzące w skład wtórnych aerozoli atmosferycznych są higroskopijne i ulegają tzw. rozpływaniu się. Własność rozpływania się charakteryzuje się tym, że dana sól nieorganiczna jest substancją stałą aż do momentu, gdy wilgotność względna otoczenia osiągnie pewną charakterystyczna dla danej soli wartość. zwaną wilgotnościa względną rozpływania się przy której sól absorbuje wilgoć atmosferyczna, aż do powstania roztworu nasyconego. Z kolei, gdy wilgotność względna nad roztworem soli maleje, to zachodzi odparowywanie wody. Przeważnie jednak, w momencie osiagniecia punktu rozpływania się, krystalizacja nie zachodzi i roztwór pozostaje przesycony aż do wilgotności względnej otoczenia dużo niższej od względnej wilgotności rozpływania się danej soli [21, 139]. W wyniku tego zjawiska, zwanego histereza, ciekłe czastki aerozoli atmosferycznych mogą stanowić bardzo stężone roztwory o stężeniach rzędu kilkunastu moli/kg lub nawet wyższych [128].

Czasy życia cząstek aerozoli w atmosferze zależą od mechanizmu ich usuwania, a ten z kolei zmienia się w zależności od rozmiaru cząstek. Najmniejsze cząstki, o średnicy poniżej 1 µm, usuwane są szybko w wyniku procesów koagulacyjnych. Cząstki największe, o średnicy powyżej 10 µm, również usuwane są szybko w wyniku sedymentacji i wymywania przez deszcz. Natomiast cząstki o średnicach w zakresie 0,1 - 10 µm usuwane są wolniej, ponieważ ani osiadanie dyfuzyjne, ani sedymentacja nie są wydajnymi procesami usuwania cząstek o takich rozmiarach. Oszacowane przez Jaenicke'go [59] średnie czasy życia cząstek aerozoli w troposferze w zależności od ich średnicy przedstawia zestawienie:

Promień, µm	0,001	0,01	0,1	1	10	100
Czas życia, dni	0,01	1	10	10	1	0,01

Cząstki aerozoli mogą być usuwane z powietrza atmosferycznego również w wyniku wychwytywania ich przez krople deszczu czy chmury. Jest to proces szczególnie wydajny w przypadku cząstek o promieniu mniejszym od 0,005 µm i większość z nich przechodzi do kropel chmury. Cząstki siarczanu amonu i chlorku sodu z powodu swojej higroskopijności pełnią rolę uprzywilejowanych jąder kondensacji pary wodnej, przyczyniając się w ten sposób do powstawania chmur. Następnie wraz z deszczem są wydajnie usuwane z atmosfery. Ozn-

cza to, że ich czas życia w atmosferze będzie często bliski czasowi życia pary wodnej, tj, około 10 dni [15]. Atmosferyczny czas życia aerozoli rozpuszczalnych w wodzie zależy od ilości opadu, czasu jego trwania i częstości występowania opadów. Cząstki mniej higroskopijne lub nawet hydrofobowe pozostają w chmurze i po jej rozproszeniu się są transportowane dalej.

Ze wzrostem wilgotności względnej powietrza cząstki aerozolu zmieniają stopniowo swój rozmiar i własności fizyczne stając się w końcu kroplami chmury lub mgły.

Podstawowe znaczenie w tworzeniu się kropel wody atmosferycznej ma obecność jąder kondensacji. Ponieważ przesycenie pary wodnej w atmosferze jest małe, to normalnie rolę jąder kondensacji pełnią tylko duże cząstki aerozoli atmosferycznych o promieniu większym od 0,1 µm. Jądra kondensacji składają się zarówno z substancji rozpuszczalnych, jak i nierozpuszczalnych w wodzie. W zależności od warunków atmosferycznych zachodzi na nich kondensacja pary wodnej lub odparowywanie wody. Szacuje się, że zarodek kondensacji przechodzi średnio przez 10 cykli kondensacja – odparowanie, zanim zostanie usunięty z atmosfery przez deszcz [63].

Obecna w atmosferze para wodna ulega kondensacji przede wszystkim na higroskopijnych cząstkach soli lub na higroskopijnych cząsteczkach, takich jak na przykład SO₃. W miarę przebiegu procesów kondensacji i aglomeracji cząstki wzrastają, przyjmując coraz bardziej sferyczny kształt i przechodzą w krople chmury lub mgły, gdy powietrze jest bliskie nasycenia parą wodną. Im bardziej higroskopijne jądro kondensacji, tym wcześniej przejdzie ono w kroplę. Krople wody po osiągnięciu odpowiednich rozmiarów wypadają z chmury w postaci opadu.

Zawartość wody ciekłej w chmurach, mgłach i ciekłych aerozolach, a także rozmiary kropel i czasy życia podano w tabeli 2.2.

Tabela 2.2

Parametr	Ciekły aerozol	Chmura	Mgła	Deszcz
Rozmiar kropel	0,001 - 10 µm [99]	4,7 - 24 μm [87]	1 - 20 μm [136]	0,1 - 3 mm [54]
Zawartość wody ciekłej	10 - 100 μg/m³ [54]	0,1 - 2,0 g/m ³ [87]	0,01 - 0,5 g/m ³ [54]	
Czas życia	0,01 - 10 dni [59]	2,5·10 ⁴ s [110]	10 ⁴ s [110]	5 - 30 min [36]

Typowe parametry fizyczne dyspersyjnych układów atmosferycznych ciekła woda - powietrze

Przy opadaniu z wysokości 2000 m.

Do rozważań nad wymywaniem zanieczyszczeń z atmosfery przydatne jest poznanie rozkładu ciekłej wody w atmosferze. Większość deszczu tworzy się w dolnych warstwach troposfery. Pod średnimi szerokościami geograficznymi (Europa Środkowa) ponad 30% niższej troposfery wypełnionej jest chmurami. Jeśli przyjmiemy, że średnia zawartość wody ciekłej w chmurach wynosi 0,5 g/m³, a wysokość górnej krawędzi wszystkich chmur wynosi około 5,5 km, to średnia ilość wody ciekłej zawartej nad 1 cm² powierzchni ziemi wyniesie $9 \cdot 10^{-2}$ g/cm². Przy założeniu, że średni roczny opad wynosi 70 cm, średni czas przebywania w troposferze ciekłej wody wyniesie 11 godzin. Jest on dłuższy niż średni czas życia chmur, co wskazuje, że większość chmur odparowuje [81].

Z punktu widzenia oddziaływań gaz - ciecz interesujące jest porównanie powierzchni oraz objętości cząstek aerozolu atmosferycznego i kropel deszczu w jednostce objętości powietrza. Objętości cząstek aerozolu mieszczą się w zakresie (70÷90)·10⁻¹² cm³/cm³ powietrza [36], co przy typowym rozkładzie średnic daje powierzchnie w zakresie (0,2+2)·10⁻⁶ cm²/cm³ powietrza. Objętości kropel deszczu sa rzedu (1+10)·10⁻⁶ cm³/cm³ powietrza. Jednak w tym przypadku, z powodu dużo wiekszych stosunków objętości kropli do jej powierzchni, odpowiednie powierzchnie sa też rzedu $(1\div 10)\cdot 10^{-6}$ cm²/cm³ powietrza. Wynika z tego, że mimo znacznie mniejszej gęstości objętościowej aerozolu w porównaniu z deszczem, powierzchnia kontaktu międzyfazowego w obu przypadkach jest tego samego rzędu. W przypadku deszczu byłaby ona większa tylko podczas bardzo intensywnych opadów, ale wtedy zawartość wody w jednostce objetości powietrza byłaby również znacznie większa. Ma to wpływ na wielkość stężeń zanieczyszczeń pochłonietych przez krople wody atmosferycznej. W kroplach deszczu stężenia zanieczyszczeń mieszczą się przeciętnie w zakresie od ułamków do kilkudziesięciu µmol/dm³ [93, 109, 137, 144], w kroplach chmur, od kilku do kilkuset μ mol/dm³ [25, 48, 78, 111], we mgle do kilku mmol/dm³ [14, 61, 89], a w aerozolach od 1 do kilkunastu, a nawet wiecej moli/dm³ [128, 130].

2.2.1. Skład wody atmosferycznej

Skład aerozoli zależy od ich źródeł oraz przemian, jakim ulegają w powietrzu. W pierwszym przybliżeniu można rozróżnić dwa typy aerozoli: morskie i kontynentalne, chociaż częstym przypadkiem jest ich mieszanina.

Największymi na świecie źródłami aerozoli są oceany. Ogromna większość cząstek aerozoli morskich o promieniu większym od 1 µm powstaje podczas pękania licznych,

małych pęcherzyków powietrza powstających podczas rozbijania się fal morskich. Kropelki wody morskiej mogą w powietrzu odparowywać. Zależnie od wilgotności względnej powietrza kropelki mogą zmniejszyć się dwu- lub trzykrotnie, zanim osiągną stan równowagi z powietrzem. Cząstki aerozolu w czystym powietrzu morskim praktycznie nie zawierają składników nierozpuszczalnych. Zakłada się, że nowo tworzone cząstki aerozolu morskiego mają taki sam skład jak woda morska (tabela 2.3).

Tabela 2.3

Sredni skład	wody	morskiej	[63]
--------------	------	----------	------

Składnik	Stężenie,	Składnik	Stężenie,
	mg/kg		mg/kg
Cl	18,980	K	0,380
Na	10,561	C*	0,028
S	0,890	CO3	0,140
SO4	2,650	Br	0,065
Mg	1,272	Sr	0,013
Ca	0,400	В	0,004
		(

*Węgiel nieorganiczny

Głównymi składnikami wody morskiej są jony chlorkowe i sodowe, a stosunek masowy Cl/Na wynosi 1,8. Następne w kolejności są jony siarczanowe i magnezowe, ale ich stężenia są już dużo mniejsze. Stosunek stężeń masowych SO₄/Cl wynosi 0,14, a Mg/Cl 0,07. W miarę upływu czasu i przemieszczania się aerozolu morskiego w głąb lądu jego skład zmienia się pod wpływem obecnych w powietrzu zanieczyszczeń. Przede wszystkim zmniejsza się stężenie jonów chlorkowych i zwiększa się stężenie jonów siarczanowych. Dochodzą również jony azotanowe i amonowe. Spowodowane jest to wypieraniem HCl do fazy gazowej przez mocne kwasy H₂SO₄ i HNO₃, stanowiące trwałe wtórne zanieczyszczenia atmosfery i rozpuszczaniem się w fazie aerozolu obecnego w powietrzu amoniaku. Kationy sodowe, a także magnezowe i wapniowe pozostają w całości w fazie aerozolu.

Aerozole kontynentalne, zarówno pierwotne, będące wynikiem bezpośredniego wprowadzania do atmosfery pyłów, jak i wtórne, powstające w zachodzących w atmosferze przenianach chemicznych typu gaz - cząstka arozolu, stanowią zwykle mieszaninę substancji rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych w wodzie.

Głównymi składnikami rozpuszczalnej w wodzie frakcji aerozoli występujących nad lądami są: H^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- i Cl⁻. W aerozolach kontynentalnych, w odróżnieniu od aerozoli morskich, głównym kationem związanym z anionami jest przeważnie kation amonowy. Masa związków rozpuszczalnych stanowi w przybliżeniu około 60 % całkowitej masy aerozolu. Badania bilansu jonów wykazały, że głównymi związkami obecnymi w aerozolach są (NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃ i NH₄Cl [17]. NH₄Cl występuje lokalnie, NH₄NO₃ może być transportowany ze średnich odległości, a (NH₄)₂SO₄ z dalekich [43]. Głównymi składnikami drobnej frakcji cząstek aerozoli (d < 2 μ m) są (NH₄)₂SO₄ i NH₄NO₃. NH₄Cl stanowi w przybliżeniu jedną piątą NH₄NO₃ i jedną dziesiątą wszystkich związków amonowych (w stężeniach masowych) [106].

O składzie kropel chmur, mgieł i deszczu decydują głównie duże cząstki aerozoli atmosferycznych (0,1 < r < 20 µm), pełniące rolę jąder kondensacji pary wodnej oraz zanieczyszczenia gazowe rozpuszczające się w skroplonej wodzie. Skład opadających kropel deszczu może być jeszcze modyfikowany w wyniku wychwytywania przez nie dużych cząstek aerozoli.

Łatwość poboru próbek opadów atmosferycznych i ich analizy (w wyniku rozwoju nowoczesnych metod instrumentalnych) dała początek wielu badaniom ich składu chemicznego. W ostatnich latach sporo prac poświęcono również badaniu składu chemicznego kropel chmur i mgieł.

Pełne lub częściowe badania składu wody atmosferycznej przeprowadzili między innymi: Vong [145], Sirois [125], Lynch i in. [83] w USA i Kanadzie, Sanhueza i in. [116] w Ameryce Południowej, Hedin i in. [47] w Ameryce Północnej i Europie, Buishand i in. [18], Hansen i in. [41] w północnej Europie, Yamaguchi i in. [155], Minami i Ishizaka [89] w Japonii, Ravichandran i Padmanabhamurty [112], Naik i in. [96] w Indiach oraz Moody i in.[92], Losno i in. [82] nad obszarami morskimi.

Do najczęściej oznaczanych składników wody atmosferycznej należą: aniony: $SO_4^{2^-}$, NO_3^- , CI^- , NO_2^- , $HCO_3^$ kationy: H^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2^+} , Mg^{2^+}

W większości przypadków przewodnictwo elektryczne obliczone z całkowitej sumy stężeń wymienionych anionów i kationów zgadza się dobrze z przewodnictwem zmierzonym. Świadczy to o tym, że jony te są dominującymi składnikami opadów atmosferycznych pod różnymi szerokościami geograficznymi. Stanowią one ponad 90% wszystkich jonów znajdowanych w opadach atmosferycznych. Bardzo często dominującymi składnikami są tylko cztery jony: H⁺, NH₄⁺, SO₄²⁻ i NO₃⁻ [89, 147].

Całkowite stężenia (suma stężeń kationów i anionów) w wodzie deszczowej zwykle zawierają się w zakresie od 20 do 500 mikrogramorównoważników/dm³, a w wodzie mgielnej mieszczą się przeważnie w zakresie 0,5 - 15 miligramorównoważników/dm³ [131].

Chmury deszczowe zajmują znaczną objętość troposfery i przemieszczają się na stosunkowo duże odległości absorbując gazy i aerozole znad dużych obszarów. Mgły tworzą się w niższych masach powietrza i absorbują zanieczyszczenia z mniejszych obszarów i blisko powierzchni Ziemi. W składzie mgły odbija się silnie wpływ lokalnych emisji zanieczyszczeń, takich np. jak NH₃ w rejonach rolniczych, czy HCl w pobliżu spalarni śmieci.

Głównym źródłem chlorków w opadach są aerozole pochodzenia morskiego. Interesujący jest rozkład stężeń chlorków w opadach w funkcji odległości od wybrzeża. W miarę oddalania się od wybrzeża w głąb lądu następuje spadek ich stężenia. Początkowo, na odległości 10 - 20 km od wybrzeża jest on dość gwałtowny, dalej maleje już łagodniej, aż w końcu w pewnej odległości od wybrzeża następuje zahamowanie spadku stężenia i utrzymuje się ono na stosunkowo stałym poziomie. Uważa się, że gwałtowny spadek stężenia Cl⁻ w pobliżu wybrzeża spowodowany jest intensywnym pionowym mieszaniem się mas morskiego powietrza w trakcie ich przemieszczania się w głąb lądu. Prowadzi to do znacznego spadku zawartości soli w warstwie pod chmurami i w konsekwencji w opadach atmosferycznych. Spadek ten kończy się, gdy pionowy rozkład stężeń chlorków w powietrzu staje się wystarczająco jednorodny.

W głębi lądu, w zależności od obszaru, stężenie CI⁻ waha się od kilku dziesiątych do kilkunastu mg/dm³. W Europie Środkowej wartość stężenia CI⁻ w opadach jest znacznie większa niż w USA. Z kolei fakt, że w Anglii i Europie Środkowej stężenia te są wyższe niż w krajach skandynawskich, wskazuje na wpływ dodatkowych (lądowych) źródeł Cl, pod-wyższających poziom powyżej tła soli morskiej. Tymi źródłami są procesy spalania, głównie paliw i lokalnie tworzyw sztucznych, zawierających związki chlorowcopochodne (spalarnie śmieci).

Ważnym i interesującym składnikiem wody atmosferycznej są jony siarczanowe (VI). Ich stężenia w opadach atmosferycznych nad lądami mieszczą się zwykle w zakresie od 1 do 10 mg/dm³, a nad oceanami wartości te zwykle zawierają się między 1 i 2 mg/dm³ [63, 122, 142]. Ponieważ stosunek wagowy SO_4^{2-}/CI^- w wodzie morskiej wynosi 0,14, a stężenie chlorków wynosi około 10 mg/dm³, to widać, że wielkości stężeń jonów SO_4^{2-} w opadach atmosferycznych nad morzem wynikają z zawartości siarczanów w wodzie morskiej. Jednak dokładne badania wykazują, że nawet nad bardzo odległymi obszarami oceanicznymi istnieje zawsze pewien "nadmiar" SO_4^{2-} (w stosunku do tła wynikającego z zawartości SO_4^{2-} w wodzie morskiej), który bardzo szybko zaczyna dominować nad lądem, gdzie prawie cała ilość $SO_4^{2^2}$ jest pochodzenia niemorskiego. Stężenie "nadmiarowego" $SO_4^{2^2}$ nad oceanami wynosi około 0,5 mg/dm³. Występowanie "nadmiarowego" $SO_4^{2^2}$ na obszarach nie zanieczyszczonych jest zjawiskiem szeroko rozpowszechnionym. Nawet w centrum Grenlandii stężenie nadmiarowego $SO_4^{2^2}$ wynosi około 0,25 mg/dm³ i jest o jeden rząd wielkości większe niż stężenia innych składników.

W wodzie mgielnej nad wybrzeżami stężenia $SO_4^{2^-}$ są bardzo wysokie i ich średnie wartości mieszczą się w granicach 6,5 - 52 mg/dm³. Nawet jeśli masy powietrza na tych obszarach byłyby pod wpływem zanieczyszczeń powietrza z kontynentu, to nie tłumaczy to jeszcze tak wysokich wartości. Wyjaśnieniem może być długi czas trwania mgieł morskich (całe dnie), sprzyjający kumulowaniu się $SO_4^{2^-}$. Średni stosunek masowy $SO_4^{2^-}/Cl^-$ w tych mgłach zmienia się od 0,3 do 14. Gdyby przyjąć, że zawartość wody ciekłej w tych mgłach wynosi 0,1 - 0,5 g/m³, to stężenia $SO_4^{2^-}$ w powietrzu mieściłyby się w zakresie od 0,65 do 5,2 $\mu g/m^3$ lub od 3,3 do 26 $\mu g/m^3$, a więc wartości wysokich jak dla miejsc nadmorskich [63].

Stężenie jonów NH₄⁺ w deszczu zmienia się w szerokim przedziale od około 0,01 do 2,5 mg/dm³, z najczęściej spotykanymi wartościami około 0,1 - 0,2 mg/dm³ [63, 122]. Z powodu małego stosunku objętościowego ciekłej wody do powietrza stężenie NH₄⁺ w opadach zależy w dużym stopniu od pH wody w chmurze i zawartości NH₃ w powietrzu. Amoniak należy do składników lotnych i rozpuszczony w wodzie nie pozostaje w niej na stałe, ale w zależności od warunków może przechodzić z fazy gazowej do ciekłej lub odwrotnie. Ogólnie biorąc, stężenie NH₄⁺ w deszczu nad oceanami lub obszarami przybrzeżnymi jest o połowę mniejsze niż w opadach nad obszarami kontynentalnymi. Stosunek masowy NH₄⁺/SO₄²⁻ bywa różny i przeważnie mieści się w granicach 0,1 - 0,3 [63].

Obserwuje się również sezonowe zmiany stężeń jonów amonowych w opadach związane z sezonowymi zmianami stężeń NH_3 w powietrzu. Stężenia NH_4^+ wykazują maksimum wiosną i latem, a minimum zimą. Na obszarach uprzemysłowionych zmiany sezonowe są czasami odwrotne, wskazujące na pochodzenie NH_3 z procesów spalania paliw lub innych procesów antropogenicznych. Nie jest to jednak regułą.

Inną ważną postacią związanego azotu w wodzie deszczowej są azotany(V). Zakres ich stężeń w opadach atmosferycznych nad lądem wynosi około 1,0 - 4,5 mg/dm³ w Europie i nieco mniej, 0,3 - 2,0 mg/dm³, na innych obszarach [63, 122]. Nad morzem i w rejonach przybrzeżnych spotyka się wartości między 0,15 i 0,5 mg/dm³. W Europie są one nieco wyższe niż na innych kontynentach. Sezonowe zmiany stężeń azotanów(V) zaznaczają się słabiej niż zmiany stężeń jonów NH_4^+ , i mają zmienny charakter. Nad obszarami czystymi

(np. większą częścią Szwecji, Australii i niektórymi obszarami USA) maksimum stężeń azotanów(V) występuje wiosną i/lub latem, co wskazuje na glebę jako ich źródło. Nad obszarami zanieczyszczonymi natomiast maksimum występuje zimą. Stężenia nad obszarami morskimi są niższe, co wskazuje na to, że morza i oceany pełnią rolę częściowej zlewni azotanów(V).

Stężenia azotanów(III) w wodzie deszczowej są zwykle bardzo małe w porównaniu ze stężeniami azotanów(V). Ze starszych pomiarów, cytowanych przez Erikssona [32], wynika, że stosunek NO₂⁻/NO₃⁻ wynosi około 0,1 lub mniej. W aerozolach azotanów(III) nie znajduje się. Wynika stąd, że ich utlenianie w wodzie w chmurach i deszczu przebiega dość szybko i można uważać, że ich stężenia są minimalne.

W wodzie atmosferycznej obok anionów kwasów nieorganicznych zidentyfikowano również aniony kwasów organicznych, z których dominujące są mrówczany, octany i szczawiany, a więc aniony kwasów jedno- i dwukarboksylowych o małych masach cząsteczkowych. Wyższe kwasy jedno- i dwukarboksylowe (o wiekszych masach czasteczkowych) również występują, ale w znacznie mniejszych ilościach. Naturalnym źródłem kwasów organicznych lub ich prekursorów są głównie rośliny. Jednak należy również brać pod uwagę aktywność antropogeniczną, zwłaszcza z uwzględnieniem emisji ze środków transportu i komunikacji, a także fotochemiczne utlenianie antropogenicznej materii organicznej. Wyższe stężenia kwasów organicznych w wodzie atmosferycznej obserwuje się wiosną i latem, w okresie wzrostu roślin. Znaczące stężenia notuje się na obszarach tropikalnych i równikowych oraz na obszarach czystych, znacznie oddalonych od źródeł zanieczyszczeń. W klimacie podrównikowym, jak na przykład w Wenezueli, średnie stężenia kwasów mrówkowego i octowego w deszczu wynoszą odpowiednio około 4 i 7 µmol/dm³ [117]. Również nad odległymi obszarami morskimi kwasy organiczne należą do znaczących składników wody atmosferycznej. Nad zachodnim Pacyfikiem całkowite stężenia kwasów dwukarboksylowych w wodzie deszczowej mieszczą się w zakresie 36 - 959 µg/dm³, z czego 50% stanowi kwas szczawiowy, a następnymi z kolei są kwasy malonowy i bursztynowy [123]. Średnie stężenia kwasów mrówkowego i octowego w opadach atmosferycznych na wyspie Amsterdam, leżącej pośrodku Oceanu Indyjskiego, mierzone przez 30 miesięcy w latach 1980 - 1982, wynosiły odpowiednio 3,2 i 0,5 µmol/dm³. Udział tych kwasów w całkowitej kwasowości opadów oceniono na 25% [33]. Kawamura i in. [67] badali zawartość kwasów dwukarboksylowych w aerozolach arktycznych. Dominujący okazał się kwas szczawiowy, o stężeniach mieszczących się w zakresie 1,8 - 70 ng/m³ (średnio 14 ng/m³). W

dalszej kolejności plasują się: kwas malonowy (0,05 - 19 ng/m³, średnio 2,5 ng/m³) i kwas bursztynowy (0,51 - 18 ng/m³, średnio 3,8 ng/m³). Kwasy te stanowiły więcej niż 80% wszystkich kwasów dwukarboksylowych.

Znaczące ilości kwasów organicznych znajdowane są również w opadach atmosferycznych na niektórych obszarach uprzemysłowionych. W wodzie deszczowej w Los Angeles stężenia kwasów jednokarboksylowych (C_1 - C_{10}) mieszczą się w zakresie 5,1 - 91 µmol/dm³ [64], a dwukarboksylowych (C_2 - C_{10}) w zakresie 2,9 - 51 µmol/dm³ [66]. Do dominujących należą: kwas mrówkowy (0,1 - 33 µmol/dm³), octowy (0,3 - 24 µmol/dm³), szczawiowy (0,2 -28 µmol/dm³), bursztynowy (0,03 - 7,3 µmol/dm³) i malonowy (001 - 5,5 µmol/dm³). Aniony kwasów jedno- i dwukarboksylowych stanowiły 11 - 44% wszystkich zmierzonych organicznych i nieorganicznych anionów [68].

Spośród kationów dominujące w wodzie atmosferycznej są najczęściej H⁺ i NH₄⁺, podczas gdy inne jak np. Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, występują w o wiele mniejszych stężeniach. Kationy metali alkalicznych i ziem alkalicznych spotykane w opadach atmosferycznych mogą być pochodzenia morskiego, glebowego lub przemysłowego. Kationy Ca²⁺ i Mg²⁺ mogą występować w większych stężeniach i należeć do składników dominujących na obszarach, gdzie gleba jest bogata w te składniki i istnieje związany z tym przemysł. W takich przypadkach stężenie jonów Ca²⁺ w deszczu może wynosić kilkadziesiąt µmoli/dm³, w chmurze kilkaset, a we mgle nawet tysiąc µmoli/dm³ [14, 25, 61, 78, 93, 144]. Stężenia kationów Na⁺ i K⁺ w wodzie atmosferycznej mogą być większe na obszarach morskich, gdzie we mgle stężenie Na⁺ może sięgać nawet tysiąca µmoli/dm³ [40, 89].

2.2.2. Odczyn wody atmosferycznej

Za naturalny poziom kwasowości wody atmosferycznej przyjmowało się dotychczas 2,5 µmoli H⁺/dm³ (pH 5,6), tj. wartość wynikającą z równowagi czystej wody z dwutlenkiem węgla o stężeniu odpowiadającym atmosferycznemu, tj. około 350 ppm. Jednak naturalny opad mokry zawiera jeszcze małe ilości innych rozpuszczonych w nim substancji, które wpływają na jego kwasowość. Uwzględnienie jeszcze np. naturalnego obiegu siarki podwyższa średnią kwasowość naturalnego opadu mokrego do około 10 µmoli/dm³ (pH 5). Również inne kwaśne i zasadowe składniki występujące naturalnie w atmosferze mogą zmieniać tę wartość. Pomiary kwasowości deszczu i śniegu na obszarach odległych od źródeł zanieczyszczeń potwierdzają wartość 10 µmoli/dm³ jako górną granicę przeciętnej naturalnej

kwasowości mokrego opadu. Aktualnie, według International Standard: ISO 6107 - 08 (1993), termin "kwaśne opady" stosuje się do opadów o pH < 5,0.

Z licznych danych pomiarowych wynika, że pH opadów atmosferycznych może wahać się między 2 i 8, a najczęściej mieści się w zakresie 4 - 6. Na wielu terenach Europy i Ameryki Północnej pH opadów atmosferycznych wynosi 4,0 - 4,5. Na obszarach miejskich w Niemczech 49,5% próbek wody deszczowej miało pH w zakresie 4,1 - 4,4, a 27,5% w zakresie 3,7 - 4,0. 72% próbek wody deszczowej pobranych w tym samym czasie na obszarach wiejskich wykazywało pH między 4,3 i 4,5 [13]. Również w Polsce opady zarówno na obszarach tła, jak i na obszarach miejskich i uprzemysłowionych wykazują odczyn kwaśny o pH < 5,0. W latach 1996 - 1997 w rejonach badań tła zanieczyszczenia atmosfery w 70 -93% próbek dobowych wartość pH była mniejsza od 5,0. Średnie roczne wartości pH w 1996 roku mieściły się w zakresie 4,31 (Śnieżka) - 4,52 (Łeba), a w 1997 roku 4,27 (Śnieżka) -4,79 (Puszcza Borecka) [108].

Badania kwaśnych opadów atmosferycznych na terenie Wielkopolskiego Parku Narodowego, leżącego w pobliżu wielkiej aglomeracji miejskiej Poznania, rozpoczęto w 1991 roku. W kolejnych latach (1991 - 1995) obserwowano systematyczne obniżanie się średniego rocznego odczynu opadów od 4,92 w 1991 roku do 3,81 w 1994 roku. W 1992 roku 88% opadów posiadało pH niższe od 5,6, a w 1995 już prawie wszystkie (poza dwoma) [131]. W następnych latach obniżanie się pH uległo zahamowaniu, a nawet zaobserwowano pewien wzrost pH. Stale jednak utrzymywało się ono w zakresie wartości znacznie poniżej 5,6. Biorąc pod uwagę okres 1992 - 1997, 61% badanych opadów miało pH < 4,6, a 92% miało pH < 5,6. Okazjonalnie obserwowano bardzo niskie wartości pH, poniżej 3,0 [146].

W województwie katowickim w latach 1975 - 1985 badania składu opadów atmosferycznych oraz stopnia ich zakwaszenia prowadzone były okresowo. Z danych pomiarowych wynika, że w latach tych, pomimo znacznej emisji dwutlenku siarki i innych czynników kwasotwórczych opady atmosferyczne charakteryzowały się kwasowością naturalną. Jedynie nikły procent opadów wykazywał odczyn kwaśny. W roku 1989 w Katowicach-Załężu rozpoczęto ciągłe pomiary składu chemicznego opadów atmosferycznych. Stwierdzono, że od 1991 roku następował spadek wartości pH, a od 1993 roku aż około 80 % opadów miało wartość pH poniżej 5 [11].

Bardzo duże wahania wartości pH obserwuje się w mgłach. Oprócz mgieł obojętnych (pH 5 - 7), charakteryzujących się niekiedy bardzo wysokimi stężeniami anionów, spotyka się także mgły bardzo kwaśne (pH 1,8) [131]. Kwasowość aerozoli zależy w dużym stopniu od ilości zaadsorbowanej wody i przypuszczalnie mieści się w zakresie pH 1 - 3. W przypadku niskich wilgotności pH może być nawet mniejsze od 1 [13].

Głównym źródłem jonów H⁺ zakwaszających opady są mocne kwasy mineralne H_2SO_4 , HNO₃ i HCl. Udział HCl w porównaniu z H_2SO_4 i HNO₃ jest nieduży. Udział H_2SO_4 wynosi z grubsza 70%, a HNO₃ 30%. Proporcje między wymienionymi kwasami mogą się zmieniać w zależności od miejsca. Na północno-wschodnich obszarach USA około 65% kwasowości spowodowanej jest przez H_2SO_4 , 30% przez HNO₃ i mniej niż 5% przez HCl. W Europie, wskutek spalania węgla o dużej zawartości chloru, udział HCl może być większy, aż do 15%. Ostatnio na niektórych obszarach obserwuje się wzrost udziału HNO₃ w kwasowości opadów, co prawdopodobnie spowodowane jest zwiększoną emisją NO_x w wyniku rozwoju motoryzacji i transportu lotniczego. Udział kwasów organicznych jest mały. Największe znaczenie ma kwas mrówkowy i octowy. Jednak nawet na obszarach charakteryzujących się wyższym stosunkiem słabych kwasów do mocnych (np. w południowej Kalifornii) pH wody kontrolują przeważnie mocne kwasy. Udział kwasów organicznych może być większy niż kwasów nieorganicznych na obszarach tropikalnych i równikowych [142].

Wyższe wartości pH wody atmosferycznej (pH > 5,6) obserwuje się rzadziej. Przesunięcie wartości pH do zakresu alkalicznego może być spowodowane obecnościa w powietrzu odpowiednio dużej ilości składników alkalicznych, takich jak amoniak lub pył. zawierający związki o charakterze alkalicznym, głównie związki Ca, Mg, Na, K, zawarte w pyle pochodzącym ze skorupy ziemskiej lub emitowanym przez przemysł, np. w popiele lotnym czy pyle z cementowni. Alkaliczny odczyn opadów atmosferycznych obserwuje się np. w południowej Szwecji i Danii. Przyczyną jest pył z występujących na tych obszarach złóż kamienia wapiennego i towarzyszącego mu przemysłu oraz NH3, powstający w wyniku aktywności rolniczej [63]. Innym przykładem są uprawne obszary na prerii w północnośrodkowych Stanach Zjednoczonych, gdzie alkaliczne czastki pyłu tworzące się w wyniku erozji wietrznej gleb i gazowy amoniak w znacznym stopniu decyduja o odczynie opadów atmosferycznych [93]. W Indiach prawdopodobieństwo wystąpienia kwaśnego deszczu (pH < 5,0) wynosi kilka %. Jednak w ostatnich latach w niektórych miejscach Indii wartość pH wody atmosferycznej wykazuje tendencję do obniżania się. W Agrze i Delhi, dwóch miastach, w których nastąpił znaczny rozwój przemysłowy, pH opadów atmosferycznych spadło z 9,1 i 7,0 do 6,3 i 6,1 [13].

W skali globalnej, w wyniku działań zmierzających do zmniejszenia zapylenia powietrza zawartość związków zasadowych w atmosferze w ciągu ostatnich 10 - 30 lat gwałtownie zmalała. W wyniku tego, pomimo redukcji emisji związków siarki i azotu, problem kwaśnych opadów nie tylko nie został złagodzony, ale nawet się pogłębił. Jedynym rozwiązaniem jest obniżenie emisji kwaśnych zanieczyszczeń do poziomu, który byłby neutralizowany przez naturalne ilości zasadowych związków w atmosferze.

2.3. Badania równowag gaz - ciecz w atmosferze

By móc ocenić, czy analiza termodynamiczna układów gaz - ciecz występujących w atmosferze da wyniki bliskie rzeczywistości, należy poznać odpowiedź na pytanie, czy w atmosferze dochodzi do ustalania się badanych równowag. Niezbędnym warunkiem ustalenia się w atmosferze równowag między odpowiednimi składnikami w fazie gazowej i fazie skondensowanej jest, by czas osiągania tych równowag był krótszy od czasów życia kropel deszczu, mgły, chmury czy aerozoli.

Skalę czasu osiągania równowagi procesu rozpuszczania gazu w kropli wody można ocenić analizując charakterystyczne czasy etapów składowych tego procesu: dyfuzji w fazie gazowej, przenoszenia składnika przez powierzchnię międzyfazową, reakcji chemicznej w fazie ciekłej i dyfuzji w fazie ciekłej.

Składnik A rozpuszczony w kropli o promieniu r będzie pozostawał w każdym momencie w równowadze ze składnikiem A, obecnym w otaczającym powietrzu ($[A(t)] = H_{A}p_{A\infty}(t)$, gdzie H_A - efektywna stała Henry'ego, $p_{A\infty}$ - ciśnienie cząstkowe składnika A w powietrzu z dala od kropli), gdy spełnione będą następujące warunki:

- czas ustalania się stacjonarnego profilu stężenia składnika A w fazie gazowej wokół kropli będzie krótki,
- szybkość dyfuzji w fazie gazowej będzie wystarczająco duża, by stężenie składnika A w fazie gazowej wokół kropli było w przybliżeniu stałe (p_{A∞}(t) = p_A(r, t), gdzie p_A(r, t) ciśnienie cząstkowe składnika A przy powierzchni kropli),
- szybkość przenoszenia składnika A przez powierzchnię międzyfazową będzie wystarczjąco duża, by na powierzchni międzyfazowej istniał stale stan równowagi ([A(r, t)] = H_Ap_A(r, t)),

- czas ustalania się równowagi reakcji dysocjacji będzie bardzo krótki,
- szybkość dyfuzji w fazie ciekłej będzie wystarczająco duża, by stężenie składnika A w kropli było w przybliżeniu stałe.

Charakterystyczne czasy osiągania stanu stacjonarnego w fazie gazowej wokół cząstki oszacowane dla różnych promieni cząstek r i typowej wartości kinematycznego współczynnika dyfuzji w fazie gazowej $D_g = 0,1 \text{ cm}^2/\text{s}$ kształtują się następująco [122, 119]:

r, μm	0,1	10	100	1000
$ au_{dg}$, S	2,5.10-10	2,5.10-6	2,5.10-4	2,5.10-2

Ponieważ czasy te są bardzo krótkie, więc można bezpiecznie przyjąć, że stężenie składnika A w fazie gazowej wokół kropli o typowych rozmiarach spotykanych w atmosferze jest zawsze w stanie stacjonarnym.

Charakterystyczny czas osiągania równowagi na powierzchni międzyfazowej gaz – ciecz, czyli czas potrzebny do wzrostu stężenia w kropli przy powierzchni międzyfazowej od wartości początkowej równej zero do wartości równowagowej zależy liniowo od efektywnej stałej Henry'ego (uwzględniającej dysócjację), a więc od pH oraz od współczynnika akomodacji (stosunku liczby cząsteczek zatrzymanych na powierzchni międzyfazowej do liczby zderzeń cząsteczek z tą powierzchnią) [119, 73]. Dla SO₂, przy pH 5 i współczynniku akomodacji 0,1, charakterystyczny czas osiągania równowagi na powierzchni międzyfazowej wynosi około 0,05 s, a przy pH 6,5 około 1 s. Dla NH₃ (współczynnik akomodacji 0,1) charakterystyczny czas wynosi 18 s, a dla kwasu azotowego charakterystyczny czas tego procesu jest krótszy od 1 s [56, 73].

Równowagi reakcji dysocjacji w roztworach wodnych osiągane są praktycznie natychmiast. Przykładowo, charakterystyczny czas dysocjacji kwasu siarkowego(IV) na pierwszym stopniu w roztworach o pH w zakresie 2 - 8 wynosi około $3 \cdot 10^{-7}$ s, a na drugim stopniu dysocjacji rośnie ze wzrostem pH i dla pH < 8 jest krótszy od około 10^{-8} s [119, 122].

Charakterystyczny czas dyfuzji w kropli jest proporcjonalny do kwadratu promienia kropli. Dla typowych kropel chmur o promieniu 10 µm wynosi on 0,01 s. Dla większych kropel, o promieniu 100 µm, charakterystyczny czas dyfuzji wynosi 1 s, a dla kropel deszczu o promieniu 1000 µm wynosi już 100 s [122].

Porównując charakterystyczne czasy poszczególnych etapów procesu rozpuszczania gazów w kropli wody można sądzić, że ogólna szybkość procesu, a więc i czas osiągania równowagi tego procesu zależeć będzie od dyfuzji w fazie gazowej i w fazie ciekłej.

Skale czasu procesu rozpuszczania zanieczyszczeń gazowych w kroplach mgieł i chmur oszacował Herman [49, 50]. Autor, analizując zagadnienia nieustalonej dyfuzji składnika wnikającego do kropli i reagującego w jej wnetrzu, wykazał, że czas osiagania równowagi rozpatrywanego procesu zależy w głównej mierze od stałej Henry'ego i rozmiaru kropli. Im lepiej jest rozpuszczalny gaz w wodzie, tym dłuższego potrzeba czasu do osjagniecia w kropli stężenia odpowiadającego stężeniu równowagowemu z otoczeniem i odwrotnie. Ponadto skala czasu wydłuża się wraz ze wzrostem rozmiaru kropli (jest proporcionalna do kwadratu promienia kropli). Wpływ wodności staje się istotny tylko dla bardzo gestych chmur i mgieł oraz wyjątkowo dobrze rozpuszczalnych gazów [51]. Oszacowane przez tego autora skale czasów dla gazów atmosferycznych istotnych z punktu widzenia oddziaływań z kroplami wody i dla kropel o promieniach od 1 do 1000 μm mieszcza się odpowiednio w zakresie $10^{-3} - 10^{5}$ s. Widać, że dla kropli o promieniu 1000 um i dla gazów dobrze rozpuszczalnych skala czasu jest już dość duża, około 10⁵ s. Trzeba jednak mieć na uwadze, że powyższe skale czasu zostały oszacowane przy założeniu, że kropla znajduje się w stagnacji. Kropla o promieniu 1000 µm nie spełnia tego założenia, ponieważ jest to typowa opadająca kropla deszczu. Dlatego należy przypuszczać, że skala czasu dla takiej kropli bedzie o rzad mniejsza od oszacowanej, z uwagi na korzystniejsze warunki przenoszenia składnika z otoczenia do kropli spowodowane zwiększonym mieszaniem zarówno w fazie gazowej jak i w fazie ciekłej.

Porównując oszacowane skale czasu osiągania równowagi typowych kropel chmur i mgieł z otoczeniem (10^{-3} - 10 s) z czasem życia mgieł i chmur, przyjmując jako wartości typowe odpowiednio 10^4 i 2,5·10⁴ s [110], można stwierdzić, że będą one praktycznie w równowadze z otaczającym je powietrzem, zawierającym rozpatrywane składniki.

W przypadku wahań stężenia składnika w powietrzu atmosferycznym o skali czasowej większej od skali czasu procesu pochłaniania tego składnika przez krople układ będzie śledził zaistniałe zmiany w otoczeniu, odpowiadając odpowiednimi zmianami stanu równowagi.

Skalę czasu osiągania równowagi między gazem a ciekłą cząstką aerozolu atmosferycznego analizowano w pracach [122, 88]. Stwierdzono, że skala czasu osiągania tej równowagi zależy od zawartości wody w aerozolu, rozmiaru cząstek, współczynnika akomodacji i temperatury. Im większe jest stężenie wody w aerozolu, tym wolniejsze wyrównywanie stężeń w fazie ciekłej i tym dłuższy czas dochodzenia do równowagi. Czas ten zwiększa się również ze wzrostem rozmiaru cząstki i obniżaniem się temperatury. Wzrost współczynnika akomodacji może spowodować skrócenie czasu ustalania się równowagi nawet o kilka rzędów, ale tylko w przypadku drobnych cząstek aerozolu. W zanieczyszczonym powietrzu, w wysokich temperaturach i przy małych rozmiarach cząstek aerozolu skala czasu osiągania równowagi jest rzędu kilku sekund. W warunkach natomiast niskich stężeń aerozolu, przy niskich temperaturach i dużych rozmiarach cząstek aerozolu skala czasu może być rzędu kilku godzin lub nawet dni i cząstki aerozolu mogą nie pozostawać w równowadze z fazą gazową.

Zaprezentowane wyniki badań teoretycznych, wskazujące na możliwość ustalania się równowag gaz - ciecz w chmurach i mgłach, potwierdzają również badania laboratoryjne i terenowe.

Przeprowadzone ostatnio za pomocą innowacyjnych, wyrafinowanych technik badania laboratoryjne nad szybkością pochłaniania gazów w kroplach wody w warunkach symulujących warunki atmosferyczne [60, 90, 118] wskazują, że w typowych warunkach atmosferycznych szybkość pochłaniania NH₃, SO₂, HNO₃, HNO₂, HCl, HCOOH, CH₃COOH w kroplach chmur i mgieł jest duża i z dobrym przybliżeniem można przyjąć istnienie stanu równowagi między tymi składnikami w kroplach wody i otaczającym powietrzu.

Wyniki wielu badań wskazują, że również w kroplach deszczu, mimo ich krótszego czasu życia i większych kropel niż w przypadku chmur i mgieł, osiągany jest stan równowagi, zwłaszcza gdy nie są one zbyt duże, gdy nie ma dużych gradientów steżeń w fazie gazowej j gdy krople deszczu są już zakwaszone u podstawy chmury [28, 72, 77, 97]. Badania teoretyczne przeprowadzone przez Barrie'go [7] wykazały, że w przypadku małych kropel deszczu (d ~ 0,05 cm) i przy dużych stężeniach SO2 w powietrzu (~ 1 ppm) czas osiągania równowagi jest rzędu sekund. Jednak ze wzrostem rozmiaru kropli i/lub obniżaniem sie stężenia SO₂ w powietrzu czas osiągania równowagi zwiększa się. Adamowicz [1] ocenił, że duże krople osiągają 10 % teoretycznego składu po opadnieciu 1000 m. Pena i in. [97] przeprowadzili trwające ponad rok ciągłe pomiary stężenia gazowego SO2 w atmosferze i SO2 rozpuszczonego w opadach atmosferycznych. Stężenia S(IV) w próbkach deszczu były bliskie wartościom równowagowym, odpowiadającym zmierzonym stężeniom SO2 w powietrzu. Davies [28] w wyniku przeprowadzonych pomiarów stwierdził, że w przypadku każdego pojedynczego opadu deszczu zgodność między obserwowanymi stężeniami SO2 w deszczu a równowagowymi jest tym większa, w im krótszych odstępach czasu są pobierane próbki deszczu i mierzone jest stężenie SO₂ w powietrzu. Sugeruje to, że w deszczu równowaga gaz

ciecz ustala się szybko. W trakcie trwania opadu, zwłaszcza długotrwałego, warunki w otaczającym powietrzu mogą się znacznie zmieniać, prowadząc do ustalania się coraz to nowych stanów równowagi i w konsekwencji do znacznych zmian stężeń w opadzie. Wartości stężeń równowagowych obliczone na podstawie średniego stężenia w fazie gazowej nie muszą się zgadzać ze średnim zmierzonym stężeniem w wodzie deszczowej podczas długotrwałego opadu.

Badań terenowych dotyczących równowag gaz - ciecz w chmurach jest mniej. Wyniki niektórych pomiarów przeprowadzonych w chmurze [111] i we mgle [62] wykazały, że całkowite stężenie S(IV) zmierzone w kroplach wody było wyższe od stężenia równowagowego obliczonego z uwzględnieniem równowag:

 $SO_{2(g)} + H_2O_{(c)} \neq SO_2 + H_2O$ (2.8)

$$SO_2 H_2 O \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$$
 (2.9)

$$HSO_3 \rightleftharpoons H^+ + SO_3^2$$
(2.10)

Możliwym wytłumaczeniem obserwowanych rozbieżności może być nieuwzględnienie w obliczeniach niektórych mających znaczenie równowag. Ponieważ czas życia kropel chmur jest dłuższy niż kropel deszczu, więc mogą się w nich ustalać jeszcze inne, niż wymienione równowagi z udziałem S(IV), wymagające dłuższego czasu. Sugeruje się, że moga to być reakcje tworzenia kompleksów S(IV) z aldehydami, zwłaszcza z HCHO. stanowiącym 30 - 50 % całkowitej ilości aldehydów w atmosferze [38]. Johnson i in. [61] oraz Seigneur i Saxena [121] porównując obliczone i zmierzone w fazie wodnej stężenia S(IV) oprócz równowag (2.8) - (2.10) uwzględnili jeszcze w obliczeniach równowagę tworzenia sie kompleksu S(IV) z formaldehydem, tj. kwasu hydroksymetanosulfonowego (HMSA). Polepszyło to tylko w niewielkim stopniu zgodność między zmierzonymi a obliczonymi stężeniami S(IV). Dane kinetyczne dostępne w literaturze [12] sugerują, że reakcja tworzenia kompleksu S(IV) z HCHO jest zbyt wolna, żeby wyjaśnić obserwowane różnice między zmierzonymi i obliczonymi stężeniami S(IV) przy typowych czasach życia chmur. Znacznie mniejsze różnice między równowagowymi a zmierzonymi stężeniami SO2 w chmurze stwierdzono w badaniach terenowych opisanych w pracy [75]. Duże odchylenia stężeń SO2 od steżeń równowagowych zaobserwowano tylko dla kilku pomiarów. Odrzucając próbki, w których stężenia S(IV) były bliskie granicy wykrywalności, zakres odchyleń od prawa równowagi był mały. Biorąc pod uwagę niedokładność pomiarów stwierdzono, że w chmurach SO2 w fazach gazowej i ciekłej jest często w stanie równowagi lub blisko stanu równowagi.

Wyniki wielu badań terenowych wskazują na dochodzenie w atmosferze do stanu równowagi również między gazami a ciekłymi lub stałymi cząstkami aerozoli.

Doyle i in. [30] oraz Stelson i in. [127] przeprowadzili obliczenia termodynamiczne dla reakcji

$$NH_{3(g)} + HNO_{3(g)} = NH_4NO_{3(a)}$$
 (2.11)
 $NH_{3(g)} + HCl_{(g)} \approx NH_4Cl_{(a)}$ (2.12)

i porównali obliczone iloczyny równowagowych stężeń $[NH_{3(g)}][HNO_{3(g)}]$ oraz $[NH_{3(g)}][HCl_{(g)}]$ ze zmierzonymi w atmosferze uzyskując dobrą zgodność. Postulat istnienia w atmosferze równowagi gaz \Rightarrow cząstka ciekła lub stała potwierdzają również wyniki innych badań terenowych [39, 42, 44, 52, 114, 140].

Równowagi gaz ≓ cząstka aerozolu nie są osiągane natychmiast [102] i są bardzo czułe na temperaturę i wilgotność względną powietrza [127, 129, 101]. W temperaturach niższych od 15°C potrzeba przynajmniej kilku minut do osiągnięcia równowagi między prekursorami gazowymi a aerozolowymi cząstkami amonowymi. W bardzo niskich temperaturach (< 5°C) i przy wysokich wilgotnościach względnych (wyższych od wilgotności względnych rozpływania się aerozoli) obserwuje się odstępstwa omawianych układów od równowagi [2]. Przyczyn tego upatruje się w limitowaniu w tych warunkach szybkości dochodzenia układu do stanu równowagi przez reakcję chemiczną [102] lub zjawiska transportowe [149].

Omówione wyniki badań teoretycznych, laboratoryjnych i terenowych stanowią podstawę do sformułowania ogólnego wniosku, że oddziaływania gazowych zanieczyszczeń atmosfery z kroplami chmur, mgieł i deszczu oraz cząstkami aerozoli można rozpatrywać w kategoriach równowagi fizykochemicznej i badać metodami termodynamiki chemicznej.

W literaturze istnieje pewna, stosunkowo niewielka, liczba publikacji poświęconych analizie termodynamicznej układów gaz - ciecz występujących w atmosferze. Ponieważ wielkością kontrolującą położenie stanu równowagi kwasowo - zasadowej jest pH, więc równowagowy skład omawianych układów analizuje się zwykle w funkcji pH.

Dla założonego składu fazy gazowej lub ciekłej wyznacza się równowagowe stężenia składników układu w zależności od stężenia jonów wodorowych w fazie ciekłej. Stężenie jonów wodorowych przeważnie przyjmowane jest jako zmienna niezależna i nie jest obliczane ze składu układu, a jest po prostu zakładane. Podejście takie pozwala uzyskać informacje o równowagowych stężeniach poszczególnych postaci danego gazu rozpuszczonego w fazie ciekłej w każdym układzie, niezależnie od obecności innych składników pod warunkiem, że stężenie tego gazu w fazie gazowej i równowagowe stężenie jonów wodorowych w fazie ciekłej będą równe założonym. Analizę taką przeprowadzoną dla SO₂, NH₃ i HNO₃ przedstawiono na przykład w pracach [122, 130].

W nieco inny sposób podeszli do tego zagadnienia Hill i Adamowicz [53], którzy rozpatrywali równowagę rozpuszczania SO₂ w roztworze wodnym o założonym początkowym pH. Równowagowe stężenia jonów H⁺ w fazie ciekłej nie było zakładane, a obliczano je ze składu układu. Autorzy wyprowadzili wzory opisujące równowagowe stężenia jonów H⁺ i HSO₃⁻ w funkcji stężenia SO₂ w fazie gazowej i początkowego stężenia jonów H⁺ w fazie ciekłej. Przy wyprowadzaniu tych zależności założono jednostopniową dysocjację kwasu siarkowego(IV), zaniedbując dysocjację HSO₃⁻ do SO₃²⁻. Ogranicza to zastosowanie wyprowadzonych wzorów do wartości równowagowych pH roztworu nie przekraczających około 5,5.

W pracy [1] rozszerzono ten układ o NH₃ i CO₂. Wyprowadzono równanie trzeciego stopnia opisujące równowagowe stężenie jonów wodorowych w fazie ciekłej w funkcji stężeń SO₂, NH₃ i CO₂ w fazie gazowej i początkowego stężenia jonów wodorowych w fazie ciekłej. Przy wyprowadzaniu tego równania zostały uwzględnione oba stopnie dysocjacji kwasu siarkowego(IV). W przeprowadzonych za pomocą tego równania obliczeniach nie uwzględniono natomiast, podobnie jak w pracy [53], nieidealności roztworu.

Równowagę układu NH₃ - HNO₃ - H₂SO₄ - H₂O rozpatrywał Tang [138]. Autor ten dla założonego składu kropli obliczał równowagowe ciśnienia cząstkowe NH₃ i HNO₃ w fazie gazowej nad kroplą. Zmieniając stężenie H₂SO₄ w roztworze przy stałych stężeniach NH₃ i HNO₃ badał zależność ciśnień cząstkowych NH₃ i HNO₃ w fazie gazowej od pH roztworu. Równowagowe stężenie jonów H⁺ obliczane było na podstawie przyjętego składu fazy ciekłej. Ze względu na złożoność układu nie wyprowadzono równania opisującego równowagowe stężenie jonów wodorowych w funkcji składu fazy ciekłej. Obliczenia wykonywane były metodą iteracji. Jak zaznacza sam autor, wyniki obliczeń nie były zbyt dokładne, zwłaszcza przy wyższych stężeniach w roztworze z powodu wielu założeń upraszczających przyjętych przy wyznaczaniu współczynników aktywności.

W niektórych publikowanych pracach do analizy stanów równowag w układach atmosferycznych gaz - ciecz stosowane są wykresy logarytmiczne. Przedstawiają one zależność logarytmów równowagowych stężeń składników fazy ciekłej od pH przyjmowanego jako zmienna niezależna. Wykonywane są one dla założonego składu fazy gazowej lub sumarycznego składu fazy gazowej i fazy ciekłej. Taki sposób prezentacji równowag rozpuszczania niektórych gazów atmosferycznych w wodzie wybrali autorzy prac

[131, 61, 9]. W pracy [131] przedstawiono wykresy logarytmiczne dla układów: CO2 - H2O. SO₂ - H₂O i NH₃ - H₂O. Wykres dla układu CO₂ - H₂O sporzadzono dla stałego ciśnienia cząstkowego CO₂ w fazie gazowej, wynoszącego 10^{-3,5} atm. Dla układu SO₂ - H₂O zamieszczono dwa wykresy: jeden dla stałego ciśnienia cząstkowego SO2 w fazie gazowej, wynoszącego 2.10⁻⁸ atm i drugi dla sumarycznego stężenia SO₂ w fazie gazowej i ciekłej, wynoszącego 8.10⁻⁷ mol/m³ i zawartości wody ciekłej 5.10⁻⁴ dm³/m³. Wykres dla układu NH₃ - H₂O wykonano dla sumarycznego stężenia NH₃ w fazie gazowej i ciekłej równego 3·10⁻⁷ mol/m³ i zawartości wody ciekłej 5.10⁻⁴ dm³/m³. Behra, Sigg i Stumm w pracy [9] przedstawili wykresy logarytmiczne dla układu NH3 - SO2 - CO2 - H2O dla dwóch przypadków: a) ciśnień cząstkowych SO₂ i NH₃ w fazie gazowej, wynoszących 1.22.10⁻⁸ atm i ciśnienia cząstkowego CO₂ równego 10^{-3,5} atm. b) sumarycznych steżeń SO₂ i NH₂ w fazie gazowej i ciekłej, wynoszących 5·10⁻⁷ mol/m³, zawartości wody ciekłej 10⁻⁴ dm³/m³ j ciśnienia cząstkowego CO₂ w fazie gazowej równego 10^{-3,5} atm. Johnson, Sigg i Zobrist w pracy [61] podają wykres logarytmiczny dla układu NH₃ - SO₂ - HCl - H₂O dla sumarycznych stężeń NH₃, SO₂ i HCl w fazie gazowej i ciekłej, wynoszacych odpowiednio 5.10⁻⁸, 8.4.10⁻⁷ i 2.10⁻⁸ mol/m³ i zawartości wody ciekłej 10⁻⁴ dm³/m³.

Chociaż z zamieszczonych w tych pracach wykresów logarytmicznych można odczytać równowagowy skład fazy ciekłej przy dowolnym jej pH, to jednak nie wiadomo, przy jakim składzie fazy gazowej lub składzie całkowitym faza ciekła przyjmie zadane wartości pH. Wynika to z przyjęcia równowagowego stężenia jonów wodorowych jako zmiennej niezależnej, podczas gdy dla konkretnego układu jest ono funkcją składu układu. Jeden wykres logarytmiczny umożliwia określenie równowagowego składu i pH fazy ciekłej danego układu tylko dla całkowitego składu układu lub składu fazy gazowej, dla których został sporządzony. Aby dla danego układu poznać zależność między pH fazy ciekłej a jej składem całkowitym lub składem fazy gazowej należałoby sporządzić wiele takich wykresów dla różnych składów układu. Byłoby to bardzo żmudne oraz pracochłonne i w publikowanych pracach poprzestaje się na jednym lub dwóch wykresach. Nie uwzględnia się również wpływu siły jonowej. Posługiwanie się wykresami logarytmicznymi ma charakter przybliżony. Popełniane błędy znacznie wzrastają, jeśli odległość między dwoma równoległymi liniami odpowiadającymi stężeniom różnych indywiduów jest niewielka ($\Delta \log c < 1,30$).

3. Cel i zakres pracy

Jak wynika z dokonanego przeglądu literatury, prac poświęconych analizie równowag gaz - ciecz w atmosferze jest niewiele i dotyczą one prostych układów. Najczęściej wyznacza się równowagowy skład fazy ciekłej w funkcji jej pH przyjmowanego jako zmienna niezależna. Chociaż podejście takie pozwala poznać rozkład równowagowych stężeń poszczególnych składników fazy ciekłej w szerokim zakresie pH, to nie wiemy jednak, przy jakim składzie układu faza wodna przyjmie te wartości pH. Tak więc nie poznajemy tutaj istotnej z punktu widzenia zakwaszania wody atmosferycznej zależności między składem układu a pH fazy ciekłej.

Informacje takie można uzyskać analizując równowagowy skład układu w funkcji pH, będącego z kolei funkcją przyjętego składu układu. Jednak zadanie to jest tym trudniejsze, im bardziej złożony jest układ. W literaturze równania opisujące równowagowy skład układu, w tym i stężenie jonów wodorowych, w funkcji składu fazy gazowej podawane są tylko dla najprostszych układów. W przypadku układów bardziej złożonych układ równań opisujących równowagę badanego układu trzeba rozwiązywać metodami numerycznymi. Jednak zarówno ilość, jak i zakres tak przeprowadzonych badań są bardzo ograniczone i siłą rzeczy brak jest jakichkolwiek uogólnień. Ponadto nie podaje się wzorów analitycznych, pokazujących w sposób jawny zależność między stężeniem równowagowym danego składnika (w tym również jonu wodorowego) a składem układu. Wzory przedstawiające taką zależność funkcyjną umożliwiłyby głębszą interpretację stanów równowag w wodzie atmosferycznej oraz ułatwiłyby analizę wpływu jakościowego i ilościowego składu układu na równowagowy skład i pH fazy ciekłej. Z takich wzorów widać bezpośrednio, od jakich składników układu zależy równowagowe stężenie danego składnika i jaki jest to rodzaj funkcji. Z układu kilkunastu czy kilkudziesięciu równań do jednoczesnego rozwiązania nie widać tego wprost.

