

CHIMICA AMBIENTALE

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

Docente
Pierluigi Barbieri

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

Chimica dell'Acqua

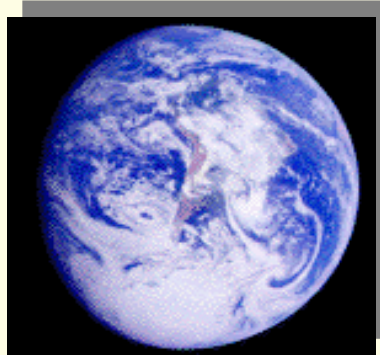
Materiale in parte reso
disponibile

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 $1.36 \cdot 10^9$ Km³, è distribuita in modo estremamente disomogeneo:

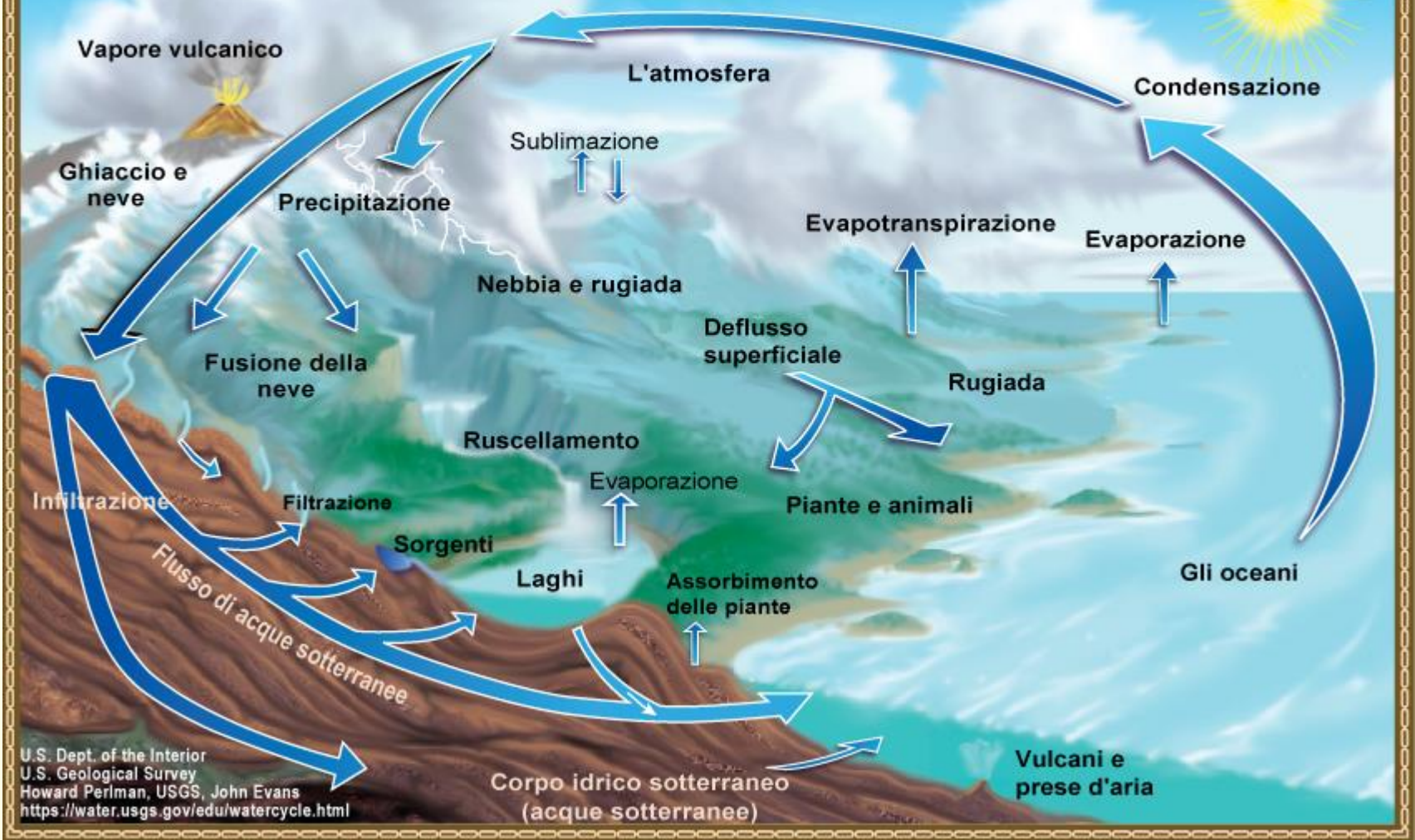
Oceani \approx 97%

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.

Il Ciclo dell'Acqua



<https://water.usgs.gov/edu/watercycleitalian.html>

Traduzione di M. Sorriso-Valvo, CNR-IRPI

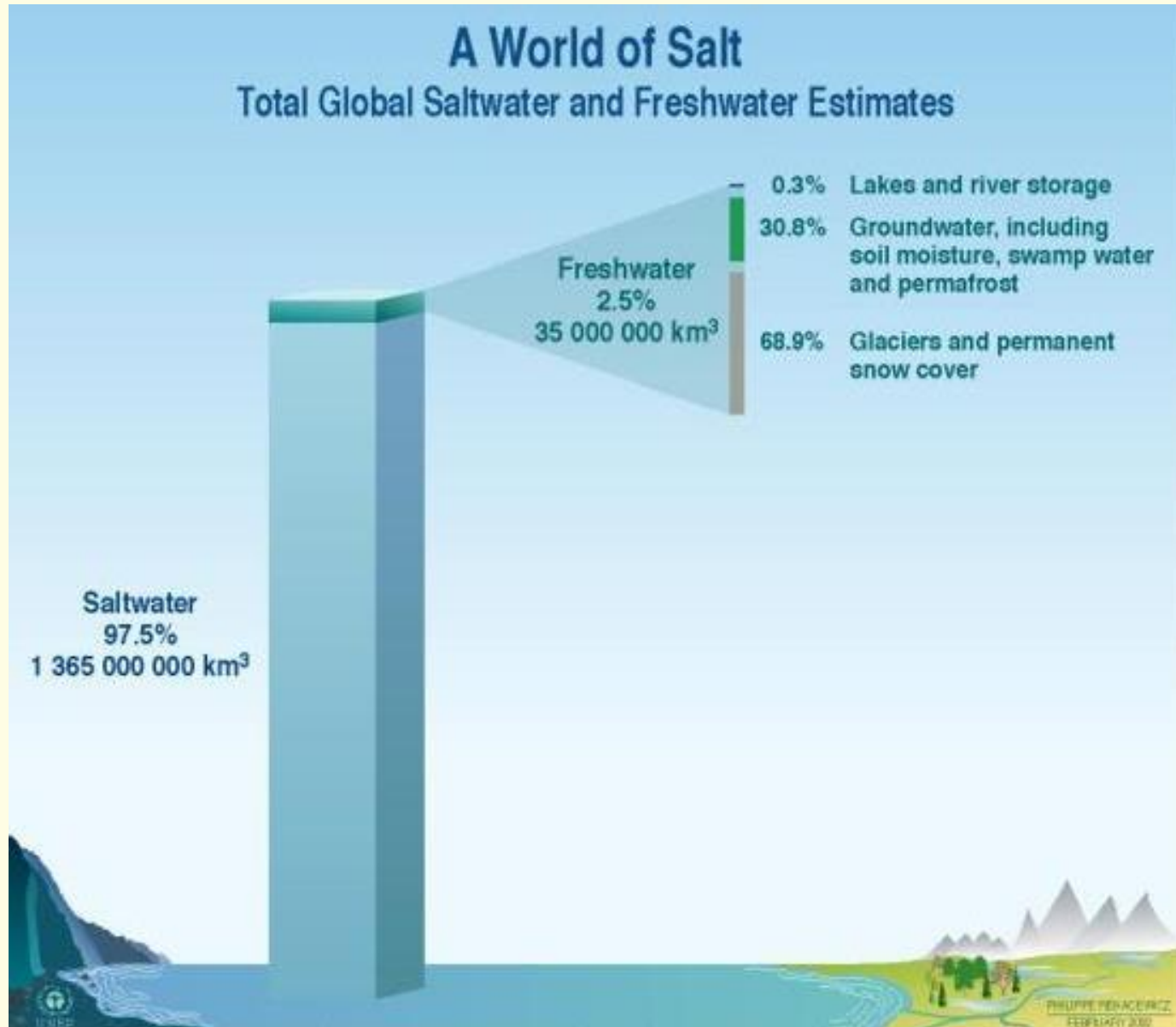
Stima della distribuzione dell'acqua terrestre:				
Sorgente d'acqua	Volume d'acqua, in chilometri cubi	Volume d'acqua, in miglia cubiche	Percentuale d'acqua dolce	Percentuale d'acqua totale
Oceani, mari e golfi	1,338,000,000	321,000,000	--	96.5
Calotte glaciali, ghiacciai e nevi perenni	24,064,000	5,773,000	68.7	1.74
Acqua sotterranea	23,400,000	5,614,000	--	1.7
Dolce	10,530,000	2,526,000	30.1	0.76
Salata	12,870,000	3,088,000	--	0.94
Umidità nel suolo	16,500	3,959	0.05	0.001
Ghiaccio sotterraneo e permafrost	300,000	71,970	0.86	0.022
Laghi	176,400	42,320	--	0.013
Dolce	91,000	21,830	0.26	0.007
Salata	85,400	20,490	--	0.006
Atmosfera	12,900	3,095	0.04	0.001
Acqua di stagno	11,470	2,752	0.03	0.0008
Fiumi	2,120	509	0.006	0.0002
Acqua biologica	1,120	269	0.003	0.0001
Totale	1,386,000,000	332,500,000	-	100

Da: Gleick, P. H., 1996: Water resources. In Encyclopedia of Climate and Weather, ed. by S. H. Schneider, Oxford University Press, New York, vol. 2, pp.817-823.

