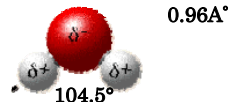


La struttura dell'acqua

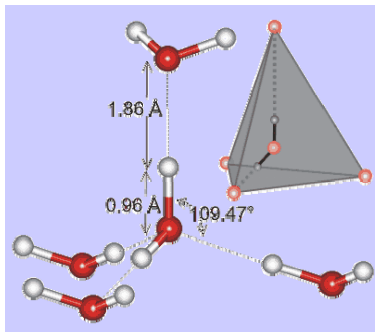
L'angolo di legame è 104.5° , circa quello della struttura tetraedrica (109°). Il legame O-H (490 KJ/mol) è polarizzato ed ha un momento dipolare permanente.



Il legame idrogeno

si forma tra l'idrogeno protonizzato di una molecola d'acqua e l'ossigeno di un'altra molecola d'acqua. Rispetto ai tipici legami dipolari è relativamente forte (23 KJ/mole contro circa 1 KJ/mole).

La presenza di un parziale carattere covalente ne determina una certa direzionalità.

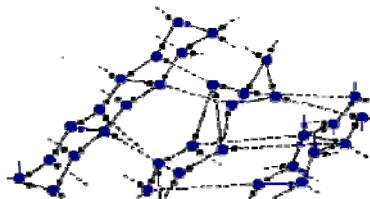


La formazione di un legame idrogeno rafforza i legami idrogeno adiacenti e questo favorisce la formazione di aggregati dotati di ordine strutturale

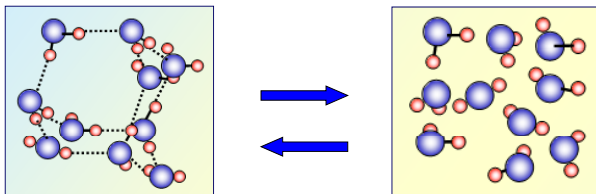
La forza dipende dalla lunghezza e dall'angolo di legame. Il legame H tende a tenere le molecole più lontane rispetto a quelle che instaurano solo interazioni dipolari.

La struttura dell'acqua

Le molecole d'acqua, non appena vengono a contatto tra loro in numero adeguato, come nello stato solido o in quello liquido, tendono a disporsi in modo da formare dei "cluster" a geometria tetraedrica, rispettando cioè il tipo di geometria che caratterizza la singola molecola H_2O .

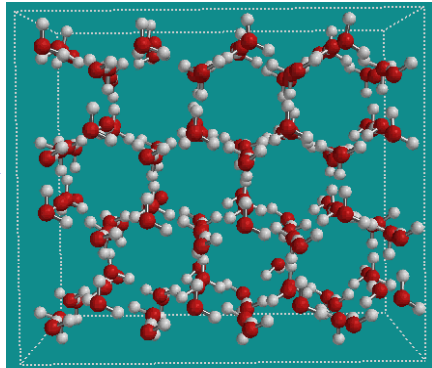


La formazione del legame idrogeno tende a separare le molecole e a saldarle in strutture ordinate transitorie, due effetti in apparenza contrapposti che determinano la caratteristica dell'acqua allo stato liquido.



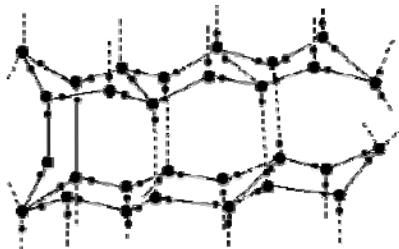
La struttura dell'acqua

Nel ghiaccio tutte le molecole hanno formato il numero massimo di legami idrogeno, cioè quattro per molecola formando la struttura cristallina esagonale, che è il ghiaccio.



Il passaggio allo stato solido comporta una diminuzione della densità.

Comportamento unico che permette al ghiaccio di galleggiare sull'acqua!



Densità dell'acqua

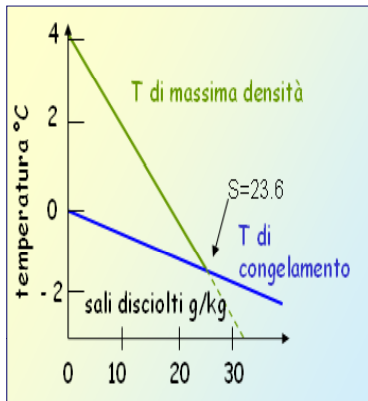
Alla temperatura di 4°C l'acqua pura raggiunge la sua massima densità, 1 g cm⁻³

Un ulteriore raffreddamento porta a una diminuzione della densità. A queste basse temperature il moto delle molecole è stato così rallentato, che si formano abbastanza legami idrogeno tra le molecole, da creare dei raggruppamenti a strutture esagonali.

Densità dell'acqua

T /K	Densità g/mL
273	0.917
273	0.999841
274	0.999900
275	0.999941
276	0.999965
277	0.999973
278	0.999965
279	0.999941
280	0.999902
281	0.999849
282	0.999781
281	0.999700

La diminuzione di densità da 4 a 0°C si ha solo per una salinità inferiore a 23.6 g/Kg.

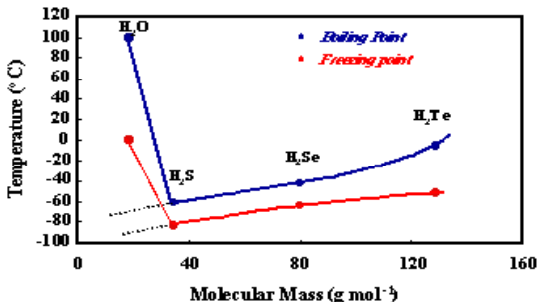


Temperatura di ebollizione e di congelamento

Pochi altri idruri, come NH_3 e HF , hanno momenti di dipolo sufficientemente grandi da indurre legami idrogeno. Tuttavia queste sostanze sono gas alle temperature e pressioni che normalmente si incontrano sul pianeta.

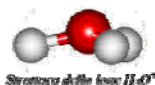
Per via dei cluster che si formano nell'acqua, **il suo punto di fusione da un valore teorico* di -90°C diventa 0°C ed il punto di ebollizione passa da -68 a $+100^\circ\text{C}$.**

Per questo l' H_2O alla T media della superficie terrestre si trova nello stato liquido più che in quello gassoso !

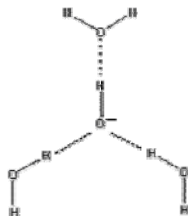
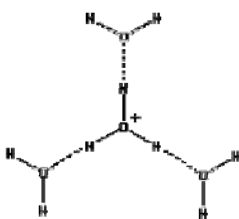
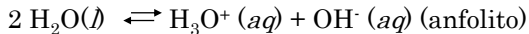


* Ottenuto
estrapolando la
tendenza stabilita
secondo i pesi
molecolari per gli
idruri del gruppo VI A

Autoprotolisi dell'Acqua



Il potere solvente è influenzato anche dalla **autoprotolisi** dell'acqua che porta alla formazione di uno ione idronio e uno ione ossidrile:



Gli ioni prodotti sono solvatati, cioè direttamente coordinati da molecole di acqua indissociate.