W literaturze można również znależć sporo prac, których autorzy na podstawie wyników pomiarów składu chemicznego i pH wody atmosferycznej próbują metodami

korelacji i regresji znależć zależność między pH a stężeniem w roztworze któregoś z głównych składników, np. jonu siarczanowego(VI) lub azotanowego(V) albo sumą lub stosunkiem ich stężeń itp. [48, 78, 94, 156]. Jednak takie podejście nie może doprowadzić do zadowalającego rozwiązania, ponieważ pH nie może być opisane tylko za pomocą niektórych wybranych składników, ale muszą być uwzględnione wszystkie główne kwaśne i alkaliczne składniki obecne w roztworze. Poszukiwane zależności można znależć stosując metody termodynamiki chemicznej.

Celem niniejszej pracy była analiza termodynamiczna złożonych układów atmosferycznych gaz - ciecz przeprowadzona z potraktowaniem stężenia jonów wodorowych jako zmiennej zależnej od składu układu. Zakres analizy termodynamicznej obejmował następujące zagadnienia:

- analiza w oparciu o pełny model termodynamiczny równowagowego składu wybranych układów gaz-ciecz, zawierających najważniejsze kwaśne i alkaliczne składniki występujące w atmosferze,
- sformułowanie uproszczonych modeli termodynamicznych złożonych z równań opisujących równowagowy skład fazy ciekłej badanych układów w funkcji:
- a) całkowitego składu fazy ciekłej $m_i = f(m_{c1}, m_{c2}, ..., m_{cn})$,
- b) składu fazy gazowej $m_i = \varphi(p_1, p_2, ..., p_n)$,
- przeprowadzenie analizy pojemności buforowej badanych układów w celu określenia stopnia odporności odczynu wody atmosferycznej na zmiany stężeń kwaśnych i alkalicznych składników obecnych w atmosferze,
- dokonanie uogólnienia otrzymanych wyników na dowolne układy gaz ciecz zawierające kwaśne i alkaliczne składniki występujące w atmosferze.

Zrealizowanie celu pracy wymagało opracowania pełnego modelu termodynamicznego równowagi wieloskładnikowego układu gaz - ciecz, na podstawie którego przeprowadzono obliczenia składu równowagowego kilku układów atmosferycznych, zawierających podstawowe kwaśne i alkaliczne zanieczyszczenia gazowe:

- a) układu NH₃ CO₂ H₂O, zawierającego NH₃ jedyny występujący powszechnie w atmosferze gaz o charakterze alkalicznym i CO₂ - gaz o słabym charakterze kwaśnym, ale stale obecny w atmosferze w dużych stężeniach (w porównaniu z innymi zanieczyszczeniami),
- b) układu NH₃ SO₂ CO₂ H₂O, zawierającego oprócz NH₃ i CO₂ również SO₂ główne zanieczyszczenie pierwotne o charakterze kwaśnym,

c) układu NH₃ - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O, zawierającego H₂SO₄ i HNO₃ - główne zanieczyszczenia wtórne o charakterze silnie kwaśnym,

d) układu NH₃ - H₂SO₄ - HNO₃ - HCl - HNO₂ - SO₂ - CO₂ - H₂O, zawierającego oprócz wymienionych gazów jeszcze inne występujące w atmosferze, jak HCl i HNO₂.

Obliczenia wykonano dla stężeń składników z zakresu ich stężeń atmosferycznych i temperatury 298K.

Rozwiązanie układu nieliniowych równań algebraicznych składających się na pełny model termodynamiczny badanych układów możliwe jest tylko numerycznie, co prowadzi do otrzymania wyników w postaci tabel wartości, a nie wyrażeń analitycznych, pokazujących bezpośrednio postacie funkcji wiążących równowagowe stężenia poszczególnych składników ze składem układu. Dlatego posługiwanie się pełnym modelem termodynamicznym przy analizie i interpretacji równowag jest niewygodne.

Wyniki obliczeń otrzymane na podstawie pełnego modelu termodynamicznego stanowiły podstawę do przyjęcia uzasadnionych założeń uproszczających i sformułowania uproszczonych modeli termodynamicznych złożonych z równań opisujących dostatecznie dokładnie równowagowy skład i pH fazy ciekłej badanych układów w funkcji całkowitego składu fazy ciekłej lub składu fazy gazowej. Modele takie są dogodne do analizy i interpretacji badanych równowag.

Analizę pojemności buforowej przeprowadzono dla układów: NH₃ - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O, NH₃ - H₂SO₄ - HNO₃ - SO₂ - CO₂ - H₂O i NH₃ - Ca(II) - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O, stanowiących często dobre przybliżenie rzeczywistych układów atmosferycznych. W odróżnieniu od ujęcia prezentowanego w literaturze [80] analizę przeprowadzono z uwzględnieniem zależności stężenia jonów wodorowych od składu układu.

W końcowym etapie pracy dokonano uogólnienia otrzymanych wyników na dowolne układy atmosferyczne gaz - ciecz typu NH₃ - mocne zasady - mocne kwasy - słabe kwasy -CO₂ - H₂O.

4. Model termodynamiczny równowagi układu wieloskładnikowego gaz - ciecz

Obiektem badań jest wieloskładnikowy układ gaz - ciecz, w którym zachodzą procesy absorpcji i reakcje chemiczne w fazie ciekłej. Fazę ciekłą stanowi roztwór elektrolitów, w którym ustalają się równowagi jonowe. Przy opracowywaniu modelu termodynamicznego badanego układu korzystano w dużej części z ujęć i interpretacji zagadnień termodynamiki chemicznej przedstawionych w pracach [132, 133].

Układ osiągnie stan równowagi, gdy spełnione zostaną kryteria obu rodzajów ustalających się w nim równowag, tj. równowagi fazowej i chemicznej. W warunkach T, p = const. kryterium równowagi przemiany fazowej gaz - ciecz ($i_{(g)} = i_{(c)}$) jest:

$$\Delta g_{f} = \mu_{i(c)} - \mu_{i(g)} = 0 \tag{4.1}$$

a równowagi chemicznej

$$\Delta g = \sum v_i \mu_{i(c)} = 0 , \qquad (4.2)$$

gdzie:

- $\Delta g_{t}, \Delta g$ potencjały termodynamiczne odpowiednio przemiany fazowej i reakcji chemicznej,
- $\mu_{i(c)}, \mu_{i(g)}$ potencjał chemiczny składnika *i* odpowiednio w fazie ciekłej i gazowej,
- v, współczynnik stechiometryczny.

Wyrażając potencjały chemiczne składników gazowych przez aktywność ciśnieniową

$$_{x)} = \mu_{p}^{\Theta}(T) + RT \ln \frac{a_{p}}{p^{\Theta}}$$
(4.3)

a składników fazy ciekłej przez aktywność molalną

$$\mu_{i(c)} = \mu_{mi}^{\Theta}(T, p) + RT \ln \frac{a_{mi}}{m^{\Theta}}$$
(4.4)

i uwzględniając to w równaniach (4.1) i (4.2) otrzymuje się kryteria równowagi absorpcyjnej i reakcji chemicznej w fazie ciekłej w postaci następujących zależności:

$$K_{a}^{H}(T,p) = \frac{\frac{a_{mi}}{m^{\Theta}}}{\frac{a_{pi}}{p^{\Theta}}}$$

$$K_a(T,p) = \prod_{a} \left(\frac{a_{aa}}{m^{\Theta}}\right)^a \tag{4.6}$$

(4.5)

gdzie:

 $K^{H}(T,p)$ - termodynamiczna stała równowagi fazowej $i_{(g)} \rightleftharpoons i_{(c)}$ zdefiniowana jako

$$\ln K_a^H(T,p) = -\frac{\mu_{m_\ell}^\Theta(T,p) - \mu_{p_\ell}^\Theta(T)}{RT} = -\frac{\Delta g_\ell^\Theta(T,p)}{RT}$$

 $K_{a}(T, p)$ - termodynamiczna stała równowagi chemicznej zdefiniowana jako

$$\ln K_a(T,p) = -\frac{\sum v_i \mu_{m_i}^{\Theta}(T,p)}{RT} = -\frac{\Delta g^{\Theta}(T,p)}{RT}$$

 $\mu_{\mu\nu}^{\Theta}, \mu_{\mu\nu}^{\Theta}$ - standardowe potencjały chemiczne składnika *i* odpowiednio w fazie gazowej i w fazie ciekłej,

a_n - aktywność ciśnieniowa składnika i w fazie gazowej,

 a_{ni} - aktywność molalna składnika i w fazie ciekłej,

 p^{Θ} , m^{Θ} - odpowiednio ciśnienie i stężenie w stanie standardowym.

Jeśli dla aktywności składników w fazie gazowej przyjmie się jako stan odniesienia stan gazu doskonałego pod ciśnieniem 1,000 bar (zgodnie z zaleceniami IUPAC) w dowolnej temperaturze, to $p^{\Theta} = 1$ bar. Dla składników roztworów elektrolitów, zarówno jonowych jak i składników elektrycznie obojętnych, za stan standardowy przyjmuje się stan w fikcyjnym roztworze doskonałym o stężeniu i-tego reagentu 1 mol/kg rozpuszczalnika ($m^{\Theta} = 1$ mol/kg rozpuszczalnika).

Aktywności ciśnieniowa i molalna związane są odpowiednio z ciśnieniem i stężeniem molalnym zależnościami

$$a_{pi} = p_i f_i \tag{4.7}$$

 $a_{mi} = m_i \gamma_{mi} \tag{4.8}$

μ,

gdzie f_i oznacza współczynnik aktywności ciśnieniowej, a γ_{mi} współczynnik aktywności molalnej.

Pod ciśnieniem atmosferycznym można założyć doskonałość fazy gazowej i przyjąć $a_{pi} = p_i$. Zgodnie z tym oraz równaniami (4.5) i (4.6) stan równowagi wieloskładnikowego układu gaz-ciecz, w którym zachodzą procesy absorpcji z reakcjami chemicznymi w fazie ciekłej, wymaga spełnienia równań równowagi fazowej

$$K_{ai}^{H}(T,p) = \frac{\frac{a_{mi}}{m^{\Theta}}}{p^{\Theta}} = \frac{\frac{m_{i}\gamma_{mi}}{m^{\Theta}}}{p^{\Theta}}$$

$$i = 1, \dots, k$$

$$(4.9)$$

dla wszystkich składników gazowych oraz równań równowagi chemicznej

$$K_{aj}(T, p) = \prod_{i} \left(\frac{a_{mi}}{m^{\Theta}}\right)^{v_{ij}} = \prod_{i} \left(\frac{m_{i}\gamma_{mi}}{m^{\Theta}}\right)^{v_{ij}}$$

$$j = 1, \dots, R$$

$$i = 1, \dots, n$$

$$(4.10)$$

dla wszystkich niezależnych reakcji chemicznych w roztworze. W równaniach tych k oznacza liczbę składników w fazie gazowej, n - liczbę składników w fazie ciekłej, a R - liczbę niezależnych reakcji chemicznych w fazie ciekłej. Liczba składników w fazie ciekłej jest większa od liczby składników w fazie gazowej. Rozpuszczone w fazie ciekłej cząsteczki ulegają w niej dysocjacji z wytworzeniem jonów stanowiących również, obok cząsteczek niezdysocjowanych, niezależne składniki roztworu. Składniki gazowe pozostają w bezpośredniej równowadze tylko ze swoimi niezdysocjowanymi cząsteczkami rozpuszczonymi w fazie ciekłej, które z kolei pozostają w równowadze z jonami powstałymi w wyniku ich dysocjacji.

Roztwory elektrolitów wykazują znacznie większe odchylenia od doskonałości niż roztwory niejonowe. Wynika to stąd, że występujące w wodnych roztworach elektrolitów oddziaływania jon - jon oraz jon - dipol trwały są oddziaływaniami bardzo silnymi w porównaniu z oddziaływaniami van der Waalsa. Tak więc, tylko w bardzo rozcieńczonych roztworach elektrolitów można aktywności składników roztworu zastąpić stężeniami przyjmując $\gamma_i \equiv 1$. W roztworach bardziej stężonych należy posługiwać się pojęciem aktywności i współczynnika aktywności. W fazie ciekłej w obliczeniach współczynników aktywności składników roztworu (anionów, kationów i cząsteczek niezdysocjowanych) trzeba uwzględnić nie tylko dalekie oddziaływania elektrostatyczne, zgodnie z klasyczną teorią Debye'a - Hückela, ale również bliskie oddziaływania międzycząsteczkowe. Również na aktywność wody w wieloskładnikowych roztworach elektrolitów wpływają zarówno wzajemne oddziaływania między rozpuszczonymi składnikami, jak i oddziaływania między rozpuszczonymi składnikami a rozpuszczalnikiem. Często przyjmuje się, że aktywność wody w roztworach elektrolitów równa jest jedności. Jednak dla roztworów stężonych założenie to nie jest słuszne.

Istnieje wiele różnych metod wyznaczania współczynników aktywności. Jednak bezpośrednio można zmierzyć tylko średni współczynnik aktywności. Współczynniki aktywności pojedynczych jonów są wielkościami niemierzalnymi, co wynika z niemożliwego do obejścia doświadczalnego warunku elektroobojętności roztworu. Przy określaniu równowag chemicznych w roztworach elektrolitów zwykle konieczna jest znajomość współczynników aktywności jonów ze względu na to, że w reakcji chemicznej biorą udział poszczególne jony, a nie elektrolit jako związek. W tej sytuacji pozostają tylko obliczenia teoretyczne współczynników aktywności jonów.

Bezpośrednią miarą oddziaływań sił międzycząsteczkowych i wynikających stąd odchyleń własności roztworu od stanu doskonałego jest nadmiarowy molowy potencjał termodynamiczny G^E roztworu. Potencjał ten, powiązany ze współczynnikami aktywności składnika (wielkość ta może być wyznaczona doświadczalnie), zależy od składu roztworu, ale nie można go wyrazić uzasadnionymi fizycznie wzorami. W tej sytuacji funkcję

$$G^{E} = RT \sum x_{i} \ln \gamma_{i} = f(x_{1}, \dots, x_{k}) \qquad \text{dla T, p = const.}$$
(4.11)

aproksymuje się zwykle odpowiednimi wzorami empirycznymi.

Spotykane w niektórych układach atmosferycznych, na przykład ciekłych aerozolach, wysokie stężenia uniemożliwiają zastosowanie do obliczania współczynników aktywności jednej z wielu dostępnych w literaturze prostszych metod. W wyniku przeprowadzonych studiów literaturowych jako najlepszą do potrzeb modelowania chemii atmosfery wybrano półempiryczną metodę Pitzera [103, 104, 105]. Pozwala ona na obliczanie współczynników aktywności zarówno poszczególnych składników roztworu, jak i aktywności wody. Można ją stosować w szerokim zakresie stężeń, od roztworów rozcieńczonych aż do roztworów o sile jonowej 6 moli/kg rozpuszczalnika, a czasami, w przypadku elektrolitów słabych, nawet wyższej, do 10 - 20 mol/kg rozpuszczalnika [24]. Metoda Pitzera jest dokładniejsza niż np. metoda Kusika i Meissnera [74], stosowana w modelowaniu chemii atmosfery między innymi np. przez Basseta i Seinfelda [8] czy metoda Bromleya [16] stosowana np. przez Pilinisa i

Seinfelda [100]. Metody te są wyraźnie mniej dokładne niż metoda Pitzera, nawet przy niskich siłach jonowych. Ponadto, nie posiadają one żadnej formalnej metody traktowania równowag asocjacji jonowej, które mają znaczenie w zakwaszonych układach siarczanów. Metoda Pitzera natomiast dobrze reprezentuje zachowanie się wielu elektrolitów, które znane są jako częściowo zasocjowane w roztworze takich np. jak siarczany metali dwuwartościowych, kwas siarkowy i kwas azotowy. Była ona stosowana z dobrymi wynikami między innymi w modelach równowag w wodzie morskiej [150], równowag fazowych w solankach [45, 46], czy równowag faza ciekła - faza gazowa w układach elektrolitów [22]. Mimo iż zasadniczo metoda Pitzera została opracowana dla silnych elektrolitów, to z powodzeniem można ją stosować również do słabych elektrolitów, uwzględniając ich dysocjację.

U podstaw półempirycznej metody Pitzera obliczania współczynników aktywności składników rzeczywistych roztworów elektrolitów leży następujące wyrażenie na nadmiarowy potencjał termodynamiczny G^E roztworów elektrolitów:

$$\frac{G^{E}}{RT} = m_{w}f(I) + \frac{1}{m_{w}}\sum_{i}\sum_{j}\lambda_{ij}(I)n_{i}n_{j} + \frac{1}{m_{w}^{2}}\sum_{i}\sum_{j}\sum_{k}\mu_{ijk}n_{i}n_{j}n_{k}, \qquad (4.12)$$

gdzie m_w oznacza masę rozpuszczalnika w kg, a m_i , n_j , n_k oznaczają liczbę moli składników jonowych *i*, *j*, *k*. Funkcja *f*(*I*), zależna tylko od siły jonowej roztworu, wyraża wpływ dalekich oddziaływań elektrostatycznych między jonami. Parametry λ_{ij} oraz μ_{ijk} wyrażają wpływ bliskich oddziaływań odpowiednio między dwoma i trzema składnikami roztworu. Parametry λ_{ij} oraz μ_{ijk} nie są wielkościami mierzalnymi. Zmierzyć doświadczalnie można jedynie pewne wielkości będące ich kombinacjami. Definiując pomocnicze funkcje i dokonując odpowiednich przekształceń Pitzer podaje ostatecznie następujące wyrażenie na średni współczynnik aktywności elektrolitu MX w mieszaninie elektrolitów:

$$\ln \gamma_{MX} = |z_M z_X| f^T + \frac{2\nu_M}{\nu} \sum_a m_a \left[B_{Ma} + (\sum mz) C_{Ma} + \frac{\nu_M}{\nu_M} \Theta_{Xa} \right] + \frac{2\nu_X}{\nu} \sum_c m_c \left[B_{cX} + (\sum mz) C_{cX} + \frac{\nu_M}{\nu_X} \Theta_{Mc} \right] + \sum_c \sum_a m_c m_a \left[|z_M z_X| B_{ca}' + \frac{1}{\nu} (2\nu_M z_M C_{ca} + \nu_M \Psi_{Mca} + \nu_X \Psi_{caX}) \right] +$$

$$0.5 \sum_c \sum_a m_c m_c \left(\frac{\nu_X}{\nu} \Psi_{ccX} + |z_M z_X| \Theta_{cc'} \right) +$$

$$0.5 \sum_a \sum_a m_a m_a \left(\frac{\nu_M}{\nu} \Psi_{Maa'} + |z_M z_X| \Theta_{aa'} \right)$$

gdzie:

$$Y' = -A_{\varphi} \left[\frac{I^{0,5}}{1+bI^{0,5}} + \frac{2}{b} \ln(1+bI^{0,5}) \right]$$
(4.14)

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \frac{2\beta_{MX}^{(1)}}{\alpha_1^2 I} \Big[1 - (1 + \alpha_1 I^{0.5}) \exp(-\alpha_1 I^{0.5}) \Big] + \frac{2\beta_{MX}^{(2)}}{\alpha_2^2 I} \Big[1 - (1 + \alpha_2 I^{0.5}) \exp(-\alpha_2 I^{0.5}) \Big]$$

$$(4.15)$$

$$B'_{MX} = \frac{2\beta_{MX}^{(1)}}{\alpha_1^2 I^2} \Big[-1 + (1 + \alpha_1 I^{0.5} + 0.5\alpha_1^2 I) \exp(-\alpha_1 I^{0.5}) \Big] +$$

$$\frac{2\beta_{MX}^{(1)}}{\alpha_2^2 I^2} \Big[-1 + (1 + \alpha_2 I^{0.5} + 0.5\alpha_2^2 I) \exp(-\alpha_2 I^{0.5}) \Big]$$

$$C_{MX} = \frac{C_{MX}^*}{2|z_M z_X|^{0.5}}$$
(4.17)

 A_{φ} - stała Debye'a Huckela dla współczynnika osmotycznego; A_{φ} =0,392 dla wody w temp. 298 K,

 $A_{\varphi} = \frac{1}{3} A_{\gamma} = \frac{1}{3} \left(2 \Pi N_0 d_w / 1000 \right)^{1/2} \left(e^2 / DkT \right)^{3/2},$

A, - stała Debye'a Huckela dla współczynnika aktywności,

No - liczba Avogadro,

 $\boldsymbol{z}_{M}, \boldsymbol{z}_{X}$ - odpowiednio wartościowość kationu i anionu,

dw - gęstość wody,

- e ładunek elektronu,
- D stała dielektryczna,
- k stała Boltzmanna,

X, a, a'- aniony,

M, c, c'- kationy,

 $\alpha_1 = 2,0$ dla elektrolitów 1-1 i 2-1 – wartościowych,

 $\alpha_2 = 12,0$ dla elektrolitów 2-2 – wartościowych,

b = 1,2 dla wszystkich elektrolitów w roztworze wodnym w 25°C,

 $\left(\sum mz\right) = \sum_{a} m_{a} |z_{a}| = \sum_{c} m_{c} |z_{c}|,$

- $\beta^{(0)}, \beta^{(1)}, \beta^{(2)}$ parametry charakteryzujące oddziaływania sił elektrostatycznych krótkiego zasięgu między dwoma jonami,
- C^{*} parametr charakteryzujący oddziaływania sił elektrostatycznych krótkiego zasięgu między trzema jonami,
- Θ,Ψ parametry różnicowe określające różnice między oddziaływaniem różnych jonów o tym samym znaku i oddziaływaniem takich samych jonów o tym samym znaku,

 v_M , v_X - liczby jonów M i X w cząsteczce elektrolitu,

 $v = v_M + v_X.$

Zastosowanie pełnego równania Pitzera (4.13) do obliczania współczynników aktywności składników fazy ciekłej złożonego układu gaz - ciecz wymaga znajomości dużej liczby parametrów wzajemnych oddziaływań. Eliminując niektóre z nich można, bez zbytniej szkody dla dokładności, sprowadzić równanie Pitzera do prostszej postaci.

Parametr C^{φ} zwykle ma bardzą małą wartość, a czasami jest on zupełnie do pominięcia. Parametry różnicowe Θ, Ψ wyznacza się, gdy istnieją niezbędne dane. Często mogą być one pominięte bez poważniejszego błędu. Clegg i Brimblecombe [23] obliczając ciśnienie cząstkowe HNO₃ nad stężonymi roztworami wodnymi, zawierającymi jony H⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻, K⁺, NH₄⁺ i Mg²⁺, stosowali metodę Pitzera do obliczania współczynników aktywności i uzyskali dobrą zgodność obliczonych i zmierzonych ciśnień cząstkowych mimo braku wielu parametrów oddziaływań. Cohen, Flagan i Seinfeld [24] wykazali, że uproszczona wersja metody Pitzera, stosująca tylko informacje dla oddziaływań między dwoma składnikami roztworów elektrolitów (z pominięciem wyrazów charakteryzujących oddziaływania różnych jonów o tym samym znaku), jest zupełnie wystarczająca do wyznaczania aktywności wody w mieszanych roztworach elektrolitów. Pomijając parametry C, Θ , Ψ i wstawiając funkcje (4.14) - (4.16) do zależności (4.13) otrzymano następujące równanie opisujące współczynnik aktywności składnika *i* w mieszaninie elektrolitów:

$$\ln \gamma_{mi} = -A_{\mu} z_{i}^{2} \left[\frac{I^{0.5}}{1+1.2I^{0.5}} + \frac{2}{1.2} \ln(1+1.2I^{0.5}) \right] + 2\sum_{j \neq w} m_{j} \left\{ \beta_{ij}^{(0)} + \frac{\beta_{ij}^{(1)}}{2I} \left[1 - \left(1+2I^{0.5}\right) \exp\left(-2I^{0.5}\right) \right] + \frac{\beta_{ij}^{(2)}}{72I} \left[1 - \left(1+12I^{0.5}\right) \exp\left(-12I^{0.5}\right) \right] \right\} - \frac{z_{i}^{2}}{4I^{2}} \sum_{j \neq w} \sum_{k \neq w} m_{j} m_{k} \left\{ \beta_{jk}^{(1)} \left[1 - \left(1+2I^{0.5}+2I\right) \exp\left(-2I^{0.5}\right) \right] + \frac{\beta_{jk}^{(2)}}{36} \left[1 - \left(1+12I^{0.5}+72I\right) \exp\left(-12I^{0.5}\right) \right] \right\} \right\}$$

$$(4.18)$$

i, j, k - jon lub cząsteczka obojętna występująca w analizowanym układzie, *w* - woda.

Równanie opisujące aktywność wody otrzymano wychodząc z równania Gibbsa -Duhema:

$$n_w d \ln a_w = -\sum_i n_i d \ln a_{mi} \qquad \text{dla T, p = const.}$$
(4.19)

Uwzględniając w tym równaniu zależność (4.18) i całkując go otrzymano ostatecznie:

$$\ln a_{w} = M_{w} \left\{ \frac{2A_{\varphi}I^{1.5}}{1+1,2I^{0.5}} - \sum_{i \neq w} \sum_{j \neq w} m_{i}m_{j} \left[\beta_{ij}^{(0)} + \beta_{ij}^{(1)} \exp\left(-2I^{0.5}\right) + \beta_{ij}^{(2)} \exp\left(-12I^{0.5}\right) \right] \right\} - M_{w} \sum_{i \neq w} m_{i} \left[M_{ij} \left[M_{ij} + M_{ij} \left[M_{ij} + M_{ij} \right] + M_{ij} \left[M_{ij} + M_{ij} \right] \right] \right]$$
(4.20)

gdzie M_w - masa cząsteczkowa wody.

Do pełnego opisu równowagi rozpatrywanego układu niezbędne są jeszcze równania bilansu masy poszczególnych pierwiastków w fazie ciekłej (oprócz O i H)

Σ

$$m_{cA} = \sum m_{czA} + \sum m_{jA} \tag{4.21}$$

oraz równanie elektroobojętności roztworu

$$z_i m_i = 0, \qquad (4.22)$$

gdzie:

 m_{cA} - całkowite stężenie pierwiastka A w roztworze,

 $\sum m_{czA}$ - suma stężeń niezdysocjowanych cząsteczek, w skład których wchodzi pierwiastek A,

$$\sum m_{jA}$$
 - suma stężeń jonów zawierających pierwiastek A,
z. - ładunek składnika *i*.

Otrzymany układ równań (4.9), (4.10), (4.18), (4.20) - (4.22) stanowi model termodynamiczny równowagi wieloskładnikowego układu gaz - ciecz, w którym zachodzą procesy absorpcji z reakcjami chemicznymi w fazie ciekłej. Jest to układ równań algebraicznych nieliniowych przedstawiający zależności uwikłane i może on być rozwiązany tylko metodami numerycznymi. Rozwiązywano go metodą Newtona - Raphsona. Danymi wejściowymi do tego modelu mogą być albo całkowite stężenia poszczególnych pierwiastków w fazie ciekłej (m_{cA}), albo stężenia składników w fazie gazowej (p_i). Jeśli danymi wejściowymi będą całkowite stężenia poszczególnych pierwiastków w fazie ciekłej, to wynikiem obliczeń będzie równowagowy skład fazy ciekłej i fazy gazowej. Jeśli natomiast danymi wejściowymi będą stężenia składników w fazie gazowej, to rezultatem obliczeń będzie odpowiadający im równowagowy skład fazy ciekłej oraz całkowite stężenia poszczególnych pierwiastków w fazie ciekłej.

context is a second of a pro-

5. Analiza termodynamiczna wieloskładnikowych układów atmosferycznych gaz - ciecz

5.1. Układ NH3 - CO2 - H2O

Amoniak i ditlenek węgla należą do gazów, które podczas rozpuszczania w wodzie ulegają odwracalnym procesom hydratacji i dysocjacji. Ustalają się wówczas następujące równowagi:

.

$NH_{3(g)} + H_2O_{(aq)} \rightleftharpoons NH_3 H_2O_{(aq)}$	(5.1)
$NH_3 \cdot H_2O_{(aq)} \rightleftharpoons NH_4^+_{(aq)} + OH^{(aq)}$	(5.2)
$\mathrm{CO}_{2(g)} + \mathrm{H}_2\mathrm{O}_{(aq)} = \mathrm{CO}_2 \cdot \mathrm{H}_2\mathrm{O}_{(aq)}$	(5.3)
$\text{CO}_2 \text{ H}_2\text{O}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{H}^+_{(aq)} + \text{HCO}_3^{(aq)}$	(5.4)
$HCO_3^{-}_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + CO_3^{2-}_{(aq)}$	(5.5)
	15 ()

(5.1)

 $H_2O_{(aq)} \rightleftharpoons H_{(aq)} + OH_{(aq)}$ (5.6)

Zagadnienie wyznaczenia równowagowego składu analizowanego układu sprowadza się do rozwiązania układu równań stanowiących jego model termodynamiczny. Zgodnie ze sformułowanym w rozdz.4 ogólnym modelem termodynamicznym równowagi wieloskładnikowego układu gaz - ciecz w skład układu równań, który należy rozwiązać. wchodzą następujące równania:

$$K_{aNH_3}^{H} = \frac{a_{NH_3:H_2O}}{p_{NH_3}} = \frac{m_{NH_3:H_2O}\gamma_{mNH_3:H_2O}}{p_{NH_3}}$$
(5.7)

$$K_{aCO_2}^{H} = \frac{a_{CO_2 \cdot H_2 O}}{p_{CO_2}} = \frac{m_{CO_2 \cdot H_2 O} \gamma_{mCO_2 \cdot H_2 O}}{p_{CO_2}}$$
(5.8)

$$K_{aN(-III)} = \frac{a_{NH_4^+}a_{OH^-}}{a_{NH_3 \cdot H_2O}} = \frac{m_{NH_4^+}\gamma_{mNH_4^-}m_{OH^-}\gamma_{mOH^-}}{m_{NH_3 \cdot H_2O}\gamma_{mNH_3 \cdot H_2O}}$$
(5.9)

$$K_{a1C} = \frac{a_{H^*}a_{HCO_5}}{a_{CO_5H_1O}} = \frac{m_{H^*}\gamma_{mH^*}m_{HCO_5}\gamma_{mHCO_5}}{m_{CO_5H_5}\gamma_{mCO_5H_5O}}$$
(5.10)

$$K_{a2C} = \frac{a_{H^*} a_{CO_5^{2-}}}{a_{HCO_5}} = \frac{m_{H^*} \gamma_{mH^*} m_{CO_5^{2-}} \gamma_{mCO_5^{2-}}}{m_{HCO_5} \gamma_{mHCO_5^{2-}}}$$
(5.11)

$$a_{W} = \frac{a_{H^{*}}a_{OH^{*}}}{a_{H^{*}O}} = \frac{m_{H^{*}}\gamma_{mH^{*}}m_{OH^{*}}\gamma_{mOH^{*}}}{a_{H^{*}O}}$$
(5.12)

 $m_{N(-III)} = m_{NH_3H_2O} + m_{NH_4^*}$ (5.13)

$$m_C = m_{CO_2 H_2O} + m_{HCO_1^-} + m_{CO_2^{2-}}$$
(5.14)

$$m_{NH_4^+} + m_{H^+} = m_{HCO_3^-} + 2m_{CO_3^{3-}} + m_{OH^-}$$
(5.15)

Powyższy układ nieliniowych równań algebraicznych rozwiązywano numerycznie, obliczając występujące w nich współczynniki aktywności poszczególnych składników roztworu i aktywność wody odpowiednio za pomocą równań (4.18) i (4.20).

Obliczenia wykonano dla stężenia CO_2 w fazie gazowej równego 350 ppm, stężeń NH₃ w fazie gazowej zmienianych w zakresie $1 \cdot 10^{-6}$ - 1 ppm, a więc obejmującym zakres stężeń atmosferycznych i dla temperatury 298K.

Dla porównania obliczono również równowagowy skład fazy ciekłej, gdy pozostaje ona w równowadze:

a) tylko z CO2 o stężeniu w fazie gazowej 350 ppm,

b) tylko z NH₃ o stężeniach w fazie gazowej mieszczących się w zakresie $1 \cdot 10^{-6}$ - 1 ppm.

Jeśli w równowadze z wodą pozostaje tylko CO₂ o stężeniu w fazie gazowej wynoszącym 350 ppm, to całkowite stężenie ditlenku węgla rozpuszczonego w wodzie (m_c) wynosi 1,42·10⁻⁵ mol/kg i jest ono praktycznie równe stężeniu cząsteczek niezdysocjowanych CO·H₂O ($m_{CO_1 \cdot H_3O}$), wynoszącemu 1,19·10⁻⁵, a pH roztworu równe jest 5,6.



Rys. 1. Wpływ stężenia NH₃ w fazie gazowej na równowagowy skład fazy ciekłej układu NH₁ - H₂O. T = 298K. p = 1 bar

Fig.1. Effect of NH₃ concentration in the gas phase on equilibrium composition of the liquid phase of the NH₃ H₂O system. T = 298K, p = 1 bar

Wyniki obliczeń składu równowagowego i pH fazy ciekłej pozostającej w równowadze tylko z NH₃ zaprezentowano na rys. 1 i 2. Przy zmianie stężenia amoniaku w fazie gazowej w zakresie $1 \cdot 10^{-6}$ - 1 ppm całkowite stężenie amoniaku rozpuszczonego w wodzie ($m_{N(-111)}$) zmienia się w zakresie od 9,5 $\cdot 10^{-9}$ do 8,7 $\cdot 10^{-5}$ mol/kg, a pH zmienia się od 7,02 do 9,49.



Rys.2. Zależność pH fazy ciekłej układu NH₃ - H₂O od stężenia NH₃ w fazie gazowej. T = 298K, p = 1 bar Fig.2. Dependence of the liquid phase pH of the NH₁ - H₂O system on NH₃ concentration in the gas phase. T = 298K, p = 1 bar

Wyniki obliczeń składu równowagowego i pH dla układu NH₃ - CO_2 - H₂O przedstawiono na rys. 3 i 4. W układzie tym, zawierającym równocześnie gaz alkaliczny - NH₃ i gaz kwaśny - CO₂, następuje wzrost rozpuszczalności obu tych gazów. Całkowite stężenia ditlenku węgla i amoniaku w roztworze zawierają się odpowiednio w zakresie 1,51 · 10⁻⁵ - 7,2 · 10⁻⁴ i 1,61 · 10⁻⁶ - 7,70 · 10⁻⁴ mol/kg. Stężenie niezdysocjowanych cząsteczek CO_2 ·H₂O w roztworze jest stałe i wynosi 1,19 · 10⁻⁵ mol/kg. Stężenia pozostałych składników, z wyjątkiem jonu wodorowego, wzrastają ze wzrostem stężenia NH₃ w fazie gazowej.





Przy stężeniach NH₃ w fazie gazowej wyższych od $2 \cdot 10^{-4}$ ppm stężenia jonów amonowych (NH₄⁺) i wodorowęglanowych (HCO₃⁻) są sobie równe i zarazem wyższe od stężeń wszystkich pozostałych składników. Przy niższych stężeniach gazowego NH₃, stężenia jonów NH₄⁺ w roztworze są mniejsze od stężeń jonów HCO₃⁻. Wynika stąd, że przy stężeniu CO₂ w fazie gazowej wynoszącym 350 ppm stężenia gazowego NH₃ niższe od $2 \cdot 10^{-4}$ ppm są niewystarczające do praktycznie całkowitego zobojętnienia jonów H⁺ w fazie wodnej pochodzących z pierwszego stopnia dysocjacji rozpuszczonego w roztworze ditlenku węgla. Stężenia jonów węglanowych (CO₃²) w roztworze, w zakresie stężeń NH₃ w fazie gazowej

niższych od 2 $\cdot 10^{-4}$ ppm, są o 4 rzędy wielkości mniejsze od stężeń jonów HCO₃⁻. Ze wzrostem stężenia gazowego NH₃ stężenie jonów CO₃²⁻ w roztworze wzrasta, ale nawet przy tak wysokim stężeniu NH₃ jak 1 ppm (w warunkach atmosferycznych raczej niespotykanym). stężenie jonów CO₃²⁻ jest jeszcze o 2 rzędy wielkości mniejsze od stężenia jonów HCO₃⁻. czyli jest praktycznie pomijalne. Ze wzrostem stężenia gazowego NH₃ w zakresie od 1 $\cdot 10^{-5}$ ppm do 0,92 ppm stężenie jonów wodorowych maleje od 1,64 $\cdot 10^{-6}$ do 7,96 $\cdot 10^{-9}$ mol/kg (rys. 3), co odpowiada zmianie pH roztworu od 5,79 do 8,11 (rys. 4). Siła jonowa roztworu zmienia się w zakresie 3,25 $\cdot 10^{-6}$ - 7,23 $\cdot 10^{-4}$ mol/kg.



- Rys.4. Zależność pH fazy ciekłej układu NH₃ CO₂ H₂O od stężenia NH₃ w fazie gazowej przy stężeniu CO₂ w fazie gazowej wynoszącym 350 ppm. T = 298K, p = 1 bar
- Fig.4. Dependence of the liquid phase pH of the $NH_3 CO_2 H_2O$ system on NH_3 concentration in the gas phase at CO₂ concentration in the gas phase 350 ppm. T = 298K, p = 1 bar

Na podstawie przedstawionych wyników obliczeń otrzymanych w oparciu o pełny model termodynamiczny badanego układu (równania (5.7) - (5.15) oraz (4.18) i (4.20)) przyjęto uzasadnione uproszczenia i sformułowano uproszczone modele termodynamiczne, na które składają się równania opisujące zależności równowagowych stężeń poszczególnych składników roztworu w funkcji:

- całkowitego składu fazy ciekłej (wyrażonego za pomocą całkowitych stężeń elektrolitów obecnych w fazie ciekłej),
- składu fazy gazowej.

We wzorach opisujących równowagowy skład fazy ciekłej w funkcji jej składu całkowitego stężenie ditlenku węgla wyrażono stężeniem odpowiadającym fazie gazowej - ciśnieniem cząstkowym p_{co_1} . Jest to równoznaczne z założeniem, że równowagowe stężenie ditlenku węgla w fazie gazowej przy powierzchni kropli równe jest stężeniu ditlenku węgla z dała od kropli. Założenie takie usprawiedliwione jest dużym stężeniem ditlenku węgla w atmosferze (w porównaniu z innymi zanieczyszczeniami gazowymi) i małym stosunkiem objętości wody ciekłej do objętości powietrza ($10^{-8} - 10^{-6}$). W takich warunkach ilość CO₂ rozpuszczającego się w kropelkach wody praktycznie nie powoduje zmiany jego stężenia w fazie gazowej.

5.1.1. Równowagowy skład fazy ciekłej w funkcji jej składu całkowitego

Uproszczone zależności opisujące równowagowe stężenia składników fazy ciekłej w funkcji jej składu całkowitego wyprowadzono dla dwóch przypadków:

- całkowitego stężenia amoniaku mniejszego od całkowitego stężenia ditlenku węgla $(m_{N(-111)} < m_C),$
- całkowitego stężenia amoniaku większego od całkowitego stężenia ditlenku węgla $(m_{N(-HI)} > m_C)$.

Przypadek m_{N(-III)} < m_C

Jeżeli całkowite stężenie amoniaku w roztworze jest mniejsze od całkowitego stężenia ditlenku węgla, to można założyć, że stężenia NH₃·H₂O, OH⁻ i CO₃²·są pomijalnie małe w porównaniu ze stężeniami pozostałych składników. Słuszność tego założenia potwierdza rys. 5, przedstawiający wyniki obliczeń równowagowego składu fazy ciekłej analizowanego układu w zależności od stosunku $m_{N(-M)} / m_c$. Pominięcie wymienionych składników prowadzi do następującego równania elektroobojętności fazy ciekłej:

$$m_{NH_4^*} + m_{H^*} = m_{HCO_1^*} \tag{5.16}$$

i równania bilansu masy amoniaku

$$m_{N(-III)} = m_{NH_4^+}$$
 (5.17)

Uwzględniając w warunku elektroobojętności (5.16) równanie (5.17) i wyrażając stężenie HCO_3^- za pomocą stałych równowag $K_{CO_2}^H$ i K_{1C} oraz odpowiednio przekształcając otrzymujemy

$$m_{H^*}^* + m_{N(-100)}m_{H^*} - K_{1C}K_{CO_2}^{H}p_{CO_2} = 0$$
(5.18)

Rozwiązanie równania (5.18) względem m_{H^*} prowadzi do następującego wzoru uproszczonego opisującego równowagowe stężenie jonów wodorowych:

$$m_{H^*} = 0.5 \left(-m_{N(-101)} + \sqrt{m_{N(-101)}^2 + 4K_{1C}K_{CO_1}^{10}P_{CO_2}} \right)$$
(5.19)

Równowagowe stężenia pozostałych, mających znaczenie składników, wyrażają zależności:

$$m_{NH_4^*} = m_{N(-111)}$$
 (5.20)

$$m_{HCO_1^{-}} = \frac{K_{1C}K_{CO_1}^{H}p_{CO_2}}{m_{H^*}}$$
(5.21)

$$m_{CO_2 \cdot H_2 O} = K_{CO_2}^{H} p_{CO_2}$$
(5.22)

W uproszczonym wzorze (5.21) stężenie jonów H⁺ należy wyrazić za pomocą równania (5.19). Równanie (5.22) jest ścisłe, a nie uproszczone, ponieważ zostało ono wyprowadzone bez żadnych założeń upraszczających.

W przedstawionych równaniach występują stężeniowe stałe równowagi, które należy obliczać ze stałych termodynamicznych, uwzględniając odpowiednie współczynniki aktywności ($K = \frac{K_{e}}{\prod \gamma_{mi}^{\nu_{i}}}$). W szczególnych przypadkach, gdy roztwór jest wystarczająco

rozcieńczony ($\gamma_{mi} \rightarrow 1$), stałe stężeniowe można zastąpić stałymi termodynamicznymi.

Dokładność wyprowadzonych wzorów uproszczonych oceniono względem wyników obliczeń otrzymanych przez numeryczne rozwiązanie układu równań składających się na pełny model termodynamiczny badanego układu (bez żadnych założeń upraszczających). Tak obliczone błędy względne jakimi obarczone są wyniki otrzymane za pomocą wzorów uproszczonych, zestawiono w tabeli 5.1.

Wzór (5.19) odznacza się dość dużą dokładnością. Na błąd obliczeń ma wpływ wartość stosunku $m_{N(-III)}/m_c$. Im jest ona bliższa jedności, tym większy jest błąd. Na przykład, przy stosunku $m_{N(-III)}/m_c = 0,10$ błąd względny obliczeń m_H , wynosi 0,15 %, przy $m_{N(-III)}/m_c = 0,82$ jest on już nieco większy i wynosi 0,76 %, a przy $m_{N(-III)}/m_c = 0,99$ wzrasta do około 3 %.

Przy odpowiednio niskich siłach jonowych roztworu występujące we wzorze stężeniowe stałe równowagi można zastąpić stałymi termodynamicznymi. Błąd obliczeń z zastosowaniem termodynamicznych stałycłł równowag zależy nie tylko od stosunku $m_{N(-III)}/m_c$, ale i od siły jonowej roztworu. Na przykład, przy stosunku $m_{N(-III)}/m_c = 0,99$ błąd względny przy sile jonowej roztworu około $3 \cdot 10^{-4}$ mol/kg wynosi 7,4 %, a przy sile jonowej 9,8- 10^{-2} mol/kg wynosi już 46 %.

Równanie (5.20) daje błędy w zakresie od kilku setnych % (dla $m_{N(-III)}$ znacznie oddalonych od m_c) do około 3% (dla $m_{N(-III)}$ bardzo bliskich m_c). Stężenia jonów HCO₃⁻ obliczone za pomocą równania (5.21) obarczone są niewielkim błędem, rzędu kilku dziesiątych procent. Dla $m_{N(-III)}/m_c > 0,99$ błąd ten jest większy od 3%. Równanie (5.22) nie daje żadnego błędu w stosunku do obliczeń dokładnych, bo jest to równanie pełne, a nie uproszczone.

Przypadek $m_{N(-III)} \ge m_C$

W przypadku gdy $m_{N(-III)} \ge m_C$, równowagowy skład roztworu w funkcji całkowitego stężenia rozpuszczonego w roztworze amoniaku i stężenia CO₂ w fazie gazowej można z wystarczającą dokładnością opisać za pomocą następujących równań:

$$m_{H^*} = \frac{K_{N(-III)}K_{1C}K_{CO_2}^{H}p_{CO_2} + \sqrt{\left(K_{N(-III)}K_{1C}K_{CO_2}^{H}p_{CO_2}\right)^2 + 4m_{N(-III)}K_{N(-III)}K_{W}K_{1C}K_{CO_2}^{H}p_{CO_2}}{2m_{N(-III)}K_{N(-III)}}$$
(5.23)

$$_{NH_{*}^{*}} = \frac{K_{N(-HI)}m_{N(-HI)}m_{H^{*}}}{K_{N(-HI)}m_{H^{*}} + K_{W}}$$
(5.24)

$$_{H_{2},H_{2}O} = \frac{m_{N(-M)}K_{W}}{K_{N(-M)}m_{H^{*}} + K_{W}}$$
(5.25)

 m_{HCOL} - według wzoru (5.21), wyrażając m_{H} . wzorem (5.23),

m

m.

 $m_{CO_1,H,O}$ - według wzoru (5.22).

Wzór (5.23) wyprowadzono przy założeniu, że roztwór nie jest zbyt alkaliczny (pH < 8,3), co usprawiedliwia zaniedbanie w równaniu bilansu ładunków

$$m_{NH_4^*} + m_{H^*} = m_{HCO_1^-} + 2m_{CO_1^{2-}} + m_{OH^-}$$
(5.26)

zarówno stężenia jonów wodorowych, jak i wodorotlenowych, a także węglanowych. Jony węglanowe (CO₃⁻⁻) można pominąć w porównaniu z jonami wodorowęglanowymi (HCO₃⁻) z błędem mniejszym od założonego, gdy $m_{CO_3^{--}} < 0,01\delta m_{HCO_3^{--}}$. Uwzględniając zależność stężeń jonów CO₃²⁻ i HCO₃⁻ od stężenia gazowego CO₂ i odpowiednio przekształcając otrzymujemy warunek, jaki musi spełniać stężenie jonów wodorowych w roztworze, by można było zaniedbać obecność jonów CO₃²⁻:

$$H^* \ge \frac{K_{2C}}{0,01\delta} \tag{5.27}$$

$$pH \le -\log \frac{K_{a2C} \gamma_{HCO_{1}^{-}}}{0.01 \delta \gamma_{CO_{1}^{1-}}},$$
 (5.28)

gdzie δ - założony błąd względny w % spowodowany pominięciem jonów CO₃²⁻.

Wartość pH roztworu, przy jakiej można pomijać jony $\text{CO}_3^{2^2}$, zależy od siły jonowej roztworu. W roztworach rozcieńczonych, gdy $\gamma_{HCO_1^{-\infty}} \approx \gamma_{CO_2^{1-\infty}} \approx 1$, jony $\text{CO}_3^{2^{-\infty}}$ można pominąć z błędem mniejszym od 1 %, gdy pH < 8,33, a w roztworach o sile jonowej np. 0,1 mol/kg ($\gamma_{HCO_1^{-\infty}} = 0,747, \gamma_{CO_2^{1-\infty}} = 0,29$), gdy pH < 7,92.

Uproszczone równania (5.23) - (5.25) dają wyniki z niedużym błędem. Stężenia jonów H^+ , HCO_3^- i niezdysocjowanych cząsteczek $NH_3 \cdot H_2O$ obarczone są najniższymi błędami, kilku dziesiątych %, w pobliżu punktu $m_{N(-11/)} = m_C$. W miarę oddalania się od tego punktu błąd stopniowo wzrasta, ale w zakresie stężeń atmosferycznych $NH_{3(g)}$ i $CO_{2(g)}$ nie przekracza 3 %. Błędy obliczeń stężeń jonów amonowych są jeszcze mniejsze, od kilku setnych do kilku dziesiątych procent.

5.1.2. Równowagowy skład fazy ciekłej w funkcji składu fazy gazowej

Przypadek m_{N(-III)} < m_C

Uproszczone wzory opisujące równowagowy skład fazy ciekłej w zakresie $m_{N(-III)} < m_C$ w funkcji składu fazy gazowej wyprowadzono wyrażając w równaniu elektroobojętności (5.16) stężenia NH₄⁺ i HCO₃⁻ odpowiednio za pomocą stałych równowag K_{NII}^{H} , i $K_{N(-III)}$ oraz $K_{CO_2}^{H}$ i K_{1C} . W wyniku odpowiednich przekształceń otrzymano następujące uproszczone równania opisujące równowagowe stężenia jonów wodorowych i amonowych:

$$m_{H^{+}} = \sqrt{\frac{K_{W}K_{1C}K_{CO_{1}}^{H}p_{CO_{1}}}{K_{W} + K_{N(-III)}K_{NH_{1}}^{N}p_{NH_{1}}}}$$
(5.29)

$$m_{NH_{a}^{*}} = \frac{m_{H^{*}}K_{N(-111)}K_{NH_{3}}^{H}p_{NH_{3}}}{K_{W}}$$
(5.30)

Stężenia jonów HCO_3^- i niezdysocjowanych cząsteczek $CO_2^-H_2O$ oblicza się odpowiednio według wzorów (5.21) i (5.22) wyrażając występujące we wzorze (5.21) stężenie jonów wodorowych m_{H^+} równaniem (5.29).

Wszystkie te równania, niezależnie od wartości stosunku $m_{N(-100)}/m_c$, dają bardzo małe błędy, rzędu kilku dziesiątych %. Stałe klasyczne można zastępować stałymi termodynamicznymi przy siłach jonowych roztworu rzędu $3 \cdot 10^{-4}$ mol/kg i niższych, nie popełniając przy tym błędu większego niż 2 %. Ze wzrostem siły jonowej błąd ten wzrasta i dla I = 0,1 mol/kg wynosi już dwadzieścia kilka %.

Przypadek $m_{N(-III)} \ge m_C$

W przypadku gdy $m_{N(-III)} \ge m_C$, równowagowy skład roztworu w funkcji stężeń CO₂ i NH₃ w fazie gazowej dobrze opisują uproszczone równania:

$$n_{H^*} = \sqrt{\frac{K_W K_{1C} K_{CO_1}^H p_{CO_2}}{K_{N(-HI)} K_{NH_1}^H p_{NH_2}}}$$
(5.31)

$$P_{NH_3-H,O} = K_{NH_3}^{H} p_{NH_3}$$
(5.32)

 m_{NH^+} - według wzoru (5.30), wyrażając m_{H^+} wzorem (5.31),

 m_{HCOI} - według wzoru (5.21), wyrażając m_{H} . wzorem (5.31),

 $m_{CO_1 \cdot H_1 O}$ - według wzoru (5.22).

Równania te, mimo iż uproszczone, są dość dokładne. Błędy względne obliczeń mieszczą się w zakresie od kilku setnych do 3 %, pod warunkiem spełnienia przyjętego przy ich wyprowadzaniu założenia o pomijalności jonów $CO_3^{2^*}$ w fazie ciekłej.

W warunkach, gdy $m_{N(-III)} > m_C$ i gdy można pominąć jony CO₃²⁻, równanie elektroobojętności roztworu można zapisać w postaci:

 $m_{NH_{A}^{*}} = m_{HCO_{A}^{*}}, \qquad (5.33)$

co po uwzględnieniu równań (5.21) i (5.30) prowadzi do zależności

$$\frac{p_{NH_3}}{p_{CO_3}} = \frac{K_W K_{1C} K_{CO_3}^{\prime\prime}}{m_{H^*}^2 K_{N(-III)} K_{NH_3}^{\prime\prime}}$$
(5.34)

Stąd warunek pomijalności jonów CO_3^{2-} w roztworze przyjmuje postać:

$$\frac{p_{NH_3}}{p_{CO_4}} < \frac{K_W K_{1C} K_{CO_4}^{''}}{m_{H^*}^2 K_{N(-11)} K_{NH_3}^{''}},$$
(5.35)

gdzie m_{μ^*} oznacza graniczne stężenie jonów wodorowych, przy którym można jeszcze pominąć $\text{CO}_3^{2^2}$ z założonym błędem δ. Stężenie to wyznacza się ze wzoru (5.27).

W analizowanym układzie w zakresie stężeń NH₃ i CO₂ spotykanych w powietrzu atmosferycznym siły jonowe fazy ciekłej nie osiągają dużych wartości. W roztworach o sile jonowej $I = 7,234\cdot10^{-4}$ mol/kg, odpowiadającej stężeniom NH₃ i CO₂ w fazie gazowej wynoszącym odpowiednio 0,92 i 350 ppm, jony CO₃²⁻ w roztworze można pominąć, gdy pH < 8,29, a więc gdy $a_{H^*} > 5,16\cdot10^{-9}$ mol/kg, co odpowiada $m_{H^*} > 5,32\cdot10^{-9}$ mol/kg. Wstawiając tę wartość m_{N^*} do wyrażenia (5.35) otrzymujemy następujący warunek pomijalności jonów CO₃²⁻ w roztworach o sile jonowej do 7,234·10⁻⁴ mol/kg:

$$\frac{P_{NH_{3}}}{P_{CO_{3}}} < \frac{K_{W}K_{1C}K_{CO_{2}}^{H}}{2,83 \cdot 10^{-17}K_{N(-1II)}K_{NH_{3}}^{H}}$$
(5.36)

Wstawiając w miejsce stężeniowych stałych równowag odpowiednie wartości liczbowe otrzymujemy ostatecznie następujący warunek pomijalności jonów $\text{CO}_3^{2^\circ}$ w roztworach o sile jonowej do 7,234·10⁻⁴ mol/kg:

$$\frac{P_{NH_3}}{P_{CO_3}} < 5,51 \cdot 10^{-3} \tag{5.37}$$

Jeśli przyjmiemy, że stężenie CO_2 w fazie gazowej wynosi 350 ppm, to stężenie NH_3 musi być mniejsze od 1,93 ppm, by w roztworze można było pominąć jony CO_3^{2-} z błędem mniejszym niż 1 %. W atmosferze stężenia amoniaku są zwykle znacznie mniejsze.

Praktyczne skorzystanie z wyprowadzonych równań opisujących równowagowy skład roztworu w zależności od stężeń składników w fazie gazowej uwarunkowane jest możliwością określenia kryterium, jakie muszą spełniać stężenia NH₃ i CO₂ w fazie gazowej, by w fazie ciekłej całkowite stężenie rozpuszczonego amoniaku $m_{N(-III)}$ było mniejsze lub większe od całkowitego stężenia rozpuszczonego dwutlenku węgla m_c . Kryterium to znaleziono analizując równania bilansu masy N(-III) i C:

 $m_{N(-III)} = m_{NH_*^*} + m_{NH_3 \cdot H_2 O}$

(5.38)

(5.39)

 $m_C = m_{HCO_1^-} + m_{CO_2^-H_2O}$

Na rys. 3 widać, że przy bardzo niskich stężeniach NH₃ w fazie gazowej stężenia jonów amonowych i niezdysocjowanych cząsteczek NH₃·H₂O są mniejsze od stężeń jonów HCO₃⁻ i niezdysocjowanych cząsteczek CO₂·H₂O, a więc $m_{N(-III)}$ jest mniejsze od m_c . Przy wyższych stężeniach NH₃ w fazie gazowej stężenie jonów NH₄⁺ jest równe stężeniu jonów HCO₃⁻, a o różnicy między całkowitymi stężeniami $m_{N(-III)}$ i m_c decydują stężenia cząsteczek niezdysocjowanych. Dopóki stężenie cząsteczek NH₃·H₂O jest mniejsze od stężenia cząsteczek CO₂·H₂O, dopóty $m_{N(-III)} < m_c$. Z dość dobrą dokładnością (taką, z jaką można pominąć udział jonów CO₃²⁻ w m_c) można przyjąć, że $m_{N(-III)} = m_c$, gdy $m_{NH_3 \cdot H_2O} = m_{CO_2 \cdot H_2O}$. Wyraźnie widać to na rys. 5, przedstawiającym zależność składu równowagowego fazy ciekłej od stosunku $m_{N(-III)} / m_c$.



Rys.5. Zależność równowagowego składu fazy ciekłej układu NH₃ - CO₂ - H₂O od stosunku całkowitych stężen w fazie ciekłej $m_{N(-HI)} / m_{C(IV)}$. Stężenia w fazie gazowej: NH₃ - 10⁻⁵ + 1 ppm, CO₂ - 350 ppm. T = 298K, p = 1 bar

Fig.5. Dependence of the equilibrium liquid phase composition of the NH₃ - CO₂ - H₂O system on the total concentrations ratio $m_{N(=HI)} / m_{C(H')}$ in the liquid phase. Concentrations in the gas phase: NH₃ - 10⁵ + 1 ppm, CO₂ - 350 ppm. T = 298K, p = 1 bar

Ponieważ stężenia niezdysocjowanych cząsteczek w roztworze związane są ze stężeniami NH₃ i CO₂ w fazie gazowej zależnościami (5.32) i (5.22), więc warunek $m_{N(-III)} < m_C$ będzie spełniony, gdy w fazie gazowej stężenia NH₃ i CO₂ będą spełniały kryterium:

$$\frac{p_{NH_1}}{p_{CO_1}} < \frac{K_{CO_2}^{H}}{K_{NH_1}^{H}}$$
(5.40)

W kryterium tym, przy założeniu $\gamma_{NH_3,H_3O} \approx \gamma_{CO_2,H_3O}$, stężeniowe stałe równowagi można zastąpić stałymi termodynamicznymi. Przy stężeniu CO₂ w fazie gazowej wynoszącym 350 ppm, stężenie gazowego NH₃ musi być mniejsze od 0,213 ppm, by w fazie ciekłej $m_{N(-HI)}$ było mniejsze od m_C .

Wszystkie uproszczone równania dla układu $NH_3 - CO_2 - H_2O$ wraz z zakresami ich stosowalności i błędami jakie dają w porównaniu z obliczeniami dokładnymi, polegającymi na rozwiązaniu układu równań składających się na pełny model termodynamiczny badanego układu, zestawiono w tabelach 5.1 i 5.2.

