

CHIMICA AMBIENTALE

CdL triennale in
Scienze e Tecnologie per l'Ambiente e la Natura

Docente
Pierluigi Barbieri

SSD Chimica dell'ambiente e dei beni culturali, CHIM/12

Chimica dell'Acqua

Materiale reso disponibile
Dal Prof. *Ivano Vassura*
UniBo – Alma Mater Studiorum
modificato

Idrosfera

Il sistema di tutta l'acqua che circonda il pianeta terra.



**Disponibilità e
distribuzione dell'acqua
sulla terra**



L'acqua dell'idrosfera, stimata in $1.36 \cdot 10^9 \text{ Km}^3$, è distribuita in modo estremamente disomogeneo:

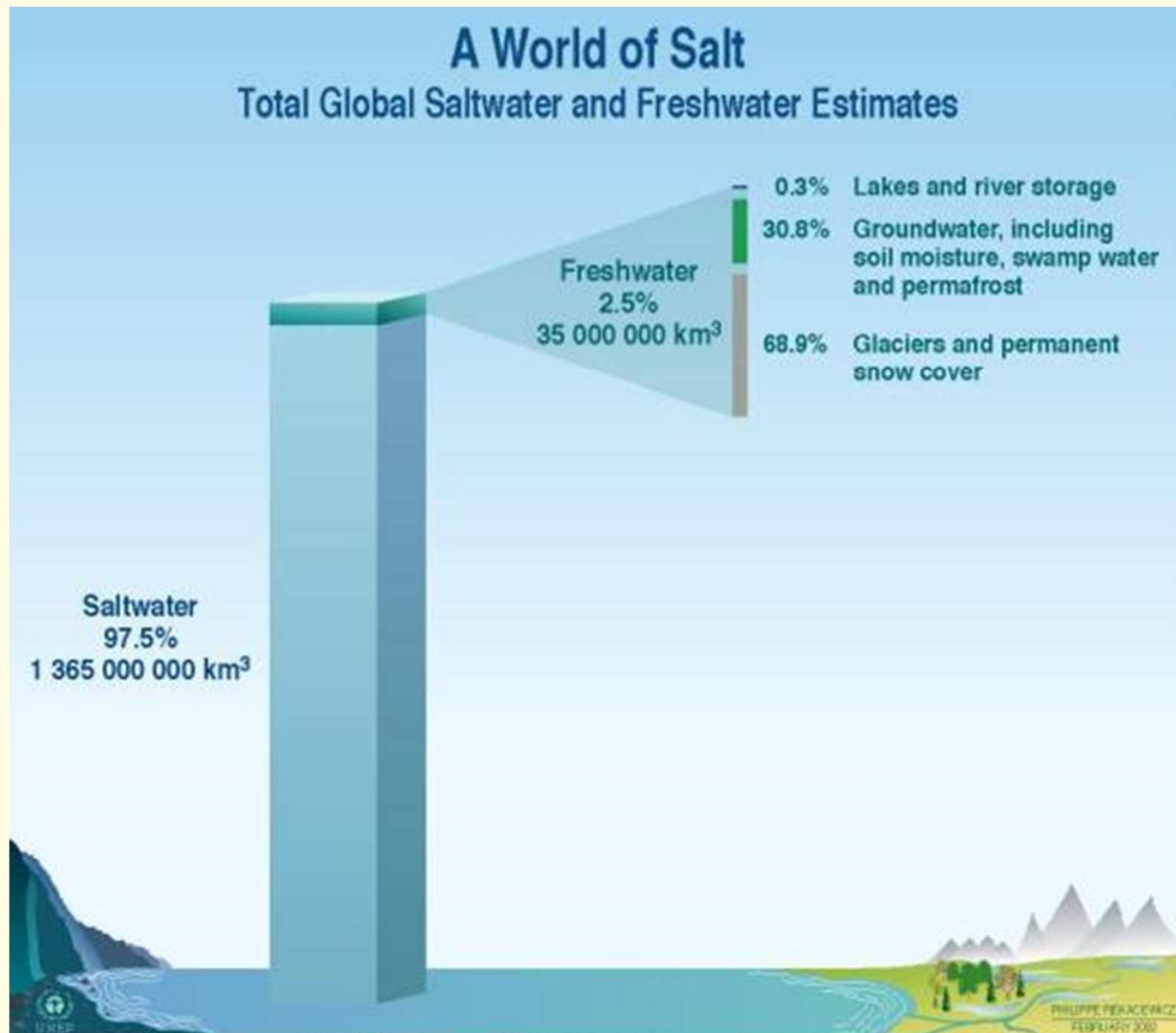
Oceani $\approx 97\%$

Acqua dolce $\approx 3\%$

L'acqua dolce è ripartita in: calotte polari, acque superficiali, sotterranee, acqua contenuta negli esseri viventi e vapore acqueo presente nell'atmosfera.

Meno del 0.027% è disponibile all'utilizzo.

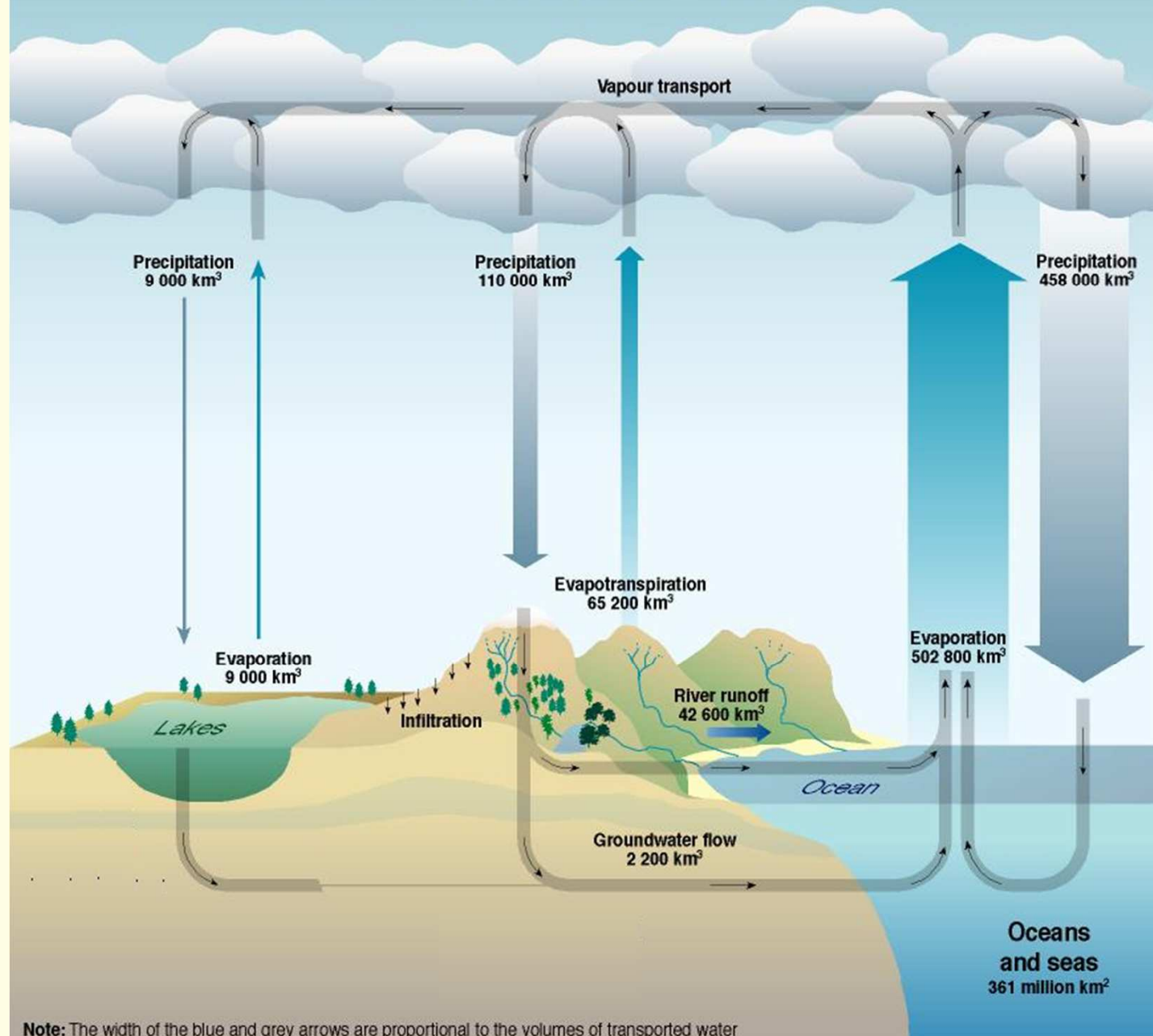
Disponibilità e distribuzione dell'acqua sulla terra



Source: Igor A. Shiklomanov, State Hydrological Institute (SHI, St. Petersburg) and United Nations Educational, Scientific and Cultural Organisation (UNESCO, Paris), 1999.