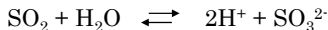
Capacità solvente

Per il suo carattere dipolare l'acqua è un **ottimo solvente** per gran parte delle sostanze.

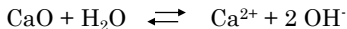
Ha inoltre comportamento **anfotero** :

$$\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$$
$$\text{H}_2\text{O} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$$

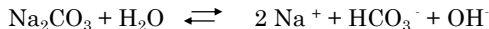
Gli *ossidi dei non metalli* con l'acqua formano degli acidi, ad es.:



Gli *ossidi di alcuni metalli* formano idrossidi, ad es.:



I *sali* si sciolgono mediante dissociazione, i sali di acidi e basi deboli subiscono idrolisi, es.:



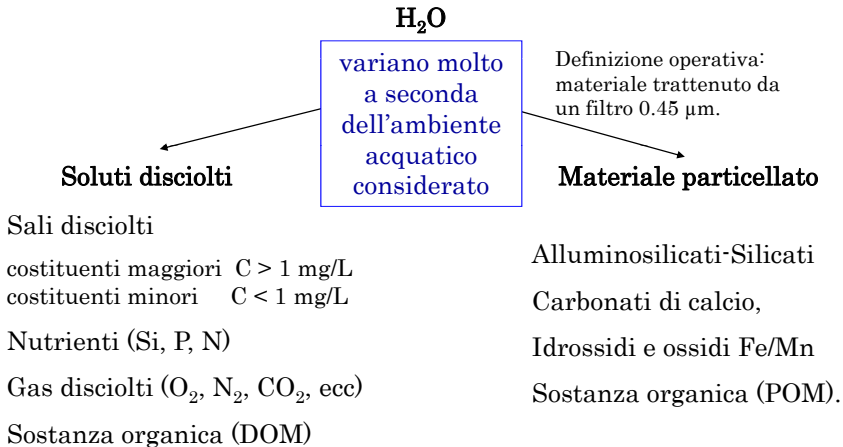
L'acqua può far parte anche del reticolo di un cristallo (**composti idrati**)

Scioglie bene le sostanze polari (**effetto idrofilo**) e difficilmente quelle non polari come i grassi (**effetto idrofobo**)

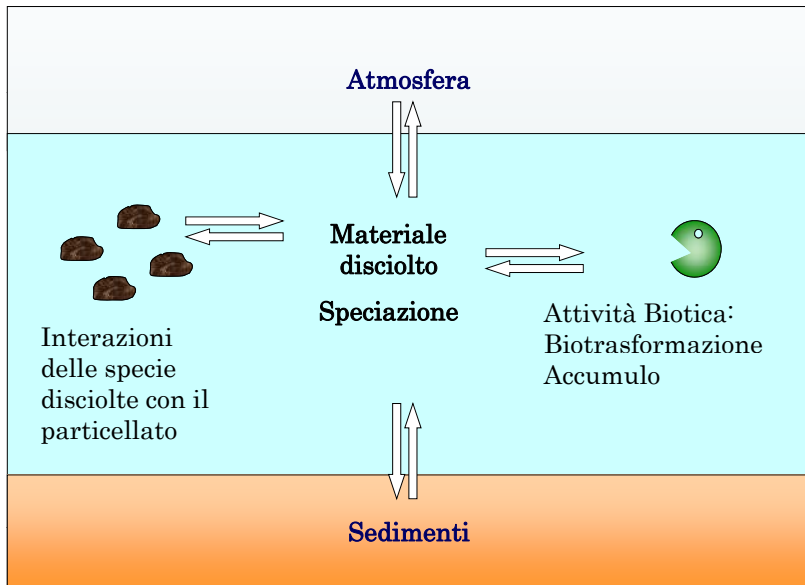
Componenti della matrice acqua

Per via della sua capacità solvente
in natura l'acqua non si presenta mai allo stato puro!

L'acqua di mare è composta per il 96.5% da H₂O e per il 3.5% da altre sostanze, tra cui sali, gas disciolti, sostanze organiche e particelle non solubili



Processi chimici in acqua



Processi chimici in acqua

Lo studio dei processi chimici in acqua non è semplice.

Anche in laboratorio non è semplice condurli adeguatamente (vedi ampia gamma di valori dati in letteratura per le stesse costanti di equilibrio).

Sistemi naturali

Molte variabili entrano in gioco, termodinamiche e cinetiche: temperatura, pH, condizioni ossido-riduttive, forza ionica, tempi di reazione, ecc.

Contengono *fasi minerali*, *fasi gassose* e *organismi*.

Sono sistemi dinamici aperti:

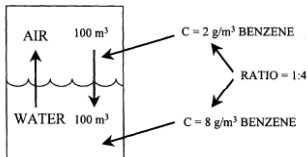
- **INPUT – OUTPUT** variabile di materia ed energia;
- non in equilibrio (spesso però in uno stato quasi-stazionario).

I metalli per la maggior parte non esistono come cationi idratati e gli ossianioni si trovano spesso come specie polinucleari (non monomeri).

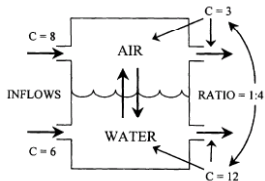
Grande influenza di batteri ed alghe sulla natura delle specie chimiche.

La descrizione di questi sistemi deve perciò basarsi su **modelli** semplificati per poter fare generalizzazioni e per capire le condizioni che influenzano le specie chimiche e le loro reazioni nelle acque naturali ed inquinate.

