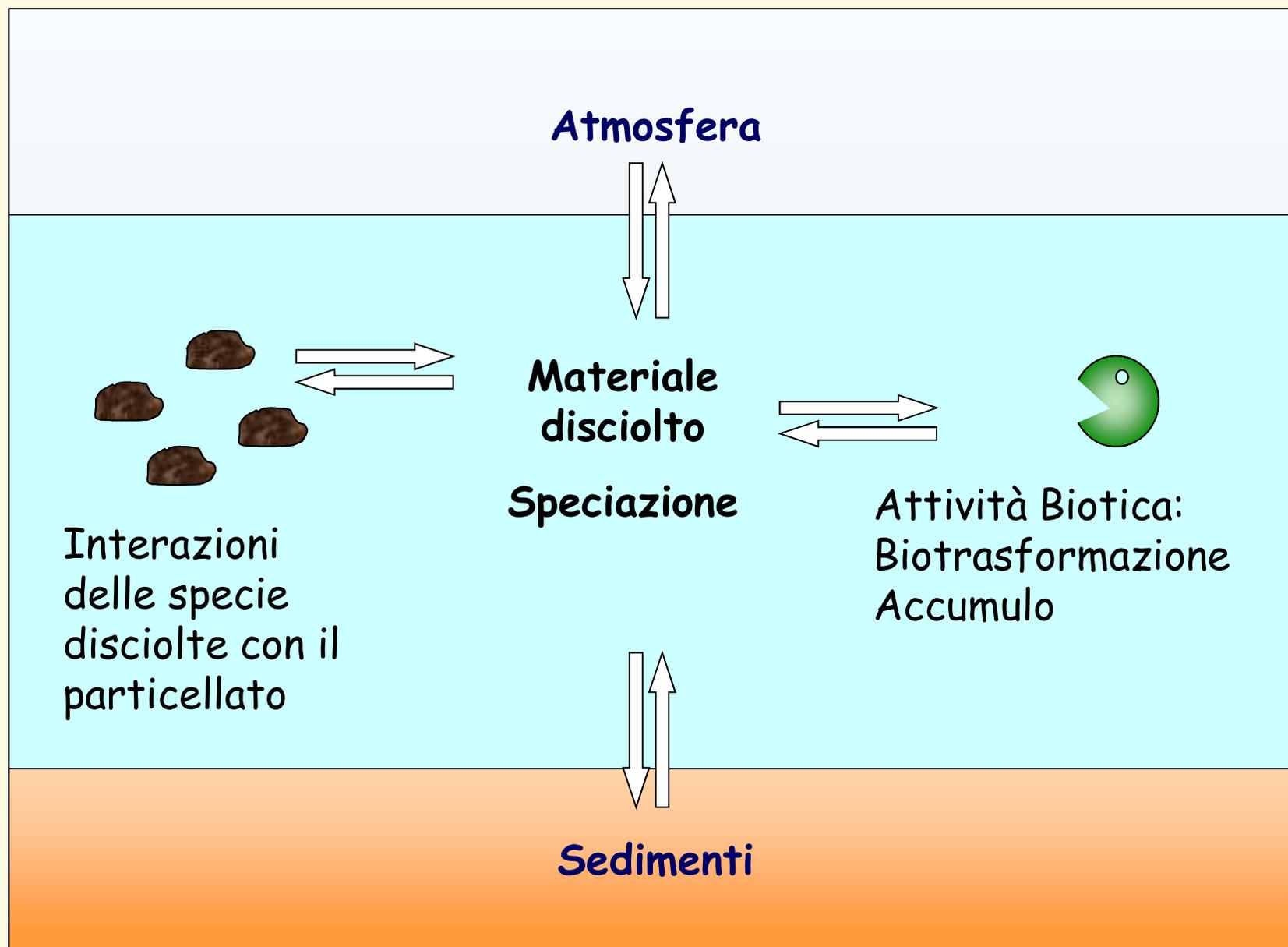




Courtesy of Prof. ***Ivano Vassura***
UniBo - modificato

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.

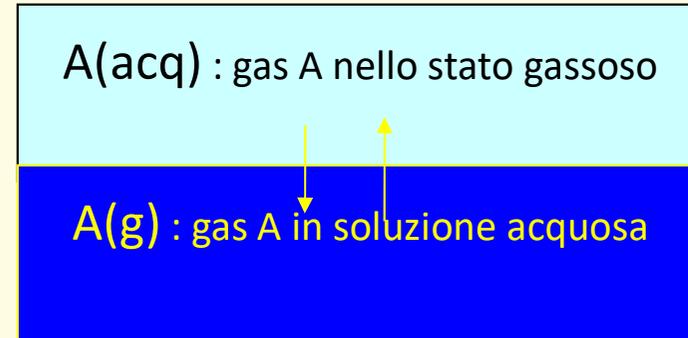
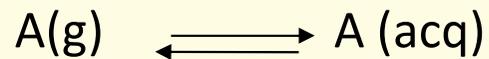
I gas in acqua

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



I gas in acqua

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



Solubilità in acqua: *Legge di Henry*

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

Concentrazione del gas in acqua

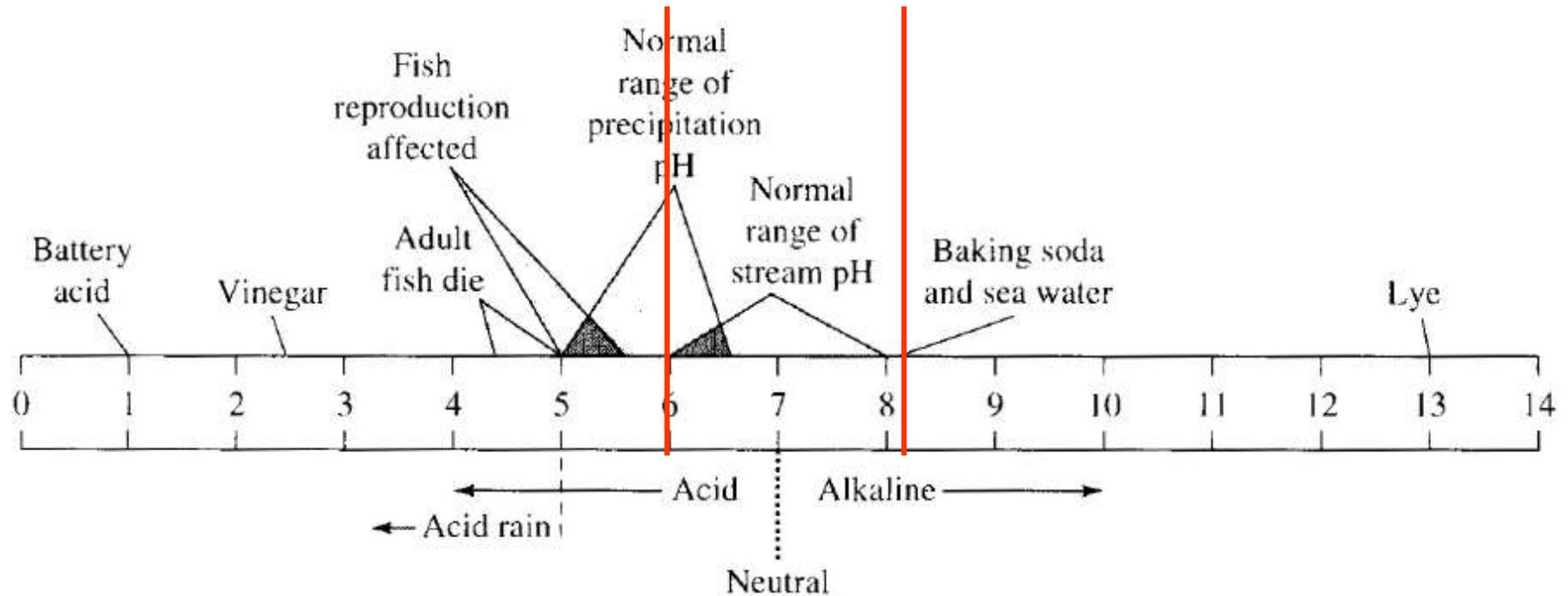
$$[A(acq)] = K_h P_x$$

Pressione parziale
del gas

Costante di Henry

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

Range dei valori di pH in ambienti naturali



- La maggior parte dell'acqua naturale ha un pH compreso tra 4-9.
- Gli acidi principali sono l'acido carbonico e gli acidi organici (es. ac. fulvici e umici, formico e acetico)

Humic acids are a principal component of humic substances, which are the major organic constituents of soil (humus), peat and coal. It is also a major organic constituent of many upland streams, dystrophic lakes, and ocean water.[1] It is produced by biodegradation of dead organic matter. It is not a single acid; rather, it is a complex mixture of many different acids containing carboxyl and phenolate groups so that the mixture behaves functionally as a dibasic acid or, occasionally, as a tribasic acid. Humic acids can form complexes with ions that are commonly found in the environment creating humic colloids. Humic acids are insoluble in water at acid pH, whereas fulvic acids are also derived from humic substances but are soluble in water across the full range of pH.[2] Humic and fulvic acids are commonly used as a soil supplement in agriculture, and less commonly as a human nutritional supplement. As a nutrition supplement, fulvic acid can be found in a liquid form as a component of mineral colloids.

1. Stevenson F.J. (1994). Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. New York: John Wiley & Sons.

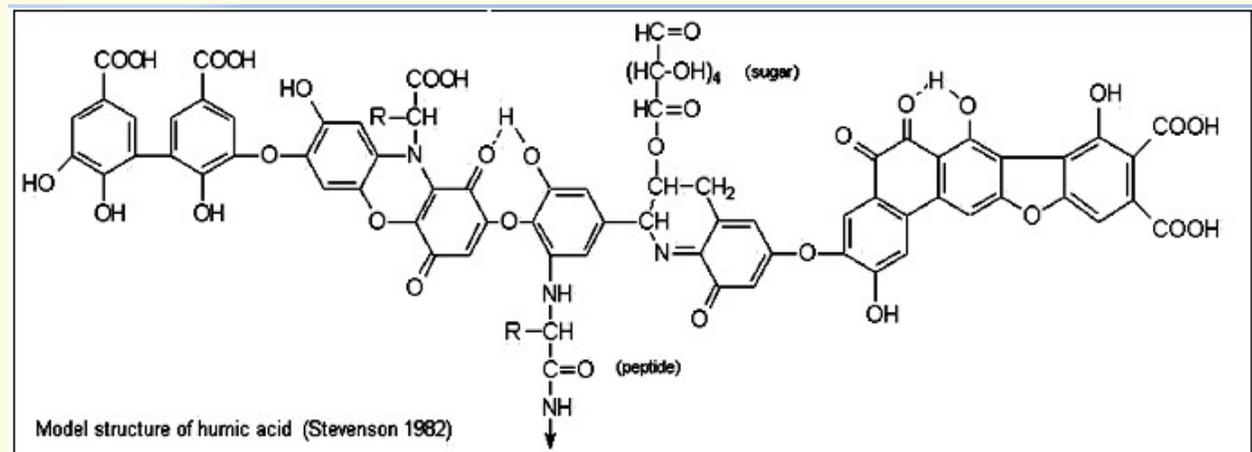
2. MacCarthy, Patrick (November 2001). "The Principles of Humic Substances". Soil Science. 166 (11): 738–751. doi:10.1097/00010694-200111000-00003.