Tabela 5.1

Wzory uproszczone do obliczania równowagowych stężeń składników układu NH₃ – CO₂ – H₂O w funkcji całkowitych stężeń w fazie ciekłej

	Siła jonowa	m _{N(-111)}	Błąd względny, %		
Wzór	roztworu		Stałe	Stałe	
	mol/kg	··*C	termod.	stęż.	
m _{N(-111)}	$/m_{c} < 1$				
	3,25 10-6	0,106	0,4	0,15	
the second se	3,52 10-6	0,13	0,46	0,15	
$m = 0.5(-m_{10}, m_{10} + \sqrt{m_{10}^2, m_{10}^2 + 4K_{10}K_{10}^H, p_{co}})$	5,16-10-5	0,817	2,48	0,76	
H^{*} V^{*} V^{*	2,33.10-4	0,978	6,3	2,9	
	2,9.10-4	0,994	7,4	3,6	
	9,76-10-2	0,99	46,6	2,9	
	3,25.10.6	0,106	0,03		
	3,52.10-6	0,13	0,04		
$m_{NH_{*}} = m_{N(-III)}$	5,16 10 5	0,817	0,54		
Mit	2,33.10-4	0,978	2,39		
	2,9 10 4	0,994	2,98		
	9,76·10 ⁻²	0,99	1,94		
	3,25-10-6	0,106	0,003	0,15	
	3,52.10-6	0,13	0,019	0,15	
$K_{1c}K_{c0}^{H}p_{c0}$	5,16 10-5	0,817	0,82	0,81	
$m_{HCO_1} = \frac{1}{m}$	2,33.10-4	0,978	3,0	0,14	
<i>m_H</i> *	2,9.10-4	0,994	3,73	3,73	
	9,76 10 ⁻²	0,990	3,02	3,02	

Tabela 5.2

Wzory uproszczone do obliczania równowagowego składu układu NH3 - CO2 - H2O v	W
funkcji stężeń w fazie gazowej	

and the second s	Siła jonowa	$m_{N(-III)}$	Błąd wzgl	ędny, %
Wzór	roztworu	m	Stałe	Stałe
	mol/kg	11°C	termod.	stęż.
$\frac{p_{NH_1}}{p_{CO_2}} < \frac{K_{CO_2}^H}{K_{NH_1}^H} \text{ (odpowiada w faz}$	zie ciekłej warunko	owi m _{N(-III}	$m_{c} < 1$	
10.0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	3,25.10-6	0,106	0,31	0,10
	3,52 10 6	0,13	0,36	0,08
K _{III} K _{IC} K ^{III} _{CO} P _{CO}	5,16 10 5	0,817	0,98	0,15
$m_{H^*} = \sqrt{\frac{W + W + W + W}{W + W}}$	2,33.10-4	0,978	2,06	0,31
$\bigvee \mathbf{K}_W + \mathbf{K}_{N(-III)} \mathbf{K}_{NH_3} \mathbf{P}_{NH_3}$	0,29.10-3	0,994	2,32	0,36
	9,76·10 ⁻²	0,99	25,1	0,53
	3,25.10-6	0,106	0,32	0,11
	3,52-10 ⁻⁶	0,13	0,32	0,10
$m_{\mu}, K_{N(-\mu)}K_{NH}^{\mu}, p_{NH}$	5,16.10-5	0,817	0,98	0,15
$m_{NH_4^*} = \frac{K_{NH_4^*}}{K_{NH_4^*}}$	2,33.10-4	0,978	2,08	0,31
	0,29.10-3	0,994	2,33	0,36
	9,76.10-2	0,99	27,3	0,53
	3,25.10-6	0,106	0,12	0,09
	3,52.10-6	0,13	0,12	0,10
$K_{1C}K_{CO}^{\prime\prime}p_{CO}$	5,16.10-5	0,817	0,70	0,14
$m_{HCO_3} = \frac{m}{m}$	2,33.10-4	0,978	1,47	0,30
···· <i>H</i> *	0,29.10-3	0,994	1,62	0,36
	9,76 10 ⁻²	0,99	26,5	0,53
$\frac{P_{NH_1}}{P_{CO_2}} \ge \frac{P_{CO_2}}{K_{NH_1}^m} \text{ (odpowiada w fat}$ $\frac{P_{NH_1}}{P_{CO_2}}$	zie ciekłej warunko - < 5,51 10 ⁻³	owi m _{n(-III}	$m_c \ge 1$	
	3,32.104	1,002	1,97	0,04
	7,23.10-4	1,063	3,35	0,79
K K K C Pcc	9,25.10-4	1,087	4,24	0,93
$m_{H^*} = \sqrt{\frac{\mu_{H^*} + \mu_{H^*} + \mu_{H^*}}{\mu_{H^*}}}$	9,8.10-2	1	25,3	0,90
$\mathbf{\Lambda}_{N(-III)}\mathbf{\Lambda}_{NH}, P_{NH},$	0,099	1,01	25,4	0,74
	0,104	1,1	27,0	2,27
	3,32.10.4	1,002		0,24
$m_{\mu\nu}K_{\mu\nu}K_{\mu\nu}^{\mu}p_{\mu\nu}$	7,23.10-4	1,063		2,36
$m_{NH_4^*} = \frac{H^*}{V}$	9,25.10-4	1,087	0,37	0,08
Λ _W	3.39 10-4	1,004	0,08	0.01
				0,0.

cd. tabeli 5.1 $m_{N(-III)}/m_C \ge 1$ $m_{H^+} \geq \frac{K_{2C}}{0,01\delta}$ 3,32.10-4 1,002 4,75 0,19
$$\begin{split} m_{n,*} &= \frac{1}{2K_{n(-m)}m_{n(-m)}} \left[K_{m_1-m_1} K_{ic} K_{co,}^{n} p_{co,} + \sqrt{(K_{m_1-m})K_{ic} K_{co,}^{n} p_{co,}}^2 + 4m_{m_1-m_1} K_{n(-m)} K_w K_{ic} K_{co,}^{n} p_{co,} \right] \end{split}$$
7,23.104 1,063 6,98 1,30 9,25-10-4 1,087 7,86 1,72 9,8-10-2 44,73 0,012 1 0,099 1,01 44,8 1,44 0,104 1,1 44,8 4,18* 3,32.10-4 1,002 0,015 ____ $m_{NH_{u}^{*}} = \frac{K_{N(-III)}m_{N(-III)}m_{H}}{K_{N(-III)}m_{H^{*}} + K_{W}}$ 7,23-10-4 1,063 0,31 ____ 9,25.10-4 1,087 0,70 0,14 9,8 10² 1 1,88 0,03 0,099 1,01 0,02 0,04 0,104 1,1 6,21 0,34 3,32.10.4 1,002 0,45 ----7,23.10-4 1,063 4,3 ____ $m_{NH_3 H_2 O} = \frac{m_{N(-III)} K_w}{m_{H^+} K_{N(-III)} + K_w}$ 9,25 10 4 1,087 7,8 1,60 9,8-10-2 1 81,7 1,2 0,099 1,01 81.2 1,4 0,104 1,1 74,2 4,0 3,32.10-4 1,002 0,77 ____ 7,23 104 1,063 ____ 1,21 $m_{HCO_1} = \frac{K_{1C} K_{CO_2}^{H} p_{CO_2}}{m_{u}}.$ 9,25.104 1,087 1,75 1,18 9,8 10² 1 0,64 1,24 0,099 1,01 0,75 1,47 0,104 1,1 1,80 4,36 3,32.10-4 1,002 0,65 0,78 $m_{ow} = \frac{K_w}{m_w}$ 9,25-10-4 1,087 1,21 1,75 9.8 10-2 1 2,88 1,24 1,01 0,099 2,78 1,47 0.104 1,1 1,86 4,36* ^{*} Niespełnione kryterium $m_{H^*} \ge \frac{K_{BC}}{0.01\delta}$ dla $\delta = 1\%$.

			CC	1. tabeli :
	3,32 10-4	1,002	_	0,55
	7,23.10-4	1,063	-	0,91
$K_{1C}K_{CO}^{H}, p_{CO},$	9,25.10-4	1,087	2,55	0,94
$m_{HCO_1} = \frac{m_{H^*}}{m_{H^*}}$	9,8.10-2	1	26,5	0,65
	0,099	1,01	26.5	0,80
	0,104	1,1	25,8	2,33
	3,32 10 4	1,002	1,80	0,40
$m - \frac{K_w}{K_w}$	9,25.10.4	1,087	2,52	0,94
тон т _н ,	9,8-10 ⁻²	1	23,9	0,65
	0,099	1,01	23,9	0,75
	0,104	1,1	23,0	2,33*
$\frac{p_{NH_{\gamma}}}{p_{CO_{\gamma}}}$	< 5,51 10 ⁻³			
$\frac{p_{NH_{2}}}{p_{CO_{2}}}$	< 5,51 · 10 ⁻³	0,1063	0,22	0,005
$\frac{p_{NH_{\gamma}}}{p_{CO_{\gamma}}}$	$< 5,51 \cdot 10^{-3}$ 3,25 \cdot 10^{-6} 3,4 \cdot 10^{-4}	0,1063	0,22	0,005
$\frac{p_{NH_{1}}}{p_{CO_{2}}}$ $\overline{K_{W}K_{1C}K_{CO_{2}}^{H}p_{CO_{2}}+K_{W}^{2}}$	$< 5,51 \cdot 10^{-3}$ $3,25 \cdot 10^{-6}$ $3,4 \cdot 10^{-4}$ $7,23 \cdot 10^{-4}$	0,1063 1,004 1,0627	0,22 2,42 3,83	0,005 0,31 0,66
$\frac{p_{NH_{3}}}{p_{CO_{3}}}$ $m_{H^{*}} = \sqrt{\frac{K_{w}K_{1C}K_{CO_{3}}^{H}p_{CO_{3}} + K_{w}^{2}}{K_{w} - K_{w}^{H} - p_{w} + K}}$	$< 5,51 \cdot 10^{-1}$ $3,25 \cdot 10^{-6}$ $3,4 \cdot 10^{-4}$ $7,23 \cdot 10^{-4}$ $9,25 \cdot 10^{-4}$	0,1063 1,004 1,0627 1,087	0,22 2,42 3,83 4,24	0,005 0,31 0,66 0,84
$\frac{p_{_{NH_3}}}{p_{_{CO_3}}}$ $m_{_{H^-}} = \sqrt{\frac{K_w K_{_{1C}} K_{_{CO_3}}^{_{H}} p_{_{CO_3}} + K_w^2}{K_{_{N(-III)}} K_{_{NH_3}}^{_{H}} p_{_{NH_3}} + K_w}}$	$< 5,51 \cdot 10^{-3}$ $3,25 \cdot 10^{-6}$ $3,4 \cdot 10^{-4}$ $7,23 \cdot 10^{-4}$ $9,25 \cdot 10^{-4}$ $9,8 \cdot 10^{-2}$	0,1063 1,004 1,0627 1,087 1	0,22 2,42 3,83 4,24 25,3	0,005 0,31 0,66 0,84 0,64
$\frac{p_{NH_{3}}}{p_{CO_{2}}}$ $m_{H^{*}} = \sqrt{\frac{K_{w}K_{1C}K_{CO_{2}}^{H}p_{CO_{3}} + K_{w}^{2}}{K_{N(-H)}K_{NH_{3}}^{H}p_{NH_{3}} + K_{w}}}$	$< 5,51 \cdot 10^{-1}$ $3,25 \cdot 10^{-6}$ $3,4 \cdot 10^{-4}$ $7,23 \cdot 10^{-4}$ $9,25 \cdot 10^{-4}$ $9,8 \cdot 10^{-2}$ $0,099$	0,1063 1,004 1,0627 1,087 1 1,01	0,22 2,42 3,83 4,24 25,3 25,4	0,005 0,31 0,66 0,84 0,64 0,74

5.2. Układ NH₃ - SO₂ - CO₂ - H₂O

Analiza termodynamiczna układu NH3 - SO2 - CO2 - H2O wymaga równoczesnego uwzględnienia następujących równowag:

$\mathrm{NH}_{3(g)} + \mathrm{H}_2\mathrm{O}_{(aq)} \rightleftharpoons \mathrm{NH}_3 \cdot \mathrm{H}_2\mathrm{O}_{(aq)}$	(5.41)
$NH_3 \cdot H_2O_{(aq)} \equiv NH_4^+_{(aq)} + OH^{(aq)}$	(5.42)
$SO_{2(g)} + H_2O_{(aq)} \rightleftharpoons SO_2 \cdot H_2O_{(aq)}$	(5.43)
$SO_2 \cdot H_2O_{(aq)} = H^+_{(aq)} + HSO_3^{(aq)}$	(5.44)
$HSO_{3}(aq) = H^{+}(aq) + SO_{3}^{2}(aq)$	(5.45)
$CO_{2(g)} + H_2O_{(aq)} \rightleftharpoons CO_2 \cdot H_2O_{(aq)}$	(5.46)
$CO_2 \cdot H_2O_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + HCO_3^{(aq)}$	(5.47)
$HCO_{3(aq)} = H^{\dagger}_{(aq)} + CO_{3(aq)}^{2}$	(5.48)
$H_2O_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^{(aq)}$	(5.49)

W celu przeanalizowania równowagowego składu fazy ciekłej badanego układu w funkcji składu fazy gazowej przeprowadzono dwie serie obliczeń, jedną dla stężenia SO_2 w fazie gazowej równego 0,01 ppm, a więc spotykanego w stosunkowo czystym powietrzu i drugą dla stężenia SO_2 , wynoszącego 0,5 ppm, a więc charakterystycznego dla silnie zanieczyszczonego powietrza.. Stężenie amoniaku w fazie gazowej w obu seriach zmieniano w szerokim zakresie, a stężenie CO_2 było stałe i wynosiło 350 ppm. Wyniki przedstawiono na rys. 6 - 8.



Rys.6. Wpływ stężenia NH₃ w fazie gazowej na równowagowy skład fazy ciekłej układu NH₃ - SO₂ - CO₂ - H₂O przy stężeniach pozostałych składników w fazie gazowej: SO₂ - 0,01 ppm, CO₂ - 350 ppm. T = 298K, p = 1 bar

Fig.6. Effect of NH₃ concentration in the gas phase on the equilibrium liquid phase composition of the NH₃ -SO₂ - CO₂ - H₂O system at other gaseous species concentrations: SO₂ - 0,01 ppm, CO₂ - 350 ppm. T = 298K, p = 1 bar


- Rys.7. Wpływ stężenia NH₃ w fazie gazowej na równowagowy skład fazy ciekłej układu NH₃ SO₂ CO₂ H₂O przy stężeniach pozostałych składników w fazie gazowej: SO₂ 0,5 ppm, CO₂ 350 ppm. T = 298K. p = 1 bar
- Fig.7. Effect of NH₃ concentration in the gas phase on the equilibrium liquid phase composition of the NH₃ $SO_2 CO_2 H_2O$ system at other gaseous species concentrations: $SO_2 0.5$ ppm. $CO_2 350$ ppm. T = 298K, p = 1 bar



- Rys.8. Zależność pH fazy ciekłej ciekłej układu NH₁ SO₂ CO₂ H₂O od stężenia NH₁ w fazie gazowej. T = 298K, p = 1 bar; 1 stężenie SO₂ w fazie gazowej 0,01 ppm, 2 stężenie SO₂ w fazie gazowej 0,5 ppm. Stężenie CO₂ w fazie gazowej 350 ppm
- Fig.8. Dependence of the liquid phase pH of the NH₃ SO₂ CO₂ H₂O system on NH₃ concentration in the gas phase. T = 298K, p = 1 bar; 1 SO₂ concentration in the gas phase 0,01 ppm, 2 SO₂ concentration in the gas phase 0,5 ppm. CO₂ concentration in the gas phase 350 ppm

Przy stężeniu SO₂, wynoszącym 0,01 ppm i w zakresie niskich stężeń NH₃, poniżej $2 \cdot 10^{-3}$ ppm, głównymi składnikami roztworu są jony H⁺, HSO₃ i NH₄⁺, a w wyższym zakresie stężeń NH₃ - jony NH₄⁺, HSO₃ i SO₃²⁻. Przy zmianie stężenia NH₃ w fazie gazowej od $5 \cdot 10^{-5}$ do 1 ppm pH roztworu zmienia się odpowiednio od 4,90 do 7,13 dla stężenia SO₂ 0,01 ppm i od 4,04 do 6,44 dla stężenia SO₂ 0,5 ppm. Siła jonowa roztworu jest dla obu stężeń SO₂ podobnego rzędu i mieści się odpowiednio w zakresie $1,2 \cdot 10^{-5} - 1,1 \cdot 10^{-2}$ mol/kg dla stężenia SO₂ 0,01 ppm i 8,8 $\cdot 10^{-5} - 6,7 \cdot 10^{-2}$ mol/kg dla stężenia SO₂ 0,5 ppm. Mimo iż stężenia SO₂ w fazie gazowej różnią się aż pięćdziesięciokrotnie, odpowiadające im wartości siły jonowej fazy ciekłej różnią się tylko kilkukrotnie (5 - 7 razy w zależności od stężenia NH₃ w fazie gazowej).



- Rys.9. Wpływ całkowitego stężenia amoniaku w fazie ciekłej układu NH₃ SO₂ CO₂ H₂O na jej skład równowagowy przy $m_{S(1)'} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/kg}, p_{CO_2} = 350 \text{ ppm. T} = 298 \text{K}, p = 1 \text{ bar}$
- Fig.9. Effect of the total ammonia concentration in the liquid phase of the NH₃ SO₂ CO₂ H₂O system on equilibrium composition of this phase at $m_{S(H)} = 6 \cdot 10^4$ mol/kg, $p_{CO_2} = 350$ ppm. T = 298K, p = 1 bar

W celu przeanalizowania stanu równowag w roztworze w funkcji całkowitych stężeń amoniaku $(m_{N(-III)})$ i ditlenku siarki $(m_{S(IV)})$ przeprowadzono obliczenia równowagowego składu roztworu dla dwóch wartości całkowitych stężeń S(IV) w roztworze: 6-10⁻³ i 6-10⁻⁴ mol/kg, całkowitego stężenia N(-III) zmienianego odpowiednio w zakresie od 1·10⁻⁴ do 2,4·10⁻³ mol/kg i od 1·10⁻³ do 2,4·10⁻² mol/kg oraz stałego stężenia CO₂ w fazie gazowej równego 350 ppm. Wyniki obliczeń przedstawiono na rys. 9 i 10 w postaci zależności równowagowych stężeń poszczególnych składników roztworu od całkowitego stężenia amoniaku w roztworze. Na wykresach tych w zależności od tego, czy stosunek całkowitego stężenia N(-III) do całkowitego stężenia S(IV) jest większy, czy mniejszy od jedności, można wyróżnić dwa obszary charakteryzujące się innym przebiegiem krzywych (innym rodzajem funkcji opisujących równowagowy skład roztworu).





equilibrium composition of this phase at $m_{S(IV)} = 6 \cdot 10^3$ mol/kg, $p_{CO_2} = 350$ ppm. T = 298K, p = 1 bar

Jeżeli stosunek $m_{N(-III)} / m_{S(IV)}$ jest mniejszy od jedności, to głównymi składnikami roztworu są jony H⁺, HSO₃⁻ i NH₄⁺ oraz cząsteczki obojętne SO₂-H₂O. Jony HSO₃⁻ są głównymi składnikami, niezależnie od wartości stosunku $m_{N(-III)} / m_{S(IV)}$. Znaczenie natomiast jonów H⁺ i NH₄⁺ oraz cząsteczek SO₂-H₂O zależy od wartości stosunku $m_{N(-III)} / m_{S(IV)}$. Ze wzrostem stosunku $m_{N(-III)} / m_{S(IV)}$ znaczenie jonów amonowych wzrasta, a jonów H⁺ i cząsteczek SO₂-H₂O maleje. Dla $m_{N(-III)} / m_{S(IV)}$ równego jedności stężenie jonów HSO₃⁻ osiąga maksymalną wartość i praktycznie równe jest stężeniu jonów NH₄⁺. Stężenia pozostałych składników są pomijalnie małe.

Jeżeli stosunek $m_{N(-III)} / m_{S(IV)}$ jest większy od jedności, to wraz z jego wzrostem, maleje stężenie jonów HSO₃⁻ i rośnie stężenie jonów SO₃⁻²⁻. Ponieważ w tym obszarze wartości stosunku $m_{N(-III)} / m_{S(IV)}$ obok słabej zasady NH₃-H₂O występują dwa bardzo słabe kwasy, HSO₃⁻ i CO₂-H₂O, o niewiele różniących się wartościach stałych dysocjacji, więc nie obserwuje się ostrego punktu zobojętnienia jednego z nich i rozpoczęcia się dysocjacji drugiego. Wzrost lub spadek stężeń poszczególnych składników jest tym bardziej rozwlekły, im bardziej rozcieńczony jest roztwór. W wyniku tego w dość szerokim zakresie wartości stosunku $m_{N(-III)} / m_{S(IV)}$, występują obok siebie w znaczących stężeniach jony NH₄⁺, HSO₃⁻, SO₃⁻²⁻ i HCO₃⁻. Ponadto ze wzrostem stosunku $m_{N(-III)} / m_{S(IV)}$ rośnie również stężenie niezdysocjowanych cząsteczek NH₃-H₂O. Z powyższego wynika, że dla $m_{N(-III)} / m_{S(IV)} > 1$ trudno będzie uzyskać stosunkowo proste równania opisujące równowagowy skład roztworu z dobrą dokładnością.

Na podstawie wyników przeprowadzonych obliczeń i uzasadnionych założeń upraszczających wyprowadzono dla obu zakresów $m_{N(-HI)} / m_{S(IV)} < 1$ i $m_{N(-HI)} / m_{S(IV)} > 1$ uproszczone równania opisujące równowagowy skład roztworu w funkcji całkowitych stężeń N(-III) i S(IV) w roztworze i w funkcji składu fazy gazowej.

5.2.1. Równowagowy skład fazy ciekłej w funkcji jej składu całkowitego

Uproszczone wzory opisujące równowagowy skład fazy ciekłej układu $NH_3 - SO_2 - CO_2 - H_2O$ w funkcji jej składu całkowitego wyprowadzono przy założeniu, że całkowite stężenie ditlenku siarki w roztworze jest co najmniej o dwa rzędy wielkości większe od pierwszej stałej dysocjacji $CO_2 \cdot H_2O$. Założenie takie umożliwia przyjęcie dalszych

uproszczeń wynikających ze stosunkowo wyraźnego rozdzielenia pierwszych punktów równoważnikowych SO₂·H₂O i CO₂·H₂O i wyprowadzenie stosunkowo prostych wzorów oddzielnie dla zakresów $m_{N(-III)} / m_{S(IV)} < 1$ i $m_{N(-III)} / m_{S(IV)} > 1$.

Przypadek m_{N(-III)} < m_{S(IV)}

Równowagowy skład fazy ciekłej układu $NH_3 - SO_2 - CO_2 - H_2O$ w funkcji całkowitych stężeń N(-III) i S(IV) w roztworze opisują następujące uproszczone równania:

$$m_{H^*} = 0.5 \left[-\left(m_{N(-III)} + K_{15(IV)}\right) + \sqrt{\left(m_{N(-III)} + K_{15(IV)}\right)^2 - 4K_{15(IV)}\left(m_{N(-III)} - m_{5(IV)}\right)} \right]$$
(5.50)
$$m_{HSO_2^*} = m_{N(-III)} + m_{H^*},$$
(5.51)

$$m_{SO_2 H_2 O} = m_{S(IV)} - m_{N(-III)} - m_{H^*}$$
(5.52)

$$m_{NH_*} = m_{N(-III)}$$
 (5.53)

W równaniach (5.51) i (5.52) stężenie jonów wodorowych należy wyrazić wzorem (5.50). Stężenia pozostałych składników (OH, $SO_3^{2^2}$, $HCO_3^{2^2}$, $CO_2^{-1}H_2O$, $NH_3^{-1}H_2O$) w porównaniu z powyższymi są zaniedbywalnie małe.

Równanie (5.50) jest słuszne pod warunkiem, że całkowite stężenie ditlenku siarki w roztworze jest przynajmniej o około 2 rzędy większe od pierwszej stałej dysocjacji CO₂-H₂O, a więc gdy spełniony jest warunek:

$$n_{\mathcal{S}(\mathcal{W})} \ge \frac{K_{1C}}{0.01\delta}$$
(5.54)

gdzie δ oznacza założony błąd względny w %, spowodowany pominięciem jonów HCO₃⁺. Przy niższych stężeniach S(IV) wzrasta udział jonów wodorowych pochodzących z dysocjacji dwutlenku węgla, a nie uwzględnianych przy wyprowadzaniu tego równania.

Równanie (5.50), opisujące stężenie jonów H^{*}, daje wyniki obarczone niedużym błędem, poniżej 1 %, o ile $m_{N(-III)}$ nie jest bardzo bliskie $m_{S(IV)}$, kiedy to błąd gwałtownie zwiększa się. Przy stosunku $m_{N(-III)} / m_{S(IV)} = 0,91$ błąd względny wynosi około 3,5 %, a przy $m_{N(-III)} / m_{S(IV)} = 0,998$ wynosi już około 80 %. Równanie (5.51), określające stężenie jonów HSO₃, daje bardzo małe błędy, rzędu kilku tysięcznych - kilku dziesiątych %. Równanie (5.53) w porównaniu z obliczeniami dokładnymi daje wyniki z dokładnością do 4 - 5 cyfr znaczących, a więc z błędem względnym od kilku tysięcznych do kilku setnych %. Również błąd obliczeń stężeń niezdysocjowanych cząsteczek SO₂-H₂O za pomocą równania (5.52) jest niewielki, do kilku dziesiątych % (z wyjątkiem $m_{N(-III)} / m_{S(IV)}$ bardzo bliskiego jedności - podobnie jak w przypadku stężenia jonów wodorowych).

Przy niskich stężeniach S(IV) w roztworze można z dobrym przybliżeniem pominąć obecność cząsteczek SO₂·H₂O (rys. 9) i opisać równowagowy skład fazy ciekłej jeszcze prostszymi wzorami:

$$m_{\mu^*} = m_{S(IV)} - m_{N(*III)} \tag{(3.33)}$$

$$m_{HSO5} = m_{S(IV)} \tag{5.56}$$

(5.57)

$$m_{NH^*} = m_{N(-III)}$$

Obecność niezdysocjowanych cząsteczek SO_2 -H₂O można pominąć z błędem nie większym niż 1 %, gdy $m_{S(IV)} \le 1,23 \cdot 10^{-4}$ mol/kg lub z błędem nie większym niż 5%, gdy $m_{S(IV)} \le 6,15 \cdot 10^{-4}$ mol/kg. Jednak stężenie S(IV) nie może być zbyt niskie, gdyż równanie (5.55), podobnie jak równanie (5.50), traci słuszność z powodu wzrastającego stężenia jonów wodorowych pochodzących z dysocjacji dwutlenku węgla. W roztworach o stężeniach S(IV) nie niższych niż 9 \cdot 10^{-6} mol/kg błąd obliczeń spowodowany pominięciem udziału tych jonów jest nie większy niż 5%, a w roztworach o stężeniach S(IV) nie niższych niż 4,5 · 10⁻⁵ mol/kg, nie większy niż 1%.

Podsumowując, słuszność równania (5.55) wyznaczają dwa kryteria: (5.54) i (5.58).

$$m_{S(IV)} \le 0.01 \delta K_{1S(IV)}$$
 (5.58)

Przy siłach jonowych roztworu rzędu 10⁻⁴ mol/kg wzór (5.55) daje wartości m_{H^*} obarczone około 4 % błędem. Błąd gwałtownie się zwiększa, gdy $m_{S(IV)} \approx m_{N(-III)}$. Przy stosunku $m_{N(-III)} / m_{S(IV)} = 0,97$ błąd wynosi około 10 %, a przy $m_{N(-III)} / m_{S(IV)} = 0,998$ błąd wzrasta aż do 80 %.

Przypadek m_{N(-III)} = m_{S(IV)}

W przypadku gdy $m_{N(-111)} = m_{S(1V)}$, stężenie jonów wodorowych można obliczyć z dobrą dokładnością za pomocą uproszczonego wzoru

$$m_{H^*} = \sqrt{\frac{K_{1S(IV)}(K_{2S(IV)}m_{S(IV)} + K_{1C}K_{CO_2}^{H}p_{CO_2})}{K_{1S(IV)} + m_{S(IV)}}}$$
(5.59)

Popełniane błędy są rzędu setnych i dziesiątych %.

Stężenia dominujących składników roztworu (NH4⁺ i HSO3⁻) są w przybliżeniu równe stężeniom całkowitym:

$$m_{NH_4^*} = m_{HSO_1} = m_{N(-III)} = m_{S(IV)}$$
 (5.60)

Pozostałe składniki w porównaniu z wymienionymi można pominąć.

W przypadku gdy $m_{N(-101)} < m_{S(1V)}$, ale jest bardzo bliskie $m_{S(1V)}$, lepiej jest stosować do obliczania stężeń jonów wodorowych wzór (5.59) zamiast wzoru (5.50). Przy stosunku całkowitych stężeń równym na przykład 0,998 wzór (5.50) daje około 80 % błędu, a wzór (5.59) około 9 %.

$Przypadek m_{N(-III)} > m_{S(IV)}$

W zakresie stosunku całkowitych stężeń $m_{N(-HII)} / m_{S(IV)} > 1$ w roztworze trzeba uwzględnić obecność 6 składników (NH₄⁺, NH₃·H₂O, HSO₃⁻, SO₃⁻², HCO₃⁻ i H⁺) i nie da się niestety opisać z wystarczającą dokładnością stężenia jonów wodorowych równaniami prostszymi niż równanie trzeciego stopnia.

Stężenie jonów wodorowych w funkcji całkowitych stężeń $m_{(N-III)}$ i $m_{S(IV)}$ z dobrą dokładnością podaje równanie:

$$\begin{split} & K_{N(-III)} \Big(m_{N(-III)} - m_{S(IV)} \Big) m_{H}^{3} \\ & + \Big[K_{N(-III)} K_{2S(IV)} \Big(m_{N(-III)} - 2m_{S(IV)} \Big) - m_{S(IV)} K_{W} - K_{N(-III)} K_{1C} K_{CO_{2}}^{H} p_{CO_{2}} \Big] m_{H}^{2} \\ & - \Big[2m_{S(IV)} K_{2S(IV)} K_{W} + K_{1C} K_{CO_{2}}^{H} p_{CO_{2}} \Big(K_{W} + K_{N(-III)} K_{2S(IV)} \Big) \Big] m_{H^{*}} - K_{1C} K_{CO_{1}}^{H} p_{CO_{2}} K_{2S(IV)} K_{W} = 0 \end{split}$$

(5.61)

Stężenia pozostałych znaczących składników określają zależności: (5.21), (5.24), (5.25) oraz (5.62) i (5.63):

$$\frac{m_{S(IV)}m_{H^*}}{m_{S(IV)} + m_{H^*}}$$

$$m_{SO_2^{1-}} = \frac{K_{2S(IV)}m_{S(IV)}}{K_{2S(IV)} + m_{H^*}}$$
(5.63)

w których stężenie jonów H⁺ należy wyrazić wzorem (5.61).

m_{HSO3}

Wzór (5.61) słuszny jest, gdy można pominąć obecność jonów $\text{CO}_3^{2^2}$, a więc gdy spełnione jest kryterium (5.27). W przypadku roztworów rozcieńczonych, kropel chmur, mgieł i deszczu oznacza to pH \leq 8,33 przy założeniu błędu obliczeń 1% lub pH \leq 8,8 przy założeniu błędu obliczeń 3%.

Błędy obliczeń stężeń jonów H⁺ za pomocą przybliżonego wzoru (5.61) są małe, rzędu kilku dziesiątych procent, o ile stosunek $m_{N(-III)} / m_{S(IV)}$ nie jest zbyt bliski jedności. Dla $m_{N(-III)} / m_{S(IV)} = 1,027$ błąd wynosi już 5%. W miarę dalszego zmniejszania się wartości stosunku $m_{N(-III)} / m_{S(IV)}$ i zbliżania się do jedności błąd szybko wzrasta, osiągając 83% dla $m_{N(-III)} / m_{S(IV)} = 1,007$. Błędy obliczeń jonów NH₄⁺ są jeszcze mniejsze niż jonów H⁺, wynoszą kilka tysięcznych procent, nawet dla stosunku $m_{N(-III)} / m_{S(IV)}$ bliskiego jedności. Błędy obliczeń pozostałych składników kształtują się podobnie jak błędy obliczeń jonów H⁺.

5.2.2. Równowagowy skład fazy ciekłej w funkcji składu fazy gazowej

Równowagowy skład fazy ciekłej układu NH₃ - SO₂ - CO₂ - H₂O w funkcji składu fazy gazowej podają następujące przybliżone wzory:

$$m_{H^*}^3 - \frac{K_w \left(K_{1S(IV)} K_{SO_2}^H p_{SO_2} + K_{1C} K_{CO_2}^H p_{CO_2} + K_w \right)}{K_{N(-III)} K_{NH_3}^H p_{NH_3} + K_w} m_{H^*} - \frac{2K_w K_{1S(IV)} K_{2S(IV)} K_{SO_2}^H p_{SO_2}}{K_{N(-III)} K_{NH_3}^H p_{NH_3} + K_w} = 0$$
(5.64)

$m_{SO_2 H_2O} = K_{SO_2}^H p_{SO_2}$

m,

(5.65)

(5.66)

(5.62)

$$\frac{K_{1S(1V)}K_{SO_{1}}^{H}p_{SO_{2}}}{m_{m_{1}}}$$

$$m_{SO_3^{2-}} = \frac{K_{1S(1\nu)}K_{2S(1\nu)}K_{SO_1}^N p_{SO_1}}{m_{\mu^*}^2}$$
(5.67)

Stężenia $m_{NH_4^+}$, $m_{HCO_4^-}$ i m_{NH_3,H_2O} oblicza się odpowiednio według wzorów (5.30), (5.21) i (5.32) wyrażając występujące w nich m_{μ^+} za pomocą równania (5.64).

Wszystkie te równania są bardzo dokładne. Błędy są rzędu tysięcznych lub setnych części procenta. Są one słuszne niezależnie od stosunku całkowitych stężeń amoniaku i dwutlenku siarki pod warunkiem, że w fazie ciekłej można pominąć obecność jonów CO₃².

Jony CO_3^{2-} w fazie ciekłej układu NH₃ - SO₂ - CO₂ - H₂O można zaniedbać w porównaniu z jonami HCO₃⁻ i HSO₃⁻ z błędem mniejszym niż δ , gdy spełnione są następujące warunki:

$$m_{CO_{1}^{2-}} < 0.01 \delta m_{HCO_{1}}$$
 (5.68)

$$co^{2-} < 0.01\delta m_{HSO_{2}}$$
 (5.69)

Wyrażając występujące w tych warunkach stężenia jonów za pomocą stężeń odpowiednich gazów otrzymujemy, wyprowadzony już wcześniej, podczas analizy układu NH₃ - CO₂ - H₂O, warunek (5.27) pomijalności jonów CO₃² względem jonów HCO₃⁻

$$m_{H^*} \ge \frac{K_{2C}}{0.01\delta}$$

oraz warunek pomijalności jonów CO3²⁻ względem jonów HSO3⁻

$$p_{SO_1} > \frac{K_{1C}K_{2C}K_{CO_1}^H}{0.01\delta m_{H^*}K_{1S(H^*)}K_{SO_2}^H} p_{CO_2}$$
(5.70)

Warunki te sprowadzają się do jednego o postaci:

$$p_{SO_1} > \frac{K_{1c}K_{CO_1}''}{K_{1S(IV)}K_{SO_1}^H} p_{CO_1}$$
(5.71)

W otrzymanym warunku pomijalności jonów CO_3^{2-} w fazie ciekłej układu NH₃ - SO₂ - CO₂ - H₂O w miejsce stężeniowych stałych równowag można wstawić stałe termodynamiczne, ponieważ przy założeniu $\gamma_{HCO_1} \approx \gamma_{HSO_1}$ wszystkie współczynniki aktywności skracają się. Po wstawieniu liczbowych wartości termodynamicznych stałych

równowag kryterium pomijalności jonów CO_3^{2-} w fazie ciekłej układu NH₃ - SO₂ - CO₂ - H₂O wyrażone za pomocą stężeń SO₂ i CO₂ w fazie gazowej przyjmuje ostatecznie postać:

$$p_{so} > 1,01 \cdot 10^{-6} p_{co}$$
 (5.72)

Przypadek m_{N(-III)} < m_{S(IV)}

Jeżeli w fazie ciekłej całkowite stężenie amoniaku jest mniejsze od całkowitego stężenia ditlenku siarki, to równowagowe stężenie jonów wodorowych w funkcji stężeń składników gazowych wystarczająco dokładnie opisuje zależność:

$$m_{\mu^*} = \sqrt{\frac{K_W K_{1S(1V)} K_{SO_1}^{\prime\prime} p_{SO_2}}{K_W + K_{N(-1II)} K_{NH_1}^{\prime\prime} p_{NH_3}}}$$
(5.73)

 $m_{NH_{*}^{*}}, m_{HSO_{*}^{*}}$, i $m_{SO_{2},H_{2}O}$ oblicza się według wzorów (5.30), (5.66) i (5.65) wstawiając $m_{H^{*}}$ obliczone ze wzoru (5.73). Stężenia pozostałych składników roztworu są w zakresie $m_{N(-HI)} \leq m_{S(H)}$ pomijalnie małe.

Równanie (5.73) jest bardzo dokładne. Błędy względne są rzędu setnych i dziesiątych części procenta i jedynie, gdy $m_{(N-III)} = m_{S(IV)}$, wzrastają do około 1 - 3%. Podobną dokładność wykazują równania opisujące stężenia równowagowe jonów NH₄⁺ i HSO₃⁻. Równanie opisujące stężenie niezdysocjowanych cząsteczek SO₂·H₂O nie jest obarczone żadnym błędem, ponieważ jest to równanie ścisłe, a nie uproszczone.

Aby móc praktycznie skorzystać z równań opisujących równowagowy skład roztworu w funkcji stężeń składników w fazie gazowej wyprowadzonych dla zakresu $m_{N(-111)} \leq m_{S(1V)}$, niezbędna jest znajomość warunku, jaki muszą spełniać stężenia poszczególnych składników w fazie gazowej, by w fazie ciekłej całkowite stężenie amoniaku $m_{N(-111)}$ było mniejsze od całkowitego stężenia dwutlenku siarki $m_{S(1V)}$.

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń, analizy równań bilansu masy i warunku elektroobojętności roztworu stwierdzono, że w zakresie atmosferycznych stężeń gazów z dobrym przybliżeniem można przyjąć, iż w fazie ciekłej układu NH₃ - SO₂ - CO₂ - H₂O, $m_{N(-(0))}$ jest mniejsze od $m_{S(1V)}$, gdy $m_{NH_3:H_2O} < m_{SO_2:H_2O}$. Wyraźnie ilustruje to rys. 11,

na którym naniesiono stężenia niezdysocjowanych cząsteczek NH3 H2O, SO2 H2O i CO2 H2O w zależności od całkowitego stężenia rozpuszczonego amoniaku $(m_{N(-111)})$ dla $m_{S(1V)}$ = 0,6·10⁻³ mol/kg. Krzywe obrazujące stężenia cząsteczek NH₃ H₂O i SO₂ H₂O przecinają się w punkcie o odciętej równej w przybliżeniu 0,6·10⁻³ mol/kg, a więc równej w przybliżeniu m_{s(IV)}. Ponieważ ze wszystkich składników roztworu bezpośrednio w równowadze ze składnikami gazowymi pozostają tylko cząsteczki niezdysocjowane, więc spełnienie warunku $m_{NH_1H_2O} < m_{SO_1H_2O}$ w fazie ciekłej prowadzi do konieczności spełnienia w fazie gazowej warunku:







Przy założeniu $\gamma_{SO_2 H_2O} \approx \gamma_{NH_3 H_2O}$ stężeniowe stałe równowagi $K_{SO_1}^M$ i $K_{NH_3}^H$ można zastąpić stałymi termodynamicznymi $K_{aSO,}^{H}$ i $K_{aNH_{a}}^{H}$.

Jeśli warunek (5.74) nie jest spełniony, należy stosować równania dla zakresu $m_{N(-III)} \geq m_{S(IV)}$.

Przypadek $m_{N(-III)} \ge m_{S(IV)}$

(5.74)

W zakresie całkowitych stężeń amoniaku i ditlenku siarki w roztworze spełniających warunek $m_{N(-111)} \ge m_{S(1V)}$ równowagowe stężenia składników roztworu w funkcji stężeń składników w fazie gazowej opisują z dostateczną dokładnością następujące wzory:

$$m_{H^*}^3 - \frac{K_W \left(K_{1S(IV)} K_{SO_2}^{''} p_{SO_2} + K_{1C} K_{CO_2}^{''} p_{CO_3} \right)}{K_{N(-III)} K_{NH_1}^{H} p_{NH_3}} m_{H^*} - \frac{2K_W K_{1S(IV)} K_{2S(IV)} K_{SO_2}^{''} p_{SO_3}}{K_{N(-III)} K_{NH_3}^{H} p_{NH_3}} = 0$$
(5.75)

Równowagowe stężenia pozostałych składników mogących mieć znaczenie w tym zakresie, tj. $m_{_{NH_1}}$, $m_{_{HSO_2}}$, $m_{_{SO_2}}$, $m_{_{HCO_2}}$, $m_{_{NH_3},H_2O}$, oblicza się odpowiednio według wzorów (5.30), (5.66), (5.67), (5.21), (5.32) wyrażając występujące w nich m_{μ} . równaniem (5.75).

Błędy obliczeń za pomocą powyższych równań uproszczonych w porównaniu z dokładnymi obliczeniami są bardzo małe, rzędu tysięcznych lub setnych części procenta.

Wzory dla zakresu $m_{N(-1II)} \ge m_{S(1V)}$ wyprowadzono z pominięciem obecności w fazie ciekłej jonów CO_3^{+} , a więc są one słuszne przy spełnionym kryterium (5.72).

Wszystkie uproszczone wzory opisujące równowagowy skład układu NH3 - SO2 - CO2 - H2O wraz z kryteriami stosowalności i błędami względem obliczeń dokładnych (przeprowadzonych w oparciu o pełny model termodynamiczny) zebrano w tabelach 5.3 i 5.4.

Błędy obliczeń przy zastosowaniu we wzorach stałych termodynamicznych zamiast stężeniowych są nieduże tylko przy małych siłach jonowych roztworu, mniejszych od 1.10-3 mol/kg. Przy wyższych siłach jonowych niezbędna jest znajomość współczynników aktywności. Współczynniki aktywności dla układu NH3 - SO2 - H2O w szerokim zakresie sił jonowych obliczone metodą Pitzera zamieszczono w pracy [151].

Tabela 5.3

Wzory uproszczone do obliczania równowagowych stężeń składników układu $\rm NH_3-SO_2-CO_2-H_2O$ w funkcji stężeń w fazie ciekłej

	Siła jonowa	m _{N(-111)}	Błąd wzg	ględny, %
Wzór	roztworu	msun	Stałe	Stałe
	mol/kg	5(17)	termod.	stęż.
m _{N(-III)} /	$m_{S(IV)} \leq 1$			
	K _{1C}			
<i>m_{S(IV)}</i>	0,018			
	5,79.10-4	0,167	0,3	0,02
	5,97.10-4	0,833	0,8	0,52
	2,93 10 4	0.909	3,6	3,5
m = 0.5[-(m + V)]	4,07.10 4	0,95	8,9	8,7
$m_{H^*} = 0.5[-(m_{N(-HI)} + K_{1S(N)}) +$	9,12.10.4	0,998	82,9	82,8
$\sqrt{(m_{N(-HI)} + K_{1S(IV)})^2 - 4K_{(S(IV)}(m_{N(-HI)} - m_{S(IV)})]}$	4,75-10-3	0,167	3,3	0,002
	5,72 10-3	0,833	4,8	0,07
	5,86-10-3	0,917	5,3	0,3
	0,111	0,017	25,9	0,004
where we are a set of the set of	0,169	0,053	33,9	0,004
	0,166	0,167	39,2	0,0007
	0,457	0,818	61,6	0,05
	0,507	0,833	62,9	0,06
	0,582	0,967	65,3	1,53
a second of the second design of the	5,79.10-4	0,167	0.18	0,02
and the second sec	5,97.10.4	0,833	0,04	0,08
	4,07.10-4	0,95	0.38	0,38
$m_{m_{1}} = 0.5 m_{m_{1}} m_{-} K_{m_{1}} +$	9,12-10-4	0,998	0,88	0,89
	4,75 10-3	0,167	2,57	0,003
$\sqrt{(m_{N(-M)} + K_{1S(N)})^2 - 4K_{1S(N)}(m_{N(-M)} - m_{S(N)})}$	5,72.10-3	0,833	0,58	0,02
	5,86 10-3	0,917	0,27	0,03
	0,111	0,017	23,5	0,004
	0,169	0,053	23,9	0,003
	0,166	0,167	15,6	0,002
The Contract of the State of th	0,457	0,818	0.91	0,015
	0,507	0,833	0,78	0,017
	0,582	0,967	0,034	0,10

and the second sec

			cd.	tabeli 5.
	5,79 10 ⁴	0,167	5,25	0,005
	5,97.10-4	0,833	5,10	0,44
	4,07.10-4	0,95	4,13	8,37
	9,12.104	0,998	81,5	82,7
	4.75-10-3	0,167	9,83	0,002
$n_{SO, H_2O} = 0.5[2m_{S(VI)} - m_{N(-III)} + K_{1S(IV)} - $	5.72.10-3	0,833	11,9	0,10
$[(m_{1} + K_{1})^{2} - 4K_{1}, (m_{1}, m_{2} - m_{2})]$	5.86 10 ³	0,917	12,0	0,32
$(m_N(-m)) + m_{12}(n_1) + \dots + m_{12}(n_N(-m)) + m_{12}(n_1) + \dots + m_{12}(n_N(-m)) + \dots $	0,111	0,017	5,3	0,001
	0,169	0,053	5,2	0,001
The second second second	0,166	0,167	6,0	0,001
	0,457	0,818	4,5	0,03
	0,507	0,833	9,4	0,04
	0,582	0,967	2,6	1,44
	5,79-10-4	0,167	0,000	
and the second second second	5,97 10 4	0,833	0,000	
The second se	4,07.10-4	0,95	0,003	
The second s	9,12 10 4	0,998	0,006	
The second second second	4,75.10-3	0,167	0,000	
The second second second	5,72-10-3	0,833	0,000	
$m_{NH_4^+} = m_{N(-III)}$	5,86-10-3	0,917	0,000	
True and the second sec	0,111	0,017	0,000	
	0,169	0,053	0,000	
	0,166	0,167	0,000	
	0,457	0,818	0,000	
	0,507	0,833	0,000	
	0,582	0,967	0,000	
	5,79.10-4	0,167	4,4	
	5,97.10-4	0,833	4,0	
$m_{11} = m_{s_1 p_1} - m_{p_1 - p_1}$	2,16 10-4	0,831	0,1	
H Strift Hermit	2,93.10.4	0,909	1,3	
dodatkowe kryterium stosowalności:	4,07.10-4	0,954	6	_
$m_{s(n)} \leq 0.01\delta K_{s(n)}$	4,97.10-4	0,971	12	
$S_{(W)} = 0, \dots, S_{(W)}$	7,6.10-4	0,992	47	
	9.12.10-4	0,998	81	
$m_{N(-III)} / m_{S(IV)} \ge$	$n_{s(IV)} = 1$ $\frac{K_{1C}}{0.01\delta}$			
	6,010	1	4.0	0.10
	6,13-10	1	4,0	0,19
$K_{1S(IV)}(K_{2S(IV)}m_{S(IV)} + K_{1C}K_{CO_2}p_{CO_2})$	6,05.10	0.000	2,0	0,08
$m_{H^*} = \sqrt{\frac{K_{10}}{K_{10}} + m_{emm}}$	9,12-10	1,007	13,8	0,97
V	1,30.10	1,007	40,1	50,3
	0,603		80,7	0,02

			C	d. tabeli 5
$m_{N(-m)}$ /	$m_{S(N)} > 1$			
	KIC			
$m_{S(IV)}$	0,018			
	Kac			
m _H , ≥	0.018			
	7.96.10.4	1167	100	1 0.00
	7,86 10	1,10/	10,6	0,23
$m_{H}^{3} K_{N(-111)} (m_{N(-111)} - m_{S(111)}) +$	2,05.10*	2,007	10,0	0,07
	7,97 10	1,167	46,8	0,10
$m_{H^*}[\mathbf{K}_{N(-111)}\mathbf{K}_{2S(1V)}(m_{N(-111)} - 2m_{S(1V)}) -$	1,30-10	1,007	55,8	82,8
$m_{S(IV)}K_W - K_{N(-III)}K_{1C}K_{CO}p_{CO}] -$	3,06.10	1,027		5,0
$n [2m K K + K K^H n (K +$	5,63 10 3	1,048		1,0
$H^+ L^{}S(IV) = 2S(IV) = W^+ R^+ IC^- CO_2 (R_W^+)$	1,68-10-	2	28,2	0,01
$K_{N(-III)}K_{2S(IV)}] - K_W K_{2S(IV)}K_{1C}K_{CO_2}^H p_{CO_2} = 0$	0,62	1,017	88,9	6,13
	0,04	1,033	89,5	1,61
	1,//	25	/6,/	0,41
	1,045	2,5	3,4	1,1
	7,30-10	1,007	0,002	0,003
K.,m	7,97.10*	1,16/	0,053	0,0002
$m_{Nh_{1}^{2}} = \frac{-N(-M)^{1/2}N(-M)^{1/2}M_{1}}{N}$	1,68 10 -	2	1,24	0,003
$\mathbf{K}_{N(-III)}\mathbf{m}_{H^+} + \mathbf{K}_W$	0,62	1,017	0,001	1,4.10
	0,64	1,033	0,026	0,0006
	1,//	2	4.84	0,002
	1,043	2,5	4,1	1,46
	7.07.10-3	1,007	35,8	82,8
m _w , _w , K _w	1,97-10	1,107	31,9	0,10
$m_{NH_{3},H_{2}0} = \frac{N(-H)^{-2}W}{V}$	1,08 10	1 017	27,5	0,01
$\mathbf{\Lambda}_{N(-III)} m_{H^*} + \mathbf{\Lambda}_{W}$	0,02	1,01/	90,2	6,13
And	1 77	1,055	90,9	1,62
Contraction of the second seco	1,77	25	00,0	0,41
	1 30.10-3	1,007	0.50	0,3
	7 97.10-3	1,007	0.15	0,010
m _{s(ny)} m	1.68.10.2	2	21.0	0,019
$m_{HSO} = \frac{S(H)}{K} + m$	0.62	1017	0.21	0,01
2S(IV) + III _H +	0.64	1,017	0.13	0,19
	1.77	2	385.7	0,10
	1.843	2.5	2188	77*
	1 30 10 3	1 007	45.3	45.0
	7 97 10-3	1 167	0.73	0.00
K _{2S(IV)} m _{s(IV)}	1 68 10-2	2	317	0,08
$m_{SO_3^{2-}} = \frac{2S(V) + S(V)}{K + m}$	0.62	1.017	6.26	5.6
$4 2S(IV) + III_{H^+}$	0.64	1,017	2 32	3,0
	1.77	2	0.8	0.01
	1.843	25	3.0	0.01*

			cd	. tabeli 5.3
	1,30.10.3	1,007	40,3	44,7
K.K" Das	7,97.10-3	1,167	20,4	1,03
$m_{HCO_1} = \frac{m_{IC} + c_{O_2} + c_{O_2}}{m_{H}},$	1,68.10-2	2	5,3	1,13
	0,62	1,017	148	5,8
	1,77	2	3,4	0,41
	1,843	2,5	85,7	8,3*
Contraction of the second second	1,30 10 3	1,007	95,9	96,3
K _w	7,97.10.3	1,167	20,8	0,10
$m_{OH^-} = \frac{m}{m}$	1,68 10 2	2	5,8	0,0003
<i>m</i> _{<i>H</i>} .	0,62	1,017	224	5,8
	1,77	2	7,2	0,41
	1,843	2,5	75,7	8,3*

Niespełnione kryterium $m_{H^} \ge \frac{K_{2C}}{0.01\delta}$ dla $\delta = 1\%$.

Tabela 5.4

Wzory uproszczone do obliczania równowagowych stężeń składników układu NH₃ – SO₂ – CO₂ – H₂O w funkcji stężeń w fazie gazowej

Wzór	Sıła	mNI	Błąd wzg	lędny, %
	jonowa roztworu mol/kg	$\frac{m_{s(IV)}}{m_{s(IV)}}$	Stałe termod.	Stałe stęż.
$\frac{p_{_{NH_{1}}}}{p_{_{SO_{2}}}} < \frac{K_{_{SO_{2}}}^{^{H}}}{K_{_{NH_{3}}}^{^{H}}} \text{ (odpowiada w fazie of } $	ciekłej warunkow	ti m _{N(-III)} / r	$n_{S(N)} < 1)$	3.30
	9,12 10 4	0,998	4,4	0,84
	2.16 10 4	0,830	1,92	0,23
	5,97 10 4	0,833	2,86	0,08
	5,79.104	0,167	2,75	0,02
	4,75.10-3	0,167	7,38	0,004
$K_{w}K_{1S(IV)}K_{SO}^{\prime\prime}p_{SO}$	5,72 10 3	0,833	7,99	0,006
$m_{H^*} = \sqrt{\frac{K_{H^*} + K_{H^*} - K_{H^*}^{H^*}}{K_{H^*} - K_{H^*}^{H^*}}}$	5,86.10 3	0,917	8,09	0,02
W + X N(-III) - NH ₃ P NH ₃	0,111	0,0167	25,4	0,004
	0,166	0,167	28,0	0,001
	0,169	0,053	28,3	0,03
	0,507	0,833	37,2	0,009
	9,12 10 4	0,998	2,59	0,81
	2,16 10 4	0,830	1,47	0,23
	5,97.10-4	0,833	2,71	0,08
	5,79.10-4	0,167	2,73	0,02
$K_{1S(IV)}K_{SO_{2}}^{H}p_{SO_{2}}$	4,75.10-3	0,167	7,36	0,004
$m_{HSO_{1}}$ $m_{HSO_{1}}$	5,72.10-3	0,833	8,08	0,05
H.	5,86.10-3	0,917	8,16	0,07
	0,111	0,0167	25,9	0,004
	0,166	0,167	31,8	0,002
	0,169	0,053	30,8	0,023
	0,507	0,833	46,3	0,008

cd. tabeli 5.4

			C	a. taben ;
	9,12-10-4	0,998	4,25	0,91
	2,16 10-4	0,830	1,92	0,22
	5,97-10-4	0,833	2,87	0.08
	5,79 10 4	0,167	2,77	0.02
$= \frac{m_{H} K_{N(-III)} K_{NH_{1}} p_{NH_{1}}}{2}$	4,75-10-3	0,167	7.50	0.02
NH, Kw	5.72 10-3	0.833	8.12	0.03
The second se	5.86-10-3	0.917	8 22	0.02
	0.111	0.0167	45.5	0,02
	0.166	0.167	523	0.001
	0.169	0.053	36.8	0.15
CI INTERNATION CAN INC.	0,507	0.833	86.8	0.01
$p_{SO_2} = K_{NH_3}^H$ (outpownada w razie crosses) $p_{SO_2} > 1,01$	$\cdot 10^{-6} p_{co_2}$	1 m _{N(-III)} / r	$n_{S(IV)} \ge 1$)
	7,86.10-4	1,167	4,1	0,04
	1,30.10-3	1,007	4,0	0,60
	3,06.10.3	1,027	6,4	0.04
$K_{W}(K_{1S(IV)}K_{SO}, p_{SO}, + K_{1C}K_{O}^{H}p_{CO_{2}})$	5,63.10-3	1,048	8,8	0.0001
$K_{N(-\mu)}K_{NH}^{H}p_{NH}$	2,05.10-3	2,667	8,6	0.007
K K V V ^H	1,68.10 ²	2	23.3	0.001
$\frac{\mathbf{x}_{W}\mathbf{x}_{1S(W)}\mathbf{x}_{2S(W)}\mathbf{x}_{SO_{2}}\mathbf{p}_{SO_{2}}}{\mathbf{z}_{SO_{2}}} = 0$	0,603	1	38.8	0.009
$K_{N(-III)}K_{NH_1}^{\prime\prime}p_{NH_1}$	0,62	1,017	39.9	0.004
	0,64	1,033	40,5	0.002
	1,77	2	78,4	0,003
	1,843	2,5	78,6	0,53*
	5,63 10 3	1,048	8,9	0,033
A REAL PROPERTY AND A REAL	1,68-10 ⁻²	2	23,5	0,044
K KH D W	0,603	1	19.9	0.010
$M_{N(-III)} \sim NH_{N} P_{NH_{N}} m_{H^{*}}$		*	40,0	0,012
$m_{NH_{4}^{*}} = \frac{m_{N(-HI)} m_{NH_{4}} p_{NH_{4}} m_{H^{*}}}{K_{m}}$	0,62	1,017	49,6	0,012
$m_{NH_{i}} = \frac{m_{N(-HI)} \kappa_{NH_{i}} p_{NH_{i}} m_{H^{*}}}{K_{W}}$	0,62 0,64	1,017 1,033	49,6	0,012 0,002 0,002
$m_{NH_{i}} = \frac{m_{N(-HI)} m_{NH_{i}} p_{NH_{i}} m_{H_{i}}}{K_{W}}$	0,62 0,64 1,77	1,017 1,033 2	49,6 50,17 81,9	0,012 0,002 0,002 0,003
$m_{NH_{4}^{*}} = \frac{m_{N(-HI)} m_{NH_{4}} p_{NH_{4}} m_{H^{*}}}{K_{W}}$	0,62 0,64 1,77 1,843	1,017 1,033 2 2,5	49,6 50,17 81,9 82,3	0,012 0,002 0,002 0,003 0,53*
$m_{NH_{*}^{*}} = \frac{m_{N(-HI)} K_{NH_{*}} p_{NH_{*}} m_{H^{*}}}{K_{W}}$	0,62 0,64 1,77 1,843 5,63·10 ⁻³	1,017 1,033 2 2,5 1,048	48,8 49,6 50,17 81,9 82,3 7,1	0,012 0,002 0,003 0,53* 0,0007
$m_{NH_{\star}^{\star}} = \frac{\frac{m_{N(-HI)} K_{NH_{\star}} p_{NH_{\star}} m_{H^{\star}}}{K_{W}}$	$\begin{array}{c} 0,62\\ 0,64\\ 1,77\\ 1,843\\ 5,63\cdot10^{-3}\\ 1,68\cdot10^{-2}\\ \end{array}$	1,017 1,033 2 2,5 1,048 2	48,8 49,6 50,17 81,9 82,3 7,1 1,13	0,012 0,002 0,003 0,53 [*] 0,0007 0,0002
$m_{NH_{i}} = \frac{K_{N(-HI)} K_{NH_{i}} p_{NH_{i}} m_{H^{*}}}{K_{W}}$ $m_{NH_{i}} = \frac{K_{1S(IV)} K_{SO_{2}} p_{SO_{2}}}{K_{W}}$	$\begin{array}{c} 0,62\\ 0,64\\ 1,77\\ 1,843\\ 5,63\cdot10^{-3}\\ 1,68\cdot10^{-2}\\ 0,603\\ \end{array}$	1,017 1,033 2 2,5 1,048 2 1	48,8 49,6 50,17 81,9 82,3 7,1 1,13 48,4	0,012 0,002 0,003 0,53 0,0007 0,0002 0,012
$m_{NH_{i}} = \frac{\frac{K_{N(-HI)}K_{NH_{i}}p_{NH_{i}}m_{H^{*}}}{K_{W}}}{m_{HSO_{i}}} = \frac{K_{1S(IV)}K_{SO_{i}}^{H}p_{SO_{i}}}{m_{H^{*}}}$	$\begin{array}{c} 0,62\\ 0,64\\ 1,77\\ 1,843\\ 5,63\cdot 10^{-3}\\ 1,68\cdot 10^{-2}\\ 0,603\\ 0,62\\ \end{array}$	1,017 1,033 2 2,5 1,048 2 1 1,017	48,8 49,6 50,17 81,9 82,3 7,1 1,13 48,4 48,2	0,012 0,002 0,003 0,53* 0,0007 0,0002 0,012 0,004
$m_{NH_{i}} = \frac{\frac{K_{N(-HI)}K_{NH_{i}}p_{NH_{i}}m_{H^{*}}}{K_{W}}}{m_{HSO_{i}}} = \frac{K_{1S(IV)}K_{SO_{2}}p_{SO_{2}}}{m_{H^{*}}}$	$\begin{array}{c c} 0,62 \\ 0,64 \\ 1,77 \\ 1,843 \\ \overline{5},63\cdot10^{-3} \\ 1,68\cdot10^{-2} \\ 0,603 \\ 0,62 \\ 0,64 \\ \end{array}$	1,017 1,033 2 2,5 1,048 2 1 1,017 1,033	48,8 49,6 50,17 81,9 82,3 7,1 1,13 48,4 48,2 48,3	0,012 0,002 0,003 0,53* 0,0007 0,0002 0,012 0,004 0,002
$m_{NH_{*}^{*}} = \frac{K_{N(-HI)}K_{NH_{*}}p_{NH_{*}}m_{H^{*}}}{K_{W}}$ $m_{HSO_{*}} = \frac{K_{1S(IV)}K_{SO_{2}}^{H}p_{SO_{*}}}{m_{H^{*}}}$	$\begin{array}{c c} 0,62 \\ \hline 0,64 \\ \hline 1,77 \\ \hline 1,843 \\ \hline 5,63\cdot10^{-3} \\ \hline 1,68\cdot10^{-2} \\ \hline 0,603 \\ \hline 0,62 \\ \hline 0,64 \\ \hline 1,77 \\ \end{array}$	1,017 1,033 2 2,5 1,048 2 1 1,017 1,033 2	48,8 49,6 50,17 81,9 82,3 7,1 1,13 48,4 48,2 48,3 14,0	0,012 0,002 0,003 0,53 [*] 0,0007 0,0002 0,012 0,004 0,002 0,003

			eu.	tubon or i
	5,63 10-3	1,048	27,0	0,001
	1,68 10 2	2	26,0	0,002
Kierne Karren King Pen	0,603	1	91,0	0,023
$m_{SO_2^{2-}} = \frac{-13(W_1 - 23(W_1 - 30) + 30)}{2}$	0,62	1,017	91,0	0,007
<i>m_H</i> .	0,64	1,033	91,0	0,006
Contract of the second s	1,77	2	82,8	0,005
	1,843	2,5	82,9	1,06
	5,63 10 3	1,048	7,3	0,02
NAME AND A DESCRIPTION OF A DESCRIPTION OF A DESCRIPTION OF A DESCRIPTIONO	1,68 10 2	2	1,5	0,07
$K_{\nu c} K_{co}^{\prime\prime} p_{co}$	0,603	1	52,7	0,01
$m_{HCO_3} = 1000000000000000000000000000000000000$	0,62	1,017	53,9	0,004
<i>m</i> _{<i>H</i>} .	0,64	1,033	52,6	0,0002
	1,77	2	29,0	0,002
THE REPORT OF A DESCRIPTION OF A DESCRIP	1,843	2.5	31,1	0.53
	5,63·10 ³	1,048	7,1	0,0007
THERE IN THE COMPANY	1,68 10-2	2	1,0	0,0004
Kw	0,603	1	40,2	0,015
$m_{OH^-} = \frac{m}{m}$	0,62	1,017	39,8	0,004
H,	0,64	1,033	39,8	0,003
ALL LET AND ALL THE	1,77	2	15,4	3,8.10
A second seco	1,843	2,5	17,6	0,53
$p_{so_2} > 1,01 \cdot 1$	$0^{-6} p_{co}$	0.167	7.4	0.003
	4,76 10	0,107	23.3	0,003
	1,68 10	2 222	23,5	0,002
$m_{H^*}^3$ –	1,86-10-	2,333	24,2	0,070
$K_{w}\left(K_{w}, K_{w}^{\prime\prime\prime}, p_{w} + K_{v}K_{c}^{\prime\prime\prime}, p_{co} + K_{w}\right)$	0,111	0,0107	23,4	0,000
$\frac{W(13(N)^{-3}0_1+30_1)}{W} + K = \frac{W}{W} + K$	0,153	0,1333	27,4	0,002
$\mathbf{K}_{N(-III)}\mathbf{K}_{NH_3}\mathbf{P}_{NH_3} + \mathbf{K}_W$	0,603	1 017	30,0	0,003
$2K_{w}K_{1S(IV)}K_{2S(IV)}K_{SO}^{H}p_{SO}$	0,62	1,017	41.1	0,001
$K_{m}K_{m}^{\prime\prime\prime} p_{m} + K_{m} = 0$	0,04	1,055	78 4	0,0002
** N(-III)** NH ₃ P NH ₃	1.9/3	25	78.6	0.53
	4.76.10-3	0.167	7 45	0.016
	4,70 10	2	23.47	0.044
	1,06-10	2 333	24.34	0.124
	0.111	0.0167	31.26	0.004
<i>K K</i> [#] <i>p m</i>	0,111	0.1333	33.61	0.003
$m_{MII} = \frac{\pi_{N(-III)}\pi_{NH_{3}}p_{NH_{3}}m_{H}}{\pi_{NI}}$	0,155	0,1555	48.8	5.10.5
K_{W}	0.62	1.017	49.6	0.001
	0.64	1,033	50.7	0.0004
	177	2.	81.9	0,002
	1,11	~	, .	
	1.0.10	25	012	0.52*

second to be a part of the second state of the second state of the

86

87

				cd. tabeli
	4,76-10-3	0,167	7,38	0.000
	1,68 10-2	2	1.14	0.000
	1,86-10-2	2,333	1.17	0.07
	0,111	0.0167	25.94	0.00
$m = \frac{K_{1S(IV)}K_{SO_2}P_{SO_2}}{K_{SO_2}P_{SO_2}}$	0,153	0.1333	30.6	4.10
m _{H501} m	0.603	1	18 1	4.10
Н	0.62	1.017	18 2	0,000
	0.64	1.033	47.8	0,00
	1,77	2	14.0	0,000
	1.843	25	16.4	0,00
100 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	4,76.10-3	0.167	26.5	0.000
	$1.68 \cdot 10^{-2}$	2	26.0	0,000
	$1.86 10^{2}$	2 333	27.0	0,002
20 - 10 - 20 Tab	0.111	0.0167	71.1	0,13
$K_{1S(IV)}K_{2S(IV)}K_{SO_{7}}P_{SO_{7}}$	0.153	0.1333	76.4	0,002
$m_{so_1^2}$ m^2	0.603	1	01	0,001
Н*	0.62	1.017	01	0,001
	0.64	1,017	00.1	0,002
	1.77	2	82.8	0,005
	1.843	2.5	87.8	1.06
	4.76.10-3	0.167	77	0.002
	$1.68 \cdot 10^{-2}$	2	1.5	0,003
	$1.86 \cdot 10^{-2}$	2 333	1,5	0,07
1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	0.111	0.0167	60.2	0,03
$K_{1c}K_{co_2}^H p_{co_3}$	0.153	0.1333	60.2	0,001
m _{HCOj} m	0.603	1	52.7	0,002
11*	0.62	1017	53.0	0,002
	0.64	1.033	52.1	0,001
	1.77	2	20.0	0,002
	1,843	2.5	31.1	0,002
	4.76.10-3	0.167	73	0,00
	1.68.10.2	2	1.0	0,003
	$1.86 \cdot 10^{-2}$	2.333	1,0	0,0004
LA LIN - AT LINK	0.111	0.0167	177	0,075
$m = \frac{K_w}{K_w}$	0,153	0 1333	22.6	0,0003
он т _н ,	0,603	1	40.2	0,0015
IN I HAR I HAR IN THE TAXABLE	0,62	1.017	39.8	0,003
	0.64	1.033	39.2	0,001
	1,77	2	15.4	1.10.5
	1 9/2	2.5	13,4	1.10

5.3. Układ NH3 - H2SO4 - HNO3 - CO2 - H2O

Podstawę opisu stanu równowagi układu NH3 - H2SO4 - HNO3 - CO2 - H2O stanowi 11 następujących równowag:

$$NH_{3(g)} + H_2O_{(aq)} \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O_{(aq)}$$

(5.76)

$NH_3 \cdot H_2O_{(aq)} \rightleftharpoons NH_4 (aq) + OH (aq)$	(5.77)
$H_2SO_{4(g)} = H_2SO_{4(aq)}$	(5.78)
$\mathrm{H_2SO}_{4(aq)} = \mathrm{H^{*}}_{(aq)} + \mathrm{HSO}_{4}_{(aq)}$	(5.79)
$HSO_{4}_{(aq)} \rightleftharpoons H_{(aq)}^{+} + SO_{4}_{(aq)}$	(5.80)
$HNO_{3(g)} \rightleftharpoons HNO_{3(aq)}$	(5.81)
$HNO_{3(aq)} \rightleftharpoons H^{+}_{(aq)} + NO_{3}^{-}$	(5.82
$\mathrm{CO}_{2(g)} + \mathrm{H}_2\mathrm{O}_{(aq)} = \mathrm{CO}_2 \cdot \mathrm{H}_2\mathrm{O}_{(aq)}$	(5.83
$\mathrm{CO}_2 \cdot \mathrm{H}_2\mathrm{O}_{(\mathrm{aq})} = \mathrm{H}^*_{(\mathrm{aq})} + \mathrm{HCO}_3_{(\mathrm{aq})}$	(5.84
$\mathrm{HCO}_{3}_{(aq)} = \mathrm{H}_{(aq)}^{*} + \mathrm{CO}_{3}^{2}_{(aq)}$	(5.85
$H_2O_{(aq)} = H_{(aq)}^{-} + OH_{(aq)}$	(5.86

Równowagowy skład fazy ciekłej analizowanego układu wyznaczono zarówno w funkcji całkowitego składu fazy ciekłej, jak i w funkcji składu fazy gazowej.