<https://water.usgs.gov/edu/watercycleitalian.html>

Traduzione di M. Sorriso-Valvo, CNR-IRPI

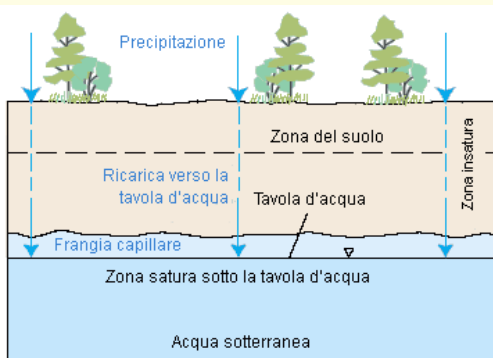
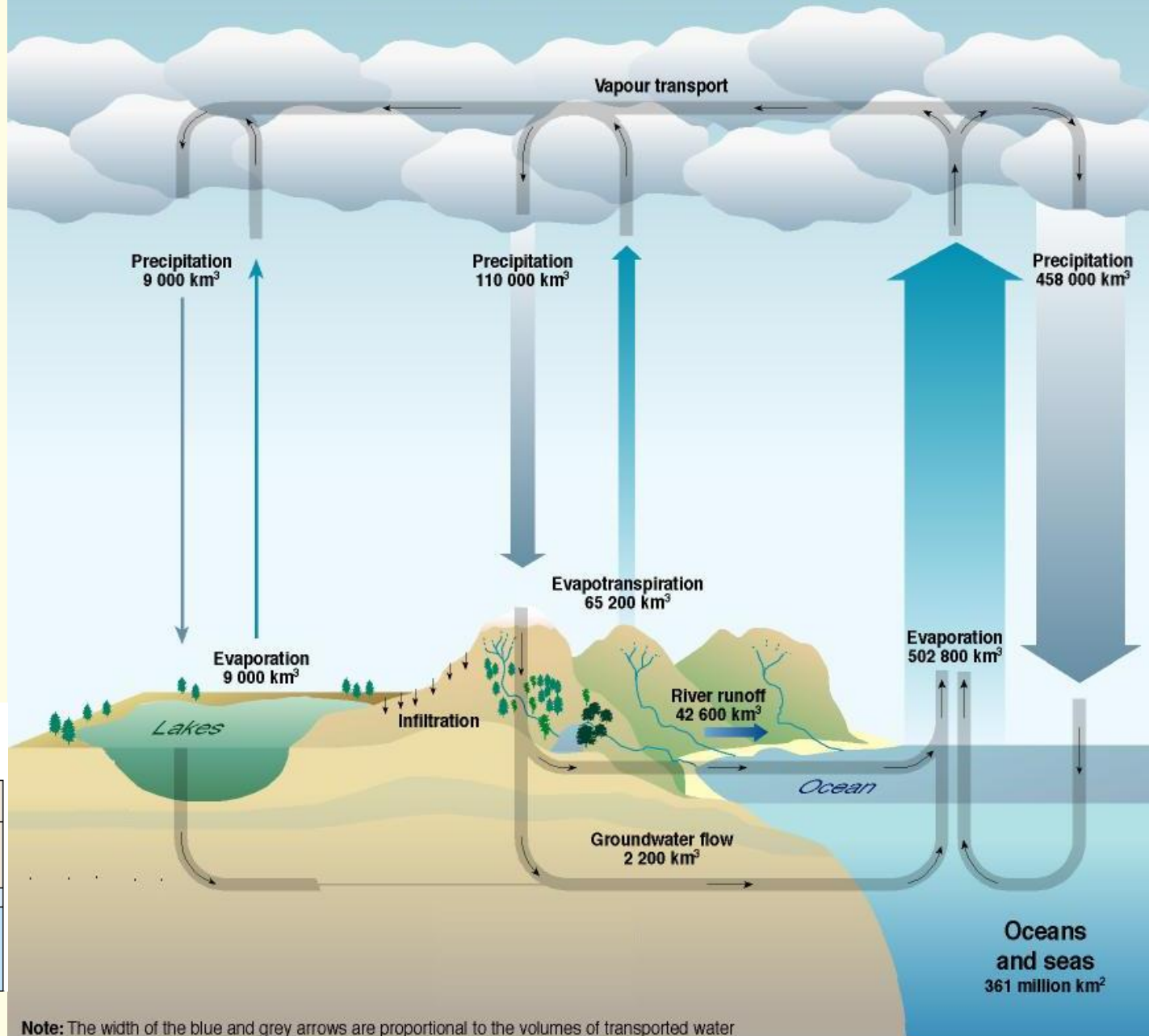
Disponibilità e distribuzione dell'acqua sulla terra



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

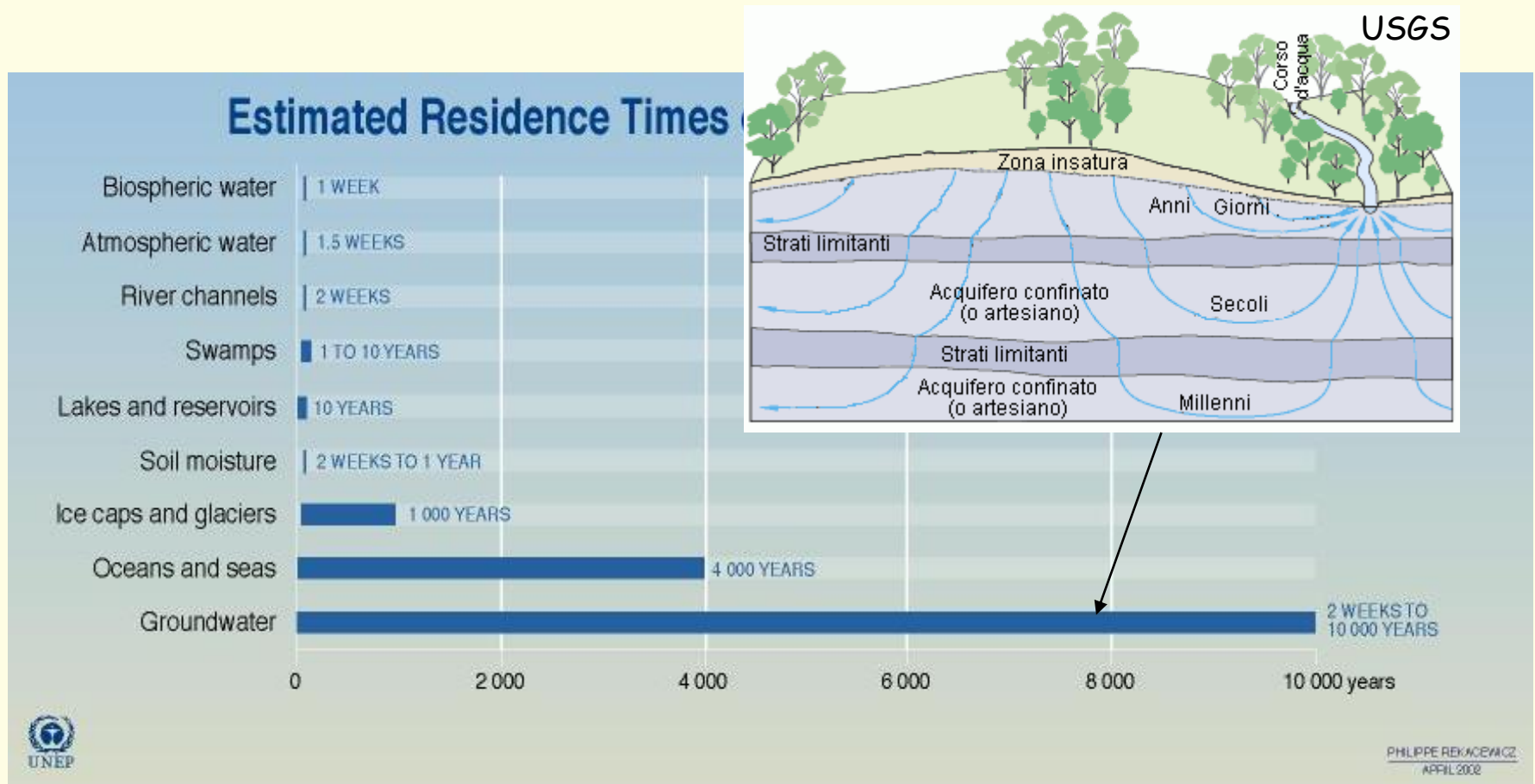
Global Precipitation, Evaporation, Evapotranspiration and Runoff



Note: The width of the blue and grey arrows are proportional to the volumes of transported water

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.

