

Idrosfera: Acque Continentali

Gli elementi chimici disciolti nelle acque continentali provengono dall'alterazione della crosta terrestre.

L'alterazione chimica (weathering) è il processo con cui l'acqua «disintegra» e dissolve i minerali delle rocce.

L'alterazione **chimica e meccanica** avvengono sinergicamente ad opera dell'acqua e degli agenti atmosferici che lentamente asportano e trasportano negli oceani la materia presente sulle terre emerse.

La materia presente sulla superficie della terra e negli strati superiori della litosfera partecipa ad una lenta e complessa migrazione.

La migrazione può essere divisa in due parti:

Ciclo Maggiore o endogeno

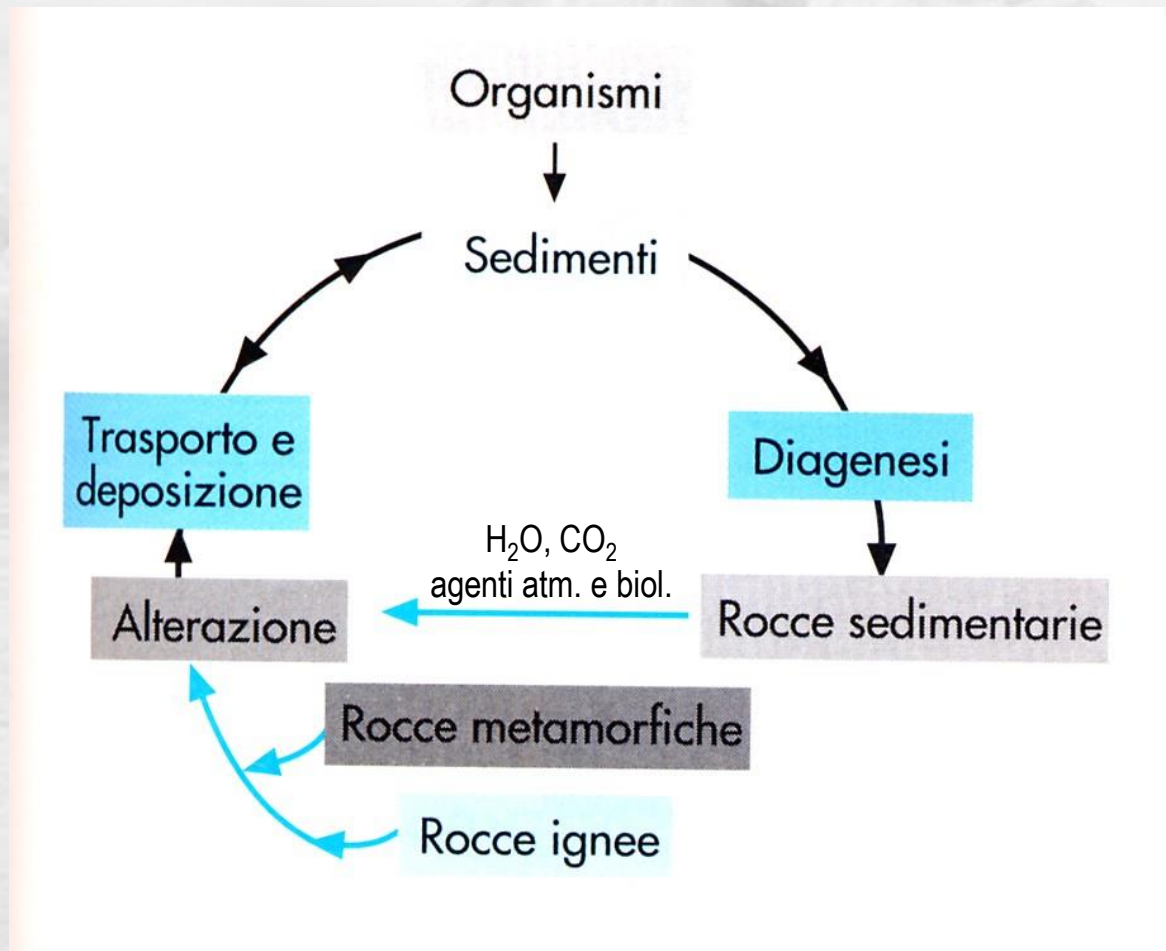
Ciclo Minore o esogeno

L'acqua partecipa al ciclo minore come:

reagente nelle trasformazioni chimiche

agente fisico nelle azioni meccaniche

trasportatore della materia sospesa e disciolta.



Composizione chimica delle acque continentali

Le **acque continentali** hanno un **contenuto in sali** decisamente **minore della acque oceaniche** e le acque fluviali hanno, generalmente, contenuto in sali disciolti minore **delle acque sotterranee**

Ci sono delle eccezioni rappresentate da **acque profonde molto saline (brines)** o da **acque lacustri** soggette **ad elevata evaporazione**, con conseguente saturazione di sali disciolti e precipitazione.

Le acque continentali si distinguono dalle acque oceaniche anche per la **variabilità delle concentrazione degli elementi disciolti** in contrapposizione alla loro presenza costante nelle acque oceaniche.



Natron Lake, Tanzania

Nelle acque oceaniche:



nelle acque continentali non si osservano ordini prestabiliti, solitamente:



Comunque gli elementi **alcalini e alcalino-terrosi** (gruppi IA e IIA) sono generalmente più abbondanti, mentre lo ione HCO_3^- riveste un ruolo predominante.

(TDS = Total Dissolved Solids)

Ione	Oceano	Fiumi	Acque sotterranee
Na^+	470	0.3	1.2
K^+	10	0.06	0.07
Ca^{2+}	20	0.8	2.5
Mg^{2+}	110	0.7	0.8
Cl^-	550	0.2	0.6
SO_4^{2-}	56	0.1	0.9
HCO_3^-	2	1	3
pH	8.2	---	7.4
TDS	35000	120	350

Concentrazioni ioniche espresse in meq/l, TDS in mg/l

Composizione chimica delle acque fluviali che sfociano nei diversi oceani

Table 3.1 The major element composition of rivers draining into the oceans; units, mg l⁻¹ (data from Martin & Whitfield (1983) and Riley & Chester (1971)).

Element	Atlantic	Indian	Arctic	Pacific	World average river water	Sea water
Na ⁺	4.2	8.5	8.8	5.2	5.3	10733
K ⁺	1.4	2.5	1.2	1.2	1.5	399
Ca ²⁺	10.5	21.6	16.1	13.9	13.3	412
Mg ²⁺	2.5	5.4	1.3	3.6	3.1	1294
Cl ⁻	5.7	6.8	11.8	5.1	6.0	19344
SO ₄ ²⁻	7.7	7.9	15.9	9.2	8.7	2712
HCO ₃ ⁻	37	94.9	63.5	55.4	51.7	142
SiO ₂ ³⁻	9.9	14.7	5.1	11.7	10.7	—
TDS*	78.9	154.9	123.7	105.3	101.6	—

* TDS = total dissolved solids.

- alcuni elementi (es. U, Mn, Hg, Cu, Pb) sono poco presenti nelle rocce e poco abbondanti nelle acque,
- altri elementi (es. Al), pur essendo molto presenti nelle rocce sono scarsamente solubili e quindi poco abbondanti nelle acque,
- per alcuni elementi l'intervallo di concentrazione è piccolo,
- alcune specie ioniche sono molto diffuse nelle rocce, sono abbondanti e con abbondanza molto variabile nelle acque (Ca, Mg, Na, K, HCO₃, SO₄, SiO₂)