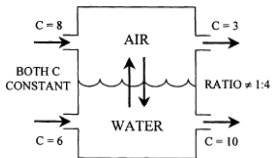
Equilibrio - stato stazionario



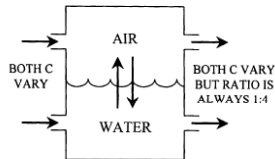
A. EQUILIBRIUM,
 STEADY STATE, NO FLOW



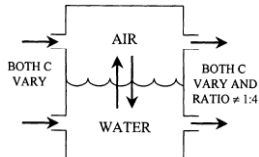
B. EQUILIBRIUM,
 STEADY STATE, FLOW



C. NON-EQUILIBRIUM,
 STEADY STATE, FLOW



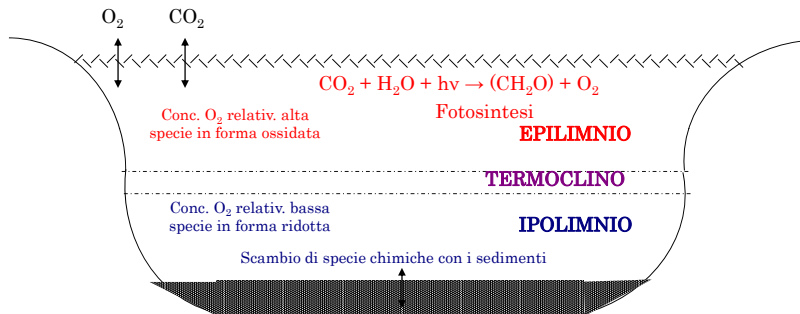
D. EQUILIBRIUM,
 UNSTEADY STATE, FLOW



E. NON-EQUILIBRIUM,
 UNSTEADY STATE, FLOW

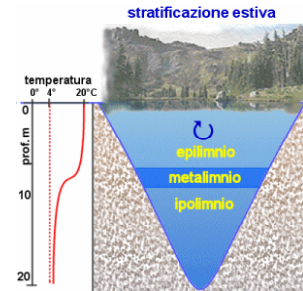
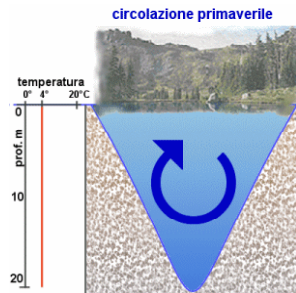
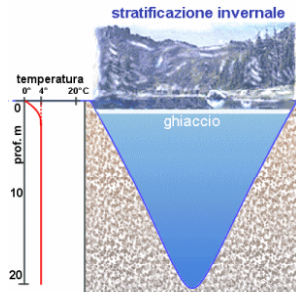
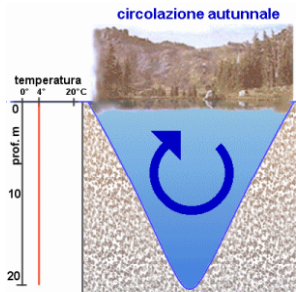
Stratificazione termica di un corpo idrico superficiale

Nei corpi d'acqua ferma, durante l'estate lo strato superficiale (**epilimnio**) è riscaldato e per la minore densità galleggia sopra lo strato profondo (**ipolimnio**). A differenze di temperature significative non si mescolano ed hanno proprietà chimiche e biologiche molto diverse. L'epilimnio può mostrare grande sviluppo algale.



Durante l'autunno, quando l'epilimnio si raffredda, le temperature arrivano a coincidere, l'intero corpo d'acqua si comporta come un'unità idrologica. Il mescolamento dell'acqua che avviene si chiama **overturn** (inversione), dando origine a cambiamenti fisici, chimici e biologici.

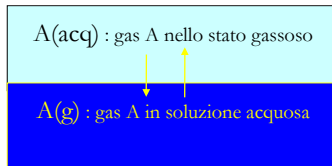
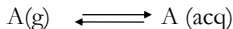
Stratificazione termica di un corpo idrico superficiale



I gas in acqua

O₂ per i pesci e CO₂ per la fotosintesi delle alghe sono i più importanti gas disciolti in acqua.

Un **equilibrio gassoso** può essere rappresentato con le espressioni seguenti:



Solubilità in acqua: *Legge di Henry*

$$[A(acq)] = \frac{K_{eq}}{RT} P_A$$

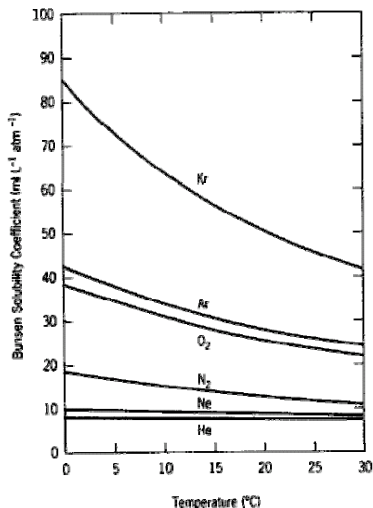
$$[A(acq)] = K_h P_x$$

Arrows point from the terms in the equation to their definitions: $[A(acq)]$ to Concentrazione del gas in acqua, K_h to Costante di Henry, and P_x to Pressione parziale del gas.

Gas	H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂
K _h (mol L ⁻¹ atm ⁻¹)	7.90·10 ⁻⁴	6.48·10 ⁻⁴	1.28·10 ⁻³	3.38·10 ⁻²

Termodinamicamente la concentrazione all'equilibrio dipende oltre che dalla natura del gas da **1/T**; **1/S**; **P**; cineticamente la concentrazione all'equilibrio dipende dalla diffusività molecolare e turbolenta.

Coefficiente di solubilità (di Bunsen) è definito come il volume di gas disciolto nell'unità di volume del liquido alla temperatura sperimentale e alla pressione parziale del gas di 760 mm Hg.



Matematicamente: $\alpha = v/V$

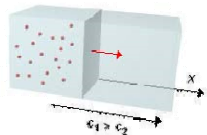
Normal Atmospheric Equilibrium Concentrations of Various Gases in Surface Ocean Water

Gas	Partial Pressure in Dry Air (atm)	Equilibrium Concentration in Surface Seawater (ml L ⁻¹) ^a	
		0°C	24°C
H ₂	5×10^{-7}		
He	5.2×10^{-6}	4.1×10^{-5}	3.4×10^{-5}
Ne	1.8×10^{-5}	1.7×10^{-4}	1.5×10^{-4}
N ₂	.781	14	9
O ₂	.209	8.8	5.5
Ar	9.3×10^{-3}	36	.22
CO ₂	3.2×10^{-4}	.47	.23
Kr	1.1×10^{-6}	8.1×10^{-5}	4.9×10^{-5}
Xe	8.6×10^{-8}	1.2×10^{-5}	$.6 \times 10^{-5}$

Source: From *Chemical Oceanography*, W. S. Broecker, copyright © 1974 by Harcourt, Brace and Jovanovich, Publishers, Orlando, FL, p. 118. Reprinted by permission.
^aSalinity of the seawater is assumed to be 35‰.