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

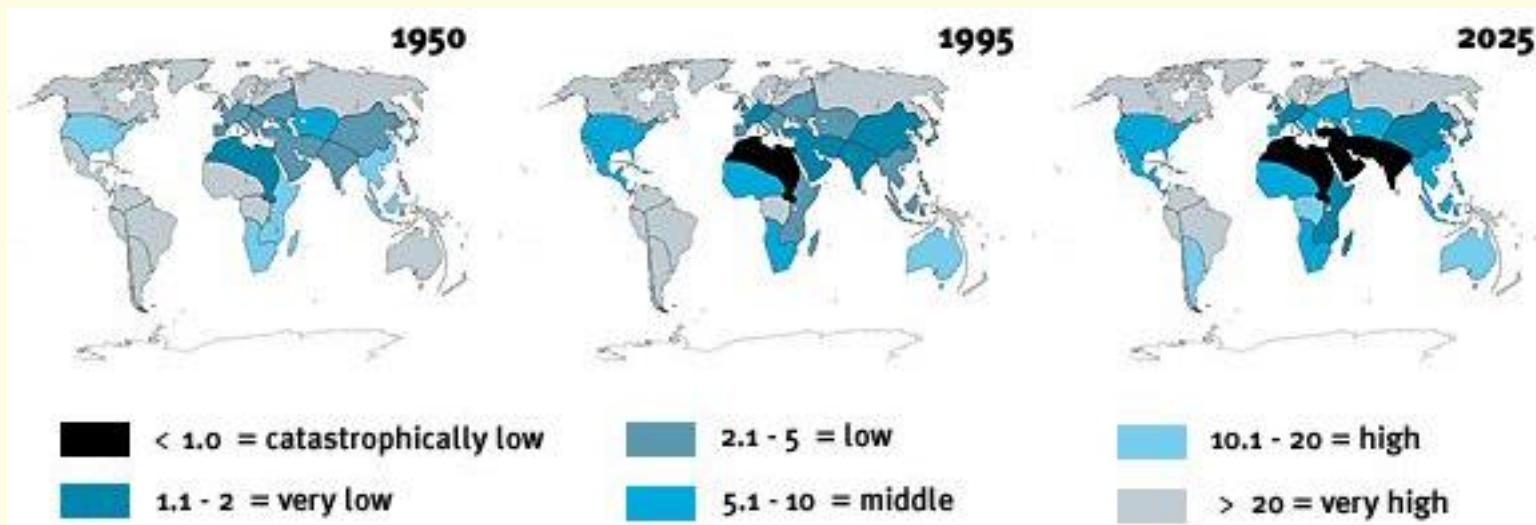
Prelievo di acqua dolce:

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)

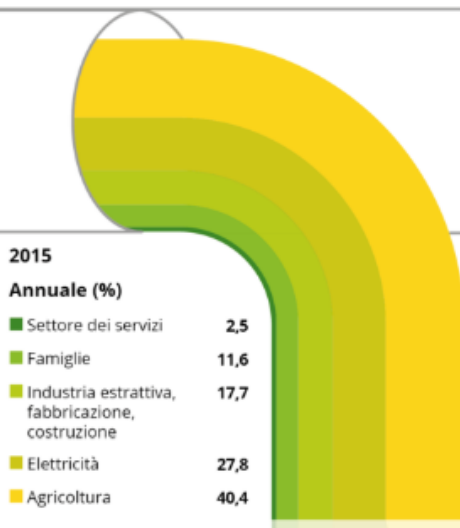


Dalle disponibilità ai consumi

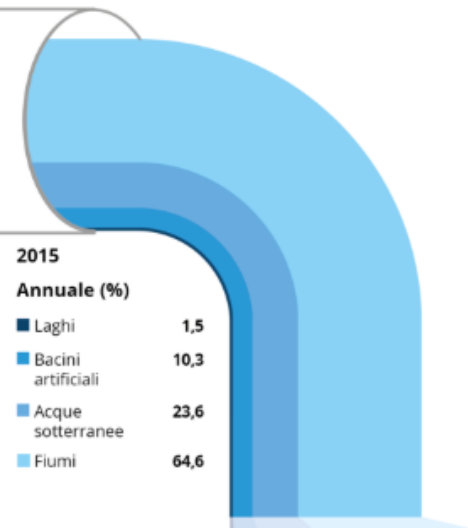
Il consumo di acqua in Europa

Secondo l'indice di sfruttamento idrico (WEI) dell'AEA, le attività economiche in Europa utilizzano in media circa 243 000 ettometri cubi di acqua all'anno. Sebbene gran parte di tale quantità (oltre 140 000 ettometri cubi - Hm³) sia restituita all'ambiente, questa contiene spesso impurità o agenti inquinanti, fra cui sostanze chimiche pericolose.

Utilizzo dell'acqua da parte dei settori economici



Estrazione di acqua dolce per fonte



Uso dell'acqua in Europa —
Quantità e qualità esposte a
grandi sfide

<https://www.eea.europa.eu/it/segnali/segnali-2018/articoli/uso-dell2019acqua-in-europa-2014>

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	20	
Totale	130	147	157	195	213

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

*Dalle valutazioni dei consumi
allo sviluppo di indicatori*
[http://www.minambiente.it/
pagina/cose-la-water-
footprint](http://www.minambiente.it/pagina/cose-la-water-footprint)

L'impronta idrica è un indicatore del consumo di acqua dolce che include sia l'uso diretto che indiretto di acqua da parte di un consumatore o di un produttore. L'impronta idrica di un singolo, una comunità o di un'azienda è definita come il volume totale di acqua dolce utilizzata per produrre beni e servizi, misurata in termini di volumi d'acqua consumati (evaporati o incorporati in un prodotto) e inquinati per unità di tempo. Nella definizione dell'impronta idrica è data inoltre rilevanza alla localizzazione geografica dei punti di captazione della risorsa.

QUANTITÀ DI ACQUA NECESSARIE PER ALCUNI USI

ACQUA

Uso domestico

come bevanda

per preparare i cibi per persona

per la pulizia della casa

per lavare la biancheria

per la pulizia personale

per allontanare i rifiuti

Totale

Fabbisogno giornaliero

per persona

per persona

per persona

per persona

per persona

per persona

2,5

8,0

50,0

30,0

50,0

60,0

200,5

litri

litri

litri

litri

litri

litri

litri

Uso pubblico

scuole

ospedali

strade e giardini pubblici

per alunno

per letto

per m²

2,5

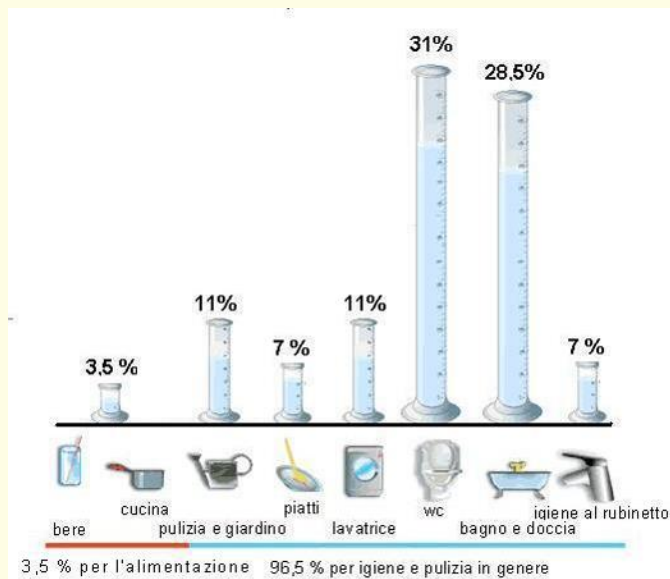
500,0

3,0

litri

litri

litri



https://www.arpae.it/pianetaacqua/data/acque_potabili/consumi_domestici/text1.html

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



UNA SOSTANZA DALLE CARATTERISTICHE UNICHE

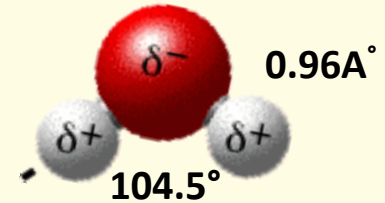
L'acqua ha alcune **caratteristiche fisiche** che la rendono unica:

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

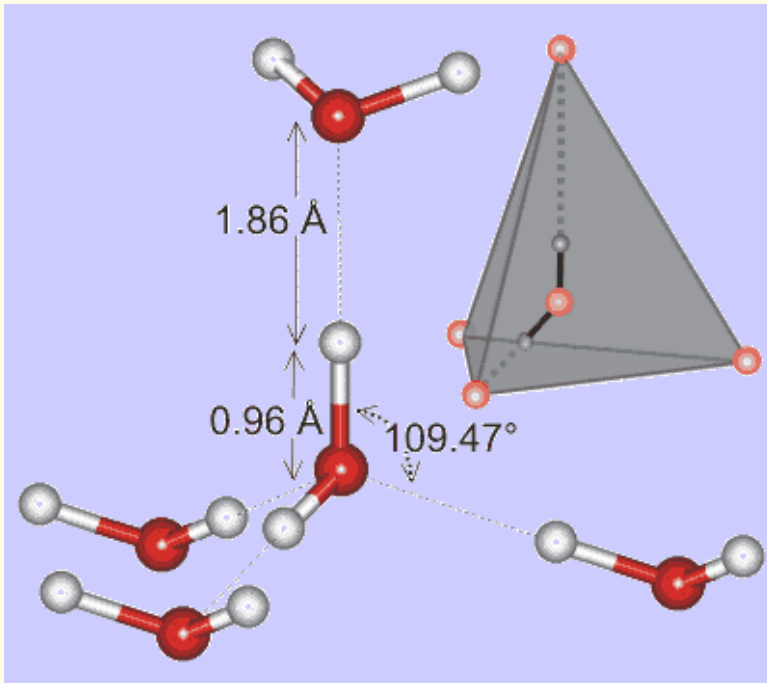
momento associato al legame O-H vale 1,51 D
1 Debye = $3.336 \cdot 10^{-30}$ C·m.