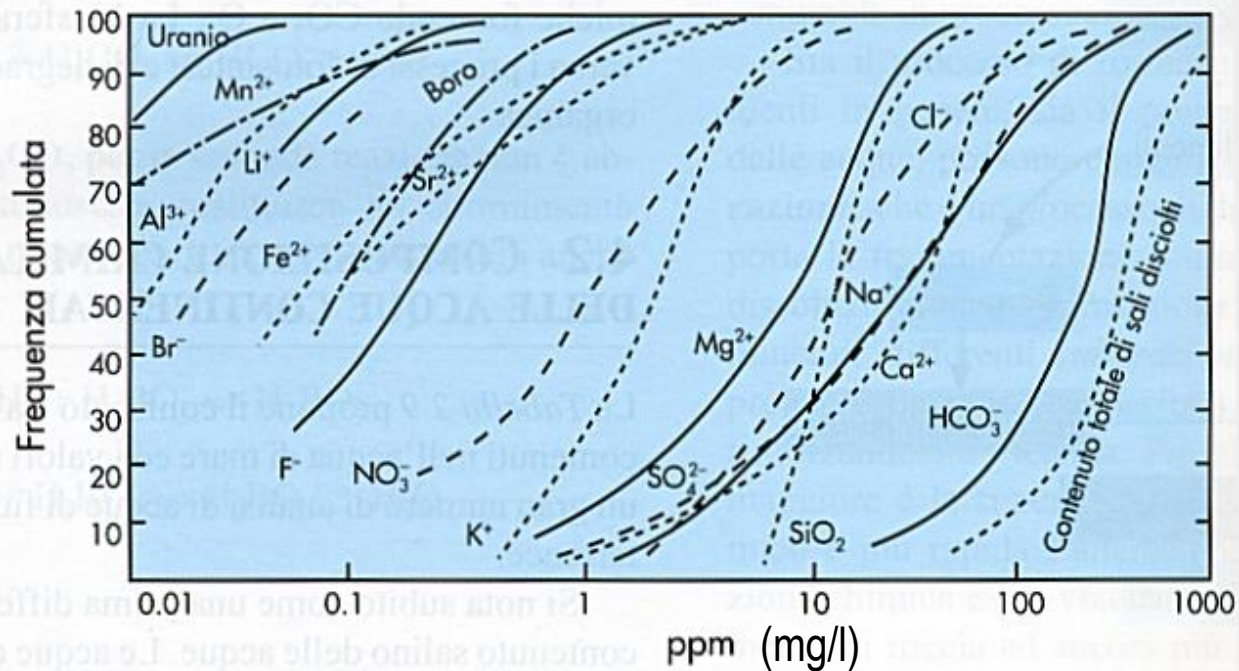
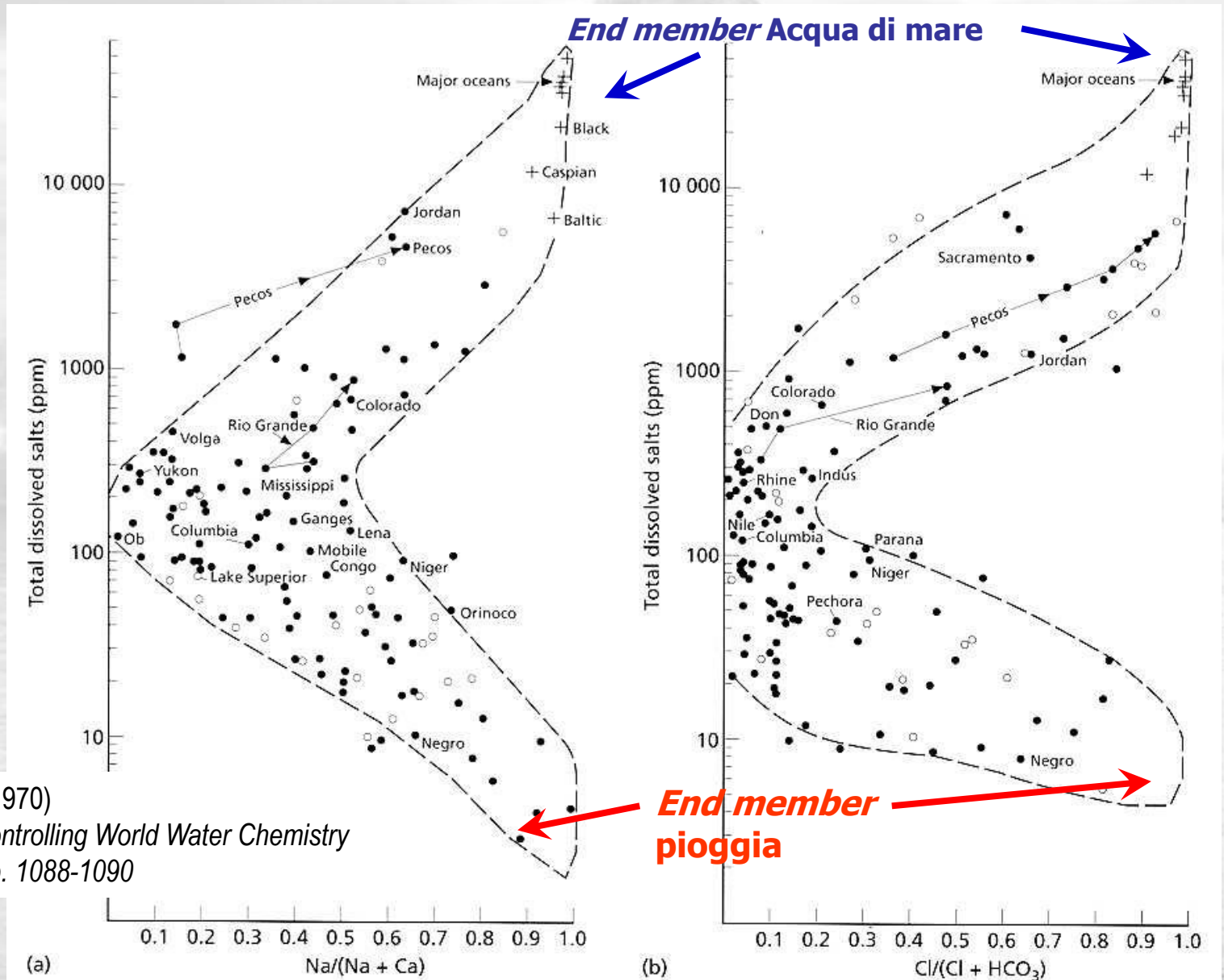


FIGURA 2.21

Frequenza cumulata delle specie ioniche comunemente presenti nelle acque naturali.

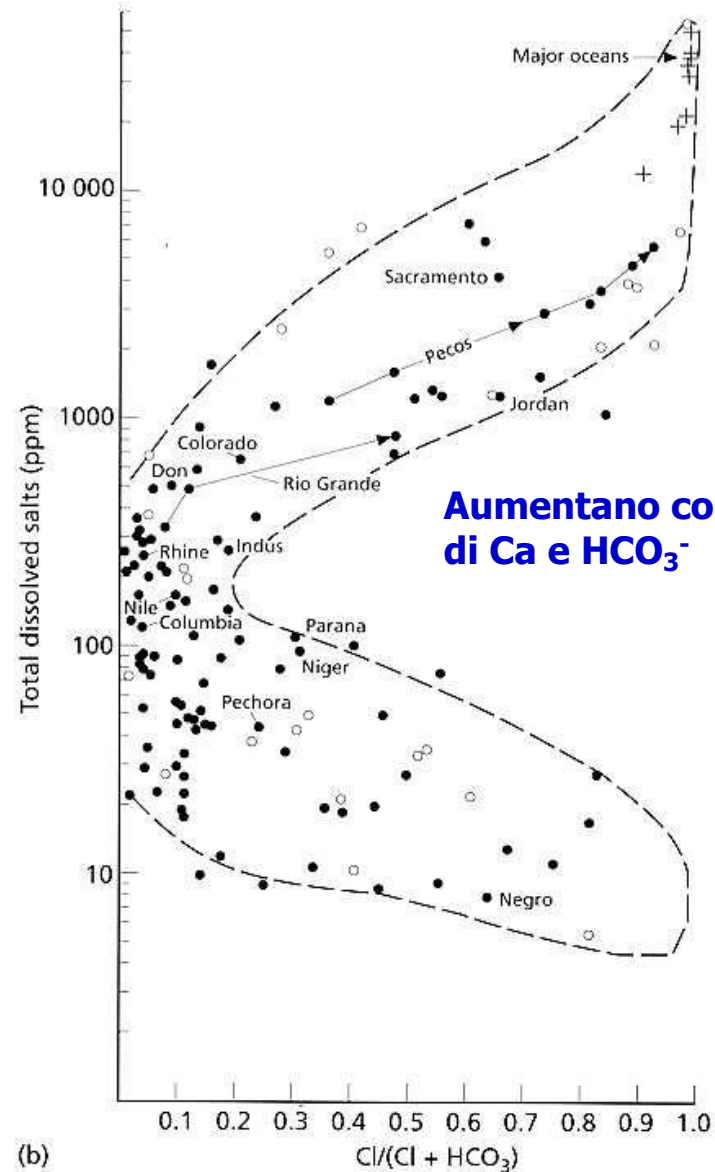
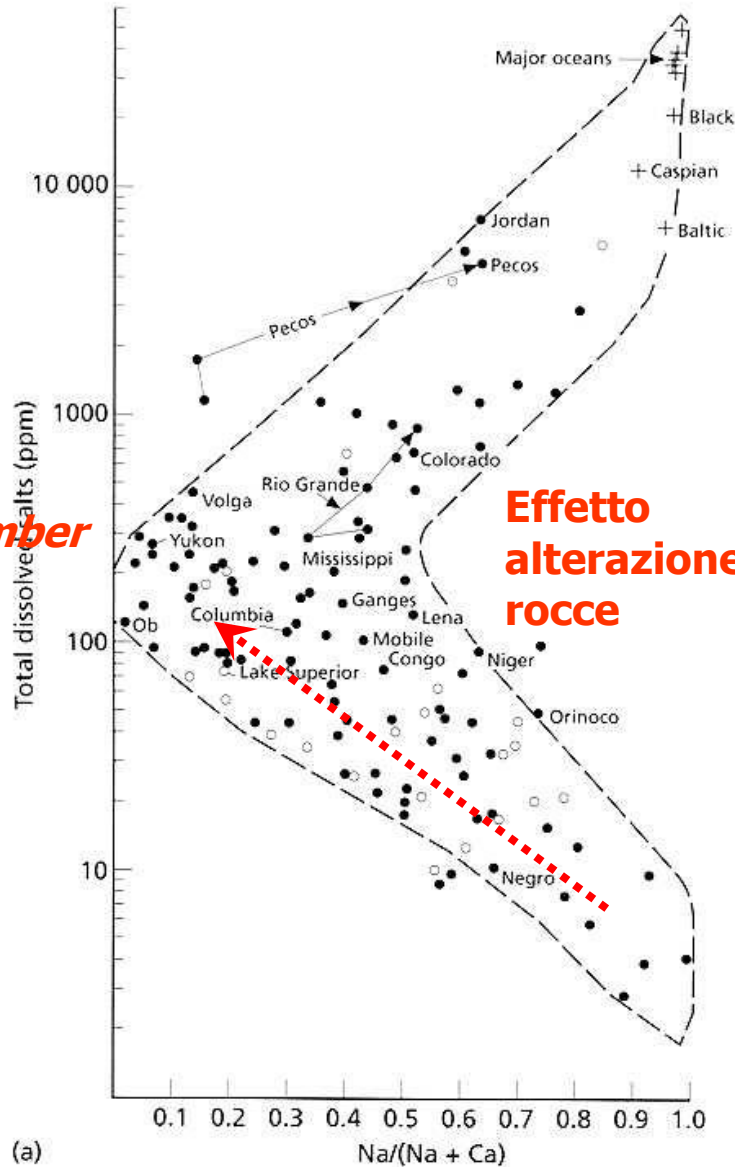
Composizione chimica delle acque superficiali