Dinamica dello scambio fase liquida/gassosa

I° Legge di Fick: il flusso molecolare in ogni punto è proporzionale alla variazione di concentrazione per unità di percorso nella direzione in cui tale variazione è massima.



$$dM/dt = K_g A (C_{sat} - C)$$

dM/dt = Flusso di massa [$M t^{-1}$]

C_{sat} = Concentrazione a saturazione del gas in fase liquida [$M L^{-3}$]

C = Concentrazione attuale del gas in fase liquida [$M L^{-3}$]

K_g = coefficiente di diffusione del gas, dipende dalla natura dei partecipanti al processo e dalla temperatura [$L t^{-1}$]

A = area della sezione interessata al processo diffusivo [L^2]

Dividendo per il volume

$$dc/dt = K_g A (C_{sat} - C)/V$$

K_g = coefficiente Globale di trasferimento [$L t^{-1}$]

a = altezza della colonna d'acqua considerata [L]

$$dc/dt = K_l (C_{sat} - C)/a$$

Scambio con l'atmosfera: modello dello strato sottile

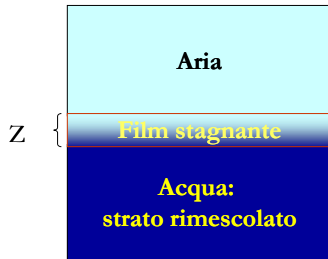
In situazioni in cui non è raggiunto l'equilibrio, la velocità di scambio di gas alla superficie aria-bacino, può essere stimata dal modello cinetico del comportamento del gas. Il modello più comunemente usato è il modello dello strato sottile.

In questo modello, si ipotizza che uno strato sottile di acqua stagnante agisca da barriera allo scambio di gas all'interfaccia aria-acqua.

Si suppone che l'atmosfera al di sopra dello strato sottile e l'acqua al di sotto di esso, siano ben miscelate.

Si assume che:

- la parte superiore del film sia in equilibrio gassoso con l'atmosfera e che
- la parte inferiore, essendo a contatto con lo strato rimescolato del bacino, abbia la stessa concentrazione di gas di questo.



Nel caso di disequilibrio:

$$F_A = D_A \frac{d[A]}{dz}$$

(F_A) = flusso netto di molecole di gas

$d[A]/dz$ = gradiente di concentrazione
nello strato stagnante.

Z = spessore del film

D_A = coefficiente di diffusione molecolare.

Diffusione dei gas nell'acqua

Il flusso diffusivo netto dipende

Ø Maggiore è la differenza di concentrazione tra la superficie e il fondo dello strato sottile stagnante, maggiore è il flusso di gas attraverso l'interfaccia aria-mare.

Ø Analogamente, maggiore è lo spessore del film, minore è il flusso di gas attraverso l'interfaccia aria-mare. Lo spessore dello strato sottile stagnante varia da 10 a 60 μm , aumenta se alla superficie del mare sono presenti microstrati di DOM con dimensioni variabili da 50 a 100 μm .

Ø I coefficienti di diffusività molecolare, aumentano all'aumentare della temperatura e al diminuire del peso molecolare. Questo comporta un aumento dei flussi di gas all'aumentare della temperatura e al diminuire del peso molecolare.

TABLE 6.3

Molecular Diffusivity Coefficients of Various Gases in Seawater

Gas	Molecular Weight, (g/mol)	Diffusion Coefficient ($\times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)	
		0°C	24°C
H ₂	2	2.0	4.9
He	4	3.0	5.8
Ne	20	1.4	2.8
N ₂	28	1.1	2.1
O ₂	32	1.2	2.3
Ar	40	.8	1.5
CO ₂	44	1.0	1.9
Rn	222	.7	1.4

Source: From *Chemical Oceanography*. W. S. Broecker, copyright © 1974 by Harcourt, Brace, and Jovanovich Publishers. Orlando, FL, p. 127. Reprinted by permission. See Broecker and Peng (1982), p. 119, for data sources.

Diffusione dei gas nell'acqua

Confronto tra diffusività molecolare e diffusività turbolenta

Mentre i coefficienti di diffusività molecolare variano 1×10^{-5} a 4×10^{-5} cm^2/s , le costanti di diffusività turbolenta variano in grandezza da 1 a 100 cm^2/s .

Così in presenza di turbolenza verticale, come nell'acqua al di sotto del film stagnante, il trasporto dovuto al rimescolamento supera di molto quello dovuto a diffusione molecolare.

In altre parole, la diffusione molecolare è un meccanismo di trasporto significativo solo in condizioni di stagnazione.

Di conseguenza, il film stagnante rallenta fortemente la velocità di raggiungimento dell'equilibrio con l'atmosfera.

Quando la turbolenza verticale è forte, si riduce lo spessore dello strato sottile stagnante. I venti aumentano i flussi di gas aumentando la superficie dell'interfaccia aria-acqua e causando iniezione di bolle.

La vita acquatica



La **capacità** di un corpo d'acqua di produrre materiale vivente è detta **produttività**, dipendente da fattori chimici e fisici.



Produttività

Bassa → uso civile, attività sportive

Elevata → necessaria per la presenza di pesci

Eccessiva → soffocamento vegetazione, cattivo odore, abnorme crescita algale, riduzione O_2 disciolto (**DO**), moria di pesci

L'ossigeno in acqua

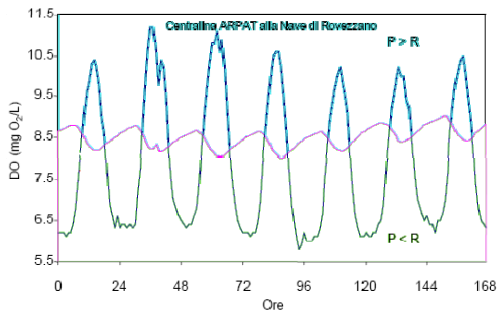
La maggior parte deriva dall'atmosfera, perciò è fondamentale la possibilità dell'acqua di entrare in contatto con l'atmosfera.

Solubilità (max conc. di O₂ all'equilibrio)

a 0 °C 14.74 mg/L

a 25 °C 8.32 mg/L ($2.6 \cdot 10^{-4}$ M)

a 35 °C 7.03 mg/L



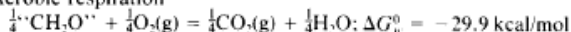
La **concentrazione** di O₂ disciolto dipende dalla cinetica dello scambio all'interfaccia acqua-atmosfera, dal suo consumo in processi di degradazione della materia organica e dal processo di fotosintesi.

L'ossigeno in acqua

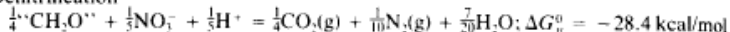


Oxidation of Organic Compounds Represented Generically as "CH₂O"

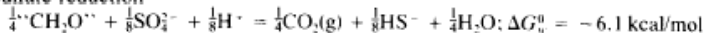
Aerobic respiration



Denitrification



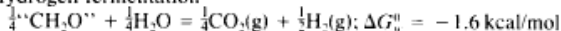
Sulfate reduction



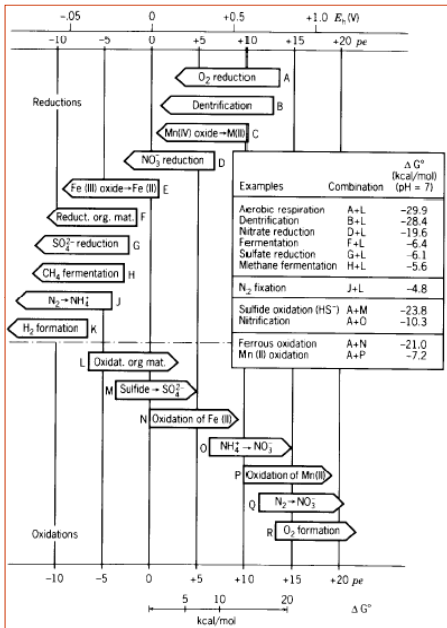
Methane fermentation



Hydrogen fermentation



L'ossigeno in acqua: consumo biotico



I batteri traggono l'energia necessaria per i loro processi metabolici e la riproduzione dalla mediazione di reazioni redox.