- Boggs S., Livermore D., Seitz M.G. (1985) Humic Substances In Natural Waters And Their Complexation With Trace Metals And Radionuclides: A Review by– Argonne National Laboratories 1985

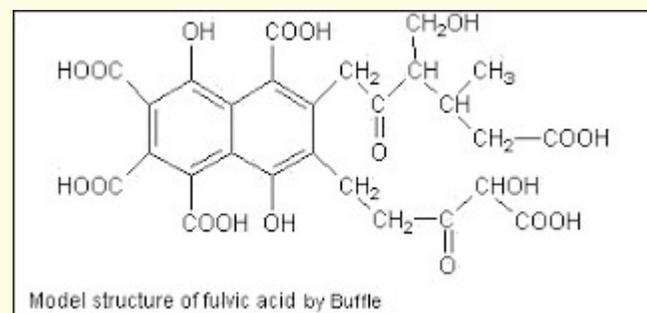
http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/17/012/17012358.pdf

Separazione dalle acque es.
tramite filtrazione su resine
XAD 8

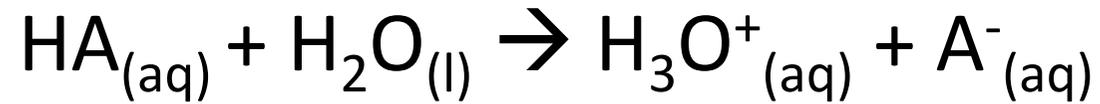
<https://www.colorado.edu/ciae/environmental/files/xad-background.doc>



Fulvic acid, one of two classes of natural acidic organic polymer that can be extracted from humus found in soil, sediment, or aquatic environments. Its name derives from Latin fulvus, indicating its yellow colour. This organic matter is soluble in strong acid (pH = 1) and has the average chemical formula $C_{135}H_{182}O_{95}N_5S_2$. A hydrogen-to-carbon ratio greater than 1:1 indicates less aromatic character (i.e., fewer benzene rings in the structure), while an oxygen-to-carbon ratio greater than 0.5:1 indicates more acidic character than in other organic fractions of humus (for example, humic acid, the other natural acidic organic polymer that can be extracted from humus). Its structure is best characterized as a loose assembly of aromatic organic polymers with many carboxyl groups (COOH) that release hydrogen ions, resulting in species that have electric charges at various sites on the ion. It is especially reactive with metals, forming strong complexes with Fe^{3+} , Al^{3+} , and Cu^{2+} in particular and leading to their increased solubility in natural waters. Fulvic acids are poly-electrolytes and are unique colloids that diffuse easily through membranes whereas all other colloids do not.[3]



K_a e pK_a



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$pK_a = -\log K_a$$

Più è forte l'acido, maggiore è la K_a e
minore è il pK_a

Più è grande il pK_a , più debole è l'acido!

TABLE 5.1 Some important acids (HA^{n+1}) and their conjugate bases (A^n) in natural waters, and pK_a ($-\log K_a$) values for the acids, where $K_a = [H^+][A^n]/[HA^{n+1}]$

Acid	Base	pK_a
HCl [°]	Cl ⁻	~-3
H ₂ SO ₄ [°]	HSO ₄ ⁻	~-3
HNO ₃ [°]	NO ₃ ⁻	~-0
HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	1.99
H ₃ PO ₄ [°]	H ₂ PO ₄ ⁻	2.15
Fe(H ₂ O) ₆ ³⁺	FeOH(H ₂ O) ₅ ²⁺	2.19
HF [°]	F ⁻	3.18
FeOH(H ₂ O) ₅ ²⁺	Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄ ⁺	3.48
HCOOH [°] (formic)	COOH ⁻ (formate)	3.75
CH ₃ COOH [°] (acetic)	CH ₃ COO ⁻ (acetate)	4.76
Al(H ₂ O) ₆ ³⁺	AlOH(H ₂ O) ₅ ²⁺	5.00
H ₂ CO ₃ [°]	HCO ₃ ⁻	6.35
H ₂ S [°]	HS ⁻	7.03
H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	7.20
NH ₄ ⁺	NH ₃ [°]	9.24
H ₃ BO ₃ [°]	H ₂ BO ₂ ⁻	9.24
H ₄ SiO ₄ [°]	H ₃ SiO ₄ ⁻	9.82
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	10.33
HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	12.35
H ₃ SiO ₄ ⁻	H ₂ SiO ₄ ²⁻	13.10
H ₂ O	OH ⁻	14.00
HS ⁻	S ²⁻	(18.51)

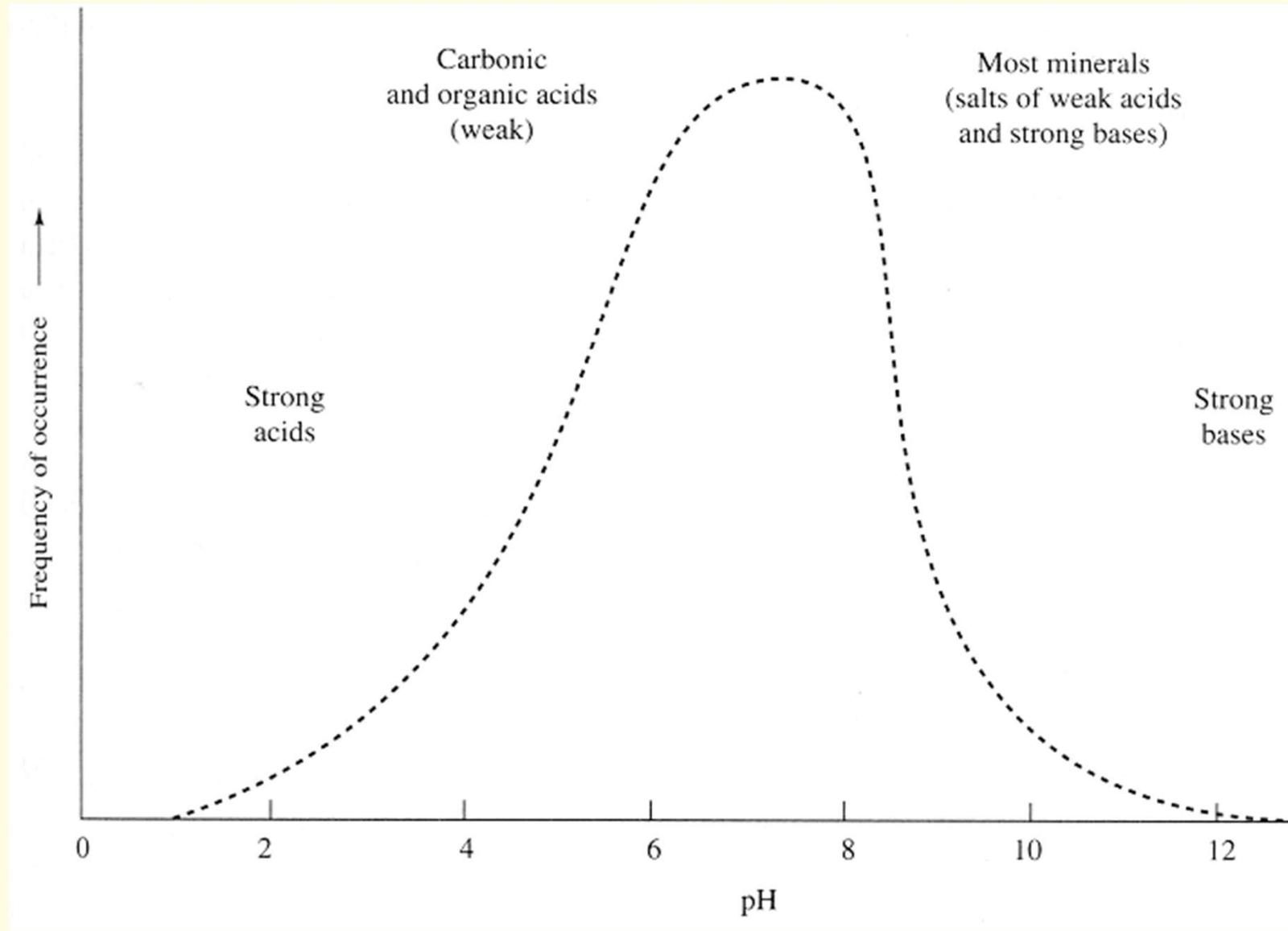
Costanti di dissociazione di acidi deboli a 25°C

Acid	pK_1	pK_2	pK_3
Acetic (CH_3COOH)	4.75	-----	-----
Boric (H_3BO_3)	9.2	-----	-----
Carbonic (H_2CO_3)	6.35	10.33	-----
Phosphoric (H_3PO_4)	2.1	7.0	12.2
Hydrosulfuric (H_2S)	7.0	13.0	-----
Silicic (H_4SiO_4)	9.9	11.7	
Hydrofluoric (HF)	3.2	-----	-----
Arsenic (H_3AsO_4^0)	2.2	7.0	11.5
Sulfurous (H_2SO_3^0)	1.7	6.9	-----

Controllo del pH sulle reazioni naturali

- Il tasso di solubilizzazione della maggior parte dei minerali è fortemente pH dipendente. Il weathering dei carbonati, silicati, e allumino-silicati consuma protoni e rilascia metalli in forma cationica.
- IL pH influenza i processi di adsorbimento. La carica superficiale di molti minerali è pH dipendente.
- Dato che i protoni competono con gli ioni metallici per legarsi agli ioni degli acidi deboli, il pH influenza i processi di formazione di complessi che coinvolgono i metalli.
- Le reazioni di ossidoriduzione sia abiotiche che biologiche sono influenzate dal pH. Generalmente le reazioni di Ossidazione producono protoni mentre le reazioni di riduzione li consumano.

pH dell'acqua naturale



CO₂ in acqua e sistema dei carbonati

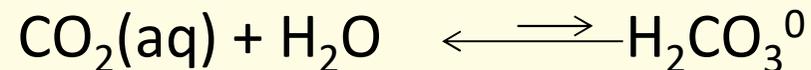
- L'acido carbonico è l'acido più abbondante nelle acque naturali. Deriva da scambio acqua-aria (dove costituisce 0.039 % vol.) e da degradazione del materiale organico. Ad esempio si registrano maggiori valori di p_{CO_2} nelle acque superficiali di notte a causa della respirazione e del upwelling delle acque profonde. Minori valori di p_{CO_2} si registrano nelle acque superficiali durante il giorno a causa della fotosintesi clorofilliana.
- Ad alte concentrazioni la CO₂ può influenzare negativamente la respirazione e lo scambio di gas degli animali acquatici (non dovrebbe essere > 25 mg/L)
- L'acido carbonico è l'acido che maggiormente è responsabile della dissoluzione (weathering) delle rocce.
- Il pH della maggior parte dei sistemi acquatici naturali è controllato da reazioni che coinvolgono i carbonati.
- Il bicarbonato è lo ione che generalmente costituisce l'anione principale nelle acque dolci sia superficiali che sotterranee.
- I carbonati e i bicarbonati sono i principali responsabili dell'alcalinità delle acque naturali.

