

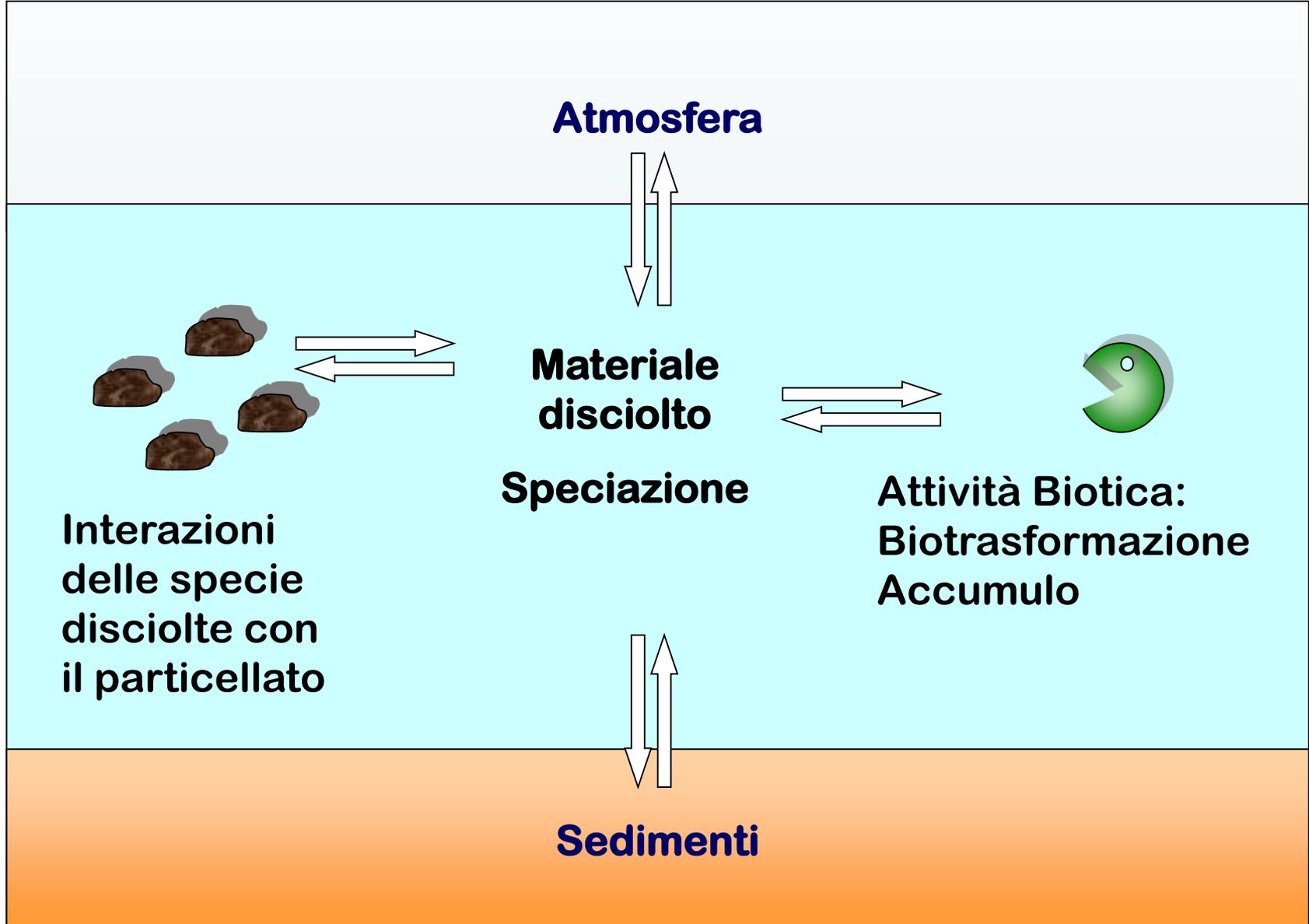
CHIMICA AMBIENTALE

CdL triennali 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

Processi chimici in acqua