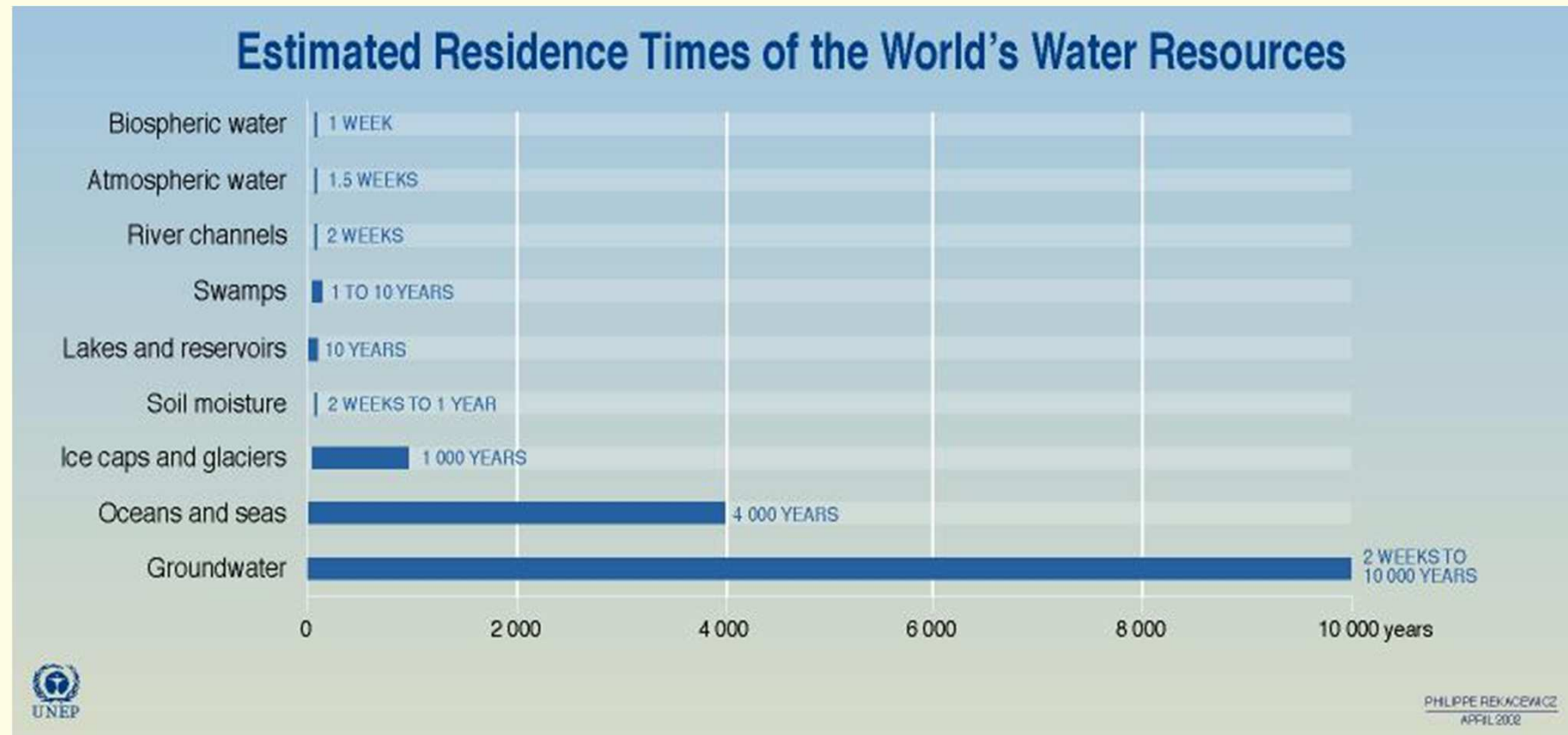
The World's Water Cycle

Global Precipitation, Evaporation, Evapotranspiration and Runoff



Il ciclo dell'acqua

Stretta connessione tra idrosfera, litosfera e atmosfera.



Source: Igor A. Shiklomanov, State Hydrological Institute (SHI, St. Petersburg) and United Nations Educational, Scientific and Cultural Organisation (UNESCO, Paris), 1999; Max Planck, Institute for Meteorology, Hamburg, 1994; Freeze, Allen, John, Cherry, *Groundwater*, Prentice-Hall: Engle wood Cliffs NJ, 1979.

ACQUA

CONSUMI DOMESTICI DI ACQUA IN ALCUNI STATI EUROPEI (litri/abitante-giorno)

	D	DK	N	S	I
Scarichi	46	46	47	39	60
Igiene personale	45	51	50	78	50
Bevande	18	13	24	43	30
Lavaggio biancheria	13	18	33	23	30
Usi vari	8	19	3	12	23
Maggiori perdite	0	0	0	0	20
Totale	130	147	157	195	213

Da: Comodo N, Maciocco G "Igiene e Sanità Pubblica", 2002, Carocci Faber

Aggiornamento

http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Water_statistics

ACQUA

QUANTITÀ DI ACQUA NECESSARIE PER ALCUNI USI

<u>Uso domestico</u>	<u>Fabbisogno giornaliero</u>		
come bevanda	per persona	2,5	litri
per preparare i cibi	per persona	8,0	litri
per la pulizia della casa	per persona	50,0	litri
per lavare la biancheria	per persona	30,0	litri
per la pulizia personale	per persona	50,0	litri
per allontanare i rifiuti	per persona	60,0	litri
Totale	per persona	200,5	litri
<u>Uso pubblico</u>			
scuole	per alunno	2,5	litri
ospedali	per letto	500,0	litri
caserme	per soldato	100,0	litri
strade e giardini pubblici	per m ²	3,0	litri

ACQUA

QUANTITÀ DI ACQUA NECESSARIE PER ALCUNI USI

Uso agricolo

irrigazione

Quantità necessarie

per una tonnellata di riso 4,0 milioni di litri

per una tonnellata di grano 1,5 milioni di litri

allevamento

per capo bovino 1000 litri

Uso industriale

caseificio

per 100 litri di latte 700 litri

cartiera

per 100 kg di carta 50.000 litri

acciaieria

per 100 kg di acciaio 10.000 litri

Aggiornamento

http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Water_use_in_industry

Disponibilità di acqua

Usi plurimi: **agricoltura e allevamento**, industria, **civile**, trasporti

Distribuzione ed uso non uniforme nello spazio e nel tempo:

Consumo giornaliero pro-capite (civile) USA: 40 L/d (1900), attualmente 600 L/d

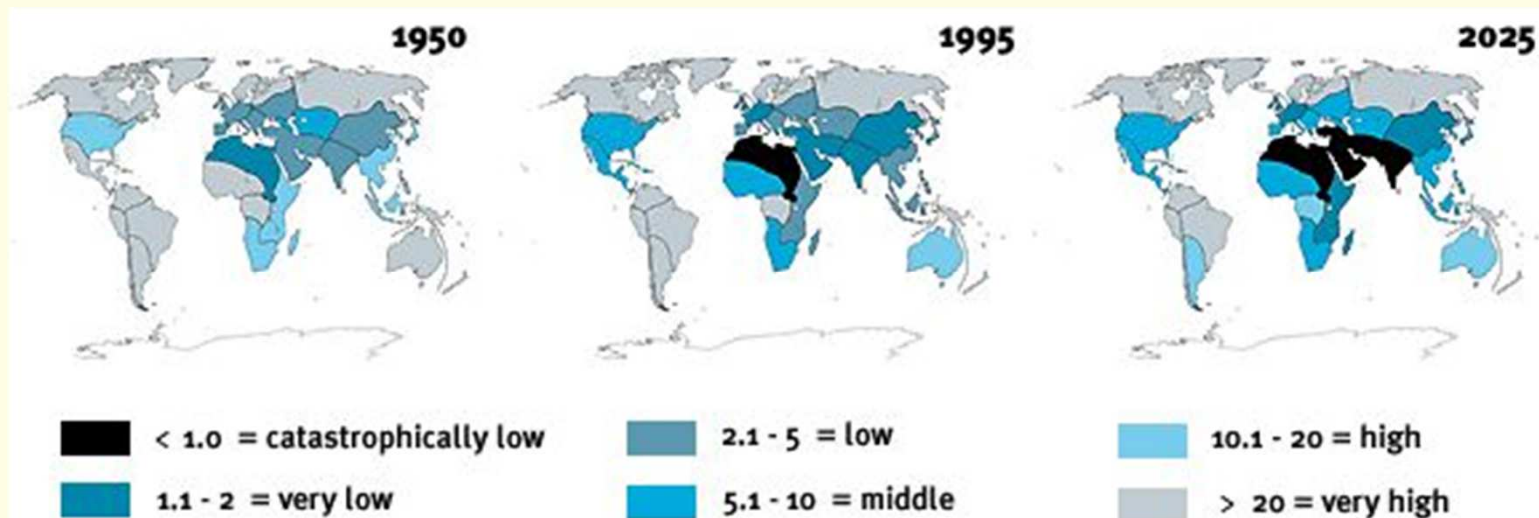
Prelievo di acqua dolce:

USA (1995): **4600 L/d** (**12% civile**, **46% industria**, **42% agricoltura**)

Italia (1996): **2700 L/d** (**14%**, **27%**, **59%**)

Burundi (1987): **38 L/d** (**36%**, **0%**, **64%**).

Disponibilità d'acqua (migliaia di m³/anno pro-capite)





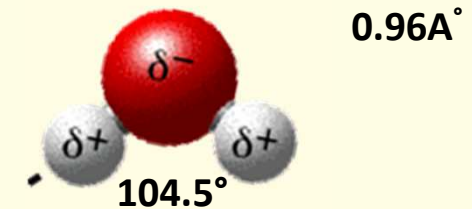
Una sostanza dalle caratteristiche uniche

L'acqua ha alcune **caratteristiche fisiche** che la rendono unica:

1. Possiede un **punto di ebollizione relativamente alto (100 °C)**, per cui si trova per lo più **in fase liquida**. (è il **liquido più comune** sul nostro pianeta).
2. L'acqua è **essenziale per i processi vitali**, principalmente per la sua capacità unica di *sciogliere almeno in piccola parte quasi ogni sostanza*
3. L'acqua è inoltre importante perché gioca un **ruolo primario nella distribuzione del calore sul pianeta**.

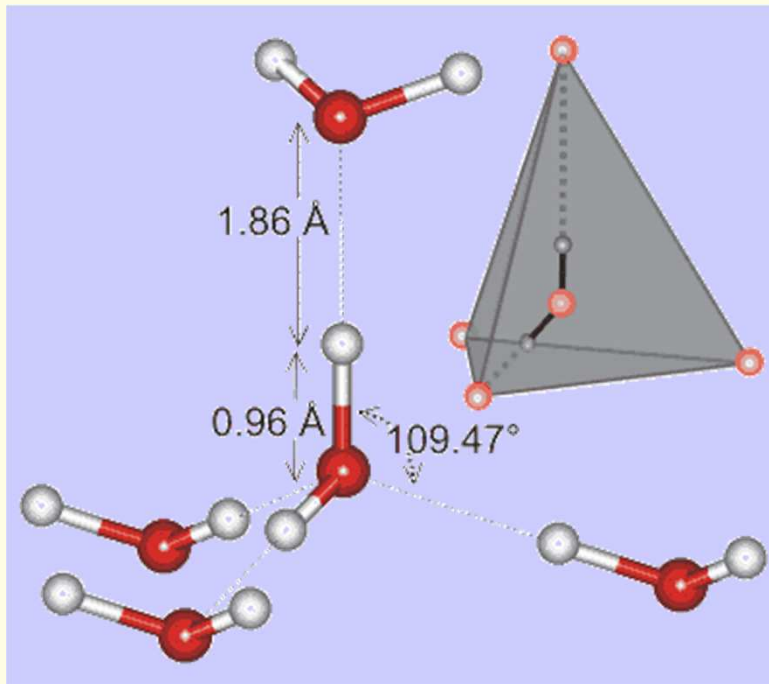
La struttura dell'acqua

L'acqua è formata da due atomi di H e un atomo di O
L'angolo di legame è 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.

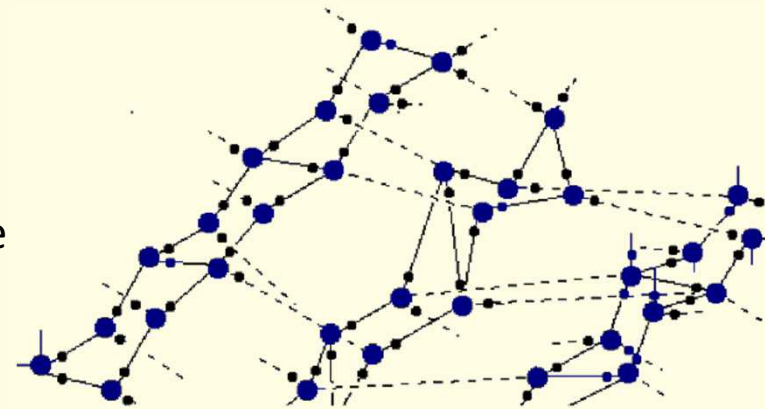


La formazione di un legame idrogeno rafforza i legami idrogeno adiacenti e questo favorisce la formazione di aggregati dotati di ordine strutturale

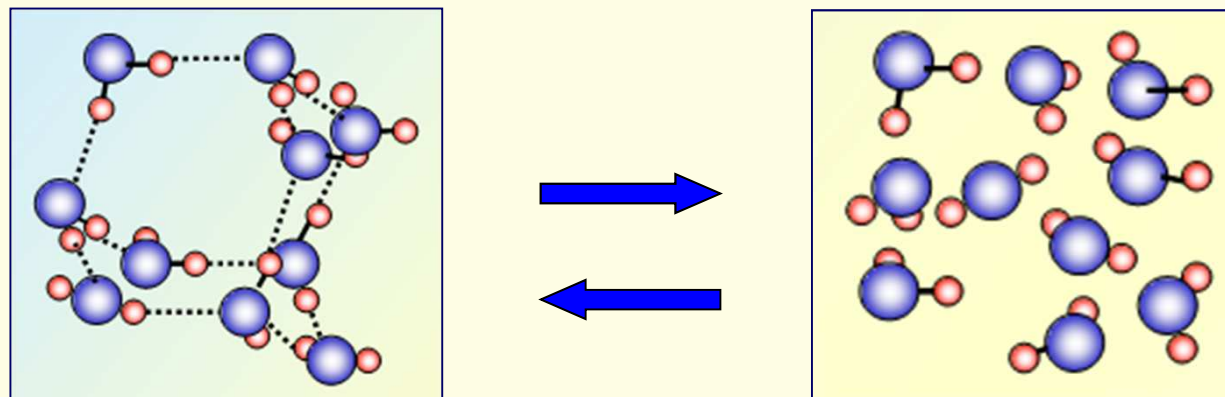
La forza dipende dalla lunghezza e dall'angolo di legame. Il legame H tende a tenere le molecole più lontane rispetto a quelle che instaurano solo interazioni dipolari.