Il Sistema CO₂-H₂O

Il primo step nella sua formazione è la dissoluzione della CO₂(g) in acqua:



Una volta in soluzione la CO₂(aq) reagisce con l'acqua per formare acido carbonico:



In acqua di mare l'acido carbonico vero e proprio rappresenta meno del 0.3% della CO₂(aq)

In pratica, CO₂(aq) e H₂CO₃⁰ sono combinati e tale combinazione viene indicata come H₂CO₃*

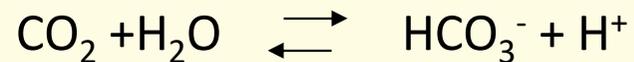
Si può quindi scrivere che:



pH H₂O Piovana

[CO₂] in acqua a 25 °C in equilibrio con l'aria è $1.146 \cdot 10^{-5}$ M

La CO₂ parzialmente dissociata in acqua produce una uguale concentrazione di H⁺ ed HCO₃⁻:

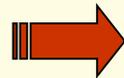


[H⁺] ed [HCO₃⁻] si ottengono da

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{(1.146 \cdot 10^{-5})} = 4.3 \cdot 10^{-7}$$

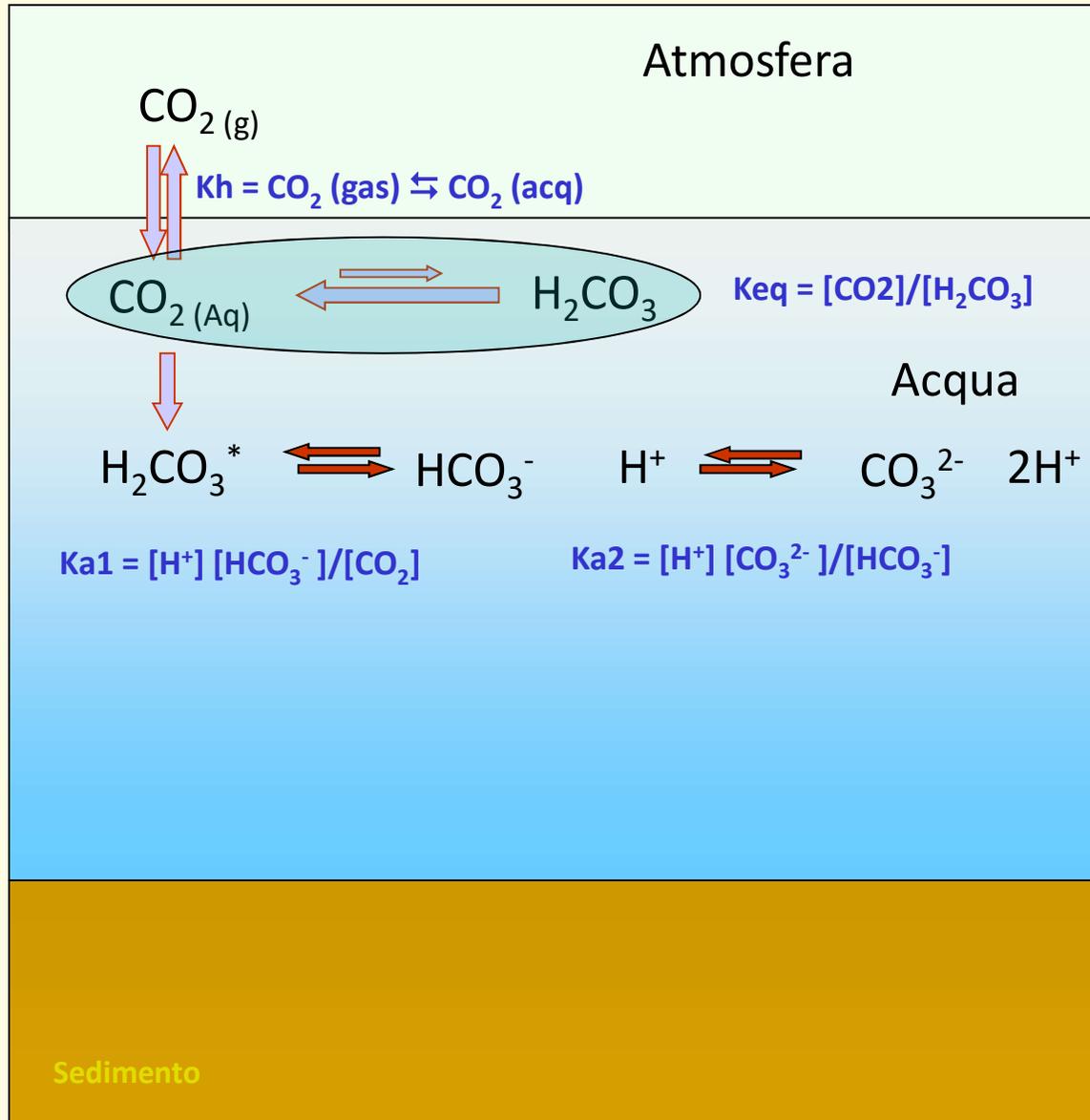
$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] = 2.25 \cdot 10^{-6}$$

pH = 5.65



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

CO₂ in acqua e sistema dei carbonati



Costanti coinvolte

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

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

$$\text{Ka1} = 4.45 \cdot 10^{-7} \text{ (pKa1=6.35)}$$

$$\text{Ka2} = 4.69 \cdot 10^{-11} \text{ (pKa2=10.33)}$$

pH e sistema dei carbonati

PCO_2 (atm)	pH	$[CO_2]$ (mol/L)	$[H_2CO_3]$ (mol/L)	$[HCO_3^-]$ (mol/L)	$[CO_3^{2-}]$ (mol/L)
10^{-8}	7.00	3.36×10^{-10}	5.71×10^{-13}	1.42×10^{-9}	7.90×10^{-13}
10^{-7}	6.94	3.36×10^{-9}	5.71×10^{-12}	5.90×10^{-9}	1.90×10^{-12}
10^{-6}	6.81	3.36×10^{-8}	5.71×10^{-11}	9.16×10^{-8}	3.30×10^{-11}
10^{-5}	6.42	3.36×10^{-7}	5.71×10^{-10}	3.78×10^{-7}	4.53×10^{-11}
10^{-4}	5.92	3.36×10^{-6}	5.71×10^{-9}	1.19×10^{-6}	5.57×10^{-11}
3.5×10^{-4}	5.65	1.18×10^{-5}	2.00×10^{-8}	2.23×10^{-6}	5.60×10^{-11}
10^{-3}	5.42	3.36×10^{-5}	5.71×10^{-8}	3.78×10^{-6}	5.61×10^{-11}
10^{-2}	4.92	3.36×10^{-4}	5.71×10^{-7}	1.19×10^{-5}	5.61×10^{-11}
10^{-1}	4.42	3.36×10^{-3}	5.71×10^{-6}	3.78×10^{-5}	5.61×10^{-11}
10^0	3.92	3.36×10^{-2}	5.71×10^{-5}	1.20×10^{-4}	5.61×10^{-11}
2.5×10^0	3.72	8.40×10^{-2}	1.43×10^{-4}	1.89×10^{-4}	5.61×10^{-11}
10^1	3.42	3.36×10^{-1}	5.71×10^{-4}	3.78×10^{-4}	5.61×10^{-11}