Le acque naturali non sono in genere sistemi omogenei

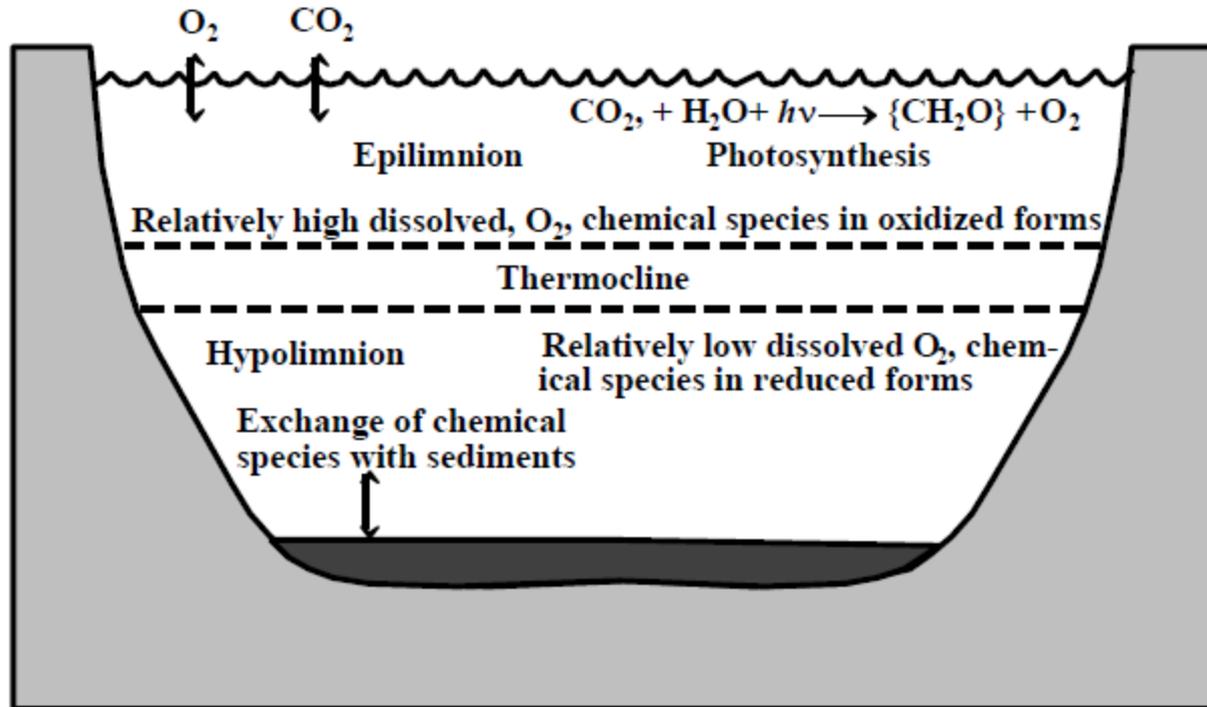
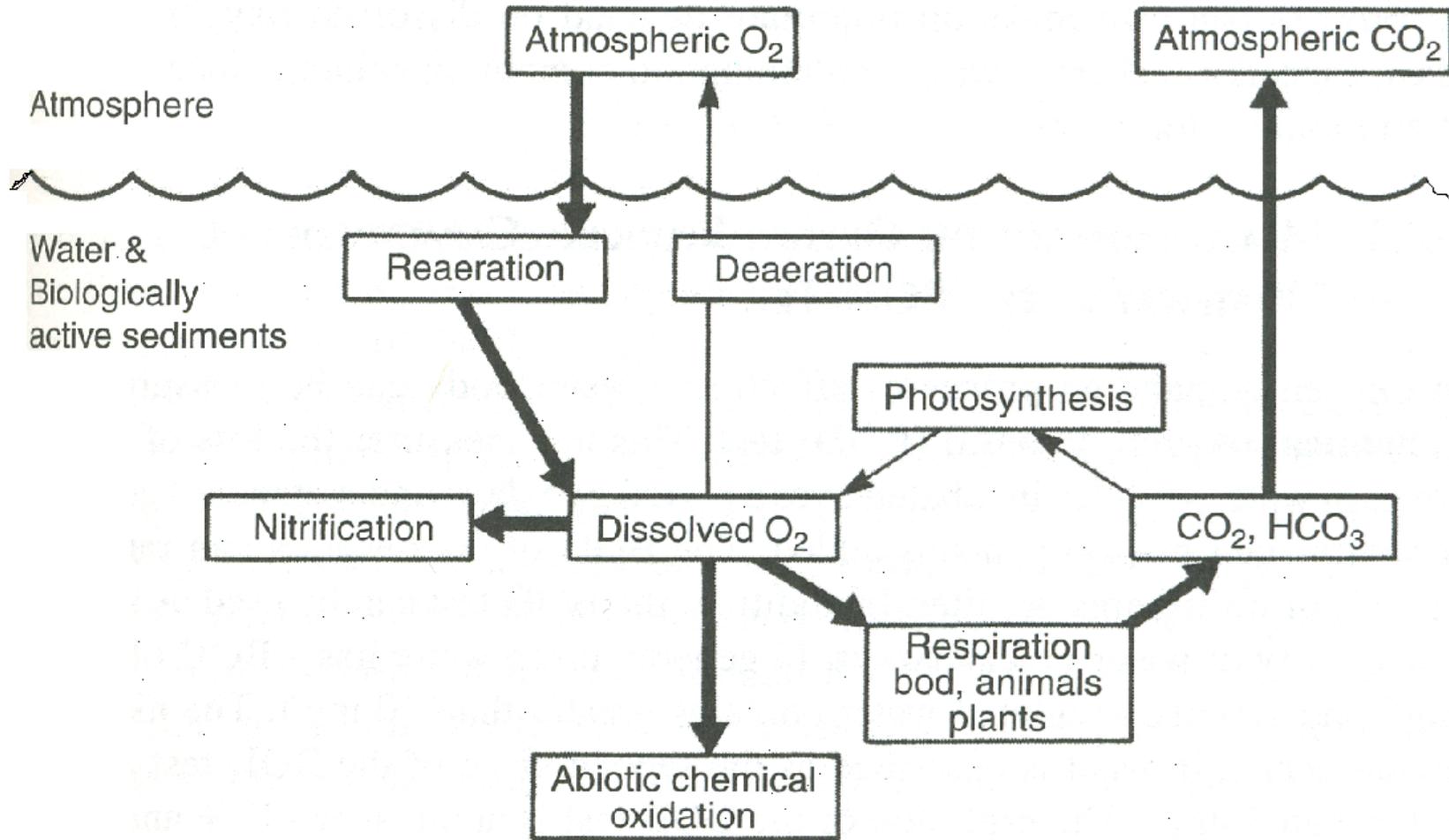