Sequenza delle reazioni redox, molte delle quali mediate dai micro-organismi.

Sequenza ossidativa

Respirazione aerobica

Denitrificazione

Riduzione nitrati

Produzione Mn(II)

Produzione Fe(II)

Riduzione solfati

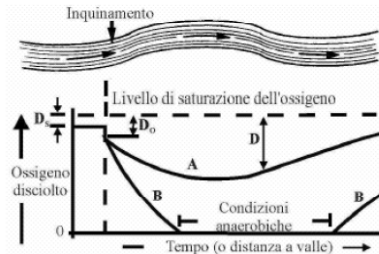
Fermentazione

Disponibilità di ossigeno nelle acque

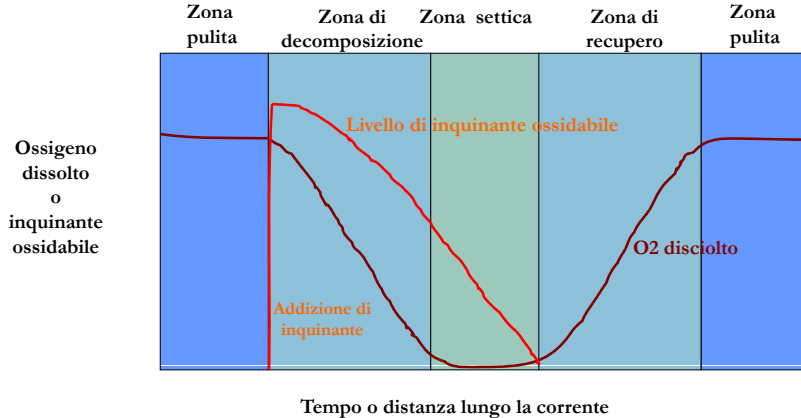
Per monitorare la disponibilità di ossigeno delle acque, utile allo sviluppo della vita acquatica ed alla prevenzione della formazione di gas ridotti, vengono usati due tipi di determinazione:

- misurazione della concentrazione di O_2 nel campione (utile ad indicare la salute di un corso d'acqua in un dato sito ed al momento del campionamento);
- misurazione della quantità di materiale che, nel tempo, può consumare l' O_2 nel corpo d'acqua (**richiesta di ossigeno**, utile per avere un'idea più globale dello stato di salute, data la sua maggiore stabilità nel tempo).

Curva a Sacco



Curva di diminuzione dell'ossigeno in seguito all'aggiunta di materiale ossidabile ad un corso d'acqua



Ossigeno disciolto



Determinazione amperometrica

L'O₂ disciolto passa attraverso una membrana e si riduce al catodo polarizzato di una cella elettrolitica o cella galvanica.

La sottile membrana, dello spessore di ~ 0.1 mm, costituita da un polimero organico, protegge il sistema elettrodico da altre specie riducibili presenti in acqua e permette il passaggio solo di una frazione delle molecole di ossigeno.

Il segnale di corrente, controllato dalla diffusione dell'O₂ attraverso la membrana, è amplificato e l'intensità è proporzionale all'attività dell'O₂ in soluzione.

Dopo calibrazione (alla stessa temperatura del campione), si immerge il dispositivo nell'acqua e si legge il valore della concentrazione di O₂ (precisione ± 0.1 mg/L)

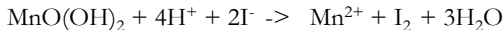
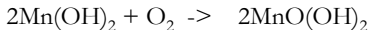
Ossigeno disciolto

Determinazione Iodometrica secondo Winkler

Il metodo si basa sull'ossidazione dell'idrossido di manganese (II) a ossido di manganese (IV) idrato da parte dell'ossigeno disciolto.

Per successiva acidificazione in presenza di ioduro, il manganese si riduce a manganese (II), liberando iodio in quantità equivalente all'ossigeno inizialmente presente nel campione. Lo iodio messo in libertà viene titolato con una soluzione a concentrazione nota di tiosolfato sodico in presenza di salda d'amido come indicatore. La fine della titolazione è indicata dalla scomparsa della colorazione azzurra dovuta alla salda d'amido in presenza di iodio. Il risultato viene espresso come mg/l di O₂

Le reazioni che avvengono sono le seguenti :



Richiesta di ossigeno

La **richiesta di ossigeno** è dovuta generalmente a 3 classi di sostanze:

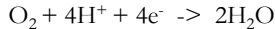
Classe A: Composti organici, i cui atomi di C vengono utilizzati dai microrganismi come alimento per le varie attività vitali

Classe B: Composti ossidabili dell'N utilizzati come fonte di energia da batteri specifici (es., *Nitrosomonas*, *Nitrobacter*)

Classe C: Sostanze inorganiche, es. Fe(II), solfuri e solfiti, facilmente ossidate da O₂ presente nelle acque (processi generalmente solo chimici)

Richiesta biochimica di ossigeno (BOD)

Il saggio del BOD esprime la quantità di O₂ necessaria per l'ossidazione biochimica delle sostanze contenute in un'acqua nelle condizioni in cui viene eseguito il saggio stesso. Questa determinazione tende a riprodurre in laboratorio le condizioni che si possono verificare normalmente nei corpi idrici e negli impianti di depurazione di tipo biologico.

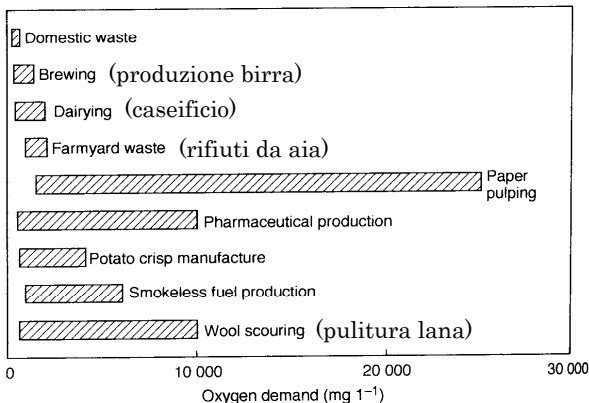


Valori tipici di BOD

Per un'acqua non inquinata sono dell'ordine di pochi mg/L.

