

# CO<sub>2</sub> DISCIOLTA E EQUILIBRI ACIDO-BASE DEI CARBONATI

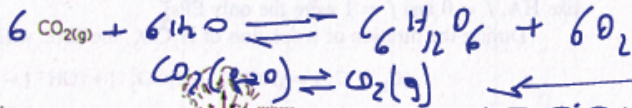
# OBIETTIVI DELLA SEZIONE

- Determinazione della distribuzione di  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  nelle acque naturali
- Descrizione dello scambio di  $\text{CO}_2$  tra l'atmosfera e la soluzione acquosa.
- Valutazione dei meccanismi tampone nelle acque dolci e nell'acqua di mare
- Definizione di acidità e alcalinità e calcolo della composizione del sistema utilizzando questi due parametri
- Introduzione all'equilibrio di dissoluzione di  $\text{CaCO}_3$ .
  
- Due modelli ideali per la descrizione degli equilibri
  - Sistema chiuso
  - Sistema aperto

- La CO<sub>2</sub> costituisce la *maggiore fonte di acidità* nelle acque naturali (non alterate dall'uomo) e causa la dissoluzione dei minerali nei processi di erosione. Ad esempio:
  - $\text{CaCO}_3(\text{calcite}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$
  - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8(\text{albite}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 11/2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + 1/2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4(\text{kaolinite})$
- **Fonti di CO<sub>2</sub>:** emissioni vulcaniche, respirazione, combustibili fossili, decomposizione della materia organica, precipitazione dei carbonati.
- **Consumo di CO<sub>2</sub>:** fotosintesi, dissoluzione dei minerali.

EQUILIBRI:  $\text{CO}_2 / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$

FOTOSINTESI



RESPIRAZIONE

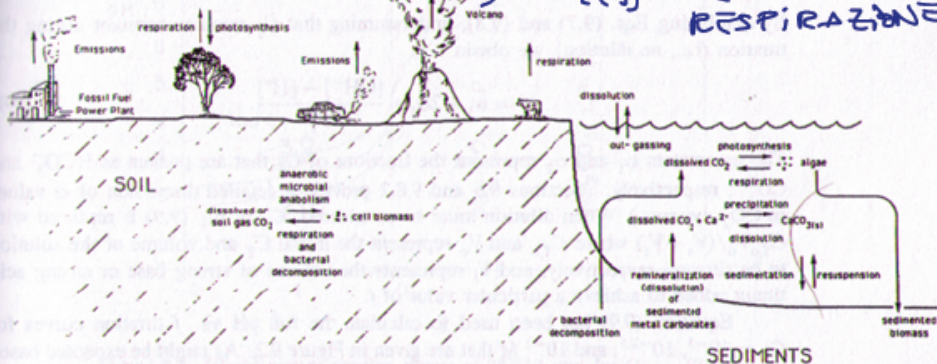


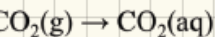
Figure 9.1 Schematic representation of the important processes governing carbon dioxide-related species in the environment.

# EQUILIBRI CO<sub>2</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/ CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

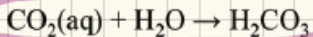

CO<sub>2</sub> in atmosfera: 0.0355% v/v    □    pCO<sub>2</sub> = 3.55x10<sup>-4</sup>

# Costanti di Equilibrio per $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}/\text{H}_2\text{CO}_3$

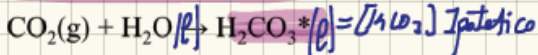
dissoluzione in  $\text{H}_2\text{O}$



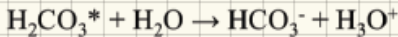
$$K_{\text{H}} = 3.2 \cdot 10^{-2} (10^{-1.5})$$



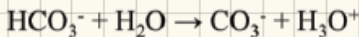
$$K = 1.6 \cdot 10^{-3} (10^{-2.8})$$



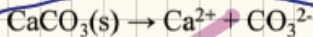
$$K = 3.4 \cdot 10^{-2} (10^{-1.47})$$



$$K_{\text{a}1} = 4.8 \cdot 10^{-7} (10^{-6.35})$$



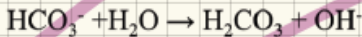
$$K_{\text{a}2} = 4.7 \cdot 10^{-11} (10^{-10.33})$$



$$K_{\text{s}} = 3.8 \cdot 10^{-9}$$



$$K_{\text{b}2} = 2 \cdot 10^{-8}$$



$$K_{\text{b}1} = 2 \cdot 10^{-4}$$

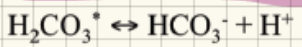


$$K_{\text{s}}^* = 1.2 \cdot 10^{-2}$$

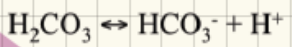
dal punto di vista cinetico REAZIONE LENTA

- Una semplificazione generalmente usata è quella di considerare la specie  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  in modo che:  $[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = \text{concentrazione ipotesica di } \text{H}_2\text{CO}_3 \text{ totale}$

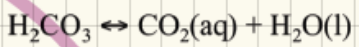
$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] \equiv [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$



$$K_1 \quad K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]}$$



$$K_1^0 \quad K_1^0 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$



$$K \approx 650$$

$$[\text{CO}_2]_{\text{sp}} = \frac{K [\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}_2\text{O}]_e}$$

costante di eq. di idratazione

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} = \frac{K_1^0 [\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2]_{\text{sp}} + [\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{K_1^0 [\text{H}_2\text{CO}_3]}{K \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}_2\text{O}]_e} + [\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$= \frac{K_1^0 [\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] (K+1)} = \frac{K_1^0}{K+1} \approx \frac{K_1^0}{K} = \frac{K_1^0}{650} = K$$

$$K_1^0 = 650 K$$

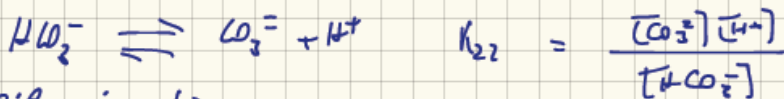
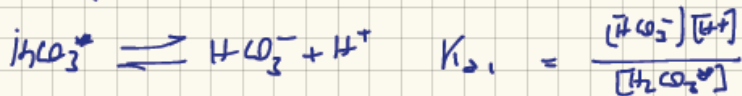
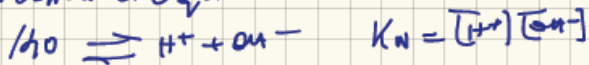
$\text{H}_2\text{CO}_3$  è un acido molto forte rispetto ad  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  di un fattore 650 a 25°C e 1 bar

SISTEMA CHIUSO  $H_2CO_3$  è considerato un acido non volatile

Non ci sono scambi di  $CO_2$  con l'atmosfera in SISTEMA CHIUSO

• specie coinvolte:  $H_2CO_3^*$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$

• Reazioni di Equilibrio e costanti di equilibrio



• Bilancio di massa

$$C_T = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

• Bilancio di carica  $[H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$



Calcolare pH di una soluzione (H<sub>2</sub>O) a cui  
sono aggiunti 10<sup>-4</sup> M di CO<sub>2</sub> gassoso (SISTEMA CHIUSO)

Dal Bilancio di Carica

$$[H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + \cancel{[OH^-]} \quad \text{facendole}$$

Dal bilancio di massa

$$C_T = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + \cancel{[CO_3^{2-}]} \quad \text{tre sensibile}$$

$$\begin{array}{l} | \\ = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] \end{array}$$

$$[HCO_3^-] = C_T - [H_2CO_3^*]$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} \Rightarrow [H_2CO_3^*] = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{K_{a1}}$$

poiché  $[H^+] \approx [HCO_3^-]$

$$[H_2CO_3^*] = \frac{[H^+]^2}{K_{a1}} \quad \text{ma}$$

$$[HCO_3^-] = C_T - \frac{[H^+]^2}{K_{a1}} = [H^+]$$

$$C_T - \frac{[H^+]^2}{K_{a1}} = [H^+]$$

$$\Rightarrow C_T K_{a1} - [H^+]^2 = [H^+] K_{a1}$$

$$[H^+]^2 + [H^+] K_{a1} - C_T K_{a1} = 0$$

$$pH = 5,17$$

pH acido tipico di  
H<sub>2</sub>O di pioggia

bilancio di massa

$$[HCO_3^-] = C_T - [H_2CO_3^*]$$

bilancio di carica

$$[H^+] \approx [HCO_3^-]$$

SISTEMA CHIUSO EQUAZIONI PER CALCOLARE IL pH

di una soluzione di  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ ,  $\text{HCO}_3^-$  oppure  $\text{CO}_3^{2-}$

$\text{H}_2\text{CO}_3^*$  bilancia acida  $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$   
trascurabili

bilancio di massa  $[\text{HCO}_3^-] = C_T - [\text{HCO}_3^*]$

$$[\text{H}^+] = C_T - [\text{HCO}_3^*] = C_T - \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}}$$

$$[\text{H}^+] = K_{a1} = C_T K_{a1} - [\text{H}^+]^2$$

$$[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_{a1} - C_T K_{a1} = 0$$

$$\approx$$
$$[\text{H}^+]^2 = C_T K_{a1}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{C_T K_{a1}}$$

# SISTEMA CHIUSO

- **Soluzioni algebriche** per determinare pH al punto di equivalenza di una soluzione costituita da  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ ,  $\text{HCO}_3^-$  oppure  $\text{CO}_3^{2-}$ .

**H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\*** bilancio protonico:  $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$

$$[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] - C_T K_{a1} = 0 \quad \Rightarrow [\text{H}^+] = (C_T K_{a1})^{0.5}$$

**HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>** bilancio protonico:  $[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{H}^+] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$

$$\text{CO}_3^{2-} \quad \text{bilancio protonico:} \quad 2[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}^+] = [K_{a1}K_{a2} + K_w / C_T]^{0.5} \quad \Rightarrow [\text{H}^+] = (K_{a1}K_{a2})^{0.5}$$

$$[\text{H}^+] = K_w / 2C_T + [K_w^2 / 4C_T^2 + K_{a2}K_w / C_T]^{0.5} \quad \Rightarrow [\text{H}^+] = (K_{a2}K_w / C_T)^{0.5}$$

# SISTEMA CHIUSO

**Soluzione grafica;** diagramma logCT – pH per un sistema chiuso contenente CO<sub>2</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

- **Concentrazioni**

$$[H_2CO_3^*] = \frac{C_T}{1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2}}$$

$$[HCO_3^-] = \frac{C_T}{\frac{[H^+]}{K_{a1}} + 1 + \frac{K_{a2}}{[H^+]}}$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{C_T}{\frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1}$$

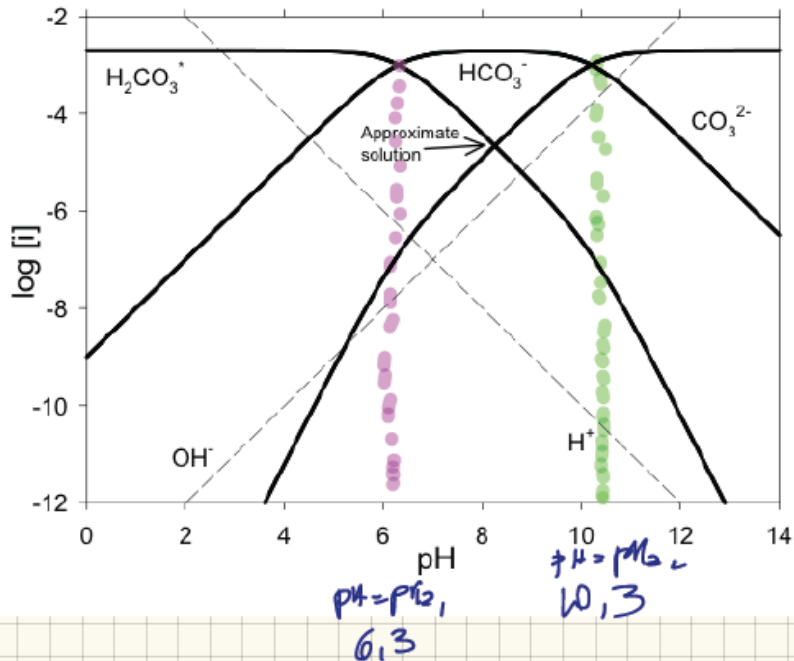
- **Frazioni molari**

$$\alpha_0 = \frac{[H_2CO_3^*]}{C_T} = \left( 1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1K_2}{[H^+]^2} \right)^{-1}$$

$$\alpha_1 = \frac{[HCO_3^-]}{C_T} = \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[H^+]} \right)^{-1}$$

$$\alpha_2 = \frac{[CO_3^{2-}]}{C_T} = \left( 1 + \frac{[H^+]^2}{K_1K_2} + \frac{[H^+]}{K_2} \right)^{-1}$$