Figure 3.6. Stratification of a lake.

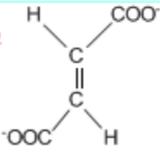
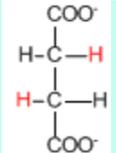
L'ossigeno in acqua



Trasformazioni dell'ossigeno in sistemi acquatici, con processi incrementati o accelerati da scarichi organici indicati da linee spesse.

Le alternative metaboliche

Per l'ossidazione di composti organici da parte di organismi chemio-organotrofi

ACCETTORE DI ELETTRONI	Prodotto finale	NOME DEL PROCESSO
O_2	H_2O	RESPIRAZIONE AEROBIA
NO_3^-	NO_2^- , NH_3 or N_2	RESPIRAZIONE ANAEROBIA: denitrificazione (<i>Bacillus</i> , <i>Pseudomonas</i>)
$SO_4^{=}$	S or H_2S	RESPIRAZIONE ANAEROBIA : riduzione solfati (<i>Desulfovibrio</i>)
fumarato 	succinato 	RESPIRAZIONE ANAEROBIA : con accettore organico di e- (<i>E.Coli</i>)
CO_2	CH_4	METANOGENESI (<i>Archea</i>)

L'ossigeno in acqua: consumo biotico

^a (W) indicates an activity of $H^+ = 1.00 \times 10^{-7}$ M and $pE^0(W)$ is a pE^0 at a hydrogen ion activity = 1.00×10^{-7} M.