Al contrario, molti effluenti apparentemente innocui possiedono un valore elevato di BOD:

Se si considera che il livello dell'acqua satura di ossigeno è dell'ordine di 8 mg/L, si può capire come possa influire l'immissione anche di una piccola quantità di effluente contaminato sulla qualità di un corso d'acqua superficiale.



Determinazione del BOD

Si basa sulla determinazione di O_2 disciolto nel campione da analizzare prima e dopo incubazione di 5 giorni, al buio ed alla $T=20^\circ C$, con pH compreso tra 6.5 e 8.5. La differenza tra le due determinazioni dà il valore del BOD_5 , in mg/L di O_2 . Se ci si aspetta che il campione abbia un'elevata richiesta di O_2 occorre diluire (includendo ad es. nutrienti come Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} e fosfato).

Interferenze positive

Sono date da tutte quelle sostanze che vengono ossidate chimicamente dall' O_2 disciolto, ad es. nitriti, Fe(II), solfuri e solfiti.

Interferenze negative

Possono essere provocate dalla presenza di cloro libero o metalli tossici a causa della loro azione inibitrice. Analoga azione inibitrice è causata da $pH < 6.5$ o > 8.5 .

Determinazione del COD

Il metodo ufficiale prevede l'ossidazione delle sostanze organiche ed inorganiche, presenti in un campione d'acqua, mediante una soluzione di bicromato di potassio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) in presenza di H_2SO_4 concentrato e di Ag_2SO_4 , come catalizzatore di ossidazione. L'eccesso di bicromato viene titolato con una soluzione di solfato di ammonio e ferroso ($\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). La concentrazione delle sostanze organiche ed inorganiche ossidabili, nelle condizioni del metodo, è proporzionale alla quantità di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ consumato.

1 mol di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ consumato è equivalente a 1.5 mol di O_2 .

Interferenze

Non tutte le sostanze organiche vengono ossidate in maniera completa dal bicromato di potassio. L'impiego di Ag_2SO_4 aumenta la resa di reazione. Tuttavia, alcuni composti (benzene, toluene, xileni, naftalene, antracene, ecc.) vengono ossidati parzialmente ed altri (piridina, ecc.) non subiscono ossidazione.

I cloruri vengono ossidati dal cromato e possono dare interferenza positiva se presenti in elevate quantità (eliminabile con HgSO_4).

Confronto tra i test BOD e COD

BOD	Strettamente legato ai processi naturali 5 giorni di tempo di analisi Difficoltà di riproducibilità, sia intra sia interlaboratorio
COD	Più scarsa relazione con i processi naturali Rapidità di analisi Buona riproducibilità Può analizzare acque pesantemente inquinate

<i>Grado di inquinamento</i>	<i>BOD₅ (mg/L O₂)</i>
Molto pulito	< 1.0
Pulito	1.1 – 1.9
Moderatamente inquinato	2.0 – 2.9
Inquinato	3.0 – 3.9
Molto inquinato	4.0 – 10.0
Estremamente inquinato	> 10.0

CO₂ in acqua e sistema dei carbonati

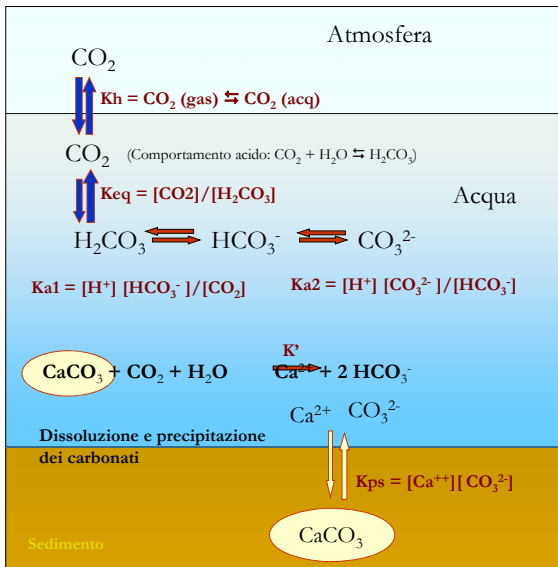
È il più importante acido debole in acqua. Deriva da scambio acqua-aria (dove costituisce 0.037 % vol.) e da degradazione del materiale organico.

Equilibri (forte **effetto tampone** sul pH dell'acqua):

In alte concentrazioni CO₂ può influenzare negativamente la respirazione e lo scambio di gas degli animali acquatici (non dovrebbe essere > 25 mg/L)

**In acqua non inquinata, a 25 °C, la CO₂ in equilibrio con aria
(dove si hanno 370 ppm di CO₂)
è $1.146 \cdot 10^{-5}$ M.**

CO₂ in acqua e sistema dei carbonati



Costanti coinvolte

$$\text{K}_h = 3.38 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

$$\text{K}_{\text{eq}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (a } 25 \text{ }^\circ\text{C)}$$

$$\text{K}_{\text{a1}} = 4.45 \cdot 10^{-7} \text{ (pK}_{\text{a1}}=6.35)$$

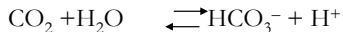
$$\text{K}_{\text{a2}} = 4.69 \cdot 10^{-11} \text{ (pK}_{\text{a2}}=10.33)$$

$$\text{K}_{\text{ps}} = 4.47 \cdot 10^{-9}$$

$$\begin{aligned} \text{K}' &= [\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2/[\text{CO}_2] \\ &= \text{K}_{\text{ps}} \text{K}_{\text{a1}}/\text{K}_{\text{a2}} \\ &= 4.24 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

$[\text{CO}_{2(\text{aq})}]$ in acqua a 25 °C in equilibrio con l'aria è $1.146 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

La CO_2 parzialmente dissociata in acqua produce una uguale concentrazione di H^+ ed HCO_3^- :



$[\text{H}^+]$ e $[\text{HCO}_3^-]$ si ottengono da

$$K_{a1} = [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2] = [\text{H}^+]^2 / (1.146 \cdot 10^{-5}) = 4.45 \cdot 10^{-7}$$