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 .

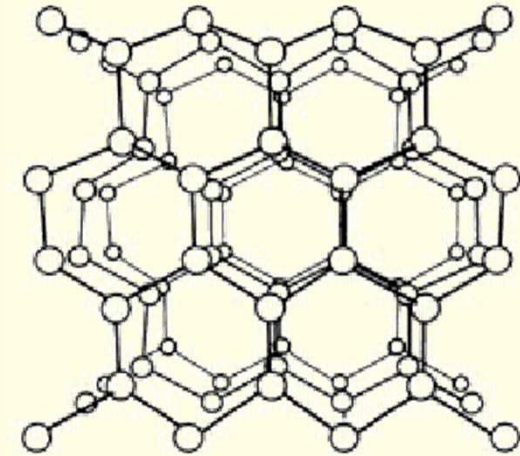


La formazione del legame idrogeno tende a separare le molecole e a saldarle in strutture ordinate transitorie, due effetti in apparenza contrapposti che determinano la caratteristica dell'acqua allo stato liquido.



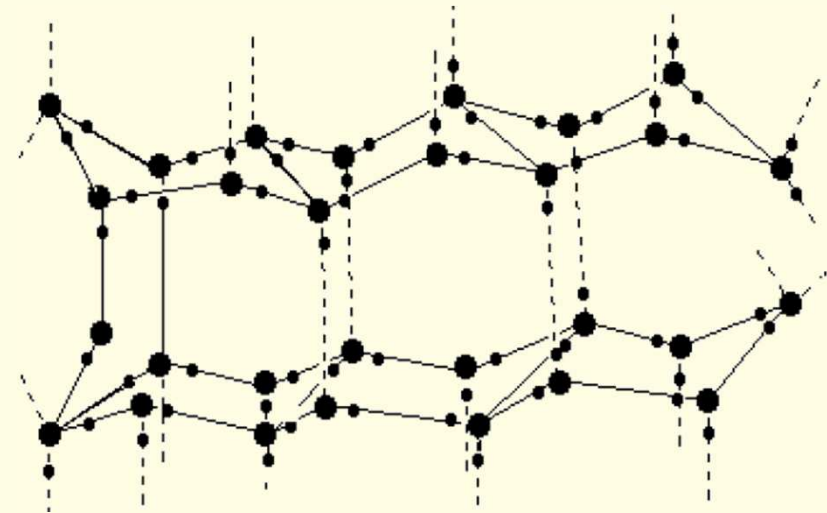
La struttura dell'acqua

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.



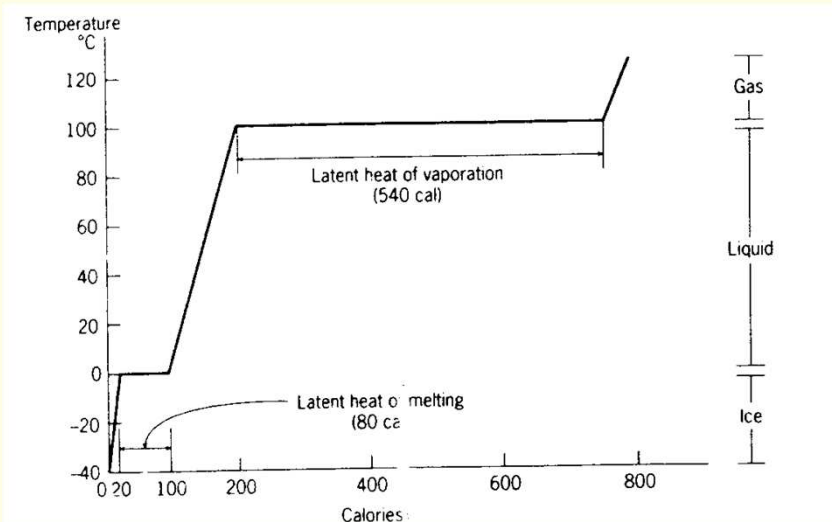
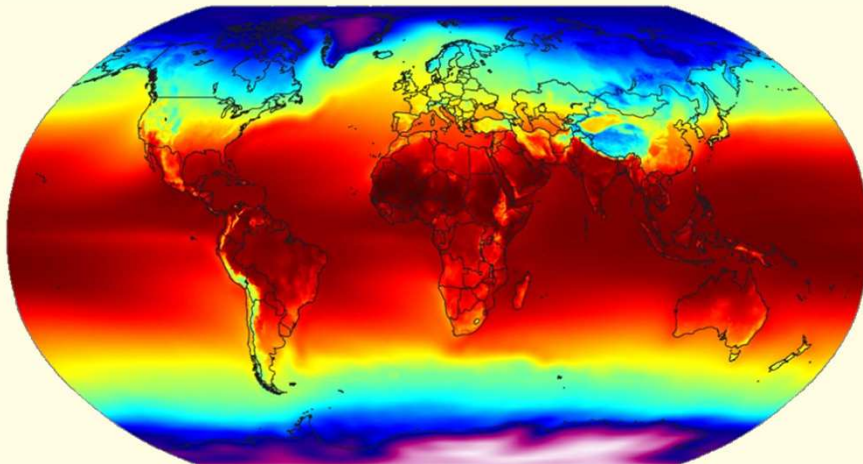
Il passaggio allo stato solido comporta una diminuzione della densità.

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



Una sostanza dalle caratteristiche uniche

PROPRIETA'	CONFRONTO CON ALTRE SOSTANZE MOLECOLARI	INFLUENZA SULL'AMBIENTE FISICO E BIOLOGICO
Calore specifico = 4.18 J/g.K (1 cal g ⁻¹ °C ⁻¹)	Il più alto di tutti i liquidi e solidi, eccetto NH ₃	- Costituisce una grande riserva termica - Evita variazioni brusche di temperatura - Il trasferimento di calore, tramite spostamenti di acqua, è molto esteso - Tende a mantenere costante la temperatura degli organismi e delle regioni geografiche
Calore di fusione = 333 J/g	Il più alto, eccetto NH ₃	Effetto termostatico al punto di congelamento, dovuto ad assorbimento o cessione di calore.
Calore di vaporizzazione = 2255 J/g (540 cal g ⁻¹ (a 20°C))	Il più alto di tutte le sostanze	Possibilità di trasferimento di calore e di molecole d'acqua tra atmosfera e corpi d'acqua
Conduzione del calore	La più alta di tutti i liquidi	