Names: Manahan, Stanley E., author.
Title: Environmental chemistry / Stanley Manahan.
Description: Tenth edition. | New York : CRC Press, [2017] |

Principal Microbially Mediated Oxidation and Reduction Reactions

Oxidation

(1) $\frac{1}{4}\{CH_2O\} + \frac{1}{4}H_2O \leftrightarrow \frac{1}{4}CO_2 + H^+(w) + e^-$	$pE^0(w)^a$	-8.20
(1a) $\frac{1}{2}HCOO^- \leftrightarrow \frac{1}{2}CO_2(g) + \frac{1}{2}H^+(w) + e^-$		-8.73
(1b) $\frac{1}{2}\{CH_2O\} + \frac{1}{2}H_2O \leftrightarrow \frac{1}{2}HCOO^- + \frac{3}{2}H^+(w) + e^-$		-7.68
(1c) $\frac{1}{2}CH_3OH \leftrightarrow \frac{1}{2}\{CH_2O\} + H^+(w) + e^-$		-3.01
(1d) $\frac{1}{2}CH_4(g) + \frac{1}{2}H_2O \leftrightarrow \frac{1}{2}CH_3OH + H^+(w) + e^-$		-2.88
(2) $\frac{1}{8}HS^- + \frac{1}{2}H_2O \leftrightarrow \frac{1}{8}SO_4^{2-} + \frac{9}{8}H^+(w) + e^-$		-3.75
(3) $\frac{1}{8}NH_4^+ + \frac{3}{8}H_2O \leftrightarrow \frac{1}{8}NO_3^- + \frac{3}{4}H^+(w) + e^-$		+6.16
(4) ^a $FeCO_3(s) + 2H_2O \leftrightarrow FeOOH(s) + HCO_3^-(1 \times 10^{-3}) + 2H^+(w) + e^-$		-1.67
(5) ^a $\frac{1}{2}MnCO_3(s) + H_2O \leftrightarrow \frac{1}{2}MnO_2 + \frac{1}{2}HCO_3^-(1 \times 10^{-3}) + \frac{3}{2}H^+(w) + e^-$		-8.5

Reduction

(A) $\frac{1}{4}O_2(g) + H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{2}H_2O$		+13.75
(B) $\frac{1}{5}NO_3^- + \frac{6}{5}H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{10}N_2 + \frac{3}{5}H_2O$		+12.65
(C) $\frac{1}{8}NO_3^- + \frac{5}{4}H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{8}NH_4^+ + \frac{3}{8}H_2O$		+6.15
(D) $\frac{1}{2}\{CH_2O\} + H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{2}CH_3OH$		-3.01
(E) $\frac{1}{8}SO_4^{2-} + \frac{9}{8}H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{8}HS^- + \frac{1}{2}H_2O$		-3.75
(F) $\frac{1}{8}CO_2(g) + H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{8}CH_4(g) + \frac{1}{4}H_2O$		-4.13
(G) $\frac{1}{6}N_2 + \frac{1}{3}H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{3}NH_4^+$		-4.68

Sequence of Microbial Mediation

Model 1: Excess of organic material (water initially contains O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} , and HCO_3^-). Examples: Hypolimnion of a eutrophic lake, sediments, sewage treatment plant digester.

Process	Combination	$pE^0(w)^b$	$\Delta G^0(w)$, kcal
Oxic respiration	(1) + (A)	21.95	-29.9
Denitrification	(1) + (B)	20.85	-28.4
Nitrate reduction	(1) + (C)	14.36	-19.6
Fermentation ^c	(1b) + (D)	4.67	-6.4
Sulfate reduction	(1) + (E)	4.45	-5.9
Methane fermentation	(1) + (F)	4.07	-5.6
N-fixation	(1) + (G)	3.52	-4.8

Model 2: Excess O_2 (water initially contains organic matter, SH^- , NH_4^+ , and possibly Fe(II) and Mn(II)). Examples: Oxic waste treatment, self-purification in streams, epilimnion of lake.