Tipi di acque sulla superficie terrestre possono essere distinte sulla base sia del loro contenuto ionico totale (salinità) che della mutua proporzione con la quale i 4 ioni principali sono presenti (rapporto ionico).



da R.J. Gibbs (1970)
Mechanisms Controlling World Water Chemistry
Science 170, pp. 1088-1090

Composizione chimica delle acque superficiali



Composizione chimica delle acque superficiali

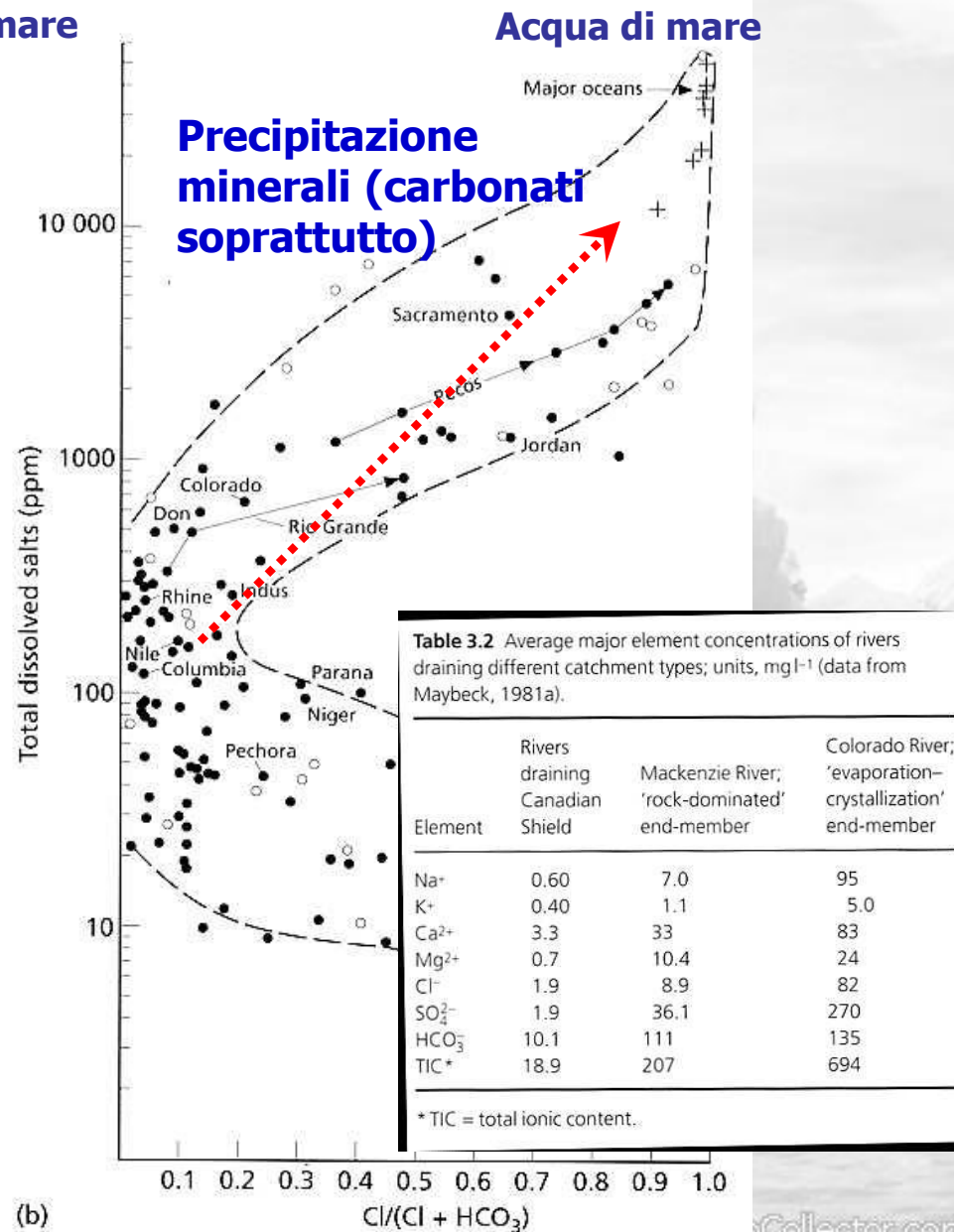
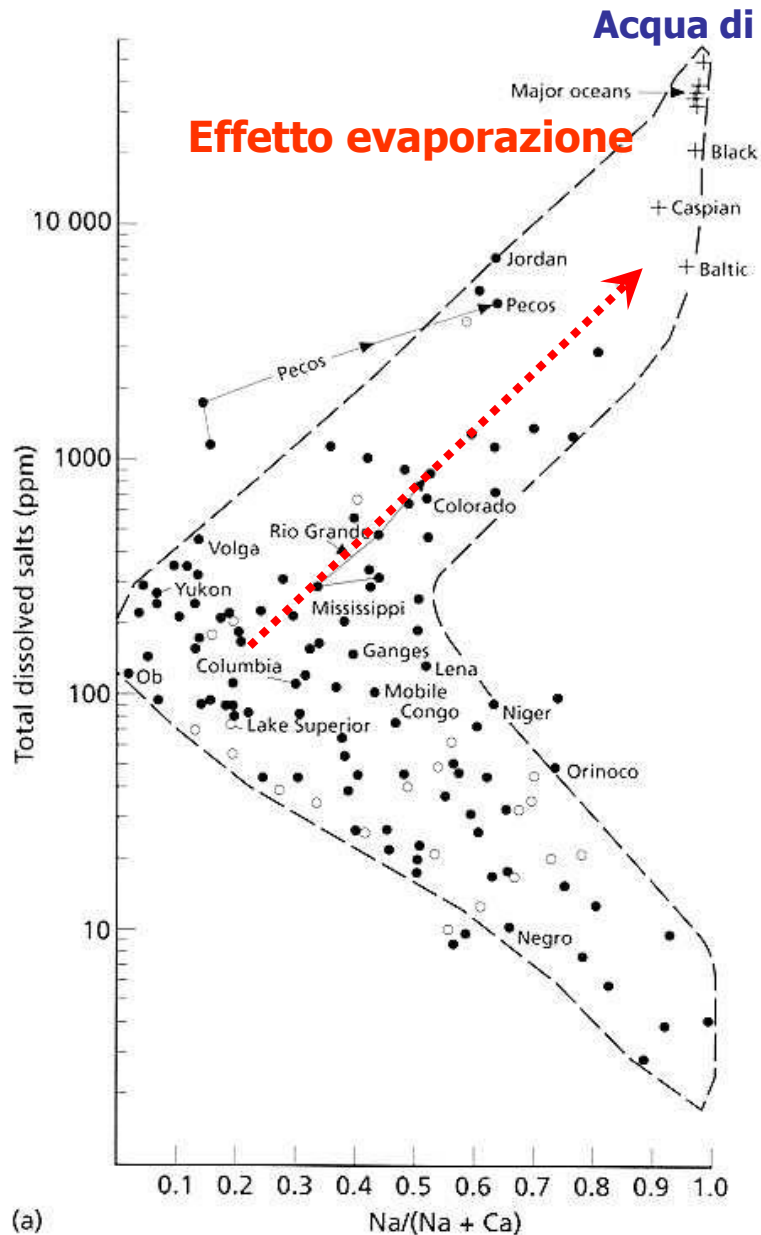
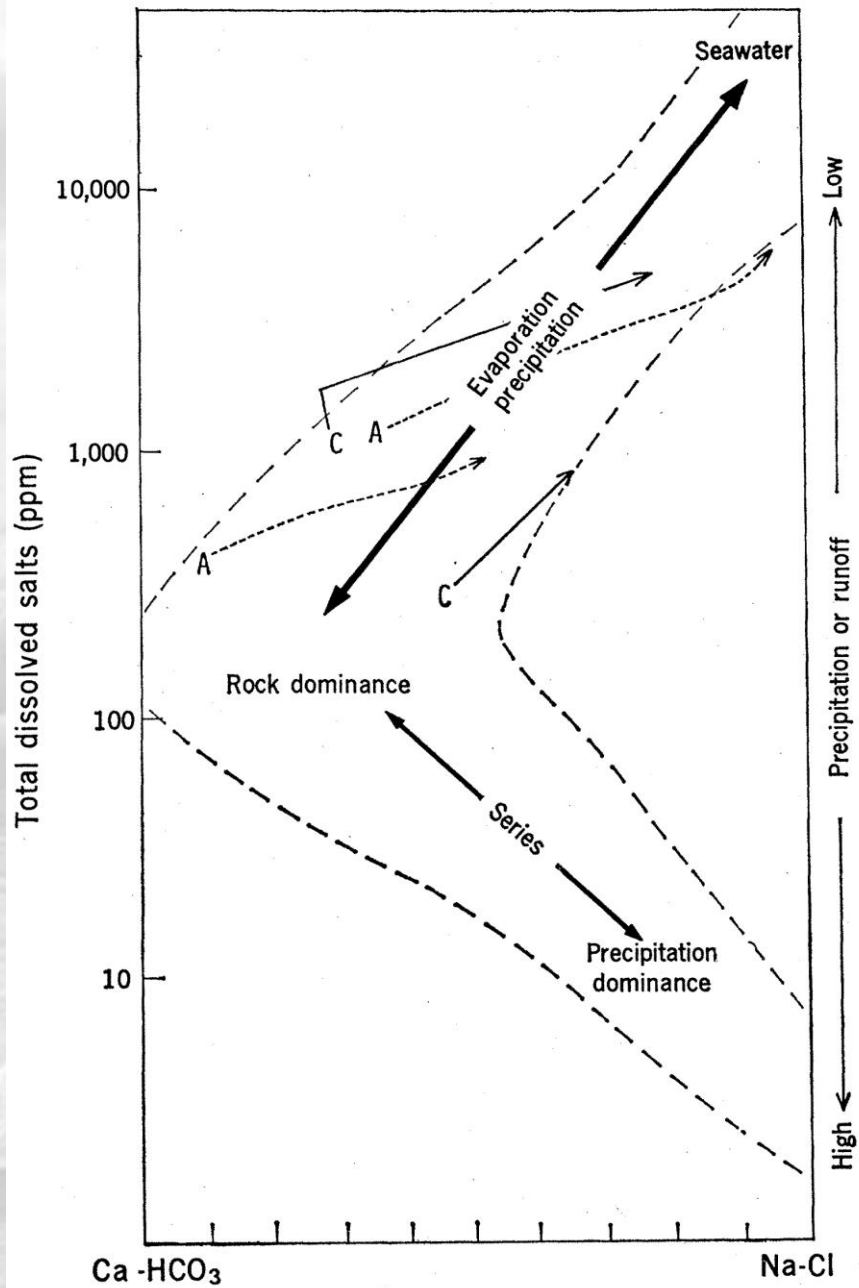