Conoscendo  $C_T$  ed il pH della soluzione possiamo determinare la [ ] di ogni specie



# SISTEMA APERTO

Cio' è H<sub>2</sub>O in equilibrio con CO<sub>2</sub>(g) a p<sub>CO<sub>2</sub></sub> costante

- Le specie sono quelle considerate in un sistema chiuso a cui si deve aggiungere CO<sub>2</sub>(g) e considerare il suo equilibrio di ripartizione
- Stessa espressione di bilancio di massa
- Stesse costanti di dissociazione.
- Diverso bilancio di massa, si aggiunge l'espressione della **legge di Henry** per la ripartizione di un composto fra una fase gassosa e una liquida:



•  $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = K_H p_{\text{CO}_2} = 10^{-1.5} p_{\text{CO}_2}$$

$$K_H \equiv 10^{-1.5} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{p_{\text{CO}_2}} \quad p_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5} \text{ atm}$$

Se presente tra due costanti, una costante anche  $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$

$$\log[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = \log K_H + \log(p_{\text{CO}_2}) = -1.5 + (-3.5) = -5$$

SISTEMA APERTO)  $[HCO_3^{*}] = K_H \cdot P_{CO_2}$  letta orizzontale

$$\lg [HCO_3^{*}] = \lg K_H + \lg (P_{CO_2}) = -1,5 + (-3,5) = -5$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3^{*}]} \quad [HCO_3^-] = \frac{K_{a1} [H_2CO_3^{*}]}{[H^+]}$$

$$[HCO_3^-] = \frac{K_{a1}}{[H^+]} \cdot K_H P_{CO_2}$$

$$\lg [HCO_3^-] = \lg K_{a1} + \lg K_H + \lg P_{CO_2} + pH = -6,3 - 1,5 - 3,5 + pH = -11,3 + pH \quad \text{q. u. x}$$

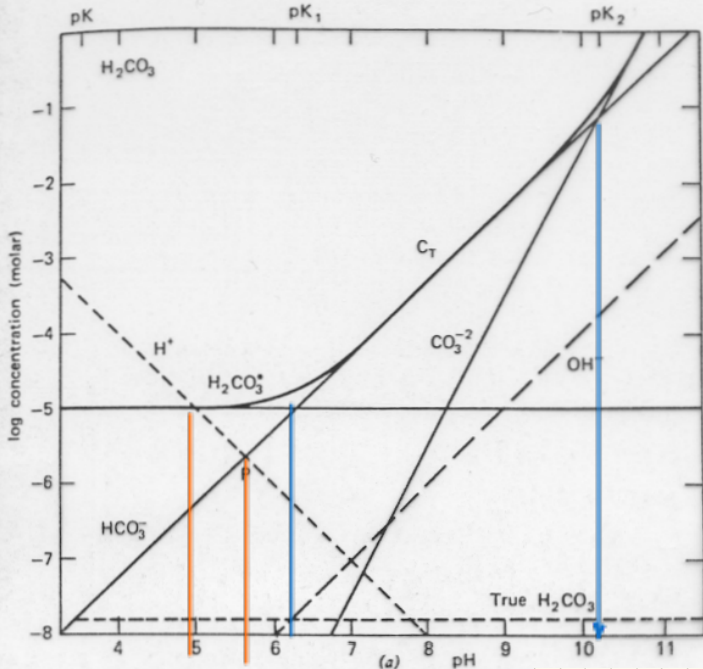
$$K_{a2} = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} \Rightarrow [CO_3^{2-}] = \frac{K_{a2} [HCO_3^-]}{[H^+]}$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_{a2}}{[H^+]} \left( \frac{K_{a1}}{[H^+]} \cdot K_H P_{CO_2} \right) = \frac{K_{a2} K_{a1} K_H P_{CO_2}}{[H^+]^2}$$

$$\lg [CO_3^{2-}] = \lg K_{a2} + \lg K_{a1} + \lg K_H + \lg P_{CO_2} + 2pH = -10,3 - 6,3 - 5 + 2pH = -21,6 + 2pH \quad \text{q. u. x}$$



# Diagramma $\log C - \text{pH}$ sistema aperto



$T = 25^{\circ}\text{C}$  e  $P = 1 \text{ atm.}$   
 $\text{pCO}_2 = 10^{-3.5} \text{ atm.}$   
 $\text{pK}_H = 1.5$   
 $\text{pK}_{a1} = 6.3$   
 $\text{pK}_{a2} = 10.25$

$$\text{punto P} \Rightarrow -\log [H^+] = -\log [HCO_3^-] \\ = 5,65$$

$$\log [CO_2] = -\log [H_2CO_3^*] = -\log [H^+] = 5$$

Calcolare il pH della soluzione in un sistema aperto in cui la  $p_{CO_2}$  sovrastante la soluzione è  $10^{-3,5}$  atm

$$\text{Se la } [HCO_3^-] = \frac{K_{a1} \cdot K_H \cdot P_{CO_2}}{[H^+]}$$

$$\Downarrow$$
$$[H^+] = \frac{K_{a1} \cdot K_H \cdot P_{CO_2}}{[HCO_3^-]}$$

$$[H^+]^2 = K_{a1} \cdot K_H \cdot P_{CO_2}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_H \cdot P_{CO_2}} = \sqrt{10^{-6,1} \cdot 10^{-1,1} \cdot 10^{-3,5}} = 10^{-5,65}$$

$$\text{pH} = 5,65 \quad \text{Acido!}$$

Per cui H<sub>2</sub>O di pioggia in equilibrio con CO<sub>2</sub> ha pH acido (5,65).

$$[H^+] = 10^{-5,65} = 2,24 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$
$$\downarrow$$
$$= [HCO_3^-]$$

ma come visto prima

$$[HCO_3^-] \approx [H^+]$$

Il biossido di carbonio può essere estratto dai gas di scarico di grandi impianti industriali che altrimenti lo rilascerebbero nell'atmosfera, in particolare le centrali elettriche che bruciano combustibili fossili e che sono responsabili di un terzo delle emissioni totali di  $\text{CO}_2$ . Il biossido di carbonio gassoso così recuperato verrebbe quindi sequestrato, cioè depositato in un sito sotterraneo oppure oceanico che ne impedirebbe il rilascio nell'aria. Per esempio, il  $\text{CO}_2$  potrebbe essere sequestrato seppellendolo in profonde acque oceaniche, dove si scioglierebbe, o in falde acquifere molto profonde sottoterra o sotto i mari, o magari in pozzi petroliferi o di gas naturale esauriti o in giacimenti di carbone. La quantità totale di biossido di carbonio prodotta nel XX secolo dalla combustione di combustibili fossili è stata in totale oltre tre trilioni di tonnellate; pertanto sarebbero necessari grandi volumi di immagazzinamento per sequestrarne anche solo una piccola frazione (Problema 6.3). Il nome generale dato a questo processo è **cattura e stoccaggio del carbonio** (o **CCS carbon capture and storage**). Attualmente sono in corso varie operazioni di

Dato che trasportare o immagazzinare gli enormi volumi di gas emessi dalle centrali elettriche non è economicamente fattibile, **il biossido di carbonio presente diluito nella miscela di questi gas** (circa il 4% nelle centrali a gas naturale e fino al 14% nelle centrali a carbone) **deve essere catturato e concentrato sul posto**. Esso può quindi essere trasportato sotto forma di un fluido denso supercritico (vedi il Paragrafo 6.15) alla sua destinazione di stoccaggio attraverso tubature. **La spesa energetica per questa fase dei progetti di stoccaggio, consistente nella cattura e concentrazione del CO<sub>2</sub>, rappresenta il costo principale del CCS**. Fra tutte le fasi previste, questa è di gran lunga la più complessa e imponente, e il suo costo energetico rappresenta una frazione significativa – da un terzo a metà – dell'energia elettrica prodotta dalla centrale a cui è applicata.

Come conseguenza **dell'ingente richiesta energetica della cattura di carbonio, si avrebbe un aumento sostanziale del carburante bruciato, il che a sua volta produrrebbe più CO<sub>2</sub> e altri inquinanti dell'aria**. Lo stesso equipaggiamento necessario per catturare e concentrare il CO<sub>2</sub> è molto voluminoso, dato che deve lavorare con enormi volumi di aria, consistenti principalmente di azoto e un po' di ossigeno residuale. **La cattura/concentrazione/compressione del gas comporta circa tre quarti del costo dell'intero processo di sequestro**. Ciononostante, alcuni osservatori ritengono che sarebbe ugualmente più economico sequestrare il carbonio rilasciato dai combustibili fossili che convertire l'intera economia a un paradigma energetico basato sull'energia eolica e su quella solare.

La cattura e la concentrazione del biossido di carbonio a partire dalle emissioni delle centrali elettriche convenzionali vengono realizzate utilizzando un agente che rimuove selettivamente il gas, lo raccoglie in una forma sempre più concentrata [col tempo] e alla fine rilascia  $\text{CO}_2$  puro che può essere compresso, trasportato e seppellito. Perché l'operazione sia economicamente attuabile occorre inoltre che l'agente di cattura possa essere riciclato. Sebbene la procedura più semplice possa sembrare quella del preventivo raffreddamento dei gas emessi per allontanarne l'acqua e quindi la rimozione del biossido di carbonio per condensazione a una temperatura inferiore ( $-79^\circ\text{C}$  a pressione ambiente), questo processo richiederebbe troppa energia – e quindi denaro – per essere praticabile con fonti diluite di  $\text{CO}_2$ .

In molti casi, l'agente di rimozione è una sostanza chimica a cui il  $\text{CO}_2$  si lega debolmente e selettivamente, col successivo distacco per riscaldamento o diminuzione della pressione del gas così legato. Dato che il biossido di carbonio è un'anidride acida – esso reagisce con l'acqua per formare acido carbonico,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  – le sostanze chimiche più convenienti per catturarlo sono basi: infatti le reazioni acido-base sono veloci e procedono in gran parte fino a termine.

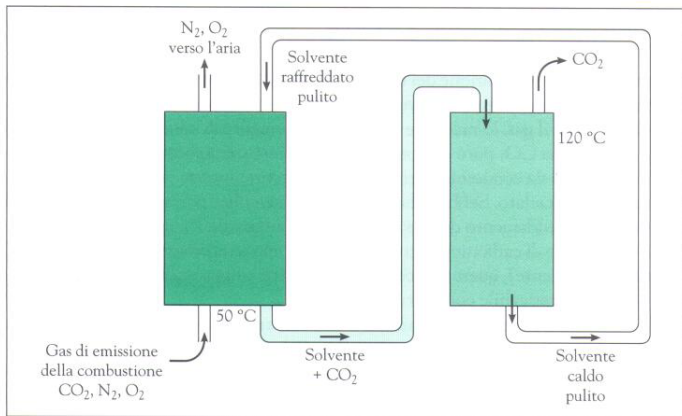
La tecnologia utilizzata più spesso per la cattura del biossido di carbonio dalle centrali elettriche impiega come basi le ammine. I gas di emissione raffreddati (a circa  $50^\circ\text{C}$ )

La tecnologia utilizzata più spesso per la cattura del biossido di carbonio dalle centrali elettriche impiega come basi le ammine. I gas di emissione raffreddati (a circa 50 °C)

vengono fatti salire attraverso una torre a riempimento (*packed tower*), nella quale scorre un solvente acquoso che rimuove selettivamente il CO<sub>2</sub> (vedi la Figura 6.8). Il solvente (a circa 38 °C) contiene il 15-30% in massa di ammine, R<sub>2</sub>NH (o RNH<sub>2</sub>), basi deboli, B, che inizialmente si combinano con il CO<sub>2</sub> per produrne uno degli anioni. In acqua la reazione complessiva è



Il liquido saturo di CO<sub>2</sub> viene quindi trasferito in un'altra vasca, dove viene utilizzato del calore (a circa 120 °C) per invertire la reazione producendo un flusso concentrato di biossido di carbonio. La soluzione di ammina rigenerata e raffreddata viene quindi riutilizzata (Figura 6.8)



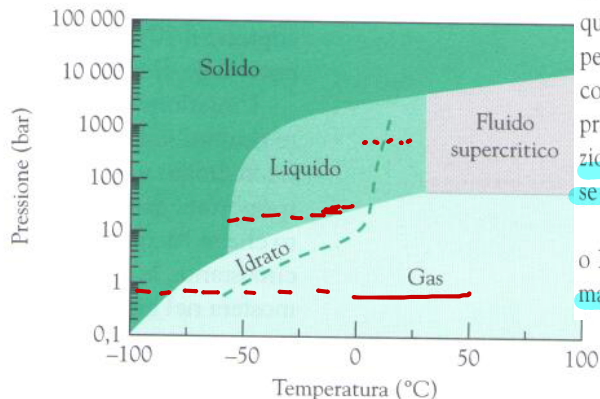
⇒ La monoetanolammina  
è  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ .

Le ammine comunemente usate in questa tecnologia di **assorbimento chimico** sono la **monoetanolammina** e la **dietanolammina**, sostanze altamente solubili in acqua che pertanto possono assorbire grandi quantità del gas, richiedendo relativamente poco calore, per invertire successivamente la reazione e rilasciare il biossido di carbonio. **Con queste ammine si può ottenere un tasso di recupero del  $\text{CO}_2$  di oltre il 95%**.

**Le tappe di questo processo più costose in termini di energia sono il riscaldamento della soluzione per liberarne il  $\text{CO}_2$ , la rigenerazione del solvente amminico e la compressione del gas una volta che è stato prodotto.** Inoltre, enormi quantità di soluzione devono essere trasportate da un punto all'altro. Gli **ossidi di azoto e di zolfo devono essere allontanati dalle emissioni gassose prima che entrino nella soluzione, dato che altrimenti essi reagirebbero con l'ammina, degradandola.** Ciononostante, durante il processo di ripurificazione inevitabilmente si verifica comunque una qualche decomposizione dell'ammina, con produzione di ammoniaca e sali.

La **tecnologia basata sull'ammina descritta fin qui è stata utilizzata in diversi contesti industriali per molti anni.** Nella Tabella 6.4 sono elencate nuove tecnologie ba-

Come discuteremo in questa sezione, sono stati proposti, e sono attualmente in corso di valutazione, vari tipi di tecniche e di siti per l'immagazzinamento del biossido di carbonio.



Per poter capire le opzioni a nostra disposizione per il trasporto e il seppellimento del biossido di carbonio, è essenziale conoscere le fasi fisiche in cui questa sostanza si trova in varie condizioni di temperatura e pressione ed è altresì importante tenere conto del fattore complicante rappresentato dalla presenza di acqua. Graficamente, queste informazioni possono essere ottenute dal diagramma di fase del CO<sub>2</sub> puro (Figura 6.9).

In condizioni ambientali normali (circa 1 atm o 1 bar e 20 °C), il biossido di carbonio è sotto forma di gas. A differenza della maggior parte delle so-

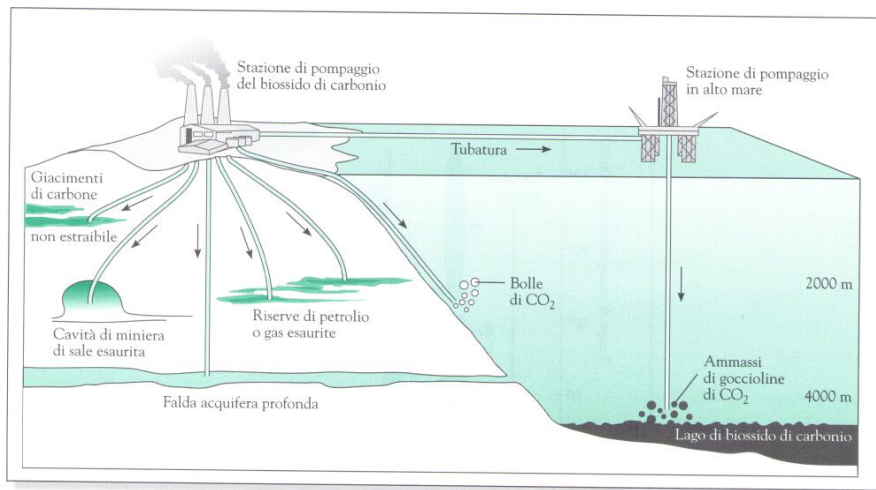
ma di gas. A differenza della maggior parte delle sostanze, a pressione atmosferica nessuna temperatura di raffreddamento, per quanto bassa, può rendere liquido il CO<sub>2</sub>; al contrario, in queste condizioni esso solidifica direttamente (formando il "ghiaccio secco"). Ciò si può osservare nel diagramma di fase della Figura 6.9, dove una linea immaginaria orizzontale che attraversa condizioni simili a quelle ambientali (cioè l'intersezione fra 1 bar e una temperatura a metà strada fra 0 e 50 °C) non si trova all'interno della regione liquida che giace al di sopra.



a pressioni moderatamente alte,

- il biossido di carbonio è un liquido, specialmente a temperature relativamente basse, corrispondenti a qualche dozzina di gradi al di sopra o al di sotto dello 0. Questo intervallo di temperatura corrisponde anche a quello proprio dell'acqua marina.
- Il biossido di carbonio diventa un fluido supercritico a pressioni molto alte (>72 bar, 73 atm) e a temperature alte (>31 °C), condizioni che si possono incontrare a grandi profondità sotto terra.

I fluidi supercritici hanno proprietà intermedie tra quelle dei gas e quelle dei liquidi; le prime si manifestano a pressioni relativamente basse, le seconde a pressioni relativamente alte. Per questa ragione la densità del CO<sub>2</sub> supercritico varia in modo considerevole. È anche importante capire che il biossido di carbonio liquido è molto più comprimibile dell'acqua; a pressioni inferiori a circa 270 bar, il CO<sub>2</sub> è meno denso dell'acqua marina, ma a pressioni maggiori è più denso. Nei corpi d'acqua la pressione aumenta di 1 bar per ogni 10 m di profondità, cosicché il biossido di carbonio è più denso dell'acqua sottostante a una profondità di circa 2700 m (la profondità precisa dipende in parte dalla temperatura).



**FIGURA 6.10** Potenziali siti di sequestro del biossido di carbonio. [Fonte: ridisegnata da *Scientific American* (Feb. 2000): 72-79.]

Il biossido di carbonio concentrato destinato all'immagazzinamento nell'oceano potrebbe essere trasportato tramite una tubatura – che parte dalla spiaggia o da una nave stazionata al di sopra del sito di immagazzinamento – che arriverebbe fino alla profondità richiesta (Figura 6.10). La profondità media dell'oceano è di 3800 m, e gli oceani coprono il 70% della superficie della Terra, cosicché al loro interno esiste un enorme potenziale di stoccaggio di  $\text{CO}_2$ .

L'iniezione del gas a profondità relativamente basse, 200-400 m, dovrebbe tornare risultati soddisfacenti, ammesso che il fondale oceanico in corrispondenza del sito sia inclinato sufficientemente da permettere all'acqua densa e ricca di  $\text{CO}_2$  di essere trasportata dalla gravità a profondità maggiori. Tuttavia simulazioni hanno mostrato che se l'acqua ricca di  $\text{CO}_2$ , invece di affondare, si diluisce mischiandosi all'acqua circostante, la maggior parte del gas finisce per tornare alla superficie e da qui nell'atmosfera nel giro di pochi decenni. Nel corso di secoli quindi il biossido di carbonio in eccesso tornerebbe nell'atmosfera, anche se presumibilmente per quel tempo fonti energetiche alternative avranno rimpiazzato i combustibili fossili e il problema del  $\text{CO}_2$  sarà meno grave.

La frazione di biossido di carbonio che viene conservata dall'oceano per qualche centinaio di anni tende a essere maggiore quanto più in profondità esso venga immesso. Se viene depositato a una profondità superiore a 500 m, la pressione dell'acqua sarebbe sufficiente a liquefare il biossido di carbonio puro. Tuttavia il  $\text{CO}_2$  liquido è altamente comprimibile e molto meno denso dell'acqua, cosicché se non dissolto galleggerebbe verso la superficie. A profondità superiori a circa 2700 m, il biossido di carbonio sarebbe tanto compresso da essere più denso dell'acqua, così da scendere ancora più in profondità.

Tuttavia, dato che le temperature oceaniche sono inferiori a  $9^{\circ}\text{C}$ , il gas liquido o concentrato a profondità inferiori a 500 m si combinerebbe con l'acqua per formare il clatrato idrato ( $\text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), solido e simile a ghiaccio, che, se completamente formato, è più denso dell'acqua marina e affonderebbe nelle profondità del mare. Successivamente l'idrato si scioglierebbe lentamente, dando origine a un'acqua marina ricca di  $\text{CO}_2$ .

L'eliminazione diretta nelle profondità dell'oceano necessiterebbe di una tubatura in grado di scendere fino a 3000-5000 m, producendo una raccolta di biossido di carbonio liquido che, a quella profondità, è più denso dell'acqua.

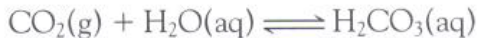
Una parte di questo biossido di carbonio – magari solo quella in superficie – si convertirebbe in clatrato solido. La Figura 6.11 illustra un esperimento per testare questa ipotesi, in cui un beaker di biossido di carbonio liquido è stato piazzato a circa 4000 m di profondità nella Baia di Monterey, in California: in corrispondenza dell'interfaccia fra acqua e  $\text{CO}_2$  liquido si sono formati degli idrati che, essendo più densi del liquido, sono affondati in fondo al beaker.

Qualsiasi raccolta di biossido di carbonio presente in corrispondenza del fondale oceanico finirebbe, probabilmente nel corso di secoli, per sciogliersi nell'acqua circostante. Ci si potrebbe aspettare inoltre che una parte di esso si infiltri nei



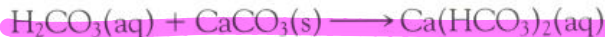
I vari progetti formulati per trasportare e depositare ingenti quantità di biossido di carbonio nel mare sono indicati nel loro insieme come “oceano-acido” nella Figu-

te di biossido di carbonio per molte centinaia di anni. L'acidità a cui si fa riferimento nel nome dato a questi progetti deriva dalla dissoluzione del biossido di carbonio gassoso direttamente nell'acqua marina che produce acido carbonico,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , un acido debole che diminuirebbe il pH dell'oceano nelle vicinanze del luogo di stoccaggio:

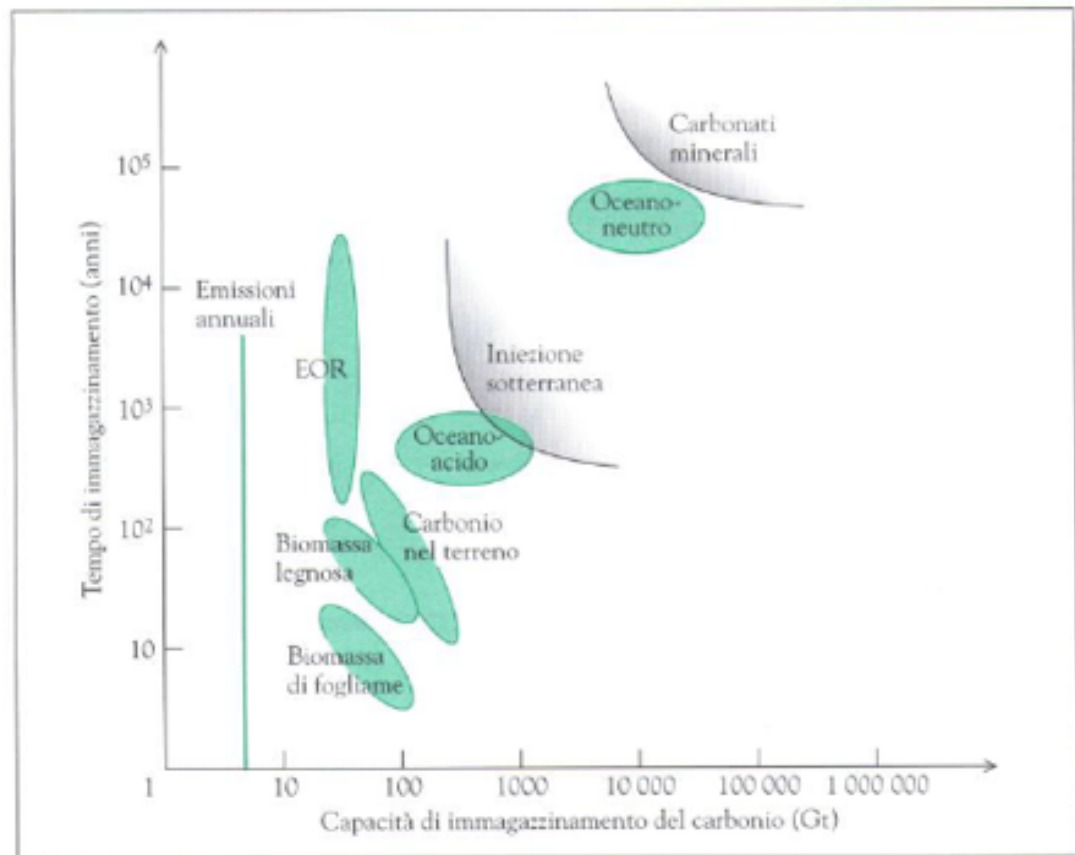


L'aggiunta di grandi quantità di biossido di carbonio diminuirebbe il pH dell'acqua dell'oceano di decimi di unità, anche se vicino al punto di iniezione la diminuzione effettiva del pH sarebbe di diverse unità.