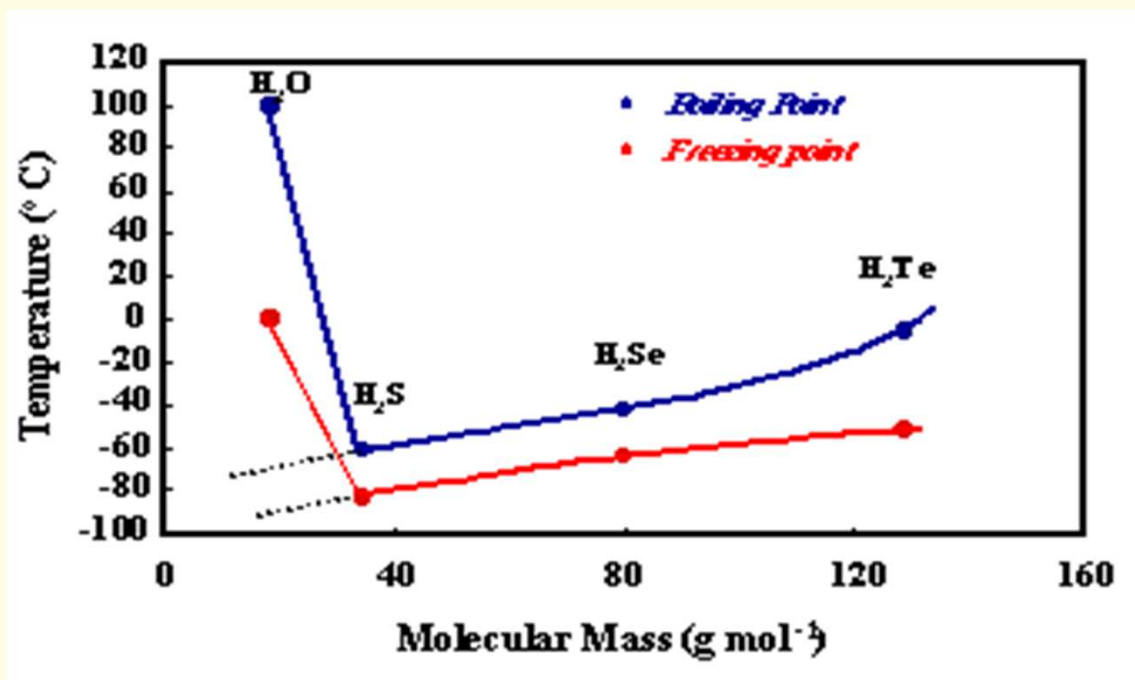


Temperatura di ebollizione e di congelamento

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 ipotetico* di -90°C è in realtà di 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

Una sostanza dalle caratteristiche uniche

Tensione superficiale = 7.2×10^9 N/m	La più alta di tutti i liquidi	<ul style="list-style-type: none">- Importante nella fisiologia delle cellule.- Controlla la formazione e le proprietà delle gocce.- le conferisce resistenza alla penetrazione (si devono rompere legami idrogeno)
Viscosità = 10^{-3} N.s/m ²	Minore della maggior parte dei liquidi a T confrontabili	<ul style="list-style-type: none">- Scorre rapidamente per equilibrare la pressione.
Costante dielettrica = 80 Farad/m a 20° C	La più alta di tutti i liquidi, ad eccezione di H ₂ O ₂ e di HCN	<ul style="list-style-type: none">- Mantiene gli ioni separati in soluzione.



Eccellente solvente

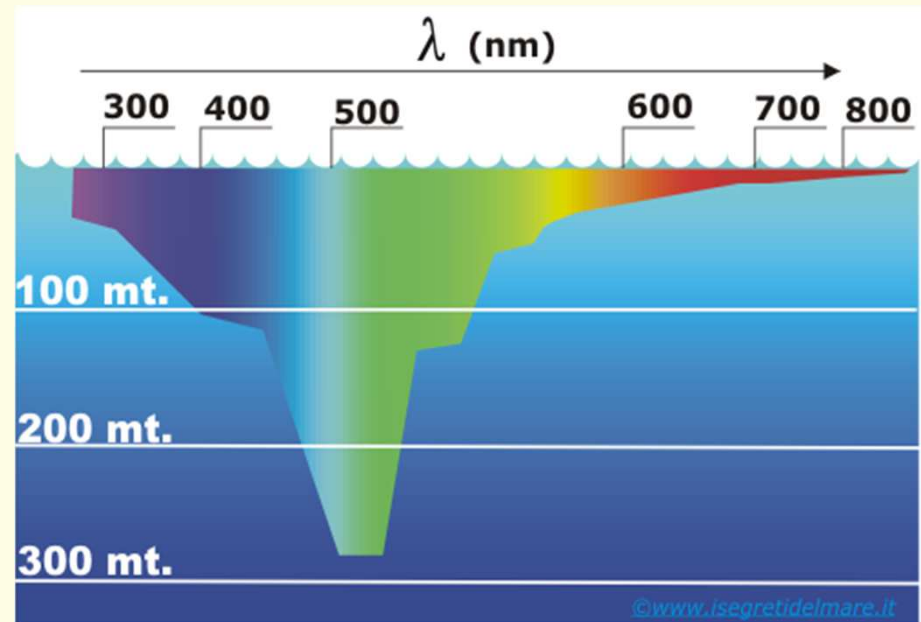
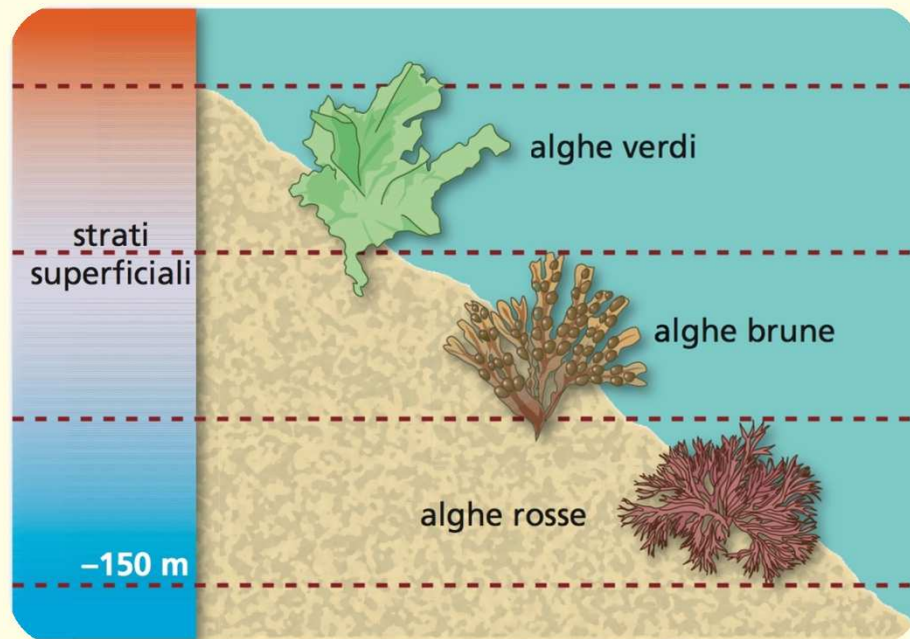
- Riesce a portare in soluzione sia sostanze ioniche sia molecolari
- È' elemento di trasporto sia di nutrienti che di sostanze di scarto
- Permette lo svolgimento di processi biologici in mezzo acquoso

Una sostanza dalle caratteristiche uniche

Trasparenza al visibile
ed alla frazione più bassa dell'UV

La luce (necessaria per la fotosintesi) può raggiungere notevoli
profondità nei corpi d'acqua

Nel mare le radiazioni solari penetrano in modo diverso: i raggi di colore rosso si fermano in superficie, quelli verde-azzurro vanno più in profondità. Le alghe verdi e quelle rosse e brune seguono questa distribuzione: perciò le alghe verdi (assorbono il rosso) sono nella parte superficiale, le alghe rosse (assorbono il verde) sono nelle zone più profonde e quelle brune nella parte intermedia.