Process	Combination	$pE^0(w)^b$	$\Delta G^0(w)$, kcal
Oxic respiration	(A) + (1)	21.95	-29.9
Sulfide oxidation	(A) + (2)	17.50	-23.8
Nitrification	(A) + (3)	7.59	-10.3
Iron(II) oxidation ^d	(A) + (4)	15.42	21.0
Manganese(II) oxidation ^d	(A) + (5)	5.75	-7.2

Corpi idrici con
diversa ossigenazione,
diverso carico organico



Altre considerazioni e fenomeni associati alla presenza di ossigeno disciolto nelle acque naturali...

Scala di *pe*

Indica la capacità riducente o ossidante delle acque naturali

Per *pe* si intende il logaritmo negativo in base 10 della concentrazione effettiva (= della attività) degli elettroni nell'acqua (anche se non esistono e⁻ liberi in acqua). I pE sono adimensionali.

Valori alti di *pe* indicano che le principali sostanze disciolte sono degli agenti ossidanti (es. O₂ nelle acque naturali), per cui si ha scarsa disponibilità di elettroni per processi di riduzione (e decorrono ossidazioni come es. $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$).

Valori bassi di *pe* (es. in ambienti anossici) indicano che gli *elettroni sono facilmente disponibili nelle sostanze disciolte nell'acqua*, per cui il corpo idrico è altamente riducente.

Nelle acque naturali **predomina l'una o l'altra reazione redox all'equilibrio** e questo determina la disponibilità di elettroni per le altre reazioni redox che si svolgono contemporaneamente. Conoscendo la posizione dell'equilibrio per il processo predominante, è possibile calcolare il pE dell'acqua e da questo la posizione di equilibrio (e la specie dominante) nelle altre reazioni.

Quando nell'acqua è disciolta una quantità significativa di ossigeno allora la riduzione dell'O₂ ad acqua costituisce la reazione principale che determina la disponibilità complessiva di elettroni:



L'equazione per ottenere il E (potenziale redox di una reazione di ossidoriduzione) implica la sottrazione dal E° standard del logaritmo del rapporto tra la concentrazione dei prodotti e i reagenti, ciascuno elevato al coefficiente nella semireazione di un singolo elettrone.

Superficie e strati profondi ad esempio di un lago hanno «pe» diversi

Il concetto di «pe» è utile per prevedere il rapporto tra forme ossidate e forme ridotte di un elemento presente in un corpo idrico, quando sappiamo che la disponibilità degli elettroni è governata da altre specie.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{\{\text{products}\}^x \leftarrow \text{reduced species}}{\{\text{reactants}\}^y \leftarrow \text{oxidized species}}$$

Sustituting $\Delta G = -nFE$, we get the **Nernst Equation**:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\{\text{products}\}^x}{\{\text{reactants}\}^y}$$

Or:

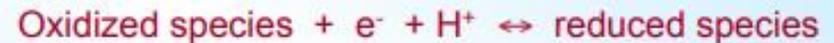
$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\{\text{reactants}\}^y}{\{\text{products}\}^x}$$

At 298°K:

$$E = E^\circ + \frac{0.0592}{n} \log \frac{\{\text{reactants}\}^y}{\{\text{products}\}^x}$$

Redox Potential of a Reaction

- General reaction:



- Redox is expressed in units of “**pe**,” analogous to pH:

$$pe = -\log [e^-] \quad (\text{or} \quad Eh = 2.3 RT pE/F)$$

where $[e^-]$ is the electron concentration or activity

- “pe” is derived from the equilibrium constant (K) for an oxidation-reduction reaction at equilibrium:

$$K = \frac{[\text{reduced species}]}{[\text{oxidized species}][e^-][H^+]}$$

Log K , pe_w^0 , and $E_h^0(w)$ of Redox Processes^a



Reaction	$pe^0 (= \log K)$	pe_w^{0a}	$E_h^0(w)$
(1) $\frac{1}{4}O_2(g) + H^+ + e^- = \frac{1}{2}H_2O$	+20.75	+13.75	+0.81
(2) $\frac{1}{3}NO_3^- + \frac{4}{3}H^+ + e^- = \frac{1}{10}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2O$	+21.05	+12.65	+0.75
(3) $\frac{1}{2}MnO_2(s) + \frac{1}{2}HCO_3^-(10^{-3}M) + \frac{3}{2}H^+ + e^- = \frac{1}{2}MnCO_3(s) + \frac{3}{8}H_2O$	—	+3.9 ^b	+0.23
(4) $\frac{1}{2}NO_3^- + H^+ + e^- = \frac{1}{2}NO_2^- + \frac{1}{2}H_2O$	+14.15	+7.15	+0.42
(5) $\frac{1}{8}NO_3^- + \frac{5}{4}H^+ + e^- = \frac{1}{8}NH_4^+ + \frac{3}{8}H_2O$	+14.90	+6.15	+0.36
(6) $\frac{1}{6}NO_2^- + \frac{4}{3}H^+ + e^- = \frac{1}{6}NH_4^+ + \frac{1}{3}H_2O$	+15.14	+5.82	+0.34
(7) $\frac{1}{2}CH_3OH + H^+ + e^- = \frac{1}{2}CH_4(g) + \frac{1}{2}H_2O$	+9.88	+2.88	+0.17
(8) $\frac{1}{4}CH_2O + H^+ + e^- = \frac{1}{4}CH_4(g) + \frac{1}{4}H_2O$	+6.94	-0.06	+0.00
(9) $FeOOH(s) + HCO_3^-(10^{-3}M) + 2H^+ + e^- = FeCO_3(s) + 2H_2O$	—	-0.8 ^b	-0.05
(10) $\frac{1}{2}CH_2O + H^+ + e^- = \frac{1}{2}CH_3OH$	+3.99	-3.01	-0.18
(11) $\frac{1}{6}SO_4^{2-} + \frac{4}{3}H^+ + e^- = \frac{1}{6}S(s) + \frac{2}{3}H_2O$	+6.03	-3.30	-0.20
(12) $\frac{1}{8}SO_4^{2-} + \frac{5}{4}H^+ + e^- = \frac{1}{8}H_2S(g) + \frac{1}{2}H_2O$	+5.25	-3.50	-0.21
(13) $\frac{1}{8}SO_4^{2-} + \frac{9}{8}H^+ + e^- = \frac{1}{8}HS^- + \frac{1}{2}H_2O$	+4.25	-3.75	-0.22
(14) $\frac{1}{2}S(s) + H^+ + e^- = \frac{1}{2}H_2S(g)$	+2.89	-4.11	-0.24
(15) $\frac{1}{8}CO_2(g) + H^+ + e^- = \frac{1}{8}CH_4(g) + \frac{1}{4}H_2O$	+2.87	-4.13	-0.24
(16) $\frac{1}{6}N_2(g) + \frac{4}{3}H^+ + e^- = \frac{1}{3}NH_4^+$	+4.68	-4.68	-0.28
(17) $\frac{1}{2}(NADP^+) + \frac{1}{2}H^+ + e^- = \frac{1}{2}(NADPH)$	-2.0	-5.5	-0.33
(18) $H^+ + e^- = \frac{1}{2}H_2(g)$	0.0	-7.00	-0.41
(19) Oxidized ferredoxin + e^- = reduced ferredoxin	-7.1	-7.1	-0.42
(20) $\frac{1}{4}CO_2(g) + H^+ + e^- = \frac{1}{24}(\text{glucose}) + \frac{1}{4}H_2O$	-0.20	-7.20	-0.43
(21) $\frac{1}{2}HCOO^- + \frac{3}{2}H^+ + e^- = \frac{1}{2}CH_2O + \frac{1}{2}H_2O$	+2.82	-7.68	-0.45
(22) $\frac{1}{4}CO_2(g) + H^+ + e^- = \frac{1}{4}CH_2O + \frac{1}{4}H_2O$	-1.20	-8.20	-0.48
(23) $\frac{1}{2}CO_2(g) + \frac{1}{2}H^+ + e^- = \frac{1}{2}HCOO^-$	-4.83	-8.33	-0.49

Source: From *Aquatic Chemistry*, W. Stumm and J. J. Morgan, copyright © 1970 by John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 318. Reprinted by permission. See Stumm and Morgan (1970) for data sources.