Vicino al fondo del mare, il biossido di carbonio o l'acido carbonico disciolti potrebbero finire per reagire col carbonato di calcio solido,  $\text{CaCO}_3$ , presente in sedimenti formati a partire da conchiglie, ecc., per produrre bicarbonato di calcio solubile,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ :



Ai fini pratici, il  $\text{CO}_2$  intrappolato chimicamente in forma di bicarbonato resterebbe disciolto indefinitamente.



**FIGURA 6.12** Capacità e tempo di immagazzinamento di varie tecnologie di sequestro del CO<sub>2</sub>.  
 [Fonte: adattata da K. S. Lackner, "A Guide to CO<sub>2</sub> Sequestration", *Science* 300 (2003): 1677.]

Secondo il progetto indicato nella Figura 6.12 come “oceano-neutro”, il carbonato di calcio verrebbe prima fatto reagire col biossido di carbonio per trasformarlo in bicarbonato di calcio acquoso tramite la stessa reazione mostrata prima, che avverrebbe sul fondale marino. La soluzione risultante sarebbe quindi assorbita nelle profondità marine. In questo modo potrebbero essere evitati i problemi di acidità associati alla dissoluzione diretta del biossido di carbonio nell'acqua marina.

Per questa forma di sequestro sarebbero necessarie enormi quantità di carbonato di calcio sotto forma di *calcare*, ma il potenziale di immagazzinamento di  $\text{CO}_2$  realizzabile sarebbe molto alto, e il tempo di stoccaggio del gas sarebbe di molte migliaia di anni (Figura 6.12). Inoltre potrebbe essere possibile far reagire le emissioni delle centrali elettriche direttamente col minerale, evitando così la fase energeticamente dispendiosa dell'estrazione e della concentrazione del biossido di carbonio.

L'acido carbonico presente nelle acque naturali deriva dalla dissoluzione dell'anidride carbonica gassosa che si trova nell'acqua, gas che origina sia dall'atmosfera che dalla decomposizione della materia organica contenuta nell'acqua. Esiste in genere un equilibrio fra il gas dell'aria e l'acido disciolto in acqua:



La costante di equilibrio per questa reazione è data dalla costante della legge di Henry,  $K_H$ , per la  $\text{CO}_2$ . Il pH dell'acqua pura in equilibrio con l'attuale livello della  $\text{CO}_2$  atmosferica è pari a 5,6, secondo i metodi descritti nel Capitolo 3 (vedi il Problema 3.15).

Il sequestro negli oceani dell'anidride carbonica antropogenica come tale, trattato nel Capitolo 6, comporterebbe un incremento dell'acidità nelle acque circostanti, poiché l'aumento della quantità di  $\text{H}_2\text{CO}_3$  che ne risulta (reazione 3) provocherebbe un'ulteriore ionizzazione (reazione 1); per tale motivo questo processo è stato classificato come *oceano acido*. La conseguente riduzione del pH potrebbe alterare la vita biologica nelle acque contigue. In realtà l'incremento, come già si è verificato, della concentrazione atmosferica della  $\text{CO}_2$  ha comportato un calo del pH pari a circa 0,1 unità sulle acque di superficie degli oceani nel mondo intero.



# FRAZIONI MOLARI (grado di dissociazione)

La frazione molare di una specie A in una miscela (soluzione) è definita come il rapporto tra il numero di moli (concentrazione) di A e il numero di moli (concentrazione) totale.

L'uso delle frazioni molari invece delle concentrazioni permette di costruire dei grafici indipendenti dalla concentrazione totale. ( $C_T$ )

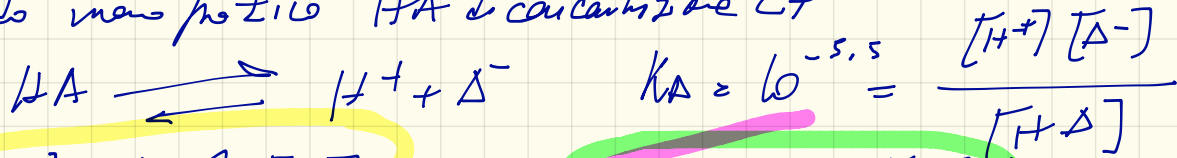
$\alpha - pH$

$$\alpha_A = \frac{[A]}{C_T}$$

necessaria invece nei grafici  $\log C - pH$

pH come variabile indipendente:  $\{ \text{RAFIQ} \} \text{ } p\text{H} - \text{pH}$

Si ha una porzione HA di concentrazione  $C_T$



$$C_T = 10^{-3} = [\text{A}^-] + [\text{HA}] \Rightarrow [\text{A}^-] = C_T - [\text{HA}]$$

da  $K_A$

$$K_A \cdot [\text{HA}] = [\text{H}^+][\text{A}^-]$$

ISOLA  $[\text{A}^-]$

$$K_A \cdot [\text{HA}] = [\text{H}^+] (C_T - [\text{HA}])$$

si sostituisce  $[\text{A}^-]$

$$K_A \cdot [\text{HA}] = [\text{H}^+] \cdot C_T - [\text{H}^+] [\text{HA}] \Rightarrow K_A [\text{HA}] + [\text{H}^+] [\text{HA}] = [\text{H}^+] \cdot C_T$$

$$\text{ISOLA } [\text{HA}] \Rightarrow [\text{HA}] (K_A + [\text{H}^+]) = [\text{H}^+] \cdot C_T$$

$$[\text{HA}] = \frac{[\text{H}^+] \cdot C_T}{K_A + [\text{H}^+]}$$

scrive la  $[\text{HA}]$  in

funzione di  $[\text{H}^+]$ ,  $C_T$ ,  $K_A$

SLOPO

Ricordiamo che  $C_T = [H^+] + [A^-]$

isolare  $[H^+]$  da  $C_T$

$$[H^+] = C_T - [A^-]$$

Substituiamo  $K_A$

$$K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$\Rightarrow [H^+] = C_T - [A^-]$$

si sostituisce  $[H^+]$

$$K_A = \frac{[H^+][A^-]}{C_T - [A^-]} \Rightarrow$$

$$K_A (C_T - [A^-]) = [H^+][A^-]$$

$\Downarrow$

$$K_A C_T - K_A [A^-] = [H^+][A^-]$$

$$K_A C_T = [H^+][A^-] + K_A [A^-]$$

$$K_A C_T = [A^-] ([H^+] + K_A)$$

$$[A^-] = \frac{K_A C_T}{[H^+] + K_A}$$

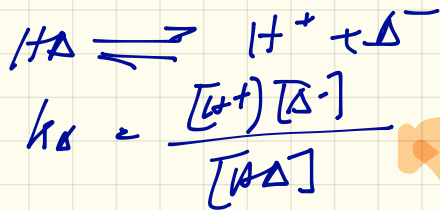
Scrivere  $[A^-]$  in funzione di  $[H^+]$ ,  $K_A$  e  $C_T$

SCOPO

# FRAZIONI MOLARI

$$\alpha_{A^-} = \frac{[A^-]}{C_T}$$

$$\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{C_T}$$



Nel caso dell'acido monoprotico  $HA$

$$[A^-] = \frac{C_T K_A}{[H^+] + K_A}$$

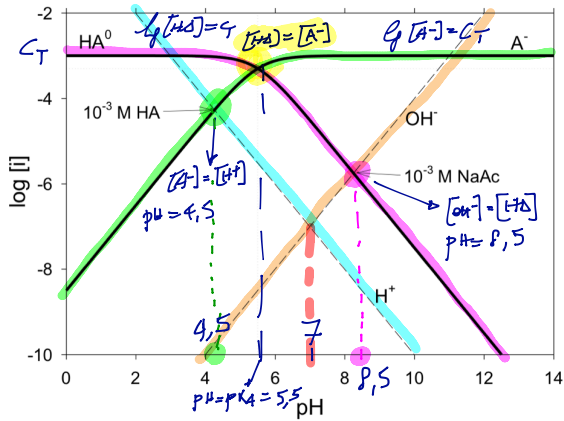
$$[HA] = \frac{C_T [H^+]}{K_A + [H^+]}$$

$$\alpha_{A^-} = \frac{[A^-]}{C_T} = \frac{\frac{C_T K_A}{[H^+] + K_A}}{C_T} = \frac{K_A}{[H^+] + K_A} = \alpha_{A^-} = \alpha_1$$

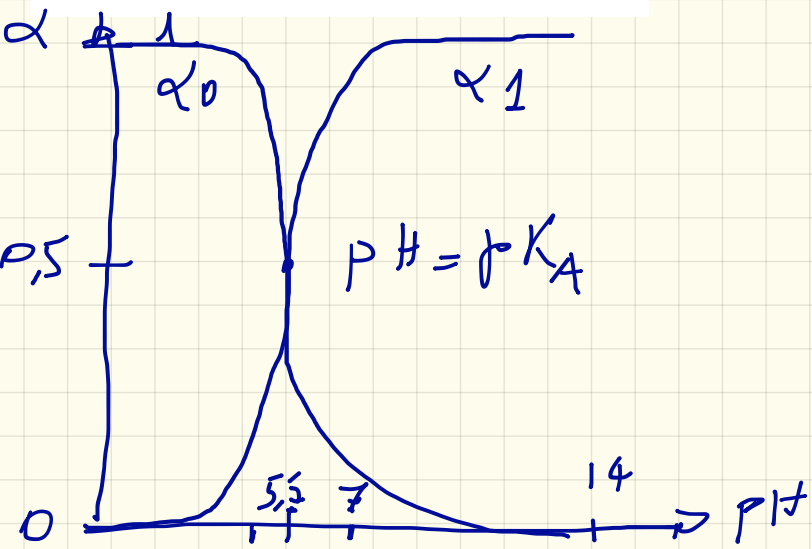
$$\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{C_T} = \frac{\frac{C_T [H^+]}{K_A + [H^+]}}{C_T} = \frac{[H^+]}{K_A + [H^+]} = \alpha_{HA} = \alpha_0$$

$$\alpha_1 + \alpha_0 = 1$$

$$\alpha_1 + \alpha_0 = 1$$



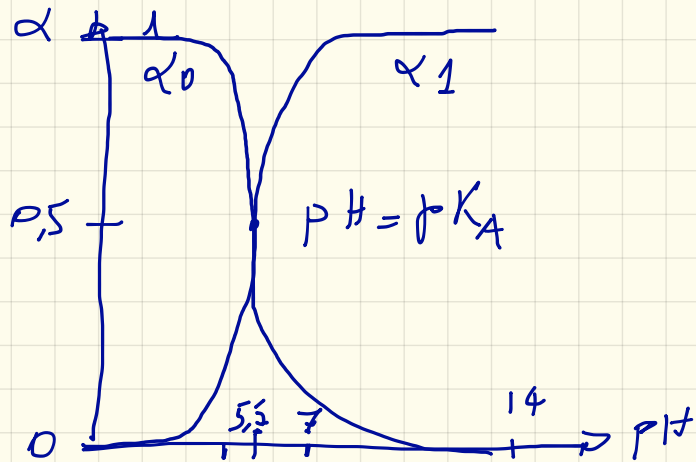
Il diagramma  $\alpha$ -pH  
 visto precedentemente  
 può essere rivisto in  
**DIAGRAMMA  $\alpha$ -pH**  
 Ricordiamoci che



$$\frac{K_A}{[H^+] + K_A} = \alpha_A = \alpha_1$$

$$\frac{[H^+]}{K_A + [H^+]} = \alpha_{H^+} = \alpha_0$$

quando  $pH = pK_A$   
 $[H^+] = K_A = 10^{-5.5}$   
 $\alpha_0 = \alpha_1 = 0.5$



$$\frac{K_A}{[H^+] + K_A} = \alpha_A = \alpha_1$$

$$\frac{[H^+]}{K_A + [H^+]} = \alpha_{HA} = \alpha_0$$

quando  $pH = pK_A$   
 $[H^+] = K_A = 10^{-5.5}$   
 $\alpha_0 = \alpha_1 = 0.5$