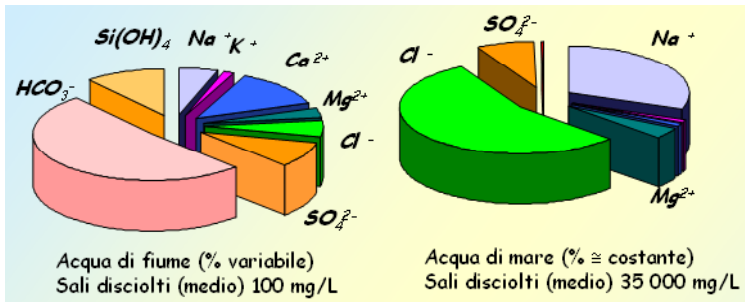
$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] = 2.25 \cdot 10^{-6}$$

pH = 5.65



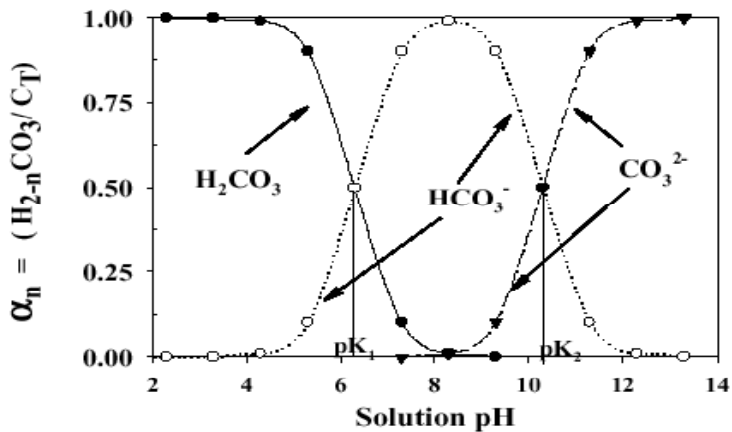
L'acqua pura in atmosfera non inquinata è leggermente acida !

Specie chimiche comunemente presenti in acqua



CO₂ in acqua e sistema dei carbonati

La specie prevalente presente in acqua dipende dal pH:

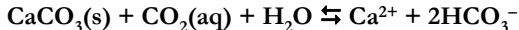


Calcio in acqua

- Il Ca^{2+} è generalmente il catione più concentrato in sistemi di acqua dolce.
- Elemento chiave in molti processi geochimici.
- Fonte primaria: minerali, quali gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), anidrite (CaSO_4), dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), calcite e aragonite (differenti forme minerali di CaCO_3).

Assieme al Mg, è il maggior responsabile della **durezza** dell'acqua

L'acqua contenente alti livelli di CO_2 scioglie facilmente Ca nei carbonati:



L'equilibrio tra CO_2 disciolto e i minerali di carbonato di calcio è importante nel determinare parecchi parametri chimici dell'acqua naturale come

alcalinità,

pH

concentrazione di calcio disciolto.

Durezza

Identifica la caratteristica connessa alla limitata capacità dell'acqua a sciogliere saponi sodici e potassici quando siano presenti ioni bivalenti alcalino-terrosi (Ca^{2+} e Mg^{2+}) che determinano la precipitazione dei saponi stessi sotto forma dei corrispondenti sali di calcio e magnesio.

La durezza dell'acqua è una caratteristica comunemente notata soprattutto per i suoi effetti:

- si deposita un solido bianco ogni volta che l'acqua viene bollita
- minore efficacia dei detergenti
- minore solubilità di metalli tossici (dovuti alla maggiore alcalinità)
- azione tamponante rispetto ad inquinanti acidi

La durezza dell'acqua è data dalla quantità di cationi multivalenti in essa contenuti; in pratica ci si limita a Ca^{2+} e Mg^{2+} (il contributo residuo può essere attribuito agli ioni di Al, Fe e Zn)

Il valore viene espresso in mg/L come se fosse tutto carbonato di calcio (trasformare le moli anche di altri sali in peso di CaCO_3)

Durezza

Si distinguono diverse tipologie di durezza:

Durezza temporanea

È il contenuto salino attribuibile ai sali di calcio e magnesio sotto forma di bicarbonati. Questi quando sottoposti a riscaldamento, all'ebollizione precipitano come carbonati a seguito della perdita dell'anidride carbonica (CO₂) presente nel campione.



Durezza totale

È il contenuto in ioni calcio e magnesio espresso come carbonato di calcio (CaCO₃), che corrisponde alla somma della durezza permanente e della durezza temporanea. Questa viene determinata sull'acqua prima di essere sottoposta a trattamento termico. La durezza temporanea viene pertanto valutata come differenza tra la durezza totale e la durezza permanente

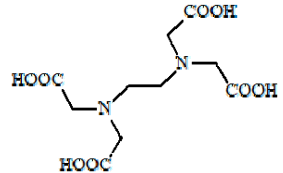
Durezza permanente

È il contenuto salino di un'acqua in ioni calcio e magnesio che non hanno subito trasformazioni a seguito del processo di ebollizione in quanto derivanti dalla ionizzazione o dalla dissociazione dei corrispondenti cloruri, nitrati, solfati, ecc.

Durezza

Determinazione

La procedura analitica si basa sulla **titolazione complessometrica** degli ioni calcio e magnesio, disciolti nel campione tamponato a pH 10, con una soluzione di sale disodico dell'acido etilendiamminotetracetico (EDTA) in presenza di eriocromo T come indicatore. In tali condizioni il campione da titolare assume un colore rosso – violetto che al raggiungimento del punto equivalente (quando tutti gli ioni calcio e magnesio sono stati complessati dell'EDTA) vira al blu.



Per evitare interferenze di altri metalli (anch'essi complessati), si fanno precipitare (o complessare) prima della titolazione mediante additivi (KCN, Na₂S, cloruro di idrossilammonio).

1 grado francese = 10 mg/L come CaCO₃

Alcalinità

È la capacità dell'acqua ad accettare ioni H^+ (è un fattore **capacitivo**)

Si distingue dalla **basicità**, che è un fattore **intensivo**, indice del pH.

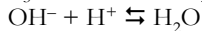
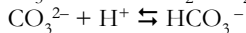
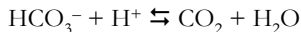
Es: soluzione 10^{-3} M di NaOH è molto basica (pH = 11), ma 1 L di essa neutralizza solo 10^{-3} M di acido. Soluzione 0.100 M di HCO_3^- è meno basica (pH = 8.34), ma neutralizza 0.100 mol/L di acido (alcalinità 100 volte maggiore)

È spesso associata ad alto pH ed elevati livelli di sali disciolti.

Importante fattore tecnologico (es.: calcolo di prodotti chimici necessari per il trattamento di depurazione), espressa spesso in mg/L di $CaCO_3$.

Importante nella biologia: è un importante tampone di pH, una riserva di C inorganico, favorisce la crescita algale (è un indice della fertilità dell'acqua)

Le maggiori specie responsabili dell'alcalinità sono gli ioni **bicarbonato**, **carbonato** e **idrossido**:



Alcalinità alla fenolftaleina: titolazione $CO_3^{2-} \rightarrow HCO_3^-$ (fino a pH = 8.3)

Alcalinità al metilarancio: titolazione CO_3^{2-} e $HCO_3^- \rightarrow CO_2$ (pH = 4.3)

Acidità

È la capacità dell'acqua di neutralizzare ioni OH⁻

Non si registra frequentemente, eccetto nei casi di grave inquinamento (ad es., piogge acide, acque di miniera, ecc.).