Table 3.2 Average major element concentrations of rivers draining different catchment types; units, mg l⁻¹ (data from Maybeck, 1981a).

Element	Rivers draining Canadian Shield	Mackenzie River; 'rock-dominated' end-member	Colorado River; 'evaporation-crystallization' end-member
Na ⁺	0.60	7.0	95
K ⁺	0.40	1.1	5.0
Ca ²⁺	3.3	33	83
Mg ²⁺	0.7	10.4	24
Cl ⁻	1.9	8.9	82
SO ₄ ²⁻	1.9	36.1	270
HCO ₃ ⁻	10.1	111	135
TIC*	18.9	207	694

* TIC = total ionic content..



Fattori che regolano la composizione chimica delle acque continentali

A determinare la composizione chimica delle acque continentali sono alcuni processi chimico-fisici che avvengono durante l'interazione acqua-roccia.

Il passaggio in soluzione degli elementi presenti nella roccia dipende dalle **condizioni chimico-fisiche dell'ambiente in cui avviene l'interazione acqua-roccia (fattori esterni)**.

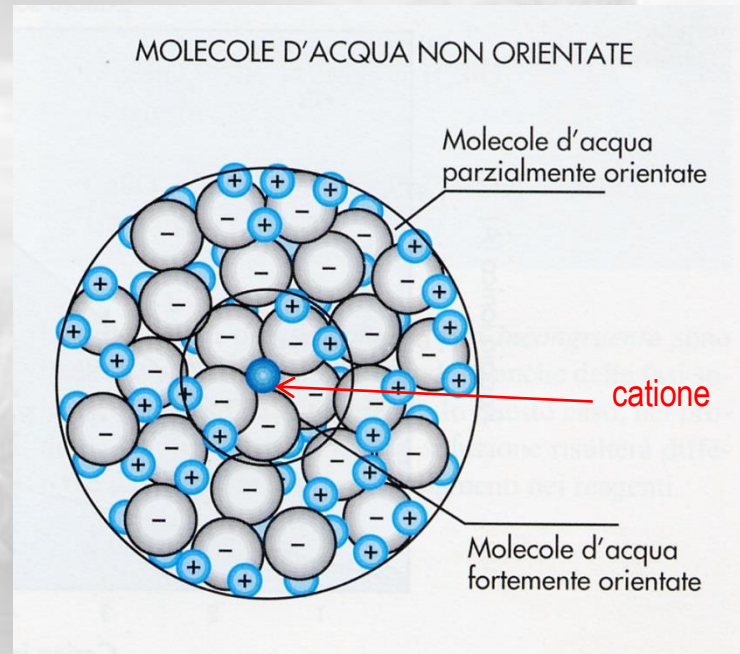
...e dalle **proprietà chimiche dell'elemento (fattori interni)**.

I **fattori interni** dipendono dalla posizione dell'elemento nella tavola periodica:

potenziale ionico, carica, raggio, elettronegatività

Queste proprietà determinano una maggiore o minore affinità di un elemento per la fase liquida e la maggiore o minore tendenza a combinarsi con altri ioni per formare composti insolubili e quindi precipitati.

Le molecole d'acqua, che sono fortemente dipolari, tendono a circondare i cationi disciolti (**solvatazione**) e a formare complessi acquosi



Il numero di molecole di acqua di solvatazione dipende dal campo elettrico esercitato dal catione, a parità di carica (Z), minore è il raggio ionico (r), maggiore sarà il numero di molecole solvatanti.

Il campo elettrico è proporzionale al rapporto Z/r , «**potenziale ionico**», che determina la capacità del catione ad attrarre gli elettroni dell'atomo di ossigeno della molecola H_2O

Il potenziale ionico = Z/r (carica ionica/raggio ionico).