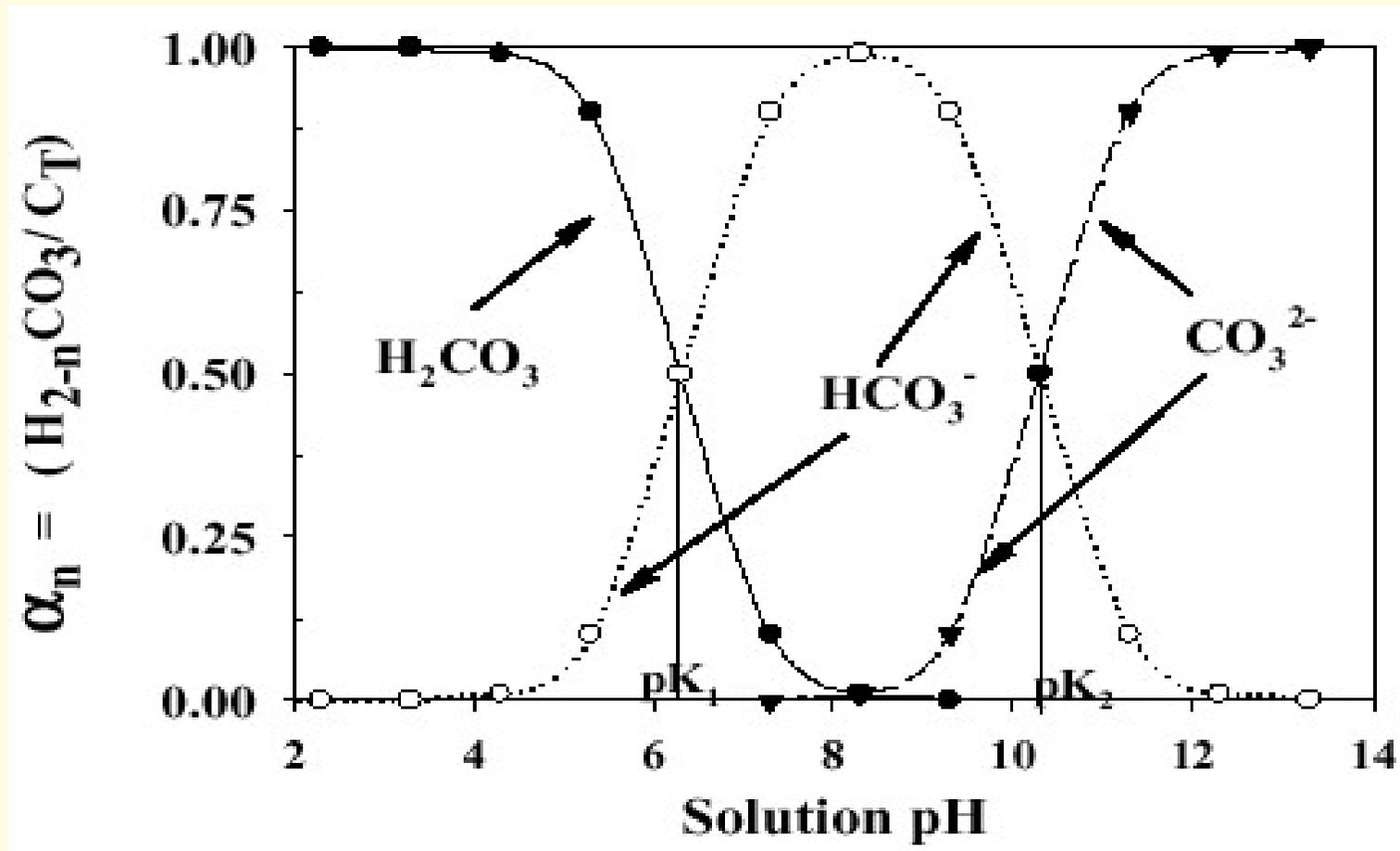
DIAGRAMMA DI BJERRUM

Grafico della concentrazione di differenti specie di acidi poliprotici in una soluzione in funzione del pH, quando la soluzione è in equilibrio chimico. Nello specifico diagramma delle concentrazioni logaritmiche delle varie specie in un sistema chiuso $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ in funzione del pH

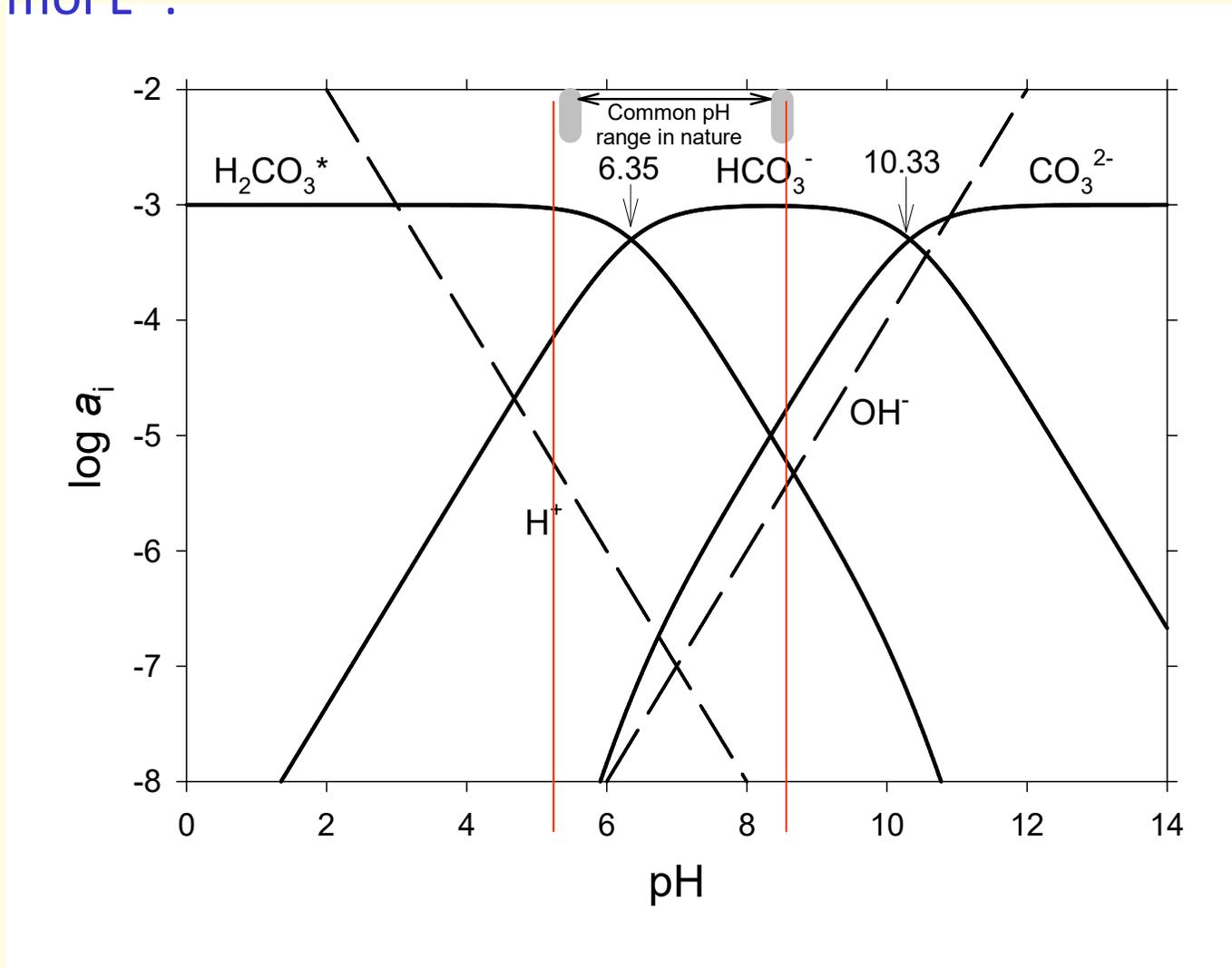
- Le specie del sistema $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sono: H_2CO_3^* , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , e OH^- .
- Ad ogni pK , le concentrazioni delle coppie coniugate acido-base hanno la medesima concentrazione.
- A $\text{pH} < \text{pK}_1$, H_2CO_3^* è dominante, costituisce circa il 100% del C inorganico totale.
 - $\text{pH} < 6.35$
- A $\text{pK}_1 < \text{pH} < \text{pK}_2$, HCO_3^- è dominante, costituisce circa il 100% del C inorganico totale.
 - $6.35 < \text{pH} < 10.33$
- A $\text{pH} > \text{pK}_2$, CO_3^{2-} è dominante.
 - $\text{pH} < 10.33$

CO₂ in acqua e sistema dei carbonati

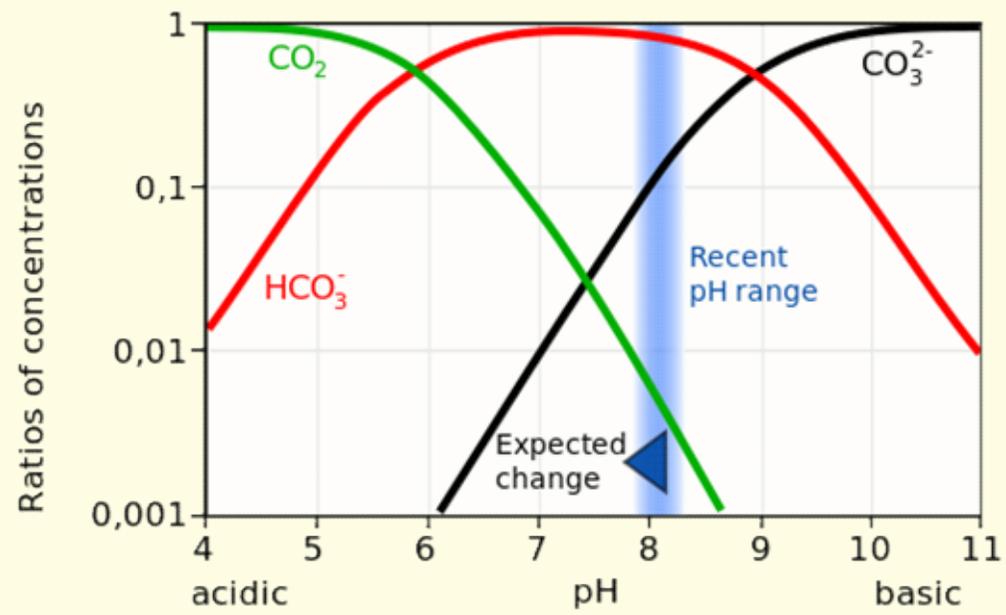
La specie prevalente presente in acqua dipende dal pH:



Bjerrum plot mostra l'attività delle diverse specie di carbonio inorganico in funzione del pH per un valore complessivo di Carbonio di $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.



Nella maggior parte delle acque naturali i bicarbonati sono la specie dominante!



Bjerrum plot: full solution

- Closed system, with total carbonate concentration (K_1 , K_2 known)