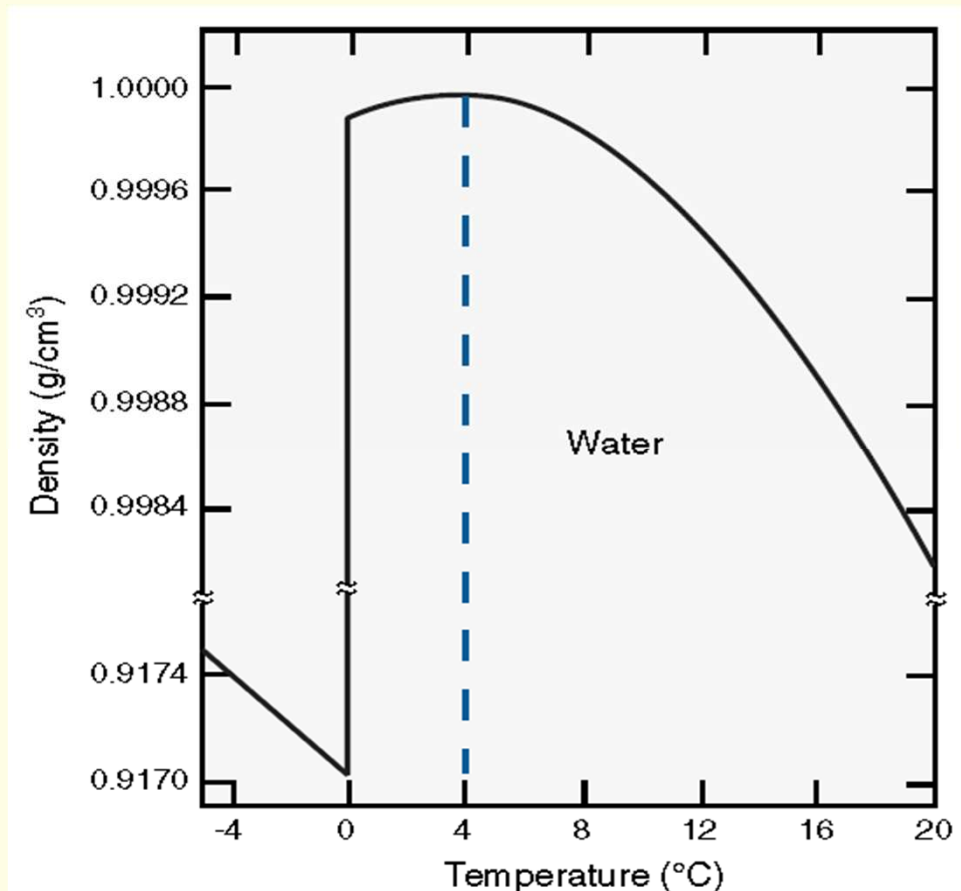
Densità dell'acqua

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.

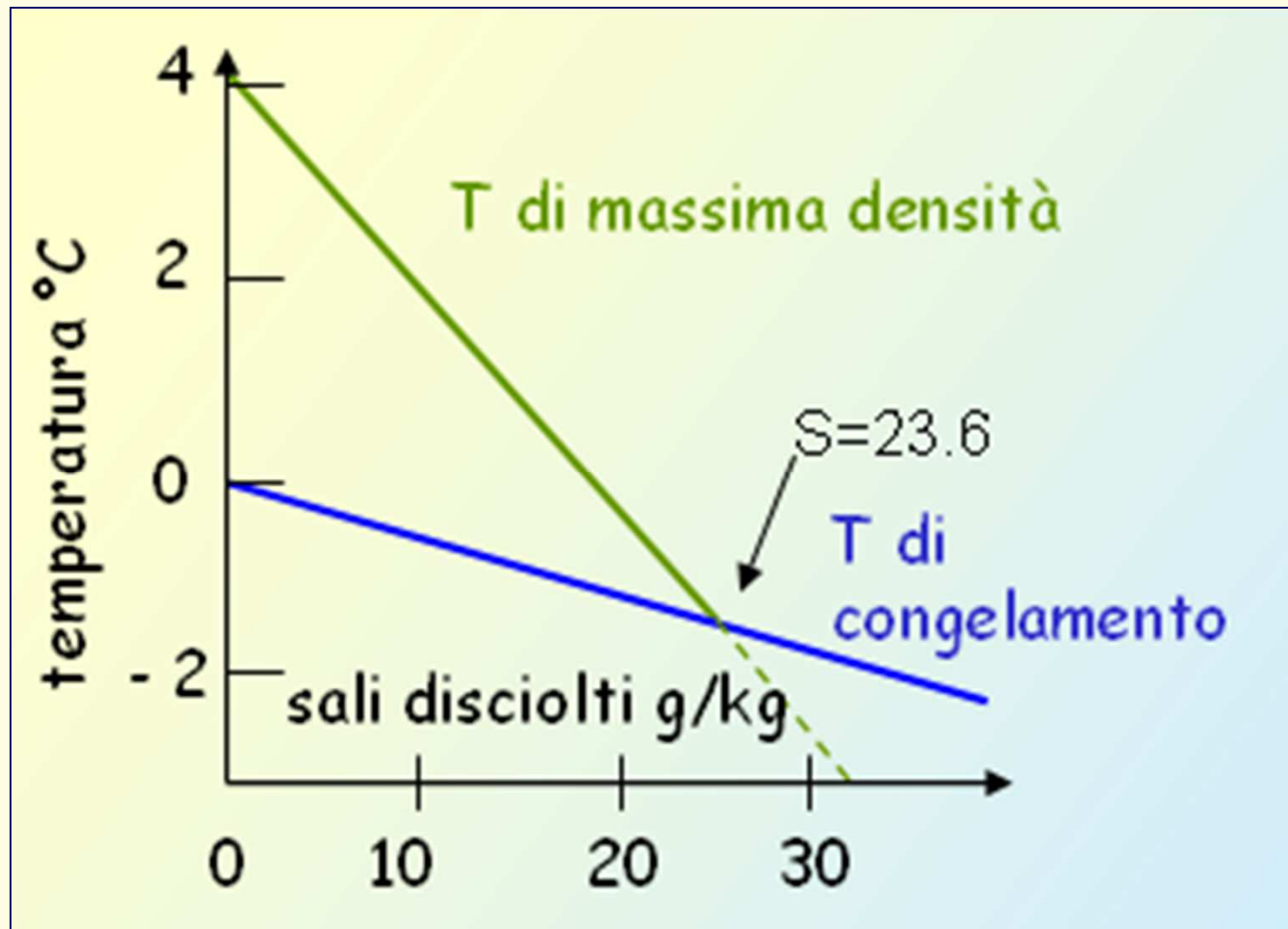
A queste basse temperature il moto delle molecole è stato così rallentato, che si formano abbastanza legami idrogeno tra le molecole, da creare dei raggruppamenti a strutture esagonali.