Elementi dotati di elevata mobilità geochimica, formano sali solubili (idrossidi) con gli anioni presenti nelle acque, trasportati a notevoli distanze. N.B! Fe^{2+} in soluzione rispetto alla forma più ossidata

Elementi poco mobili (es. Al, Be, Fe^{3+}), formano ioni complessi con OH^- o O_2^- (es. FeOH^{2+} , UO_2^{2+}) e precipitano come idrossidi/ossidi (es. FeOOH , AlOH_3), insolubili in condizioni normali di pH, ritrovandoli nei sedimenti/suoli

Elementi (es. C, N, S, B, U) che formano anioni complessi (legami covalenti con O_2^-) che rimangono in soluzione, quindi geochimicamente mobili (es. PO_4^{3-} , AsO_4^{3-})

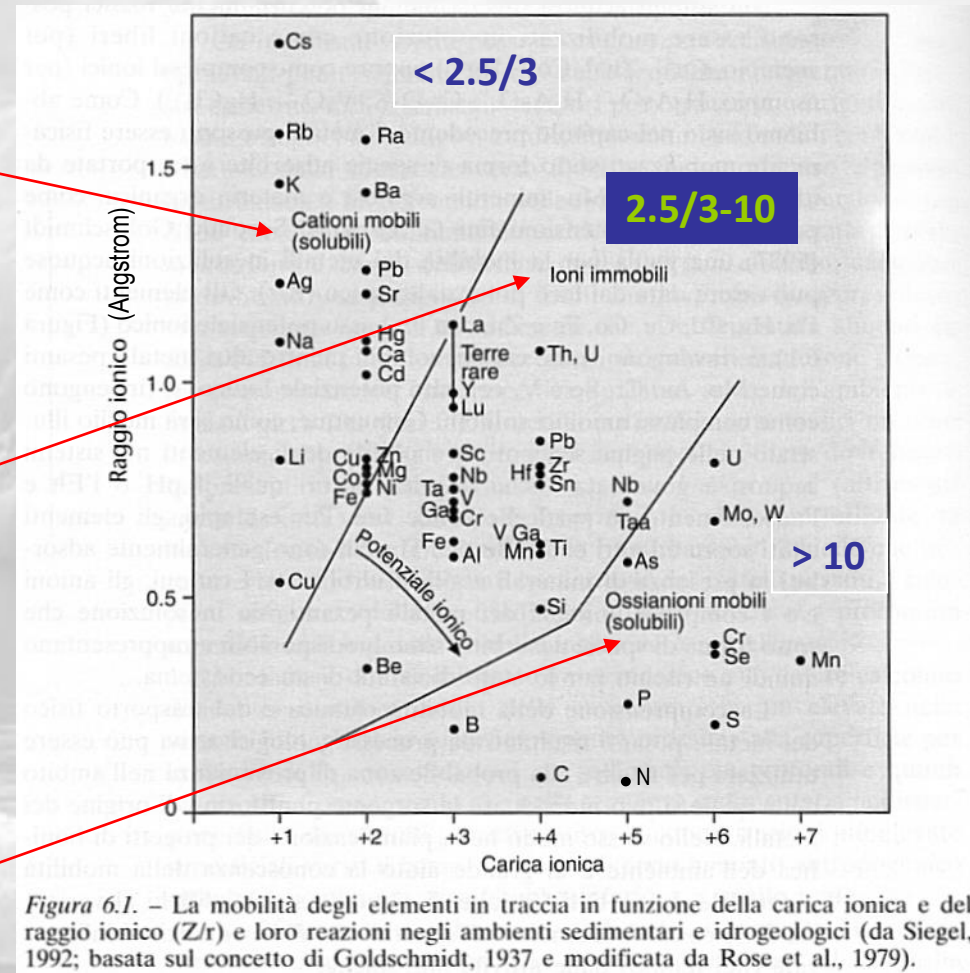


Figura 6.1. – La mobilità degli elementi in traccia in funzione della carica ionica e del raggio ionico (Z/r) e loro reazioni negli ambienti sedimentari e idrogeologici (da Siegel, 1992; basata sul concetto di Goldschmidt, 1937 e modificata da Rose et al., 1979).

Alterazione chimica

La composizione chimica delle acque continentali dipende principalmente dalle reazioni tra l'acqua, gas atmosferici ed i minerali costituenti le rocce.

Avviene per azione delle molecole di acqua, ioni H^+ e O_2 .

Fattori influenzanti:

- disgregazione meccanica (aumenta la superficie specifica)
- abbondanza di acqua percolante (elimina i prodotti solubili delle reazioni)
- zona di areazione (evita stagnazione, permette ossidazione)
- temperatura (migliora la cinetica)
- attività biologica (aumenta CO_2 ed acidi organici)

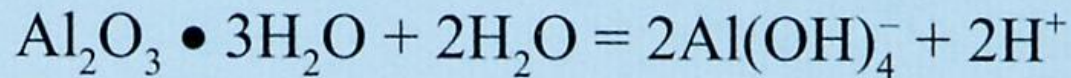
Ne scaturiscono: **Reazioni di dissoluzione congruente**
Reazioni di dissoluzione incongruente
Reazioni redox

Per reazioni di **dissoluzione congruente** si intende quelle reazioni dove tutti i prodotti sono solubili (stesso rapporto per gli elementi tra i reagenti ed in soluzione)

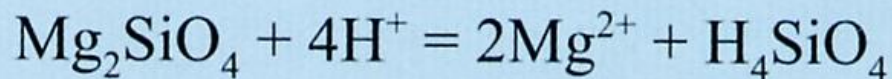
Esempi di reazioni di dissoluzione congruente:



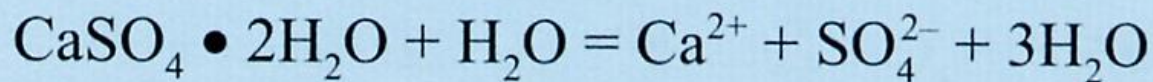
Calcite



Bauxite

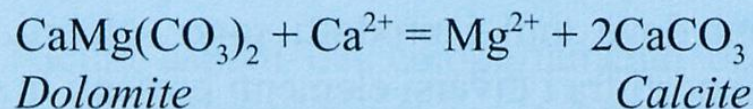
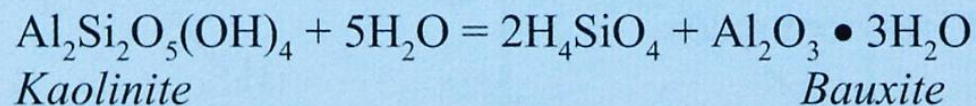
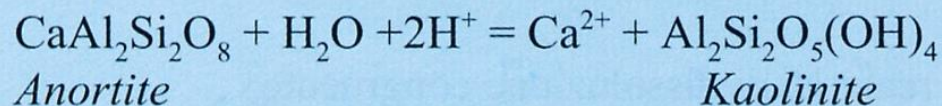
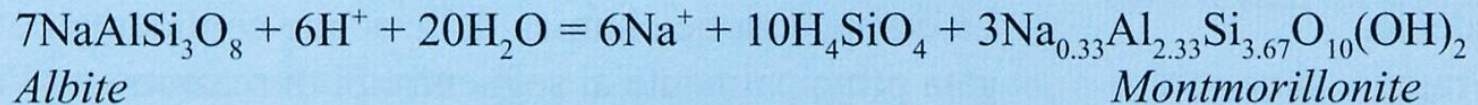
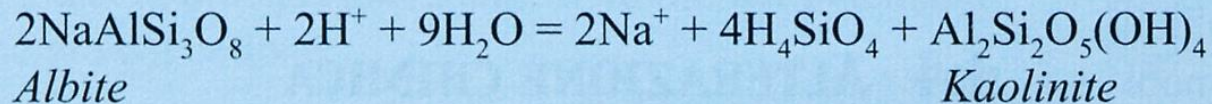
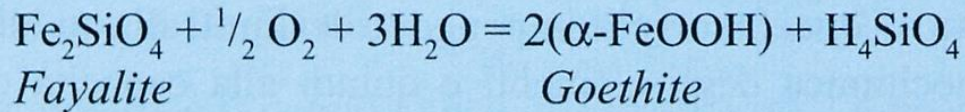


Forsterite

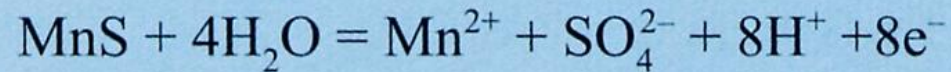


Gesso

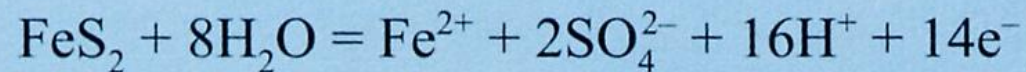
Le reazioni di **dissoluzione incongruente** sono quelle dove si formano tra i prodotti anche fasi solide differenti da quelle iniziali.