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.

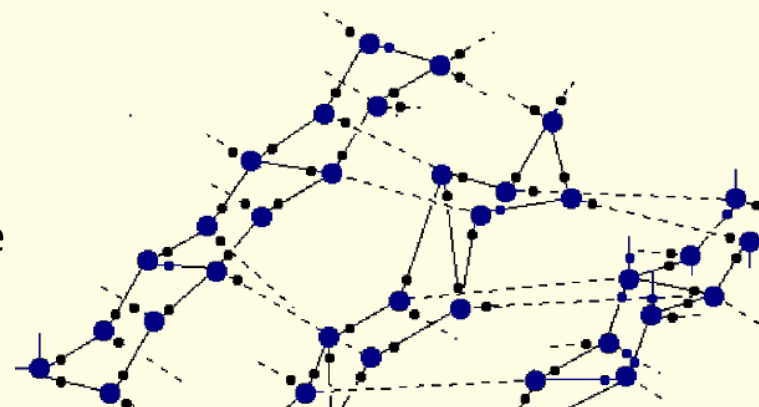


La formazione di un legame idrogeno rafforza i legami idrogeno adiacenti e questo favorisce la formazione di aggregati dotati di ordine strutturale

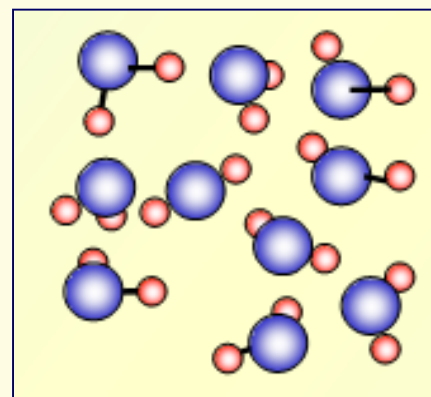
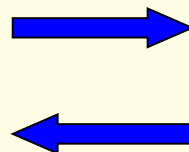
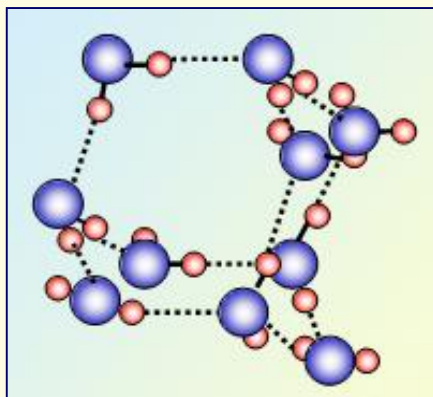
La forza dipende dalla lunghezza e dall'angolo di legame.

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 .

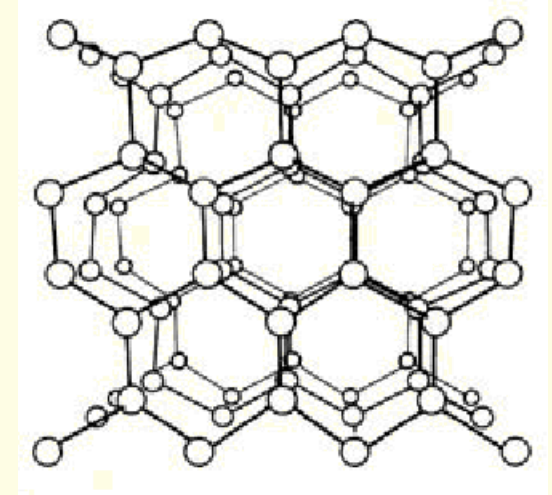


La formazione del legame idrogeno tende a separare le molecole e a saldarle in strutture ordinate transitorie, due effetti in apparenza contrapposti che determinano la caratteristica dell'acqua allo stato liquido.



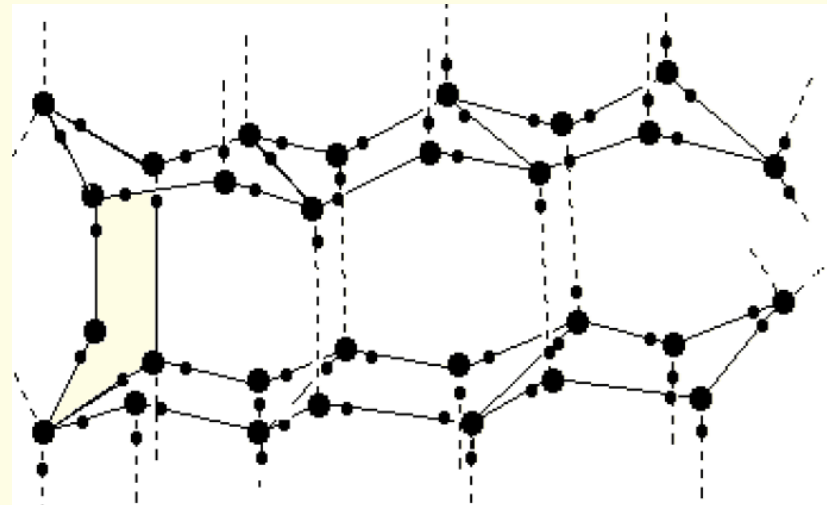
La struttura dell'acqua

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**.



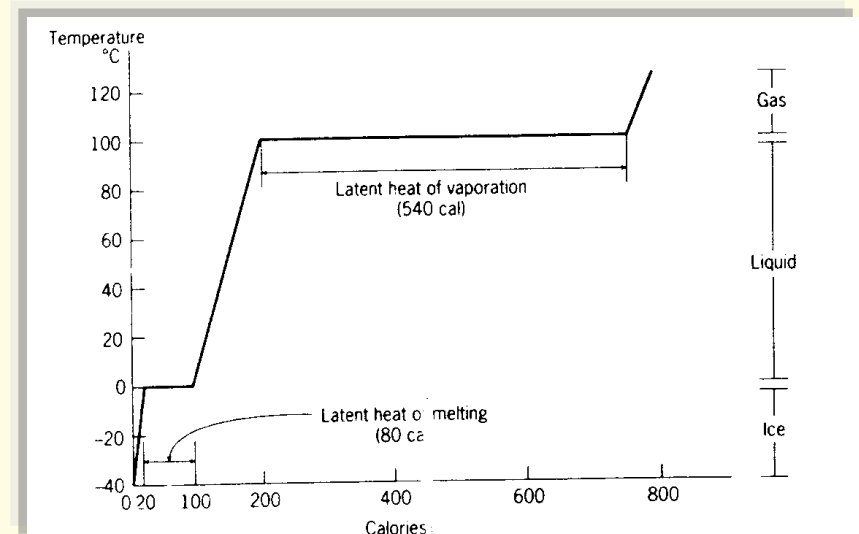
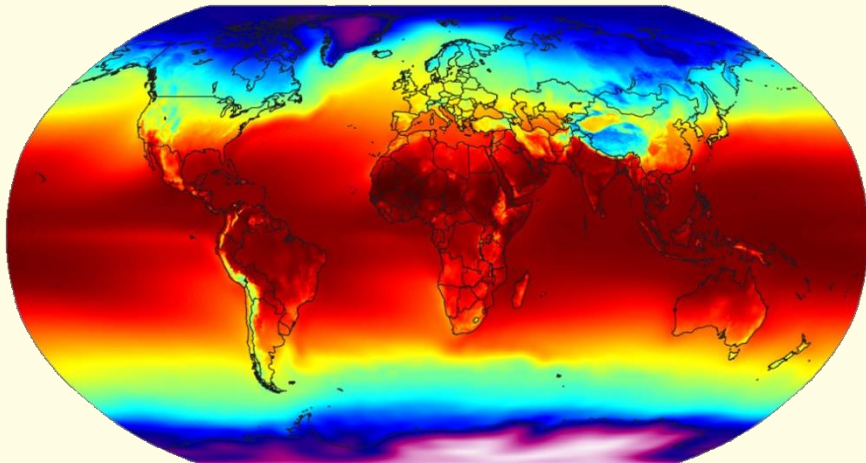
Il passaggio allo stato solido comporta una diminuzione della densità.