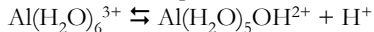
L'acidità è data, oltre che da CO₂, da acidi deboli come H₂PO₄⁻, H₂S, proteine, acidi grassi e ioni metallici (soprattutto Fe³⁺).

Spesso sono di difficile determinazione. Ad es. CO₂ e H₂S presentano difficoltà nella conservazione del campione, essendo soluti volatili.

L'**acidità totale** si determina con titolazione al viraggio della **fenolftaleina** (pH = 8.3).

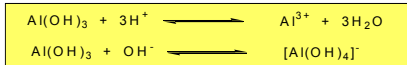
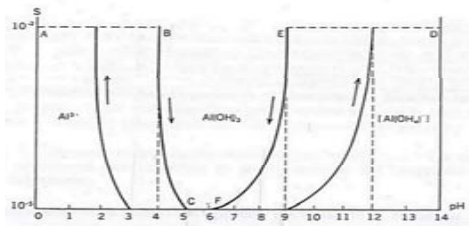
Acidi minerali liberi (H₂SO₄, HCl, ecc.) possono essere comunemente riscontrati nell'acqua di miniera. L'acidità minerale libera si determina con titolazione al viraggio del **metilarancio** (pH = 4.3).

Alcuni ioni metallici idratati possono contribuire all'acidità:



Specie chimiche comunemente presenti in acqua di fiume o di lago

L'alluminio è anfotero in quanto il suo idrossido $\text{Al}(\text{OH})_3$ si scioglie sia in ambiente acido che basico (quindi si comporta sia da base che da acido).



Solubilità dell'idrossido di alluminio in funzione del pH (valori approssimati)

In teoria le curve di precipitazione e dissoluzione dovrebbero coincidere. In pratica questo non succede in quanto gli idrossidi spesso subiscono il fenomeno dell'invecchiamento, cioè si trasformano in forme addensate che richiedono per la dissoluzione un pH diverso dal pH di precipitazione. Lo sfasamento delle due curve (e quindi i pH reali di precipitazione e dissoluzione) dipende quindi dal grado di invecchiamento dell'idrossido.

Specie chimiche comunemente presenti in acqua

<i>Sostanza</i>	<i>Fonte</i>	<i>Comportamento ed importanza in acqua</i>
Alluminio	Minerali contenenti Al	A $\text{pH} < 4.0$ si trova come $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; a $4.5 < \text{pH} < 6.5$ perde H^+ ; forma polimeri con ponti idrossido; precipita come <i>gibbsite</i> ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$); a $\text{pH} < 10$ è anfotero e forma $\text{Al}(\text{OH})_4^-$; forma forti complessi con F^- ; precipita con ioni silicio e ortofosfato.
Cloruro, Cl^-	Minerali, inquinamento	Relativamente inerte in acqua; innocuo a basse conc.; a maggiori livelli è principale ione associato ad acidità eccessiva.
Fluoruro, F^-	Minerali, additivi dell'acqua	Forma HF , $\text{pK}_a = 3.13$, a basso pH ; forma sali insolubili con Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} ; sostituisce spesso OH^- ; dannoso per ossa e denti sopra i 10 mg/L; previene degenerazione dei denti a ~ 1 mg/L.
Ferro	Minerali, acqua acida di miniera	Si trova come Fe^{2+} sol. in condizioni riducenti (acque sotterranee o fondo dei laghi); $\text{Fe}(\text{III})$ può essere presente come particolato o in complessi organici del Fe a normali valori di pH (bassa solubilità di $\text{Fe}(\text{OH})_3$); è un soluto indesiderabile in acqua per la formazione di depositi di $\text{Fe}(\text{OH})_3$; comunemente si trova a livelli di 1-10 mg/L in acqua sotterranee.
Magnesio	Minerali (es: dolomite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)	Si trova come ione Mg^{2+} ; ha proprietà simili a Ca^{2+} , ad eccezione del raggio atomico, che è molto più piccolo, per cui lega l'acqua di idratazione con molta più forza; concentrazione comune ~ 10 mg/L.
Manganese	Minerali	Presente come MnO_2 in presenza di O_2 ; ridotto a Mn^{2+} sol. in acqua sotterranee o altre acque carenti di O_2 ; bassa tossicità, ma la tendenza a macchiare del MnO_2 richiede livelli molto bassi nelle acque ad uso civile; spesso precipita come MnCO_3 .

Specie chimiche comunemente presenti in acqua

<i>Sostanza</i>	<i>Fonte</i>	<i>Comportamento ed importanza in acqua</i>
Azoto	Minerali, decomposizione di materia organica azotata, inquinamento	Specie azotate sono tra le più importanti. Azoto inorganico presente come NO_3^- in presenza di O_2 , come NH_4^+ in assenza di O_2 ; NO_2^- , nitrito tossico è una forma intermedia. Nitrato è nutriente algale che può contribuire all'eutrofizzazione. NH_4^+ è un acido debole ($\text{pK}_a = 9.26$). NO_3^- è fortemente legato al suolo. Microorganismi catalizzano interconversione tra vari stati di ossidazione di N in acqua. Azoto organico è legato a vari composti organici inquinanti e biologici.
Potassio, K^+	Materia minerale, fertilizzanti, incendi foreste	Può essere lisciviato da minerali come il feldspato, KAlSi_3O_8 ; è un nutriente essenziale delle piante; usualmente si trova a livelli di alcuni mg/L, ai quali non è un inquinante.
Fosforo	Minerali, fertilizzanti, scarichi domestici (dai detersivi)	Si trova in acque naturali come anione di acido ortofosforico H_3PO_4 , $\text{pK}_{a1} = 2.17$, $\text{pK}_{a2} = 7.31$, $\text{pK}_{a3} = 12.36$; gli anioni H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} sono predominanti in acque con pH ordinario; può essere presente P organico; è nutriente algale che spesso contribuisce ad eutrofizzazione.
Silicio	Minerali (es: sodio feldspato albite, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), inquinanti	Presente in acqua a livelli normali di 1-30 mg/L; si trova come SiO_2 colloidale, specie polinucleari, come $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$, o acido silicico, H_4SiO_4 , $\text{pK}_a = 9.46$
Zolfo	Minerali, inquinanti, acque acide di miniera, piogge acide	Lo ione solfato, SO_4^{2-} , prevale sotto condizioni aerobiche; H_2S è prodotto in acque anaerobiche ed è tossico, mentre SO_4^{2-} è innocuo a livelli moderati.
Sodio, Na^+	Minerali, inquinamento	Ci sono poche reazioni in cui Na^+ è precipitato o assorbito; non c'è danno diretto ai livelli più bassi, ma a livelli più alti è associato all'inquinamento delle acque salate, che uccide le piante; i livelli normali sono di alcuni mg/L.