$$C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (1)$$

$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (2)$$

$$K_2 = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] \quad (3)$$

■ Solution:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = C_T / a_H$$

$$[\text{HCO}_3^-] = C_T [\text{H}^+] / K_2 a_H$$

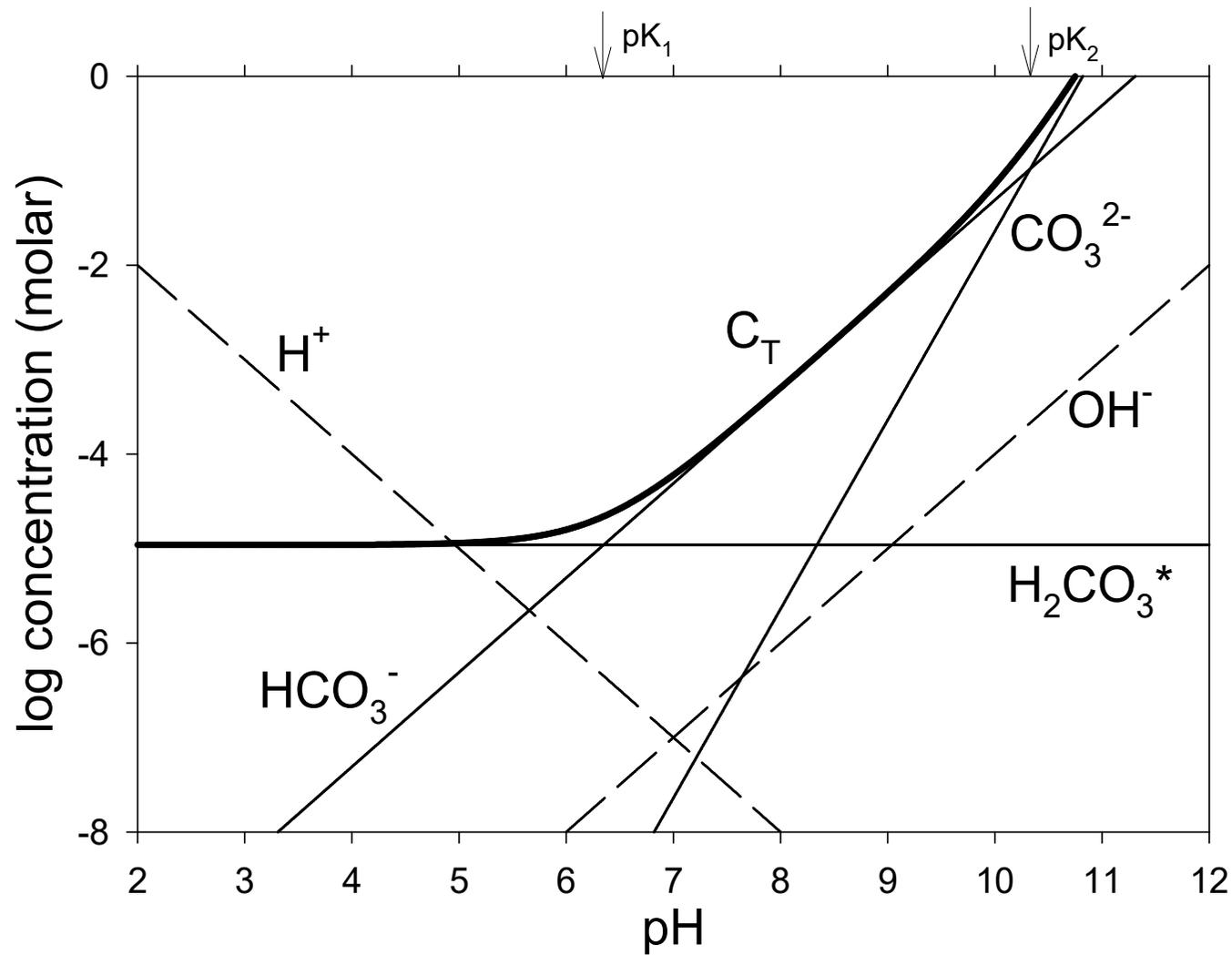
$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = C_T [\text{H}^+]^2 / K_1 K_2 a_H$$

$$\text{where: } a_H = (1 + [\text{H}^+] / K_2 + [\text{H}^+]^2 / K_1 K_2)$$

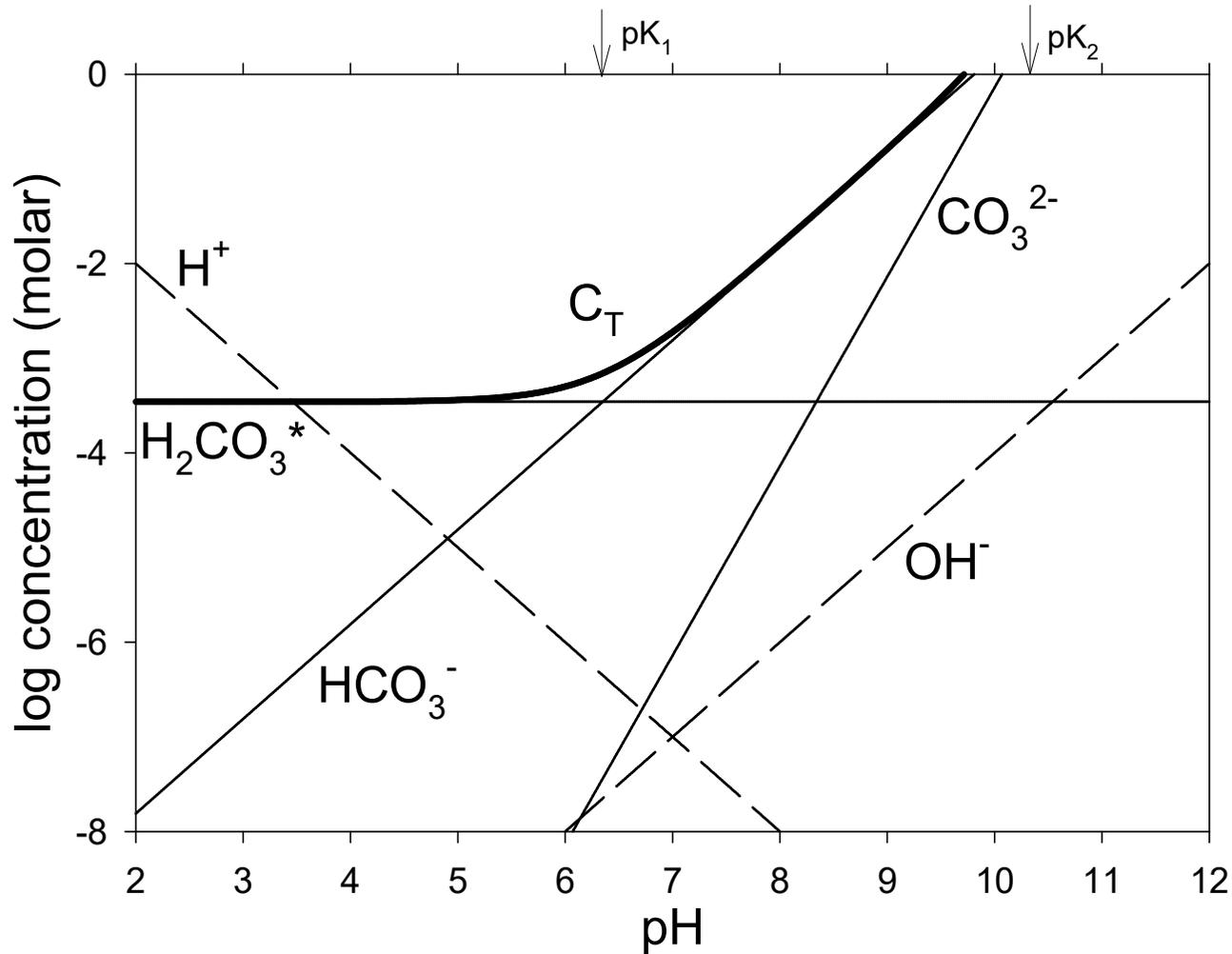
SPECIAZIONE IN SISTEMA APERTO CO₂-H₂O

- *In un sistema aperto l'acqua è in contatto con l'ambiente confinante e componenti come la CO₂ possono migrare dentro e fuori il sistema.*
- **Quindi la concentrazione totale di carbonati non è costante!**
- **In un sistema aperto, la quantità di carbonio che proviene dalla dissoluzione della CO₂ aumenta con l'aumentare del pH.**
- Due esempi di acque naturali in sistemi aperti
 - Aperto all'atmosfera, per il quale $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$ atm.
 - Aperto a scambi locali, per il quale $p_{\text{CO}_2} = 10^{-2.0}$ atm.

Plot of log concentrations of inorganic carbon species H^+ and OH^- , for open-system conditions with a fixed $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$ atm.

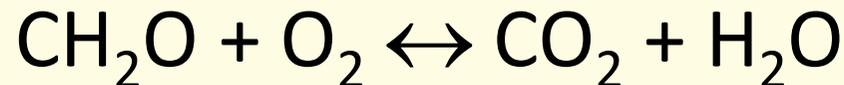


Plot of log concentrations of inorganic carbon species H^+ and OH^- , for open-system conditions with a fixed $p_{CO_2} = 10^{-2.0}$ atm.



SOURCES OF CO₂ IN NATURAL WATERS

- When we determine p_{CO₂} in natural waters, particularly ground waters and soil solutions, values greater than atmospheric are commonly obtained.
 - *System essentially closed to atmospheric CO₂* (little exchange)
 - *Respiration by plant roots and microbes consumes organic matter and produces CO₂:*



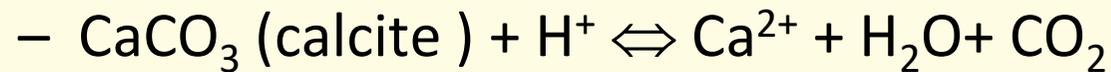
- Amount of CO₂ production depends on temperature, and the amount of organic matter.

Reazioni che influenzano la CO₂ e il pH

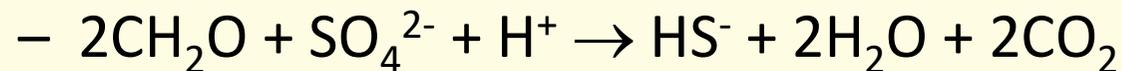
- Key:
 - Blue results in pH increase (more alkaline)
 - Red results in pH decrease (more acidic)
- CO₂(g) dissolution, CO₂ (aq) exsolution
 - $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3^\circ$
- Photosynthesis, Respiration & aerobic decay
 - $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 1/6\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{aq}) + \text{O}_2$
- Methane fermentation (anaerobic decay)
 - $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{aq}) \rightleftharpoons 3\text{CH}_4 + 3\text{CO}_2$
- Nitrate uptake and reduction
 - $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Reazioni che influenzano la CO₂ e il pH

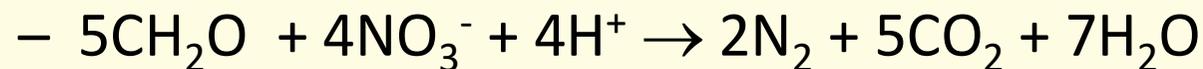
- Carbonate mineral Dissolution or precipitation