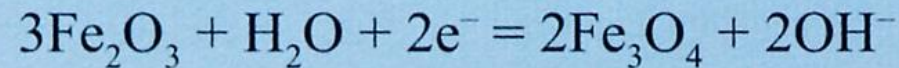
Le reazioni **redox** sono quelle in cui si ha variazione del numero di ossidazione di uno o più elementi



Alabandite



Pirite



Ematite

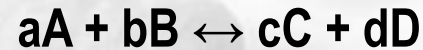
Magnetite

Effetti delle reazioni:

- liberazione di silice e anioni
- liberazione di cationi
- variazioni di pH
- neoformazione di minerali di alterazione

Interazione acqua-roccia: equilibri di solubilità

consideriamo un qualsiasi reazione di solubilità:



con **A, B** reagenti e **a,b** rispettivi coefficienti di reazione
C, D prodotti **c,d**

possiamo scrivere la Kps della reazione all'equilibrio

$$K_{eq} = [C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b$$

es.



$$K_{eq} = [Ca^{2+}] \cdot [HCO_3^-]^2 / [CO_2]$$

in quanto $CaCO_3$ è un solido e stiamo considerando una soluzione acquosa

Introduciamo la grandezza **Q**, **quoziente della reazione**, per una situazione di non equilibrio:

$$Q = [C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b$$

è ovvio che **$Q = K_{eq}$** solo all'equilibrio

Consideriamo ora la funzione di stato dell'energia libera della reazione proposta da Gibbs :

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$$

poichè $\Delta G_r^\circ = - RT \ln K_{eq}$

si avrà:

$$\Delta G_r = RT \ln(Q/K_{eq})$$

se

$\Delta G_r = 0$ siamo in condizioni di equilibrio con la fase solida

$\Delta G_r < 0$ la reazione tende a procedere da sinistra verso destra (soluzione)

$\Delta G_r > 0$ la soluzione è sovrasatura e il minerale inizierà a precipitare



Indice di saturazione di un'acqua rispetto al minerale: $SI = \log(Q/K_{eq})$

Ruolo della CO₂ nell'alterazione chimica

Gli ioni H⁺ presenti in soluzione acquosa sono per la massima parte determinati da reazioni con la CO₂

l'acqua meteorica, prima di giungere al suolo ed iniziare il processo di interazione con le rocce, discioglie, in equilibrio, la CO₂ (0,037 % o 10^{-3.43} atm) presente in atmosfera si ha infatti:



molto spesso, la concentrazione di H₂CO₃ nelle acque del suolo è superiore a quella in equilibrio con la CO₂ atmosferica per effetto dell'attività di respirazione delle radici delle piante e la decomposizione di materiale organico (fino a 7% di CO₂!).

Ma.... in assenza di altri inquinanti (NO_x, SO_x) l'acqua in contatto con l'atmosfera che valore di pH assume?

Quale è il pH “normale” di una pioggia?

In ambienti a contatto con atmosfera, molto importante è la presenza di CO_2 ($[\text{CO}_2] = 10^{-3.5}$ atm, la pressione parziale di CO_2 in atmosfera)



Reazione che combina la dissoluzione di CO_2 in acqua e la dissociazione di acido carbonico



La costante di equilibrio per la reazione [1] risulta uguale a:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = 10^{-7.83}$$

Per condizioni di elettroneutralità:

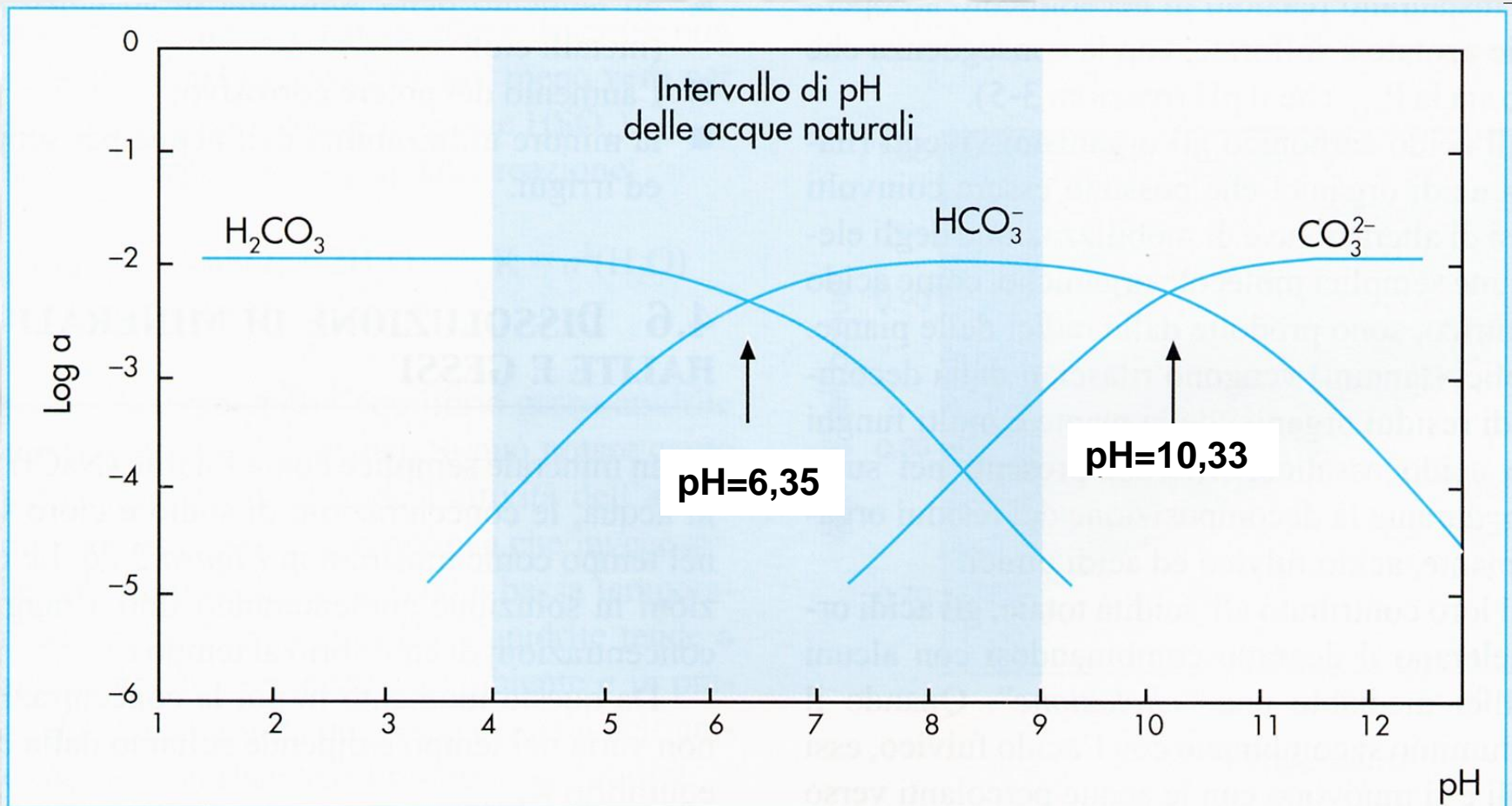
$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] \text{ ovvero } [\text{H}^+]^2$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{10^{-7.83} [\text{CO}_2]} = 10^{-5.6}$$

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] = 5.6$$

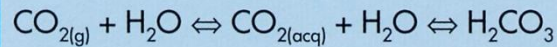
La CO_2 che si scioglie in acqua determina la contemporanea presenza di H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} ed anche H^+ e OH^- .

Quale specie predomina in soluzione? ..dipende dal pH



Le concentrazioni di CO₂ che si discostano dal valore limite (P_{CO₂} = 10^{-3.43} atm dalla legge di Henry) riflettono la presenza di altre reazioni nelle acque naturali

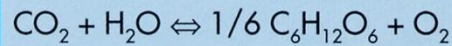
Processi e reazioni che influenzano la presenza di CO₂ (e di H⁺) nelle acque naturali



⇒ Dissoluzione

⇐ Essoluzione

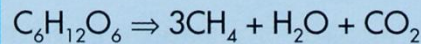
①



⇒ Fotosintesi

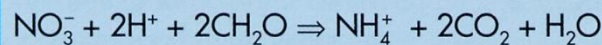
⇐ Decomposizione e respirazione

②



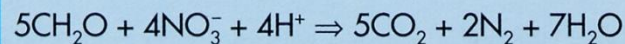
⇒ Fermentazione

③



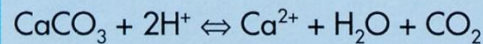
⇒ Riduzione dei nitrati

④



⇒ Denitrificazione

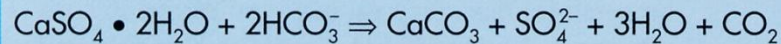
⑤



⇒ Dissoluzione

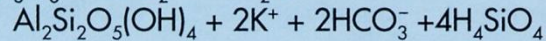
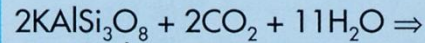
⇐ Precipitazione

⑥



⇒ Precipitazione della calcite

⑦



⇒ Alterazione chimica dei silicati

⑧

P_{CO₂} più elevata in acque segregate (degassazione lenta)

P_{CO₂} più bassa/elevata in acque superficiali

P_{CO₂} e pH aumentano, in acque sotterranee povere di O₂

P_{CO₂} diminuisce, pH aumenta in acque sotterranee

Nel suolo, l' H_2CO_3 è importante nella porzione più profonda!