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	<ul style="list-style-type: none"> - 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	

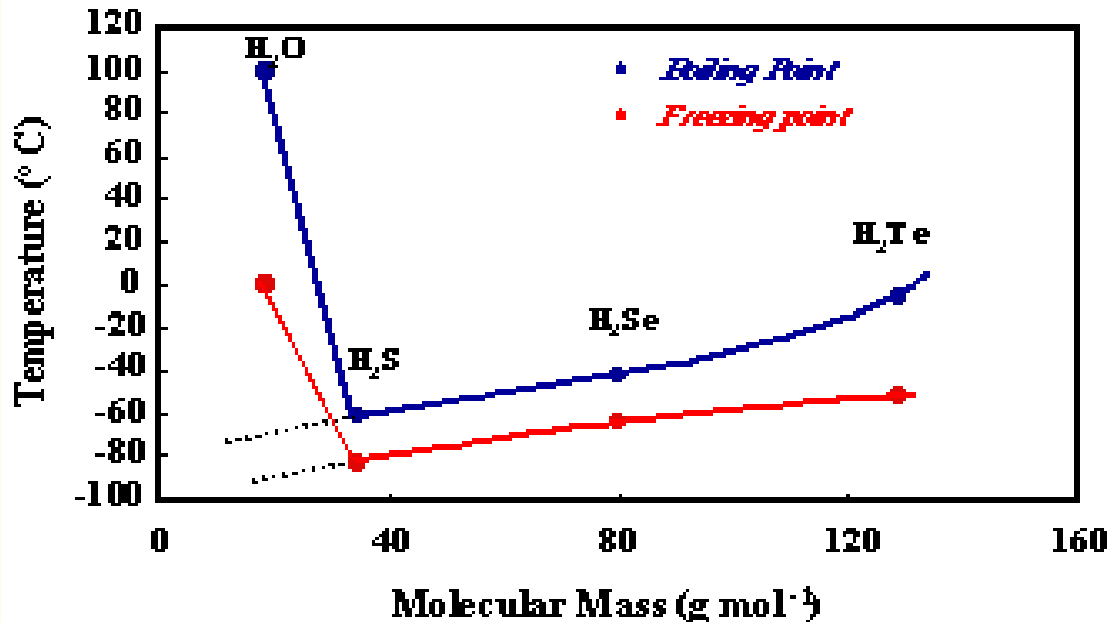


Temperatura di ebollizione e di congelamento

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

- 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/m²

Minore della maggior parte dei liquidi a T confrontabili

- Scorre rapidamente per equilibrare la pressione.

Costante dielettrica = 80 Farad/m a 20° C

La più alta di tutti i liquidi, ad eccezione di H₂O₂ e di HCN

Mantiene gli ioni separati in soluzione.



Eccellente solvente

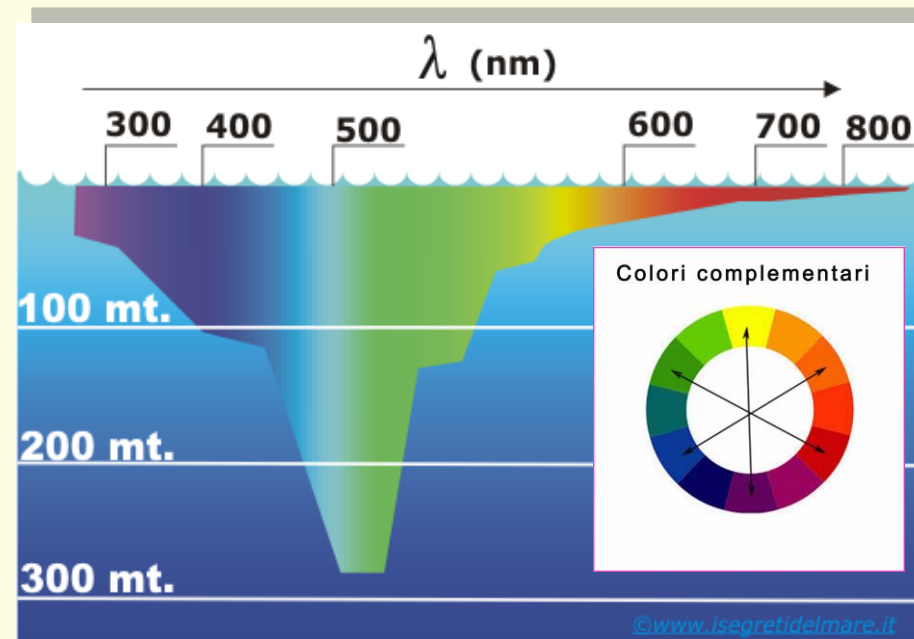
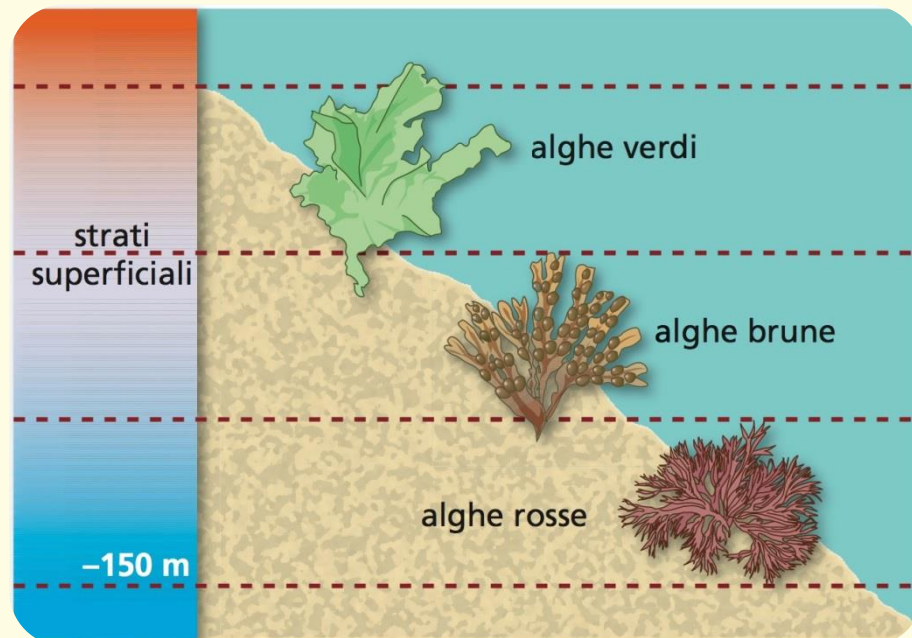
- Riesce a portare in soluzione sia sostanze ioniche sia molecolari
- È' elemento di trasporto sia di nutrienti che di sostanze di scarto
- Permette lo svolgimento di processi biologici in mezzo acquoso

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.



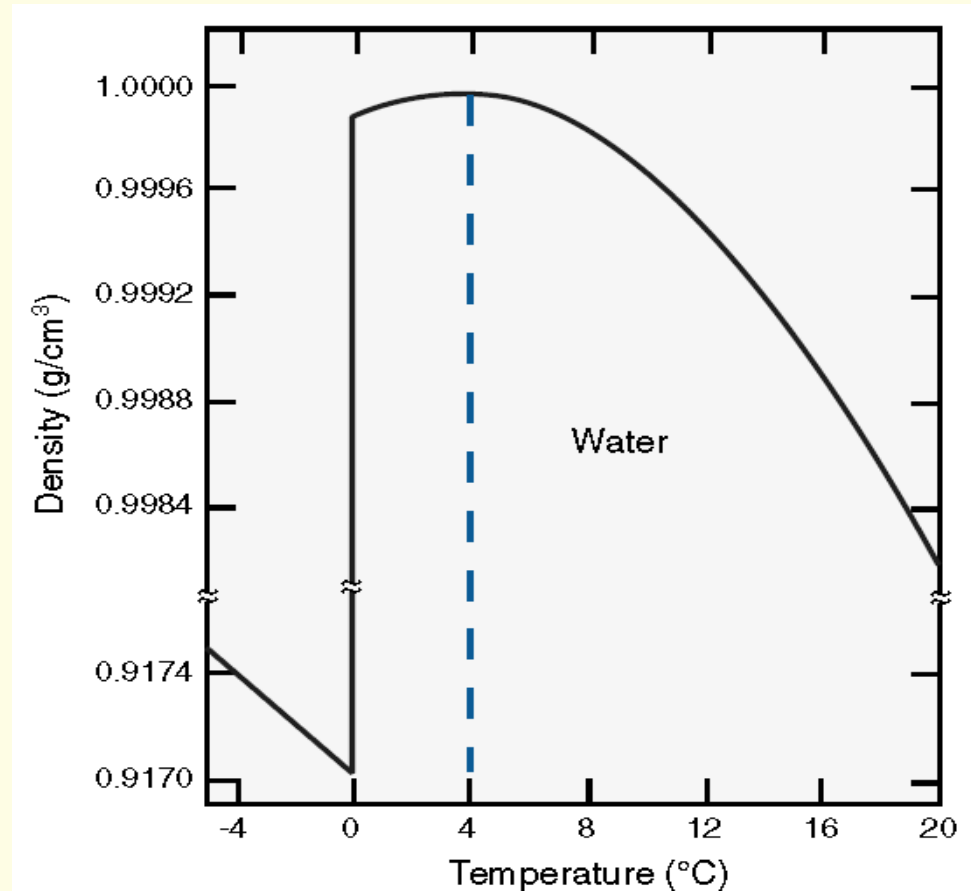
Densità dell'acqua

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.