ORA :

$$\alpha_0 + \alpha_1 = 1$$

Se  $[H^+] \gg K_A \Rightarrow \alpha_0$  tende a 1 e di conseguenza  $\alpha_1$  tende a 0

Se  $[H^+] \ll K_A \Rightarrow \alpha_1$  tende a 1 e di conseguenza  $\alpha_0$  tende a 0

# Caso di Acido diprotico $H_2A$

$$\alpha_0 \equiv \frac{[H_2A]}{C_T} = \frac{1}{\left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2}\right)}$$

Richiedi sempre che!

$$[H_2A] = \frac{C_T}{1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2}}$$

$$\alpha_1 \equiv \frac{[HA^-]}{C_T} = \frac{1}{\left(\frac{[H^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[H^+]}\right)}$$

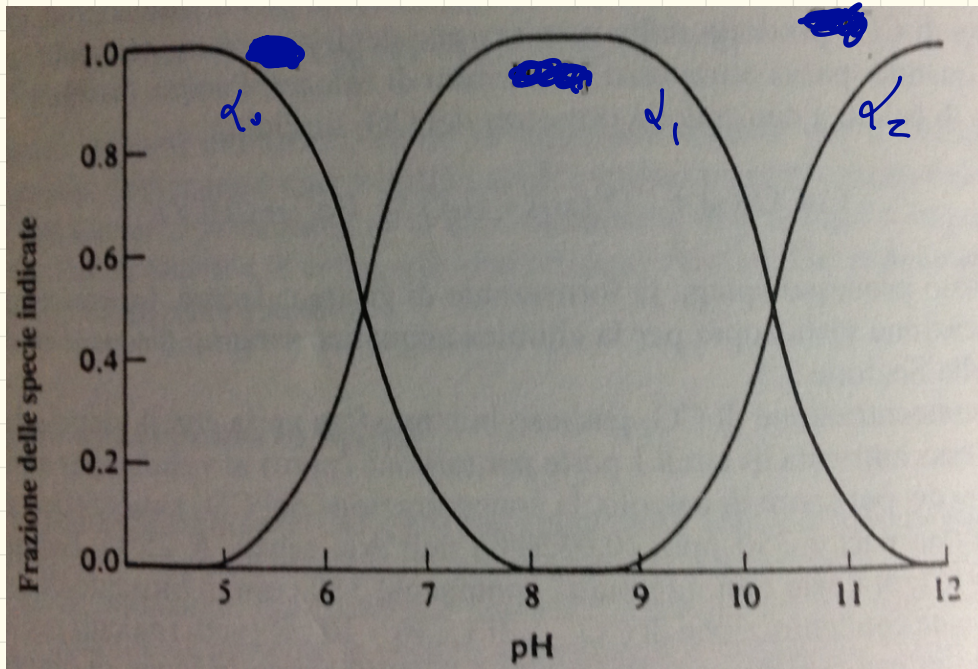
$$[HA^-] = \frac{C_T}{\frac{[H^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[H^+]}}$$

$$\alpha_2 \equiv \frac{[A^{2-}]}{C_T} = \frac{1}{\left(\frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_2} + 1\right)}$$

$$[A^{2-}] = \frac{C_T}{\frac{[H^+]^2}{K_1 \cdot K_2} + \frac{[H^+]}{K_2} + 1}$$

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$$

Diagramma di  $\alpha$  in funzione del pH  
Acido DI-PROTICO





# SISTEMA CHIUSO

**Soluzione grafica;** diagramma  $\log C_T - \text{pH}$  per un sistema chiuso contenente  $\text{CO}_2 / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$

- Concentrazioni

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = \frac{C_T}{1 + \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2}}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{C_T}{\frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} + 1 + \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]}}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{C_T}{\frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + 1}$$

- Frazioni molari

$$\alpha_0 \equiv \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{C_T} = \left( 1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1K_2}{[\text{H}^+]^2} \right)^{-1}$$

$$\alpha_1 \equiv \frac{[\text{HCO}_3^-]}{C_T} = \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[\text{H}^+]} \right)^{-1}$$

$$\alpha_2 \equiv \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C_T} = \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1K_2} + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} \right)^{-1}$$

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$$

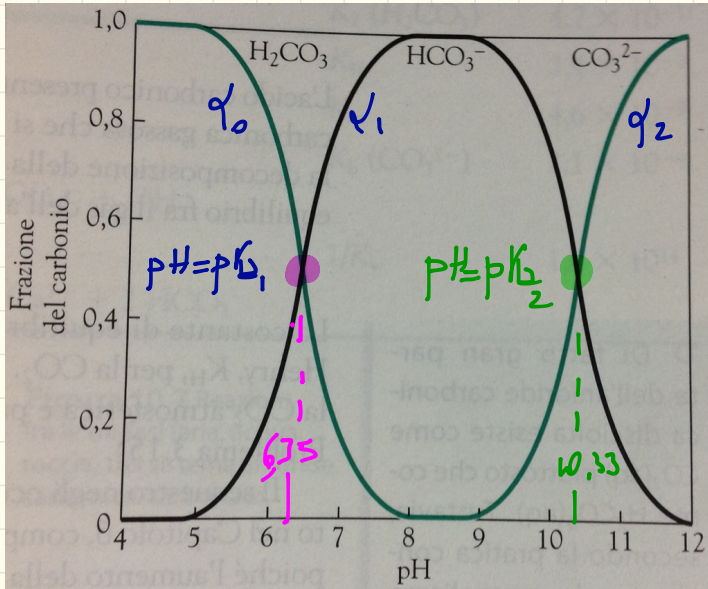


Diagramma  $\alpha$ -pH per  $\text{H}_2\text{CO}_3$

$$\Rightarrow \text{pH} < \text{p}K_{a1} \quad \alpha_0 \approx 1$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_{a1} \quad \alpha_0 = \alpha_1$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) \quad \alpha_1$$

raggiunge il valore massimo

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} \quad \alpha_1 = \alpha_2$$

$$\text{pH} > \text{p}K_{a2} \quad \alpha_2 \approx 1$$

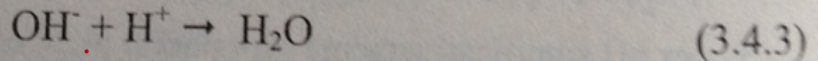
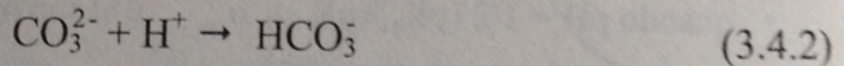
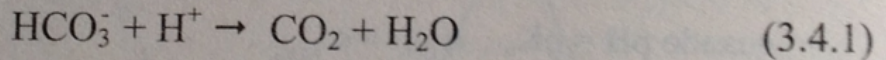
Da questi dati, possiamo avere evidenza che:

$\alpha_1$  ovvero la specie  $\text{HCO}_3^-$  è la specie predominante nell'intervallo di pH della maggior parte delle  $\text{H}_2\text{O}$ .

Non è necessario conoscere  $C_T$  !!! solo pH

# ALCALINITÀ<sup>-</sup> (Aek)

La capacità dell'acqua di accettare ioni  $H^+$  (protoni) è chiamata **alcalinità**. Essa è importante nel trattamento delle acque e per la chimica e la biologia delle acque naturali. Frequentemente è importante conoscere l'alcalinità dell'acqua per conoscere la quantità di prodotti chimici che deve essere aggiunta per il suo trattamento. **Acque altamente alcaline hanno spesso un alto pH e generalmente contengono elevati livelli di solidi disciolti.** Queste caratteristiche possono essere dannose solo se le acque devono essere usate per gli elettrodomestici, per i processi di preparazione del cibo e per i sistemi d'acqua municipale. **Generalmente le specie basiche responsabili dell'alcalinità in acqua sono lo ione bicarbonato, lo ione carbonato e lo ione idrossido:**



E' importante distinguere tra alta *basicità*, manifestata da un alto pH, e alta *alcalinità*, che è la capacità di accettare  $H^+$ . Mentre il pH è un fattore *intensivo*, l'alcalinità è un fattore *capacitivo*. Questo può essere illustrato comparando una soluzione  $1,00 \times 10^{-3}$  M di NaOH con una soluzione di 0,100 M di  $HCO_3^-$ . La soluzione di idrossido di sodio è abbastanza basica, con un pH = 11, ma un litro di essa neutralizza solo  $1,00 \times 10^{-3}$  moli di acido. Il pH della soluzione di bicarbonato di sodio è 8,34, molto più basso di quello dell'NaOH. Però un litro di questa soluzione neutralizza 0,100 moli di acido; quindi la sua alcalinità è 100 volte maggiore della più basica soluzione di NaOH.

A valori di pH inferiori a 7,  $[H^+]$  in acqua riduce significativamente l'alcalinità e la sua concentrazione deve essere sottratta dal computo dell'alcalinità totale. Quindi la seguente equazione è l'equazione completa per l'alcalinità in un mezzo in cui le uniche specie che contribuiscono sono  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$  e  $OH^-$ :

$$[alc] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \quad (3.4.4)$$

Viene anche chiamata **ALCALINITÀ TOTALE**

L'ALCALINITÀ si misura mediante titolazione usando diversi indicatori.

L'ALCALINITÀ TOTALE [ALK] corrisponde alla titolazione con acido fino al viraggio del metilarancio (pH 4,3), dove sia  $CO_3^{2-}$  che  $HCO_3^-$  sono state convertite ad  $H_2CO_3$  ( $CO_2$ )  
○ Ma la quantità di acido forte per arrivare a  $C_T$ .

L'ALCALINITÀ p [p-ALK] comprende oltre al carbonato  
oltre fenolftaleina, cioè la titolazione della soluzione  
con acido fino al pH di 8,3 in cui la specie predominante  
è  $\text{HCO}_3^-$

$$[p-ALK] = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{H}_2\text{CO}_3^*] - [\text{H}^+]$$

Abbiamo poi l'ALCALINITÀ CAUSTICA cioè la quantità  
di acido necessaria per far in modo che la specie predominante  
sia l'ione  $\text{CO}_3^{2-}$  (meno parte di eq. della ione carbonato)

$$[OH-ALK] = [\text{OH}^-] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{H}_2\text{CO}_3] - [\text{H}^+]$$

# ACIDITÀ (Ac)

Viene definita come la capacità di neutralizzazione di una base al punto di equivalenza delle specie di riferimento ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) in altre parole la capacità di un'Ho di accettare  $\text{OH}^-$ .

**ACIDITÀ TOTALE [Ac]**. Punto di equivalenza di  $\text{CO}_3^{2-}$

Ovvero la quantità di base forte da aggiungere per far sì che la specie predominante è  $\text{CO}_3^{2-}$  ovvero tutte le specie convertono in  $\text{CO}_3^{2-}$

**ACIDITÀ  $\text{CO}_2$  [ $\text{CO}_2$ -Ac]**. Punto di equivalenza di  $\text{HCO}_3^-$

Ovvero la quantità di base forte da aggiungere per far sì che la specie predominante sia  $\text{HCO}_3^-$

**ACIDITÀ MINERALE**  $[H-\Delta cy]$ . Punto di equivalenza  $H_2CO_3$

ovvero la quantità di base fatta di appiungere per  $pH \leq$  che

la specie predominante è  $H_2CO_3$

$$[H-\Delta cy] = [H^+] - [HCO_3^-] - 2[CO_3^{2-}] - [OH^-]$$

In altre parole è esattamente l'indice rispetto all'ALCALINITÀ



Dipende da pH e  $C_T$

## ALCALINITA'; SISTEMA CHIUSO

- Per un sistema con un eccesso di un acido o una base forte il bilancio di carica diventa:

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

- Riarrangiando e sostituendo le frazioni molari si ottiene:

$$[\text{Alk}] = C_T(\alpha_1 + 2\alpha_2) + K_w/[\text{H}^+] - [\text{H}^+]$$

- In questo caso è possibile determinare l'alcalinità del sistema conoscendo  $C_T$  e pH. In generale, la composizione del sistema è definita fissando due tra le variabili,  $C_T$ , pH e  $[\text{Alk}]$ .
- Nota il valore di alcalinità e  $C_T$  si può determinare, usando metodi grafici, il pH della soluzione usando questa equazione.