5.3.1. Równowagowy skład fazy ciekłej w funkcji jej składu całkowitego

Przeprowadzono cztery serie obliczeń dla następujących całkowitych stężeń S(VI) i N(V) w fazie ciekłej:

1) $m_{S(VI)} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/kg}$	3) $m_{S(VI)} = 6.10^{-10}$ mol/kg
$m_{N(V)} = 4.10^{-5} \text{ mol/kg}$	$m_{N(V)} = 4.10^{-3} \text{ mol/kg}$
2) $m_{S(VI)} = 6.10^{-4} \text{ mol/kg}$	4) $m_{S(VI)} = 6.10^{-2} \text{ mol/kg}$
$m_{N(V)} = 4.10^{-4} \text{ mol/kg}$	$m_{N(V)} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/kg}$

Całkowite stężenie amoniaku $m_{N(-101)}$ zmieniano w każdej serii tak, że stosunek $m_{N(-111)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)})$ zmieniał się w zakresie 0 – 2,25. Stężenie CO₂ w fazie gazowej wynosiło 350 ppm. Otrzymane wyniki przedstawiono na rys. 12-15 w postaci zależności równowagowego składu i pH roztworu od stosunku całkowitych stężeń $m_{N(-111)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)})$. Na wykresach tych można wyróżnić dwa obszary w zależności od tego, czy stosunek ten jest mniejszy, czy większy od jedności.

89



- Rys.12. Wpływ stosunku $m_{N(-1/1)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)})$ na równowagowy skład fazy ciekłej układu NH₃ H₂SO₄ HNO₃ CO₂ H₂O przy $m_{S(VI)} = 6 \cdot 10^{-4}$ mol/kg. $m_{N(V)} = 4 \cdot 10^{-4}$ mol/kg . $p_{CO_2} = 350$ ppm T = 298K, p = 1 bar
- Fig.12. Effect of the $m_{N(-M)} / (2m_{S(V)} + m_{N(V)})$ ratio on equilibrium composition of the aqueous phase of the NH₃ H₂SO₄ HNO₃ CO₂ H₂O system at $m_{S(V)} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/kg}, m_{N(V)} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/kg}, p_{CO_2} = 350 \text{ ppm. T} = 298\text{K}, p = 1 \text{ bar}$



- Rys.13. Wpływ stosunku $m_{N(-1/l)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)})$ na równowagowy skład fazy ciekłej układu NH₃ -H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O przy $m_{S(VI)} = 6 \cdot 10^2 \text{ mol/kg}, m_{N(V)} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/kg}, p_{CO_2} = 350 \text{ ppm. T}$ = 298K, p = 1 bar
- Fig.13. Effect of the $m_{N(-111)} / (2m_{S(V1)} + m_{N(V)})$ ratio on equilibrium composition of the liquid phase of the NH₃ H₂SO₄ HNO₃ CO₂ H₂O system at $m_{S(V1)} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/kg}, m_{N(V)} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/kg}, p_{CO_2} = 350 \text{ ppm. T} = 298 \text{ K}, \text{ p} = 1 \text{ bar}$



Rys.15. Wpływ stosunku $m_{N(-111)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)})$ na pH fazy ciekłej układów NH₃ - H₂SO₄ - HNO₃ - H₂O i NH₃ - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O. T = 298K, p = 1 bar

Fig.15. Effect of the $m_{N(-HI)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)})$ ratio on the liquid phase pH of the NH₃ - H₂SO₄ - HNO₃ - H₂O and NH₃ - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O systems. T = 298K, p = 1 bar



Rys.14. Udział jonów HSO₄ w całkowitym stężeniu S(VI) w zależności od stosunku $m_{N(-III)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)})$. T = 298K, p = 1 bar Fig.14. Contribution of HSO₄ ions to the total concentration of S(VI) as a function of the

 $m_{N(-111)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)})$ ratio. T = 298K, p = 1 bar

Przypadek $m_{N(-111)} < 2m_{S(VI)} + m_{N(V)}$

W przedziale $m_{N(-M)} / (2m_{S(V)} + m_{N(V)}) < 1$ dominującymi składnikami roztworu są jony: H⁺, NH₄⁺, HSO₄⁻, SO₄²⁻ i NO₃⁻. Wraz ze zmianą wartości stosunku $m_{N(-M)} / (2m_{S(V)} + m_{N(V)})$ najbardziej zmieniają się stężenia jonów wodorowego i amonowego. Stężenie jonu azotanowego(V) praktycznie nie zmienia sie. Wynika to z faktu, że HNO₃ w roztworze wodnym jest silnym kwasem, którego równowaga dysocjacji jest prawie całkowicie przesunieta w prawo, tak że wpływ amoniaku na te równowage jest nieznaczny. Natomiast kwas siarkowy(VI) jest mocnym kwasem dwuprotonowym, dysocjującym w roztworze wodnym do jonów HSO4⁻ i SO4²⁻. Jego pierwsza stała dysocjacji jest duża ($K_{a1S(V)} = 1000$) i na pierwszym stopniu dysocjacji jest on praktycznie całkowicie zdysocjowany. Natomiast druga stała dysocjacji jest o 5 rzędów wielkości mniejsza ($K_{a2S(H)}$) = $1,03\cdot10^{-2}$) i stopień dysocjacji jonów HSO₄ do SO₄²⁻ zależy od stosunku $m_{N(-111)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)})$ i od siły jonowej roztworu. Im większa jest wartość stosunku $m_{N(-HI)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)})$ i im bardziej rozcieńczony jest roztwór, tym silniej przesunięta jest równowaga dysociacji jonów HSO_4^- w kierunku jonów SO_4^{2-} . Przy całkowitych steżeniach S(VI) i N(V) rzędu 10⁻⁴ mol/kg jony siarczanowe są w znacznej przewadze nad jonami wodorosiarczanowymi w całym zakresie $m_{N(-111)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)}) < 1$ (rys. 12).

Gdy w układzie nie ma amoniaku, tzn. gdy wartość stosunku $m_{N(-III)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)})$ jest równa zeru, udział jonów HSO₄⁻ w całkowitym stężeniu S(VI) w roztworze wynosi około 10,8 %. Gdy wartość stosunku $m_{N(-III)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)})$ równa jest jedności, to udział jonów HSO₄⁻ w całkowitym stężeniu S(VI) wynosi już tylko 2,9%.

Przy całkowitych stężeniach S(VI) i N(V) rzędu 10^{-2} mol/kg w roztworze przeważają jony wodorosiarczanowe lub siarczanowe w zależności od wartości stosunku $m_{N(-HI)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)})$ (rys. 13). Udział jonów HSO₄⁻ w całkowitym stężeniu S(VI) w zależności od $m_{N(-HI)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)})$ dla różnych stężeń S(VI) i N(V) przedstawiono na rys. 14. Stężenia niezdysocjowanych cząsteczek NH₃·H₂O, H₂SO₄ i HNO₃ oraz jonów HCO₃⁻ i CO₃²⁻ są zaniedbywalnie małe. Przy stężeniu CO₂ w fazie gazowej atmosfery wynoszącym 350 ppm stężenie niezdysocjowanych cząsteczek ditlenku węgla w fazie ciekłej wynosi tylko 1,19·10⁻⁵ mol/kg, Na rysunku 15 zilustrowano zależność pH roztworu od stosunku całkowitych stężeń $m_{N(-HI)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)})$. W celu oceny wpływu CO₂ na pH i skład równowagowy fazy ciekłej, na rys. 15 naniesiono również krzywe dla układu bez CO₂. W zakresie $m_{N(-HI)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)}) < 1$ krzywe dla obu układów pokrywają się, co oznacza, że w tym zakresie ditlenek węgla nie wpływa na pH fazy wodnej, a więc i na stężenia równowagowe pozostałych składników roztworu.

Dokonując odpowiednich przekształceń równań opisujących rozpatrywany układ i stosując możliwe do przyjęcia z chemicznego i matematycznego punktu widzenia założenia upraszczające, wyprowadzono uproszczone równania opisujące równowagowe stężenia poszczególnych składników roztworu w zależności od całkowitych stężeń S(VI), N(V) i N(-III):

$= 0.5 \left[\left(m_{S(M)} + m_{N(V)} - m_{N(-HI)} - K_{2S(M)} \right) + \sqrt{\left(K_{2S(M)} + m_{N(-HI)} - m_{S(M)} - m_{N(V)} \right)^2} \right]$	+ $4K_{25(V7)}(2m_{S(V7)} + m_{N(V)} - m_{N(-10)})$
	(5.87

m,

$$m_{HSO_4} = \frac{m_{H^*} m_{S(VI)}}{K_{2S(VI)} + m_{H^*}}$$
(5.88)

$$m_{SO_{2}^{2-}} = \frac{K_{2S(VI)}m_{S(VI)}}{K_{2S(VI)} + m_{H}}.$$
(5.89)

(5.02)

$$m_{NO_{0}^{-}} = m_{N(V)}$$
 (5.91)

$$m_{NH_4^*} = m_{N(-III)}$$

$m_{CO_1 H_2 0}$ wg wzoru (5.22)

Całkowite stężenie siarki (VI) w roztworze równe jest sumie stężeń jonów wodorosiarczanowych i siarczanowych:

$$m_{S(VI)} = m_{HSO_{2}^{-}} + m_{SO_{4}^{2-}}$$
(3.52)

W przypadku roztworów rozcieńczonych i w zależności od tego, z jaką dokładnością chcemy obliczyć stężenie jonów wodorowych, możemy obecność jonów HSO₄⁻ pominąć lub nie. Pomijając jony HSO₄⁻ otrzymuje się bardzo proste równanie na stężenie jonów wodorowych:

$m_{\mu^*} = 2m_{S(VI)} + m_{N(V)} - m_{N(-III)}$ (5.93)

Wzór ten jest tym dokładniejszy, im mniejsze są stężenia całkowite $m_{N(-111)}$, $m_{S(V1)}$ i $m_{N(V)}$. Z drugiej strony, stężenia te nie moga być zbyt niskie, bowiem wzór ten, a także wszystkie inne wyprowadzone w tym rozdziale, są słuszne, gdy całkowite steżenie mocnych kwasów mswn i $m_{N(V)}$ jest przynajmniej o 2 rzedy wieksze od K_{1C}.

Równanie (5.87) daje małe błędy, od kilku setnych do kilku dziesiątych %. Błędy sa tym większe, im bardziej stosunek $m_{N(-MI)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)})$ zbliża się do jedności. Błędy obliczeń stężeń pozostałych składników sa również bardzo małe. Błąd obliczeń stężeń jonów wodorowych za pomocą równania (5.93) jest mniejszy od 3% tylko dla roztworów rozcieńczonych o siłach jonowych mniejszych od 1-10⁻³ mol/kg. Dokładne wartości steżeń jonów wodorowych niezbędne są np. przy obliczaniu stężeń pozostałych indywiduów w roztworze, ponieważ są one funkcją stężenia jonów wodorowych. Przy obliczaniu pH roztworu wzór ten można stosować do wyższych sił jonowych roztworu, do około 1.10-2 mol/kg. Wtedy błąd obliczeń pH jest mniejszy od 5%, co biorąc pod uwagę precyzję pomiaru pH (ok. 0,01 jednostki) jest dokładnością wystarczającą.

Przypadek $m_{N(-111)} = 2m_{S(V1)} + m_{N(V)}$

Dla $m_{N(-M)} / (2m_{S(M)} + m_{N(V)}) = 1$ stężenie jonów wodorowych z dobrą dokładnością opisuje równanie

$$m_{H^*} = \sqrt{\frac{K_{2S(VI)} \left(m_{N(-III)} K_W + K_{N(-III)} K_{1C} K_{CO_2}^{II} p_{CO_1} \right)}{K_{N(-III)} \left(K_{2S(VI)} + m_{S(VI)} \right)}}$$
(5.94)

Stężenie jonów wodorowych w roztworach o siłach jonowych mniejszych od 2 10⁻³ mol/kg wystarczająco dokładnie opisuje bardzo proste równanie:

$$n_{H^*} = \sqrt{K_{1C} K_{CO_1}^M p_{CO_2}}$$
(5.95)

Dla tak rozcieńczonych roztworów i przeciętnego stężenia CO2 w powietrzu wynoszącego około 350 ppm, pH fazy wodnej analizowanego układu będzie wynosiło około 5,6, czyli będzie praktycznie równe pH czystej wody pozostającej w równowadze z gazowym CO2 o takim samym stężeniu.

$Przvpadek m_{N(-1)} > 2m_{S(V)} + m_{N(V)}$

W przypadku gdy $m_{N(-111)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)}) > 1$ w roztworze pojawiają się jony wodorowęglanowe, węglanowe i niezdysocjowane cząsteczki amoniaku. Ich stężenia rosną wraz ze wzrostem wartości stosunku $m_{N(-M)} / (2m_{S(M)} + m_{N(V)})$. Stężenie jonów amonowych również rośnie ze wzrostem tego stosunku, ale według innej zależności niż w obszarze, gdzie stosunek ten jest mniejszy od jedności. Stężenia jonów siarczanowych(VI) i azotanowych(V) pozostają stałe. Stężenia jonów wodorosiarczanowych(VI) i niezdysocjowanych cząsteczek kwasu siarkowego(VI) sa tak małe, że praktycznie można je uważać za równe zeru i przyjąć, że cała siarka (VI) występuje w postaci jonów SO42, a cały azot (V) w postaci jonów NO3.

W analizowanym zakresie wartości stosunku $m_{N(-M)} / (2m_{S(V)} + m_{N(V)})$ ditlenek wegla wpływa wyraźnie na pH roztworu (rys.15).

Dla układu bez CO2 krzywe dla wszystkich całkowitych stężeń S(VI) i N(V) leżą bardzo blisko siebie. Wartości pH dla tego samego stosunku $m_{N(-M)} / (2m_{S(V)} + m_{N(V)})$ są prawie takie same dla różnych wartości sum $2m_{S(VI)} + m_{N(V)}$. Nawet gdy sumy te różnią się stukrotnie, to pH różni się tylko o około 0,1 jednostki. Jest to spowodowane tworzeniem się w rozpatrywanym obszarze roztworu buforowego słaba zasada + jej sól z mocnym kwasem.

Krzywe dla układu z CO₂ leżą poniżej krzywych dla układu bez CO₂ i leżą w wiekszych odległościach od siebie. Przy stałym stężeniu CO2 w fazie gazowej krzywe te leżą tym niżej, im niższe są całkowite stężenia S(VI) i N(V). Wynika stąd, że w obszarze $m_{N(-111)} / (2m_{S(V1)} + m_{N(V)}) > 1$ wpływ CO₂ na pH fazy ciekłej jest wyraźny i nie można go pomijać.

Wyprowadzone dla przedstawionego zakresu stosunku $m_{N(-III)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)})$ uproszczone równania opisujące równowagowe stężenia poszczególnych składników fazy ciekłej mają następującą postać:

$$m_{H^*} = \frac{B + \sqrt{B^2 + 4(m_{N(-III)} - 2m_{S(VI)} - m_{N(V)})K_{N(-III)}K_w K_{1C}K_{CO_2}^{H}p_{CO_2}}}{2(m_{N(-III)} - 2m_{S(VI)} - m_{N(V)})K_{N(-III)}},$$
(5.96)

gdzie:

 $B = (2m_{S(VI)} + m_{N(V)})K_w + K_{N(-III)}K_{1C}K_{CO}^{*}p_{CO},$

n

m

$$m_{_{NH_4^*}} = 2m_{_{S(VI)}} + m_{_{N(V)}} + \frac{K_{_{1C}}K_{_{CO_2}}^{''}p_{_{CO_2}}}{m_{_{H^*}}}$$
(5.97)

$$a_{NH_1H_2O} = m_{N(-101)} - 2m_{S(VI)} - m_{N(V)} - \frac{K_{1C}K_{CO_2}^{H}p_{CO_2}}{m_{\mu^*}}$$
(5.98)

 $m_{SO_4^{2-}} = m_{S(VI)} \tag{5.99}$

Stężenia jonów NO_3^- i HCO_3^- oblicza się odpowiednio ze wzorów (5.90) i (5.21) uwzględniając, że stężenie jonów H^+ wyrażone jest równaniem (5.96).

Wyprowadzono również inny, znacznie prostszy wzór, ale nadający się do dokładnego obliczania stężeń jonów wodorowych tylko w roztworach rozcieńczonych, o sile jonowej do około 3.10⁻³ mol/kg:

$$= \frac{K_{1c}K_{co_2}^{\prime\prime}p_{co_2}}{m_{N(-10)} - 2m_{N(V)} - m_{N(V)}}$$
(5.100)

Przy obliczaniu pH roztworu wzór ten można stosować do wyższych sił jonowych roztworu, do około 2,2·10⁻² mol/kg.

Wzory (5.96) i (5.100) są słuszne, gdy spełnione jest kryterium (5.27) pomijalności jonów $\text{CO}_3^{2^2}$.

Wszystkie uproszczone równania opisujące równowagowy skład układu NH₃ - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O w funkcji całkowitego składu fazy ciekłej wyprowadzono przy założeniu, że całkowite stężenie kwasów siarkowego(VI) i azotowego(V) jest przynajmniej o 2 rzędy większe od pierwszej stałej dysocjacji CO₂-H₂O.

5.3.2. Równowagowy skład fazy ciekłej w funkcji składu fazy gazowej

Dla układu NH₃ - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O nie udało się znależć prostego i dostatecznie dokładnego warunku, jaki musiałyby spełniać stężenia składników w fazie gazowej, by w fazie ciekłej stosunek $m_{N(-III)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)})$ był mniejszy lub większy od jedności. Równanie opisujące stężenie jonów wodorowych w fazie ciekłej analizowanego układu, niezależnie od tego, czy wartość stosunku $m_{N(-111)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)})$ jest większa, równa, czy też mniejsza od jedności, ale przy założeniu pomijalności jonów CO₃²⁻, przyjmuje postać

$$m_{H^{*}}^{3} - \frac{K_{W} \left(K_{1S(VI)} K_{H_{2}SO_{4}}^{H} p_{H_{2}SO_{4}} + K_{N(V)} K_{HNO_{4}}^{H} p_{HNO_{5}} + K_{1C} K_{CO_{2}}^{H} p_{CO_{2}} + K_{W}\right)}{\left(K_{W} + K_{N(-III)} K_{NH_{4}}^{H} p_{NH_{5}}\right)} m_{H^{*}} - \frac{2K_{W} K_{1S(VI)} K_{2S(VI)} K_{H_{2}SO_{4}}^{H} p_{H_{2}SO_{4}}}{\left(K_{W} + K_{N(-III)} K_{NH_{4}}^{H} p_{NH_{5}}\right)} = 0$$
(5.101)

Analizując warunki, w jakich można zaniedbać obecność jonu CO_3^{2-} w porównaniu z pozostałymi anionami obecnymi w fazie ciekłej badanego układu, uzyskano następujące kryteria pomijalności jonów CO_3^{2-} :

$$p_{H_2SO_4} > \frac{K_{1C}K_{2C}K_{CO_1}^{\prime\prime\prime}}{0,01\delta K_{1S(V)}K_{2S(V)}K_{H_2SO_4}^{\prime\prime\prime}} p_{CO_2}$$
(5.102)

$$p_{HNO_3} > \frac{K_{1C}K_{CO_2}^H}{K_{MCV_3}K_{HNO_4}^H} p_{CO_2}$$
(5.103)

Po uwzględnieniu liczbowych wartości stałych równowag kryteria te przyjmują postać:

$$p_{H_2SO_4} > \frac{2,81 \cdot 10^{-33}}{0.01\delta} p_{CO_2} \tag{5.104}$$

$$p_{\mu\nu\rho} > 5,01 \cdot 10^{-15} p_{co}$$
 (5.105)

Dla $\delta = 1\%$ i $p_{co_2} = 350$ ppm

 $p_{H,SO_4} > 9,84 \cdot 10^{-29} \text{ ppm}$ (5.106)

 $p_{HNO_3} > 1,75 \cdot 10^{-12} \text{ ppm}$

Wystarczające jest spełnienie tylko jednego z powyższych kryteriów.

Równowagowe stężenia pozostałych składników w roztworze opisują równania:

$$m_{NO_{5}^{-}} = \frac{K_{N(V)} K_{HNO_{3}}^{H} p_{HNO_{3}}}{m_{m}}$$
(5.108)

$$n_{HSO_4^-} = \frac{K_{1S(VI)} K_{H_2SO_4}^H p_{H_2SO_4}}{m}$$

n

(5.109)

 $a_{SO_4^2} = \frac{K_{1S(VI)}K_{2S(VI)}K_{H_2SO_4}p_{H_2SO_4}}{m^2}$

(5.110)

 m_{NH^*} wg wzoru (5.30)

 $m_{NH_3 \cdot H_2O}$ wg wzoru (5.32)

m_{HCO}; wg wzoru (5.21)

m_{CO, H,O} wg wzoru (5.22),

gdzie m, wyrażone jest wzorem (5.101).

Jeśli w fazie ciekłej oprócz jonów CO_3^{2-} można jeszcze pominąć jony HCO₃, to wzór (5.101) upraszcza się do postaci:

$$m_{H^{*}}^{3} = \frac{K_{W} \left(K_{1S(VI)} K_{H_{2}SO_{4}}^{N} p_{H_{2}SO_{4}} + K_{N(V)} K_{HNO_{3}}^{H} p_{HNO_{3}} \right)}{K_{W} + K_{N(-III)} K_{NH_{3}}^{H} p_{NH_{3}}} m_{H^{*}} = \frac{2K_{W} K_{1S(VI)} K_{2S(VI)} K_{H_{2}SO_{4}} p_{H,SO_{4}}}{K_{W} + K_{N(-III)} K_{NH_{3}}^{H} p_{NH_{3}}} = 0$$
(5.111)

Zaniedbanie obecności jonów HCO3⁻ w roztworze uwarunkowane jest spełnieniem przez stężenia składników w fazie gazowej przynajmniej jednego z następujących warunków:

$$p_{HNO_1} > \frac{K_{1C} K_{CO_1}^{\prime\prime} p_{CO_2}}{0,01\delta K_{N(Y)} K_{HNO_2}^{\prime\prime\prime}}$$
(5.112)

$$p_{H_{1}SO_{4}} > \frac{K_{1c}K_{co_{1}}^{H}p_{co_{4}}}{0,01\delta K_{1S(V)}K_{H_{1}SO_{4}}^{H}}$$
(5.113)

Zakładając $\delta = 1\%$, $p_{co_2} = 350$ ppm i wstawiając wartości liczbowe stałych równowag otrzymujemy:

$$p_{HNO_1} > 1,75 \cdot 10^{-10} \text{ ppm}$$
 (5.114)

$$p_{H,SO_4} > 2,16 \cdot 10^{-20} \text{ ppm}$$
 (5.115)

Równania określające równowagowy skład fazy ciekłej układu NH₃ - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O w funkcji składu fazy gazowej dają bardzo małe błędy, od kilku setnych do kilku dziesiątych %. Występujące w powyższych równaniach stężeniowe stałe równowagi można zastępować stałymi termodynamicznymi tylko przy bardzo niskich siłach jonowych roztworu. Użycie stałych termodynamicznych przy sile jonowej roztworu 3,5·10⁻³ mol/kg daje już błąd około 10%. Tak więc, nawet przy stosunkowo niskich siłach jonowych roztworu do powyższych równań należy wstawiać stałe stężeniowe. O ile ich nie znamy, to można je obliczyć z dostępnych w literaturze stałych termodynamicznych pod warunkiem znajomości współczynników aktywności poszczególnych składników roztworu. Współczynniki aktywności można obliczyć za pomocą jednej z dostępnych w literaturze metod. Wartości współczynników aktywności składników fazy wodnej układu NH₃ - H₂SO₄ - HNO₃ - H₂O dła zakresu stężeń spotykanych w kroplach deszczu, chmury i mgły obliczone metodą Pitzera zamieszczono w pracy [152].

Błędy obliczeń wszystkich równań przybliżonych wyprowadzonych dla układu NH₃ - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O zestawiono w tabelach 5.5 i 5.6.

Dodatkowe informacje na temat błędów obliczeń stężeń jonów wodorowych w wodzie mgieł, chmur i deszczu za pomocą wzorów uproszczonych można znależć w pracach [152, 153].

100

cd. tabeli 5.5

Tabela 5.5

Wzory uproszczone do obliczania równowagowych stężeń składników układu NH₃ - H_2SO_4 - HNO_3 - CO_2 - H_2O w funkcji całkowitych stężeń w fazie ciekłej

Wzór	Siła		Błąd względny, %		
	jonowa roztworu mol/kg	$\frac{m_{N(-HI)}}{2m_{S(VI)}+m_{N(V)}}$	Stałe termod.	Stałe stęż.	
$m_{N(-HI)}$ /(2 m_s	$(v_{I}) + m_{N(V)}) <$	< 1			
$m_{S(VI)} + m$	$_{N(V)} \ge \frac{K_{1C}}{0,01\delta}$				
	1,43.10-4	0,23	0,01	0.0001	
	2,23.10-4	0,58	0,04	0.001	
	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,0048	0.12	0.71	
	$2,1.10^{-3}$	0,0625	0.82	0.004	
	1,52.10-3	0,39	0.29	0.005	
	1,10 10-3	0,45	0.21	0.004	
	5,72.10-3	0,88	2.18	0.015	
$m_{m} = \frac{1}{2} [(m_{mm} + m_{mm} - m_{m} - K_{mm}) +$	1,98.10-3	0.93	0.49	0.003	
x + 4K (2)	2,2.10-3	0,94	1.11	0.07	
$m_{31(W_1} + m_{W_1-W_1} - m_{31(W_1} - m_{W_1W_1}) + 4K_{13(W_1}(2m_{31(W_1} + m_{W_1W_1} - m_{W_1-W_1}))]$	1,08 10 2	0,29	2.36	0.033	
	$2.4 \cdot 10^{-2}$	0,976	13.2	0.036	
	0,134	0.0625	10.2	0.14	
	0,100	0,99992		57.7	
	1,23	0,0625	10.2	1 22	
	1,519	0,582	57.5	0.56	
	1,82	0,813	91,2	0.30	
States and a state of the state	1,64	0,9993	93,7	0,59	
the second se	2,18	0,994	94,8	0,15	
	4,675	0,992		0,07	
	1,43.10-4	0,23	5,69	0,004	
	2,23.10-4	0,58	7,13	0,002	
	$2,1\cdot10^{-3}$	0,0625	19,4	0,002	
	1,52.10-3	0,39	17,8	0,012	
	1,10-10-3	0,45	15,5	0,003	
$m_{HSO2} = \frac{m_{S(W)}m_{H^*}}{m_{H^*}}$	5,72.10-3	0,88	35,1	0,014	
$K_{2S(VI)} + m_{H}$	1,98 10 3	0,93	21,6	0,001	
	2,2 10-3	0,94	22,2	0,068	
	1,08 10 2	0,29	32,9	0,023	
	0,134	0,0625	25,6	0,044	
	1,23	0,0625	24,5	0,30	
	1,82	0,813	53,7	0,21	
	2,18	0,994	47,1	0,15	
	4,675	0,992		0.07	

	1.43 10 4	0,23	0,049	0,006
	2.23.10-4	0,58	0,045	0,001
	2,25 10 2 1.10 ⁻³	0.0625	2,20	0,001
	$1.52 \cdot 10^{-3}$	0,39	1,15	0,002
	$1,010^{3}$	0.45	0,65	0,001
	572.10^{-3}	0.88	1,36	0,001
$K_{2S(VI)}m_{S(VI)}$	1.98.10 ⁻³	0.93	0,19	0,001
$m_{SO_4} = \frac{1}{K_{max} + m_{max}}$	22.10^{-3}	0.94	0,17	0,001
23(M) H.	$1.08 \cdot 10^{-2}$	0.29	13,6	0,006
	0.134	0.0625	65,5	0,095
	1.23	0,0625	94,5	0,90
	1.82	0,813	24,7	0,21
	2,18	0,994	0,53	0,002
	4,675	0,992		0,001
	2,23.10-4	0,58	0,000	
	1,10-10-3	0,45	0,003	
	1,08 10-2	0,29	0,035	
$m_{NOT} = m_{N(V)}$	0,134	0,0625	0,40	
NO ₁	1,23	0,0625	3,38	
	1,82	0,813	0,18	
	2,18	0,994	0,004	
	4,675	0,992	0,006	
TOTAL CONTRACTOR OF THE OWNER	2,23.10-4	0,58	0,001	
	1.10 10 3	0,45	0,000	
	$1.08 \cdot 10^{-2}$	0,29	0,000	
$m_{MI} = m_{N(-III)}$	0,134	0,0625	0,000	
NH4 ······	1,23	0,0625	0,000	
	1,82	0,813	0,000	
	2,18	0,994	0,000	
	4,675	0,992	0,000	
	1,43.10-4	0,23	0,12	
	2,23.10-4	0,58	0,53	
	$2,110^{-3}$	0,0048	0,70	
	1,52.10-3	0,39	1,68	
$m_{\mu\nu} = 2m_{S(VI)} + m_{N(V)} - m_{N(-III)}$	1,10-10-3	0,45	1,42	
<i>m</i>	5,72-10-3	0,88	6,28	
	1,98.10-3	0,93	2,29	
	2,2.10-3	0,94	2,10	
	1,08.10.2	0,29	7,30	
	$2,40.10^{-2}$	0,976	22,0	
	1,43.10-4	0,23	0,02	
$nH = -\log(2m_{max} + m_{max} - m_{m})$	1,10.10-3	0,45	0,68	_
$p_{11} = 10B(2m_{S}(\Lambda), \dots, N(\Lambda), \dots, N(-M))$	5,72.10-3	0,88	1,91	
	$1.08 \cdot 10^{-2}$	0,29	3,57	

0.0 0.00 0.00 0.00 0.00			cd	. tabeli 5
$m_{N(-III)}/(2m_{S(-III)})$	$(m_{N(V)} + m_{N(V)}) >$	1		
	K			
$m_{S(VI)} + m_N$	$V(V) \geq \frac{1}{0.01\delta}$			
	V 0.010			
$m_{\mu^+} \ge$	<u>K_{2C}</u>			
n	0,018			
	2,98.10-4	1,50	4,08	0,24
	4,13 10 ⁻⁴	2,25	4,94	0,51
TALL IN TALL	$2,24 \cdot 10^{-3}$	1,03	7,90	0,62
$=\frac{B+[B]+4(m_{N_1,M_1}-2m_{N(V_1)}-m_{N(V_1)})K_{N(CM_1)}K_WK_{1C}K_{CO_1}p_{CO_2}}{2m_{N(V_1)}}$	$2,86 \cdot 10^{-3}$	1,50	9,80	0,47
$2(m_{N_1-M_1} - 2m_{S_1V_1} - m_{N_1V_1})K_{N_1-M_1}$	2,21.10-2	1,006	11,9	0,12
$= \kappa_{W} \left(2m_{\mathcal{S}(V)} + m_{\mathcal{N}(V)} \right) + \kappa_{\mathcal{H}(-W)} \kappa_{\mathcal{H}} \kappa_{\mathcal{O}} \kappa_{\mathcal{O}} p_{\mathcal{O}},$	2,22.10-2	1,031	1,18	0,46
	0,22	1,0006	6,42	2,31
	0,22	1,0625	9,48	0,79
	2,20	1,0006	1,60	0,26
erna i kan fanner	2,21	1,0625	2,97	1,02
- the state of the	$2,98 \cdot 10^{-4}$	1,50	0,035	0,003
	2,24.10-3	1,03	0,051	0,011
	$2,86 \cdot 10^{-3}$	1,50	0,70	0,071
$K_{1C}K_{CO}^{\prime\prime\prime}p_{CO}$	$2.21 \cdot 10^{-2}$	1,006	0,09	0,000
$m_{NH_4^*} = 2m_{S(VI)} + m_{N(V)} + \frac{1}{m}$	$2.29 \cdot 10^{-2}$	1,125	0,13	0,006
т.н.	0.22	1.0006	0.003	0.001
	0.22	1.0625	0,40	0,03
	2,20	1,0006	0,002	0,0004
	2,21	1,0625	0.34	0.09
	2,98.10.4	1,50	0,14	0,24
	2,24.10-3	1,03	1,91	0,45
	2,86.10-3	1,50	0,91	1,23
$K_{1C}K_{CO}^{H}P_{CO}$	$2.21 \cdot 10^{-2}$	1,006	28,1	0,07
$m_{HCO_1} = \frac{m_1 + m_2}{m_1}$	$2.29 \cdot 10^{-2}$	1.125	22.0	1.23
<i>n</i> .	0.22	1,0006	53.4	2.26
	0,22	1,0625	52.0	0.56
	2,20	1,0006	87.5	0.26
	2,21	1,0625	87.4	1.03
	$2.98 \cdot 10^{-4}$	1,50	4,21	0,23
	$2.24 \cdot 10^{-3}$	1,03	11.7	3.2
	2.86.10-3	1,50	11.1	1.63
$K_{1C}K_{CO}^{\prime\prime\prime}, p_{CO},$	2.21.10-2	1,006	29.3	0.07
$m_{NH, H, O} = m_{N(-HI)} - 2m_{S(VI)} - m_{N(V)} - \frac{1}{m_{}}$	$2.29 \cdot 10^{-2}$	1,125	21.1	1.02
H.	0.22	1 0006	4 42	2.26
	0.22	1,0625	7.4	0.53
	2.20	1,0006	4.0	0.26
	2,20	1.0625	50	1.58

			cd. t	abell 5.5
	2 24.10-3	1,03	0,000	
	2.86.10-3	1,50	0,000	-
	$2.21 \cdot 10^{-2}$	1,006	0,000	
$m \equiv m$	2 29.10-2	1,125	0,000	-
$m_{SO_4^{2-}} = m_{S(W)}$	0.22	1,0006	0,002	-
	0.22	1,0625	0,000	
	2.21	1.0625	0,000	
	2.24.10	1.03	0,000	
	2,24 10	1,50	0,000	
	$2,30,10^{-2}$	1,006	0,000	
	$2,21,10^{-2}$	1,125	0,000	
$m_{NO_1^-} = m_{N(V)}$	0.22	1,0006	0,000	
	0.22	1,0625	0,000	
	2 21	1.0625	0,000	-
	2,01	1.50	0.15	0,24
	2,38 10	1.03	9,3	0,61
	$2,24^{-10}$	1.50	0,84	1,23
V	2,00.10	1.006	27,8	0,06
$m_{aux} = \frac{K_W}{M}$	2,21.10	1,125	21,6	1,23
on m _H .	0.22	1.0006	51,3	2,26
	0.22	1.0625	49,8	0,56
	2.20	1,0006	80,6	0,26
	2.21	1,0625	80,2	1,40
	2.98.10 ⁻⁴	1,50	6,5	2.62
V V	2.24.10-3	1,03	7,9	0,62
$= \frac{K_{1C}K_{CO_2}p_{CO_2}}{M_{1C}K_{CO_2}p_{CO_2}}$	2.86.10-3	1,50	9,8	0,47
$m_{H^*} = m_{N(-III)} - 2m_{S(VI)} - m_{N(V)}$	$2.21 \cdot 10^{-2}$	1,006	58,9	48,9
	$2,29\cdot10^{-2}$	1,125	65,0	54,1
	2.98.104	1,50	0.3	0,04
$K_{1c}K_{co}, p_{co_2}$	2.24.10-3	1,03	1,6	0,86
$p_{II} = -\log \frac{1}{m_{N(-III)}} - 2m_{S(VI)} - m_{N(V)}$	2.86.10-3	1,50	1,4	1,07
	2 21.10-2	1,006	5,2	3,8
	2 29.10-2	1,125	5,0	3,6

Tabela 5.6

the second second in the second second

	Siła		Bład względny 0	
Wzór	jonowa roztworu mol/kg		Stałe termod.	Stałe stęż.
$p_{H_250_4} > \frac{2,81 \cdot 10^{-33}}{0,01\delta} p_{C0_2}$	$i/lub p_{HNO_3} > 2$	$5,01 \cdot 10^{-15} p_{cc}$	5	
- Conta - restaura - Parata	2,2-10 4	0,0625	3,00	0.001
	2,1-10-3	0	8,74	0.27
	2,2 10-3	0,094	9.17	0.007
1	2,2.10-3	1	9.20	0.011
$m_{H^{+}}(K_{W} + K_{N(-H)}K_{NH}^{\prime}p_{NH}) -$	3,5 10-3	2	9.90	0.45
$n_{\mu} K_{W} (K_{1S(M)} K_{\mu}^{H} s_{0} p_{\mu} s_{0} +$	$2,3\cdot10^{-2}$	1,125	19.8	0.11
	0,22	1	49.5	0.008
$K_{N(V)}K_{HNO_3}p_{HNO_3} + K_{1C}K_{CO_3}p_{CO_3} + K_W) - $	0,22	-1,0006	49.5	0,000
$2K_{W}K_{1S(V)}K_{2S(V)}K_{H-SO}p_{H-SO} = 0$	0,22	1,0625	49.6	0.25*
	1,82	0,8125	59,6	0.009
	2,18	0,994	73,8	0,007
	2,20	1	74,2	0,008
	2,20	1,0006	74,2	0,008
	2,21	1,0625	74,1	0,47*
	4,675	0,992	86	0,10
	$2,2\cdot 10^{-3}$	1	9,16	0,04
AN AN DRAW THE ARY	3,5 10 3	2	9,98	0,48
$-\frac{m_{H}}{K_{N(-HI)}}K_{NH_{3}}p_{NH_{3}}$	2,3.10-2	1,125	33,1	0,09
Kw	0,22	1	48,4	0,010
	0,22	1,0006	48,4	0,013
	0,22	1,0625	48,4	0,022
	2,20	1,0006	77,4	0,010
	2,21	1,0625	77,5	0,17*
	2,2.10-3	1	1,1	0,07
	3,5 10 3	2	2,8	0,47*
$= \frac{K_{1S(VI)}K_{H_2SO_4}p_{H_3SO_4}}{K_{1SO_4}}$	2,3.10-2	1,125	4,62	0,06
HSO, m.	0,22	1	10,2	0,010
И	0,22	1,0006	10,2	0,012
	0,22	1,0625	10,3	0,001*
	2,20	1,0006	29,6	0,011
	2,21	1,0625	29,7	0,49*

			cd.	tabeli 5.6
	2,2.10-3	1	12,0	0,11
	3,5-10-3	2	17,2	0,96
Kiens Karna K" to Pu so	2,3.10-2	1,125	44,7	0,33
$m_{SO^{2-}} = \frac{-13(W)^{-1} 23(W)^{-1} m_{2}^{3} 30_{4} m_{2}^{3} m_{4}^{3}}{m^{2}}$	0,22	1	61,2	0,002
<i>m_H</i> ,	0,22	1,0006	61,2	0,005
	0,22	1,0625	61,4	0,021
	2,20	1,0006	90,5	0,003
	2,21	1,0625	90,6	0,19*
	2,2.10-3	1	1,1	0,09
	3.5.10-3	2	2,8	0,05*
K K " p	2.3.10-2	1,125	4,5	0,06
$m_{NO^{-}} = \frac{m_{N(V)} - m_{NO_{1}} - m_{NO_{1}}}{m_{NO_{1}}}$	0.22	1	10,1	0,03
<i>m</i> _{<i>H</i>⁺}	0.22	1,0006	10,1	0,03
	0.22	1,0625	10,3	0,02
	2.20	1,0006	38,1	0,03
	2.21	1,0625	38,2	0,03
	2.2.10-3	1	1,1	0,05
	3.5.10-3	2	2,8	0,39*
K K ^H p.	2310^{2}	1,125	5,0	0,06
$m_{\mu cor} = \frac{m_{1c} m_{co_2} p_{co_2}}{m_{1c} m_{co_2} p_{co_2}}$	0.22	1	13.6	0,008
m_{H^*}	0.22	1.0006	13,6	0,007
	0.22	1.0625	13,8	0,02
	2.20	1,0006	52,3	0,008
	2.21	1,0625	52,7	0,47*
	0.22	1	9,7	0,008
K	0,22	1,0006	9,7	0,007
$m_{out} = \frac{m_W}{m_{out}}$	0,22	1,0625	9,7	0,02*
<i>m_H</i> ,	2,20	1,0006	26,1	0,008
	2,21	1,0625	25,9	0,10*
6.16-10 ⁻²⁵	5	,01 10-15		
$p_{H_2SO_4} > \frac{0.015}{0.01\delta} p_{CO_2}$	$i/lub p_{HNO_3} > -$	0.018 p _{co}	1	
	2,2.10-4	0,0625	3,08	0,009
	2.1.10-3	0	8,74	0,013
	$2.1 \cdot 10^{-3}$	0,0625	8,77	0,007
$m^{3} (K_{m} + K_{m} - m K_{m}^{H} - p_{M}) -$	$2.2 \cdot 10^{-3}$	0,94	9,22	0,006
H (-W N(-M) - NH - NH - NH -)	2,2.10-3	1	9,25	0,063
$m_{H^*} K_W (K_{1S(VI)} K_{H_2SO_4} p_{H_2SO_4} +$	0.134	0,0625	30	0,012
$K_{N(V)}K_{NNO}^{H}p_{NNO}) -$	0.22	1	49,5	0,008
	1.23	0,0625	28,7	0,012
$2K_{W}K_{1S(VI)}K_{2S(VI)}K_{H_{2}SO_{4}}p_{H_{2}SO_{4}}=0$	1.82	0,8125	59,6	0,009
	2.18	0,994	73,8	0,007
	2.2	1	74,2	0,008

	2,2.10-4	0,0625	3,08	0.013
	2,2 10 3	0,94	9,23	0.09
	0,134	0,0625	33.6	0.014
$m = \frac{m_{H} K_{N(-III)} K_{NH_3} p_{NH_3}}{m}$	0,22	1	48,4	0.010
NH4 K	0,22	1,0006	48,4	0.015
CONTRACTOR OF A	1,23	0,0625	54.7	0.014
	1,82	0,8125	71.4	0.011
	2,18	0,994	77.2	0.010
	2,2	1	77.4	0.010
	4,675	0,992	85.7	0.025
	2,2 10 4	0,0625	0.03	0.011
	$2,2.10^{-3}$	0,94	0.96	0.047
	0,134	0.0625	126	0,047
$K_{1S(VI)}K_{H_2SO_4}^H p_{H_3SO_4}$	0,22	1	10.2	0,000
HSOT m	0,22	1.0006	10,2	0,011
H	1,23	0.0625	10,2	0,010
	1,82	0.8125	337	0,007
	2,18	0.994	29.7	0,010
	2,2	1	29.6	0,011
	4,675	0.992	22.0	0,011
	$2.2 \cdot 10^{-4}$	0.0625	4 02	0.023
	$2.2 \cdot 10^{-3}$	0.94	11.8	0,002
	0.134	0.0625	60.2	0,14
$K_{1S(VI)}K_{2S(VI)}K_{H_3SO}P_{H_3SO}$	0.22	1	61.2	0,004
$so_{i} = \frac{1}{m^2}$	0.22	1 0006	61.2	0,002
//* <i>H</i> *	1.23	0.0625	01,2	0,003
	1.82	0,0025	94,5	0,005
	2.18	0.00125	93	0,002
	2,10	0,334	90,0	0,003
and a second second	4 675	0.902	90,5	0,003
	22.104	0,992	07,1	0.008
	2,210	0,0025	0.35	0,031
	0.134	0,94	0,98	0,053
KNIN KING DING	0.22	0,0625	10,5	0,029
$m_{NO_3^-} = -\frac{N(V) - HNO_3 F - HNO_3}{2}$	0.22	1	10,1	0,032
<i>m</i> _{<i>H</i>} *	1.22	1,0006	10,1	0,031
	1,23	0,0625	27,5	0,028
	2.19	0,8125	41,6	0,031
	2,10	0,994	38,1	0,010
	1675	0.000	38,1	0,032
K KH -	4,075	0,992	99,9	0,045
$m_{\mu co} = \frac{m_{1c} m_{co_2} p_{co_2}}{m_{\mu co_2}}$	2,2.10	0,0625	0,29	0,033
m_{H} .	2,2.10	0,94	1.00	0,046
	4,675	0,992	42.8	0.021

 $\frac{p_{H_2SO_4}}{0.01\delta} = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO_2}} \frac{1}{100} p_{HNO_3} > 5.01 \cdot 10^{-15} p_{CO_2}$

cd.tabeli 5.6

5.3.3. Porównanie obliczonych wartości pH z danymi pomiarowymi

Dla zaczerpniętych z literatury danych pomiarowych dotyczących składu chemicznego i pH rozproszonej w atmosferze fazy ciekłej, w której dominującymi składnikami były siarczany(VI), azotany(V) i amoniak, obliczono pH za pomocą wyprowadzonych uproszczonych zależności (5.93) i (5.100) i porównano z wartościami zmierzonymi. Wyniki zestawiono w tabeli 5.7. Biorąc pod uwagę, że pomiary składu chemicznego i pH również są obarczone pewnym błędem, można stwierdzić, że zgodność zmierzonych i obliczonych wartości pH jest bardzo dobra dla próbek o $m_{N(-10)} < 2m_{S(VI)} + m_{N(V)}$, czyli o pH < 5,6. W większości przypadków różnice wynoszą tylko kilka setnych jednostki pH.

Nieco gorszą zgodność między zmierzonymi i obliczonymi wartościami pH obserwuje się w przypadku wody atmosferycznej, w której $m_{N(-M)} > 2m_{S(VI)} + m_{N(V)}$ (pH > 5,6). Najprawdopodobniej jest to spowodowane stosowanym powszechnie błędnym dla tego zakresu sposobem obliczania średniego pH próbek wody atmosferycznej, a w zasadzie średniego stężenia jonów wodorowych, z którego oblicza się następnie średnie pH. Średnią wartość stężenia jonów wodorowych oblicza się jako średnią ważoną:

$$\overline{m_{H^*}} = \frac{\sum_{i} V_i m_{H^*i}}{\sum V_i},$$
(5.116)

gdzie V_i oznacza objętość *i*-tej próbki, a m_{μ^*i} - stężenie jonów wodorowych w *i* - tej próbce.

1

Jednak za pomocą średniej ważonej można uśredniać tylko wielkości zachowawcze, tzn. takie, których wartości nie zmieniają się pod wpływem procesów chemicznych zachodzących podczas mieszania próbek. Ogólnie stężenie jonów wodorowych nie jest wielkością zachowawczą. Można je za taką uważać tylko w pewnych warunkach.

Tabela 5.7

	Źródło	Dar	ne pomiarowe	zaczerpnięte z	literatury	
Lp.	danych		c-10 ³ , mol/c	pH	pH obl.	
		S(VI)	N(V)	N(-III)	-	
1		0,122	0,091	0,119	3,69	3.66
2		1,112	1,344	0,920	2,75	2,58
3		0,262	0,133	0,225	3,42	3,36
4		1,216	0,625	0,878	2,74	2,66
5		0,224	0,231	0,179	3,36	3,30
6	[78]	1,430	2,290	0,929	2,60	2,37
7		0,183	0,180	0,206	3,49	3,47
8		0,619	0,541	0,840	2,92	3,03
9		0,200	0,169	0,170	3,46	3,40
10		1,345	1,489	1,070	2,59	2,51
11		0,288	0,205	0,218	3,34	3,25
12		1,850	2,118	2,039	2,29	2,42
13		0,094	0,569	0,510	4,56	3,61
14		0,021	0,034	0,050	4,28	4,58
15	_	0,027	0,035	0,034	4,18	4,25
16		0,095	0,201	0,140	4,15	3,60
17	[143]	0,125	0,125	0,098	3,72	3,56
18		0,040	0,065	0,041	4,13	3,16
19		0,505	0,541	0,835	3,62	3,14
20		0,0025	0,018	0,003	4,75	4,70
21		0,0045	0,016	0,005	4,61	4,70
22		0,0175	0,051	0,019	4,61	4 33

Porównanie zaczerpniętych z literatury zmierzonych wartości pH wody atmosferycznej z obliczonymi za pomocą wzorów przybliżonych (5.93) i (5.100)

						cd. tabeli 5.7
23		0,005	0,003	0,002	4,4	4,96
24		0,028	0,029	0,008	4,0	4,11
25	[95]	0,041	0,032	0,017	4,0	4,01
26	4	0,039	0,029	0,027	4,0	4,09
27		0,021	0,029	0,012	4,2	4,23
28		0,027	0,024	0,014	4,0	4,19
29	[79]	0,027	0,0235	0,0106	4,16	4,17
30	[71]	0,043	0,052	0,042	4,20	4,02
31	[25]	0,012	0,014	0,046	6,88	6,18
32	10 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 0	0,0185	0,019	0,150	6,76	7,25
33	[14]	0,017	0,069	0,109	6,71	6,05
34	[61]	0,272	0,521	1,129	5,99	7,06
35		0,216	0,407	1,014	5,95	7,49

Obliczanie średniego stężenia jonów wodorowych za pomocą wzoru (5.116) nie budzi wątpliwości w przypadku, gdy we wszystkich próbkach występują tylko mocne kwasy i zasady. Jednak w próbkach wody atmosferycznej oprócz mocnych obecne są również słabe kwasy i zasady. W takich przypadkach obliczanie średniego stężenia jonów H⁺ jako średniej ważonej będzie słuszne tylko w pewnych szczególnych przypadkach, a mianowicie gdy wartości pH wszystkich próbek, z których oblicza się średnią będą na tyle niskie, by o stężeniu jonów H⁺ decydowały jedynie mocne kwasy i zasady. W przeciwnym razie taka metoda obliczania średniego stężenia jonów H⁺ jest błędna, ponieważ po zmieszaniu takich próbek stężenie wolnych jonów wodorowych nie będzie wynikało tylko ze stężeń tych jonów, które były w próbkach przed ich zmieszaniem i z objętości tych próbek, ale również ze zmian stopni dysocjacji słabych kwasów i zasad, czego średnia ważona nie uwzględnia. W takich przypadkach nie można uśredniać bezpośrednio stężenia jonów wodorowych, a należy uśredniać inne wielkości - wielkości zachowawcze, których funkcją jest stężenie jonów wodorowych.

Wyprowadzone w podrozdz. 5.3.1 uproszczone wzory opisujące stężenie jonów H^+ w funkcji całkowitego składu fazy ciekłej umożliwiły opracowanie sposobu obliczania średniego stężenia jonów wodorowych w wodzie atmosferycznej. Zagadnienie to opisano w następnym podrozdziale.

5.3.4. Obliczanie średniego stężenia jonów wodorowych w wodzie atmosferycznej

Jako podstawę do zaproponowania metody obliczania średniego stężenia jonów wodorowych w próbkach wody atmosferycznej obrano układ NH₃ - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O, stanowiący dobre przybliżenie wody atmosferycznej, zawierającej jako główne składniki siarczany(VI), azotany(V) i amoniak oraz pozostającej w równowadze z atmosferycznym CO₂ o ciśnieniu cząstkowym p_{co_1} . W takim układzie za wielkości zachowawcze w roztworze można uznać całkowite stężenie praktycznie nielotnego kwasu siarkowego(VI) ($m_{S(N)}$) oraz, pod pewnymi warunkami, kwasu azotowego(V) ($m_{N(V)}$) i amoniaku ($m_{N(-III)}$). Całkowite stężenie kwasu azotowego(V) można przyjąć za stałe pod warunkiem, że roztwór nie będzie aż tak bardzo kwaśny (pH > 0,35), by część HNO₃ została wyparta do fazy gazowej. Z kolei całkowite stężenie amoniaku w roztworze można przyjąć za niezmienne, gdy roztwór nie jest zbyt silnie alkaliczny (pH < 8). W przypadku wody atmosferycznej można uznać, że warunki te są zwykle spełnione.