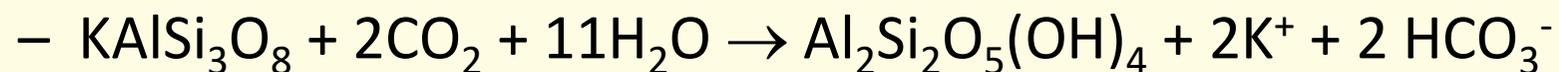
- Sulfate reduction



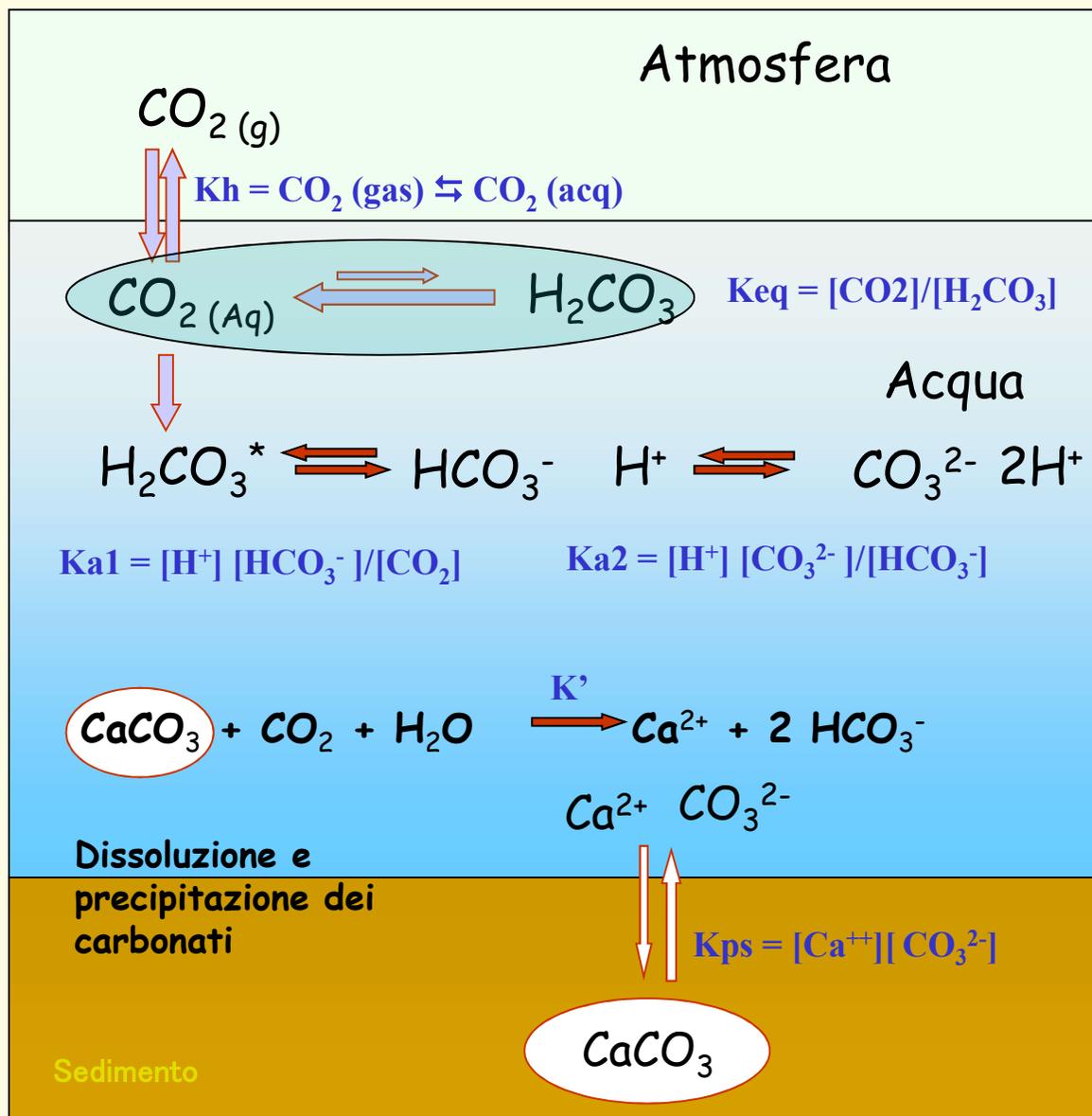
- Denitrification



- Chemical weathering of Al-silicate weathering



CO₂ in acqua e sistema dei carbonati



Costanti coinvolte

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

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

$$Ka1 = 4.45 \cdot 10^{-7} \text{ (pKa1=6.35)}$$

$$Ka2 = 4.69 \cdot 10^{-11} \text{ (pKa2=10.33)}$$

$$Kps = 4.47 \cdot 10^{-9}$$

$$K' = [Ca^{++}] [HCO_3^-]^2 / [CO_2]$$

$$= Kps Ka1 / Ka2$$

$$= 4.24 \cdot 10^{-5}$$

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.

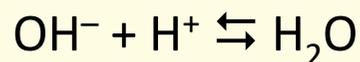
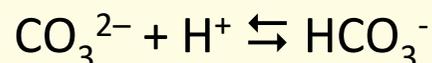
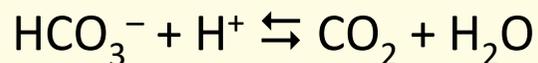
Es: soluzione 10⁻³ M di NaOH è molto basica (pH = 11), ma 1 L di essa neutralizza solo 10⁻³ Moli di acido. Soluzione 0.100 M di HCO₃⁻ è meno basica (pH = 8.34), ma 1 litro neutralizza 0.100 moli di acido (alcalinità 100 volte maggiore)

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 CaCO₃.

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)

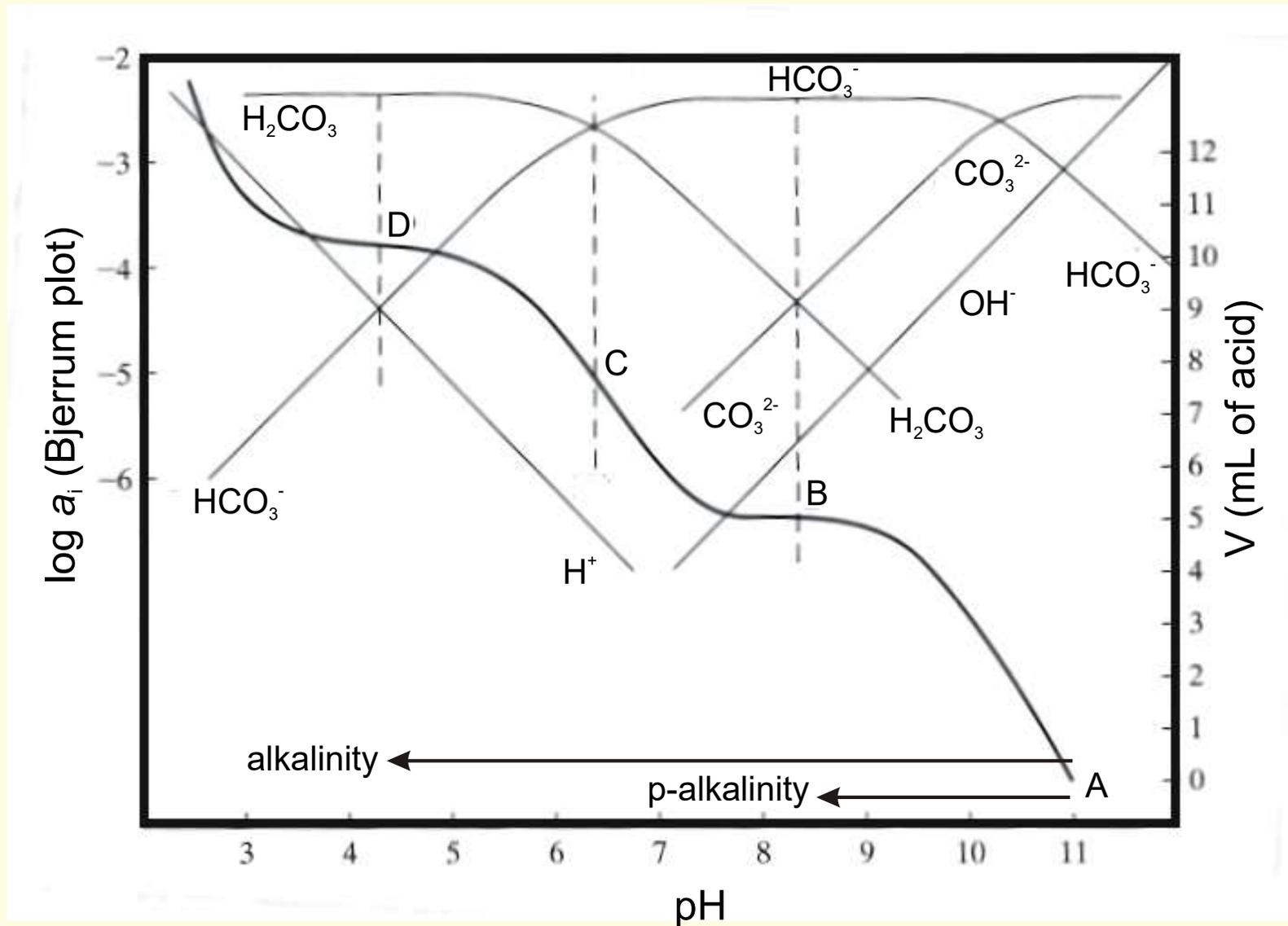
Le maggiori specie responsabili dell'alcalinità sono gli ioni **bicarbonato**, **carbonato** e **idrossido**:



Alcalinità alla fenolftaleina: titolazione CO₃²⁻ → HCO₃⁻ (fino a pH = 8.3)

Alcalinità al metilarancio: titolazione CO₃²⁻ e HCO₃⁻ → CO₂ (pH = 4.3)

Alcalinità: curva di titolazione

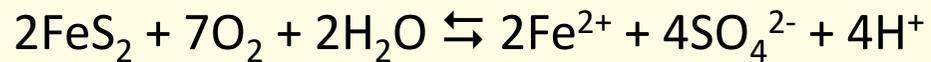


$$\text{Alcalinità} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

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.).



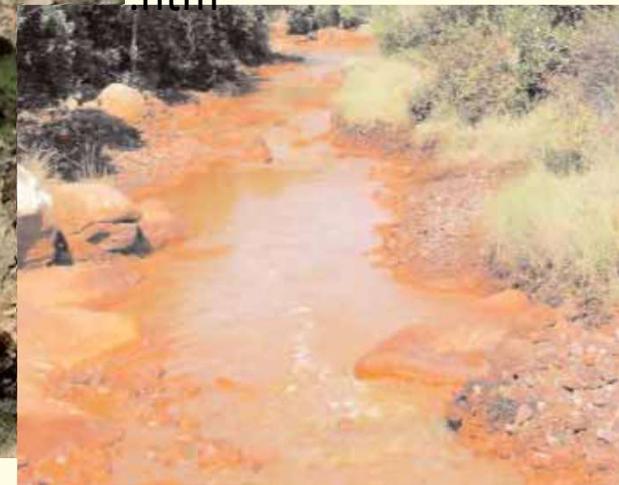
Miniere:

Pirite

www.cotf.edu/ete/modules/waterq/wqchemistry.html

Acciaierie:

www.chinadaily.com.cn/china/2016-04/15/content_24562198.htm



Acidità

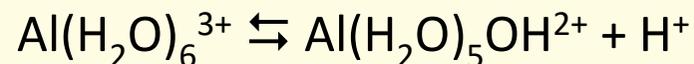
L'acidità è data, oltre che da CO₂, da acidi deboli come H₂PO₄⁻, H₂S, proteine, acidi grassi e ioni metallici (soprattutto Fe³⁺).