Ricordiamo che

$$\alpha_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{C_T}$$
$$\alpha_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C_T}$$

$$[\text{Alk}] = \alpha_1 \cdot C_T + (\alpha_2 \cdot C_T) \cdot 2 + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + [\text{H}^+]$$
$$\Rightarrow C_T(\alpha_1 + 2\alpha_2) + K_w/[\text{H}^+] + [\text{H}^+]$$

# ALCALINITÀ: SISTEMA APERTO (scambio $\text{CO}_2$ atmosfera)

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

SISTEMA APERTO)  $[\text{HCO}_3^*] = K_H \cdot P_{\text{CO}_2}$  letta orizzontale

$$\lg [\text{HCO}_3^*] = \lg K_H + \lg P_{\text{CO}_2} = -1,5 + (-3,5) = -5$$

$$K_{21} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} \quad [\text{HCO}_3^-] = \frac{K_{21} [\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_{21}}{[\text{H}^+]} \cdot K_H P_{\text{CO}_2}$$

$$\lg [\text{HCO}_3^-] = \lg K_{21} + \lg K_H + \lg P_{\text{CO}_2} + \text{pH} = -6,3 - 1,5 - 3,5 + \text{pH} = 11,3 + \text{pH}$$

9 + m x

$$K_{22} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{22} [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{22}}{[\text{H}^+]} \left( \frac{K_{21}}{[\text{H}^+]} \cdot K_H P_{\text{CO}_2} \right) = \frac{K_{22} K_{21} K_H P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2} = [\text{CO}_3^{2-}]$$

9 + m x

$$\lg [\text{CO}_3^{2-}] = \lg K_{22} + \lg K_{21} + \lg K_H + \lg P_{\text{CO}_2} + 2\text{pH} = -10,3 - 6,3 - 5 + 2\text{pH} = -21,6 + 2\text{pH}$$

Per cui:  $[\Delta \text{pH}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$

È possibile determinare  $[\Delta \text{pH}]$  del sistema conoscendo  $P_{\text{CO}_2}$  e pH in un grafico con  $\alpha$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} \cdot K_H P_{\text{CO}_2}$$

$$\frac{K_{a2} K_{a1} K_H P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2} = [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\Delta \text{pH}] = \frac{K_{a1} \cdot K_H \cdot P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]} + 2 \left( \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_H \cdot P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2} \right) + \frac{K_W}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+]$$

In termini di frazioni molari:

$$d_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{c_T}$$

$$d_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{c_T}$$

$$[\Delta \text{pH}] = d_1 \cdot c_T + 2 d_2 \cdot c_T + \frac{K_W}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+]$$

$$= c_T (d_1 + 2d_2) + \frac{K_W}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+]$$

ricordiamo che in un sistema APERTO

$$d_0 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{c_T}$$

$$\begin{aligned} & \downarrow \\ c_T &= \frac{K_H \cdot P_{\text{CO}_2}}{c_T} \end{aligned}$$

$$[\Delta \text{pH}] = \frac{K_H P_{\text{CO}_2}}{d_0} (d_1 + 2d_2) + \frac{K_W}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+]$$

$$c_T = \frac{K_H P_{\text{CO}_2}}{d_0}$$

# SPECIE CHE CONTRIBUISCONO ALL'ALCALINITÀ

SI DIMOSTRA CHE:

Le acque naturali hanno una alcalinità, indicata qui come "[alc]", di  $1,00 \times 10^{-3}$  equivalenti per litro (eq/L) che sta ad indicare che 1 litro di acqua può neutralizzare  $1,00 \times 10^{-3}$  moli di acido. Il contributo apportato dalle diverse specie all'alcalinità dipende dal pH. Questo si può vedere calcolando il relativo contributo all'alcalinità di  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{OH}^-$  a  $\text{pH} = 7$  ed a  $\text{pH} = 10$ . Nel

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

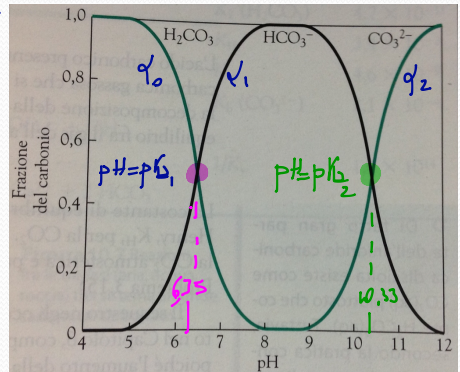
$[\text{OH}^-]$  trascurabile a  $\text{pH} = 7$

ORA a  $\text{pH} = 7$

$[\text{HCO}_3^-] \gg [\text{CO}_3^{2-}]$



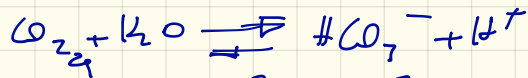
he consegue che i



$$[\Delta \text{pH}] = [\text{HCO}_3^-] - [\text{H}^+]$$

ovvero  $[\Delta \text{pH}] \approx [\text{HCO}_3^-] \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ eq/L}$

Onz considerando la reazione



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]_{\text{aq}}} = 4,45 \cdot 10^{-7}$$

$$[\text{CO}_2]_{\text{aq}} = \frac{(\text{p}K_a) (1 \cdot 10^{-3})}{4,45 \cdot 10^{-7}} = 7,75 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad \leftarrow [\text{CO}_2]_{\text{aq}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{K_{a1}}$$

Volume + elevato di quello che si ottiene per  $\text{H}_2\text{O}$  in eq con  $\text{CO}_2$  atmosferico ( $[\text{CO}_2]_{\text{atm}} = 1,146 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ )

Questo punto è  $[\text{CO}_2]_{\text{p25}}$  vale per  $\text{H}_2\text{O}$  e stagione (ma sta aumentando) notevolmente di 1ppm/anno) ma considerabile costante  $\approx 350 \text{ ppm}$   
 ma  $350 \text{ ppm (v/v)} \Rightarrow P \text{CO}_2 = 7,75 \cdot 10^{-4}$

$$h \text{ } [\text{CO}_2]_{\text{aq}} \Rightarrow K_H = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{aq}}}{[\text{CO}_2]_{\text{g}}} = 10^{-1,5} \Rightarrow [\text{CO}_2]_{\text{aq}} = K_H \cdot [\text{CO}_2]_{\text{p25}} \\ = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{g}}}{P \text{CO}_2} \quad 1,146 \cdot 10^{-5} \text{ M} \approx 10^{-1,5} \cdot 7,75 \cdot 10^{-4}$$

$$[CO_2]_{aq} = \frac{(10^{-7}) (1 \cdot 10^{-3})}{4.41 \cdot 10^{-2}} = 7.75 \cdot 10^{-8} M \leftarrow [CO_2]_{aq} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{K_1}$$

Valore + elevato di quello che si ottiene per l'acqua in eq con  $CO_2$  atmosferica ( $[CO_2]_{aq} = 1.146 \cdot 10^{-5} M$ )

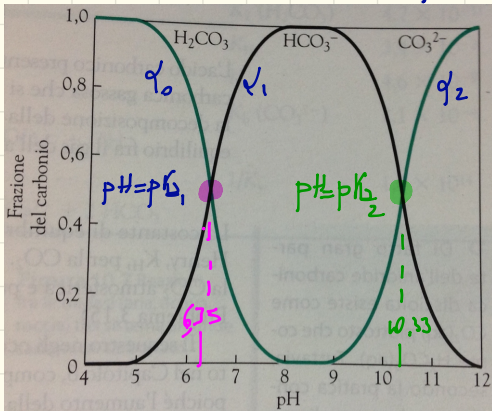
Il valore + elevato che si può raggiungere grazie alla  $CO_2$  prodotta dalla decomposizione batterica nell'acqua e nei sedimenti.

Con il valore di  $pH = 10$ . Sia  $[OH^-]$  che  $[CO_3^{2-}]$  sono

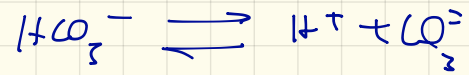
presenti in concentrazioni comparabili con  $[HCO_3^-]$

$$[Ani] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+]$$

trascurabile a  $pH = 10$



$$[\Delta \text{er}] = [H\omega_3^-] + 2[\omega_3^-] + [H^+]$$



$$\text{or } [\omega_3^-] = \frac{K_w}{[H^+]} \\ \downarrow \\ = 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\omega_3^-] = \frac{K_{22} [H\omega_3^-]}{[H^+]} \quad K_{22} = 4,69 \cdot 10^{-11}$$

$$[\Delta \text{rk}] = [H\omega_3^-] + 2 \frac{K_{22} \cdot [H\omega_3^-]}{[H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

$$\downarrow \\ = [H\omega_3^-] \left( 1 + \frac{2K_{22}}{[H^+]} \right) + \frac{K_w}{[H^+]}$$

$$[H\omega_3^-] = \frac{[\Delta \text{rk}] - K_w/[H^+]}{\left( 1 + \frac{2K_{22}}{[H^+]} \right)} = \frac{10^{-3} - 10^{-4}}{1 + \frac{2 \cdot 4,69 \cdot 10^{-11}}{10^{-10}}} \\ = 4,64 \cdot 10^{-4}$$

$$[HCO_3^-] = \frac{[Δ][K_1] - K_w / [H^+]}{\left(1 + \frac{2K_2}{[H^+]}\right)} = \frac{10^{-3} - 10^{-4}}{1 + \frac{2 \cdot 4.6 \cdot 10^{-11}}{10^{-10}}}$$

$$= 4.64 \cdot 10^{-4}$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_{22} [HCO_3^-]}{[H^+]}$$

$$K_{22} = 4.69 \cdot 10^{-11}$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{4.69 \cdot 10^{-11} \times 4.64 \cdot 10^{-4}}{10^{-10}} = 2.18 \cdot 10^{-4}$$

Contributo per  $[ΔEK]$

$$[ΔEK] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$$

$$= (4.64 \cdot 10^{-4}) + 2(2.18 \cdot 10^{-4}) + (10^{-4}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ eq/L}$$

Contributo simile per  $[HCO_3^-]$  e  $[CO_3^{2-}]$



$$\Rightarrow \text{pH} = 7$$

$$[\text{Acr}^-] \approx [\text{HCO}_3^-] \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ eq/L}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 10$$

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

$$\stackrel{!}{=} (4.64 \cdot 10^{-4}) + 2(2.11 \cdot 10^{-4}) + (10^{-4}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ eq/L}$$

Come detto inizialmente "IL CONTRIBUTO DATO  
DA LE DIVERSE SPECIE ALL'ALCALINITÀ DIPENDE DAL pH"

DI MOSTRIAMO CHE: Per uno stesso valore di alcalinità la

Concentrazione del C inorganico disciolto

varia col pH. ( $[K] = 10^{-3} \text{ eq/L}$ ;  $\text{pH} = 7, 10$ )

$$[C] = [\text{CO}_2]_a + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

2 pH = 7 trascurabile

$$[C]_{\text{pH}7} = 2,25 \cdot 10^{-4} + 10^{-3} + 0$$
$$\underline{\underline{= 1,22 \cdot 10^{-3}}}$$

2 pH = 10

$$[C]_{\text{pH}10} = [\text{CO}_2]_a + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$$
$$= 0 + 2,18 \cdot 10^{-4} + 4,64 \cdot 10^{-4}$$
$$\underline{\underline{= 6,82 \cdot 10^{-4}}}$$

calcoli  
in precedenza

$$\Rightarrow \text{pH} = 7 \quad [C] = [\text{CO}_2]_a + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