Jeżeli w wodzie atmosferycznej $m_{N(-111)} < 2m_{S(VI)} + m_{N(V)}$, to stężenie jonów wodorowych można opisać przybliżonym wzorem (5.93):

$$m_{H^+} = 2m_{S(VI)} + m_{N(V)} - m_{N(-III)}$$

Ponieważ $m_{S(\nu)}$, $m_{N(\nu)}$ i $m_{N(-III)}$ są wielkościami zachowawczymi, więc i stężenie jonów wodorowych jest w tym przypadku również wielkością zachowawczą. Wobec tego, jeśli w każdej próbce wody atmosferycznej spełniony jest warunek $m_{N(-III)} < 2m_{S(\nu)} + m_{N(\nu)}$, to można uśrednić bezpośrednio stężenie jonów wodorowych stosując wzór (5.116).

W przypadku gdy w wodzie atmosferycznej $m_{N(-101)} > 2m_{S(N1)} + m_{N(V)}$, na stężenie jonów wodorowych ma wpływ ditlenek węgla - słaby elektrolit o stopniu dysocjacji zależnym od pH roztworu. Warunek elektroobojętności roztworu, przy przyjętych wcześniej założeniach, przyjmuje tutaj postać:

$$m_{H^*} = 2m_{S(VI)} + m_{N(V)} - m_{N(-III)} + m_{HCO_1^*}$$
 (5.117)

Wynika stąd, że w tym przypadku stężenie jonów wodorowych nie jest wielkością zachowawczą, ponieważ nie jest nią stężenie jonów HCO₃⁻. Wielkością zachowawczą jest natomiast wyrażenie $m_{N(-HI)} - 2m_{S(VI)} - m_{N(V)}$, z którym stężenie jonów wodorowych

związane jest zależnością (5.100). Średnie stężenie jonów wodorowych należy obliczyć ze wzoru:

$$\frac{1}{m_{N^{-}}} = \frac{K_{1C}K_{CO_{2}}^{H}p_{CO_{2}}}{\frac{1}{m_{N^{-}}(-H)} - 2m_{S(VI)} - m_{N(V)}},$$
(5.118)

gdzie $\overline{m_{N(-111)} - 2m_{S(VI)} - m_{N(V)}}$ oznacza średnią ważoną.

Jeśli w poszczególnych próbkach wody atmosferycznej nie oznaczono $m_{N(-III)}$, $m_{S(VI)}$ i $m_{N(V)}$, to wartość wyrażenia $m_{N(-III)} - 2m_{S(VI)} - m_{N(V)}$ w każdej próbce można obliczyć na podstawie zmierzonych wartości pH lub stężeń jonów wodorowych, korzystając ze wzoru (5.100). Postępowanie takie jest słuszne pod warunkiem, że w wodzie atmosferycznej poza ditlenkiem węgla nie występują w znaczących ilościach inne słabe elektrolity. Obecność natomiast innych niż rozpatrywane mocnych kwasów lub zasad nie powoduje uzyskania błednych wyników.

Chcąc obliczyć średnie pH próbek, z których w jednych $m_{N(-III)} < 2m_{S(VI)} + m_{N(V)}$, a w innych $m_{N(-III)} > 2m_{S(VI)} + m_{N(V)}$, należy najpierw obliczyć wartości średnie ważone $\overline{m_{N(-III)}}$ i $\overline{2m_{S(VI)} + m_{N(V)}}$, a następnie w zależności od tego, czy $\overline{m_{N(-III)}} < \overline{2m_{S(VI)} + m_{N(V)}}$, czy też $\overline{m_{N(-III)}} > \overline{2m_{S(VI)} + m_{N(V)}}$, albo uśrednić bezpośrednio stężenie jonów wodorowych, albo zastosować wzór (5.118).

Przedstawione dotychczas postępowanie jest słuszne dla roztworów o siłach jonowych do około 2-10⁻² mol/kg, dla których obowiązują wzory (5.93) i (5.100) w zastosowaniu do obliczania pH. Takie wartości sił jonowych spotyka się w wodach mgieł, chmur i deszczów.

Przy wyższych siłach jonowych, jak na przykład w przypadku ciekłych aerozoli atmosferycznych, stężenie jonów wodorowych nie jest wielkością zachowawczą nawet w przypadku, gdy $m_{N(-M)} < 2m_{S(VI)} + m_{N(V)}$. W takich warunkach kwas siarkowy(VI) nie jest całkowicie zdysocjowany na drugim stopniu i warunek elektroobojętności przyjmuje postać:

$$m_{H^*} + m_{NH^*_4} = 2m_{SO^{2^*}_4} + m_{HSO^*_4} + m_{NO^*_3}$$
(5.119)

Wyrażając w tym równaniu stężenia odpowiednich jonów za pomocą całkowitych stężeń N(-III), S(VI) i N(V) otrzymujemy zależność:

$$m_{\mu^{+}} = -m_{N(-III)} + m_{S(VI)} + m_{N(V)} + m_{SO_{4}^{2-}}, \qquad (5.120)$$

z której wynika, że m_{H^*} nie jest wielkością zachowawczą, ponieważ nie jest nią $m_{SO_4^{2-}}$. Tak więc, przy wyższych siłach jonowych, większych od $2 \cdot 10^{-2}$ mol/kg, średnie stężenie jonów wodorowych w roztworach o $m_{N(-III)} < 2m_{S(VI)} + m_{N(V)}$ należy obliczać za pomocą wzoru:

$$\overline{m_{\mu^{*}}} = \frac{1}{2} \left\{ \left[\left(\overline{m_{3(\nu \tau)} + m_{N(\nu)} - m_{N(-HI)}} \right) - K_{25(\nu \tau)} \right] + \sqrt{\left[K_{25(\nu \tau)} - \left(\overline{m_{3(\nu \tau)} + m_{N(\nu)} - m_{N(-HI)}} \right) \right]^{2}} + 4K_{25(\nu \tau)} \left(\overline{2m_{3(\nu \tau)} + m_{N(\nu)} - m_{N(-HI)}} \right) \right\}$$
(5.121)

a w roztworach o $m_{N(-111)} > 2m_{S(V1)} + m_{N(V)}$ ze wzoru

$$\overline{m_{H^*}} = \frac{B + \sqrt{B^2 + 4K_{N(-1II)}K_WK_{1C}K_{CO_2}^H p_{CO_2}\left(\overline{m_{N(-1II)} - 2m_{S(VI)} - m_{N(V)}}\right)}}{2K_{N(-1II)}\left(\overline{m_{N(-1II)} - 2m_{S(VI)} - m_{N(V)}}\right)}, \quad (5.122)$$

gdzie

 $B = K_{W} \left(\overline{2m_{S(VI)} + m_{N(V)}} \right) + K_{N(-iii)} K_{1C} K_{CO_{1}}^{''} p_{CO_{2}}$

5.3.5. Podsumowanie

Równowagowy skład układu NH₃ - H_2SO_4 - HNO_3 - CO_2 - H_2O w funkcji całkowitego składu fazy ciekłej opisują następujące równania:

1) w zakresie wartości stosunku $m_{N(-111)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)}) < 1$ równania (5.87) - (5.91), (5.93) i (5.22),

2) dla $m_{N(-111)} / (2m_{S(V1)} + m_{N(V)}) = 1$ równania (5.94) i (5.95),

w zakresie wartości stosunku m_{N(-III)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)}) > 1 równania (5.96) - (5.100) oraz
 (5.90) i (5.21); we wzorach (5.90) i (5.21) stężenie jonów wodorowych wyrażone jest, podobnie jak i we wzorach (5.97) - (5.99), równaniem (5.96) lub w przypadku roztworów wystarczająco rozcieńczonych - równaniem (5.100).

W obszarze $m_{N(-HI)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)}) < 1$ z dwóch równań (5.87) i (5.93) na stężenie jonów wodorowych dokładniejsze jest równanie (5.87). Dla zakresu stężeń spotykanych w kroplach deszczu, chmury czy mgły można do niego wprowadzać termodynamiczną stałą równowagi zamiast stężeniowej. Równanie (5.93) jest znacznie mniej dokładne. Daje ono błąd mniejszy od 3% tylko dla sił jonowych roztworu rzędu 10⁻⁴ mol/kg i mniejszych. Można go natomiast z powodzeniem stosować do obliczania pH roztworów o siłach jonowych do $1 \cdot 10^{-2}$ mol/kg nie popełniając błędu większego niż 3,5% w stosunku do obliczeń dokładnych (za pomocą pełnego modelu termodynamicznego).

W zakresie $m_{N(-III)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)}) > 1$ do dokładnego obliczania stężenia jonów wodorowych należy stosować równanie (5.96) z użyciem stałych stężeniowych. Wymaga to znajomości współczynników aktywności. Ostatecznie można przyjąć, że średnio współczynniki aktywności jonów jednowartościowych w wodzie atmosferycznej (w deszczu, chmurze i mgle) wynoszą 0,95, jonów dwuwartościowych 0,8, a cząsteczek niezdysocjowanych 1. Przy zastosowaniu stałych termodynamicznych wzór ten daje zbyt duże błędy (kilka - kilkanaście %). Stałe termodynamiczne można do niego wprowadzać tylko przy obliczaniu pH. Jednak wartości pH najprościej jest obliczać za pomocą wzoru (5.100). W zakresie stężeń obserwowanych w kroplach deszczu, chmury czy mgły nie daje on błędów większych niż błędy popełniane podczas pomiaru pH. Do dokładnego obliczania stężenia jonów wodorowych wzór ten odpowiedni jest tylko w przypadku roztworów rozcieńczonych, o sile jonowej mniejszej od 3·10⁻³ mol/kg. Wtedy błąd wynosi kilka dziesiatych %.

Wszystkie uproszczone wzory opisujące skład równowagowy fazy ciekłej układu NH₃ - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O w funkcji jej składu całkowitego są słuszne, gdy sumaryczne stężenie kwasu siarkowego(VI) i kwasu azotowego(V) jest przynajmniej o 2 rzędy większe od pierwszej stałej dysocjacji CO₂-H₂O. Równania dla zakresu $m_{N(-III)} / 2m_{S(VI)} + m_{N(V)} > 1$ są słuszne przy dodatkowym warunku, że w fazie ciekłej można pominąć obecność jonów CO₃²⁻, a więc przy spełnionym kryterium (5.27).

Równowagowe stężenie jonów wodorowych w fazie ciekłej układu NH₃ - H₂SO₄ -HNO₃ - CO₂ - H₂O w funkcji składu fazy gazowej opisuje równanie (5.101) niezależnie od wartości stosunku $m_{N(-111)} / 2m_{S(VI)} + m_{N(V)}$, ale pod warunkiem spełnienia przynajmniej jednego z kryteriów (5.104) i (5.105). Równanie (5.101) jest bardzo dokładne. Błędy obliczeń wynoszą od kilku setnych do kilku dziesiątych %. Stężeniowe stałe równowagi można zastępować stałymi termodynamicznymi tylko przy bardzo niskich siłach jonowych roztworu, niższych od 2,2·10⁻⁴ mol/kg.

Porównanie zmierzonych wartości pH wody atmosferycznej z obliczonymi za pomocą uproszczonych wzorów (5.93) i (5.100), wskazuje, że opisują one dobrze kwasowość wody atmosferycznej, w której głównymi składnikami są siarczany(VI), azotany(V) i amoniak. Obserwowana gorsza zgodność w przypadku wody atmosferycznej o pH > 5,6 spowodowana jest prawdopodobnie stosowanym powszechnie błędnym obliczaniem średniego stężenia

jonów wodorowych, polegającym na bezpośrednim obliczaniu średniej ważonej steżenia jonów wodorowych. Tak można postępować tylko w przypadku, gdy we wszystkich próbkach wody atmosferycznej spełniony jest warunek $m_{N(-111)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)}) \le 1$ i gdy siła jonowa roztworu jest mniejsza od 2.10⁻² mol/kg. W przeciwnym razie, w zależności od tego, który z warunków nie jest spełniony, średnie steżenie jonów wodorowych należy obliczać ze wzorów (5.118), (5.121) lub (5.122), obliczając wcześniej średnią ważoną wartości wyrażenia $(m_{N(-HI)} - 2m_{S(HI)} - m_{N(HI)})$ z wszystkich próbek. Jeśli w próbkach nie zmierzono całkowitych stężeń N(-III), S(VI) i N(V), to wartości $(m_{N(-HI)} - 2m_{S(VI)} - m_{N(V)})$ w poszczególnych próbkach można obliczyć na podstawie zmierzonych w tych próbkach stężeń jonów wodorowych korzystając ze wzoru (5.100).

5.4. Wpływ ważniejszych zanieczyszczeń gazowych na równowagowy skład wody atmosferycznej

W celu określenia wpływu ważniejszych zanieczyszczeń gazowych (NH₃, H₂SO₄, HNO₃, HCl, HNO₂, SO₂, CO₂) i ich wzajemnego stosunku na skład i odczyn fazy wodnej przeprowadzono obliczenia jej składu równowagowego, zmieniając kolejno steżenia każdego z gazów przy ustalonych stężeniach pozostałych. Wyniki przedstawiono na rys. 16-24.

Różnice stężeń równowagowych poszczególnych składników w roztworze były tak znaczne (kilkanaście rzędów wielkości), że zmieszczenie ich na jednym wykresie, aby widoczne były również zmiany steżeń składników o najmniejszych udziałach, możliwe było tylko przy zastosowaniu skali logarytmicznej. Należy o tym pamiętać podczas analizowania wykresów, ponieważ przy zastosowaniu skali logarytmicznej optycznie odbiera się wrażenie "zmniejszenia" znaczenia składników o wysokich stężeniach i "zwiększenia" znaczenia składników o niskich stężeniach.

5.4.1. Wpływ NH₃

Na rys. 16 przedstawiono zależność równowagowego składu fazy wodnej od stężenia amoniaku w fazie gazowej przy następujących ustalonych stężeniach pozostałych składników gazowych: SO₂ - 1 ppm, H₂SO₄ - 2,5·10⁻¹⁸ ppm, HNO₃ - 10⁻⁶ ppm, HNO₂ - 10⁻⁴ ppm, CO₂ - 350 ppm. Stężenie amoniaku zmieniano w szerokim zakresie (z atmosferycznego punktu widzenia) od 2.10⁻⁵ ppm do 0,1 ppm.

OH

HSO

SO

NO-



Rys.16. Wpływ stężenia NH3 w fazie gazowej na równowagowy skład fazy ciekłej przy stężeniach pozostałych składników w fazie gazowej wynoszących: SO₂ - 1 ppm, H₂SO₄ - 2,5 10¹⁸ ppm, HNO₃ - 10⁻⁶ ppm. $HNO_2 - 10^{-4}$ ppm, $CO_2 - 350$ ppm. T = 298K, p = 1 bar

Fig.16. Effect of NH₃ concentration in the gas phase on equilibrium composition of the liquid phase at other gaseous species concentrations: SO₂ - 1 ppm, H_2SO_4 - 2,5 10¹⁸ ppm, HNO₃ - 10⁶ ppm, HNO₂ - 10⁴ ppm, $CO_2 - 350$ ppm. T = 298K, p = 1 bar

Przy bardzo niskich stężeniach gazowego NH3 (mniejszych od 10⁻⁴ ppm) głównymi składnikami w fazie wodnej są jony NH_4^+ , H^+ , NO_3^- i SO_4^{2-} . W miarę wzrostu stężenia $NH_{3(g)}$, stężenie jonów wodorowych maleje, a stężenia jonów SO_4^{2-} i NO_3^{-} rosną, przy czym stężenie $SO_4^{2^2}$ znacznie bardziej niż NO_3^- . O ile przy zmianie stężenia gazowego NH_3 od $2 \cdot 10^{-5}$ do $0,1^{+}$ ppm stężenie NO₃⁻ zmieniło się tylko od 2,799 $\cdot 10^{-3}$ do 7,567 $\cdot 10^{-2}$ mol/kg, to stężenie SO_4^{2-} zmieniło się od 5,570 $\cdot 10^{-4}$ aż do 1,937 mol/kg. Stężenie NH₄⁺ zmieniło się natomiast od $2,637\cdot10^{-3}$ do 3,950 mol/kg. Tak więc, przy wyższych stężeniach gazowego NH₃ (> 10^{-4} ppm) dominującymi składnikami w roztworze są tylko jony NH4⁺ i SO4²⁻.

Siła jonowa roztworu wraz ze zmianą stężenia gazowego NH₃ zmieniała się w szerokim zakresie od 4,54 10^{-3} do 5,89 mol/kg. Mimo zwiększania stężenia NH_{3(g)} aż do dość wysokiego poziomu (jak na warunki atmosferyczne) odczyn fazy wodnej pozostawał cały czas kwaśny; pH roztworu przyjmowało wartości z zakresu 2,90 - 4,08.

Chcąc znaleźć się w obszarze alkalicznego odczynu fazy wodnej zwiększono zakres zmian stężeń amoniaku w fazie gazowej do 1 ppm, zmniejszając równocześnie stężenia tych składników, które mają główny udział w tworzeniu kwasowości fazy wodnej, tj. H_2SO_4 . HNO₃ i SO₂. Przyjęto $H_2SO_4 - 10^{-26}$ ppm, HNO₃ - 10^{-10} ppm i SO₂ - 10^{-3} ppm. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 17,



Rys.17. Wpływ stężenia NH₃ w fazie gazowej na równowagowy skład fazy ciekłej przy stężeniach pozostałych składników w fazie gazowej wynoszących: SO₂ - 10⁻⁵ ppm, H₂SO₄ - 10⁻⁵⁶ ppm, HNO₃ - 10⁻¹⁰ ppm, HNO₃ - 10⁻¹⁰ ppm, Eig 17 Effect of NH construction of the statement of the st

Fig.17. Effect of NH₃ concentration in the gas phase on equilibrium composition of the liquid phase at other gaseous species concentrations: SO₂ - 10⁻⁵ ppm, H₂SO₄ - 10⁻²⁶ ppm, HNO₃ - 10⁻¹⁰ ppm, HNO₂ - 10⁺⁶ ppm, CO₂ - 350 ppm. T = 298K, p = 1 bar

Przy założonych stężeniach w całym zakresie zmian stężeń $NH_{3(g)}$ (10⁻³ - 1 ppm) głównymi składnikami fazy wodnej są jony NH_4^+ i NO_3^- . Przyjęte stężenie gazowego H_2SO_4 jest tak małe, że jego wpływ na stan równowagi układu jest mniejszy od wpływu $HNO_{3(g)}$. Jednak ze wzrostem ciśnienia cząstkowego NH_3 w fazie gazowej stężenie jonów SO_4^{2-} w fazie wodnej przyrasta o wiele szybciej niż stężenie jonów NO_3^- , tak że różnica między udziałem w roztworze jonów NO_3^- a jonów SO_4^{2-} staje się coraz mniejsza. Ze zmianą stężenia NH_3 od 10⁻³ do 1 ppm, stężenie jonów NH_4^+ zmieniło się od 1,8·10⁻⁴ do 7,2·10⁻³ mol/kg, jonów NO_3^- od 1,8·10⁻⁴ do 5,4·10⁻³ mol/kg, a SO_4^{2-} od 8,1·10⁻⁷ do 8,6·10⁻⁴ mol/kg. Jak widać, steżenia NH_4^+ i NO_3^- wzrosły o około 1 rzad wielkości, a SO_4^{2-} aż o trzy rzedy.

Kolejnym jonem w roztworze pod względem wielkości stężenia jest HCO_3^- . Przebieg zmian stężeń HCO_3^- jest podobny jak NH_4^+ i NO_3^- , z tym że na odpowiednio niższym poziomie ($10^{-6} - 10^{-5}$ mol/kg).

Przy niskich stężeniach amoniaku w fazie gazowej ($< 10^{-2}$ ppm) stężenie jonów HCO₃⁻ w roztworze jest większe niż SO₄²⁻, ale z powodu silniejszego wpływu amoniaku na stężenie jonów SO₄²⁻ niż na HCO₃⁻, przy stężeniach gazowego amoniaku większych od 10⁻² ppm, stężenie jonów SO₄²⁻ w roztworze jest już większe niż jonów HCO₃⁻.

Stężenia wszystkich pozostałych jonów są o wiele niższe i praktycznie do pominięcia.

Siła jonowa roztworu jest niewielka i zmienia się w zakresie $1,8 \cdot 10^{-4} - 8,0 \cdot 10^{-3}$ mol/kg, a pH zmienia się w zakresie 5,7 - 7,2.

Jak z powyższego wynika, nawet przy bardzo niskich stężeniach składników gazowych o silnym kwaśnym charakterze i przy bardzo wysokim stężeniu gazowego amoniaku (1 ppm) faza ciekła osiąga odczyn co najwyżej bliski obojętnemu. Żeby faza ciekła miała wyraźny odczyn alkaliczny, musiałoby w fazie gazowej nie być w ogóle gazów kwaśnych (poza CO₂ obecnym stale w dużych stężeniach) i musiałoby być duże stężenie NH₃. Na przykład przy stężeniu NH₃ - 1 ppm, CO₂ - 350 ppm i braku innych składników, pH fazy wodnej wynosiłoby 8,13. Jednak tak wysokie stężenia NH₃ w atmosferze są wyjątkowe i zwykle obecne są też jakieś kwaśne zanieczyszczenia gazowe, skutkiem czego występowanie w atmosferze wody o tak wysokim pH należy do rzadkości.

5.4.2. Wpływ H₂SO₄

W celu określenia wpływu gazowego H₂SO₄ na równowagowy skład fazy wodnej przeprowadzono dwie serie obliczeń dla następujących ustalonych składów fazy gazowej: 1) NH₃ - 1 ppm , SO₂ - 1 ppm, HNO₂ - 1·10⁻⁴ ppm, HNO₃ - 1·10⁻⁶ ppm, CO₂ - 350 ppm 2) NH₃ - 1·10⁻³ ppm, HNO₃ - 1·10⁻¹¹ ppm, CO₂ - 350 ppm. Stężenie gazowego H_2SO_4 zmieniano w pierwszej serii w zakresie 10^{-21} - 9- 10^{-20} ppm. a w drugiej w zakresie $1 \cdot 10^{-20}$ - $1 \cdot 10^{-14}$ ppm.

W pierwszej serii obliczeń przyjęto duże wartości stężeń (jak na spotykane w atmosferze) dla gazów o słabym kwaśnym lub alkalicznym charakterze (SO₂, NH₃) i małe wartości dła innych niż H₂SO₄ silnych kwasów (HNO₃), mających decydujący wpływ na skład roztworu. Mimo tej dużej różnicy stężeń między składnikami o silnym i słabym kwaśnym charakterze głównymi składnikami fazy ciekłej są jony NO₃⁻ i SO₄⁻² pochodzące od mocnych kwasów (rys. 18). Stężenie jonów HSO₃⁻ pochodzących od słabszego kwasu jest o 2 - 3 rzędy mniejsze , a stężenie jonów SO₃⁻² pochodzących z drugiego stopnia dysocjacji SO₂ H₂O jest jeszcze o rząd wielkości mniejsze. Stężenie jonów HSO₄⁻, pochodzących z pierwszego stopnia dysocjacji kwasu siarkowego(VI), jest w tych warunkach mniejsze od stężenia jonów SO₃⁻². Jednak, ze wzrostem stężenia H₂SO₄ w fazie gazowej stężenie jonów HSO₄⁻ w roztworze rośnie, a stężenie jonów SO₃⁻² maleje i przy stężeniu gazowego H₂SO₄ równym 10⁻¹⁹ ppm ich stężenia niewiele się już różnią. Stężenia pozostałych jonów (HCO₃⁻, CO₃⁻²⁻, NO₂⁻ i OH⁻) są w tych warunkach do pominięcia.





Fig.18. Effect of H₂SO₄ concentration in the gas phase on equilibrium composition of the liquid phase at other gaseous species concentrations: NH₃ - 1 ppm, SO₂ - 1 ppm, HNO₃ - 10⁶ ppm, HNO₂ - 10⁴ ppm, CO₂ - 350 ppm, T = 298K, p = 1 bar

W zakresie niskich stężeń kwasu siarkowego, poniżej 10^{-20} ppm, głównymi jonami w roztworze są jony NH₄⁺ i NO₃⁻. Stężenie jonów SO₄²⁻ jest mniejsze od stężenia jonów NO₃⁻. Ze wzrostem stężenia H₂SO₄ stężenie jonów SO₄²⁻ rośnie, a jonów NO₃⁻ maleje i w zakresie stężeń H₂SO₄ większych od 10⁻²⁰ ppm głównymi jonami w roztworze są jony NH₄⁺ i SO₄²⁻.

Przy zmianie stężenia gazowego H_2SO_4 w zakresie od 10^{-21} do $9 \cdot 10^{-20}$ ppm pH roztworu zmienia się od 5,19 do 4,58, a siła jonowa roztworu jest duża i zmienia się w zakresie od 1,58 do 10,79 mol/kg.





Fig. 19. Effect of H₂SO₄ concentration in the gas phase on equilibrium composition of the liquid phase at other gaseous species concentrations: NH₃ - 1·10⁻³ ppm, HNO₃ - 10⁻¹¹ ppm, CO₂ - 350 ppm. T = 298K, p = 1

bar

W drugiej serii obliczeń stężenie gazowego H_2SO_4 zmieniano w wyższym zakresie stężeń, przy niższych stężeniach w fazie gazowej NH_3 i HNO_3 oraz zupełnym braku SO_2 i HNO_2 . Wyniki zaprezentowano na rys. 19. W tym przypadku pH fazy ciekłej jest znacznie

niższe niż w poprzednim i mieści sie w zakresie 4.39 - 2,03. Siła jonowa roztworu też jest niższa i zmienia sie w zakresie 6.6·10⁻³ - 2.84 mol/kg. Spowodowane jest to znacznie niższym stężeniem NH_{3(g)}, mającego silny wpływ na wzrost rozpuszczalności w fazie ciekłej gazów kwaśnych. Obserwuje się również wzrost rozpuszczalności NH3(g) pod wpływem obecności H₂SO_{4(g)}. W omawianym przypadku wzrost stężenia H₂SO_{4(g)} od 10⁻²⁰ ppm do 10⁻¹⁴ ppm powoduje wzrost rozpuszczalności NH_{3(g)} od 4,4·10⁻³ mol/kg do 1,89 mol/kg, podczas gdy rozpuszczalność NH_{3(e)} przy jego steżeniu w fazie gazowej wynoszacym 1·10⁻³ ppm j nieobecności gazów kwaśnych wynosiłaby tylko 1.10⁻⁶ mol/kg.

Więcej informacji na temat wpływu amoniaku na rozpuszczalność kwaśnych zanieczyszczeń gazowych zamieszczono w pracy [194].

5.4.3. Wpływ HNO₃

Stężenie gazowego HNO3 zmieniano w zakresie 10⁻¹⁰ - 5 10⁻⁶ ppm przy następujących ustalonych stężeniach pozostałych składników: SO₂ - 1 ppm, CO₂ - 350 ppm, NH₃ - 1 ppm, H₂SO₄ - 10⁻²² ppm i HNO₂ - 10⁻⁶ ppm. Otrzymana zależność równowagowego składu fazy wodnej od steżenia HNO3 w fazie gazowej przedstawiono na rvs. 20.

Przy stężeniach HNO₃ mniejszych od 10⁻⁸ ppm jego wpływ na równowagowy skład fazy wodnej jest niewielki. W tym zakresie stężenia innych jonów poza NO3 praktycznie nie zmieniają się ze zmianą stężenia gazowego HNO3. Dominującymi jonami w roztworze są jony NH₄⁺ i SO₄²⁻. Steżenie jonów NO₃⁻ jest mniejsze od stężenia jonów SO₄²⁻ mimo iż założone steżenie H₂SO₄ w fazie gazowej (10⁻²² ppm) jest bardzo małe. W zakresie tym, z powodu bardzo małych stężeń w fazie gazowej zarówno H₂SO₄, jak i HNO₃ oraz odpowiednio wysokiego steżenia SO₂ udział jonów siarki czterowartościowej w roztworze, głównie HSO1, zwiększa się. Ich stężenie jest podobnego rzędu lub większe od stężenia jonów NO3, ale jest mniejsze od stężenia jonów SO4² mimo iż założone stężenie SO2 w fazie gazowej wynosi aż 1 ppm, a H₂SO₄ tylko 10⁻²² ppm.

Wpływ HNO3 staje się widoczny dopiero przy stężeniach większych od 10⁻⁸ ppm. W tym zakresie wraz ze wzrostem stężenia HNO3 w fazie gazowej rosną stężenia jonów NO3, NH4⁺ i H⁺ w roztworze, a steżenia pozostałych jonów maleja. Stężenie jonu amonowego jest praktycznie równe steżeniu jonu azotanowego(V) i oba te jony sa głównymi składnikami roztworu.





gaseous species concentrations: NH₁ - 1 ppm, SO₂ - 1 ppm, H₂SO₄ - 10^{-22} ppm, HNO₂ - 10^{-6} ppm, CO₂ 350 ppm. T = 298K, p = 1 bar

W całym analizowanym zakresie zmian stężeń gazowego HNO3 odczyn fazy wodnej jest kwaśny; pH roztworu zmienia się w zakresie 4,89 - 5,88. Nawet przy najmniejszych stężeniach H₂SO₄ (10⁻²² ppm) i HNO₃ (10⁻¹⁰ ppm) w fazie gazowej odczyn roztworu jest jeszcze słabo kwaśny. Wynika to stąd, że przyjęte stężenie gazowego SO2 (1 ppm) jest na tyle duże w porównaniu ze stężeniem gazowego NH3, że w roztworze jest niedomiar amoniaku. Siła jonowa roztworu zmienia się w dość szerokim zakresie, od 0,30 do 4,04 mol/kg.

122

5.4.4. Wpływ HCI

Na rys. 21 przedstawiono równowagowy skład fazy ciekłej w zależności od stężenia HCl w fazie gazowej zmieniającego się w zakresie $10^{-10} - 10^{-4}$ ppm. Stężenia pozostałych składników fazy gazowej były stałe i wynosiły: SO₂ - 1 ppm, NH₃ - 1 ppm, CO₂ - 350 ppm. H₂SO₄ - 10^{-22} ppm i HNO₃ - 10^{-6} ppm.





Fig.21. Effect of HCl concentration in the gas phase on equilibrium composition of the liquid phase at other gaseous species concentrations: NH₃ - 1 ppm, SO₂ - 1 ppm, H₂SO₄ - 10⁻²² ppm, HNO₃ - 10⁻⁶ ppm, CO₂ - 350 ppm. T = 298K, p = 1 bar

W zakresie niskich stężeń gazowego HCl (poniżej 10^{-6} ppm) równowagowe stężenia wszystkich składników roztworu poza jonem chlorkowym są stałe. Stężenie jonu Cl⁻ w roztworze rośnie wprawdzie ze wzrostem stężenia gazowego HCl, ale jest ono dużo niższe od stężeń jonów NO₃⁻ i NH₄⁺, które w tym zakresie stężeń gazowego HCl są głównymi składnikami fazy ciekłej. Wzrost stężenia gazowego HCl powyżej 10⁻⁶ ppm powoduje wzrost stężenia w roztworze nie tylko jonów chlorkowych, ale również amonowych i wodorowych. Natomiast stężenia pozostałych składników maleją.

W zakresie stężeń $HCl_{(g)}$ 10⁻⁶ - 10⁻⁵ ppm głównymi jonami w roztworze są jony amonowe, chlorkowe i azotanowe(V). Natomiast przy przy stężeniach $HCl_{(g)}$ większych od 10⁻⁵ ppm głównymi składnikami fazy ciekłej są tylko jony amonowe i chlorkowe.

Jony siarczanowe(VI) w żadnym z przypadków nie stanowiły głównego składnika fazy ciekłej, co wynikało z przyjętego niskiego stężenia gazowego H₂SO₄.

W całym przebadanym zakresie zmian stężeń gazowego HCl $(10^{-10} - 10^{-4} \text{ ppm})$ siła jonowa fazy ciekłej jest duża i zmienia się w zakresie 1,176 - 7,036 mol/kg. Odczyn fazy ciekłej, mimo przyjętego dużego ciśnienia cząstkowego NH₃, jest cały czas kwaśny.

5.4.5. Wpływ SO₂ i HNO₂

Jak wynika z przeprowadzonej dotychczas analizy, ditlenek siarki wpływa w widoczny sposób na równowagowy skład fazy wodnej dopiero wtedy, gdy w fazie gazowej brak jest HNO₃ i H₂SO₄ oraz innych mocnych kwasów lub występują one w bardzo niskich stężeniach tj. HNO₃ poniżej 10^{-8} ppm, H₂SO₄ poniżej 10^{-22} ppm i HCl poniżej 10^{-7} ppm.

Wyniki obliczeń równowagowego składu fazy wodnej w zależności od stężenia ditlenku siarki w fazie gazowej przedstawiono na rys. 22.

Stężenie ditlenku siarki zmieniano od 10^{-8} ppm do 1 ppm przy następujących ustalonych stężeniach pozostałych składników fazy gazowej: NH₃ - 1 ppm, CO₂ - 350 ppm i HNO₂ - 10^{-6} ppm.

Przy stężeniach SO₂ niższych od 10⁻⁶ ppm głównymi składnikami w roztworze są jony NH₄⁺ i HCO₃⁻, których stężenia praktycznie są sobie równe. W tym zakresie stężenia jonów HSO₃⁻ i SO₃²⁻ są o wiele niższe. Jednak ze wzrostem stężenia SO₂ ich stężenia bardzo szybko wzrastają, podczas gdy stężenie jonów HCO₃⁻ maleje. W wyniku tego w zakresie stężeń SO₂ od 10⁻⁵ do 10⁻³ ppm stężenia jonów HCO₃⁻, HSO₃⁻ i SO₃²⁻ są już w przybliżeniu podobnego rzędu. A przy jeszcze wyższych stężeniach SO₂ powyżej 10⁻³ ppm, głównymi jonami, obok NH₄⁺, stają się jony HSO₃⁻ i SO₃²⁻, a stężenie jonów HCO₃⁻ przestaje mieć większe znaczenie.

Stężenie jonów $SO_3^{2^2}$ jest większe od stężenia jonów HSO_3^{-} aż do stężenia SO_2 w fazie gazowej około 10^{-2} ppm. Przy wyższych stężeniach gazowego SO_2 , w roztworze przeważają jony HSO_3^{-} nad jonami $SO_3^{2^2}$.



Rys.22. Wpływ stężenia SO₂ w fazie gazowej na równowagowy skład fazy ciekłej przy stężeniach pozostałych składników w fazie gazowej wynoszących: NH₃ - 1 ppm, HNO₂ - 10⁻⁶ ppm, CO₂ - 350 ppm. T = 298K.

Fig.22. Effect of SO₂ concentration in the gas phase on equilibrium composition of the liquid phase at other gaseous species concentrations: NH₃ - 1 ppm, HNO₂ - 10⁶ ppm, CO₂ - 350 ppm. T = 298K, p = 1 bar

Przy zmianie stężenia SO₂ w zakresie od 10^{-8} ppm do 1 ppm pH roztworu zmienia się od 8,13 do 6,30, a siła jonowa roztworu od 7,57 $\cdot 10^{-4}$ do 7,57 $\cdot 10^{-2}$ mol/kg, czyli w dużo mniejszym zakresie niż w obecności H₂SO₄ i HNO₃.

Stężenie jonów NO₂⁻ jest bardzo niskie i przy stężeniu SO₂ mniejszym od 10⁻⁵ ppm wynosi około 3,8-10⁻⁶ mol/kg, a przy wzroście jego stężenia powyżej 10⁻⁵ ppm jeszcze bardziej maleje. Wynika stąd, że HNO₂ o stężeniu w fazie gazowej około 10⁻⁶ ppm i mniejszym praktycznie nie wywiera żadnego wpływu na stan równowagi fazy wodnej.

Jednak przy wyższych stężeniach HNO_2 nie można definitywnie wykluczyć jego wpływu na stężenie jonów H^+ w roztworze w obecności SO_2 , ponieważ ich stałe dysocjacji różnią się tylko około 24 razy. Na rys. 23 przedstawiono wyniki obliczeń przeprowadzonych dla stężenia HNO_2 w fazie gazowej, wynoszącego 0,02 ppm. W takim przypadku, przy

stężeniach SO₂ w fazie gazowej mniejszych od 10^{-3} ppm o składzie równowagowym roztworu decyduje głównie HNO₂. Wpływ SO₂ staje się widoczny dopiero przy jego stężeniach w fazie gazowej wyższych od 10^{-3} ppm. Przy stężeniu gazowego SO₂ wynoszącym około $3 \cdot 10^{-2}$ ppm stężenia jonów NO₂⁻, HSO₃⁻ i SO₃⁻² stają się w przybliżeniu równe, a przy jeszcze wyższych stężeniach SO₂ stężenia jonów HSO₃⁻ i SO₃⁻² zaczynają przeważać nad stężeniem jonów NO₂⁻.



Rys.23. Wpływ stężenia SO₂ w fazie gazowej na równowagowy skład fazy ciekłej przy stężeniach pozostałych składników w fazie gazowej wynoszących: NH₃ - 1 ppm, HNO₂ - 0,02 ppm, CO₂ - 350 ppm. T = 298K. p = 1 bar

Fig.23. Effect of SO₂ concentration in the gas phase on equilibrium composition of the liquid phase at other gaseous species concentrations: $NH_3 - 1$ ppm, $HNO_2 - 0.02$ ppm, $CO_2 - 350$ ppm. T = 298K, p = 1 bar

Na rys. 24 pokazano wyniki obliczeń przeprowadzonych przy założeniu obecności w fazie gazowej tylko NH₃ o stężeniu 1 ppm, CO_2 o stężeniu 350 ppm oraz HNO₂ o stężeniu zmienianym w zakresie $6 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-2}$ ppm.

Przy stężeniu HNO₂ w fazie gazowej poniżej 10^{-5} ppm faza ciekła zdominowana jest przez jony NH₄⁺ i HCO₃⁻, których stężenia praktycznie są sobie równe i pozostają stałe wraz ze zmianą stężenia gazowego HNO₂. W tym zakresie wraz ze zmianą stężenia gazowego HNO₂ w roztworze zmienia się wyraźnie tylko stężenie jonu NO₂⁻, ale jest ono znacznie mniejsze od stężeń jonów NH_4^+ i HCO_3^- . Wynika stąd, że jeżeli stężenie HNO_2 w fazie gazowej jest mniejsze od 10^{-5} ppm, to nie ma on wpływu na równowagowy skład fazy ciekłej, nawet mimo dużego stężenia gazowego amoniaku (1 ppm) - składnika o alkalicznym charakterze, zwiększającego rozpuszczalność HNO_2 w roztworze.





Przy wzroście stężenia $HNO_{2(g)}$ powyżej 10⁻⁵ ppm stężenie jonów HCO_3 zaczyna spadać, a NH_4^+ rosnąć. Wzrasta również stężenie jonów NO_2^- i przy stężeniach $HNO_{2(g)} \ge 10^{-3}$ ppm jest ono praktycznie równe stężeniu jonów NH_4^+ . Jon HCO_3^- przestaje być dominującym składnikiem. Jego miejsce zajmuje jon NO_2^- .

Reasumując, gazowy HNO₂ nie wywiera praktycznie żadnego wpływu na równowagowy skład fazy ciekłej, gdy jego stężenie jest równe lub mniejsze od 10⁻⁵ ppm. Przy wyższych stężeniach może on wpływać lub nie na równowagowy skład fazy ciekłej w zależności od rodzaju i stężeń pozostałych gazów kwaśnych obecnych w fazie gazowej.

5.4.6. Podsumowanie

Największy wpływ na równowagowy skład i siłę jonową wody atmosferycznej mają NH_{3(g)}, H₂SO_{4(g)}, HNO_{3(g)} i HCl_(g), z których decydujący wpływ mają NH_{3(g)} i H₂SO_{4(g)}. Wpływ gazowego HNO₃ i HCl staje się porównywalny z wpływem NH_{3(g)} i H₂SO_{4(g)} dopiero przy odpowiednio niskich stężeniach NH_{3(g)} lub H₂SO_{4(g)}. Przykładowo, gdy stężenie HNO_{3(g)} wynosi 10⁻⁶ ppm, a stężenie NH_{3(g)} jest duże i wynosi 1 ppm, to w roztworze jony NO₃⁻ będą przeważać nad jonami SO₄²⁻ dopiero wtedy, gdy stężenie H₂SO_{4(g)} będzie mniejsze od 10⁻²⁰ ppm. Z kolei, gdy stężenie H₂SO_{4(g)} jest większe i wynosi 2,5.10⁻¹⁸ ppm, to stężenie NH_{3(g)} musi być mniejsze od 6-10⁻⁴ ppm, by w roztworze stężenie jonów NO₃⁻ było większe od stężenia jonów SO₄²⁻.

Wpływ SO_{2(g)}, HNO_{2(g)} i CO_{2(g)} zaczyna się uwidaczniać dopiero przy odpowiednio niskich stężeniach H₂SO_{4(g)}, HNO_{3(g)} i HCl_(g). Wpływ SO_{2(g)}, nawet przy jego dużych stężeniach (1 ppm), jest zauważalny dopiero przy stężeniu H₂SO_{4(g)} mniejszym od 10⁻²² ppm, stężeniu HNO_{3(g)} mniejszym od 10⁻⁸ ppm i stężeniu HCl_(g) mniejszym od 10⁻⁷ ppm. Obecność w fazie gazowej HNO_{2(g)} o stężeniu rzędu 10⁻⁵ ppm i mniejszym praktycznie nie wywiera żadnego wpływu na równowagowy skład fazy ciekłej. Przy wyższych stężeniach może on wykazywać wpływ lub nie w zależności od rodzaju i stężeń pozostałych gazów kwaśnych obecnych w fazie gazowej. Wpływ CO_{2(g)} jest widoczny, gdy stężenia HNO_{2(g)} i SO_{2(g)} są mniejsze od około 10⁻³ ppm.

5.5. Pojemność buforowa

Woda atmosferyczna będąc roztworem mieszaniny mocnych i słabych kwasów oraz zasad ma właściwości buforujące i może wykazywać zdolność do utrzymywania praktycznie stałej wartości pH mimo zmian stężeń kwaśnych i zasadowych zanieczyszczeń w atmosferze. Zdolność przeciwstawiania się wpływom zmieniającym pH charakteryzuje pojemność buforowa, definiowana wzorem

 $\beta = \frac{dm_B}{dpH} = -\frac{dm_A}{dpH}$

w którym dm_g oznacza liczbę równoważników dodanej mocnej zasady, która wywołała zmianę wartości pH roztworu o dpH. Dodanie takiej samej liczby równoważników mocnego kwasu wywoła efekt równy co do wielkości bezwzględnej, lecz odwrotny co do kierunku.

W celu określenia stopnia odporności odczynu wody atmosferycznej na zmiany stężeń kwasów i zasad obecnych w atmosferze przeprowadzono analizę pojemności buforowej kilku podstawowych układów. Pojemność buforową każdego układu rozpatrzono zarówno w funkcji całkowitego składu fazy ciekłej, jak i w funkcji składu fazy gazowej.

5.5.1. Pojemność buforowa w funkcji całkowitego składu fazy ciekłej

Układ NH3 - H2SO4 - HNO3 - CO2 - H2O

m

Układ NH₃ - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O stanowi możliwe do przyjęcia przybliżenie rozproszonej w powietrzu wody atmosferycznej. W analizowanym układzie mamy słabą zasadę NH₃H₂O, mocne kwasy H₂SO₄ i HNO₃ oraz słaby kwas CO₂H₂O. Równanie elektroobojętności dla tego układu przyjmuje postać:

$$m_{H^*} + m_{NH^*_4} = 2m_{SO^2_4} + m_{HSO^2_4} + m_{NO^2_1} + m_{HCO^2_1} + 2m_{CO^2_1} + m_{OH^2_1}$$
(5.123)

Kwas siarkowy(VI) jest praktycznie całkowicie zdysocjowany tylko na pierwszym stopniu dysocjacji, a więc

$$m_{S(VI)} = m_{SO^{2-}} + m_{HSO^{2-}} \tag{5.124}$$

W przypadku kwasu azotowego(V) można przyjąć, że jego całkowite stężenie równe jest stężeniu jonów azotanowych.

$$m_{N(V)} = m_{NO}$$
 (5.125

Uwzględnienie zależności (5.124) i (5.125) w warunku elektroobojętności (5.123) prowadzi do równania:

$$m_{H^{+}} = m_{H^{+}} + m_{NH^{+}_{4}} - m_{SO^{3-}_{4}} - m_{HCO^{-}_{3}} - 2m_{CO^{3-}_{3}} - m_{OH^{-}}, \qquad (5.126)$$

gdzie m_{λ} oznacza sumę stężeń anionów pochodzących z całkowitej dysocjacji mocnych kwasów

n

$$n_A = m_{S(VI)} + m_{N(V)} \tag{5.127}$$

Zakładając, że faza wodna pozostaje w równowadze z fazą gazową o stałym stężeniu ditlenku węgla, równowagowe stężenia poszczególnych jonów w roztworze w funkcji całkowitych stężeń S(VI) i N(-III), stężenia jonów wodorowych i stężenia CO_2 w fazie gazowej opisują następujące równania, wynikające z równań odpowiednich stałych równowag i bilansu masy:

$$m_{OH^-} = \frac{K_W}{m_{H^+}}$$

$$m_{NH_{*}^{*}} = \frac{K_{N(-HI)}m_{N(-HI)}m_{H^{*}}}{K_{N(-HI)}m_{H^{*}} + K_{W}}$$
(5.129)

(5.128)

(5.130)

$$m_{SO_4^{2-}} = \frac{K_{2S(VI)}m_{S(VI)}}{m_{H^*} + K_{2S(VI)}}$$

m_{HCO3}

$$=\frac{K_{co_1}^H K_{1co_2} p_{co_2}}{m_{\mu^*}}$$
(5.131)

$$m_{co_{1}^{2}} = \frac{K_{Co_{1}}^{''} K_{1Co_{1}} K_{2Co_{2}} p_{co_{1}}}{m_{\mu}^{2}}$$
(5.132)

Podstawiając te wyrażenia do równania (5.126) i obliczając pochodną $-\frac{dm_A}{dpH}$ otrzymamy następujące równanie opisujące pojemność buforową analizowanego układu:

$$\beta = 2,303 \left[\frac{K_{W}}{m_{H^{*}}} + m_{H^{*}} + \frac{m_{H^{*}}K_{N(-HI)}m_{N(-HI)}K_{W}}{\left(K_{N(-HI)}m_{H^{*}} + K_{W}\right)^{2}} + \frac{m_{H^{*}}K_{2S(H)}m_{S(V)}}{\left(m_{H^{*}} + K_{2S(V)}\right)^{2}} + \frac{K_{CO_{1}}^{H}K_{1CO_{1}}P_{CO_{1}}}{m_{H^{*}}} + \frac{4K_{CO_{1}}^{H}K_{1CO_{1}}K_{2CO_{2}}P_{CO_{2}}}{m_{H^{*}}^{2}} \right]$$
(5.133)

Jest to ogólne równanie opisujące pojemność buforową układu NH₃-H₂SO₄-HNO₃-CO₂-H₂O w całym zakresie stężeń jonów wodorowych, zarówno w roztworach kwaśnych jak i alkalicznych. Dla szczególnych, przedstawionych dalej przypadków, równanie to może przyjmować prostszą postać:

1)
$$m_{N(-III)} < 2m_{S(VI)} + m_{N(V)}$$

131

the other and the second se

and the second s

W przypadku gdy $m_{N(-111)} < 2m_{S(VI)} + m_{N(V)}$, w roztworze można pominąć obecność jonów wodorotlenowych, wodoroweglanowych oraz weglanowych i pojemność buforową wyrazić równaniem:

$$\beta = 2,303 \left[m_{H^*} + \frac{m_{H^*} K_{N(-HI)} m_{N(-HI)} K_{W}}{\left(K_{N(-HI)} m_{H^*} + K_{W} \right)^2} + \frac{m_{H^*} K_{25(VI)} m_{5(VI)}}{\left(m_{H^*} + K_{25(VI)} \right)^2} \right]$$
(5.134)

Ponieważ w analizowanym przypadku stężenie jonów wodorowych jest większe od $2,5\,10^{-6}$ mol/kg (pH < 5,6), to wartość drugiego wyrazu w nawiasie jest bardzo mała i do pominięcia w porównaniu z dwoma pozostałymi wyrazami równania (5.134) i wobec tego równanie opisujące pojemność buforową przyjmuje ostatecznie postać:

$$B = 2,303 \left[m_{H^*} + \frac{m_{H^*} K_{25(17)} m_{5(17)}}{\left(m_{H^*} + K_{25(17)} \right)^2} \right]$$
(5.135)

Drugi wyraz w nawiasie w tym równaniu można pominąć z błędem mniejszym niż 3% tylko wtedy, gdy całkowite stężenie S(VI) jest mniejsze od $3 \cdot 10^{-4}$ mol/kg.

2) $m_{N(-III)} > 2m_{S(VI)} + m_{N(V)}$

W zakresie stężeń całkowitych spełniających warunek $m_{N(-M)} > 2m_{S(M)} + m_{N(V)}$ równowaga dysocjacji H₂SO₄ jest praktycznie całkowicie przesunięta w kierunku jonów SO₄²⁻ i można pominąć obecność jonów HSO₄². Wtedy $m_{S(M)} \equiv m_{SO_4}^{2-}$, a $m_A = 2m_{S(M)} + m_{N(V)}$. Ponadto, przy dodatkowych założeniach, można w równaniu elektroobojętności pominąć jony H⁺, OH⁻ i CO₃²⁻. Jony H⁺ i OH⁻ można pominąć, gdy roztwór nie jest ani zbyt kwaśny, ani zbyt alkaliczny. Wartość drugiej stałej dysocjacji CO₂-H₂O jest bardzo mała, o około 4 rzędy wielkości mniejsza od pierwszej stałej dysocjacji. Z tego powodu stężenie jonów CO₃²⁻ w wodnym roztworze ditlenku węgla jest tak małe w porównaniu ze stężeniem jonów HCO₃⁻, że można je pominąć. W roztworach alkalicznych natomiast równowaga wraz ze wzrostem pH przesuwa się w kierunku jonów CO₃²⁻. Obecność jonów CO₃²⁻ można pominąć, gdy spełniony jest warunek (5.27). W roztworach rozcieńczonych jony CO₃²⁻ można pominąć z błędem mniejszym niż 3%, gdy pH roztworu jest mniejsze od 8,8. W roztworach o odczynie bardziej alkalicznym nie można już pomijać jonów CO₃²⁻. Jednak w analizowanym układzie jedyną zasadą jest amoniak należący do słabych zasad i można oczekiwać, że przy jego cząstkowym 350 ppm roztwór nie będzie zbyt silnie alkaliczny i w większości przypadków jego pH nie będzie większe niż 8,8, co usprawiedliwia przyjęcie wymienionych wcześniej uproszczeń. W wyniku tego otrzymujemy następujące wyrażenie opisujące pojemność buforowa:

$$\beta \approx 2,303 \left[\frac{m_{H} K_{N(-HI)} m_{N(-HI)} K_{W}}{\left(K_{N(-HI)} m_{H^{*}} + K_{W} \right)^{2}} + \frac{K_{CO_{E}}^{H} K_{1C} p_{CO_{2}}}{m_{H^{*}}} \right]$$
(5.136)

Obliczenia pojemności buforowej układu $NH_3 - H_2SO_4 - HNO_3 - CO_2 - H_2O$ przeprowadzono za pomocą równania (5.133), dla stężenia ditlenku węgla w fazie gazowej wynoszącego 350 ppm i dla następujących całkowitych stężeń S(VI), N(V) i N(-III) w roztworze:

1) $m_{S(VI)} = 0,00006 \text{ mol/kg}$ $m_{N(V)} = 0,00004 \text{ mol/kg}$ $m_{N(-III)} = 0 - 0,00036 \text{ mol/kg}$ 2) $m_{S(VI)} = 0,0006 \text{ mol/kg}$ $m_{N(V)} = 0,0004 \text{ mol/kg}$ $m_{N(-III)} = 0 - 0,0036 \text{ mol/kg}$

$$m_{N(V)} = 0,004 \text{ mol/kg}$$

3) $m_{s(VI)} = 0,006 \text{ mol/kg}$

$$m_{N(-III)} = 0 - 0,036 \text{ mol/kg}$$

Niezbędne do tych obliczeń stężenie jonów wodorowych obliczano rozwiązując numerycznie układ równań składających się na pełny model termodynamiczny badanego układu.

Wyniki obliczeń przedstawiono graficznie w postaci zależności pojemności buforowej β od pH (rys. 25). W zakresie pH 4 - 7 analizowany układ praktycznie nie wykazuje pojemności buforowej. W obszarze wyraźnie kwaśnym (pH < 4) i alkalicznym (pH > 7) następuje wzrost pojemności buforowej. Jest on tym większy, im wyższe są całkowite stężenia S(VI) i N(V). Przy całkowitych stężeniach S(VI) i N(V) rzędu 10⁻⁵ mol/kg pojemność buforowa układu jest prawie równa zeru. Ze wzrostem stężeń o kolejny rząd wielkości (10⁻⁴ mol/kg) pojemność buforowa układu niewiele zwiększa się i dopiero przy wzroście stężeń do 10⁻³ mol/kg silnie rośnie zarówno w obszarze kwaśnym, jak i alkalicznym.





concentrations of S(VI) and N(V) in the liquid phase. T = 298K, p = 1 bar

Ponieważ pH analizowanego układu zależy od stosunku calkowitych stężeń $m_{N(-III)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)})$, więc na rys. 26 przedstawiono również zależność pojemności buforowej od tego stosunku. Na rys. 27 przedstawiono udział poszczególnych wyrazów równania (5.133) w całkowitej pojemności buforowej rozpatrywanego układu przy całkowitych stężeniach S(VI) i N(V) wynoszących odpowiednio 0,006 mol/kg i 0,004 mol/kg.



Rys.26. Pojemność buforowa układu NH₃ - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O w Huncji stosanica $m_{N(-111)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)})$. T = 298K, p = 1 bar Fig.26. Buffer capacity of the NH₃ - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O system as a function of the $m_{N(-111)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)})$ ratio. T = 298K, p = 1 bar

Wyraz $\frac{K_{m}}{m_{H}}$ nie ma znaczenia w żadnym z analizowanych zakresów. W zakresie

 $m_{N(-HI)} < 2m_{S(VI)} + m_{N(V)}$ znaczenie mają wyrazy m_{H^*} i $\frac{m_{H^*}K_{2S(VI)}m_{S(VI)}}{(m_{H^*} + K_{2S(VI)})^2}$, a w zakresie

 $m_{N(-III)} > 2m_{S(VI)} + m_{N(V)}$

wyrazy $\frac{m_{H^*}K_{N(-HI)}m_{N(-HI)}K_w}{(K_{N(-HI)}m_{H^*}+K_w)^2}$ $\frac{K_{CO_1}^{H}K_{1CO_2}P_{CO_1}}{m_{H^*}}$

$$\frac{4K_{CO_1}^{H}K_{1CO_2}K_{2CO_2}p_{CO}}{m_{...}^{2}}$$

Jak widać na rys. 27 udział ostatniego wyrazu jest nieduży i można go pominąć w granicach dopuszczalnego błędu. Jest to zgodne z wyprowadzonymi wcześniej dla obu zakresów uproszczonymi wzorami (5.135) i (5.136).



Rys.27. Wartości wyrazów równania (5.133) w zależności od stosunku stężeń całkowitych $m_{N(-HI)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)})$ dla $m_{S(VI)} = 0.006$ mol/kg, $m_{N(V)} = 0.004$ mol/kg i $p_{CO_2} = 350$ ppm. T = 298K, p = 1 bar, $1 - \frac{K_W}{m_{H^*}}$; $2 - \frac{K_{1C}K_{CO_2}^{H}p_{CO_2}}{m_{H^*}}$; $3 - m_{H^*}$; $4 - \frac{m_{H^*}m_{N(-HI)}K_{N(-HI)}K_W}{(K_{N(-HI)} + K_W)^2}$ $5 - \frac{m_{H^*}m_{S(VI)}K_{2S(VI)}}{(m_{H^*} + K_{2S(VI)})^2}$; $6 - \frac{4K_{1C}K_{2C}K_{CO_2}^{H}p_{CO_2}}{m_{H^*}^2}$

Fig.27. Values of the terms in Equation (5.133) as a function of the $m_{N(-1/1)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)})$ ratio for $m_{S(VI)} = 0.006 \text{ mol/kg}$ $m_{m_{N(-1/1)}} = 0.004 \text{ mol/kg}$ is a function of the $m_{N(-1/1)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)})$ ratio for $M_{S(VI)} = 0.006 \text{ mol/kg}$ $m_{m_{N(-1/1)}} = 0.004 \text{ mol/kg}$ is a

$$2 - \frac{K_{1C}K_{CO_{2}}^{H}p_{CO_{2}}}{m_{N^{*}}}; \qquad 3 - m_{H^{*}}; \qquad 4 - \frac{m_{H^{*}}m_{N(-HI)}K_{N(-HI)}K_{W}}{(K_{N(-HI)} + K_{W})^{2}} \qquad 5 - \frac{m_{H^{*}}m_{S(VI)}K_{2S(VI)}}{(m_{H^{*}} + K_{2S(VI)})^{2}};$$

$$6 - \frac{4K_{1C}K_{2C}K_{CO_{2}}^{H}p_{CO_{2}}}{m_{H^{*}}^{2}}$$

Podsumowując, w wodnym roztworze zawierającym amoniak, kwas siarkowy(VI), kwas azotowy(V) oraz ditlenek węgla, a więc zawierającym główne składniki spotykane w wodzie atmosferycznej, mogą wystąpić następujące układy buforujące typu słaba zasada sprzężony z nią kwas lub słaby kwas - sprzężona z nim zasada: $H_3O^+ - H_2O$, $HSO_4^- - SO_4^{2-}$, NH₃ - NH₄⁺, CO₂ H₂O - HCO₃⁻, HCO₃⁻ - CO₃²⁻ i H₂O - OH⁻. W warunkach atmosferycznych udział układu buforującego H₂O - OH⁻ w całkowitej pojemności buforowej analizowanego układu jest praktycznie do pominięcia. Udział pozostałych układów buforujących zależy od stosunku $m_{N1-M1} / (2m_{S(M1)} + m_{N(M1)})$.

Gdy stosunek $m_{N(-HI)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)})$ jest mniejszy od 1, to o pojemności buforowej decydują kwas H₃O⁺ i sprzężona z nim zasada H₂O oraz kwas HSO₄⁻ i sprzężona z nim zasada SO₄²⁻, przy czym większe znaczenie ma układ H₃O⁺ - H₂O. Wraz ze zmniejszaniem się wartości stosunku $m_{N(-HI)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)})$ wpływ sprzężonej pary H₃O⁺ - H₂O na całkowitą pojemność buforową roztworu wzrasta silnie, a pary HSO₄⁻ - SO₄²⁻ znacznie słabiej. W zakresie wartości stosunku $m_{N(-HI)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)})$ mniejszych od 1 pojemność buforową układu NH₃ - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O opisuje równanie (5.135). Udział sprzężonej pary HSO₄⁻ - SO₄²⁻ w pojemności buforowej roztworu można pominąć nie popełniając błędu większego niż 3% przy całkowitym stężeniu siarki (VI) mniejszym od 3·10⁻⁴ mol/kg i wtedy $\beta = 2,303m_{V}$.