^aValues for pe_w^0 apply to the electron activity for unit activities of oxidant and reductant in neutral water, that is, at pH = 7.0 for 25°C.

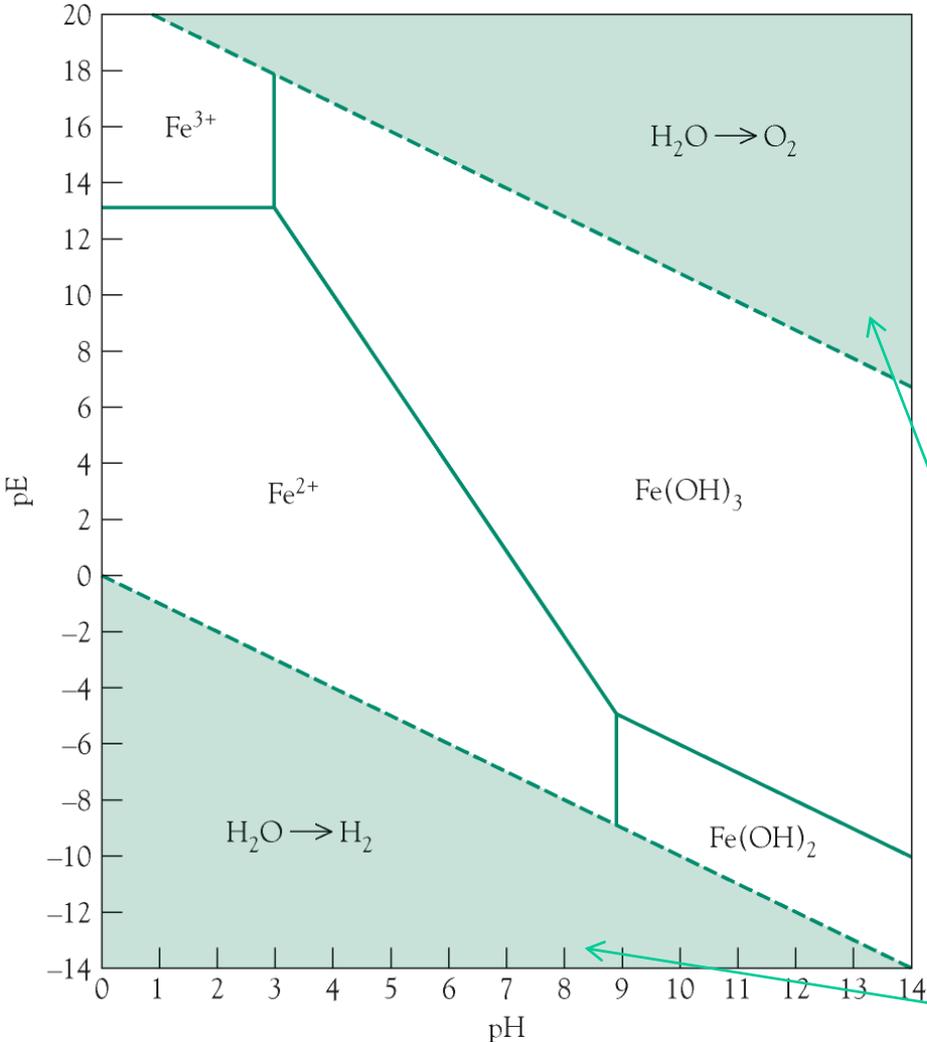
Occhio ad H⁺

Diagrammi *pe*-*pH*

Il concetto di *pe* è utile per prevedere il rapporto tra forme ossidate e forme ridotte di un elemento presente in un corpo idrico

Le linee continue del diagramma stanno ad indicare le combinazioni dei valori del *pe* e del *pH* per cui le concentrazioni delle due specie indicate su ambedue i lati della linea sono uguali.

Ferro



Acqua instabile

$$\log K = -p_{red} + p_{ox} + pe + pH$$

Composti azotati nelle acque naturali

Azoto inorganico