$\Rightarrow \text{pH} = 7$  trascurabile

$$[C]_{\text{pH}7} = 2,25 \cdot 10^{-4} + 10^{-3} + 0$$

$$\underline{=} 1,22 \cdot 10^{-3}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 10 \quad [C] = [\text{CO}_2]_a + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$\text{pH}10 \downarrow$$

$$= 0 + 2,18 \cdot 10^{-4} + 4,64 \cdot 10^{-4}$$

$$\underline{=} 6,82 \cdot 10^{-4}$$

Il risultato mostra che il carbonio disciolto  $\Rightarrow \text{pH} = 10$  è  $\approx 1/2$  metà rispetto  $\Rightarrow \text{pH} = 7$

7; ciò perché a  $\text{pH} = 10$  il maggior contributo all'alcalinità è data dagli ioni  $\text{CO}_3^{2-}$ , ognuno dei quali ha il doppio dell'alcalinità dello ione  $\text{HCO}_3^-$ , e da  $\text{OH}^-$ , che non contiene carbonio. La minore concentrazione di carbonio a  $\text{pH} = 10$  mo-

$$\Rightarrow \text{pH} = 7 \quad [C] = [CO_2]_a + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

pH=7 trascurabile

$$[C]_{\text{pH}7} = 2,25 \cdot 10^{-4} + 10^{-3} + 0$$

$$\quad \quad \quad \downarrow$$

$$\quad \quad \quad = 1,22 \cdot 10^{-3}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 10 \quad [C] = [CO_2]_a + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

$$\quad \quad \quad \downarrow$$

$$\quad \quad \quad = 0 + 2,18 \cdot 10^{-4} + 4,64 \cdot 10^{-4}$$

$$\quad \quad \quad \downarrow$$

$$\quad \quad \quad = 6,82 \cdot 10^{-4}$$

$$[C]_{\text{pH}7} > [C]_{\text{pH}10}$$

non contiene carbonio. La minore concentrazione di carbonio a pH = 10 mostra che il sistema acquatico può fornire carbonio inorganico disciolto per usi fotosintetici con un cambiamento di pH ma non di alcalinità. Questa differenza pH-dipendente nella concentrazione di carbonio inorganico disciolto rappresenta una significativa fonte potenziale di carbonio per la crescita in acqua delle alghe, che fissano il carbonio attraverso le seguenti reazioni:

$$\text{pH} = 7 \quad [C] = 1,22 \cdot 10^{-3} \quad \text{pH} = 10 \quad [C] = 6,82 \cdot 10^{-4}$$

delle alghe, che fissano il carbonio attraverso le seguenti reazioni:



e



Quando il carbonio inorganico disciolto è utilizzato per sintetizzare biomassa,  $\{\text{CH}_2\text{O}\}$ , l'acqua diventa più basica. La quantità di carbonio inorganico che può essere consumata, prima che l'acqua diventi troppo basica per consentire la riproduzione algale, è proporzionale all'alcalinità. Andando da  $\text{pH}=7$  a  $\text{pH}=10$  la quantità di carbonio inorganico consumata da 1 L di acqua avente una alcalinità di  $1,00 \times 10^{-3}$  eq/L è:

$$\begin{aligned} & [\text{C}]_{\text{pH}7} \times 1 \text{ L} - [\text{C}]_{\text{pH}10} \times 1 \text{ L} = \\ & 1,22 \times 10^{-3} \text{ mol} - 6,82 \times 10^{-4} \text{ mol} = 5,4 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned} \quad (3.4.14)$$

Si è ottenuto in pratica un aumento di  $5,4 \times 10^{-4}$  moli/L di biomassa. Essendo 30

Si è ottenuto in pratica un aumento di  $5,4 \times 10^{-4}$  moli/L di biomassa. Essendo 30 il peso formula di  $\{CH_2O\}$ , la biomassa prodotta è pari a 16 mg/L. Assumendo che non entri nuova  $CO_2$  nel sistema, ad una maggiore alcalinità viene prodotta più biomassa per la stessa variazione di pH, mentre ad una minore alcalinità ne viene prodotta meno. In relazione a questo aspetto, i biologi utilizzano l'alcalinità come misura della fertilità dell'acqua.

## Influenza dell'alcalinità sulla solubilità della $\text{CO}_2$

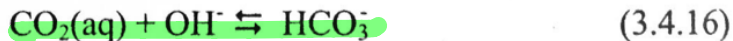
L'aumento di solubilità del biossido di carbonio in un'acqua caratterizzata da una elevata alcalinità può essere illustrato comparando la sua solubilità in un'acqua pura (alcalinità = 0) con la sua solubilità in un'acqua inizialmente contenente  $1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$  di NaOH (alcalinità =  $1,00 \times 10^{-3} \text{ eq/L}$ ). Il numero di moli di  $\text{CO}_2$  sciolte in un litro di acqua pura, in equilibrio con l'atmosfera contenente 350 ppm di biossido di carbonio, è:

$$\text{Solubilità} = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{HCO}_3^-] \quad (3.4.15)$$

Sostituendo i valori calcolati nel Paragrafo 3.3 si ha:

$$\text{Solubilità} = 1,146 \times 10^{-5} + 2,25 \times 10^{-6} = 1,371 \times 10^{-5} \text{ M}$$

La solubilità di  $\text{CO}_2$ , in acqua inizialmente contenente  $1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$  di NaOH, è circa 100 volte più elevata, grazie alla cattura di  $\text{CO}_2$  attraverso la reazione



che dà:

$$\begin{aligned} \text{Solubilità} &= [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{HCO}_3^-] \\ &= 1,146 \times 10^{-5} + 1,00 \times 10^{-3} = 1,01 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned} \quad (3.4.17)$$

Determinare la composizione di H<sub>2</sub>O saturata in equilibrio con CO<sub>2</sub>

$$2 \text{ p } \omega_2 = 10^{-2} \quad [K_{H_2}] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$T = 5^\circ\text{C}, \quad \text{p}K_{a1} = 2,2, \quad \text{p}K_{a2} = 7,66, \quad \text{p}K_{a3} = 10,39$$

Definizione di alcalinità:

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

in un sistema aperto possiamo scrivere

$$[\text{Alk}] = \frac{K_{a1} \cdot K_H \cdot P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]} + 2 \left( \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_H \cdot P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2} \right) + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

trascurabile

perché in questo pH  $\neq 6$  e  $\neq 9$

Espr. terzo grado in  $[\text{H}^+]$ , isolando si calcola pH

$$6 \cdot 10^{-3} = \frac{10^{-6,44} \cdot 10^{-2,1} \cdot 10^{-2}}{[\text{H}^+]} + \frac{10^{-12,39} \cdot 10^{-6,64} \cdot 10^{-2}}{[\text{H}^+]^2}$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = 3,7 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{pH} = 7,4$$



ORA possiamo calcolare le specie presenti

$$[H_2CO_3] = K_H \cdot pCO_2 = 10^{-1.2} \cdot 10^{-2} = 10^{-3.2} M$$

$$[H_2CO_3^*] = \frac{K_{a1}}{[H^+]} \cdot K_H pCO_2$$

$$\frac{K_{a2} K_{a1} K_H pCO_2}{[H^+]^2} = [CO_3^{2-}]$$

$$[H^+] = 3.71 \cdot 10^{-8}$$

$$pH = 7.4$$

Sostituendo il valore di  $[H^+]$

si ottiene  $pOH = 7.2$

$$pH_2CO_3 = 3.2$$

$$pHCO_3^- = 7.2$$

$$pCO_3^{2-} = 5.2$$

- Esempio 4:** Si consideri un'acqua inizialmente in equilibrio con l'atmosfera ( $p\text{CO}_2 = 10^{-3.5} \text{ atm}$ ). L'acqua contiene solfuri con conc. totale  $[\text{H}_2\text{S}]_T = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$  e un pH iniziale di 8.0. Determinare il pH della soluzione quando il solfuro è perso completamente in atmosfera come  $\text{H}_2\text{S}$  assumendo che la soluzione rimanga in equilibrio con la  $\text{CO}_2$  atmosferica e che  $p\text{H}_2\text{S} = 0$ .

$$[\delta_{\text{eq}}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] + 2[\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] - [\text{H}^+]$$

bilancio massa  $\text{S}_T = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-]$  ↪ trascurabile

$[\text{H}_2\text{S}] = \text{S}_T - [\text{HS}^-]$   $\text{pH} = 8$

$$K_{a2} = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}^+]}{\text{S}_T - [\text{HS}^-]} \quad \leftarrow \quad K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$K_{a2} (\text{S}_T - [\text{HS}^-]) = [\text{HS}^-][\text{H}^+] = K_{a2} \text{S}_T - K_{a2} [\text{HS}^-]$$

$$[\text{HS}^-](\text{H}^+ + K_{a2}) = K_{a2} \text{S}_T \Rightarrow [\text{HS}^-] = \frac{K_{a2} \text{S}_T}{[\text{H}^+] + K_{a2}}$$

$$H_2S \quad pK_{a1} = 7 \quad pK_{a2} = 12,9 \quad S_T = 7 \cdot 10^{-4} \quad pH = 8$$

$$[HS^-] = \frac{K_{a1} S_T}{[H^+] + K_{a1}} = \frac{10^{-7} \cdot 7 \cdot 10^{-4}}{10^{-8} + 10^{-7}}$$

$$= 1,87 \cdot 10^{-4} = 10^{-3,74}$$

ovvero  $10^{-3,74}$  è nella forma

ORA ('SCALINIZI)

$$[\Delta ek] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] + 2[S^{2-}] + [HS^-] - [H^+]$$

come visto precedentemente!

$$[HCO_3^-] = \frac{K_{a1}}{[H^+]} \cdot K_H pCO_2$$

$$\frac{K_{a2} K_{a1} K_H pCO_2}{[H^+]^2} = [CO_3^{2-}]$$

Ricordiamo che per il sistema aperto  $pK_{a1} = 6,3$   $pK_{a2} = 10,25$   $pK_H = 1,5$

$$[HCO_3^-] = \frac{10^{-6,3}}{10^{-8}} \cdot (10^{-4,5} \cdot 10^{-1,5})$$

$$= 10^{-3,3}$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{10^{-10,25} \cdot 10^{-6,3} \cdot 10^{-1,5} \cdot 10^{-3,5}}{(10^{-8})^2} = 10^{-5,6}$$

$$[\Delta ek] = 10^{-3,3} + 2(10^{-5,6}) + 10^{-6} + 10^{-3,74} - 10^{-8} = 10^{-3,16}$$

Ricostruiamo che per l'elasticità

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

$\Rightarrow \text{pH} = 8$  possiamo approssimare  $\Rightarrow$  per cui  $[\Delta \text{pH}] \approx [\text{HCO}_3^-]$

$$[\Delta \text{pH}] = [\text{HCO}_3^-] = \underline{\underline{6^{-7,16}}}$$

calcolato nella pagina precedente

$$K_{a2} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{K_{a1} \cdot p\text{CO}_2}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{a2} \cdot K_{a1} \cdot p\text{CO}_2}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{10^{-6,3} \cdot 10^{-7,5} \cdot 10^{-3,5}}{10^{-3,16}}$$

$$= 10^{-8,14} \Rightarrow \text{pH} = 8,14$$

L' $\text{H}_2\text{S}$  che volatilità ha aumenta il pH (preleva  $\text{H}^+$ ) ma viene neutralizzato dalle  $\text{CO}_2$  disciolte per mantenere costante l'elasticità

# MISCELAZIONE DI ACQUE

Quando si ha miscelazione di due acque, come ad esempio negli estuari alla confluenza di due corsi d'acqua o negli impianti di trattamento delle acque reflue, è utile descrivere le caratteristiche del processo di miscelazione e determinare la composizione della miscela risultante.

La composizione della miscela, note le caratteristiche delle due acque che si miscelano, può essere determinata considerando le quantità conservative  $CT$  e  $Alk$ . Il valore di queste quantità nella miscela sarà infatti uguale alla media pesata del loro valore nelle due acque.

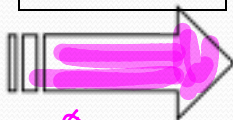
In genere è utile considerare il sistema subito dopo la miscelazione delle acque come un sistema chiuso (nessuno scambio di  $CO_2$  con l'atmosfera), e considerare successivamente il sistema come aperto, in equilibrio con l'atmosfera.