W zakresie wartości stosunku $m_{N(-HI)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)})$ większych od 1 o pojemności buforowej rozpatrywanego układu decydują następujące sprzężone ze sobą pary kwas - zasada: NH₄⁺ - NH₃, CO₂H₂O - HCO₃⁻ i HCO₃⁻ - CO₃²⁻. Udział układu HCO₃⁻ - CO₃²⁻ można pominąć dla pH < 9. Warunek ten w wodzie atmosferycznej zwykle jest spełniony i wobec tego pojemność buforową analizowanego układu w warunkach atmosferycznych można wyrazić równaniem (5.136).

5.5.2. Pojemność buforowa w funkcji składu fazy gazowej

Układ NH3 - H2SO4 - HNO3 - CO2 - H2O

Równanie opisujące pojemność buforową układu NH₃ - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O w funkcji stężeń składników w fazie gazowej wyprowadzono wychodząc z warunku elektroobojętności (5.126). Aby uwzględnić obecność HNO₃ w fazie gazowej jony azotanowe(V) wyłączono z m_4 i przeniesiono na prawą stronę równania:

utrzymuje się ono na stałym poziomie. Przy stężeniach
$$H_2SO_{4(g)}$$
 i $HNO_{3(g)}$ wynoszących od-
powiednio $1 \cdot 10^{-15}$ i $1 \cdot 10^{-5}$ ppm oraz stężeniu $NH_{3(g)}$ większym od około $8 \cdot 10^{-4}$ ppm, pH roz-
tworu "utrzymuje się" na poziomie około 2,5 (krzywa 1). Przy niższych stężeniach $H_2SO_{4(g)}$ i
 $HNO_{3(g)}$, wynoszących odpowiednio $1 \cdot 10^{-18}$ i $1 \cdot 10^{-6}$ ppm i stężeniu $NH_{3(g)}$ większym
od około $5 \cdot 10^{-3}$ ppm, pH roztworu "utrzymuje się" na poziomie około 3,9 (krzywa 2).

α



Rys.28. Pojemność buforowa układu NH₃ - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O w funkcji składu fazy gazowej. Stężenie CO₂ w fazie gazowej 350 ppm. T = 298K, p = 1 bar; a - zależność od stężenia NH₃ w fazie gazowej, b zależność od pH; 1 - H₂SO₄ - 1·10⁻¹⁵ ppm, HNO₃ - 1·10⁻⁵ ppm; 2 - H₂SO₄ - 1·10⁻¹⁸ ppm, HNO₃ - 1·10⁻⁶ ppm; 3 - H₂SO₄ - 1·10⁻²¹ ppm, HNO₃ - 1·10⁻⁹ ppm; 4 - H₂SO₄ - 1·10⁻²⁵ ppm, HNO₃ - 1·10⁻¹¹ ppm

Fig.28. Buffer capacity of the NH₃ - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O system as a function of the gas phase composition. CO₂ concentration in the gas phase is 350 ppm. T = 298K, p = 1 bar; a - dependence on, NH₃ concentration in the gas phase, b - dependence on pH; 1 - H₂SO₄ - 1·10⁻¹⁵ ppm, HNO₃ - 1·10⁻⁵ ppm; 2 - H₂SO₄ - 1·10⁻¹⁸ ppm, HNO₃ - 1·10⁻⁶ ppm; 3 - H₂SO₄ - 1·10⁻²¹ ppm, HNO₃ - 1·10⁻⁹ ppm; 4 - H₂SO₄ - 1·10⁻²⁵ ppm, HNO₃ - 1·10⁻¹¹ ppm

$$m_{A} = m_{H^{+}} + m_{NH^{+}_{4}} - m_{SO^{2-}_{4}} - m_{NO^{-}_{1}} - m_{HCO^{-}_{4}} - 2m_{CO^{2-}_{4}} - m_{OH^{-}_{4}}$$
(5.137)

Wyrażając w tym równaniu stężenia poszczególnych jonów za pomocą zależności uzyskanych w wyniku kombinacji równań odpowiednich równowag fazowych gaz - ciecz i równowag dysocjacji w roztworze otrzymuje się:

$$m_{A} = m_{H^{*}} + \frac{K_{N(-HI)}K_{NH_{3}}^{H}p_{NH_{3}}m_{H^{*}}}{K_{w}} - \frac{K_{15(VI)}K_{25(VI)}K_{H_{3}50_{4}}^{H}p_{H_{3}50_{4}}}{m_{H^{*}}^{2}} - \frac{K_{N(V)}K_{HNO_{3}}^{H}p_{HNO_{3}}}{m_{H^{*}}} - \frac{K_{1c}K_{cO_{1}}p_{cO_{2}}}{m_{H^{*}}} - 2\frac{K_{1c}K_{2c}K_{cO_{1}}^{H}p_{cO_{2}}}{m_{H^{*}}^{2}} - \frac{K_{w}}{m_{H^{*}}}$$
(5.138)

Stąd, obliczając pochodną $-\frac{dm_A}{dpH}$, otrzymuje się następujące równanie opisujące pojemność buforową analizowanego układu:

$$\beta = -\frac{dm_{A}}{dpH} = 2,303(m_{H^{*}} + \frac{K_{N(-HI)}K_{NH_{3}}^{H}p_{NH_{3}}m_{H^{*}}}{K_{W}} + 2\frac{K_{1S(VI)}K_{2S(VI)}K_{H_{2}SO_{4}}^{H}p_{H_{2}SO_{4}}}{m_{H^{*}}^{2}} + \frac{K_{N(V)}K_{HNO_{5}}^{H}p_{HNO_{5}}}{m_{H^{*}}} + \frac{K_{1C}K_{CO_{4}}^{L}p_{CO_{2}}}{m_{H^{*}}} + 4\frac{K_{1C}K_{2C}K_{CO_{4}}^{H}p_{CO_{4}}}{m_{H^{*}}^{2}} + \frac{K_{W}}{m_{H^{*}}})$$
(5.139)

Korzystając ze wzoru (5.139) przeprowadzono obliczenia pojemności buforowej analizowanego układu dla różnych stężeń H_2SO_4 , HNO_3 i NH_3 w fazie gazowej oraz stałego stężenia CO_2 równego 350 ppm. Stężenie jonów wodorowych występujące w tym równaniu jest również funkcją ciśnień cząstkowych wszystkich obecnych w układzie gazów i obliczano je numerycznie rozwiązując układ równań składających się na pełny model termodynamiczny układu $NH_3 - H_2SO_4 - HNO_3 - CO_2 - H_2O$.

Wyniki obliczeń przedstawiono w postaci zależności $\beta = f(p_{NH_3})$ i $\beta = f(pH)$ na rys. 28. Poszczególne krzywe przedstawiają te zależności dla różnych stężeń H₂SO₄ i HNO₃ w fazie gazowej. Początkowo, przy bardzo niskich stężeniach gazowego amoniaku, pojemność buforowa jest bardzo mała. Ze wzrostem stężenia NH_{3(g)} pojemność buforowa i pH roztworu rosną, z tym że początkowo pojemność buforowa bardzo powoli, a pH szybko, a następnie odwrotnie - pojemność buforowa szybko, a pH powoli. Po przekroczeniu pewnych wartości stężeń NH_{3(g)} zależnych od stężeń H₂SO_{4(g)} i HNO_{3(g)}, pH roztworu mimo dużych zmian stężenia NH_{3(g)} zmienia się tak nieznacznie, że w przybliżeniu można uważać, iż Wartość pH roztworu będzie "utrzymywała się" na poziomie około 5,5 dopiero przy stężeniach $H_2SO_{4(g)}$ i $HNO_{3(g)}$ równych $1 \cdot 10^{-21}$ i $1 \cdot 10^{-9}$ ppm i stężeniu NH_3 większym od 0,8 ppm (krzywa 3). Aby pH roztworu było większe od 5,6, stężenia $H_2SO_{4(g)}$ i $HNO_{3(g)}$ muszą być jeszcze niższe. Przy ich stężeniach, wynoszących odpowiednio $1 \cdot 10^{-25}$ i $1 \cdot 10^{-11}$ ppm, stężenie $NH_{3(g)}$ musi być większe od 60 ppm, by pH roztworu wynosiło około 7,5 (krzywa 4). Wynika stąd, że wartość pH roztworu "ustala się" na tym niższym poziomie i przy tym niższych stężeniach gazowego amoniaku, im wyższe są stężenia $H_2SO_{4(g)}$ i $HNO_{3(g)}$.

Zmiany pH dla analizowanych przypadków w zakresie atmosferycznych stężeń $NH_{3(g)}$ pokazano w tabeli 5.8.

Tabela 5.8

Wartości pH fazy ciekłej w zależności od stężeń H2SO4(g), HNO3(g) i NH3(g)

$p_{H_2SO_4}$	Р нно,	р _{NH3} , ppm				
ppm	ppm	1.10-3	1-10-2	1.10-1		
1-10-25	1.10-11	6,01	6,38	6,72		
1.10-21	1·10 ⁻⁹	4,72	5,03	5,30		
1.10 ⁻¹⁸	1-10 ⁻⁶	3,58	3,88	4,03		
1-10 ⁻¹⁵	1.10-5	2,48	2,58			

W zakresie atmosferycznych stężeń $NH_{3(g)}$ do "ustalenia się" pH dochodzi tylko w przypadkach reprezentowanych przez krzywe 1 i 2 tj. dla:

1) $p_{H_2SO_4} = 1.10^{-15} \text{ ppm i } p_{HNO_5} = 1.10^{-5} \text{ ppm}$

2) $p_{H_2SO_4} = 1.10^{-18} \text{ ppm i } p_{HNO_3} = 1.10^{-6} \text{ ppm.}$

Przy niższych stężeniach $H_2SO_{4(g)}$ i $HNO_{3(g)}$ może już nie dojść do "ustalenia się" pH, jak dzieje się np. przy stężeniach $H_2SO_{4(g)}$ i $HNO_{3(g)}$, wynoszących odpowiednio $1 \cdot 10^{-21}$ ppm i $1 \cdot 10^{-9}$ ppm lub $1 \cdot 10^{-25}$ ppm i $1 \cdot 10^{-11}$ ppm (krzywe 3 i 4).

Wzrost stężenia NH₃ w fazie gazowej przy stałych stężeniach H₂SO₄ i HNO₃ powoduje w fazie ciekłej wzrost zarówno całkowitego stężenia amoniaku ($m_{N(-III)}$) jak i całkowitych stężeń kwasu siarkowego ($m_{S(VI)}$) i azotowego ($m_{N(V)}$). Na rys. 29 przedstawiono zależność pojemności buforowej od stosunku $m_{N(-III)}/(2 m_{S(VI)} + m_{N(V)})$. Numery krzywych na tym rysunku odpowiadają numerom krzywych na rys. 28. Krzywe 2 i 3 gwałtownie zaginają się przy wartości stosunku $m_{N(-III)}/(2 m_{S(VI)} + m_{N(V)})$ bardzo bliskiej jedności i biegną dalej prawie pionowo przy stosunku $m_{N(-III)}/(2 m_{S(VI)} + m_{N(V)})$ praktycznie równym jedności.



Rys.29. Zależność pojemności buforowej układu NH₃ - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O od stosunku $m_{N(-HI)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)})$. Stężenie CO₂ w fazie gazowej 350 ppm. T = 298K, p = 1 bar; 1 - H₂SO₄ - 1·10⁻¹⁵ ppm, HNO₃ - 1·10⁵ ppm, NH₃ - 1·10⁶ + 1·10³ ppm, 2 - H₂SO₄ - 1·10⁻¹⁸ ppm, HNO₃ - 1·10⁶ + 1·10⁻⁶ ppm, NH₃ - 1·10⁶ + 4·10⁻² ppm, 3 - H₂SO₄ - 1·10⁻²¹ ppm, HNO₃ - 1·10⁻⁹ ppm, NH₃ - 1·10⁶ + 1.5 ppm

g.29. Dependence of the burlet expansion of the first 1_{2}

Krzywa 1, odpowiadająca najwyższym stężeniom $H_2SO_{4(g)}$ i $HNO_{3(g)}$ zagina się łagodniej. Na rysunku nie zamieszczono krzywej 4, ponieważ przy tak niskich stężeniach H_2SO_4 i HNO_3 w fazie gazowej, jakie odpowiadają temu przypadkowi, w fazie wodnej obok zobojętniania kwasów siarkowego(VI) i azotowego(V) zachodzi równocześnie zobojętnianie ditlenku
węgla. Widać to na rys. 30 prezentującym rozkład równowagowych stężeń poszczególnych składników roztworu w zależności od stosunku $m_{N(-III)}/(2 m_{S(VI)} + m_{N(V)} + m_{C(IV)})$.



Rys.30. Równowagowe stężenia składników w fazie ciekłej układu NH₃ - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O w zależności od stosunku $m_{N(-III)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)})$. Stężenia w fazie gazowej: H₂SO₄ - 1·10⁻²⁵ ppm, HNO₃ - 1·10⁻¹¹ ppm, CO₂ - 350 ppm, NH₃ - 1·10⁻⁷ + 150 ppm. T = 298K, p = 1 bar

Fig.30. Equilibrium concentrations of the species in the liquid phase of the NH₃ - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O system as a function of the $m_{N(-III)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)})$ ratio. Concentrations in the gas phase: H₂SO₄ - 1 10⁻²⁵ ppm, HNO₃ - 1 10⁻¹¹ ppm, CO₂ - 350 ppm, NH₃ - 1 · 10⁻⁷ + 150 ppm. T = 298K, p = 1 bar

W tym przypadku krzywa pojemności buforowej biegnie prawie pionowo, gdy w fazie wodnej praktycznie równy jedności jest stosunek $m_{N(-III)}/(2 m_{S(VI)} + m_{N(V)} + m_{C(IV)})$, a nie $m_{N(-III)}/(2 m_{S(VI)} + m_{N(V)})$ (rys. 31). Wartość pH fazy wodnej "utrzymuje się" na poziomie wartości odpowiadającej punktowi równoważnikowemu $m_{N(-III)} = (2 m_{S(VI)} + m_{N(V)} + m_{C(IV)})$.



- Rys.31. Zależność pojemności buforowej układu NH₃ H₂SO₄ HNO₃ CO₂ H₂O od stosunku $m_{N(-III)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)} + m_{C(IV)})$. Stężenia w fazie gazowej: H₂SO₄ 1·10⁻²⁵ ppm, HNO₃ 1·10⁻¹¹ ppm, CO₂ 350 ppm, NH₃ 1·10⁻⁷ + 150 ppm. T = 298K, p = 1 bar
- Fig.31. Dependence of the buffer capacity of the NH₃ H₂SO₄ HNO₃ CO₂ H₂O system on $m_{N(-III)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)} + m_{C(IV)})$ ratio. Concentrations in the gas phase: H₂SO₄ 1·10⁻²⁵ ppm, HNO₃ 1·10⁻¹¹ ppm, CO₂ 350 ppm, NH₃ 1·10⁻⁷ + 150 ppm. T = 298K, p = 1 bar

Układ NH3 - H2SO4 - HNO3 - SO2 - CO2 - H2O

W analizowanym układzie obok H₂SO₄ i HNO₃ występuje jeszcze trzeci składnik o kwaśnym charakterze - SO₂. Pojemność buforową takiego układu określa równanie:



- Stężenie CO₂ w fazie gazowej 350 ppm. T = 298K, p = 1 bar; a zależność od stężenia NH₃ w fazic gazowej, b - zależność od pH
 - I H_2SO_4 -1 · 10⁻²¹ ppm, HNO₃ 1 · 10⁻⁹ ppm, SO₂ 1 ppm 2 H_2SO_4 -1 · 10⁻²⁵ ppm, HNO₃ 1 · 10⁻¹¹ ppm, SO₂ 1 ppm
- Fig.32. Buffer capacity of the NH₃ H₂SO₄ HNO₃ SO₂ CO₂ H₂O system as a function of the gas phase composition. CO₂ concentration in the gas phase is 350 ppm. T = 298K, p = 1 bar; a - dependence on NH3 concentration in the gas phase, b - dependence on pH
 - 1 H₂SO₄ -1-10⁻²¹ ppm, HNO₃ 1-10⁻⁹ ppm, SO₂ 1 ppm 2 H₂SO₄ -1-10⁻²⁵ ppm, HNO₃ 1-10⁻¹¹ ppm, SO₂ 1 ppm

$$\beta = -\frac{dm_{A}}{dpH} = 2,303(m_{H^{*}} + \frac{K_{N(-H)}K_{NH_{1}}^{H}p_{NH_{1}}m_{H^{*}}}{K_{W}} + 2\frac{K_{1S(V)}K_{2S(V)}K_{H_{2}SO_{2}}^{H}p_{M_{2}SO_{2}}}{m_{H^{*}}^{2}} + \frac{K_{N(V)}K_{NO_{2}}p_{SO_{2}}}{m_{H^{*}}} + 4\frac{K_{1S(V)}K_{2S(V)}K_{SO_{2}}p_{SO_{2}}}{m_{H^{*}}^{2}} + \frac{K_{1C}K_{CO_{2}}^{H}p_{CO_{2}}}{m_{H^{*}}}$$
(5.140)
+ $4\frac{K_{1C}K_{2C}K_{CO_{2}}^{H}p_{CO_{2}}}{m_{H^{*}}^{2}} + \frac{K_{W}}{m_{H^{*}}}$)

Wyniki obliczeń pojemności buforowej tego układu dla stężeń H₂SO₄, HNO₃ i SO₂ w fazie gazowej wynoszących odpowiednio 1.10⁻²¹, 1.10⁻⁹ i 1 ppm przedstawia krzywa 1 na rys.32.



Rys.33. Zależność pojemności buforowej układu NH3 - H2SO4 - HNO3 - SO2 - CO2 - H2O od stosunku $m_{N(-111)} I(2m_{S(VI)} + m_{N(V)} + 2m_{S(IV)})$. Stężenia w fazie gazowej: H₂SO₄ - 1 10⁻²⁵ ppm, HNO₃ - $1 \cdot 10^{-11}$ ppm, SO₂ - 1ppm, CO₂ - 350 ppm, NH₃ - $1 \cdot 10^{-6}$ + 20 ppm. T = 298K, p = 1 bar Fig.33. Dependence of the buffer capacity of the NH₃ - H₂SO₄ - HNO₃ - SO₂ - CO₂ - H₂O system on $m_{N(-III)}/(2m_{S(VI)} + m_{N(V)} + 2m_{S(IV)})$ ratio. Concentrations in the gas phase: H₂SO₄ - 1·10⁻²⁵ ppm. $HNO_3 - 1 \cdot 10^{-11}$ ppm, $CO_2 - 350$ ppm, $NH_3 - 1 \cdot 10^{-6} + 20$ ppm. T = 298K, p = 1 bar

Mimo dużego stężenia ditlenku siarki (1 ppm) krzywa 1 jest identyczna jak dla układu $NH_3 - H_2SO_4 - HNO_3 - CO_2 - H_2O$, nie zawierającego ditlenku siarki. Stężenia H_2SO_4 i HNO_3 musiałyby być znacznie niższe, aby ujawnił się wpływ ditlenku siarki na pojemność buforową tego układu. Przypadek taki obrazuje krzywa 2. Stężenia H_2SO_4 i HNO_3 wynoszą tutaj odpowiednio $1 \cdot 10^{-25}$ i $1 \cdot 10^{-11}$ ppm, a stężenie SO_2 jest takie jak poprzednio (1 ppm). Wartość pH fazy wodnej "ustala się" tutaj na niższym poziomie niż w układzie bez SO_2 (rys. 28, krzywa 4).

Na rys. 33 przedstawiono zależność pojemności buforowej od stosunku $m_{N(-III)} / (2m_{S(VI)} + m_{N(V)} + 2m_{S(IV)})$. Po przekroczeniu pierwszego punktu równoważnikowego $m_{N(-III)} = (2m_{S(VI)} + m_{N(V)} + m_{S(IV)})$ pojemność buforowa zaczyna szybko wzrastać.



- Rys.34. Równowagowe stężenia składników w fazie ciekłej układu NH₃ H₂SO₄ HNO₃ SO₂ CO₂ H₂O w zależności od stosunku $m_{N(-1)1}$ / $(2m_{S(1')} + m_{N(V)} + 2m_{S(1V)})$. Stężenia w fazie gazowej: H₃SO₄ 1·10⁻²⁵ ppm, HNO₃ 1·10⁻¹¹ ppm, SO₂ 1ppm, CO₂ 350 ppm, NH₃ 1·10⁻⁶ + 20 ppm. T = 298K, p = 1 bar
- Fig.34. Equilibrium concentrations of the species in the liquid phase of the NH₃ H₂SO₄ HNO₃ SO₂ CO₂ H₂O system as a function of the $m_{N(-HI)} / (2m_{S(H)} + m_{N(V)} + 2m_{S(H)})$ ratio. Concentrations in the gas phase: H₂SO₄ 1 · 10⁻²⁵ ppm, HNO₃ 1 · 10⁻¹¹ ppm, CO₂ 350 ppm, NH₃ 1 · 10⁻⁶ + 20 ppm. T = 298K, p = 1 bar

osiągając duże wartości jeszcze przed osiągnięciem drugiego punktu równoważnikowego $m_{N(-III)} = (2m_{S(VI)} + m_{N(V)} + 2m_{S(IV)})$, w konsekwencji czego pH roztworu "utrzymuje się" już praktycznie na stałym poziomie. Odpowiadające temu przypadkowi równowagowe stężenia wszystkich składników w roztworze pokazano na rys. 34. W analizowanym przypadku w zakresie atmosferycznych stężeń NH_{3(g)} nie dochodzi do "ustalenia się" wartości pH fazy ciekłej.

Układ NH3 - Ca(II) - H2SO4 - HNO3 - CO2 - H2O

Chcąc ocenić wpływ obecności innych poza NH₃ związków alkalicznych na pojemność buforową wody atmosferycznej przeprowadzono obliczenia dla układu zawierającego w fazie ciekłej jony wapnia. W zakresie pH < 9,4, kiedy to można przyjąć całkowitą dysocjację Ca(OH)₂ na obu stopniach, pojemność buforową analizowanego układu w funkcji składu fazy gazowej opisuje wzór:

$$B = \frac{d(2m_{C_{0}} - m_{A})}{dpH} = 2,303(m_{H} + \frac{K_{N(-HII)}K_{NH_{3}}^{H}P_{NH_{3}}m_{H}}{K_{W}} + 2\frac{K_{1S(VI)}K_{2S(VI)}K_{H_{2}SO_{4}}P_{H_{2}SO_{4}}}{m_{H}^{2}} + \frac{K_{N(V)}K_{HNO_{3}}P_{HNO_{3}}}{m_{H}} + \frac{K_{1C}K_{CO_{3}}P_{CO_{3}}}{m_{H}} + 4\frac{K_{1C}K_{2C}K_{CO_{3}}P_{CO_{4}}}{m_{H}^{2}} + \frac{K_{W}}{m_{H}})$$
(5.141)

Wykonano trzy serie obliczeń dla różnych stężeń H2SO4 i HNO3 w fazie gazowej:

1) $p_{H_2SO_4} = 1 \cdot 10^{\cdot 18} \text{ ppm}$ $p_{HNO_3} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ ppm}$ 2) $p_{H_2SO_4} = 1 \cdot 10^{-21} \text{ ppm}$ $p_{HNO_3} = 1 \cdot 10^{\cdot 9} \text{ ppm}$ 3) $p_{H_2SO_4} = 1 \cdot 10^{\cdot 25} \text{ ppm}$ $p_{HNO_3} = 1 \cdot 10^{-11} \text{ ppm}.$

W każdej serii obliczenia przeprowadzono dla trzech różnych stężeń Ca(II) w fazie ciekłej: $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$ i $1 \cdot 10^{-2}$ mol/kg. Stężenie CO_{2(g)} było stałe i wynosiło 350 ppm, a stężenie NH_{3(g)} było zmieniane.

Wyniki obliczeń pokazano na rysunkach 35 - 37. Dla porównania na rysunkach tych naniesiono również wyniki dla zerowej zawartości Ca(II), czyli krzywe 2, 3, 4 z rys. 28 dla układu NH₃ - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O. Niezależnie od zawartości wapnia wszystkie krzywe praktycznie pokrywają się. Znaczące różnice w wartościach pH występują jedynie w zakresie niskich wartości β , poniżej 0,1, co przedstawiono w powiększeniu na rys. 38 - 40.



Rys.35. Zależność pojemności buforowej układu NH₃ - Ca(II) - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O od pH. Steżenie CO_2 w fazie gazowej 350 ppm, $NH_3 - 10^{-7} + 6 \cdot 10^{-2}$ ppm, T = 298K, p = 1 bar

Fig.35. Dependence of the buffer capacity of the NH₃ - Ca(II) - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O system on pH. CO₂ concentration in the gas phase is 350 ppm, $NH_3 - 10^{-7} + 6 \cdot 10^{-2}$ ppm. T = 298K, p = 1 bar



Rys.36. Zależność pojemności buforowej układu NH3 - Ca(II) - H2SO4 - HNO3 - CO2 - H2O od pH. Stężenie

 CO_2 w fazie gazowej 350 ppm, $NH_3 - 10^{-6} + 10^{-1}$ ppm. T = 298K, p = 1 bar Fig.36. Dependence of the buffer capacity of the NH₃ - Ca(II) - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O system on pH. CO₂

concentration in the gas phase is 350 ppm, $NH_3 - 10^{-6} + 10^{-1}$ ppm. T = 298K, p = 1 bar





concentration in the gas phase is 350 ppm, $NH_3 - 10^{-7} + 10$ ppm. T = 298K, p = 1 bar



Rys.38. Zależność pojemności buforowej układu NH₃ - Ca(II) - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O od pH. Stężenie CO₂ w fazie gazowej 350 ppm, NH₃ - 10⁻⁷ + 6-10⁻² ppm. T = 298K, p = 1 bar

Fig.38. Dependence of the buffer capacity of the NH₃ - Ca(II) - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O system on pH. CO₂ concentration in the gas phase is 350 ppm, NH₃ - 10⁻⁷ + 6 10⁻² ppm. T = 298K, p = 1 bar



Rys.39. Zależność pojemności buforowej układu NH₃ - Ca(II) - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O od pH. Stężenie CO₂ w fazie gazowej 350 ppm, NH₃ - 10⁶ + 10¹ ppm. T = 298K, p = 1 bar
Fig.39. Dependence of the buffer capacity of the NH₃ - Ca(II) - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O system on pH. CO₂ concentration in the gas phase is 350 ppm, NH₃ - 10⁶ + 10¹ ppm. T = 298K, p = 1 bar



Rys.40. Zależność pojemności buforowej układu NH₃ - Ca(II) - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O od pH. Stężenie CO₂ w fazie gazowej 350 ppm, NH₃ - 10⁻⁷ + 10 ppm. T = 298K, p = 1 bar

Fig.40. Dependence of the buffer capacity of the NH₃ - Ca(II) - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O system on pH. CO₂ concentration in the gas phase is 350 ppm, NH₃ - 10⁻⁷ + 10 ppm. T = 298K, p = 1 bar

Przy jakich wartościach stężeń $NH_{3(g)}$ osiągane są te wartości β i pH, można zorientować się na podstawie rysunków przedstawiających zależność pH od stężenia NH_3 w fazie gazowej (rys. 41 - 43).



Fig.41. Dependence of the liquid phase pH of the Ca(II) - H2SO4 - HNO3 - CO2 - H2O system on NH4

ppm, CO_2 - 350 ppm. T = 298K, p = 1 bar. Concentrations of Ca(II) in the liquid phase: 2 - $m_{Ca(1)} = 0 \text{ mol/kg}$ $2b - m_{Ca(H)} = 1.10^3 \text{ mol/kg}$ 2a - $m_{Ca(II)} = 1.10^{-4} \text{ mol/kg}$

 $2c - m_{(u(II))} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/kg}$



Rys.42. Zależność pH fazy ciekłej układu NH₃ - Ca(II) - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O od stężenia NH₃ w fazie gazowej. Stężenia w fazie gazowej: $H_2SO_4 - 1 \cdot 10^{-21}$ ppm, $HNO_3 - 1 \cdot 10^{-9}$ ppm, $CO_2 - 350$ ppm. T = 298K, p = 1 bar. Stężenia Ca(II) w fazie ciekłej:

3 -	$m_{Ca(II)}$	= 0 mol/kg	
		4	1.0

- $3b m_{Ca(H)} = 1.10^3 \text{ mol/kg}$ $3c - m_{Ga(II)} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/kg}$
- $3a m_{Ca(II)} = 1.10^{-4} \text{ mol/kg}$ Fig.42. Dependence of the liquid phase pH of the Ca(II) - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O system on NH₃ concentration in the gas phase. Concentrations in the gas phase: $H_2SO_4 - 1 \cdot 10^{-21}$ ppm, HNO₃ - $1 \cdot 10^{-9}$ ppm, CO_2 - 350 ppm. T = 298K, p = 1 bar. Concentrations of Ca(II) in the liquid phase:
 - $3b m_{Ca(II)} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/kg}$ $3 - m_{Cu(11)} = 0 \text{ mol/kg}$ $3c - m_{(a(11))} = 1.10^2 \text{ mol/kg}$ $3a - m_{(a(11))} = 1.10^{-4} \text{ mol/kg}$

154



Wpływ jonów wapnia na pH fazy wodnej uwidacznia się przy niskich stężeniach $NH_{3(g)}$ - tym niższych, im wyższe są stężenia gazów kwaśnych i niższe stężenie Ca(II). Obecność rozpuszczonego w fazie ciekłej Ca(II), nawet o tak wysokich stężeniach jak 1-10⁻² mol/kg, przestaje praktycznie mieć wpływ na pH fazy ciekłej przy stężeniach $NH_{3(g)}$ większych od:

- $1 \cdot 10^{-3}$ ppm dla $p_{H_3SO_4} = 1 \cdot 10^{-18}$ ppm i $p_{HNO_3} = 1 \cdot 10^{-6}$ ppm,
- $4 \cdot 10^{-2}$ ppm dla $p_{H,SO_4} = 1 \cdot 10^{-21}$ ppm i $p_{HNO_4} = 1 \cdot 10^{-9}$ ppm,

• 1 ppm dla $p_{H_2SO_4} = 1 \cdot 10^{-25}$ ppm i $p_{HNO_3} = 1 \cdot 10^{-11}$ ppm.

Wartości pH fazy ciekłej dla wymienionych wyżej stężeń $H_2SO_{4(g)}$ i $HNO_{3(g)}$ oraz dla stężenia $NH_{3(g)}$ rzędu tła atmosferycznego zestawiono w tabeli 5.9.

Tabela 5.9

Wartości pH fazy ciekłej w zależności od stężeń H₂SO_{4(g)}, HNO_{3(g)} i Ca²⁺ przy stężeniu NH_{3(g)} równym 1 10⁻³ ppm

<i>р_{Н2}SO</i> 4	P _{HNO3}	m _{Ca²} , mol/kg			
ppm	ppm	0	1.10-4	1.10-3	1.10-2
1.10-25	1-10-11	6,01	6,26	6,70	7,07
1 10-21	1.10-9	4,72	4,73	4,83	5,08
1-10 ⁻¹⁸	1 10-6	3,58	3,58	3,59	3,64

W obecności NH_{3(g)}, nawet o bardzo małych stężeniach rzędu tła atmosferycznego, wpływ jonów wapnia na pH fazy wodnej jest widoczny dopiero przy bardzo niskich stężeniach H₂SO_{4(g)} i HNO_{3(g)}, niższych odpowiednio od $1 \cdot 10^{-21}$ i $1 \cdot 10^{-9}$ ppm.

5.6. Uogólniony opis stanów równowag w układach atmosferycznych NH₃ - mocne zasady - mocne kwasy - słabe kwasy - CO₂ - H₂O

Spośród równań zaprezentowanych w poprzednich rozdziałach szczególnie użyteczne są równania opisujące równowagowy skład fazy ciekłej układu NH₃ - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O, ponieważ pozwalają w większości przypadków opisać z dobrym przybliżeniem równowagi absorpcyjne i kwasowo - zasadowe w wodzie atmosferycznej. Wzory te są słuszne, dopóki głównymi składnikami wody atmosferycznej są siarczany(VI), azotany(V) i amoniak. Jeśli jednak obok nich występują w znaczących stężeniach jeszcze jakieś inne składniki kwaśne lub alkaliczne, to oczywiście muszą one być uwzględnione. Niestety, uwzględnienie kolejnego kwasu czy zasady sprawia, że układ staje się coraz bardziej

skomplikowany. Rozpatrywanie złożonych mieszanin jedno- i wieloprotonowych kwasów i zasad o różnej mocy i stężeniu wymaga stosowania licznych przybliżeń.

W celu przeprowadzenia analizy tak złożonego układu występujące w atmosferze kwasy podzielono dość arbitralnie tylko na dwie grupy: kwasy mocne i kwasy słabe. Do kwasów mocnych zaliczono kwasy ulegające praktycznie całkowitej dysocjacji (> 99%) przynajmniej na pierwszym stopniu dysocjacji w roztworach kwaśnych (w zakresje pH spotykanym w wodzie atmosferycznej). Pozostałe zaliczono do kwasów słabych. W tym rozumieniu kwasy określane w chemii jako średniej mocy będą tutaj należały do kwasów słabych.

Rozpatrując układ NH₃ - mocne zasady - mocne kwasy - słabe kwasy - CO₂ - H₂O poczyniono następujące założenia:

- W roztworach kwaśnych o pH < 5,6 całkowicie zdysocjowane są jedynie mocne kwasy jednoprotonowe. W przypadku mocnych kwasów wieloprotonowych wystarczy uwzględniać najwyżej dwa pierwsze stopnie dysocjacji. Dalsza dysocjacja jest już tak znikoma, że stężenia powstających indywiduów chemicznych są do pominięcia. Nawet kwas siarkowy(VI), najmocniejszy z kwasów dwu- i więcej protonowych, jest całkowicie zdysocjowany na pierwszym stopniu dysocjacji, a na drugim, w bardziej steżonych roztworach już nie. Z mocnych kwasów wieloprotonowych, mogacych potencjalnie występować w atmosferze, na dwóch stopniach dysocjacji rozpatrywany będzie tylko kwas siarkowy(VI), a pozostałe tylko na pierwszym stopniu dysocjacji. Słabe kwasy będą miały znaczenie lub nie, w zależności od ich mocy i stężenia oraz od stężenia mocnych kwasów. W obecności mocnych kwasów dysocjacja słabych kwasów cofa sie i jeśli całkowite stężenie silnych kwasów jest wieksze od stałej dysocjacji najmocniejszego ze słabych kwasów co najmniej o 2 - 3 rzędy lub jeśli całkowite stężenie mocnych kwasów jest przynajmniej stukrotnie wieksze od całkowitego stężenia słabych kwasów, to stężenie jonów H⁺ w roztworze zależy praktycznie tylko od steżenia mocnych kwasów. Przy małych stężeniach mocnych kwasów należy się już liczyć z dysocjacją słabych kwasów. Mocne zasady dwuprotonowe w obszarze kwaśnym sa całkowicie zdysocjowane na obu stopniach dysocjacji. Jedyną słabą zasadą mającą znaczenie w atmosferze jest amoniak. W obszarze kwaśnym zakładamy jego całkowitą dysocjację.
- W roztworach o pH > 5.6 mocne kwasy wieloprotonowe sa całkowicje zdysocjowane na dwóch pierwszych stopniach dysocjacji. Mocne zasady dwuprotonowe są również całkowicie zdysocjowane na obu stopniach, o ile roztwór nie jest zbyt alkaliczny (pH <

9,4).

5.6.1. Równowagowy skład fazy ciekłej w funkcji jej składu całkowitego

Układ NH3 - mocne zasady - mocne kwasy - CO2 - H2O

Jeśli w rozpatrywanym układzie atmosferycznym całkowite stężenie mocnych kwasów jest co najmniej o 2 - 3 rzędy większe od pierwszej stałej dysocjacji CO2-H2O i nie występują w nim inne słabe kwasy, to stężenie jonów wodorowych w funkcji całkowitych stężeń kwasów i zasad w roztworze można opisać następującymi wzorami uproszczonymi, przyjmującymi różną postać w zależności od zakresu wartości stosunku całkowitych stężeń składników kwaśnych i alkalicznych:

1)
$$m_{N(-111)} + \sum (zm_B)_i < 2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i$$

$$m_{H^*} = \frac{-\left(m_{S(VI)} + a + K_{2S(VI)}\right) + \sqrt{\left(m_{S(VI)} + a + K_{2S(VI)}\right)^2 - 4K_{2S(VI)}a}}{2}$$
(5.142)

gdzie

(5.143) $a = m_{N(-III)} + \sum (zm_B) - 2m_{S(VI)} - \sum (m_A),$

W przypadku roztworów rozcieńczonych, w których można założyć całkowitą dysocjację H₂SO₄ na obu stopniach dysocjacji

$$m_{H^{*}} = 2m_{S(VI)} + \sum (m_{A})_{i} - m_{N(-III)} - \sum (zm_{B})_{i}$$
(5.144)

W przedstawionych wzorach $\sum (m_A)_i$ oznacza sumę stężeń anionów pochodzących od mocnych kwasów jednoprotonowych o ogólnym wzorze HA, a $\sum (zm_B)_i$ - sumę stężeń kationów pochodzących od mocnych zasad o wzorze ogólnym B(OH)z. Zgodnie z przyjętymi na początku założeniami z równe jest 1 lub 2.

2)
$$m_{N(-III)} + \sum (zm_B)_i = 2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i$$

W punkcie równoważnikowym, gdy $m_{N(-HI)} + \sum (zm_B)_i = 2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i$, stężenie jonów wodorowych opisują takie same wzory jak dla układu NH3 - H2SO4 - HNO3 - CO2 -H₂O, gdy $m_{N(-111)} = 2m_{S(V1)} + m_{N(V)}$.

3)
$$m_{N(-III)} + \sum (zm_B)_i > 2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i$$

$$m_{H^*} = \frac{B + \sqrt{B^2 + 4aK_{N(-111)}K_WK_{1C}K_{CO_2}^{H}p_{CO_2}}}{2aK_{N(-111)}}, \qquad (5.145)$$

gdzie

 $B = K_{W} \left(2m_{S(VI)} + \sum (m_{A})_{i} - \sum (zm_{B})_{i} \right) + K_{N(-III)} K_{1C} K_{CO_{2}}^{H} p_{CO_{2}}$

Wzór ten słuszny jest w przypadku roztworów niezbyt silnie alkalicznych, gdy spełniony jest warunek (5.27). W przypadku roztworów rozcieńczonych, o sile jonowej mniejszej od 3 10⁻³ mol/kg,

$$m_{H^*} = \frac{K_{1C} K_{CO_1}^{H} p_{CO_2}}{a}$$
(5.146)

Przy obliczaniu pH wzór ten można stosować do nieco wyższych sił jonowych roztworu, do około 2,2-10⁻² mol/kg.

Układ NH3 - mocne zasady - mocne kwasy - słabe kwasy - CO2 - H2O

Analizę układu, w którym oprócz CO_2 -H₂O występują jeszcze inne słabe kwasy przeprowadzono przy założeniu, że:

- całkowite stężenie mocnych kwasów jest przynajmniej o 2 rzędy wielkości większe od stałej dysocjacji najmocniejszego ze słabych kwasów lub przynajmniej stukrotnie większe od całkowitego stężenia słabych kwasów,
- stałe dysocjacji obecnych w układzie słabych kwasów są co najmniej o 2 rzędy wielkości większe od pierwszej stałej dysocjacji CO₂ H₂O.

Przy takich założeniach dowolny układ typu NH₃ - mocne zasady - mocne kwasy słabe kwasy - CO₂ - H₂O w zakresie $m_{N(-11/)} + \sum (zm_B)_i < 2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i$ sprowadza się do układu NH₃ - mocne zasady - mocne kwasy - CO₂ - H₂O i obowiązują wzory (5.142) i (5.144).

W innych zakresach, w zależności od liczby i rodzaju słabych kwasów, równowagowe stężenie jonów wodorowych opisują z dostateczną dokładnością uproszczone wzory przedstawione poniżej.

Układ NH3 - mocne zasady - mocne kwasy - HA' - HL' - CO2 - H2O

Jeśli w układzie oprócz CO₂ obecne są jeszcze dwa słabe kwasy jednoprotonowe HA' i HL' lub jeden jednoprotonowy, a drugi wieloprotonowy o stałych dysocjacji różniących się na tyle, że w środowisku kwaśnym znaczenie ma tylko dysocjacja na pierwszym stopniu i jeśli zasady są w nadmiarze w stosunku do mocnych kwasów, to stężenie jonów wodorowych w roztworze, w zależności od tego, czy w układzie jest nadmiar czy też niedomiar zasad w stosunku do kwasów, można opisać odpowiednimi dla poszczególnych zakresów wzorami:

1)
$$m_{N(-III)} + \sum (zm_B)_i < 2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i$$

Słuszne są wzory (5.142) i (5.144).

2)
$$2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i < m_{N(-III)} + \sum (2m_B)_i < 2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i + m_{A'} + m_{L'}$$

$$\begin{split} m_{H^*}^* + m_{H^*}^3 \left(a + m_{S(PI)} + K_{2S(PI)} + K_{1HL^*} + K_{HR^*} \right) \\ + m_{H^*}^3 \left[a \left(K_{2S(PI)} + K_{1HL^*} + K_{HR^*} \right) + K_{1HL^*} \left(K_{2S(PI)} + m_{S(PI)} - m_{L^*} \right) + K_{HR^*} \left(K_{2S(PI)} + K_{1HL^*} + m_{S(PI)} - m_{R^*} \right) \right] \\ + m_{H^*} \left\{ a \left[K_{HR^*} \left(K_{2S(PI)} + K_{1HL^*} \right) + K_{2S(PI)} K_{1HL^*} \right] + K_{1HL^*} K_{HR^*} \left(K_{2S(PI)} + m_{S(PI)} - m_{L^*} - m_{R^*} \right) - K_{2S(PI)} \left(m_{L^*} K_{1HL^*} + m_{R^*} K_{HR^*} \right) \right\} \\ + K_{2S(PI)} K_{1HL^*} K_{HR^*} \left(a - m_{L^*} - m_{R^*} \right) = 0 \end{split}$$
 (5.147)

Jest to już niestety równanie czwartego stopnia względem jonów wodorowych. Równanie to można zastąpić nieco prostszą zależnością tylko w przypadku roztworów rozcieńczonych, w których można założyć całkowitą dysocjację kwasu siarkowego(VI) na obu stopniach dysocjacji:

$$m_{H^{*}}^{3} + m_{H^{*}}^{2} \left(a + K_{1HL'} + K_{HA'} \right) + m_{H^{*}} \left[a \left(K_{1HL'} + K_{HA'} \right) + K_{1HL'} \left(K_{HA'} - m_{L'} \right) - K_{HA'} m_{A'} \right] + K_{1HL'} K_{HA'} \left(a - m_{L'} - m_{A'} \right) = 0$$
(5.148)

Należy tutaj zaznaczyć, że równania (5.147) i (5.148) muszą być bezwzględnie stosowane w zakresie $2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i < m_{N(-III)} + \sum (zm_B)_i < 2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i + m_{A'} + m_{L'}$ ale ich słuszność nie ogranicza się tylko do tego zakresu. Są one słuszne również w zakresie $m_{N(-III)} + \sum (zm_B)_i < 2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i$, jednak w takim przypadku znacznie wygodniej jest stosować prostsze, a wystarczająco dokładne równania (5.142) i (5.144).

3)
$$m_{N(-III)} + \sum (zm_B)_i > 2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i + m_{A'} + m_{L'}$$

$$\begin{split} m_{N}^{3} K_{N(-M)}(a - m_{L} - m_{s}) + \\ m_{N}^{2} \left[\left(K_{N(-M)} K_{2HL} + K_{w} \right) \left(\sum (nm_{s})_{i} - 2m_{S(VI)} - \sum (m_{s})_{i} - m_{L} - m_{s} \right) + K_{N(-M)} K_{2HL} \left(m_{H(-MI)} - m_{L} \right) - K_{N(-M)} K_{1C} K_{CO_{s}}^{H} p_{CO_{s}} \right] \\ + m_{N} \left[K_{2HL} K_{w} \left(\sum (nm_{s})_{i} - 2m_{S(VI)} - \sum (m_{s})_{i} - 2m_{L'} - m_{s'} \right) - K_{1C} K_{CO_{s}}^{H} p_{CO_{s}} \left(K_{N(-M)} K_{2HL} + K_{w} \right) \right] \\ - K_{2HL} K_{w} K_{1C} K_{CO_{s}}^{H} p_{CO_{s}} = 0, \end{split}$$

(5.149)

gdzie $m_{A'}, m_{L'}$ - całkowite stężenia odpowiednio kwasu HA i HL'.

Ostatni wzór, zgodnie z wcześniejszymi założeniami, został wyprowadzony dla roztworów słabo alkalicznych (tj. dla warunków, gdy można pominąć obecność jonów CO_3^{2-} , H^+ i OH⁻). Równanie (5.147) słuszne jest również, gdy zamiast dwóch słabych kwasów jednoprotonowych, czy jednego jednoprotonowego, a drugiego wieloprotonowego, są dwa kwasy wieloprotonowe. Wtedy we wzorze tym w miejsce K_{HA^+} należy wstawić pierwszą stałą dysocjacji kwasu wieloprotonowego, a w miejsce m_{A^+} , jego całkowite stężenie. W przypadku natomiast nadmiaru składników alkalicznych nad kwaśnymi, gdy słabymi kwasami są dwa kwasy wieloprotonowe, wzór (5.149) nie jest słuszny. W takim przypadku należałoby jeszcze uwzględnić dysocjację drugiego kwasu wieloprotonowego na drugim stopniu, co niestety dałoby w rezultacie równanie piątego stopnia względem m_{μ^+} .

Dla roztworów wystarczająco rozcieńczonych i słabo alkalicznych (spełnione kryterium (5.27)) wzór (5.149) można zastąpić równaniem

$$m_{M^*} = \frac{B + \sqrt{B^2 + 4(a - m_{A'} - m_{L'})}K_{2HL'}K_{1C}K_{CO_2}^{''}p_{CO_2}}{2(a - m_{A'} - m_{L'})},$$
(5.150)

gdzie:

$$B = K_{2HL'} (m_{A'} + 2m_{L'} - a) + K_{1C} K_{CO_2}^{H} p_{CO_2},$$

$$a = m_{N(-HI)} + \sum (zm_B)_i - 2m_{S(VI)} - \sum (m_A)_i.$$

Układ NH₃ - mocne zasady - mocne kwasy - HA' - CO₂ - H₂O

Jeśli w układzie, oprócz CO₂, obecny jest tylko jeden słaby kwas, mający wpływ na stężenie jonów wodorowych, to po pominięciu w równaniach (5.147) - (5.150) wyrazów, w których występują stała dysocjacji i całkowite stężenie drugiego kwasu oraz po odpowiednich przekształceniach otrzymuje się następujące uproszczone równania dla poszczególnych zakresów stosunku całkowitych stężeń zasad i kwasów:

1)
$$m_{N(-101)} + \sum (zm_B)_i < 2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i$$

Słuszne są wzory (5.142) i (5.144).

2)
$$2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i < m_{N(-III)} + \sum (zm_B)_i < 2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i + m_A$$

 $m^3 + m^2 (a + m_{N(-III)} + K_{NA'}) + m_{H^*} [a(K_{2S(VI)} + K_{HA'}) + K_{HA'}(K_{2S(VI)} + K_{HA'})]$

$$K_{2S(VI)} K_{HA} \left(a - m_A \right) = 0,$$
(5.151)

gdzie K_{HA} oznacza stałą dysocjacji kwasu jednoprotonowego lub pierwszą stałą dysocjacji kwasu wieloprotonowego.

Dla roztworów rozcieńczonych ($I < 1 \cdot 10^{-3}$ mol/kg) można stosować prostszy wzór:

$$m_{H^*} = \frac{-(a + K_{HA'}) + \sqrt{(a + K_{HA'})^2 + 4K_{HA'}m_{A'}}}{2}$$
(5.152)

 $+ m_{stat} - m_{A}$

Jeśli przy użyciu powyższego wzoru obliczamy pH, to można go stosować dla $I < 210^{-2}$ mol/kg.

3) $m_{N(-III)} + \sum (zm_B)_i > 2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i + m_A$

W przypadku gdy w roztworze suma całkowitych stężeń zasad jest większa od sumy całkowitych stężeń kwasów, postać wzoru na m_{μ} . zależy od tego, czy słaby kwas jest kwasem jednoprotonowym czy dwuprotonowym.

Gdy słaby kwas jest kwasem jednoprotonowym, stężenie jonów wodorowych określa z dobrą dokładnością wzór:

$$m_{H^*} = \frac{B + \sqrt{B^2 + 4(a - m_{A'})K_{N(-III)}K_WK_{1C}K_{CO_2}^H p_{CO_2}}}{2(a - m_{A'})K_{N(-III)}},$$
(5.153)

gdzie $B = K_{W} \left(2m_{S(VI)} + \sum (m_{A})_{i} + m_{A'} - \sum (zm_{B})_{i} \right) + K_{N(-III)} K_{1C} K_{CO_{2}}^{H} p_{CO_{2}}$

W roztworach rozcieńczonych ($I < 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/kg}$) i niezbyt silnie alkalicznych (spełniony warunek (5.27)) stężenie jonów wodorowych można z wystarczającą dokładnością opisać bardzo prostym wzorem:

$$m_{H^*} = \frac{K_{1C} K_{CO_2}^H p_{CO_2}}{a - m_{A'}}$$
(5.154)

W przypadku, gdy słaby kwas jest kwasem dwuprotonowym, najprostszym wzorem opisującym stężenie jonów wodorowych z dostateczną dokładnością jest równanie trzeciego stopnia:

$$\begin{split} m_{H^*}^{3} \mathcal{K}_{N(-HI)}(a - m_{L}) + \\ m_{H^*}^{3} \Big[\Big(\mathcal{K}_{N(-HI)} \mathcal{K}_{2HL} + \mathcal{K}_{W} \Big) \Big(\sum (nm_{\theta})_{i} - 2m_{S(H)} - \sum (m_{A})_{i} - m_{L} \Big) + \mathcal{K}_{N(-HI)} \mathcal{K}_{2HL} \Big(m_{N(-HI)} - m_{L} \Big) - \mathcal{K}_{N(-HI)} \mathcal{K}_{iC} \mathcal{K}_{CO_{2}}^{H} p_{CO_{2}} \Big] + \\ m_{H^*} \Big[\mathcal{K}_{2HL} \mathcal{K}_{W} \Big(\sum (nm_{\theta})_{i} - 2m_{S(H)} - \sum (m_{A})_{i} - 2m_{L} \Big) - \mathcal{K}_{1C} \mathcal{K}_{CO_{2}}^{H} p_{CO_{2}} \Big(\mathcal{K}_{N(-HI)} \mathcal{K}_{2HL} + \mathcal{K}_{W} \Big) \Big] - \mathcal{K}_{2HL} \mathcal{K}_{W} \mathcal{K}_{1C} \mathcal{K}_{CO_{2}}^{H} p_{CO_{2}} \Big(\mathcal{K}_{N(-HI)} \mathcal{K}_{2HL} + \mathcal{K}_{W} \Big) \Big] - \mathcal{K}_{2HL} \mathcal{K}_{W} \mathcal{K}_{1C} \mathcal{K}_{CO_{2}}^{H} p_{CO_{2}} \Big(\mathcal{K}_{N(-HI)} \mathcal{K}_{2HL} + \mathcal{K}_{W} \Big) \Big] - \mathcal{K}_{2HL} \mathcal{K}_{W} \mathcal{K}_{1C} \mathcal{K}_{CO_{2}}^{H} p_{CO_{2}} \Big(\mathcal{K}_{N(-HI)} \mathcal{K}_{2HL} + \mathcal{K}_{W} \Big) \Big] - \mathcal{K}_{2HL} \mathcal{K}_{W} \mathcal{K}_{1C} \mathcal{K}_{CO_{2}}^{H} p_{CO_{2}} \Big(\mathcal{K}_{N(-HI)} \mathcal{K}_{2HL} + \mathcal{K}_{W} \Big) \Big] - \mathcal{K}_{2HL} \mathcal{K}_{W} \mathcal{K}_{1C} \mathcal{K}_{CO_{2}}^{H} p_{CO_{2}} \Big(\mathcal{K}_{N(-HI)} \mathcal{K}_{2HL} + \mathcal{K}_{W} \Big) \Big] - \mathcal{K}_{2HL} \mathcal{K}_{W} \mathcal{K}_{1C} \mathcal{K}_{CO_{2}}^{H} p_{CO_{2}} \Big(\mathcal{K}_{N(-HI)} \mathcal{K}_{2HL} + \mathcal{K}_{W} \Big) \Big] - \mathcal{K}_{2HL} \mathcal{K}_{W} \mathcal{K}_{1C} \mathcal{K}_{CO_{2}} p_{CO_{2}} \Big(\mathcal{K}_{N(-HI)} \mathcal{K}_{2HL} + \mathcal{K}_{W} \Big) \Big] - \mathcal{K}_{2HL} \mathcal{K}_{W} \mathcal{K}_{1C} \mathcal{K}_{CO_{2}} p_{CO_{2}} \Big(\mathcal{K}_{N(-HI)} \mathcal{K}_{2HL} + \mathcal{K}_{W} \Big) \Big] - \mathcal{K}_{2HL} \mathcal{K}_{W} \mathcal{K}_{1C} \mathcal{K}_{CO_{2}} p_{CO_{2}} \Big(\mathcal{K}_{N(-HI)} \mathcal{K}_{2HL} + \mathcal{K}_{W} \Big) \Big] - \mathcal{K}_{2HL} \mathcal{K}_{W} \mathcal{K}_{1C} \mathcal{K}_{CO_{2}} p_{CO_{2}} \Big(\mathcal{K}_{N(-HI)} \mathcal{K}_{2HL} + \mathcal{K}_{W} \Big) \Big] - \mathcal{K}_{2HL} \mathcal{K}_{W} \mathcal{K}_{1C} \mathcal{K}_{CO_{2}} p_{CO_{2}} \Big(\mathcal{K}_{N(-HI)} \mathcal{K}_{2HL} + \mathcal{K}_{N(-HI)} \mathcal{K}_{2HL} \Big) \Big] - \mathcal{K}_{2HL} \mathcal{K}_{1C} \Big) \Big] - \mathcal{K}_{1C} \mathcal{K}_$$

powyższe równanie można zastąpić równaniem prostszym

$$m^{*} = \frac{B + \sqrt{B^{2} + 4(a - m_{L^{*}})K_{2HL^{*}}K_{1C}K_{CO_{2}}^{H}p_{CO_{2}}}}{2(a - m_{L^{*}})}$$
(5.156)

gdzie:

$$B = K_{2HL'}(2m_{L'} - a) + K_{1C}K_{CO_1}^{H}p_{CO_2}$$
$$a = m_{N(-1H)} + \sum (zm_B)_i - 2m_{S(VI)} - \sum (m_A)$$

5.6.2. Równowagowy skład fazy ciekłej w funkcji składu fazy gazowej

Na podstawie równań równowag fazowych i dysocjacji oraz bilansu masy i elektroobojętności roztworu wyprowadzono ogólną zależność pomiędzy stężeniem jonów wodorowych w fazie ciekłej a stężeniem składników gazowych

$$m_{H^*}^3 - \frac{K_W \sum_i (zm_B)_i}{K_W + K_{N(-III)} K_{NH_3}^H P_{NH_3}} m_{H^*}^2 - \frac{K_W \left(\sum_i K_{1i} K_i^H P_i + K_W\right)}{K_W + K_{N(-III)} K_{NH_3}^H P_{NH_3}} m_{H^*} - \frac{2K_W \sum_i K_{1i} K_{2i} K_i^H P_i}{K_W + K_{N(-III)} K_{NH_3}^H P_{NH_3}} = 0$$
edzie:
$$(5.157)$$

- p_i ciśnienie cząstkowe składnika *i* (gazowego kwasu *i* lub bezwodnika kwasu *i*) w fazie gazowej,
- K_{1i} pierwsza stała dysocjacji kwasu *i*,
- $K_{\rm 2i}$ druga stała dysocjacji kwasui (w przypadku kwasów jednoprotonowych $K_{2i} = 0$),
- K_i^H stała równowagi fazowej gaz ciecz dla składnika *i*.

Jest to równanie trzeciego stopnia niezależnie od liczby składników gazowych. Jest ono słuszne dla roztworów niezbyt silnie alkalicznych (pH < 9,4), gdy można przyjąć, że występujące w wodzie atmosferycznej mocne zasady o ogólnym wzorze $B(OH)_z$ (gdzie z = 1lub 2) są całkowicie zdysocjowane. Jeśli obecność mocnych, nielotnych zasad w roztworze można pominać, to równanie (5.157) sprowadza się do stosunkowo prostego do rozwiązania równania trzeciego stopnia w postaci kanonicznei:

$$m_{H^*}^3 - \frac{K_w \left(\sum_i K_{1i} K_i^H p_i + K_w\right)}{K_w + K_{N(-III)} K_{NH_3}^H p_{NH_3}} m_{H^*} - \frac{2K_w \sum_i \left(K_{1i} K_{2i} K_i^H p_i\right)}{K_w + K_{N(-III)} K_{NH_3}^H p_{NH_3}} = 0$$
(5.158)

Powyższe równanie umożliwiło analizę wpływu poszczególnych składników gazowych o charakterze kwaśnym na stężenie jonów wodorowych w roztworze, a tym samym na równowagowy skład roztworu. W sumie $\sum_{i=1}^{i=n} K_{ii} K_{i}^{H} p_{i}$ można pominąć składnik j, gdy w stosunku przynajmniej do jednego z pozostałych składników (np. k) spełniony jest warunek:

$$K_{1j}K_{j}^{H}p_{j} < 0.01\delta K_{1k}K_{k}^{H}p_{k}, \qquad (5.159)$$

a w sumie $\sum_{i=1}^{i=n} K_{1i} K_{2i} K_i^H p_i$, gdy

$$K_{1j}K_{2j}K_{j}^{H}p_{j} < 0.01\delta K_{1k}K_{2k}K_{k}^{H}p_{k}, \qquad (5.160)$$

gdzie δ oznacza zmianę wartości sumy w procentach spowodowaną pominięciem składnika j.

Przeprowadzona analiza błedów równania (5.158) spowodowanych zmianami wartości sum $\sum K_{1i}K_{i}^{H}p_{i}$ i $\sum K_{1i}K_{2i}K_{i}^{H}p_{i}$ wykazała, że przyjęcie $\delta < 1,8\%$ nie spowoduje błędu obliczeń stężenia jonów wodorowych większego niż 1%. Zadowalając się błędem obliczeń stężenia jonów wodorowych do 3% można przyjmować większe wartości δ , nawet do 5%.