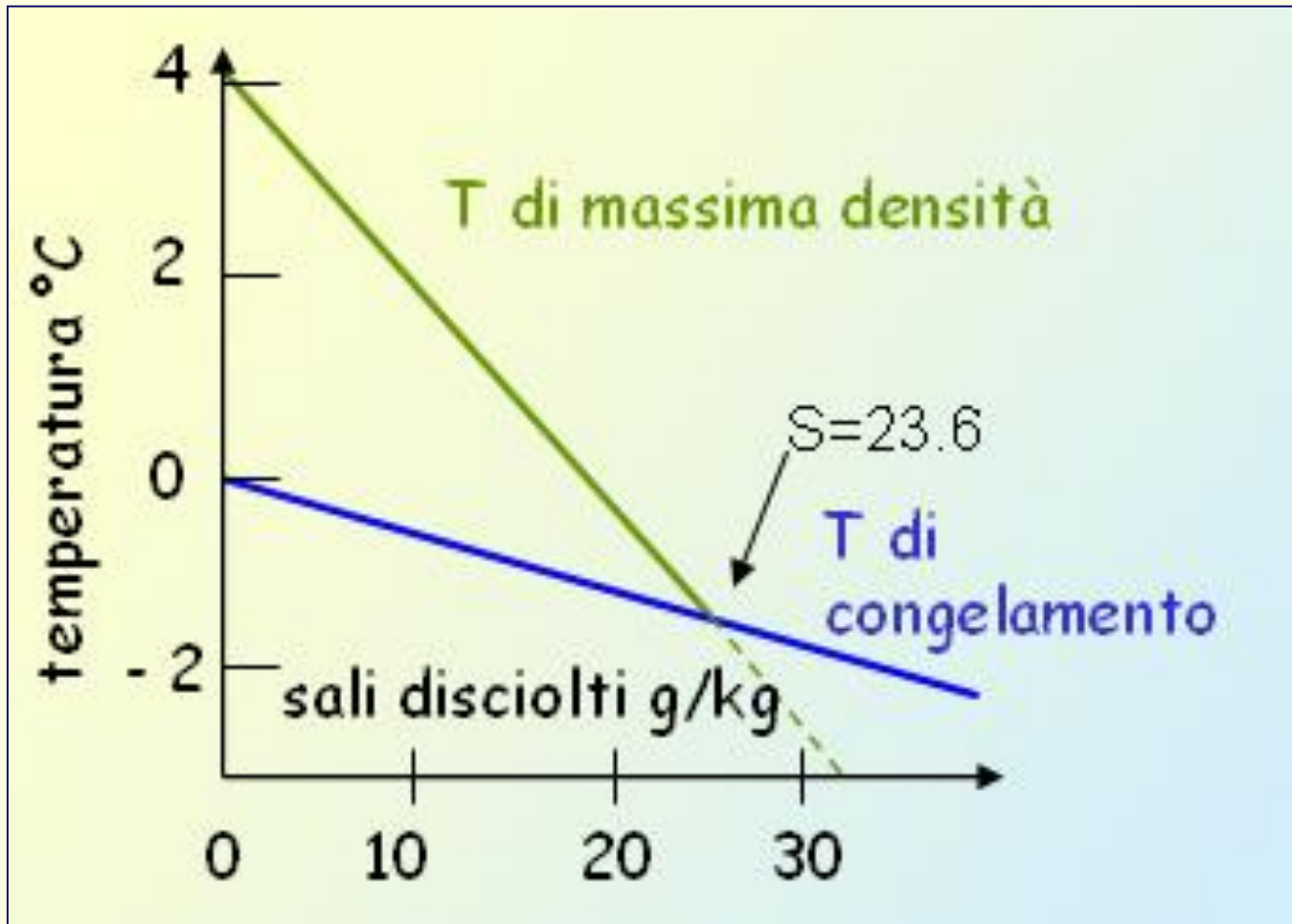
A queste basse temperature il moto delle molecole è stato così rallentato, che si formano abbastanza legami idrogeno tra le molecole, da creare dei raggruppamenti a strutture esagonali.

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.



Le acque naturali non sono in genere sistemi omogenei

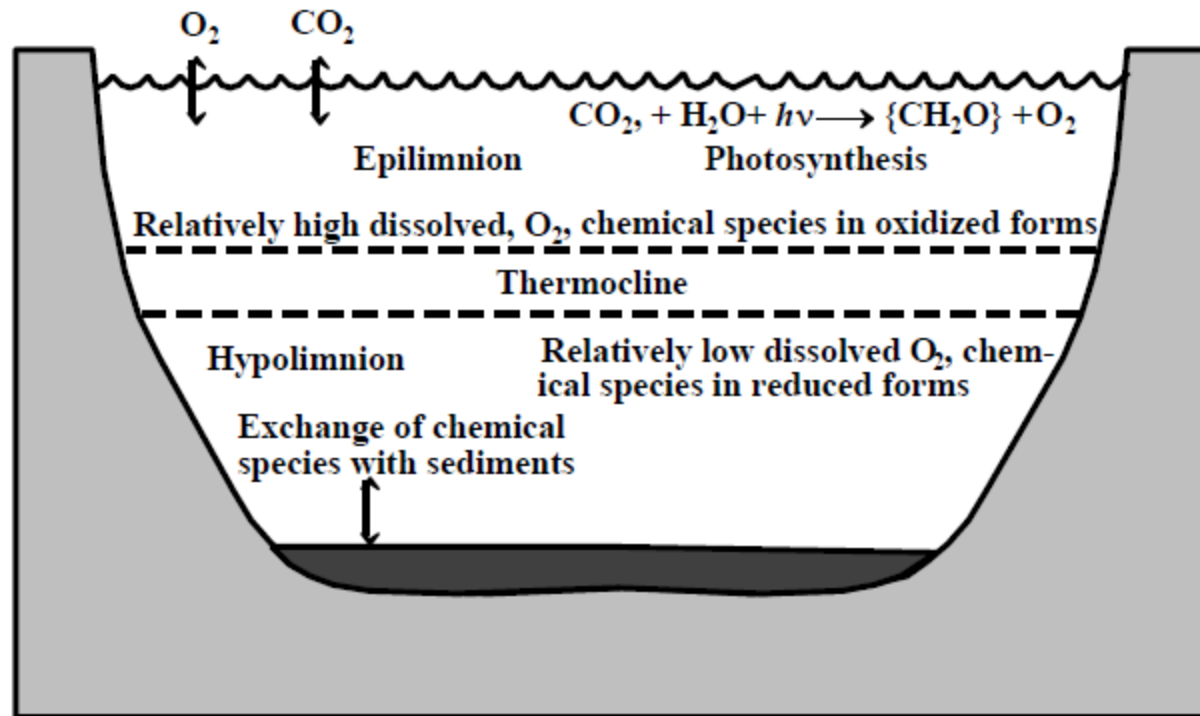
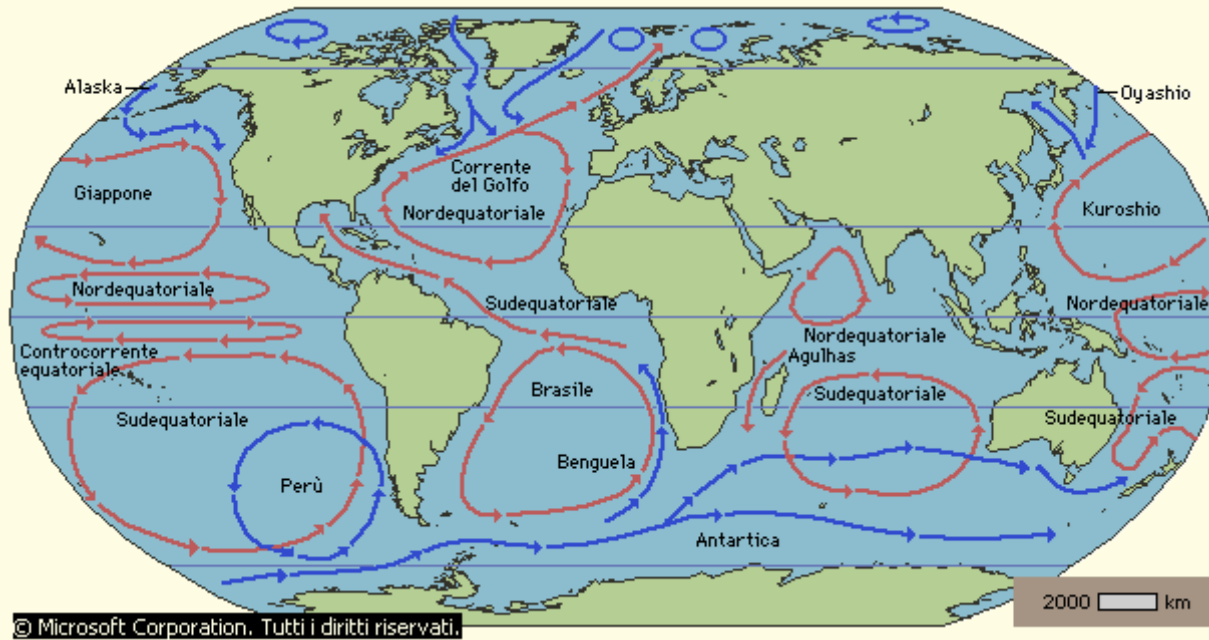
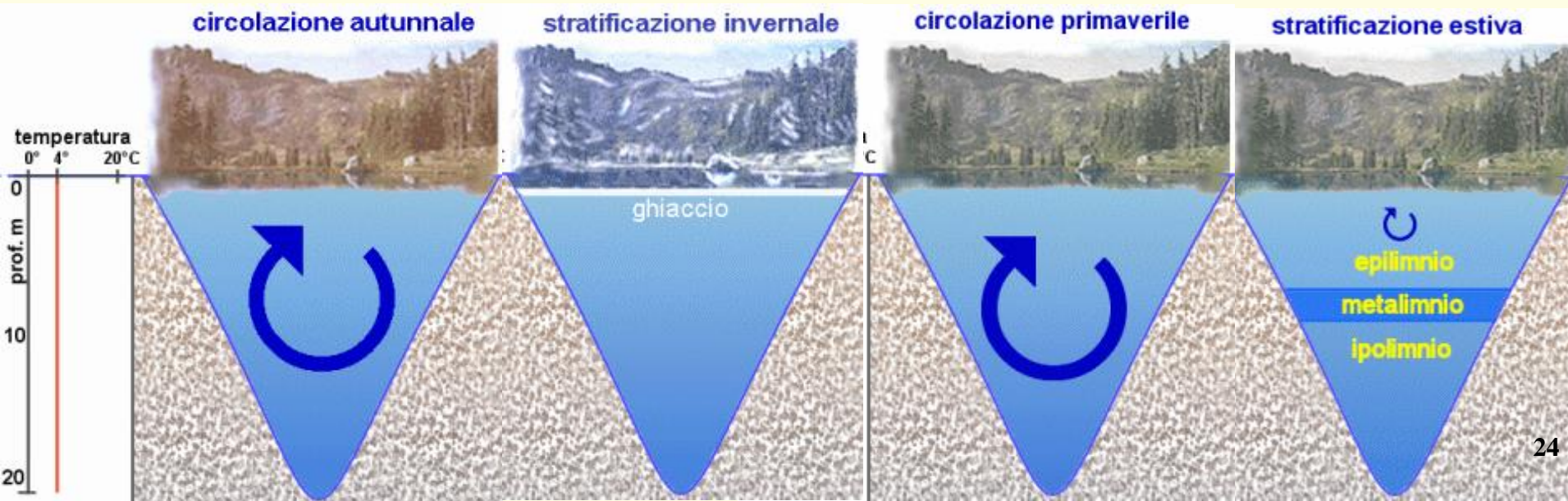