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

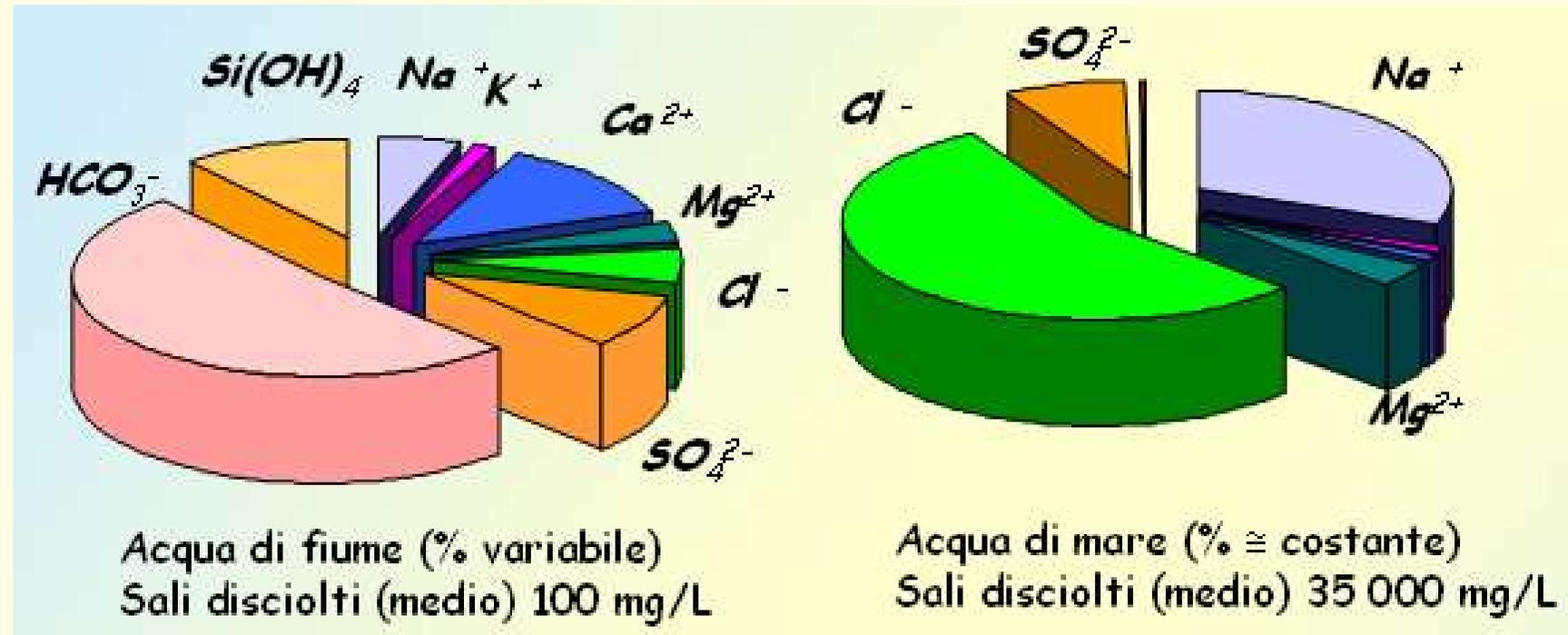
L'**acidità totale** si determina con titolazione al viraggio della **fenolftaleina** (pH = 8.3).

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

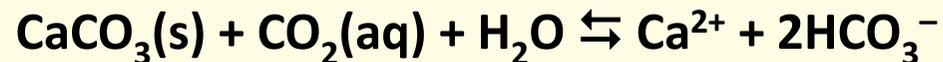


Calcio in acqua

- 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 responsabile della **durezza** dell'acqua:

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



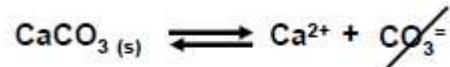
L'equilibrio tra CO_2 disciolto e i minerali di carbonato di calcio è importante nel determinare parecchi parametri chimici dell'acqua naturale come

alcalinità,

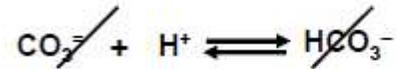
pH

concentrazione di calcio disciolto.

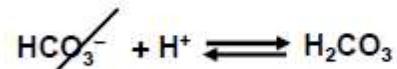
Calcolo della solubilità del carbonato di calcio al variare del pH



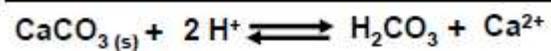
$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-9}$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-11}$$



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



Solubilità normale: $s = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = \sqrt{K_{ps}} = 3,2 \cdot 10^{-5}$

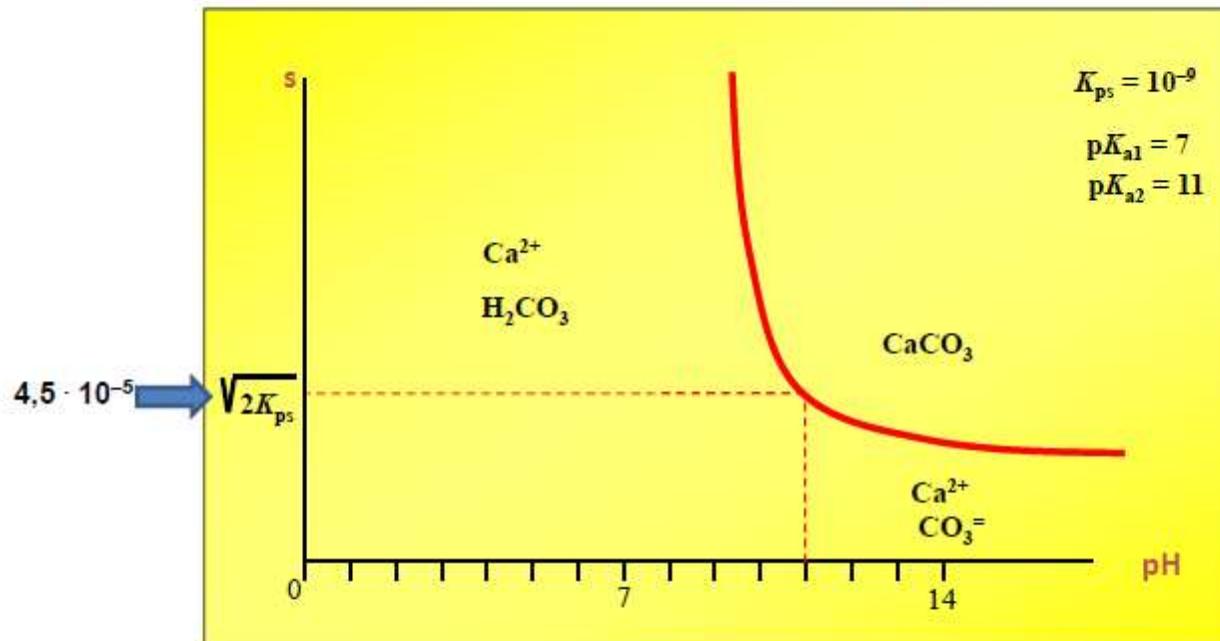
$$s = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$s = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[\text{Ca}^{2+}]} + \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{K_{a1}} = \frac{K_{ps}}{[\text{Ca}^{2+}]} + \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} =$$

$$= \frac{K_{ps}}{[\text{Ca}^{2+}]} + \frac{K_{ps}}{[\text{Ca}^{2+}]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{K_{ps}}{[\text{Ca}^{2+}]} \cdot \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \frac{K_{ps}}{[\text{Ca}^{2+}]} \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)$$

$$[\text{Ca}^{2+}]^2 = K_{ps} \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right) \implies s = [\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{K_{ps} \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)}$$

$$s = [\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{K_{ps} \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}}\right)}$$



Solubilità del carbonato di calcio in funzione del pH

$$\text{Se } [\text{H}^+] = K_{a2} \Rightarrow s = \sqrt{10^{-9} \cdot \left(1 + 1 + \frac{10^{-22}}{10^{-18}}\right)} = \sqrt{2K_{ps}} = 4,5 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Per pH} = 5 \Rightarrow s = \sqrt{10^{-9} \cdot \left(1 + \frac{10^{-5}}{10^{-11}} + \frac{10^{-10}}{10^{-18}}\right)} \Rightarrow s = \sqrt{10^{-9} \cdot (1 + 10^6 + 10^8)} = \sqrt{10^{-1}} = 3,2 \cdot 10^{-1}$$

- **Calcolare la solubilità molare del Fe(OH)₃ in acqua a pH 7 (K_{ps} = 2,0 · 10⁻³⁹)**

La reazione di solubilizzazione di Fe(OH)₃ (idrossido di ferro(III)) è:



L'espressione della K_{ps} sarà quindi: $K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^{-}]^3 = 2,0 \cdot 10^{-39}$

La concentrazione di ioni OH⁻ è fissata dal pH, quindi la solubilità molare di Fe(OH)₃ (s) è uguale alla concentrazione di ioni Fe³⁺. Cioè: $[\text{Fe}^{3+}] = s$.

Se pH = 7,0 allora $[\text{H}_3\text{O}^{+}] = 10^{-\text{pH}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

$[\text{OH}^{-}] = K_w / [\text{H}_3\text{O}^{+}] = 1,0 \cdot 10^{-14} / 1,0 \cdot 10^{-7} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

Poiché $K_{ps} = s \cdot [\text{OH}^{-}]^3$ allora $s = K_{ps} / [\text{OH}^{-}]^3 = 2,0 \cdot 10^{-39} / (1,0 \cdot 10^{-7})^3 = 2,0 \cdot 10^{-18} \text{ M}$

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

E' 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

E' 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

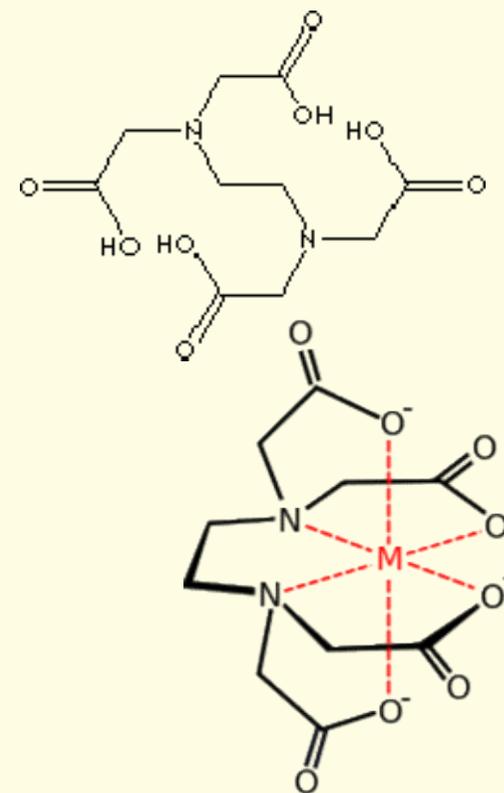
E' il contenuto salino di un'acqua in *ioni calcio e magnesio* che non hanno subito trasformazioni a seguito del processo di ebollizione in quanto *derivanti dalla ionizzazione o dalla dissociazione dei corrispondenti cloruri, nitrati, solfati, ecc.*