# MISCELAZIONE DI ACQUE

Descrizione delle due acque prima della miscelazione

CT e Alk  
pH e Alk  
pH e CT  
pCO<sub>2</sub> e Alk  
pCO<sub>2</sub> e pH

Miscelazione rapida, nessuno scambio con l'atmosfera



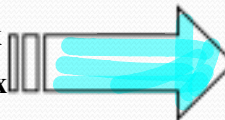
SISTEMA CHIUSO

SISTEMA APERTO

Scambio di CO<sub>2</sub> con l'atmosfera

CT<sub>mix</sub>  
Alk<sub>mix</sub>

pCO<sub>2</sub> = pCO<sub>2atm</sub>  
Alk<sub>mix</sub>

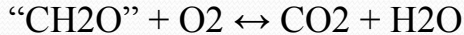


Composizione nei tempi brevi

Composizione nei tempi lunghi

# PROCESSI BIOLOGICI

- Una rappresentazione semplificata della fotosintesi e della respirazione è data dalla reazione:

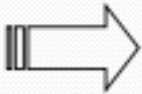


- Per calcolare in modo quantitativo l'effetto della fotosintesi o della respirazione sul pH si calcola l'aumento o la diminuzione di  $CT$  per l'aggiunta o la rimozione di  $\text{CO}_2$  mantenendo costante l'alcalinità

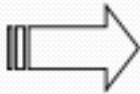
$$C_T^{ini} = C_T^{fin} + \Delta C_T$$

$$\text{Alk}^{ini} = \text{Alk}^{fin}$$

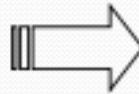
pH<sub>ini</sub>  
Alk<sub>ini</sub>



**CT<sub>i</sub>**  
**n<sub>i</sub>**



**CT<sub>f</sub>**  
**n**



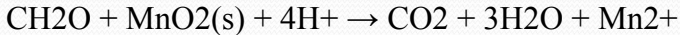
pH<sub>fin</sub>  
Alk<sub>fin</sub>

# PROCESSI BIOLOGICI

- L'alcalinit     regolata dai processi in cui si ha consumo di ioni  $H^+$  o  $OH^-$ . Ad esempio l'ossidazione con  $O_2$  di  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$  secondo la reazione,




*diminuisce l'alcalinit  *, mentre la riduzione di  $MnO_2$  secondo la reazione



*aumenta l'alcalinit  *.

- Nella **fotosintesi e nella respirazione** si ha consumo o produzione di  $CO_2$ . Come pi  volte ricordato, **l'alcalinit   non cambia** aggiungendo o rimuovendo  $CO_2$ . Tuttavia, il consumo o il rilascio di altri ioni (e.g.,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $HPO_4^{2-}$ ) associati a questi processi **cambia il bilancio di carica e quindi l'alcalinit  **. Ad esempio, nell'assimilazione fotosintetica di  $NH_4^+$  si ha produzione di  $H^+$  con conseguente diminuzione dell'alcalinit  .

PRODUZIONE  $H^+$   RIDUZIONE ALCALINIT  

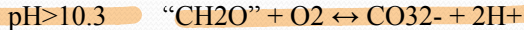
CONSUMO  $H^+$   AUMENTO ALCALINIT  



# PROCESSI BIOLOGICI

- Una stima qualitativa dell'effetto della fotosintesi o respirazione sul pH si ottiene scrivendo la reazione in funzione della specie predominante al pH considerato:

*o vice i prodotti di reazione dipendono dal pH*



$$pK_{a1} = 6.3$$

$\text{H}_2\text{CO}_3$

RESPIRAZIONE

- Non si ha variazione significativa del pH se il processo avviene a pH inferiore a 6.3.

Se il processo avviene a pH compresi tra 6.3 e 10.3 la respirazione comporta un aumento di pH e la fotosintesi una diminuzione di pH

Se il processo avviene a pH > 10.3 si ha un significativo aumento di pH per la respirazione e viceversa nel caso della fotosintesi

# PROCESSI BIOLOGICI

- Nella realtà processi di fotosintesi e respirazione comportano il consumo/produzione di altre specie oltre alla CO<sub>2</sub>:
- **Formula di Redfield** (composizione della biomassa algale:  
C<sub>106</sub>H<sub>263</sub>O<sub>110</sub>N<sub>16</sub>P<sub>1</sub>)
- Consumo/produzione di NO<sub>3</sub><sup>-</sup>  
 $106\text{CO}_2 + 16\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{PO}_4^- + 122\text{H}_2\text{O} + 17\text{H}^+ \leftrightarrow \text{C}_{106}\text{H}_{263}\text{O}_{110}\text{N}_{16}\text{P}_1 + 138\text{O}_2$
- Consumo/produzione di NH<sub>4</sub><sup>+</sup>  
 $106\text{CO}_2 + 16\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- + 106\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{C}_{106}\text{H}_{263}\text{O}_{110}\text{N}_{16}\text{P}_1 + 106\text{O}_2 + 15\text{H}^+$
- **Se la reazione viene scritta in funzione della specie CO<sub>2</sub>, il numero di H<sup>+</sup> prodotti/consumati fornisce direttamente la variazione di alcalinità**  
Consumo di NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: alcalinità aumenta di  $17/106 = 0.16$  mol per mole di C fissato  
Consumo di NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: alcalinità diminuisce di  $15/106 = 0.14$  mol per mole di C fissato

# PROCESSI BIOLOGICI

Process	Alkalinity Change f Forward Reaction
<i>Photosynthesis and respiration:</i>	
(1a) $n\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[\text{respir.}]{\text{photos.}} (\text{CH}_2\text{O})_n + n\text{O}_2$	No change
(1b) $106\text{CO}_2 + 16\text{NO}_3^- + \text{HPO}_4^{2-} + 122\text{H}_2\text{O} + 18\text{H}^+ \xrightleftharpoons[\text{respir.}]{\text{photos.}} \{\text{C}_{106}\text{H}_{263}\text{O}_{110}\text{N}_{16}\text{P}_1\} + 138\text{O}_2$	Increase
(1c) $106\text{CO}_2 + 16\text{NH}_4^+ + \text{HPO}_4^{2-} + 108\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[\text{respir.}]{\text{photos.}} \{\text{C}_{106}\text{H}_{263}\text{O}_{110}\text{N}_{16}\text{P}_1\} + 107\text{O}_2 + 14\text{H}^+$	Decrease
<i>Nitrification:</i>	
(2) $\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	Decrease
<i>Denitrification:</i>	
(3) $5\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \longrightarrow 5\text{CO}_2 + 2\text{N}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$	Increase
<i>Sulfide oxidation:</i>	
(4a) $\text{HS}^- + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	Decrease
(4b) $\text{FeS}_2(\text{s}) + \frac{15}{4}\text{O}_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-}$ pyrite	Decrease
<i>Sulfate reduction:</i>	
(5) $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}^+ \longrightarrow 2\text{CO}_2 + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$	Increase
<i>CaCO<sub>3</sub> dissolution:</i>	
(6) $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$	Increase

Tabella 4.5 da Stumm & Morgan. Alcuni processi che portano a variazioni di alcalinità

# PROCESSI BIOLOGICI

- Nel caso in cui i processi comportino il consumo/produzione di altre specie che modificano l'alcalinità, si procede per il calcolo dei loro effetti sul pH e sulla composizione in due stadi:

- 1) Variazione di  $CO_2$  con  $[Alk]$  costante
- 2) Variazione di  $[Alk]$  con  $CT$  costante

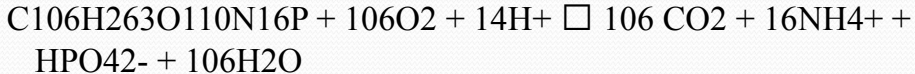
$$C_T^{ini} = C_T^{fin} + \Delta C_T$$
$$Alk^{ini} = Alk^{fin}$$



# PROCESSI BIOLOGICI

- **Esempio 3.** Qual'è la variazione di pH risultante dalla decomposizione aerobica di materia organica (6 mg OC) in un 1 L dell'acqua di un lago (10°C) sapendo che  $[Alk]_0 = 1.2 \text{ mmol/L}$ ,  $pH_0 = 6.90$  e  $I = 3 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

- **Soluzione.** Si assume la reazione:



Composizione di Redfield:  $C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P$

Si valuta la variazione di pH in due passaggi

- 1) Aumento di  $CO_2$  con  $[Alk]$  costante
- 2) Variazione di  $[Alk]$  con CT costante

6 mg/L carbonio organico  $\square$   $5 \cdot 10^{-4}$  M  $\text{CO}_2$

$\text{p}K_1 = 6.43$ ;  $\text{p}K_2 = 10.39$ ;  $\text{p}K_w = 14.53$

$[\text{Alk}] = \text{CT}(\alpha_1 + 2\alpha_2) + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$

a  $\text{pH} = 6.9$ ,  $\alpha_1 = 0.747$ ;  $\alpha_2 \ll 1$

$[\text{Alk}] = \text{CT}(0.747) + 10^{-7.63} - 10^{-6.9}$        $\text{CT} = 1.61 \times 10^{-3}$  M

La  $\text{CO}_2$  aggiunta per la decomposizione del carbonio organico (OC) è  $0.5 \cdot 10^{-3}$  M, e questo comporta l'aumento di CT:

$\text{CT} = 1.61 \times 10^{-3} + 0.5 \cdot 10^{-3} = 2.11 \cdot 10^{-3}$  M

$\alpha_1[\text{Alk}] = 5 \cdot 10^{-4}(14/106) = 6.6 \cdot 10^{-5}$

$[\text{Alk}]_f = 1.2 \cdot 10^{-3} + 6.6 \cdot 10^{-5} = 1.266 \cdot 10^{-3}$  eq/L

$[\text{Alk}] \square \text{CT} \square 1$        $\alpha_1 = 0.600$

$$\alpha_1 = \frac{1}{\frac{[H^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[H^+]}} = \frac{1}{\frac{[H^+]}{10^{-6.43}} + 1 + \frac{10^{-10.39}}{[H^+]}}$$

$$1.667 = \frac{[H^+]}{10^{-6.43}} + 1$$

$$[H^+] = 2.5 \cdot 10^{-7} \quad \square \quad \text{pH} = 6.61$$







I calcoli appena sviluppati mostrano che la concentrazione di carbonio inorganico disciolto, a pH = 10, è solo circa la metà rispetto a quello che si ha a pH = 7; ciò perché a pH = 10 il maggior contributo all'alcalinità è data dagli ioni  $\text{CO}_3^{2-}$ , ognuno dei quali ha il doppio dell'alcalinità dello ione  $\text{HCO}_3^-$ , e da  $\text{OH}^-$ , che non contiene carbonio. La minore concentrazione di carbonio a pH = 10 mostra che il sistema acquatico può fornire carbonio inorganico disciolto per usi fotosintetici con un cambiamento di pH ma non di alcalinità. Questa differenza pH-dipendente nella concentrazione di carbonio inorganico disciolto rappresenta una significativa fonte potenziale di carbonio per la crescita in acqua delle alghe, che fissano il carbonio attraverso le seguenti reazioni:



e



Quando il carbonio inorganico disciolto è utilizzato per sintetizzare biomassa,  $\{\text{CH}_2\text{O}\}$ , l'acqua diventa più basica. La quantità di carbonio inorganico che può essere consumata, prima che l'acqua diventi troppo basica per consentire la riproduzione algale, è proporzionale all'alcalinità. Andando da pH=7 a pH=10 la quantità di carbonio inorganico consumata da 1 L di acqua avente una alcalinità di  $1,00 \times 10^{-3}$  eq/L è:

$$[\text{C}]_{\text{pH}7} \times 1 \text{ L} - [\text{C}]_{\text{pH}10} \times 1 \text{ L} = 1,22 \times 10^{-3} \text{ mol} - 6,82 \times 10^{-4} \text{ mol} = 5,4 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad (3.4.14)$$

Si è ottenuto in pratica un aumento di  $5,4 \times 10^{-4}$  moli/L di biomassa. Essendo 30 il peso formula di  $\{\text{CH}_2\text{O}\}$ , la biomassa prodotta è pari a 16 mg/L. Assumendo che non entri nuova  $\text{CO}_2$  nel sistema, ad una maggiore alcalinità viene prodotta più biomassa per la stessa variazione di pH, mentre ad una minore alcalinità ne viene prodotta meno. In relazione a questo aspetto, i biologi utilizzano l'alcalinità come misura della fertilità dell'acqua.