Jeśli składnik j jest kwasem jednoprotonowym, to nie ma on wpływu na stężenie jonów wodorowych, gdy spełniony jest warunek (5.159), a jeśli jest kwasem dwuprotonowym, gdy spełnione są oba warunki (5.159) i (5.160).

and a second state of a

Tabela .10

Warunki pomijalności wpływu ważniejszych kwaśnych zanieczyszczeń gazowych na skład i pH wody atmosferycznej

Składnik	Warunek wynikający z wyrażenia (5.159)	Warunek wynikający z wyrażenia (5.160)
CO2	$\begin{aligned} p_{H_2NO_4} &> 6,16 \cdot 10^{-23} p_{CO_2} \\ p_{HNO_1} &> 5,01 \cdot 10^{-13} p_{CO_2} \\ p_{SO_2} &> 1,01 \cdot 10^{-4} p_{CO_2} \\ p_{HNO_2} &> 6,12 \cdot 10^{-4} p_{CO_2} \\ p_{HCO} &> 8,18 \cdot 10^{-13} p_{CO_2} \\ p_{HCOOH} &> 2,30 \cdot 10^{-6} p_{CO_2} \\ p_{CH_5COOH} &> 1,70 \cdot 10^{-5} p_{CO_2} \end{aligned}$	$p_{H_2SO_4} > 2.81 \cdot 10^{-31} p_{CO_2}$ $p_{SO_2} > 7.20 \cdot 10^{-8} p_{CO_2}$
SO2	$p_{CO_2} > 9,89 \cdot 10^7 p_{SO_2}$ $p_{H_2SO_4} > 6,09 \cdot 10^{-17} p_{SO_2}$ $p_{HNO_3} > 4,95 \cdot 10^{-7} p_{SO_2}$ $p_{HNO_2} > 6,05 \cdot 10^1 p_{SO_2}$ $p_{HCI} > 8,09 \cdot 10^{-7} p_{SO_2}$ $p_{HCISOH} > 2,27 p_{SO_2}$ $p_{CH_3COOH} > 1,68 \cdot 10^1 p_{SO_2}$	$p_{CO_2} > 1,39 \cdot 10^{11} p_{SO_2}$ $p_{H_2SO_4} > 3,90 \cdot 10^{-22} p_{SO_2}$
H2SO4	$p_{CO_{2}} > 1,62 \cdot 10^{26} p_{H_{2}SO_{4}}$ $p_{SO_{2}} > 1,64 \cdot 10^{20} p_{H_{2}SO_{4}}$ $p_{HNO_{3}} > 8,13 \cdot 10^{11} p_{H_{2}SO_{4}}$ $p_{HNO_{2}} > 9,94 \cdot 10^{19} p_{H_{2}SO_{4}}$ $p_{HCT} > 1,33 \cdot 10^{12} p_{H_{2}SO_{4}}$ $p_{HCOOH} > 3,73 \cdot 10^{18} p_{H_{2}SO_{4}}$ $p_{CH_{3}COOH} > 2,76 \cdot 10^{19} p_{H_{2}SO_{4}}$	$p_{CO_2} > 3,56 \cdot 10^{34} p_{H_1NO_4}$ $p_{NO_2} > 2,56 \cdot 10^{25} p_{H_2NO_4}$

A CONTRACTOR OF A DESCRIPTION OF A DESCR

Tabela 5.10

abela 5.10		
HNO3	$p_{CO_{1}} > 2,00 \cdot 10^{16} p_{HNO_{1}}$ $p_{SO_{2}} > 2,02 \cdot 10^{10} p_{HNO_{1}}$ $p_{H_{2}SO_{4}} > 1,23 \cdot 10^{-8} p_{HNO_{1}}$ $p_{HNO_{2}} > 1,22 \cdot 10^{10} p_{HNO_{1}}$ $p_{HCI} > 1,63 \cdot 10^{2} p_{HNO_{2}}$ $p_{HCOOH} > 4,59 \cdot 10^{8} p_{HNO_{1}}$	
HNO2	$p_{CH_{3}COOH} > 3,39 \cdot 10^{\circ} p_{HNO_{3}}$ $p_{CO_{2}} > 1,63 \cdot 10^{8} p_{HNO_{3}}$ $p_{NO_{2}} > 1,65 \cdot 10^{2} p_{HNO_{2}}$ $p_{H2NO_{4}} > 1,01 \cdot 10^{-10} p_{HNO_{2}}$ $p_{HNO_{3}} > 8,18 \cdot 10^{-7} p_{HNO_{3}}$ $p_{HCO} > 1,34 \cdot 10^{-6} p_{HNO_{2}}$ $p_{HCOOH} > 3,75 p_{HNO_{3}}$ $p_{CH_{3}COOH} > 2,78 \cdot 10^{1} p_{HNO_{3}}$	
HCI	$p_{CD_{3}} > 1,22 \cdot 10^{16} p_{HCT}$ $p_{NL_{3}} > 1,24 \cdot 10^{10} p_{HCT}$ $p_{H_{2}SO_{4}} > 7,53 \cdot 10^{-9} p_{HCT}$ $p_{HNO_{3}} > 6,12 \cdot 10^{1} p_{HCT}$ $p_{HNO_{2}} > 7,48 \cdot 10^{9} p_{HCT}$ $p_{HCOOH} > 2,81 \cdot 10^{8} p_{HCT}$ $p_{CH_{3}COOH} > 2,08 \cdot 10^{9} p_{HCT}$	
НСООН	$\begin{split} p_{CO_2} &> 4,35 \cdot 10^9 \ p_{HCOOH} \\ p_{SO_2} &> 4,40 \cdot 10^3 \ p_{HCOOH} \\ p_{H_2SO_4} &> 2,68 \cdot 10^{-15} \ p_{HCOOH} \\ p_{HNO_5} &> 2,18 \cdot 10^{-5} \ p_{HCOOH} \\ p_{HNO_2} &> 2,67 \cdot 10^3 \ p_{HCOOH} \\ p_{HCO} &> 3,56 \cdot 10^{-5} \ p_{HCOOH} \\ p_{CH,COOH} &> 7,40 \cdot 10^3 \ p_{HCOOH} \end{split}$	

cd.tabeli 5.10

	$p_{CO_2} > 5,88 \cdot 10^8 p_{CH,COCM}$	
CH ₃ COOH	$p_{SO_2} > 5,95 \cdot 10^{-6} p_{CH,COOH}$ $p_{H_{pSO_2}} > 3,62 \cdot 10^{-16} p_{CH,COOH}$ $p_{HDO} > 2.95 \cdot 10^{-6} p$	RI Saber
	$p_{HNO_2} > 3,60 \cdot 10^2 p_{CH_4COOH}$ $p_{HNO_2} > 4,81 \cdot 10^{-6} p_{CH_4COOH}$	
	$p_{HCOCH} > 1,35 \cdot 10^{\circ} p_{CH_{3}COCH}$	CONTRACTOR OF STREET,

Zakładając w przybliżeniu, że współczynniki aktywności jonów o takiej samej wartościowości czy cząsteczek niezdysocjowanych są równe, można stałe równowagi stężeniowe zastąpić stałymi termodynamicznymi. Otrzymane w wyniku takiego postępowania warunki pomijalności wpływu ważniejszych kwaśnych zanieczyszczeń gazowych na odczyn wody atmosferycznej zestawiono w tabeli 5.10. Dany składnik można pominąć z błędem obliczeń stężenia jonów wodorowych mniejszym niż 1%, gdy spełniony jest przynajmniej jeden z zestawionych dla niego w tabeli warunków (w przypadku kwasów dwuprotonowych musi być spełniony przynajmniej jeden z warunków w każdej z obu kolumn).

Korzystając z podanych w tab. 5.10 kryteriów przeprowadzono analizę mającą na celu określenie warunków, w jakich poszczególne zanieczyszczenia gazowe wywierają wpływ na równowagowy skład wody atmosferycznej. Analizę przeprowadzono dla stężeń gazów o słabo kwaśnym charakterze z górnego zakresu ich stężeń atmosferycznych, tj. SO₂ - 1 ppm, CO_2 - 350 ppm, a HNO₂, HCOOH i CH₃COOH - 0,02 ppm.

Stwierdzono, że wpływ SO₂ i HCOOH może się ujawnić dopiero, gdy stężenia mocnych kwasów w fazie gazowej będą spełniały warunki:

 $p_{H_2SO_4} < 5,4.10^{-17} \text{ ppm}$

 $p_{HNO_1} < 4, 4.10^{-7} \text{ ppm}$

 $p_{HCl} < 7, 1.10^{-7}$ ppm.

Gazowy HNO₂ i CH₃COOH mogą wywierać wpływ na równowagowy skład fazy wodnej, jeśli:

 $p_{H_2SO_4} < 2,0.10^{-18} \text{ ppm}$

 $p_{HNO_1} < 4,4-10^{-8} \text{ ppm}$

 $p_{HCl} < 7,1 \cdot 10^{-8}$ ppm,

przy czym dla HNO₂ musi być jeszcze dodatkowo spełniony warunek $p_{SO_2} < 3.3 \cdot 10^{-2}$ ppm.

Gazowy CO₂ natomiast będzie miał wpływ, gdy: $p_{H_2SO_4} < 2,2 \cdot 10^{-20}$ ppm $p_{HNO_5} < 1,7 \cdot 10^{-10}$ ppm $p_{HCI} < 2,9 \cdot 10^{-10}$ ppm $p_{SO_2} < 3,5 \cdot 10^{-2}$ ppm $p_{HNO_2} < 2,1 \cdot 10^{-2}$ ppm $p_{HCOOH} < 8,0 \cdot 10^{-4}$ ppm $p_{CH,COOH} < 6,0 \cdot 10^{-13}$ ppm.

Dla każdego z gazów muszą być spełnione wszystkie z wymienionych warunków. Jeśli choćby jeden z warunków dla danego gazu nie jest spełniony, to wpływ tego gazu na równowagowy skład fazy wodnej jest do pominięcia.

Podane wnioski uzyskane na podstawie analizy równania (5.158) uściślają i uzupełniają wnioski z podrozdz. 5.4 sformułowane na podstawie wyników obliczeń numerycznych otrzymanych na bazie pełnego modelu termodynamicznego. Wzór (158) i wyprowadzone na jego podstawie kryteria umożliwiają uzyskanie bardzo małym nakładem pracy i czasu dokładnych i szczegółowych informacji na temat wpływu kwaśnych zanieczyszczeń gazowych na pH i skład równowagowy fazy ciekłej.

5.6.3. Obliczanie średniego pH wody atmosferycznej

Średnie pH wody atmosferycznej można wyznaczać ze średniej ważonej stężenia jonów wodorowych tylko wtedy, gdy w poszczególnych próbkach wody spełnione są następujące warunki:

1) $m_{N(-III)} + \sum (zm_{B})_{i} < 2m_{S(VI)} + \sum (m_{A})_{i}$,

2) oprócz dwutlenku węgla nie występują inne słabe kwasy,

3) siła jonowa $< 2 \cdot 10^{-2}$ mol/kg.

W przeciwnym razie stężenie jonów wodorowych nie jest wielkością zachowawczą i jego średnią wartość należy obliczać poprzez uśrednianie innych wielkości o właściwościach zachowawczych.

and the second second from the second s

Jeśli $m_{N(-III)} + \sum (zm_{B})_{i} > 2m_{S(VI)} + \sum (m_{A})_{i}$, a dwa pozostałe z wymienionych warunków są spełnione, to należy uśrednić wyrażenie $a = m_{N(-III)} + \sum (zm_{B})_{i} - 2m_{S(VI)} - \sum (m_{A})_{i}$ i obliczyć następnie średnie stężenie jonów wodorowych ze wzoru:

$$\bar{n}_{H^*} = \frac{K_{1C}K_{CO_1}^H p_{CO_1}}{\bar{a}}$$
(5.161)

Jeśli w wodzie atmosferycznej oprócz dwutlenku węgla występuje w znaczących ilościach tylko jeden słaby kwas, to dla spełnionego warunku $2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i < m_{N(-III)} + \sum (zm_B)_i < 2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i + m_{A'}$, średnie stężenie jonów wodorowych oblicza się z zależności:

$$\bar{a}_{H^*} = \frac{-\left(\bar{a} + K_{HA^*}\right) + \sqrt{\left(\bar{a} + K_{HA^*}\right)^2 + 4K_{HA^*}\bar{m}_{A^*}}}{2}$$
(5.162)

Wzór ten słuszny jest niezależnie od tego, czy słaby kwas jest kwasem jedno- czy dwuprotonowym. W tym ostatnim przypadku $K_{HA'}$ oznacza pierwszą stałą dysocjacji kwasu dwuprotonowego.

Jeśli natomiast w obecności jednego słabego kwasu (nie licząc CO₂) spełniony jest warunek $m_{N(-III)} + \sum (zm_B)_i > 2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i + m_A$, to w przypadku gdy jest on kwasem jednoprotonowym, średnie stężenie jonów H⁺ wyraża wzór:

$$_{H^*} = \frac{K_{1C}K_{CO_1}^H p_{CO_2}}{a - m_{A'}}$$
(5.163)

W przypadku, gdy słaby kwas jest kwasem dwuprotonowym należy zastosować równanie

$$\frac{1}{a_{H^*}} = \frac{B + \sqrt{B^2 + 4(\overline{a - m_{L^*}})K_{2HL}K_{1C}K_{CO_k}m_{CO_k}}}{2(\overline{a - m_{L^*}})}$$
(5.164)

gdzie $B = K_{2HL'}(\overline{2m_{L'} - a}) + K_{1C}K_{CO_2}^{"}p_{CO_2}$

Podane wzory są słuszne pod warunkiem, że słabe kwasy są kwasami nielotnymi (przynajmniej w typowym zakresie pH wody atmosferycznej), tzn. gdy można przyjąć, że ich całkowite stężenia w roztworze są stałe.

Jeśli w wodzie oprócz CO₂ obecne są dwa słabe kwasy jednoprotonowe lub jeden jednoprotonowy, a drugi wieloprotonowy, dysocjujący w środowisku kwaśnym w znaczącym

stopniu tylko na pierwszym stopniu dysocjacji, a w alkalicznym na dwóch pierwszych stopniach dysocjacji, to przy spełnionym warunku:

$$2m_{S(VI)} + \sum (m_{A})_{i} < m_{N(-III)} + \sum (zm_{B})_{i} < 2m_{S(VI)} + \sum (m_{A})_{i} + m_{A'} + m_{L'}$$

średnie stężenie jonów wodorowych opisuje już bardziej skomplikowane równanie

$$\overline{m}_{H^*}^3 + \overline{m}_{H^*}^2 \left(\overline{a} + K_{1HL'} + K_{HA'} \right) + \overline{m}_{H^*} \left[\overline{a} \left(K_{1HL'} + K_{HA'} \right) + K_{1HL'} \left(K_{HA'} - \overline{m}_{L'} \right) - K_{HA'} \overline{m}_{A'} \right] + K_{1HL'} K_{HA'} \left(\overline{a - m_{L'} - m_{A'}} \right) = 0$$
(5.165)

Natomiast dla warunku $m_{N(-HI)} + \sum (zm_B)_i > 2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i + m_{A'} + m_{L'}$ średnie stężenie jonów wodorowych wyraża się prostszym wzorem:

$$m_{\mu^*} = \frac{B + \sqrt{B^2 + 4(\overline{a - m_{A'} - m_{L'}})} K_{2HL'} K_{1C} K_{CO_2}^{H} p_{CO_2}}{2(\overline{a - m_{A'} - m_{L'}})}$$
(5.166)

gdzie $B = K_{2HL} \left(\overline{m_{A'} + 2m_{L'} - a} \right) + K_{1C} K_{CO_1}^H p_{CO_2}$

Podane wzory są słuszne dla roztworów rozcieńczonych. Dla roztworów bardziej stężonych, o siłach jonowych większych od 2-10⁻² mol/kg, wzory do obliczania średniego stężenia jonów wodorowych przyjmują w poszczególnych przypadkach następującą postać:

1) W roztworze oprócz CO2 nie ma innych słabych kwasów

a)
$$m_{N(-III)} + \sum (zm_{B})_{i} < 2m_{S(VI)} + \sum (m_{A})_{i}$$

$$\overline{m}_{H^{*}} = \frac{\left[\left(\overline{m_{S(VI)} + a}\right) + K_{2S(VI)}\right] + \sqrt{\left[\left(\overline{m_{S(VI)} + a}\right) + K_{2S(VI)}\right]^{2} - 4\overline{a}K_{2S(VI)}}{2}$$
(5.167)

b)
$$m_{N(-HI)} + \sum (zm_B)_i > 2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i$$

$$\overline{m}_{H^*} = \frac{B + \sqrt{B^2 + 4\overline{a}K_{N(-HI)}K_WK_{1C}K_{CO_1}^H}}{2\overline{a}K_{N(-HI)}}$$
(5.168)

gdzie $B = K_W \left(\frac{2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i - \sum (zm_B)_i}{E} \right) + K_{N(-III)} K_{1C} K_{CO_1}^H p_{CO_2}$

2) W roztworze oprócz CO₂ jest jeden słaby kwas jedno- lub dwuprotonowy a) $2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i < m_{N(-III)} + \sum (zm_B)_i < 2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i + m_{A'}$

$$\begin{split} \overline{m}_{H^*}^1 &+ \overline{m}_{H^*}^2 \Big[\Big(\overline{a + m_{S(\nu_I)}} \Big) + K_{2S(\nu_I)} + K_{HA'} \Big] + \overline{m}_{H^*} \Big\{ \overline{a} \Big(K_{2S(\nu_I)} + K_{HA'} \Big) + K_{HA'} \Big[K_{2S(\nu_I)} + \Big(\overline{m_{S(\nu_I)}} - \overline{m}_{A'} \Big) \Big] \Big\} + K_{2S(\nu_I)} K_{HA'} \Big(\overline{a - m_{A'}} \Big) = 0 \end{split}$$

b) $m_{N(-1/1)} + \sum (zm_B)_i > 2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i + m_A.$

(5.169)

Gdy słaby kwas jest jednoprotonowy

$$m_{M^{-}} = \frac{B + \sqrt{B^{2} + 4(\overline{a - m_{A^{\prime}}})K_{N(-III)}K_{W}K_{1C}K_{CO_{1}}^{M}p_{CO_{2}}}}{2(\overline{a - m_{A^{\prime}}})K_{N(-III)}}$$
(5.170)
gdzie $B = K_{W} \left(2m_{S(VI)} + \sum (m_{A})_{i} + m_{A^{\prime}} - \sum (zm_{B})_{i} \right) + K_{N(-III)}K_{1C}K_{CO_{2}}^{M}p_{CO_{2}}$

Gdy słaby kwas jest dwuprotonowy

$$\begin{split} \overline{m}_{H^{*}}^{3} K_{N(-HI)}(\overline{a - m_{L}}) + \\ \overline{m}_{H^{*}}^{2} \Big[\left(K_{N(-HI)}K_{2HL} + K_{W} \right) \left(\sum (nm_{B})_{i} - 2m_{S(H)} - \sum (m_{A})_{i} - m_{L} \right) + K_{N(-HI)}K_{2HL} \left(\overline{m_{N(-HI)} - m_{L}} \right) - K_{N(-HI)}K_{1C}K_{CO_{i}}^{H} p_{CO_{i}} \Big] + \\ \overline{m}_{H^{*}} \Big[\left(K_{2HL} K_{W} \left(\sum (nm_{B})_{i} - 2m_{S(H)} - \sum (m_{A})_{i} - 2m_{L} \right) - K_{1C}K_{CO_{i}}^{H} p_{CO_{i}} \left(K_{N(-HI)}K_{2HL} + K_{W} \right) \Big] - K_{2HL} K_{W} K_{1C}K_{CO_{i}}^{H} p_{CO} = 0 \\ (5.171) \end{split}$$

3) W roztworze oprócz CO₂ są dwa słabe kwasy a) $2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i < m_{N(-III)} + \sum (zm_B)_i < 2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i + m_{A'} + m_{L'}$

$$\begin{split} & \overline{m}_{H^*}^* + \overline{m}_{H^*}^3 \Big[\Big(\overline{a + m_{S(H)}} \Big) + K_{2S(H)} + K_{1HL^*} + K_{HA} \Big] \\ & + \overline{m}_{H^*}^* \Big\{ \overline{a} \Big(K_{2S(H)} + K_{1HL^*} + K_{HA} \Big) + K_{1HL^*} \Big[K_{2S(H)} + \Big(\overline{m_{S(H)} - m_{L^*}} \Big) \Big] + K_{HA} \Big[K_{2S(H)} + K_{1HL^*} + \Big(\overline{m_{S(H)} - m_{A^*}} \Big) \Big] \Big\} \\ & + \overline{m}_{H^*} \Big\{ \overline{a} \Big[K_{HA} \Big(K_{2S(H)} + K_{1HL^*} \Big) + K_{2S(H)} K_{1HL^*} \Big] + K_{1HL^*} K_{HA} \Big[K_{2S(H)} + \Big(\overline{m_{S(H)} - m_{L^*} - m_{A^*}} \Big) \Big] - K_{2S(H)} \Big(\overline{m}_{L^*} K_{1HL^*} + \overline{m}_{A^*} K_{HA^*} \Big) \Big\} \\ & + K_{2S(H)} K_{1HL^*} K_{HA} \Big(\overline{a - m_{L^*} - m_{A^*}} \Big) = 0 \end{split}$$

(5.172)

b)
$$m_{N(-HI)} + \sum (zm_B)_i > 2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i + m_{A'} + m_L$$

 $\overline{m}_{B'}^3 K_{N(-HI)} (\overline{a - m_{L'} - m_A}) + \overline{m}_{B'}^3 [(K_{N(-HI)} K_{2HL'} + K_w) (\overline{a - m_{N(-HI)} - m_{L'} - m_{A'}}) + K_{N(-HI)} K_{2HL'} (\overline{m_{N(-HI)} - m_{L'}}) - K_{N(-HI)} K_{1C} K_{CO_i}^{m} P_{CO_i}]$
 $+ \overline{m}_{B'} [K_{2HL'} K_w (\overline{a - m_{N(-HI)} - 2m_{L'} - m_{A'}}) - K_{1C} K_{CO_i}^{m} P_{CO_i} (K_{N(-HI)} K_{2HL'} + K_w)]$

(5.173)

Podane w tym podrozdziałe równania do obliczania średniego stężenia jonów wodorowych są proste dla niskich sił jonowych roztworu i gdy w układzie oprócz CO₂ obecny jest tylko jeden słaby kwas jedno- lub dwuprotonowy. W przypadku obecności dwóch słabych kwasów jednoprotonowych lub jednego jednoprotonowego, a drugiego wieloprotonowego wzór jest stosunkowo prosty tylko dla $m_{N(-III)} + \sum (zm_B)_i > 2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i + m_{A'} + m_{L'}$, a dla $2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i < m_{N(-III)} + \sum (zm_B)_i < 2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i + m_{A'} + m_{L'}$, jest to już niestety równanie trzeciego stopnia.

Przy wyższych siłach jonowych roztworu wzory są proste, gdy oprócz CO₂ nie ma innych słabych kwasów. Jeśli obecny jest jeden słaby kwas (jedno- lub dwuprotonowy), to wzór jest prosty tylko w przypadku, gdy $m_{N(-III)} + \sum (zm_B)_i > 2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i + m_A$.

W praktyce najczęściej zachodzi potrzeba wyznaczania średniego pH wody deszczowej lub wody zawartej we mgle czy chmurze. W tego rodzaju wodach siła jonowa nie jest duża i nie przekracza wartości $2 \cdot 10^{-2}$ mol/kg, stanowiącej górną granicę stosowalności uproszczonych wzorów (5.161) - (5.166). Ponadto słabe kwasy w większości przypadków nie należą do składników występujących w znaczących ilościach w wodzie atmosferycznej. Tak więc, średnie pH tego typu wód atmosferycznych przeważnie będzie można obliczyć za pomocą prostych wzorów.

5.6.4. Pojemność buforowa

Pojemność buforowa w funkcji całkowitego składu fazy ciekłej

Jeśli w wodzie atmosferycznej występują jeszcze inne układy buforujące słaby kwas sprzężona z nim zasada niż w układzie $NH_3 - H_2SO_4 - HNO_3 - CO_2 - H_2O$, to w równaniu (5.133) zamiast czwartego wyrazu w nawiasie należy wprowadzić sumę takich wyrazów, obliczonych oddzielnie dla każdego z układów. Ogólne wyrażenie opisujące pojemność buforową wody atmosferycznej przyjmuje więc postać:

$$\beta = \frac{d\left(\sum_{i} (zm_{\theta})_{i} - \sum_{i} (m_{A})_{i}\right)}{dpH} =$$

$$2,303 \left[\frac{K_{\omega}}{m_{H^{*}}} + m_{H^{*}} + \frac{m_{H^{*}}K_{N(-HI)}m_{N(-HI)}K_{\omega}}{\left(K_{N(-HI)}m_{H^{*}} + K_{\omega}\right)^{2}} + \sum_{i} \frac{m_{H^{*}}K_{i}m_{i}}{\left(m_{H^{*}} + K_{i}\right)^{2}} + \frac{K_{1c}K_{co_{1}}^{H}p_{co_{1}}}{m_{H^{*}}} + \frac{4K_{1c}K_{2c}K_{co_{1}}^{H}p_{co_{1}}}{m_{H^{*}}^{2}}\right]$$

$$(5.174)$$

172

gdzie:

 $\sum_{i} (zm_{R})_{i}$ - suma stężeń (normalnych) kationów pochodzących od mocnych, praktycznie całkowicie zdysocjowanych zasad,

 $\sum_{i} (m_{\star})_{i}$ - suma stężeń anionów pochodzących od mocnych, praktycznie całkowicie zdysocjowanych kwasów (do sumy tej wchodzi również stężenie molalne kwasu siarkowego $(m_{S(N)})$),

 m_i , K_i - odpowiednio całkowite stężenie i stała dysocjacji słabego kwasu *i*.

W zależności od stosunku całkowitych stężeń kwasów i zasad równanie to może przyjmować prostszą postać:

1)
$$m_{N(-111)} + \sum (zm_{B})_{i} < 2m_{S(VI)} + \sum (m_{A})_{i} + m_{A'} + m_{D}$$

W takim przypadku w roztworze można pominąć obecność jonów wodorowęglanowych, węglanowych oraz wodorotlenowych i zależność (5.174) sprowadza się do:

$$\beta = 2,303 \left[m_{H^*} + \frac{m_{H^*} K_{N(-HI)} m_{N(-HI)} K_w}{\left(K_{N(-HI)} m_{H^*} + K_w \right)^2} + \sum_i \frac{m_{H^*} K_i m_i}{\left(m_{H^*} + K_i \right)^2} \right]$$
(5.175)

Jeśli stała dysocjacji któregoś z kwasów ujętych w sumie spełnia warunek $K_i \le 0,01$, to powyższe równanie można uprościć jeszcze bardziej, pomijając drugi wyraz w nawiasie

$$\beta = 2,303 \left[m_{H^*} + \sum_{i} \frac{m_{H^*} K_i m_i}{\left(m_{H^*} + K_i \right)^2} \right]$$
(5.176)

2) $m_{N(-III)} + \sum (zm_B)_i > 2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i + m_{A'} + m_{L'}$

W tym przypadku w równaniu (5.174) można pominąć wyrazy m_{μ^*} i $\sum_{i} \frac{m_{\mu^*} K_i m_i}{\left(m_{\mu^*} + K_i\right)^2}$

zastępując równocześnie $m_{S(VI)}$ w $\sum_{i} (m_A)_i$ przez $2 m_{S(VI)}$. Wzór opisujący pojemność buforową przyjmuje zatem postać:

$$\beta = \frac{d\left(\sum_{i} (zm_{s})_{i} - \sum_{i} (m_{s})_{i}\right)}{dpH} = 2,303 \left[\frac{K_{w}}{m_{H^{*}}} + \frac{m_{H^{*}}K_{N(-HI)}m_{N(-HI)}K_{w}}{\left(K_{N(-HI)}m_{H^{*}} + K_{w}\right)^{2}} + \frac{K_{1C}K_{CO_{i}}^{H}p_{CO_{i}}}{m_{H^{*}}} + \frac{4K_{1C}K_{2C}K_{CO_{i}}^{H}p_{CO_{i}}}{m_{H^{*}}^{2}}\right]$$
(5.177)

Jeśli roztwór nie jest zbyt alkaliczny i spełniony jest warunek pomijalności jonów CO_3^{2-} (5.27), to można jeszcze pominąć wyrazy $\frac{K_W}{m_{H^*}}$ i $\frac{4K_{1c}K_{2c}K_{co_1}^N p_{co_1}}{m_{H^*}^2}$ i opisać pojemność

buforową prostą zależnością:

$$\beta = \frac{d\left(\sum_{i} (zm_{B})_{i} - \sum_{i} (m_{A})_{i}\right)}{dpH} = 2,303 \left[\frac{m_{H^{*}} K_{N(-HI)} m_{N(-HI)} K_{w}}{\left(K_{N(-HI)} m_{H^{*}} + K_{w}\right)^{2}} + \frac{K_{1C} K_{CO_{2}}^{H} P_{CO_{2}}}{m_{H^{*}}}\right]$$
(5.178)

Występujące w równaniach (5.174) - (5.178) stężenie jonów wodorowych m_{H} . nie jest zmienną niezależną, ale jest funkcją stężeń kwasów i zasad obecnych w układzie. W najbardziej ogólnym przypadku m_{H} , oblicza się przy użyciu pełnego modelu termodynamicznego, rozwiązując numerycznie pełny układ równań opisujących badany układ.

W szczególnych przypadkach obliczanie stężenia jonów wodorowych może się uprościć. I tak, jeśli w układzie oprócz CO_2 obecne są jeszcze tylko dwa słabe kwasy o stałych dysocjacji co najmniej o 2 rzędy wielkości większych od pierwszej stałej dysocjacji CO_2 H₂O, to stężenie jonów wodorowych w równaniach (5.175) i (5.176) opisane jest równaniem (5.147), a w równaniu (5.178) - równaniem (5.149). Wprawdzie są to odpowiednio równania czwartego i trzeciego stopnia, ale mając dostęp do komputera i dysponując nawet podstawowymi programami matematycznymi (Derive, Mathcad) można je łatwo rozwiązać.

W przypadku gdy $m_{N(-MI)} + \sum (zm_B)_i$ jest nie tylko mniejsze od $2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i + m_{A'} + m_{L'}$, ale jest również mniejsze od $2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i$, stężenie jonów wodorowych w równaniu (5.175) można opisać prostym równaniem (5.142). Jeśli ponadto roztwór jest wystarczająco rozcieńczony, by można było przyjąć całkowitą dysocjację kwasu siarkowego(VI) na obu stopniach dysocjacji, to równania (5.147), (5.149) i (5.142) można zastąpić prostszymi zależnościami (5.148), (5.150) i (5.144).

Jeśli w układzie oprócz CO_2 obecny jest tylko jeden słaby kwas jedno- lub wieloprotonowy, to stężenie jonów wodorowych $m_{\mu\nu}$ w równaniach (5.175) i (5.176) można wyrazić wzorem (5.151)), a w równaniu (5.178) wzorem (5.153), gdy słaby kwas jest kwasem jednoprotonowym lub wzorem (5.155), gdy słaby kwas jest kwasem wieloprotonowym.

W przypadku gdy $m_{N(-HI)} + \sum (zm_B)_i < 2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i$, stężenie jonów wodorowych w równaniu (5.175) można opisać z dobrym przybliżeniem prostszą zależnością

(5.142). W roztworach rozcieńczonych równania (5.151), (5.153), (5.155) i (5.142) można zastąpić odpowiednio równaniami (5.152), (5.154), (5.156) i (5.144).

Jeśli w układzie jedynym słabym kwasem jest CO2, to stężenie jonów wodorowych w równaniach (5.175) i (5.176) wyraża się wzorem (5.142), a w równaniu (5.178) wzorem

Pojemność buforowa w funkcji składu fazy gazowej

Ogólny wzór opisujący pojemność buforową układu atmosferycznego gaz - ciecz w funkcji stężeń składników w fazie gazowej ma postać:

$$\beta = \frac{d\left[\sum_{i} (zm_{B})_{i} - \sum_{i} (m_{A})_{i}\right]}{dpH} = 2,303 \left(m_{H^{*}} + \frac{K_{N(-HI)}K_{NH_{2}}^{H}m_{H^{*}}}{K_{W}} + 2\frac{K_{15(VI)}K_{25(VI)}K_{H_{2}50_{A}}^{H}p_{H_{2}50_{A}}}{m_{H^{*}}^{2}} + \frac{\sum_{i} K_{I_{i}}K_{i}^{H}p_{i}}{m_{H^{*}}} + 4\frac{\sum_{i} K_{I_{i}}K_{A}^{H}K_{I}^{H}p_{i}}{m_{H^{*}}^{2}} + \frac{K_{W}}{m_{H^{*}}}\right)$$
(5.179)

Do sum $\sum K_{1i}K_{i}^{H}p_{i}$ i $\sum K_{1i}K_{2i}K_{i}^{H}p_{i}$ występujących po prawej stronie równania nie wchodzi H_2SO_4 . W sumach tych można pominąć składniki układu spełniające warunki (5.159) i (5.160). W przypadku kwasów jednoprotonowych musi być spełniony pierwszy z tych warunków, a w przypadku kwasów dwuprotonowych oba warunki. Również, w przypadku spełnienia przez ciśnienie cząstkowe kwasu siarkowego(VI) warunku (5.160), można pominąć wyraz 2 $\frac{K_{1S(VI)}K_{2S(VI)}K_{H_2SO_4}^N p_{H_0SO_4}}{m_{u^*}^2}$. Ponieważ w warunkach atmosferycznych faza ciekła zwykle nie jest zbyt silnie alkaliczna, to przeważnie będzie można pominąć jeszcze $\frac{K_{W}}{m_{H^*}}$, a w sumie $\sum K_{1i}K_{2i}K_i^H p_i$ wyraz związany z najsłabszym z dwuprotonowych kwasów atmosferycznych - dwutlenkiem węgla. Stężenie jonów wodorowych w równaniu (5.179) opisuje zależność (5.157) lub (5.158).

6. Podsumowanie wyników badań

Ograniczenie rozprzestrzeniającego się coraz bardziej zjawiska kwaśnej depozycji napotyka na duże trudności wynikające z ogromnej złożoności chemii atmosfery i nieliniowego charakteru przemian chemicznych prowadzących do zakwaszania wody atmosferycznej. Mimo podejmowanych wysiłków i ograniczania emisji SO₂ i NO_x, będących głównymi prekursorami mocnych kwasów w atmosferze, nie obserwuje się odpowiednio proporcjonalnego obniżania się kwasowości wody atmosferycznej. Skuteczne przeciwdziałanie temu zjawisku poprzez zastosowanie właściwej strategii ograniczania emisji zanieczyszczeń do atmosfery wymaga dokładnego poznania istoty procesów prowadzących do zakwaszania wody atmosferycznej.

Jednym z istotnych procesów decydujących o składzie i odczynie wody atmosferycznej jest pochłanianie w niej gazowych zanieczyszczeń atmosfery. Z przeprowadzonego w rozdz. 2.3 przeglądu literatury wynika, że układy gaz - ciecz w atmosferze często znajdują się w stanie równowagi lub blisko tego stanu. Upoważnia to do badania tych układów metodami termodynamiki chemicznej.

W literaturze równowagi w układach atmosferycznych gaz - ciecz najczęściej analizuje się w zależności od stężenia jonów wodorowych przyjmowanego jako zmienna niezależna. Niewiele natomiast jest prac, w których badania równowag gaz - ciecz przeprowadzono z uwzglednieniem zależności stężenia jonów wodorowych od składu układu. Przeprowadzenie takiej analizy jest zadaniem trudnym z powodu złożoności układów atmosferycznych gaz - ciecz. Nawet prosty układ, zawierający oprócz amoniaku tylko jeden kwas dwuprotonowy, wymaga rozwiązania układu 8 nieliniowych równań algebraicznych. W przypadku bardziej złożonych układów liczba równań do jednoczesnego rozwiązania wzrasta do kilkudziesięciu czy nawet więcej. Rozwiązanie analityczne, a więc uzyskanie wyniku w postaci pożadanego wyrażenia algebraicznego, jest w takich przypadkach niemożliwe. Rozwiązanie uzyskuje się metodami numerycznymi. Postępowanie takie nie jest dogodne do

analizy i interpretacji stanów równowag w złożonych układach. Zakres tak przeprowadzonych badań równowag w układach atmosferycznych gaz - ciecz jest bardzo ograniczony.

W niniejszej pracy analizę termodynamiczną przeprowadzono z uwzględnieniem zależności stężenia jonów wodorowych od składu układu. Analizie poddano kilka układów zawierających najważniejsze gazowe zanieczyszczenia atmosfery o charakterze kwaśnym i alkalicznym:

- układ NH₃ CO₂ H₂O, zawierający NH₃ jedyny występujący powszechnie w atmosferze gaz o charakterze alkalicznym i CO₂ - gaz o słabym charakterze kwaśnym, ale stale obecny w atmosferze w dużych stężeniach (w porównaniu z innymi zanieczyszczeniami),
- układ NH₃ SO₂ CO₂ H₂O, zawierający oprócz NH₃ i CO₂ również SO₂ główne zanieczyszczenie pierwotne o charakterze kwaśnym,
- układ NH₃ H₂SO₄ HNO₃ CO₂ H₂O, zawierający H₂SO₄ i HNO₃ główne zanieczyszczenia wtórne o charakterze silnie kwaśnym,
- 4) układ zawierający oprócz wymienionych gazów jeszcze inne występujące w atmosferze, jak np. HCl i HNO₂.

Dla przedstawionych układów wykonano obliczenia składu równowagowego na podstawie sformułowanego wcześniej pełnego modelu termodynamicznego. Na podstawie otrzymanych wyników wprowadzono usprawiedliwione założenia upraszczające i sformułowano uproszczone modele termodynamiczne, składające się z równań opisujących równowagowy skład badanych układów w funkcji całkowitego składu fazy ciekłej $m_i = f(m_{c1}, m_{c2}, ..., m_{cn})$ lub składu fazy gazowej $m_i = \varphi(p_1, p_2, ..., p_n)$.

Na szczególną uwagę zasługują wyniki otrzymane dla układu NH₃ - H_2SO_4 - HNO_3 - CO_2 - H_2O , który często jest dobrym przybliżeniem wody atmosferycznej. Dla tego układu otrzymano następujące uproszczone równania opisujące równowagowe stężenie jonów wodorowych w funkcji całkowitych stężeń kwasu siarkowego(VI), kwasu azotowego(V) i amoniaku w fazie ciekłej:

• w zakresie $m_{N(-III)} < 2m_{S(VI)} + m_{N(V)}$

m_H

 $m_{H'} = 0.5 \Big[\Big(m_{S(H)} + m_{H(V)} - m_{N(-HI)} - K_{2S(H)} \Big) + \sqrt{\Big(K_{2S(H)} + m_{N(-HI)} - m_{S(H)} - m_{N(V)} \Big)^{2} + 4K_{2S(H)} \Big(2m_{S(H)} + m_{N(V)} - m_{N(-HI)} \Big) \Big]}$ Dla roztworów rozcieńczonych, o siłach jonowych mniejszych od 1·10⁻³ mol/kg, zależność ta jest jeszcze prostsza

$$. = 2m_{S(VI)} + m_{N(V)} - m_{N(-III)}$$
(5.93)

• w zakresie $m_{N(-III)} > 2m_{S(VI)} + m_{N(V)}$

$$a_{H^*} = \frac{B + \sqrt{B^2 + 4K_{N(-III)}K_w K_{1C}K_{CO_2}^H p_{CO_2}(m_{N(-III)} - 2m_{S(VI)} - m_{N(V)})}}{2K_{N(-III)}(m_{N(-III)} - 2m_{S(VI)} - m_{N(V)})}, \quad (5.96)$$

gdzie $B = K_w (2m_{S(VI)} + m_{N(V)}) + K_{N(-III)} K_{1C} K_{CO_1}^H p_{CO_2}$ lub dla roztworów rozcieńczonych (I < 3·10⁻³ mol/kg)

m ...

$$= \frac{K_{1C}K_{CO_2}^{\prime\prime}p_{CO_2}}{m_{N(-M)} - 2m_{S(M)} - m_{N(V)}}$$
(5.100)

Przy obliczaniu m_{μ} . z zastosowaniem do obliczania pH roztworu, wzory (5.93) i (5.100) można stosować nawet do nieco wyższych sił jonowych roztworu, do około $1 \cdot 10^{-2}$ mol/kg. Wzory te zastosowano do obliczania pH wody atmosferycznej, w której dominującymi składnikami były siarczany(VI), azotany(V) i amoniak. Do obliczeń wykorzystano zaczerpnięte z literatury dane pomiarowe, dotyczące składu chemicznego wody w chmurze, mgle i deszczu. Stwierdzona dobra zgodność zmierzonych i obliczonych wartości pH pozwala wyciągnąć wniosek, że wyprowadzone dla układu NH₃ - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ -H₂O zależności (5.87), (5.93), (5.96) i (5.100) dobrze opisują kwasowość rzeczywistej wody atmosferycznej, w której głównymi składnikami są siarczany, azotany i amoniak.

Jeśli w wodzie atmosferycznej występują w znaczących ilościach jeszcze inne składniki, to oczywiście należy je uwzględnić. Uwzględnienie jonów pochodzących od mocnych kwasów i zasad nie powoduje istotnego skomplikowania uproszczonych zależności. W układzie NH₃ - mocne kwasy - mocne zsady - CO₂ - H₂O stężenie jonów wodorowych dobrze opisują następujące wzory:

• w zakresie
$$m_{N(-III)} + \sum (zm_B)_i < 2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i$$

 $m_{H^*} = \frac{-(m_{S(VI)} + a + K_{2S(VI)}) + \sqrt{(m_{S(VI)} + a + K_{2S(VI)})^2 - 4K_{2S(VI)}a}}{2},$ (5.142)
gdzie $a = m_{N(-III)} + \sum (zm_B)_i - 2m_{S(VI)} - \sum (m_A)_i$
lub w roztworach rozcieńczonych ($I < 1.10^{-3} \text{ mol/kg}$)
 $m_{H^*} = 2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i - m_{N(-III)} - \sum (zm_B)_i$ (5.144)

• w zakresie
$$m_{N(-M)} + \sum (zm_B) > 2m_{S(M)} + \sum (m_A)$$

$$_{H^*} = \frac{B + \sqrt{B^2 + 4aK_{N(-III)}K_W K_{1C}K_{CO_2}^N p_{CO_2}}}{2aK_{N(-III)}},$$
(5.145)

gdzie $B = K_{W} \left(2m_{S(VI)} + \sum (m_{A})_{i} - \sum (zm_{B})_{i} \right) + K_{N(-III)} K_{1C} K_{CO_{1}}^{II} p_{CO_{2}}$ lub dla roztworów rozcieńczonych ($I < 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/kg}$)

$$m_{H^{-}} = \frac{K_{1C}K_{CO_{1}}^{H}p_{CO_{1}}}{a}$$
(5.146)

Wzory (5.144) i (5.146) w zastosowaniu do obliczania pH można stosować z dobrą dokładnością aż do siły jonowej $I = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/kg.

W razie obecności w wodzie atmosferycznej innych poza CO₂ słabych kwasów (o stałej dysocjacji większej co najmniej o 2 rzędy wielkości od pierwszej stałej dysocjacji CO₂·H₂O) wzory pozostają proste tylko w niektórych przypadkach, a mianowicie:

1) Całkowite stężenie mocnych kwasów jest co najmniej stukrotnie większe od stałej dysocjacji najmocniejszego ze słabych kwasów lub całkowitego stężenia słabych kwasów oraz spełniony jest warunek $m_{N(-HII)} + \sum (zm_B)_i < 2m_{S(NI)} + \sum (m_A)_i$.

W takim przypadku słuszne są wzory (5.142) oraz (5.144).

 W wodzie atmosferycznej wśród dominujących składników jest jeden słaby kwas HA'

•
$$m_{N(-III)} + \sum (zm_{II})_{i} > 2m_{S(VI)} + \sum (m_{A})_{i} + m_{A'}$$

Gdy słaby kwas jest kwasem jednoprotonowym

$$H^{*} = \frac{B + \sqrt{B^{2} + 4(a - m_{A'})K_{N(-111)}K_{W}K_{1C}K_{CO_{2}}^{H}p_{CO_{2}}}}{2(a - m_{A'})K_{N(-111)}},$$
(5.153)

gdzie $B = K_{W} \left(2m_{S(VI)} + \sum (m_{A})_{i} + m_{A^{*}} - \sum (zm_{B})_{i} \right) + K_{N(-III)} K_{1C} K_{CO_{1}}^{H} p_{CO_{1}}$

W roztworach wystarczająco rozcieńczonych ($I < 3.10^{-3}$ mol/kg)

$$m_{H^*} = \frac{K_{1C}K_{CO_1}^{H}p_{CO_1}}{a - m_{t^*}}$$
(5.154)

Gdy słaby kwas jest kwasem dwuprotonowym, wzór jest prosty tylko dla roztworów rozcieńczonych

$$m_{\mu^*} = \frac{B + \sqrt{B^2 + 4(a - m_{A'})K_{2HA'}K_{1C}K_{CO_2}^{\mu}p_{CO_2}}}{2(a - m_{A'})},$$
(5.156)

gdzie
$$B = K_{2HA'}(2m_{A'} - a) + K_{1C}K_{CO_2}^{n}p_{CO_2}$$

• $m_{N(-HI)} + \sum (zm_{B})_i < 2m_{S(VI)} + \sum (m_{A})_i + m_{N(-HI)}$

Wzór jest prosty tylko dla roztworów rozcieńczonych ($I < 1.10^{-3}$ mol/kg)

т

$$_{H^{*}} = \frac{-\left(a + K_{HA^{*}}\right) + \sqrt{\left(a + K_{HA^{*}}\right)^{2} + 4K_{HA}m_{A^{*}}}}{2},$$
(5.152)

gdzie K_{HA} oznacza stałą dysocjacji słabego kwasu jednoprotonowego lub pierwszą stałą dysocjacji słabego kwasu dwuprotonowego.

3) W wodzie atmosferycznej wśród dominujących składników są dwa słabe kwasy.

Wzór jest prosty tylko w zakresie $m_{N(-MI)} + \sum (zm_B)_i > 2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i + m_A$ i gdy oba kwasy są jednoprotonowe lub jeden jednoprotonowy, a drugi wieloprotonowy, ale o stałych dysocjacji różniących się na tyle, że w środowisku kwaśnym znaczenie ma tylko pierwszy stopień dysocjacji i gdy roztwór jest dostatecznie rozcieńczony ($I < 3 \cdot 10^{-3}$ mol/kg).

$$m_{\mu} = \frac{B + \sqrt{B^{*} + 4(a - m_{A'} - m_{L'})K_{2HL'}K_{1C}K_{CO_{2}}P_{CO_{2}}}}{2(a - m_{A'} - m_{L'})},$$
(5.150)

gdzie $B = K_{2HL'}(m_{A'} + 2m_{L'} - a) + K_{1C}K_{CO_2}^{H}P_{CO_2}$

W pozostałych przypadkach równania są już trzeciego lub czwartego stopnia względem stężenia jonów wodorowych. Uwzględnienie każdego kolejnego słabego kwasu prowadzi do dalszego wzrostu stopnia równań.

Wyprowadzone uproszczone zależności opisujące równowagowy skład roztworu w funkcji całkowitych stężeń kwasów i zasad obecnych w roztworze mogą być przydatne między innymi do:

- interpretacji stanów równowag w wodzie atmosferycznej o znanym składzie sumarycznym,
- analizy wpływu zmian całkowitego składu fazy ciekłej, spowodowanych np. przejęciem przez krople wody cząstek aerozoli atmosferycznych, na skład równowagowy wody atmosferycznej,

oceny jakości analiz składu chemicznego wody atmosferycznej.

W literaturze do tego ostatniego celu wykorzystuje się wprost warunek elektroobojętności roztworu. Istnienie różnicy między ładunkami dodatnimi i ujemnymi większej od błędu analitycznego wskazuje na błąd w analizie lub opuszczenie jakiegoś mającego znaczenie składnika. Jest to podejście prawidłowe, o ile pamięta się o tym, że do warunku elektroobojętności wstawia się stężenia *jonów*. Autorzy zajmujący się badaniami składu wody atmosferycznej popełniają powszechnie błąd, polegający na utożsamianiu oznaczonego analitycznie całkowitego stężenia kwasu lub zasady ze stężeniami jonów pochodzących od tych kwasów lub zasad. W przypadku mocnych elektrolitów stężenia te rzeczywiście są sobie praktycznie równe, jednak w przypadku słabych elektrolitów nie zawsze tak jest. Stężenie np. jonów HCO₃ nie jest równoznaczne z całkowitym stężeniem rozpuszczonego w wodzie dwutlenku węgla, którą to właśnie wielkość oznacza się analitycznie. Stężenie np. jonów amonowych jest praktycznie równe oznaczonemu analitycznie całkowitemu stężeniu rozpuszczonego amoniaku w roztworach kwaśnych, ale w alkalicznych już nie. Podobnie jest w przypadku innych słabych elektrolitów mogących występować w wodzie atmosferycznej.

Zastosowanie wyprowadzonych w tej pracy równań do oceny jakości analizy składu wody atmosferycznej eliminuje konieczność znajomości stężeń jonów słabych elektrolitów, ponieważ opisują one skład fazy wodnej w funkcji dostępnych do uzyskania metodami analizy chemicznej całkowitych stężeń poszczególnych elektrolitów w roztworze. O dokładnym zmierzeniu w wodzie atmosferycznej wszystkich ważnych składników świadczy zgodność zmierzonego stężenia jonów wodorowych (lub pH) z obliczonym za pomocą wyprowadzonych w tej pracy wzorów uproszczonych.

Innym spotykanym powszechnie błędem, wynikającym z niebrania pod uwagę różnicy między całkowitym stężeniem słabego elektrolitu a stężeniem jonów, na które dysocjuje i wynikającego stąd braku rozróżnienia między kwasowością rzeczywistą a potencjalną, jest nieprawidłowe obliczanie średniego stężenia jonów wodorowych w wodzie atmosferycznej. Zwraca na to uwagę Liljestrand [80], który wyprowadził wzór do obliczania średniego stężenia jonów wodorowych w wodzie deszczowej w przypadku, gdy pH niektórych lub wszystkich próbek jest większe od 5:

$$\overline{c_{H^*}} = \frac{1}{2} \left\{ \overline{\left(c_A - c_B\right)} + \left[\overline{\left(c_A - c_B\right)^2} + 10^{-10,711}\right] \right\}$$

gdzie c_A i c_B są odpowiednio stężeniami normalnymi mocnych nielotnych kwasów i zasad, a $\overline{c_A - c_B}$ oznacza średnią ważoną wartości $c_A - c_B$ ze wszystkich próbek.

Wzór ten obowiązuje dla $\overline{c_A - c_B} > -50 \cdot 10^{-6}$ gramorównoważników/dm³ ($\overline{pH} < 9,7$). Wzór Liljestranda ma ograniczony zakres stosowalności, ponieważ wyprowadzono go na podstawie prostego układu składającego się z roztworu wodnego mocnych kwasów i zasad, pozostającego w równowadze z gazowym CO₂ o ciśnieniu cząstkowym równym atmosferycznemu.

Poza CO₂ nie uwzględniono innych słabych elektrolitów spotykanych w wodzie deszczowej. Przyjęto że jedyną znaczącą formą występowania siarczanów(VI) jest jon SO₄^{2°}, zaniedbując obecność jonu HSO₄⁻ oraz założono, że roztwór jest idealny.

W niniejszej pracy wzory do obliczania średniego stężenia jonów wodorowych w wodzie atmosferycznej wyprowadzono na podstawie modelu termodynamicznego bardziej złożonych układów niż przyjęty przez Liljestranada i w zależności od złożoności układu oraz przyjętych założeń upraszczających otrzymano kilka wzorów obowiązujących w różnych warunkach. Wzór o podobnym zakresie stosowalności (jeśli chodzi o stężenia roztworu i postać występowania S(VI)) jak wzór Liljestranda, ale uwzględniający jeszcze obecność amoniaku - słabego elektrolitu należącego do dominujących składników wody atmosferycznej, - ma bardzo prostą postać:

$$\overline{m}_{H^*} = \frac{K_{1C}K_{CO_2}^H p_{CO_2}}{\overline{a}} \quad , \tag{5.161}$$

gdzie \bar{a} oznacza średnią ważoną wartości wyrażenia $m_{N(-III)} + \sum (zm_B)_i - 2m_{S(VI)} - \sum (m_A)_i$ z wszystkich próbek.

Wzór ten należy stosować, gdy warunek $m_{N(-HII)} + \sum (zm_B)_i < 2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i$ (co w roztworach rozcieńczonych odpowiada pH < 5,6) nie jest spełniony we wszystkich próbkach, z których oblicza się średnią. Jeśli warunek ten jest we wszystkich próbkach spełniony, to można bezpośrednio uśredniać zmierzone stężenie jonów wodorowych, które w tym przypadku można uznać za wielkość zachowawczą, ponieważ jest ono funkcją jedynie wielkości zachowawczych: $m_{H^*} = a = m_{N(-HII)} + \sum (zm_B)_i - 2m_{S(VI)} - \sum (m_A)_i$.

Wyprowadzono również inne stosunkowo proste wzory, a mające znacznie większy zakres stosowalności. Przy wyższych stężeniach roztworu lub obecności w znaczących ilościach choćby jednego słabego kwasu (poza CO₂) nie można bezpośrednio uśredniać stężenia jonów wodorowych, nawet w przypadkach gdy we wszystkich próbkach spełniony jest warunek $m_{N(-111)} + \sum (zm_B)_i < 2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i$. Nie jest też słuszny ani wzór

Liljestranda, ani wyprowadzony w tej pracy wzór (5.161). W takich przypadkach obowiązują równania (5.162 - 5.173) podane w podrozdz. 5.6.3.

Rozpatrując równowagowy skład fazy ciekłej w zależności od składu fazy gazowej wyprowadzno ogólne równanie opisujące stężenie jonów wodorowych w funkcji ciśnień cząstkowych składników gazowych w układach atmosferycznych typu NH₃ - mocne kwasy - mocne zasady - słabe kwasy - CO₂ - H₂O:

$$m_{H^*}^3 - \frac{K_{W}\sum_{i} (zm_{B})_{i}}{K_{W} + K_{N(-III)}K_{NH_3}^H P_{NH_3}} m_{H^*}^2 - \frac{K_{W} \left(\sum_{i} K_{1i}K_{i}^H P_{i} + K_{W}\right)}{K_{W} + K_{N(-III)}K_{NH_3}^H P_{NH_3}} m_{H^*} - \frac{2K_{W}\sum_{i} K_{1i}K_{2i}K_{i}^H P_{i}}{K_{W} + K_{N(-III)}K_{NH_3}^H P_{NH_3}} = 0$$
(5.157)

Równanie to niezależnie od liczby składników jest zawsze trzeciego stopnia względem m_{H^*} . Sprowadza się ono do prostszego do rozwiązania równania trzeciego stopnia w postaci kanonicznej, gdy kationy pochodzące od mocnych, nielotnych zasad nie należą do głównych składników fazy wodnej :

$$m_{H^*}^{1} - \frac{K_{W} \left(\sum_{i} K_{1i} K_{i}^{H} p_{i} + K_{W}\right)}{K_{W} + K_{N(-III)} K_{NH_{1}}^{H} p_{NH_{3}}} m_{H^*} - \frac{2K_{W} \sum_{i} \left(K_{1i} K_{2i} K_{i}^{H} p_{i}\right)}{K_{W} + K_{N(-III)} K_{NH_{1}}^{''} p_{NH_{3}}} = 0$$
(5.158)

Równania (5.157) i (5.158), mimo iż trzeciego stopnia, są bardzo użyteczne. Równania te znacznie ułatwiają analizę równowag chemicznych w złożonych układach atmosferycznych gaz - ciecz. Pozwalają one już na wstępie ocenić, które z kwaśnych gazów nie mają w badanych warunkach wpływu na stężenie jonów wodorowych. Dzięki temu w wielu przypadkach analizę złożonego układu można sprowadzić do analizy układu prostszego, możliwej do przeprowadzenia za pomocą uproszczonych zależności wyprowadzonych w tej pracy. Nawet w przypadkach konieczności numerycznego rozwiązania układu równań składających się na pełny model termodynamiczny równania (5.157) i (5.158) mogą oddać duże usługi, ponieważ możliwa do przeprowadzenia za ich pomocą eliminacja składników nie mających znaczącego wpływu na stężenie jonów wodorowych prowadzi do redukcji liczby równań, które należy jednocześnie rozwiązać, co z kolei wpływa na zmniejszenie stopnia trudności i czasu obliczeń. Ponadto równania te umożliwiają szybkie wyznaczenie wartości startowych do obliczeń numerycznych. Z tych też względów równania te mogą być również bardzo wygodne do zastosowania w modelach dynamicznych procesów zachodzących w zanieczyszczonej atmosferze. W modelach tych niezbędnym elementem jest obliczanie w każdym kroku czasowym równowagowych stężeń poszczególnych składników, ponieważ one właśnie decydują o sile napędowej, a więc i szybkości procesów.

Ważną wielkością charakteryzującą zdolność wody atmosferycznej do przeciwstawiania się wpływom zmieniającym jej pH jest pojemność buforowa. Spośród niewielu prac podejmujących to zagadnienie na uwagę zasługuje praca Liljestranda [80], który rozpatrywał pojemność buforową wody atmosferycznej w zależności od pH przy stałym składzie fazy gazowej lub stałych sumarycznych stężeniach poszczególnych zanieczyszczeń w fazie gazowej i ciekłej. Jednak uzyskane przez niego wyniki nie wyczerpują zagadnienia, ponieważ przyjął on pH jako zmienną niezależną, nie uwzględniając zależności tej wielkości od składu fazy gazowej. W wyniku tego tylko jeden punkt wykresu przedstawiającego zależność β = f (pH) odpowiada pojemności buforowej fazy ciekłej przy założonym stałym składzie fazy gazowej. Punkt ten można zidentyfikować wyznaczając za pomocą dołączonego wykresu logarytmicznego wartość pH fazy ciekłej, odpowiadającą założonemu składowi fazy gazowej. Ponieważ zmiana pH fazy ciekłej powoduje ustalenie się nowego stanu równowagi o innych stężeniach w fazie gazowej, więc pozostałe punkty krzywej można interpretować jedynie jako odzwierciedlenie przebiegu zmian pojemności buforowej w kroplach wody o różnych pH, pozostających w równowadze z fazą gazową o ściśle określonym, ale niestety nieznanym nam składzie.

W niniejszej pracy przeprowadzono analizę pojemności buforowej wody atmosferycznej w funkcji pH jako zmiennej zależnej od całkowitego składu fazy ciekłej lub składu fazy gazowej.

Pojemność buforową wody atmosferycznej w funkcji całkowitego składu fazy ciekłej (całkowitych stężeń kwasów i zasad) opisuje wyrażenie (5.174)

$$\beta = \frac{d\left(\sum_{i} (zm_{s})_{i} - \sum_{i} (m_{s})_{i}\right)}{dpH} =$$

$$2,303 \left[\frac{K_{w}}{m_{H^{*}}} + m_{H^{*}} + \frac{m_{H^{*}}K_{N(-HI)}m_{N(-HI)}K_{w}}{\left(K_{N(-HI)}m_{H^{*}} + K_{w}\right)^{2}} + \sum_{i} \frac{m_{H^{*}}K_{i}m_{i}}{\left(m_{H^{*}} + K_{i}\right)^{2}} + \frac{K_{1c}K_{co_{2}}^{H}p_{co_{1}}}{m_{H^{*}}} + \frac{4K_{1c}K_{2c}K_{co_{2}}^{H}p_{co_{1}}}{m_{H^{*}}^{2}}\right],$$
(5.174)

gdzie m_{H^*} jest również funkcją całkowitych stężeń kwasów i zasad obecnych w roztworze. W ogólnym przypadku wyznaczenie m_{H^*} wymaga rozwiązania układu równań stanowiącego pełny model termodynamiczny badanego układu. W szczególnych przypadkach zarówno wyrażenie na pojemność buforową (5.174), jak i wyznaczenie m_{H^*} może się uprościć. W zależności od wartości stosunku całkowitych stężeń kwasów i zasad można pominąć udział niektórych układów buforujących (sprzężonych ze sobą par kwas - zasada) w pojemności buforowej wody atmosferycznej.