Figure 3.6. Stratification of a lake.

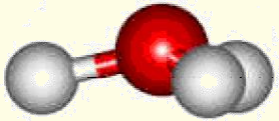
Una sostanza dalle caratteristiche uniche



Circolazione termoalina

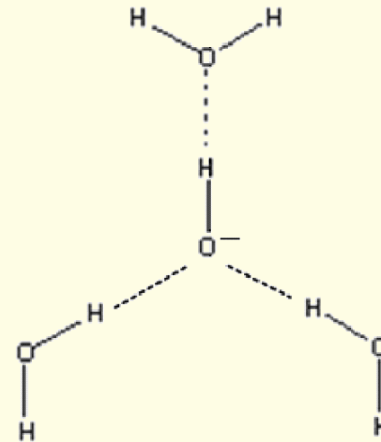
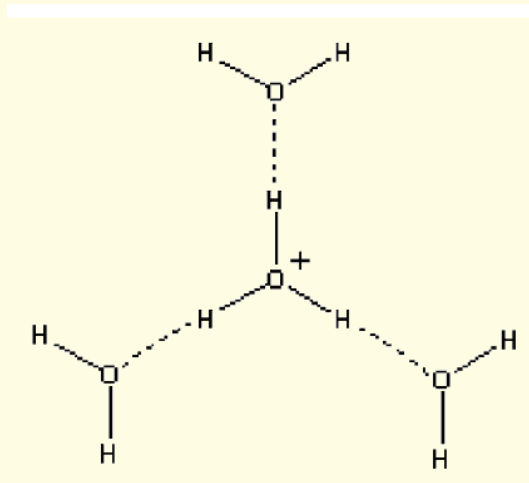
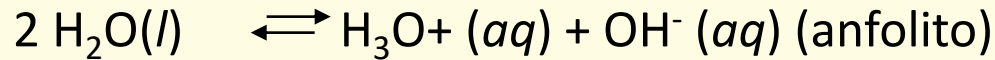


Autoprotolisi dell'Acqua



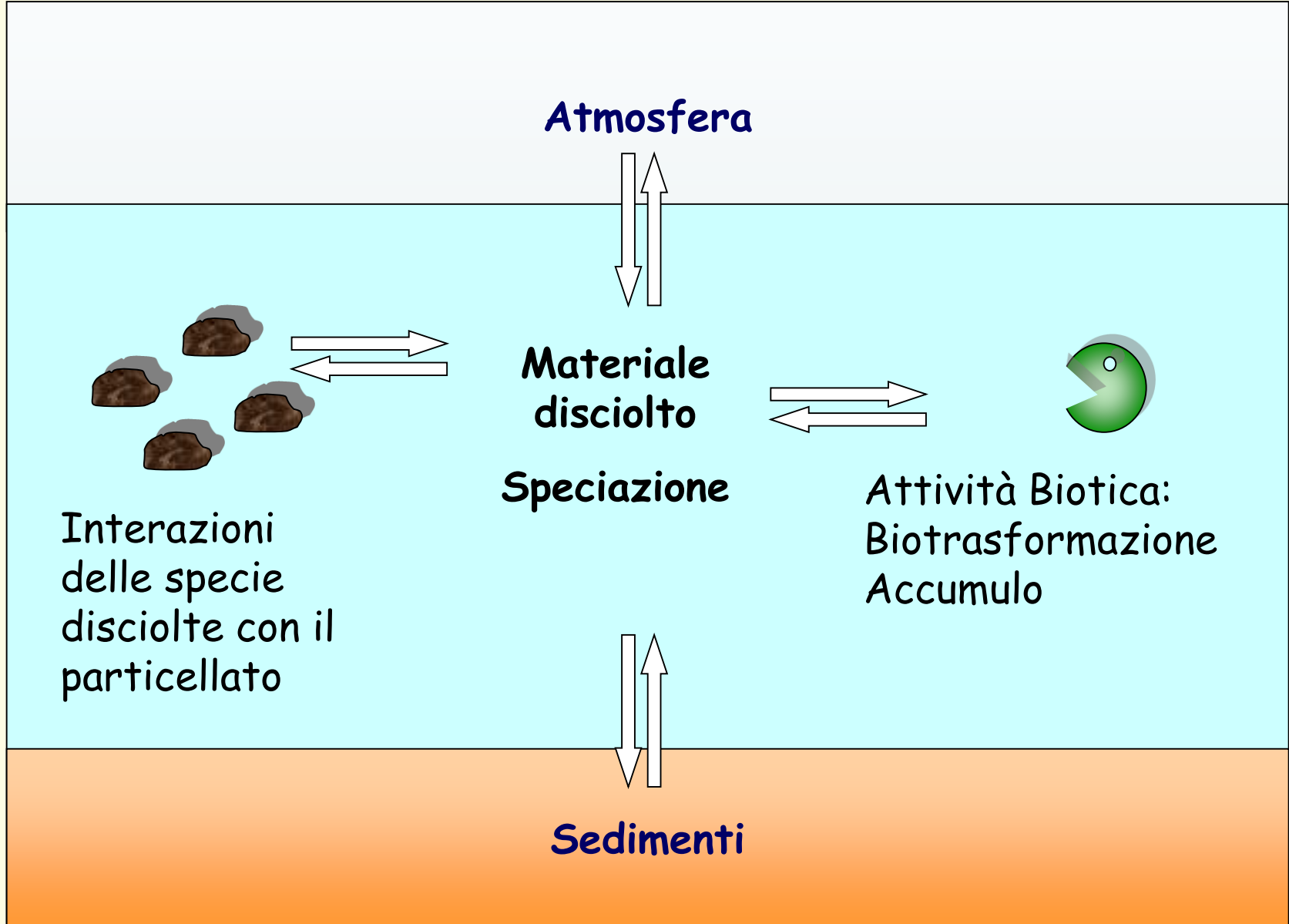
Struttura dello ione H_3O^+

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.

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**).

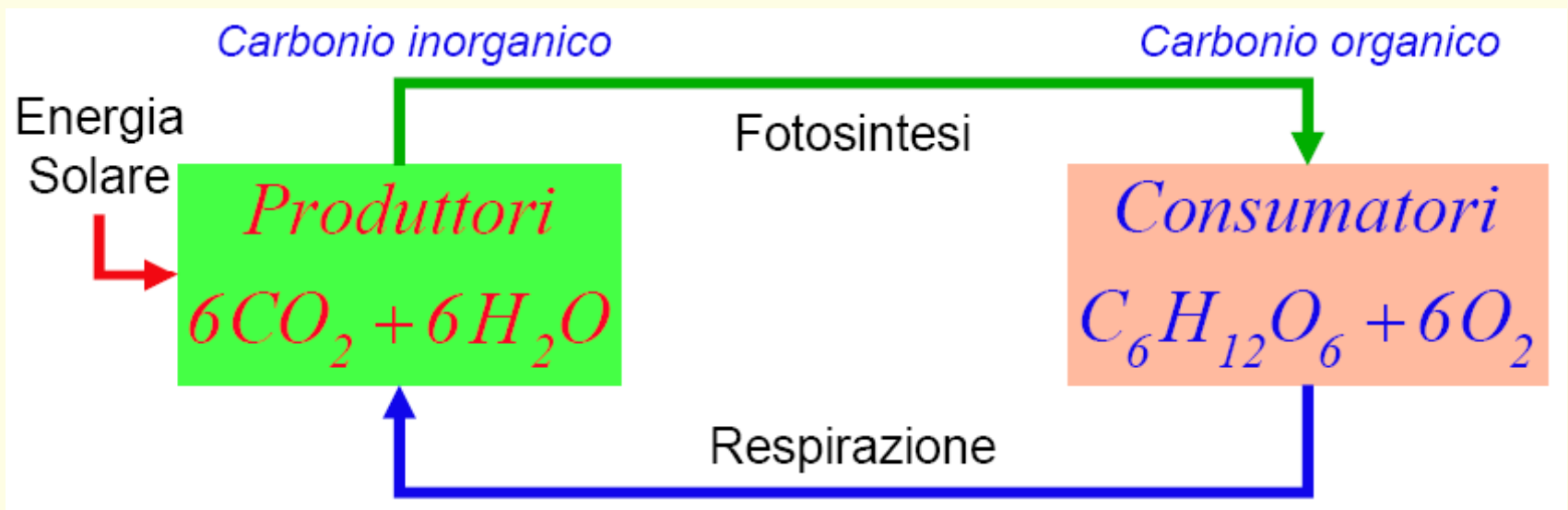
I metalli per la maggior parte non esistono come cationi idratati e gli ossianioni si trovano spesso come specie polinucleari (non monomeri).