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



Densità dell'acqua

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



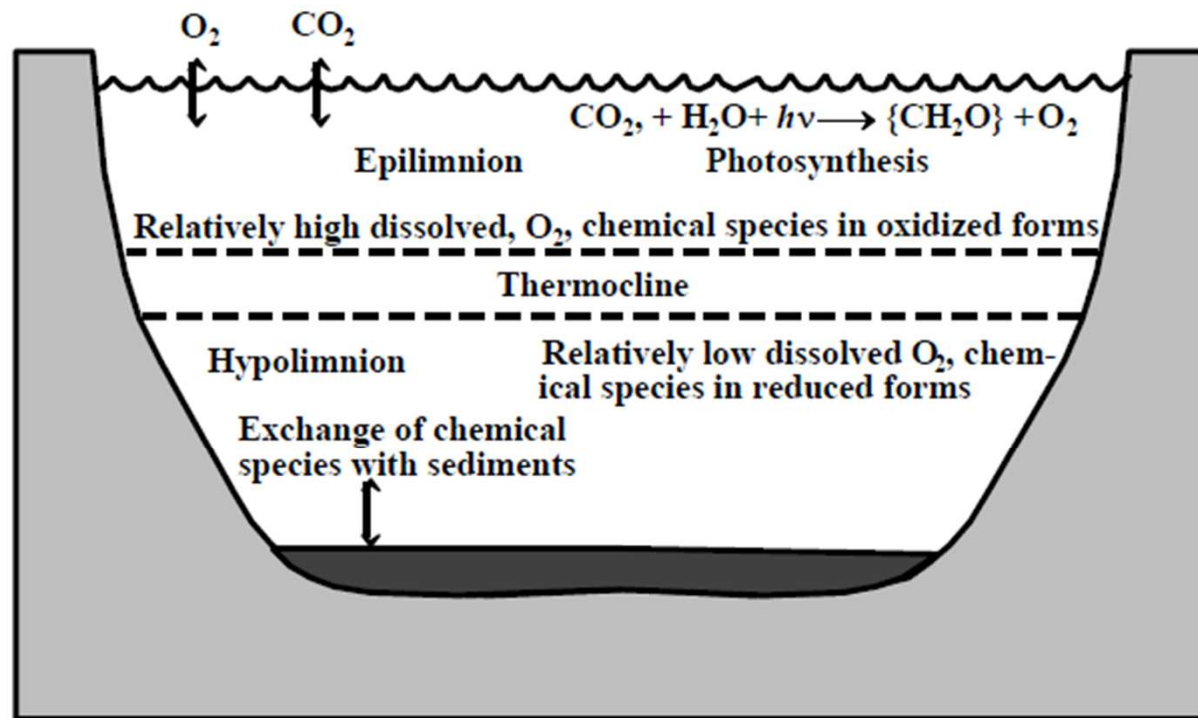
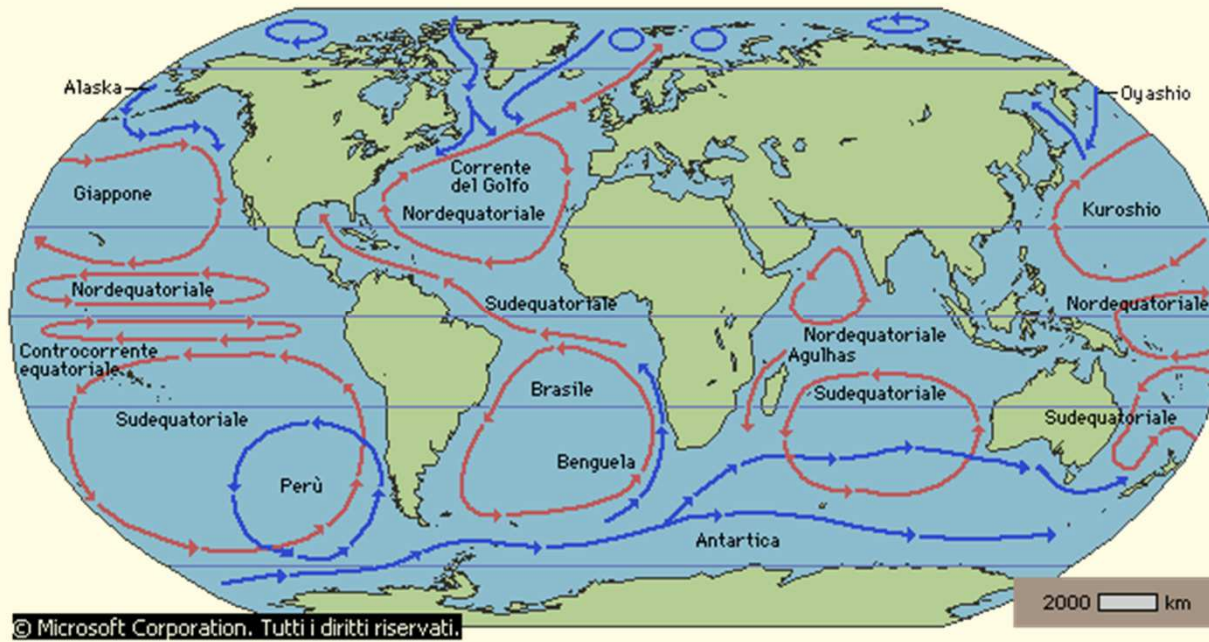


Figure 3.6. Stratification of a lake.

Una sostanza dalle caratteristiche uniche

Circolazione termoalina

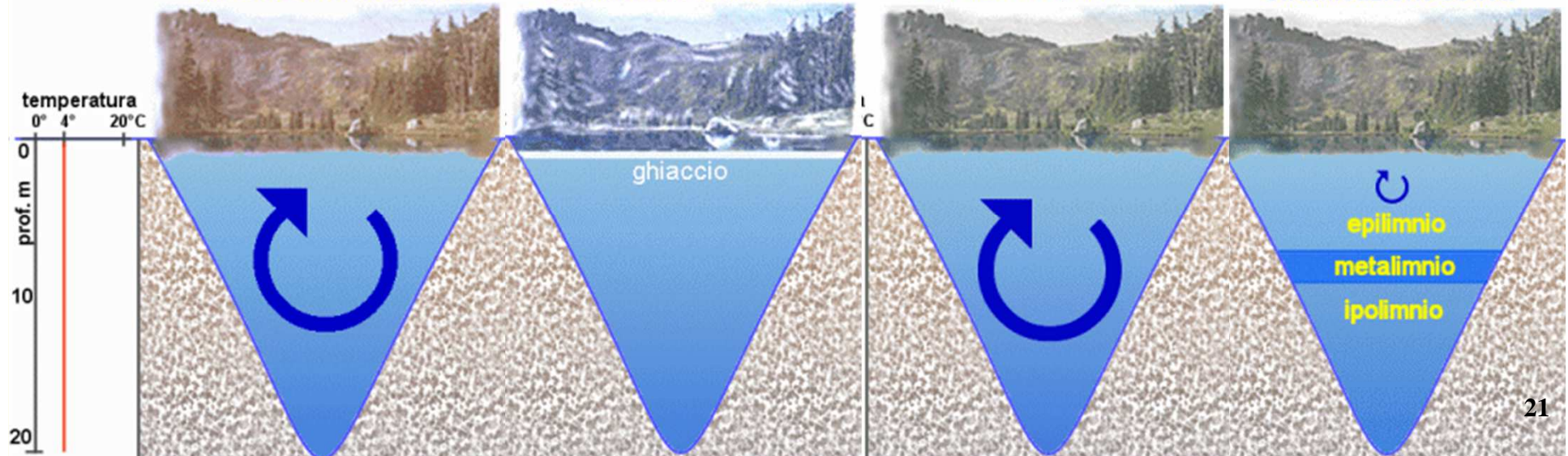


circolazione autunnale

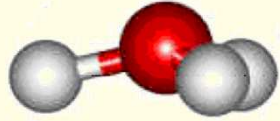
stratificazione invernale

circolazione primaverile

stratificazione estiva

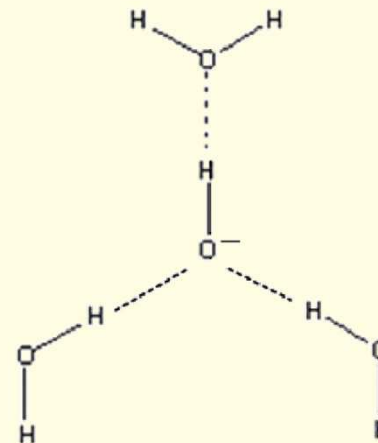
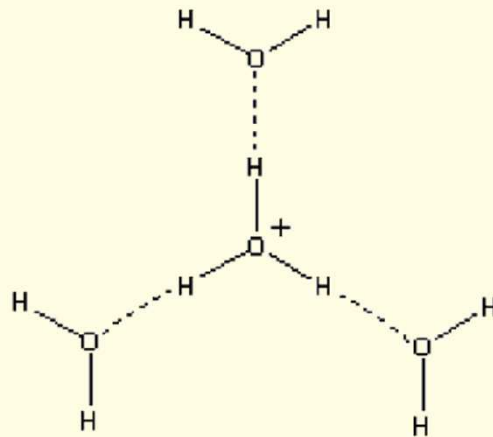
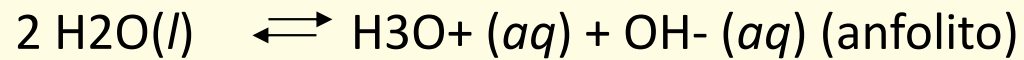


Autoprotolisi dell'Acqua



Struttura dello ione H_3O^+

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

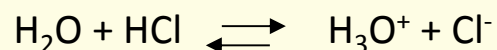


Gli ioni prodotti sono solvatati, cioè direttamente coordinati da molecole di acqua non dissociata.