Gdy w roztworze spełniony jest warunek $m_{N(-101)} + \sum (zm_B)_1 < 2m_{S(VT)} + \sum (m_A)_1 + m_{A'} + m_{L'}$, to można zaniedbać udział sprzężonych ze sobą par CO₂·H₂O - HCO₃⁻, HCO₃⁻ - CO₃⁻² oraz H₂O - OH⁻ i opisać pojemność buforową prostszym równaniem (5.175):

$$\beta = 2,303 \left[m_{H^*} + \frac{m_{H^*} K_{N(-HI)} m_{N(-HI)} K_w}{\left(K_{N(-HI)} m_{H^*} + K_w \right)^2} + \sum_i \frac{m_{H^*} K_i m_i}{\left(m_{H^*} + K_i \right)^2} \right]$$
(5.175)

Jeżeli stała dysocjacji choćby jednego z kwasów ujętych w sumie występującej w tym równaniu jest większa od 0,01, to pojemność buforową wody atmosferycznej można wyrazić jeszcze prostszą zależnością (5.176):

$$B = 2,303 \left[m_{H^*} + \sum_{i} \frac{m_{H^*} K_i m_i}{\left(m_{H^*} + K_i \right)^2} \right]$$
(5.176)

W przypadku gdy w roztworze $m_{N(-HII)} + \sum (zm_B)_i > 2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i + m_A + m_{L'}$ i roztwór nie jest zbyt silnie alkaliczny, tzn., gdy spełnione jest kryterium (5.27), o pojemności buforowej decydują tylko dwie sprzężone ze sobą pary kwas - zasada: NH₄⁺ - NH₃ i CO₂-H₂O - HCO₃⁻. W takim przypadku pojemność buforową wody atmosferycznej można opisać prostym wzorem (5.178):

$$= \frac{d\left(\sum_{i} (zm_{s})_{i} - \sum_{i} (m_{s})_{i}\right)}{dpH} = 2,303 \left[\frac{m_{H^{*}} K_{N(-HI)} m_{N(-HI)} K_{*}}{\left(K_{N(-HI)} m_{H^{*}} + K_{*}\right)^{2}} + \frac{K_{1c} K_{co,}^{H} p_{co,}}{m_{H^{*}}}\right]$$
(5.178)

Zasadniczą trudność w obliczaniu pojemności buforowej sprawia wyznaczenie stężenia jonów wodorowych, będącego funkcją całkowitych stężeń kwasów i zasad obecnych w roztworze. Wyprowadzone w niniejszej pracy uproszczone modele termodynamiczne ułatwiają rozwiązanie tego problemu bez konieczności numerycznego rozwiązywania złożonego układu równań, stanowiącego pełny model termodynamiczny analizowanego układu. Pojemność buforową wody atmosferycznej w funkcji składu fazy gazowej opisuje równanie (5.179):

$$\beta = \frac{d\left(\sum_{i} (zm_{s})_{i} - \sum_{i} (m_{s})_{i}\right)}{dpH} = \frac{2}{303} \left(m_{H^{*}} + \frac{K_{N(-HI)}K_{NH_{3}}^{H} p_{NH_{3}}m_{H^{*}}}{K_{W}} + 2\frac{K_{1S(V)}K_{2S(V)}K_{H_{3}SO_{4}}^{H} p_{H_{3}SO_{4}}}{m_{H^{*}}^{2}} + \frac{\sum_{i} K_{1i}K_{i}^{H} p_{i}}{m_{H^{*}}} + \frac{4\sum_{i} K_{1i}K_{2i}K_{i}^{H} p_{i}}{m_{H^{*}}^{2}} + \frac{K_{W}}{m_{H^{*}}}\right)$$

$$(5.179)$$

Do sum $\sum K_{1i}K_{i}^{H}p_{i}$ i $\sum K_{1i}K_{2i}K_{i}^{H}p_{i}$ występujących po prawej stronie równania nie wchodzi H₂SO₄. W sumach tych można pominąć kwas jednoprotonowy *j* z błędem mniejszym niż δ , gdy spełnia on przynajmniej w stosunku do jednego z pozostałych kwasów warunek $K_{1j}K_{j}^{H}p_{j} < 0,01\delta K_{1k}K_{k}^{H}p_{k}$, a kwas dwuprotonowy, gdy oprócz powyższego warunku spełnia jeszcze dodatkowo warunek $K_{1j}K_{2j}K_{j}^{H}p_{j} < 0,01\delta K_{1k}K_{2k}K_{k}^{H}p_{k}$. Dla pominięcia wyrazu związanego z H₂SO₄ wystarczy spełnienie ostatniego z wymienionych warunków. Zwykle woda atmosferyczna nie jest zbyt alkaliczna (pH < 8,3), co pozwala

pominąć jeszcze
$$\frac{K_{W}}{m_{H^*}}$$
, a w sumie $\sum_i K_{1i} K_{2i} K_i^H p_i$ wyraz $K_{1c} K_{2c} K_{CO_2}^H p_{CO_2}$

Wyniki obliczeń przeprowadzonych na podstawie równania (5.174) (w funkcji składu fazy ciekłej) i (5.179) (w funkcji składu fazy gazowej) prezentują odpowiednio rys. 25 i rys. 28, przedstawiające zależność $\beta = f(pH)$, gdzie pH jest odpowiednią funkcją składu fazy ciekłej lub funkcją składu fazy gazowej. W obu tych przypadkach przebieg funkcji $\beta = f(pH)$ jest inny. Jaka jest więc interpretacja tych wykresów?

Wykres $\beta = f(pH)$ sporządzony dla zmienianego składu fazy ciekłej przy stałym p_{co_1} należy interpretować jako zbiór punktów odpowiadających różnym kroplom, z których każda ma inny skład całkowity i pozostaje w równowadze z fazą gazową o innym składzie. Jedynie ciśnienie cząstkowe CO₂ w fazie gazowej jest takie samo dla każdej kropli. Znając założony skład całkowity fazy ciekłej nie znamy odpowiadającego mu równowagowego składu fazy gazowej. Jednak możemy go łatwo obliczyć za pomocą uproszczonych zależności otrzymanych w niniejszej pracy.

Należy w tym miejscu zaznaczyć, że podobnie należy interpretować wykresy przedstawiające zależność równowagowego składu fazy ciekłej w funkcji jej składu całkowitego. Wykres $\beta = f(pH)$ sporządzony dla zmienianego składu fazy gazowej opisuje zmiany pH i β w tej samej kropli, zachodzące w wyniku ustalania się coraz to nowych równowag pod wpływem zmian składu fazy gazowej. Interpretacja wykresów przedstawiających zależność równowagowego składu fazy ciekłej w funkcji składu fazy gazowej jest podobna.

Zależność pojemności buforowej od całkowitego składu fazy ciekłej (5.174) może być przydatna do analizy odporności odczynu wody atmosferycznej na zmiany jej składu, spowodowane wychwytywaniem cząstek aerozoli z otaczającego powietrza. Z kolei zależność pojemności buforowej od składu fazy gazowej (5.179) może służyć do analizy odporności odczynu wody atmosferycznej na zmiany rodzaju i stężeń zanieczyszczeń gazowych obecnych w powietrzu.

Jak wskazują otrzymane w niniejszej pracy wyniki (rys. 28, 32, 35 - 37), pojemność buforowa w układach gaz - ciecz w warunkach utrzymywania się w fazie gazowej stałych ciśnień cząstkowych (w układach otwartych) może osiągać duże wartości. Ogólnie, pojemność buforowa w tych układach jest tym większa, im wyższe są stężenia gazów o silnie kwaśnym charakterze i amoniaku. Im wyższe są stężenia gazów kwaśnych, przy tym niższym stężeniu NH_{3(g)} osiągane są duże wartości pojemności buforowej, powodujące tak minimalne zmiany pH fazy ciekłej, że praktycznie można przyjąć je za stałe. Te "ustalone" wartości pH są tym niższe, im wyższe są stężenia gazów kwaśnych. Tak więc, im wyższe są stężenia gazów kwaśnych, na tym niższym poziomie "ustala" się pH roztworu i nawet wysokie stężenia NH₃ nie powodują widocznego podwyższenia pH.

Jakie są implikacje takiego zachowania się badanych układów dla atmosfery? Uzyskane w pracy wyniki prowadzą do wniosku, że w układach otwartych w zakresie atmosferycznych stężeń amoniaku wartość pH wody atmosferycznej może utrzymywać się na praktycznie stałym poziomie przy stężeniach $H_2SO_{4(g)}$ i $HNO_{3(g)}$ odpowiednio rzędu 10^{-18} i 10^{-6} ppm oraz wyższych. W tych warunkach obecność w wodzie atmosferycznej jonów metali alkalicznych i ziem alkalicznych nie ma praktycznie wpływu na jej pH. Może to tłumaczyć obserwowany brak zmniejszania się kwasowości wody atmosferycznej mimo ograniczania emisji SO₂ i NO_x, będących prekursorami $H_2SO_{4(g)}$ i $HNO_{3(g)}$.

Obniżenie kwasowości wody atmosferycznej wymagałoby takiego ograniczenia emisji SO_2 i NO_x , by stężenia zanieczyszczeń wtórnych $H_2SO_{4(g)}$ i $HNO_{3(g)}$ były bardzo niskie, niższe odpowiednio od 10^{-18} i 10^{-6} ppm. Dopiero w takich warunkach pojemność buforowa nie byłaby tak duża, by utrzymywało się prawie stałe pH wody atmosferycznej, a obecność

rozpuszczonych w wodzie innych niż amoniak związków alkalicznych również przyczyniałaby się do podwyższenia jej pH.

Należy pamiętać, że wnioski te są słuszne dla układów atmosferycznych gaz - ciecz o praktycznie stałych stężeniach w fazie gazowej (układów otwartych), w których ubytek składnika w fazie gazowej wskutek pochłaniania go w kroplach wody atmosferycznej jest nieznaczny. W atmosferze takie układy spotykane są w następujących warunkach:

- w przypadku ustalenia się stanu stacjonarnego między emisją i/lub powstawaniem zanieczyszczeń gazowych w atmosferze a ich usuwaniem z fazy gazowej atmosfery,
- przy przeciwprądowym ruchu powietrza i kropli deszczu, gdy woda atmosferyczna jest już wstępnie nasycona rozpuszczalnymi gazami na wyższych wysokościach,
- gdy faza ciekła pozostaje w równowadze z nieskończenie dużą objętością fazy gazowej (gdy stosunek objętości wody do objętości powietrza dąży do zera); niski stosunek objętości cieczy do objętości powietrza jest typowy dla aerozoli i początku opadu.

W innych warunkach, na przykład dla układów na obszarach odległych od źródeł zanieczyszczeń, gdzie zanieczyszczenia nie są w sposób ciągły wprowadzane lub wytwarzane w atmosferze lub dla układów bardzo gęstych mgieł i chmur i bardzo dobrze rozpuszczalnych gazów podane wnioski mogą nie być słuszne.

Osiągnięte w niniejszej pracy rezultaty mają charakter zarówno poznawczy, jak i praktyczny. Dzięki odmiennemu od stosowanego zwykle sposobu analizy równowag oraz szerokiemu jej zakresowi uzyskano wiele nowych informacji i wyciągnięto na ich podstawie o wiele dalej idące wnioski niż dotychczasowe. Dokonano także uogólnienia otrzymanych wyników formułując ogólne uproszczone modele termodynamiczne równowagi układów atmosferycznych gaz - ciecz typu NH₃ - mocne zasady - mocne kwasy - słabe kwasy - CO₂ - H₂O.

Ogólne wzory (5.142) - (5.158), (5.175), (5.177) i (5.179), wchodzące w skład sformułowanych modeli termodynamicznych, pozwalają na znaczne uproszczenie opisu stanów równowag w układach atmosferycznch gaz - ciecz. Skomplikowany układ trudnych do rozwiązania nieliniowych równań algebraicznych można zastąpić kilkoma prostymi równaniami podającymi bezpośrednio zależność między równowagowymi stężeniami poszczególnych składników układu a składem fazy gazowej lub całkowitym składem fazy ciekłej. Wzory te wraz z kryteriami pomijalności wpływu poszczególnych gazów na równowagowy skład fazy ciekłej (5.159) i (5.160) stanowią proste w zastosowaniu, a jednocześnie bardzo efektywne narzędzie do badania i interpretacji równowag oraz pojemności buforowej dowolnych układów atmosferycznych gaz - ciecz typu NH₃ - mocne

zasady - mocne kwasy - słabe kwasy - CO_2 - H_2O . Stworzone narzędzie oprócz zastosowania do badań statyki może być również wykorzystywane do modelowania dynamiki procesów zachodzących w zanieczyszczonej atmosferze we fragmencie dotyczącym obliczania siły napędowej.

Wzory opisujące równowagowy skład fazy ciekłej w funkcji jej składu całkowitego mogą ponadto znależć zastosowanie w środowiskowych badaniach składu chemicznego wód atmosferycznych, na przykład do oceny jakości wyników pomiarów składu i do poprawnego obliczania średnich wartości stężeń jonów wodorowych, a w efekcie średnich wartości pH.

Wnioski

Przedstawione w niniejszej pracy wyniki analizy termodynamicznej wieloskładnikowych układów atmosferycznych gaz - ciecz pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

 Sformułowane uproszczone modele termodynamiczne (wzory ogólne (5.142) - (5.158)) wraz z kryteriami pomijalności wpływu kwaśnych zanieczyszczeń gazowych na równowagowy skład fazy ciekłej (5.159) - (5.160) stanowią efektywne i łatwe w zastosowaniu narzędzie do badania i interpretacji równowag w złożonych układach atmosferycznych gaz - ciecz typu NH₃ - mocne zasady - mocne kwasy - słabe kwasy -CO₂ - H₂O.

Modele te mogą również być przydatne w matematycznym modelowaniu procesów przemian zanieczyszczeń w atmosferze we fragmencie dotyczącym obliczania siły napędowej.

- 2. Wyprowadzone wzory opisujące równowagowy skład roztworu w funkcji całkowitych stężeń kwasów i zasad obecnych w roztworze oprócz zastosowania do teoretycznych badań równowag mogą również znależć zastosowanie praktyczne do oceny jakości wyników analiz składu chemicznego wody atmosferycznej.
- 3. Wpływ kwaśnego zanieczyszczenia gazowego j na równowagowy skład i pH fazy ciekłej otwartych układów atmosferycznych jest do pominięcia z błędem mniejszym od δ , gdy przynajmniej w stosunku do jednego z pozostałych kwaśnych gazów (k) spełnione są następujące kryteria:

 $K_{1i}K_i^H p_j < 0.01\delta K_{1k}K_k^H p_k$

$K_{1i}K_{2i}K_{i}^{H}p_{i} < 0.01\delta K_{1k}K_{2k}K_{k}^{H}p_{k}$

W przypadku gdy j jest kwasem jednoprotonowym, spełnione musi być pierwsze kryterium, a gdy jest kwasem dwuprotonowym, spełnione muszą być oba kryteria.

- 4. Największy wpływ na równowagowy skład i siłę jonową fazy ciekłej otwartych układów atmosferycznych mają NH_{3(g)}, H₂SO_{4(g)}, HNO_{3(g)} i HCl_(g), z których decydujący wpływ mają NH_{3(g)} i H₂SO_{4(g)}. Wpływ HNO_{3(g)} i HCl_(g) staje się porównywalny z wpływem NH_{3(g)} i H₂SO_{4(g)} dopiero przy odpowiednio niskich stężeniach NH_{3(g)} i/lub H₂SO_{4(g)}.
- 5. Wpływ SO_{2(g)} i HCOOH_(g) na pH i skład równowagowy fazy ciekłej otwartych układów atmosferycznych może być widoczny dopiero, gdy stężenia mocnych kwasów w fazie gazowej będą spełniać warunki:

 $p_{H_2SO_4} < 5,4.10^{-17} \text{ ppm}$

$p_{HNO_3} < 4,4.10^{-7} \text{ ppm}$

 $p_{HCl} < 7,1 \cdot 10^{-7} \text{ ppm}$

6. HNO_{2(g)} i CH₃COOH_(g) mogą wywierać wpływ na pH i skład fazy ciekłej otwartych układów atmosferycznych dopiero, jeśli:

 $p_{H_2SO_4} < 2,0.10^{-18} \text{ ppm}$

 $p_{HNO_3} < 1,6-10^{-8} \text{ ppm}$

 $p_{HCl} < 2,7.10^{-8}$ ppm,

przy czym dla HNO_{2(g)} musi być jeszcze dodatkowo spełniony warunek $p_{so_2} < 3,3 \cdot 10^{-2}$ ppm.

 Wpływ CO_{2(g)} na pH i skład fazy ciekłej otwartych układów atmosferycznych będzie dostrzegalny, gdy:

 $p_{H_1SO_4} < 2,2-10^{-20} \text{ ppm}$

 $p_{HNO_3} < 1,7 \cdot 10^{-10} \,\mathrm{ppm}$

 $p_{HCl} < 2,9.10^{-10} \text{ ppm}$

 $p_{so_1} < 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ ppm}$

 $p_{HNO_1} < 2, 1 \cdot 10^{-2} \text{ ppm}$

 $p_{HCOOH} < 8,0.10^{-4} \text{ ppm}$

 $p_{CH,COOH} < 6,0.10^{-3} \text{ ppm}$

8. Średnią wartość pH wody atmosferycznej można wyznaczać ze średniej ważonej stężenia jonów wodorowych tylko w przypadku równoczesnego spełnienia w poszczególnych próbkach wody następujących warunków:

• $m_{N(-III)} + \sum (zm_B)_i < 2m_{S(VI)} + \sum (m_A)_i$.

• oprócz dwutlenku węgla nie występują inne słabe kwasy,

• siła jonowa < $2 \cdot 10^{-2}$ mol/kg.

W przeciwnym razie stężenie jonów H^+ nie jest wielkością zachowawczą i jego średnią wartość należy obliczać przez uśrednianie innej wielkości o własnościach zachowawczych.

9. W przypadku wód atmosferycznych typu woda deszczowa oraz woda mgieł i chmur dwa ostatnie z wymienionych we wniosku 7 warunków są często spełnione. W razie niespełnienia tylko pierwszego warunku średnie stężenie jonów H⁺ można obliczać za pomocą prostego wzoru

$$\overline{m}_{H^*} = \frac{K_{1C}K_{CO_2}^H p_{CO_2}}{\overline{a}}$$

gdzie \overline{a} oznacza średnią ważoną wyrażenia $m_{N(-III)} + \sum (zm_B)_i - 2m_{S(VI)} - \sum (m_A)_i$.

W przypadkach gdy oprócz pierwszego nie jest spełniony również warunek drugi i/lub trzeci, średnie stężenie jonów H^+ powinno się obliczać za pomocą jednego ze wzorów (5.162) - (5.173), dobranego odpowiednio do konkretnego przypadku.

10. Pojemność buforowa otwartych układów atmosferycznych gaz - ciecz w obecności gazów o silnie kwaśnym charakterze może osiągać duże wartości. Jest ona tym większa, im wyższe są stężenia H₂SO_{4(g)}, HNO_{3(g)} i NH_{3(g)}. Począwszy od pewnych wartości stężeń NH_{3(g)}, zależnych od stężeń H₂SO_{4(g)}, i HNO_{3(g)}, pojemność buforowa jest tak duża, że zmiany pH roztworu, mimo dużych zmian stężeń NH_{3(g)}, są tak minimalne, że w przybliżeniu można przyjąć, iż utrzymuje się ono na stałym poziomie. Wartość pH fazy ciekłej "ustala się" na tym niższym poziomie i przy tym niższych stężeniach NH_{3(g)}, im wyższe są stężenia H₂SO_{4(g)}, i HNO_{3(g)}. Przy stężeniach H₂SO_{4(g)} i HNO_{3(g)} wynoszących odpowiednio 10⁻¹⁵ i 10⁻⁵ ppm oraz stężeniu NH_{3(g)} większym od około 8·10⁻⁴ ppm, pH fazy ciekłej utrzymuje się na poziomie około 2,5, a przy stężeniach H₂SO_{4(g)} i HNO_{3(g)} wynoszących odpowiednio 10⁻¹⁸ i 10⁻⁶ ppm i stężeniu NH_{3(g)} większym od około 5·10⁻³ ppm na poziomie około 3,9.

- 11. W zakresie atmosferycznych stężeń NH_{3(g)} dochodzi do utrzymywania się wartości pH fazy ciekłej układu otwartego gaz ciecz na praktycznie stałym poziomie przy stężeniach H₂SO_{4(g)}, i HNO_{3(g)} odpowiednio rzędu 10⁻¹⁸ i 10⁻⁶ ppm i wyższych. W tych warunkach obecność w fazie ciekłej jonów metali alkalicznych i ziem alkalicznych o stężeniach do 10⁻² mol/kg nie ma praktycznie wpływu na pH fazy ciekłej.
- 12. Duża pojemność buforowa otwartych układów atmosferycznych gaz ciecz i związane z tym utrzymywanie się pH na praktycznie stałym poziomie może być jednym z powodów obserwowanego braku wpływu ograniczania emisji SO₂ i NO_x na obniżanie się kwasowości wody atmosferycznej.

Literatura

- Adamowicz R.F.: A model for the reversible washout of sulfur dioxide, ammonia and carbon dioxide from a polluted atmosphere and the production of sulfates in raindrops, Atmospheric Environment 13, 105 - 121, 1979.
- Allen A.G., Harrison R.M., Erisman J.W.: Field measurements of the dissociations of ammonium nitrate and ammonium chloride aerosols, Atmospheric Environment 23, 1591 - 1599, 1989.
- 3. Appel B.R., Winer A.M., Tokiwa Y., Biermann H.W.: Comparison of atmospheric nitrous acid measurements by annular denuder and differential optical absorption systems, Atmospheric Environment 24A, 611 616, 1990.
- 4. ApSimon H.M., Kruse M., Bell J.N.B.: Ammonia emissions and their role in acid deposition, Atmospheric Environment 21, 1939 1946, 1987.
- Arlander D.W., Cronn D.R., Farmer J.C., Menzia F.C., Westberg G.H.H.: Gaseous oxygenated hydrocarbons in the remote marine troposphere, Journal of geophysical Research 95, 16391 - 16403, 1990.
- 6. Atkinson R., Lloyd A.C.: Evaluation of kinetic and mechanistic data for modeling of photochemical smog, J. Phys. Chem. ref. Data 13, 315 444, 1984.
- 7. Barrie L.A.: An improved model of reversible SO₂ washout by rain, Atmospheric Environment 12, 407 412, 1978.
- Bassett M., Seinfeld J.H.: Atmospheric equilibrium model of sulfate and nitrate aerosols, Atmospheric Environment, 17, 2237 - 2252, 1983.
- Behra P., Sigg L., Stumm W.: Dominating influence of NH₃ on the oxidation of aqueous SO₂: the coupling of NH₃ and SO₂ in atmospheric water, Atmospheric Environment 23, 2691 - 2707, 1989.

16

195

- Berresheim H., Eisele F.L., Tanner D.J., Covert D.S., Mc Innes L., Ramsay-Bell D.C.: Atmpspheric sulfur chemistry and cloud condensation nuclei (CCN) concentrations over the northeastern Pacific coast, J. geophys. Res., 98, 12 701 - 12 711, 1993.
- Borowska M., Dyduch B.: Skład opadów atmosferycznych w Katowicach Załężu, Materiały Konferencyjne IX Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej nt. "Chemizm opadów atmosferycznych, wód powierzchniowych i podziemnych", str. 29 - 30, Łódź, 18 - 20.IX. 1996.
- 12. Boyce S.D., Hoffmann M.R.: Kinetics and mechamism of the formation of hydroxymethanesulfonic acid at low pH, J. Phys. Chem. 88, 4740 4746, 1984.
- Brandt C., van Eldik R.: Transition metal-catalyzed oxidation of sulfur (IV) oxides. Atmospheric-relevant processes and mechanisms, Chem. Rev. 95, 119 - 180, 1995.
- 14. Brewer R.L., Gordon R.J., Shepard L.S.: Chemistry of mist and fog from the Los Angeles urban area, Atmospheric Environment 17, 2267 2270, 1983.
- 15. Brimblecombe P.: Air Composition and Chemistry, Cambridge University Press, Cambridge 1996.
- Bromley L. A.: Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions, AIChE J., 19, 313, 1972.
- Brosset C.: Water-soluble sulphur compounds in aerosols, Atmospheric Environment 12, 25 - 38, 1978.
- Buishand T.A., Kempen G.T., Frantzen A.J., Reijnders H.F.R., van den Eshof A.J.: Trend and seasonal variation of precipitation chemistry data in the Netherlands, Atmospheric Environment 22, 339 - 348, 1988.
- 19. Calvert J.G., Stockwell W.R.: Acid generation in the troposphere by gas-phase chemistry, Envir. Sci. Technol.17, 428, 1983.
- Chameides W.L., Davis D.D.: Aqueous phase source of formic acid in clouds, Nature 304, 427 429, 1983.
- Charlson R.J., Covert D.S., Larson T.V., Waggoner A. P.: Chemical properties of tropospheric sulfur aerosols, Atmospheric Environment 12, 39 - 53, 1978.
- Chen C., Britt H.I., Boston J.F., Evans L.B.: Extension and application of the Pitzer equation for vapour-liquid electrolyte systems with molecular solutes AIChE J. 24, 820 -831, 1979.
- 23. Clegg S.L., Brimblecombe P.: Equilibrium partial pressures of strong acids over concentrated saline solutions HNO₃, Atmospheric Environment 22, 91 100, 1988.

- Cohen M.D., Flagan R.C., Seinfeld J.H.: Studies of concentrated electrolyte solutions using the electrodynamic balance. 2. Water activities for mixed electrolyte solutions, J. Phys. Chem. 91, 4575, 1987.
- Colett Jr J., Oberholzer B., Staehelin J.: Cloud chemistry at Mt Rigi, Switzerland: dependence on drop size and relationship to precipitation chemistry, Atmospheric Environment 27A, 33 - 42, 1993.
- 26. Composition, Chemistry, and Climate of the Atmosphere, Van Nostrand Reinhold, New York 1995.
- 27. Dasgupta P.K., Dong S.: Solubility of ammonia in liquid water and generation of trace levels of standard gaseous ammonia, Atmospheric Environment, 20, 565 570, 1986.
- Davies T.D.: Rainborne SO₂, precipitation pH and airborne SO₂ over short sampling times throughout individual events, Atmospheric Environment 18, 2499 - 2502, 1984.
- 29. Dawson G.A., Farmer J.C.: Soluble atmospheric trace gases in the southwestern United
- States 2. Organic Species HCHO, HCOOH, CH₃COOH, Journal of geophysical Research 93, 5200 5206, 1988.
- Doyle G.J., Tauzon E.C., Graham R.A., Mischke T.M., Winer A.M., Pitts J.N.: Simultaneous concentrations of ammonia and nitric acid in a polluted atmosphere and their equilibrium relationship to particulate ammonium nitrate, Envir. Sci. Technol. 13, 1416 - 1419, 1979.
- Eisele F.L., Tanner D.J.: Measurement of the gas phase concentration of H₂SO₄ and MSA and estimates of H₂SO₄ production and loss in the atmosphere, J. Geophys. Res. 98, 9001 - 9010, 1993.
- 32. Eriksson E.: Composition of atmospheric precipitation I. Nitrogen compounds, Tellus 4, 215 232, 1952.
- Galloway J.N., Gaudry A.: The composition of precipitation on Amsterdam Island, Indian Ocean, Atmospheric Environment, 18, 2649 - 2656, 1984.
- 34. Galloway J.N., Likens G.E., Keene W.C., Miller J.M.: The composition of precipitation in remote areas of the world, J. Geophys. Res. 87, 8771 8786, 1982.
- Galloway J.N., Keene W.C., Artz R.S., Miller J.M., Church T.M., Knap A.H.: Processes controlling the concentration of SO₄², NO₃⁻, NH₄⁺, H⁺, HCOO⁻ and CH₃COO⁻ in precipitation on Bermuda, Tellus 41(B), 427 443, 1989.
- 36. Graedel T.E., Weschler C. J.: Chemistry within aqueous atmospheric aerosols and raindrops, Reviews of Geophysics and Space Physics, 19, 505 539, 1981.

- 37. Graedel T.E., Weschler C. J., Mandich M.L.: Influence of transition metal complexes on atmospheric droplet acidity, Nature 317, 240 242, 1985.
- Grosjean D.: The stability of particulate nitrate in the Los Angeles atmosphere, Sci. total Envir. 25, 263 - 275, 1982.
- Grosjean D.: Organic acids in southern California air: Ambient concentrations, mobile source emissions, *in situ* formation and removal processes, Environmental Science and Technology 23, 1506 - 1514, 1989.
- 40. Gundel L.A., Benner W.H., Hansen A.D.A.: Chemical composition of fog water and interstitial aerosol in Berkeley, California, Atmospheric Environment 28, 2715 2725, 1994.
- 41. Hansen K., Draaijers G.P.J., Ivens W.P.M.F., Gundersen P., van Leeuvens N.F.M.: Concentration variations in rain and canopy throughfall collected sequentially during individual rain events, Atmospheric Environment 28, 3195 - 3205, 1994.
- 42. Harrison R.M., Pio C.A.: An investigation of atmospheric HNO₃ NH₃ NH₄NO₃ equilibrium relationship in a cool, humid climate, Tellus 35 B, 155 159, 1983.
- 43. Harrison R.M., Pio C.A.: Major ion composition and chemical associations of inorganic atmospheric aerosols, Environ. Sci. Technol. 17, 169 174, 1983.
- 44. Harrison R.M, Msibi I.M.: Validation of techniques for fast response measurement of HNO₃ and NH₃ and determination of the [HNO₃][NH₃] concentration product, Atmospheric Environment 28, 247 255, 1994.
- Harvie C.E., Weare J.H.: The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O systems from zero to high concentration at 25°C. Geochim. Cosmochim. Acta 44, 981 - 997, 1980.
- Harvie C.E., Moller N., Weare J.H.: The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strength at 25°C, Geochim. Cosmochim. Acta 48, 723 - 751, 1984.
- Hedin L.O., Granat L., Likens G.E., Buishand T.A., Galloway J. N., Butler T.J., Rhode H.: Steep declines in atmospheric base cations in regions of Europe and North America, Nature 367, 351 - 354, 1994.
- 48. Hegg D. A., Hobbs P. V.: Cloud water chemistry and the production of sulfates in clouds, Atmospheric Environment 15, 1597 1604, 1981.
- 49. Herman H.: Skala czasu procesu pochłaniania zanieczyszczeń przez krople mgieł i chmur. Część I. Procesy dyfuzyjne, Arch. Ochr. Środ. 1-2, 7 22, 1989.

- Herman H.: Skala czasu procesu pochłaniania zanieczyszczeń przez krople mgieł i chmur. Część II. Procesy dyfuzyjne z reakcją chemiczną, Arch. Ochr. Środ. 3 - 4, 7 - 20, 1989.
- Herman H.: Skala czasu procesu pochłaniania zanieczyszczeń przez krople mgieł i chmur. III. Wpływ wodności układu, Arch. Ochr. Środ. 1-2, 19 - 26, 1990.
- Hildemann L.M., Russell A.G., Cass G.R.: Ammonia and nitric acid concentrations in equilibrium with atmospheric aerosols: experiment vs theory, Atmospheric Environment 18, 1737 - 1750, 1984.
- 53. Hill F.B., Adamowicz R.F.: A model for rain composition and the washout of sulfur dioxide, Atmospheric Environment 11, 917 927, 1977.
- 54. Hoffmann M.R.: Kinetics and mechanisms of chemical reactions in clouds and fogs, European Science Foundation Symposium on Cloud Chemistry, Cambridge, England 1987.
- 55. Horvath L.: Trend of the nitrate and ammonium content of precipitation water in Hungary for the last 80 years, Tellus 35B, 304 308, 1983.
- 56. Jacob D.J.: Comment on "The photochemistry of a remote stratiform cloud", J. Geophys. Res. 90, 5864, 1985.
- 57. Jacob D.J.: Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulphate, J. geophys. Res. 91, 9807 9826, 1986.
- Jacob D.J., Wofsy S.W.: Photochemistry of biogenic emissions over the Amazon forest, J. geophys. Res. 93, 1477 - 1486, 1988.
- 59. Jaenicke R.: Natural aerosols, Ann. N.Y. Acad. Sci. 338, 317-329, 1980. (za Graedel T.E., Weschler C.J. [51])
- Jaeschke W., Dierssen J., Volkwein S., Wohlgemuth J.: Phase partitioning and redox processes in fog and clouds systems [In] Heterogenous and Liquid Phase Processes, pp 163 - 174, Peter Warneck (Editor), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1996.
- 61. Johnson C.A., Sigg L., Zobrist J.: Case studies on the chemical composition of fogwater:
 - the influence of local gaseous emissions, Atmospheric Environment 21, 2365 2374, 1987.
- 62. Joos F., Baltensperger U.: A field study on chemistry, S(IV) oxidation rates and vertical transport during fog conditions, Atmospheric Environment 25A, 217 230, 1991.
- 63. Junge Ch. E.: Air Chemistry and Radioactivity, Academic Press, New York and London 1963.

- 64. Kawamura K., Kaplan I.R.: Capillary gas chromatography determination of volatile organic acids in rain and fog samples, Analyt. Chem. 56, 1616 1620, 1984.
- Kawamura K., Ng L.L., Kaplan I.R.: Determination of organic acid (C₁ C₁₀) in the atmosphere motor exhausts and engine oils, Envir. Sci. Technol. 19, 1082 - 1086, 1985.
- Kawamura K. Steinberg S., Kaplan I.R.: Capillary gas chromatography determination of short chain dicarboxylic acids in rain, fog and mist, Int. J. Envir. Analyt. Chem. 19, 175 - 188, 1985.
- 67. Kawamura K., Kasukabe H., Barrie L.A.: Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: one year of observations, Atmospheric Environment 30, 1709 1722, 1996.
- Kawamura K., Steinberg S., Kaplan I.R.: Concentrations of monocarboxylic and dicarboxylic acids and aldehydes in southern California wet precipitations: comparison of urban and nonurban samples and compositional changes during scavenging, Atmospheric Environment 30, 1035 - 1052, 1996.
- Keene W.C., Galloway J.N., Holdren Jr J.D.: Measurement of weak organic acidity in precipitation from remote areas of the world, Journal of geophysical Research 88, 5122 -5130, 1983.
- Khare P., Satsangi G.S., Kumar N., Maharaj Kumari K., Srivastava S.S.: HCHO, HCOOH and CH₃COOH in air and rain water at a rural tropical site in north central India, Atmospheric Environment 31, 3867 - 3875, 1997.
- 71. Khwaja H.A., Liaquat H.: Chemical characterization of acid precipitation in Albany, New York, Atmospheric Environment 20, 965 - 969, 1990.
- 72. Kumar S.: An Eulerian model for scavenging of pollutants by raindrops, Atmospheric Environment 19, 769 778, 1985.
- 73. Kumar S.: The characteristic time to achieve interfacial phase equilibrium in cloud drops, Atmospheric Environment 23, 2299 2304, 1989.
- Kusik C.L., Meissner H.P.: Electrolytic activity cefficients in inorganic processing, AIChE Symp. Ser. 173, 14 - 20, 1978.
- 75. Laj P., Fuzzi S., Facchini M.C., Lind J.A., Orsi G., Preiss M. i in.: Cloud processing of soluble gases, Atmospheric Environment 31, 2589 2597, 1997.
- 76. Lee I.-Y., Shannon J.D.: Indications of nonlinearities in processes of wet deposition, Atmospheric Environment 19, 143 - 149, 1985.
- 77. Leighton H.G., Yau M.K., Macdonald A.M., Pitre J.S., Giles A.: A numerical simulation of the chemistry of a rainband, Atmospheric Environment 24A, 1211 1217, 1990.

- 78. Li Z., Aneja V. P.: Regional analysis of cloud chemistry at high elevations in the eastern United States, Atmospheric Environment 26 A, 2001 2017, 1992.
- Likens G. E., Bormann F. H., Pierce R. S., Faton J. S., Munn R. E.: Long-term trends in precipitation chemistry at Hubbard Brook, New Hampshire, Atmospheric Environment 18, 2641 - 2647, 1984.
- Liljestrand H.M.: Average rainwater pH, concepts of atmospheric acidity, and buffering in open systems, Atmospheric Environment 19, 487 - 499, 1985.
- 81. Liu X., Mauersberger G., Moller D.: The effects of cloud processes on the tropospheric photochemistry: an improvement of the EURAD model with a coupled gaseous and aqueous chemical mechanism, Atmospheric Environment 31, 3119 3135, 1997.
- 82. Losno R., Bergametti G., Carlier P., Mouvier G.: Major ions in marine rainwater with attention to sources of alkaline and acidic species, Atmospheric Environment 25A, 763 770, 1991.
- Lynch J. A., Grimm J.W. Bowersox V.C.: Trends in precipitation chemistry in the Unitated States: A national perspective, 1980-1992, Atmospheric Environment 29, 1231 - 1246, 1995.
- 84. Madronich S., Calvert J.G.: Permutation reactions of organic peroxy radicals in the troposphere, Journal of geophysical Research 95, 5697 5717, 1990.
- 85. Manahan S.E.: Environmental Chemistry, Sixth Edition, Lewis Publishers, London 1994.
- Marsh A.R.W., McElroy W.J.: The dissociation constant and Henry's Law constants of HCl in aqueous solution, Atmospheric Environment 19, 1075 - 1080, 1985.
- 87. Mason B.J.: The Physics of Clouds, Clarendon Press, Oxford 1971.

Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1996.

- Meng Z., Seinfeld J.H.: Time scales to achieve atmospheric gas aerosol equilibrium for volatile species, Atmospheric Environment 30, 2889 - 2900, 1996.
- 89. Minami Y., Ishizaka Y.: Evaluation of chemical composition in fog water near the summit of a high mountain in Japan, Atmospheric Environment 30, 3363 3376, 1996.
- 90. Mirabel Ph., George Ch., Magi L., Ponche J.L.: Gas-liquid interactions [In] Heterogenous and Liquid Phase Processes, pp 175 - 181, Peter Warneck (Editor),
- Moller D., Schieferdecker H.: A relationship between agricultural NH₃ emissions and the atmospheric SO₂ content over industrial areas, Atmospheric Environment 19, 695 -700, 1985.

- Moody J.L., Pszenny A.A.P., Gaudry A., Keene W.C., Galloway J.N., Polian G.: Precipitation composition and its variability in the southern Indian Ocean: Amsterdam Island, 1980-1987, J. geophys. Res. 96, 20,769 - 20,786, 1991.
- Munger W.: Chemistry of atmospheric precipitation in the north-central United States: influence of sulfate, nitrate, ammonia and calcareous soil particulates, Atmospheric Environment 16, 1633 - 1645, 1982.
- 94. Munger J. W., Jacob D. J., Waldman J. M., Hoffman M. R.: Fogwater chemistry in an urban atmosphere, J. geophys. Res. 88, 5109 5121, 1983.
- 95. Munn R. E., Likens G. E., Weisman B., Hornbeck J. W., Martin C. W., Bormann F. H.: A meteorological analysis of the precipitation chemistry event samples at Hubbard Brook (N. M.), Atmospheric Environment 18, 2775 - 2779, 1984.
- 96. Naik M.S., Khemani L.T., Momin G.A., Rao P.S.P., Pillai A.G., Safai P.D.: Variation in the ionic composition in convective showers in Pune, India, Tellus 46B, 68 75, 1994.
- Pena J.A., de Pena R.G., Boversox J.F., Takacs J.F.: SO₂ content in precipitation and its relationship with surface concentrations of SO₂ in the air, Atmospheric Environment 16, 1711 - 1715, 1982.
- Perrin D.D.: Ionization constants of inorganic acids and bases in aqueous solution, Pergamon Press, New York 1982.
- 99. Peterson T.W., Seinfeld J.H.: Calculation of sulfate and nitrate level in a growing, reacting aerosol, AIChE J., 25, 831 838, 1979.
- Pilinis C., Seinfeld J.H.: Continued development of a general equilibrium model for inorganic multicomponents atmospheric aerosols, Atmospheric Environment 21, 2453 -2466, 1987.
- Pio C.A., Harrison R.M.: Vapour pressure of ammonium chloride aerosol: effect of temperature and humidity, Atmospheric Environment 21, 2711 - 2715, 1987.
- 102. Pio C.A., Nunes T.V., Leal R.M.: Kinetic and thermodynamic behaviour of volatile ammonium compounds in industrial and marine atmosphere, Atmospheric Environment 26A, 505 - 512, 1992.
- 103. Pitzer K.S.: Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations, J. Phys. Chem. 77, 268 277, 1973.
- 104. Pitzer K.S., Mayorga G.: Thermodynamics of Electrolytes. II. Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with One or Both Ions Univalent, J. Phys. Chem., 77, 2300 - 2308, 1973.

- 105. Pitzer K.S., Kim J.J.: Thermodynamics of Electrolytes. IV. Activity and Osmotic Coefficient for Mixed Electrolytes. J. Am. Chem. Soc., 96, 5701 - 5707, 1974.
- 106. Possanzini M., Masia P., Di Palo V.: Speciation of ammonium containing species in
 - atmospheric aerosols, Atmospheric Environment 26A, 1995 2000, 1992.
- 107. Praca zbiorowa pod red. B.Walnej, L. Kaczmarka, J. Siepaka: Chemizm i oddziaływanie kwaśnych deszczy na środowisko przyrodnicze. Sesja naukowa, Poznań - Jeziory 1996.
- 108. Praca zespołowa: Zanieczyszczenie powietrza w Polsce w latach 1996 1997,
- Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska, Warszawa 1998.
- 109. Pratt G.C., Krupa S.V.: Aerosol chemistry in Minnesota and Wisconsin and its relation to rainfall chemistry, Atmospheric Environment 19, 961 971, 1985.
- 110. Pruppacher H.R., Klett J.D.: Microphysics of clouds and precipitation, D. Reidel Publishing Company, Hingham 1978.
- Radojevic M., Tyler B.J., Wicks A.J., Gay M.J., Choularton T.W.: Field studies of the SO₂/aqueous S(IV) equilibrium in clouds, Atmospheric Environment 24A, 323 - 328, 1990.
- 112. Ravichandran C., Padmanabhamurty B.: Acid precipitation in Delhi, India, Atmospheric Environment 28, 2291 - 2297, 1994.
- 113. Robinson R.A., Stokes R.H.: Electrolyte Solutions, Butterworths, London, U.K. 1965.
- 114. Ruprecht H., Sigg L.: Interactions of aerosols (ammonium sulfate, ammonium nitrate and ammonium chloride) and of gases (HCl, HNO₃) with fog water, Atmospheric Environment 24A, 573 - 584, 1990.
- 115. Sanhueza E., Andreae M.O.: Emission of formic and acetic acids from tropical savanna soils, Geophysical Research Letters 18, 1707 - 1710, 1991.
- 116. Sanhueza E., Arias M.C., Donoso L., Graterol N., Hermoso M., Marti I., Rondon A., Santana M.: Chemical composition of acid rains in the Venezuelan savannah region, Tellus 44B, 54 - 62, 1992.
- 117. Sanhueza E., Figueroa L., Santana M.: Atmospheric formic and acetic acids in Venezuela, Atmospheric Environment 30, 1861 - 1873, 1996.
- 118. Schurath U., Bongartz A., Kames J., Wunderlich C., Carstens T.: Laboratory determination of physico-chemical rate parameters pertinent to mass transfer into cloud and fog droplets [In] Heterogenous and Liquid Phase Processes, pp 182 - 189, Peter Warneck (Editor), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1996.

- 119. Schwartz S.E., Freiberg J.E.: Mass transport limitation to the rate of reaction of gases in liquid droplets: application to oxidation of SO₂ in aqueous solutions, Atmospheric Environment 15, 1129 - 1144, 1981.
- 120. Schwartz S.E., White W.H.: Solubility equilibrium of the nitrogen oxides and oxyacid in dilute aqueous solution, Adv. Envir. Sci. Eng. 4, 1 45, 1981.
- 121. Seigneur S., Saxena P.: A study of atmospheric acid formation in different environments, Atmospheric Environment 18, 2109 - 2124, 1984.
- 122. Seinfeld J. H., Pandis S.N.: Atmospheric Chemistry and Physics, John Wiley & Sons, Inc., New York 1998.
- 123. Sempere R., Kawamura K.: Low molecular weight dicarboxylic acids and related polar compounds in the remote marine rain samples collected from western Pacifik, Atmospheric Environment 30, 1609 - 1619, 1996.
- 124. Singh H.B., Kasting J.F.: Chlorine hydrocarbon photochemistry in the marine troposphere and lower stratosphere, J. Atmos. Chem. 7, 261 285, 1988.
- 125. Sirois A.: Temporal varation of sulfate and nitrate concentration in precipitation in eastern North America, Atmospheric Environment 27A, 945 963, 1993.
- 126. Smith R.M., Martell A.E.: Critical Stability Constants, Vol.4. Inorganic Complexes, Plenum Press, New York 1976.
- 127. Stelson A.W., Friedlander S.K., Seinfeld J.H.: A note on the equilibrium relationship between ammonia and nitric acid and particulate ammonium nitrate, Atmospheric Environment 13, 369 - 371, 1979.
- Stelson A.W., Seinfeld J.H.: Chemical mass accounting of urban aerosols, Envir. Sci. Technol. 15, 671 - 679, 1981.
- 129. Stelson A.W., Seinfeld J.H.: Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant, Atmospheric Environment 16, 983 992, 1982.
- 130. Stumm W., Morgan J.J.: Aquatic Chemistry, Wiley Interscience, New York 1996.
- Stumm W., Sigg L., Schnoor J.L.: Aquatic chemistry of acid deposition, Environ. Sci. Technol. 21, 8-13, 1987.
- 132. Szarawara J.: Termodynamika chemiczna, wyd. 2, WNT, Warszawa 1985.
- 133. Szarawara J.: Termodynamika chemiczna stosowana, WNT, Warszawa 1997.
- 134. Talbot R.W., Beecher K.M., Harriss R.C., Cofer W.R.: Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a mid-latitude temperature site, Journal of geophysical Research 93, 1638 - 1652, 1988.

- 135. Talbot R.W., Andreae M.O., Berresheim H., Jacob D.J., Beecher K.M: Sources and sinks of formic, acetic and pyruvic acids over central Amazonia.2. Wet Season, Journal of geophysical Research 95, 16799 - 16811, 1990.
- 136. Tampieri F., Tomasi C.: Size distribution models of fog and cloud droplets in terms of the modified gamma function, Tellus XXVIII, 4, 333 347, 1976.
- 137. Tanaka S., Yamanaka K., Sato S., Hashimoto Y.: Determination of sulfite ion in rain water by ion chromatography, Bunseki Kagaku 35, 465 470, 1986.
- 138. Tang I.N.: On the equilibrium partial pressures of nitric acid and ammonia in the atmosphere, Atmospheric Environment, 14, 819 828, 1980.
- 139. Tang I.N.: Deliquescence properties and particle size change of hygroscopic aerosols.[In] Generation of Aerosols and Facilities for Exposure Experiments, edited by Wileke K., Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor Michigan 1980.
- 140. Tanner R.L.: An ambient experimental study of phase equilibrium in the atmospheric system: aerosol H⁺, NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻ NH₃(g), HNO₃(g), Atmospheric Environment 16, 2935 2942, 1982.
- 141. The Handbook of Environmental Chemistry, Vol.4, Part A. Air Pollution, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1986.
- 142. The Problems of Sulphur, Butterworths, London 1989.
- 143. Tremblay A.: Cumulus cloud transport, scavenging and chemistry: observations and simulations, Atmospheric Environment 21, 2345 2364, 1987.
- 144. Tuncel S.G., Ungor S.: Rain water chemistry in Ankara, Turkey, Atmospheric Environment 30, 2721 2727, 1996.
- 145. Vong R.J.: Mid-Latitude northen Hemisphere background sulfate concentration in rainwater, Atmospheric Environment 24A, 1007 1018, 1990.
- 146. Walna B., Siepak J.: Research on the variability of physico-chemical parameters characterising acid precipitation at the Jeziory Ecological Station in the Wielkopolski National Park (Poland), The Science of the Total Environment 239, 173 - 187, 1999.
- 147. Weathers K.C., Likens G.E., Borman F.H., Eaton J.S., Galloway J.N., Keene W.C., Kimball K.D., Huth P., Smiley D.: A regional acidic cloud/fog water event in the eastern United States, Nature 319, 657 - 658, 1986.
- 148. Wexler A.S., Seinfeld J.H.: Second-generation inorganic aerosols model, Atmospheric Environment, 25A, 2731 2748, 1991.
- 149. Wexler A.S., Seinfeld J.H.: Analysis of aerosol ammonium nitrate: departures from equilibrium during SCAQS, Atmospheric Environment 26A, 579 591, 1992.

Równowagi w wieloskładnikowych układach atmosferycznych gaz - ciecz

- 150. Whitfield M.: The extension of chemical models for sea water to include trace components 25°C and one atmosphere, Geochim. Cosmochim. Acta 39, 1545 - 1557, 1975.
- 151. Wilkosz I.: Współczynniki aktywności w wieloskładnikowych roztworach słabych elektrolitów. Układ NH₃ - SO₂ - H₂O, Archiwum Ochrony Środowiska 3 - 4, 21 - 32, 1992.
- 152. Wilkosz I., Wilkosz K.: Równowagi chemiczne w atmosferycznym układzie N(III)-S(VI)-N(V)-H₂O, Archiwum Ochrony Środowiska 1 - 2, 19 - 29, 1993.
- 153. Wilkosz I.: Analysis of chemical equilibria in the atmospheric system NH₃ H₂SO₄ HNO₃ CO₂ H₂O, Archiwum Ochrony Środowiska 3 4, 7 17, 1994.
- 154. Wilkosz I.: Wpływ amoniaku na rozpuszczalność kwaśnych zanieczyszczeń gazowych w wodzie atmosferycznej, Chemia i Inżynieria Ekologiczna, T7, Nr 1 2 ,2000.
- 155. Yamaguchi K., Tatano T., Tanaka F., Nakao M., Gomyoda M.: An analysis of precipitation chemistry measurements in Shimane, Japan, Atmospheric Environment 25A, 285 291, 1991.
- 156. Zeng Y., Hopke P. K.: A study of the sources of acid precipitation in Ontario, Canada, Atmospheric Environment 28, 1499 - 1509, 1989.

Streszczenie

Jednym z poważnych problemów globalnych spowodowanych zanieczyszczeniem powietrza atmosferycznego jest kwaśna mokra depozycja. Skuteczne ograniczenie tego zjawiska wymaga dokładnego poznania istoty procesów prowadzących do danego składu i odczynu wody atmosferycznej. Jednym z ważnych procesów decydujących o składzie wody atmosferycznej jest pochłanianie w niej gazowych zanieczyszczeń atmosfery. Z przeprowadzonego na podstawie literatury rozpoznania wynika, że w atmosferze dochodzi do ustalania się równowag w układach gaz - ciecz (aerozolach, chmurach, mgłach, a często i w deszczach). Upoważnia to do badania tych układów metodami termodynamiki chemicznej.

Spotykane w literaturze podejście do zagadnienia analizy równowag w wymienionych układach polega najczęściej na analizowaniu równowagowego składu fazy ciekłej w funkcji stężenia jonów wodorowych jako zmiennej niezależnej. Podejście takie nie pozwala znaleźć istotnej z punktu widzenia zakwaszania wody atmosferycznej zależności między składem fazy gazowej a stężeniem jonów wodorowych w fazie ciekłej.

W niniejszej pracy przeprowadzono analizę termodynamiczną złożonych układów atmosferycznych gaz - ciecz z uwzględnieniem zależności stężenia jonów wodorowych od składu układu. Zrealizowanie tego zadania wymagało sformułowania pełnego modelu termodynamicznego równowagi układu wieloskładnikowego gaz - ciecz. W modelu uwzględniono nieidealność roztworów elektrolitów przez wprowadzenie współczynników aktywności obliczanych metodą Pitzera. Dzięki temu model jest słuszny zarówno dla roztworów rozcieńczonych (krople deszczu, mgły, chmury), jak i stężonych (ciekłe aerozole atmosferyczne).

Za pomocą opracowanego pełnego modelu przeprowadzono analizę termodynamiczną podstawowych układów atmosferycznych: $NH_3 - CO_2 - H_2O$, $NH_3 - SO_2 - CO_2 - H_2O$ i $NH_3 - H_2SO_4 - HNO_3 - CO_2 - H_2O$. Na podstawie uzyskanych wyników przyjęto uzasadnione uproszczenia i sformułowano uproszczone, ale dostatecznie dokładne, modele termodynamiczne złożone z równań opisujących równowagowy skład fazy ciekłej wymienionych układów w funkcji:

całkowitych stężeń kwasów i zasad obecnych w roztworze,
 stężeń składników w fazie gazowej.

207

Equilibria in Multicomponent Atmospheric Gas - Liquid Systems

Uzyskane równania pozwalają na znaczne uproszczenie opisu równowag oraz ułatwiają ich analizę i interpretację. Szczególnie użyteczne są zależności dla układu NH₃ - H_2SO_4 - HNO_3 - CO_2 - H_2O , ponieważ stanowi on bardzo często dobre przybliżenie wody atmosferycznej. Na podstawie równań dla tego układu wyprowadzono wzory do obliczania średniego pH wody atmosferycznej - wielkości, która powszechnie obliczana jest błędnie.

Woda atmosferyczna będąc roztworem mieszaniny mocnych i słabych kwasów oraz zasad może wykazywać właściwości buforujące i mieć zdolność do utrzymywania pH na praktycznie niezmiennym poziomie mimo zmian stężeń kwaśnych i zasadowych zanieczyszczeń w atmosferze. W celu określenia stopnia odporności wody atmosferycznej na wpływy zmieniające pH przeprowadzono szczegółową analizę pojemności buforowej układów: $NH_3 - H_2SO_4 - HNO_3 - CO_2 - H_2O$, $NH_3 - H_2SO_4 - HNO_3 - SO_2 - CO_2 - H_2O$ oraz $NH_3 - Ca(II) - H_2SO_4 - HNO_3 - CO_2 - H_2O$. W odróżnieniu od ujęcia prezentowanego w literaturze analizę tę przeprowadzono z uwzględnieniem zależności stężenia jonów wodorowych od całkowitego składu fazy ciekłej lub składu fazy gazowej. Otrzymane wyniki wskazują, że pojemność buforowa układów gaz - ciecz o utrzymujących się stałych stężeniach w fazie gazowej (układów otwartych) może być bardzo duża i powodować utrzymywanie się pH na niskim poziomie, nawet przy wysokich atmosferycznych stężeniach składników alkalicznych, tj. amoniaku oraz związków metali alkalicznych i ziem alkalicznych.

W końcowym etapie pracy dokonano uogólnienia opisu równowagowego składu analizowanych układów, ich pojemności buforowej oraz obliczania średniego pH na dowolne układy typu NH₃ - mocne zasady - mocne kwasy - słabe kwasy - CO₂ - H₂O. Uzyskane w efekcie ogólne uproszczone modele termodynamiczne opisujące dostatecznie dokładnie równowagowy skład fazy ciekłej w funkcji całkowitych stężeń kwasów i zasad obecnych w roztworze, jak też i w funkcji stężeń składników w fazie gazowej stanowią dogodne narzędzie do badania stanów równowag w złożonych układach atmosferycznych gaz - ciecz. Mogą one również być przydatne w matematycznym modelowaniu procesów dynamicznych zachodzących w zanieczyszczonej atmosferze, upraszczając obliczanie siły napędowej tych procesów.

To a serie from a second descent of the second second

Summary

One of the serious global problems caused by the atmospheric air pollution is acid wet deposition. In order to limitate this phenomenon effectively one has to get to know in detail the nature of chemical processes leading to a given composition and reaction of atmosperic water. One of the important processes which determine atmospheric water composition is absorption of the gaseous atmospheric pollutants. Data given in literature show that equilibria in atmospheric gas - liquid systems (in aerosols, clouds, fogs and often in rains) are reached. It gives a right to investigate these systems by chemical thermodynamics methods.

The approach to the problem of equilibrium analysis in the mentioned systems met in literature usually consists in analysing of the liquid phase equilibrium composition in the function of hydrogen ion concentration which constitutes an independent variable. Such an approach does not allow to find the dependence between the gas phase composition and the liquid phase hydrogen ion concentration which is important from the point of view of atmospheric water acidification.

In the present work a thermodynamic analysis of complex atmospheric gas - liquid systems was carried out taking into consideration a dependence of hydrogen ion concentration on composition of the system.

In order to accomplish the aim of the work first of all the complete thermodynamic model of multicomponent gas-liquid system equilibrium was formulated. In the model a nonideality of electrolyte solutions was taken into account by introducing the activity coefficients calculated by the Pitzer method. Owing to that, the model is correct for both diluted (droplets of rain, fog and clouds) and concentrated solutions (liquid atmospheric aerosols).

By means of the developed complete model, thermodynamic analysis of basic atmospheric systems: $NH_3 - CO_2 - H_2O$, $NH_3 - SO_2 - CO_2 - H_2O$ and $NH_3 - H_2SO_4 - HNO_3 - CO_2 - H_2O$ was carried out and calculations were made whose aim was to determine the influence of the type and concentrations of more important gaseous pollutants (NH_3 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl, HNO_2 , SO_2 , CO_2) on the atmospheric water equilibrium composition and reaction. Then, based on the obtained results, justified simplifications were made and simplified but accurate enough thermodynamic models were formulated. These models describe the equilibrium liquid phase composition of the aforementioned systems in the function of:

1) total concentrations of acids and bases present in the solution

2) concentrations of the components in the gas phase

The obtained equations permit a considerable simplification of the equilibria description and make it easier to analyse and interpret them. The equations for the NH_3 - H_2SO_4 - HNO_3 - CO_2 - H_2O system are the most usefull, since it very often constitutes a good approximation of the atmospheric water. Based on the equations for this system equations for calculating an average atmospheric water pH (the quantity commonly incorrectly calculated) were derived.

Atmospheric water being a solution of strong and weak acids and bases mixture may show buffering properties and have an ability to maintain pH at practically unchanged level in spite of concentrations changes of acidic and basic pollutants in the atmosphere. In order to determine the degree of atmospheric water resistance to pH changing influences a detailed analysis of the buffer capacity of NH₃ - H₂SO₄ - HNO₃ - CO₂ - H₂O, NH₃ - H₂SO₄ - HNO₃ -SO₂ - CO₂ - H₂O and NH₃ - Ca(II) - H₂SO₄ - HNO₃ - SO₂ - CO₂ - H₂O systems was carried out. As opposed to the depiction presented in the literature the analysis was carried out taking into consideration the dependence of hydrogen ion concentrations on the total liquid or gas phase composition. The obtained results show that the buffer capacity of gas - liquid systems with maintained constant concentrations in the gas phase (open systems) may be very high and it may cause the pH to remain at low level even at high atmospheric concentrations of alkaline components i.e. ammonia as well as compounds of alkali and alkaline - earth metals.

At the final stage of the work generalization of the equilibrium composition description of the analysed systems, their buffer capacities and average pH calculation for any system of the type NH₃ - strong bases - strong acids - weak acids - CO_2 - H₂O was made. The obtained general simplified thermodynamic models describing accurate enough equilibrium liquid phase composition in the function of total concentration of acids and bases present in the solution as well as in the function of gas phase components concentration constitute a convenient tool to examine states of equilibria in the complex atmospheric gas - liquid systems. They can be also useful in mathematical modelling of dynamic processes which take place in the polluted atmosphere, simplifying the calculation of driving forces of these processes.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA Politechniki Śląskiej Drukarnia Gilwice, ul. Zwycięstwa 27, tel. 230 49 50