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.

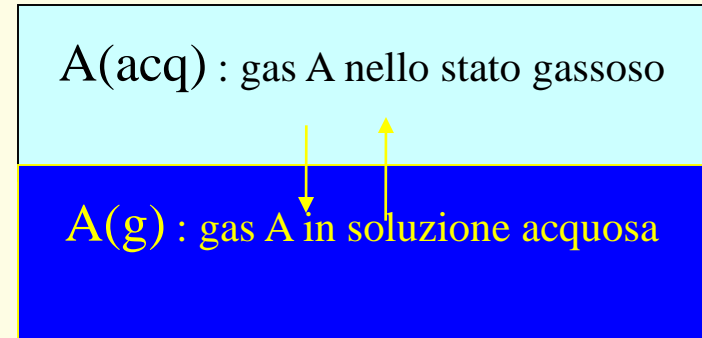
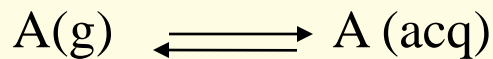
I gas in acqua

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.

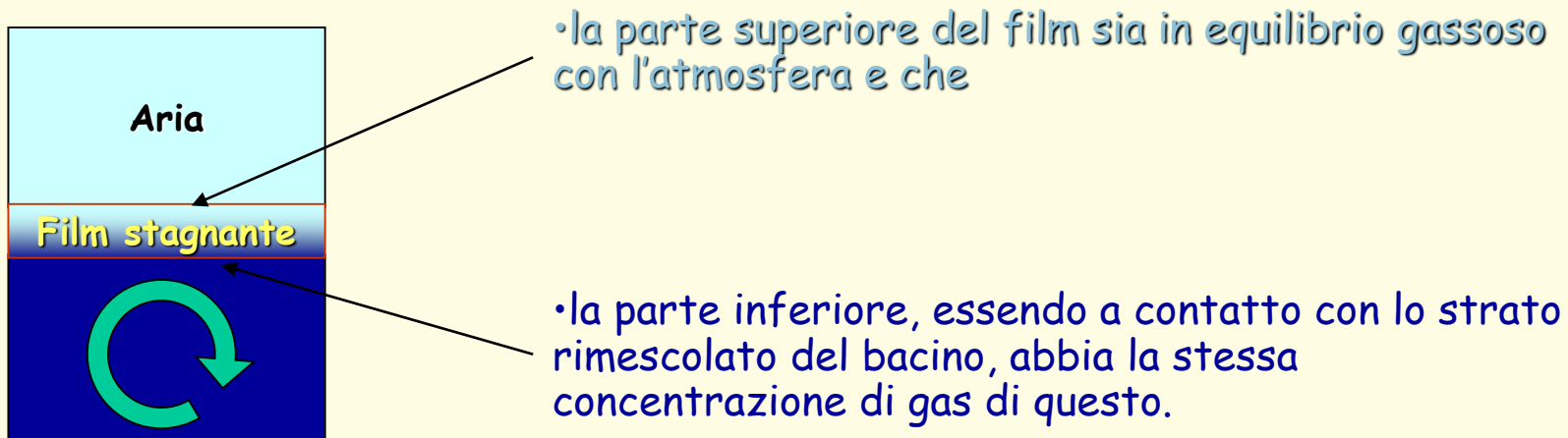
Scambio con l'atmosfera: modello dello strato sottile

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.

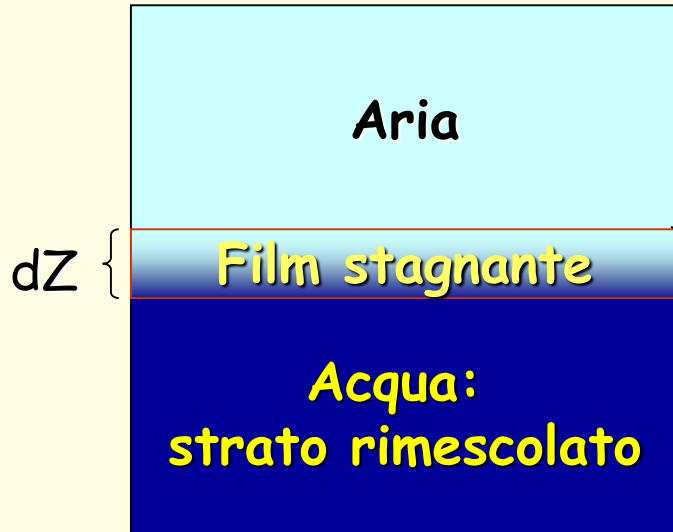
In questo modello, si ipotizza che uno strato sottile di acqua stagnante agisca da barriera allo scambio di gas all'interfaccia aria-acqua.

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:



Dinamica dello scambio fase liquida/gassosa



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.

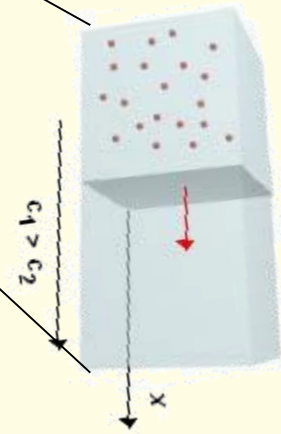
$$F_A = -D_A \frac{d[A]}{dz}$$

(F_A) = flusso netto di molecole di gas

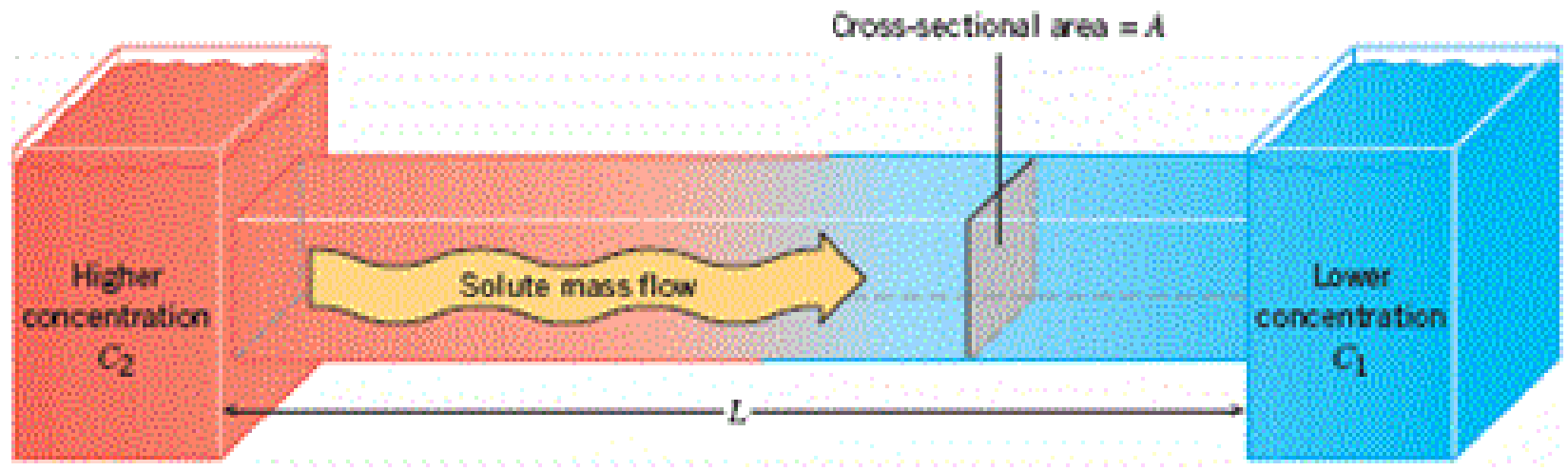
$d[A]/dz$ = gradiente di concentrazione nello strato stagnante.

Z = spessore del film

D_A = coefficiente di diffusione molecolare.



Dinamica dello scambio fase liquida/gassosa



$$J = -D \frac{\partial \phi}{\partial x}$$

I Legge di Fick

J is the "diffusion flux," of which the dimension is amount of substance per unit area per unit time, so it is expressed in such units as mol m⁻² s⁻¹. **J** measures the amount of substance that will flow through a unit area during a unit time interval. **D** is the diffusion coefficient or diffusivity. Its dimension is area per unit time, so typical units for expressing it would be m²/s.

φ (for ideal mixtures) is the concentration, of which the dimension is amount of substance per unit volume. It might be expressed in units of mol/m³.

x is position, the dimension of which is length. It might thus be expressed in the unit m.

Diffusione dei gas nell'acqua

Il flusso diffusivo netto dipende

➤ 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.

➤ 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 .

➤ 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} cm²/s, le costanti di *diffusività turbolenta* variano in grandezza da 1 a 100 cm²/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.