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

Specie chimiche comunemente presenti in acqua di fiume o di lago

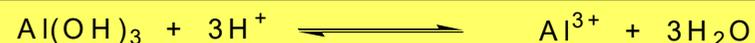
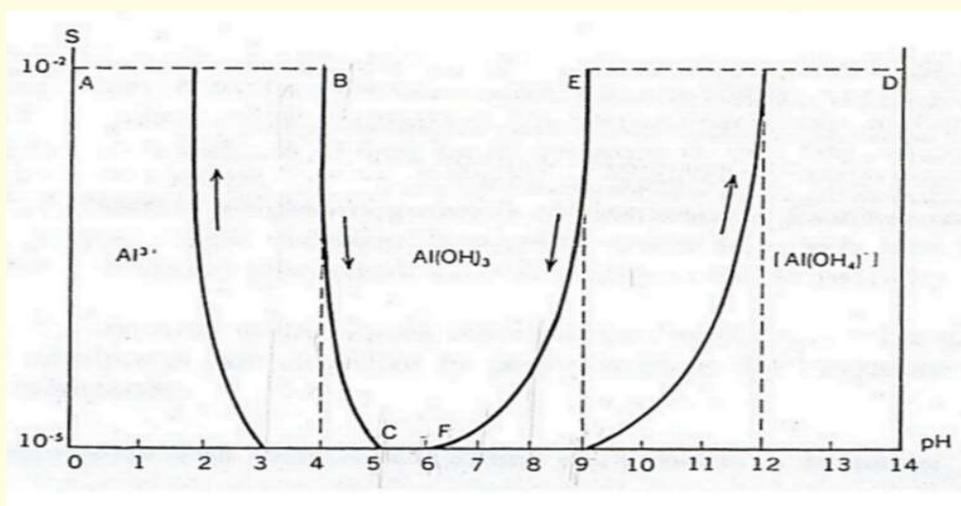
Sostanza	Fonte	Comportamento ed importanza in acqua
Alluminio	Minerali contenenti Al	A pH < 4.0 si trova come $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; a $4.5 < \text{pH} < 6.5$ perde H^+ ; forma polimeri con ponti idrossidici; precipita come <i>gibbsite</i> ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$); a 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); Fe(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 acque sotterranee o altre acque carenti di O_2 ; bassa tossicità,

Specie chimiche comunemente presenti in acqua di fiume o di lago

<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. Microrganismi 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; l' 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.

Influenza del pH sulla solubilità di alcune specie chimiche

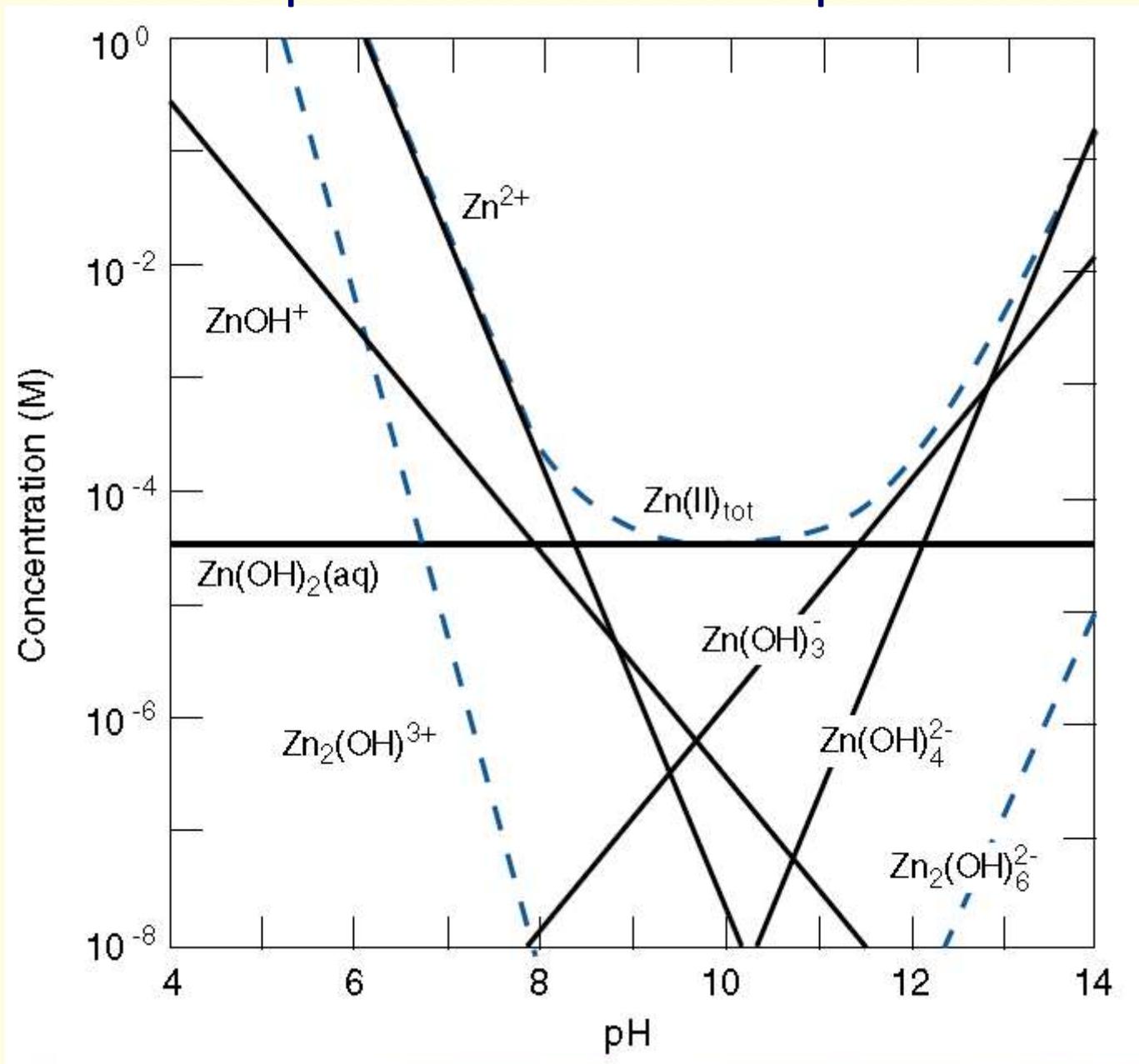
L'alluminio è anfotero in quanto il suo idrossido $\text{Al}(\text{OH})_3$ si scioglie sia in ambiente acido che basico (quindi si comporta sia da base che da acido).



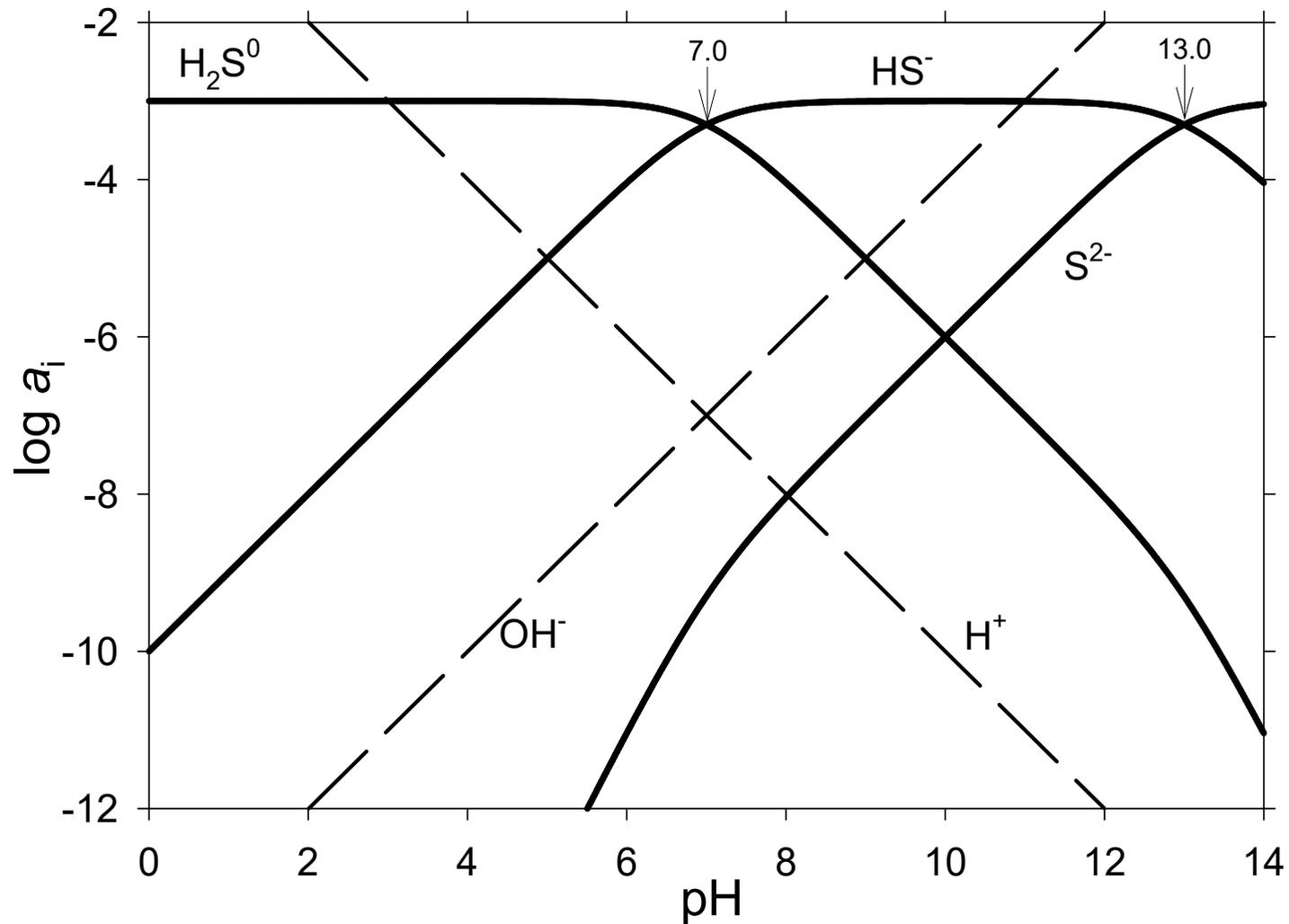
Solubilità dell'idrossido di alluminio in funzione del pH (valori approssimati)

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.

Influenza del pH sulla solubilità di alcune specie chimiche



Bjerrum plot showing the activities of reduced sulfur species as a function of pH for a value of total reduced sulfur of $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.



Influenza del pH e del potenziale redox sullo stato di ossidazione