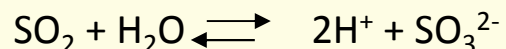
Capacità solvente

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

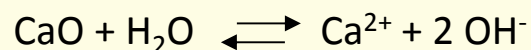
Ha inoltre comportamento **anfotero**: $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$



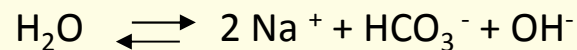
Gli *ossidi dei non metalli* con l'acqua formano degli acidi, ad es.:



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



I *sali* si sciolgono mediante dissociazione, i sali di acidi e basi deboli subiscono idrolisi, ad es.: $\text{Na}_2\text{CO}_3 +$



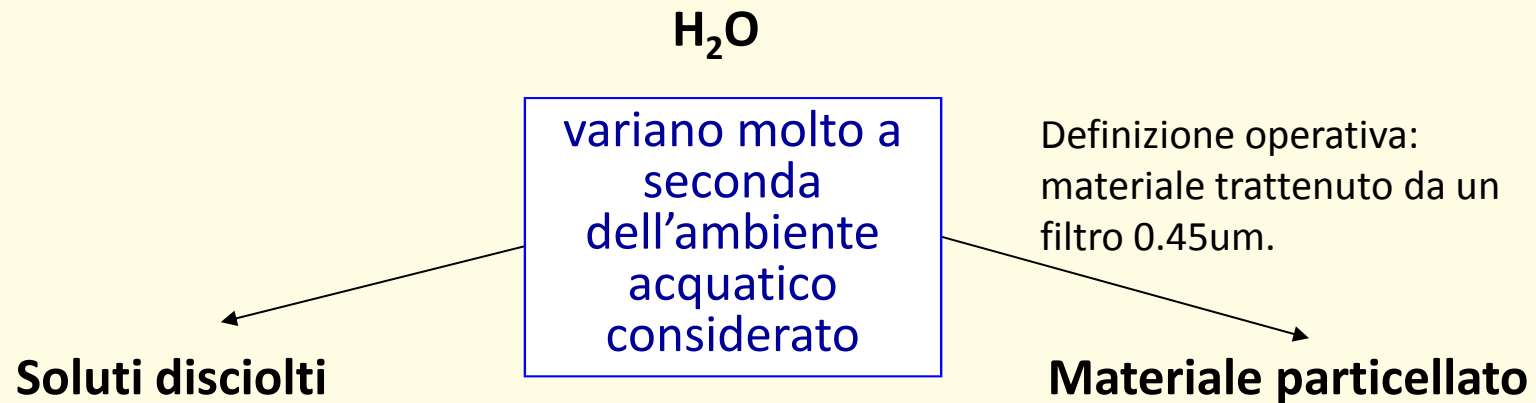
L'acqua può far parte anche del reticolo di un cristallo (**composti idrati**)

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!



Sali disciolti

costituenti maggiori C>1mg/L
costituenti minori C<1mg/L

Nutrienti (Si, P, N)

Gas disciolti (O₂, N₂, CO₂, ecc)

Sostanza organica (DOM)

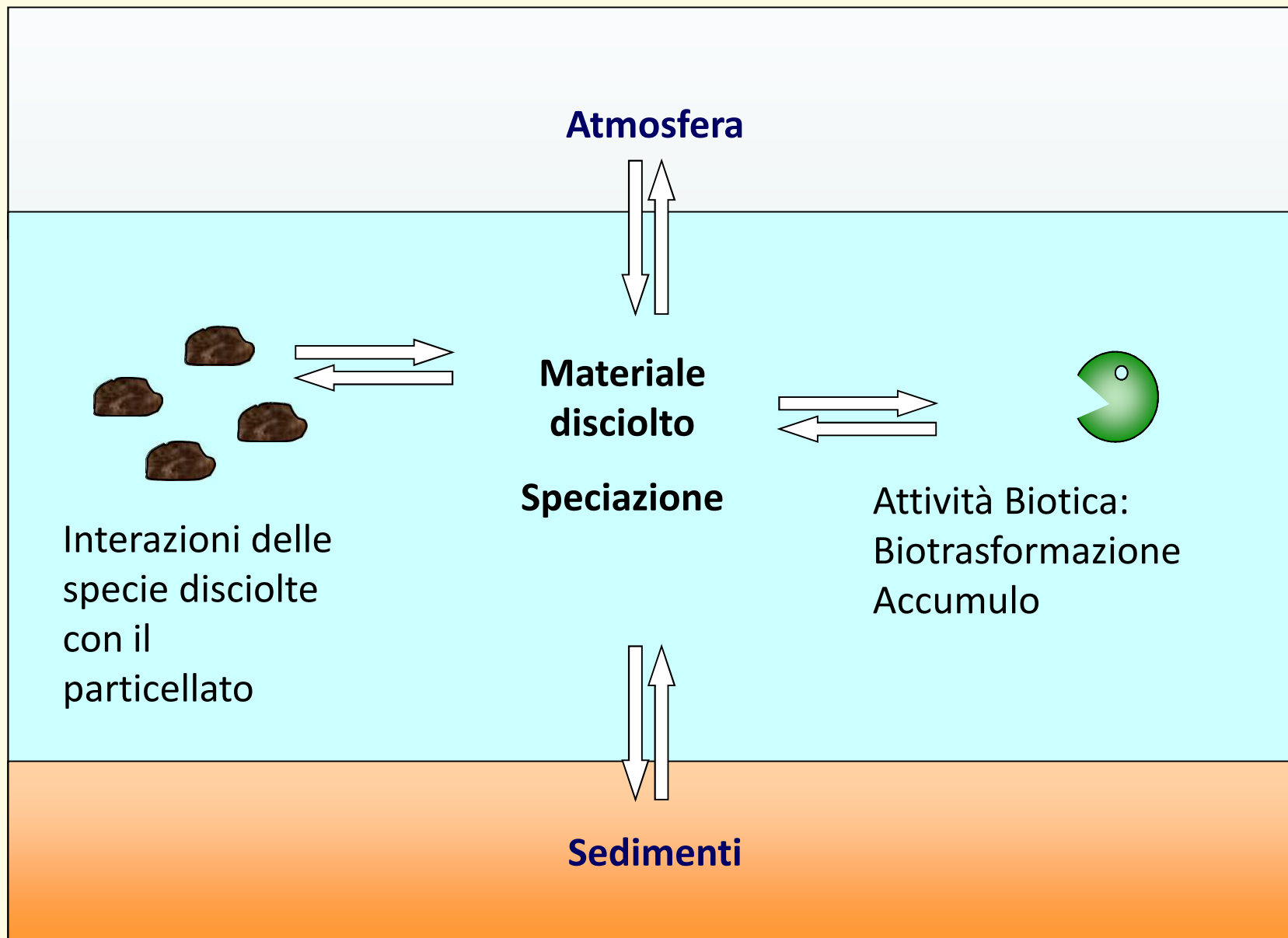
Alluminosilicati-Silicati

Carbonati di calcio,

Idrossidi e ossidi Fe/Mn

Sostanza organica (POM).

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.