Nel suolo **più superficiale**, l'acidità è dominata dagli **acidi organici** prodotti dalle radici delle piante (acido acetico e citrico), rilasciati dalla decomposizione delle piante (acidi fenolici) e dall'attività batterica (acido fulvico e acidi umici).

Anche **il clima influenza il tipo di acidità**: **climi freddi** dominati dall'alterazione degli **acidi organici** (decomposizione lenta ed incompleta), quelli **temperato-caldi** dall'**acido carbonico**.

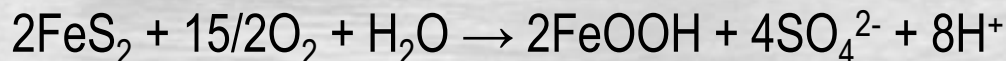
Altri fonti di acidificazione:

Ossidazione dell'ammoniaca



Oppure

Ossidazione dei solfuri



A large iceberg with a jagged peak floats in the ocean. The sky is overcast with grey clouds. The water is a pale, hazy blue.

Per un'acqua che percola attraverso un suolo....

.....un'altra grossa fonte di CO₂ è per esempio la decomposizione della sostanza organica nei suoli o la respirazione delle radici delle piante.

Questa nuova fonte arricchisce le acque in ioni H⁺ che vanno a solubilizzare le rocce carbonatiche presenti negli acquiferi interessati dalla circolazione idrica, con il risultato di avere una percentuale molto più alta di Ca²⁺ in soluzione.

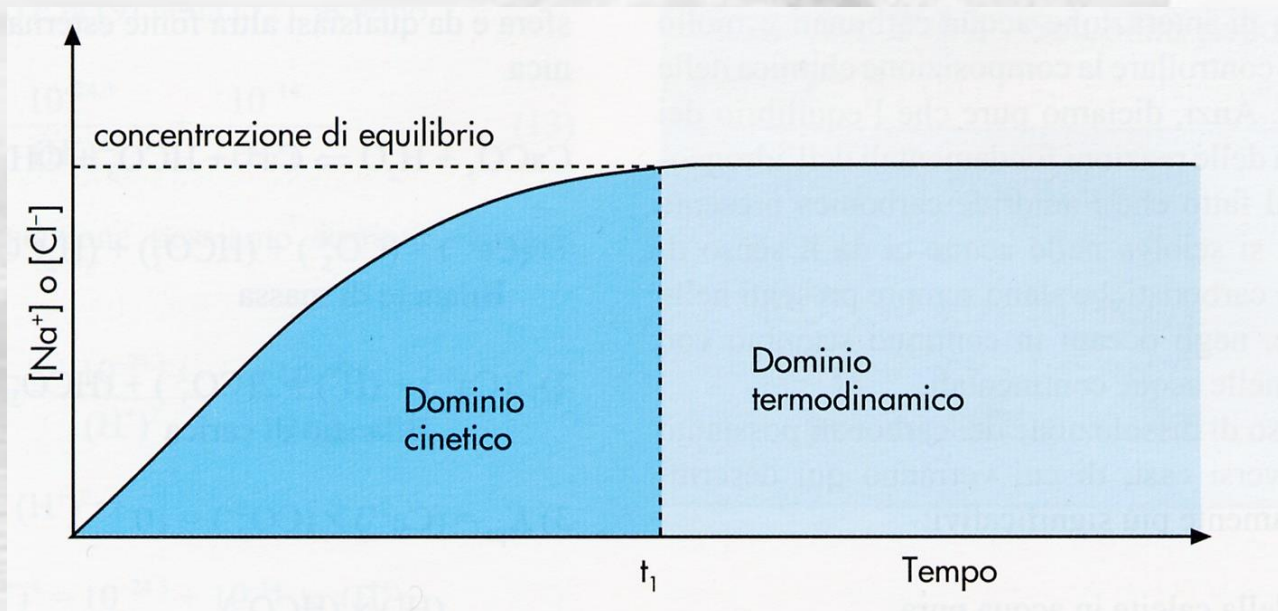
Conseguenze dell'acidità delle acque:

- **maggiore capacità delle acque di aggredire rocce e materiali lapidei**
- **maggiore contenuto in sali disciolti (spesso maggior durezza)**
- **aumento della solubilità di elementi potenzialmente tossici**
- **aumento del potere corrosivo**
- **minore fruibilità dell'acqua (potabile ed irrigua)**

Dissoluzione di minerali

Halite (NaCl)

la dissoluzione dell'Halite avviene in modo molto semplice trattandosi di un composto polare che si scioglie facilmente in acqua.



A 0 °C la soluzione satura contiene 35,7 grammi di sale ogni 100 grammi di acqua.

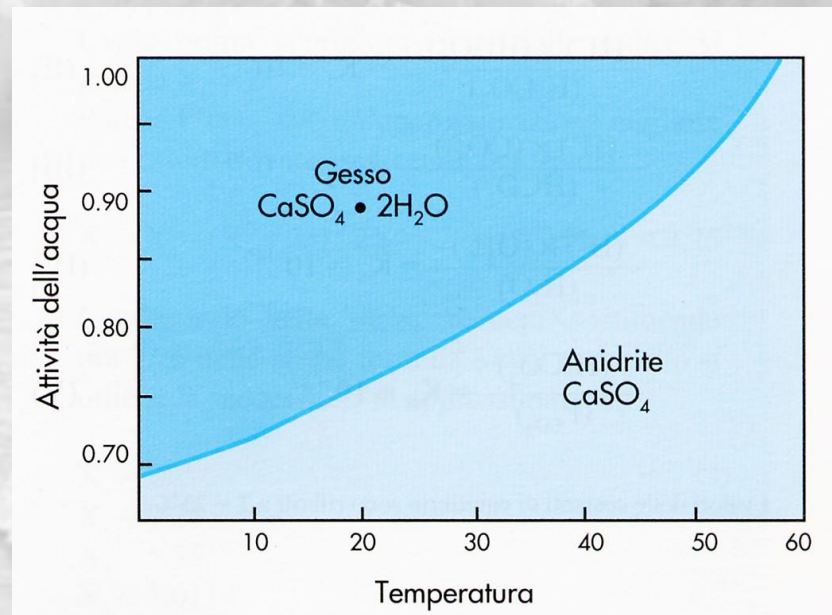
L'andamento della dissoluzione dell'Halite avviene in condizioni cinetiche fino a raggiungere l'equilibrio termodinamico $K_{\text{halite}} = (\text{Na}^+) (\text{Cl}^-)$

Gesso e Anidrite

Il processo di soluzione del gesso è regolato dalla reazione:



Nel caso di questo minerale bisogna tener conto della reazione che lega il gesso e l'anidrite in funzione della temperatura e dell'attività dell'acqua:

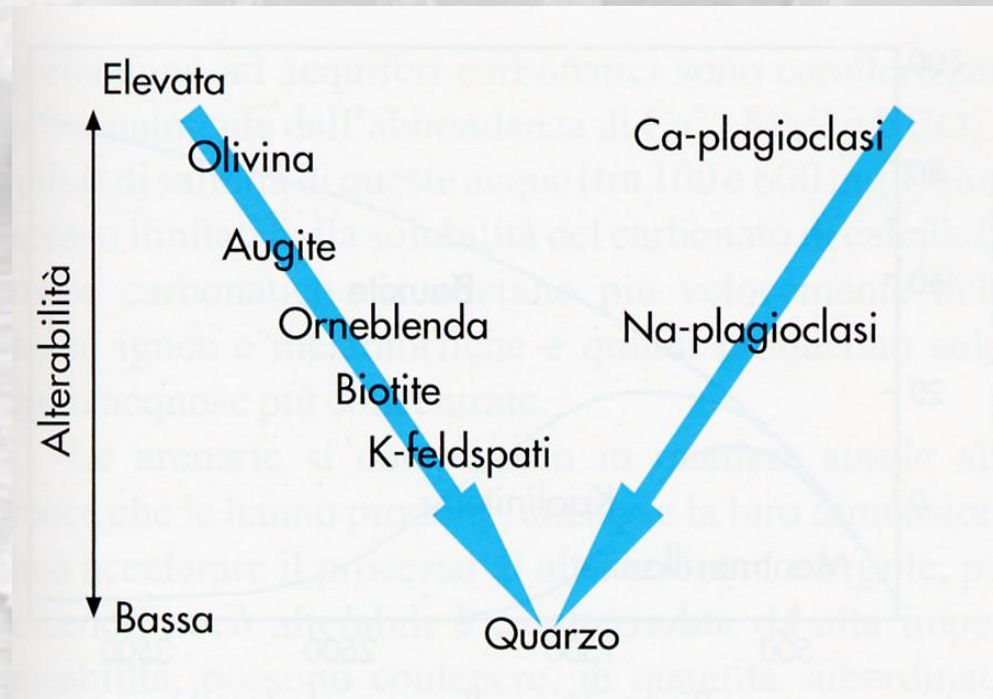


Alterazione dei minerali silicatici

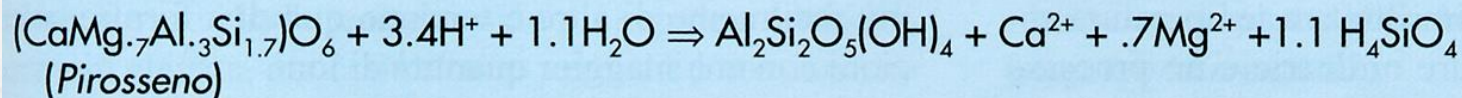
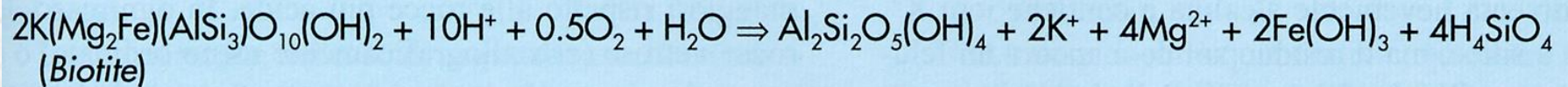
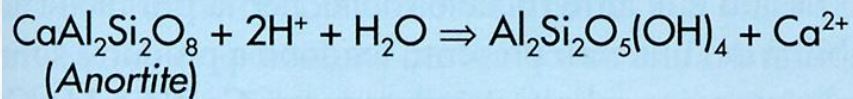
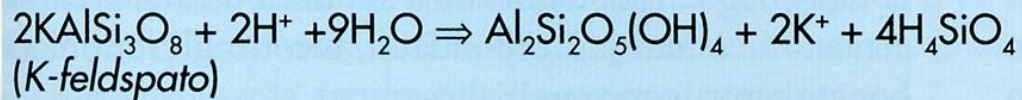
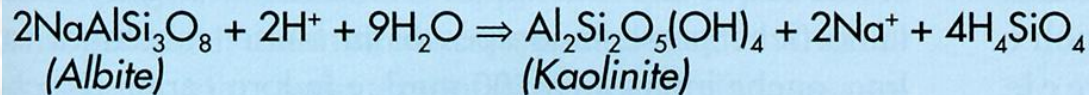
Questi minerali presentano alterabilità decrescente partendo dai minerali femici per arrivare al quarzo

La sequenza di alterazione di figura è regolata da fattori cinetici e viene anche chiamata "**serie di Goldich**" ed è l'opposto della serie di Bowen di cristallizzazione magmatica.

Infatti, i minerali che si sono formati a temperature più alte sono meno stabili nei confronti dell'alterazione.



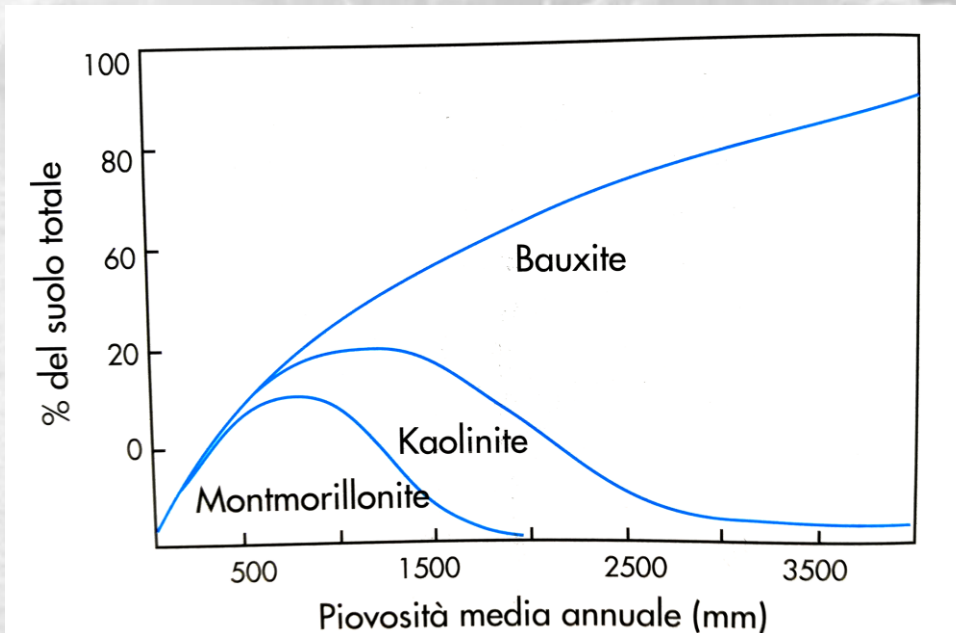
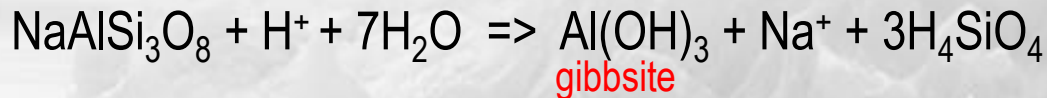
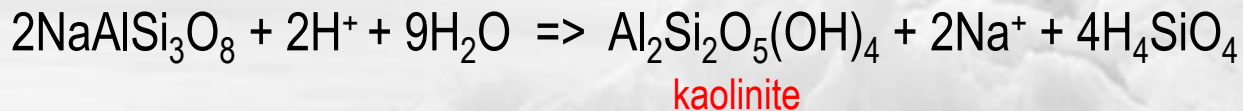
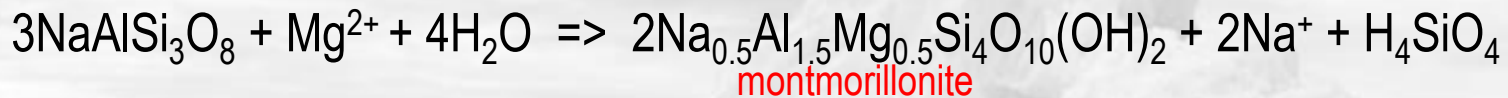
Un'altra importante considerazione: il processo di dissoluzione dei silicati è di tipo incongruente e quindi si formano **residui minerali insolubili** come le **argille** e gli **ossidi di ferro**



Gli effetti dell'alterazione dei silicati sulla composizione chimica dell'acqua sono quelli di aggiungere cationi, silice, e aumentare il pH.

Alterazione dei minerali silicatici

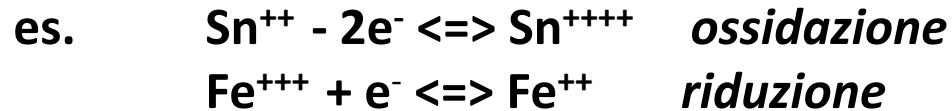
Agisce in maniera diversa in relazione all'abbondanza di H₂O partendo da un determinato minerale, l'Albite ad esempio:



Effetto del dilavamento
sull'alterazione di rocce
basaltiche

Processi di ossido-riduzione (redox)

Un elemento che perde elettroni (aumentando la sua carica) si ossida oppure si riduce se ne acquista (diminuendo la sua carica):



Reazioni legate a scambi di elettroni sono definite **reazioni «redox»** indicate dall'**Eh**, espressione numerica indicante il potenziale di un ambiente a svolgere attività ossidante o riducente nei confronti di alcuni suoi componenti.

Da un punto di vista qualitativo [in natura](#) esistono vari tipi di [indicatori di potenziali redox](#):

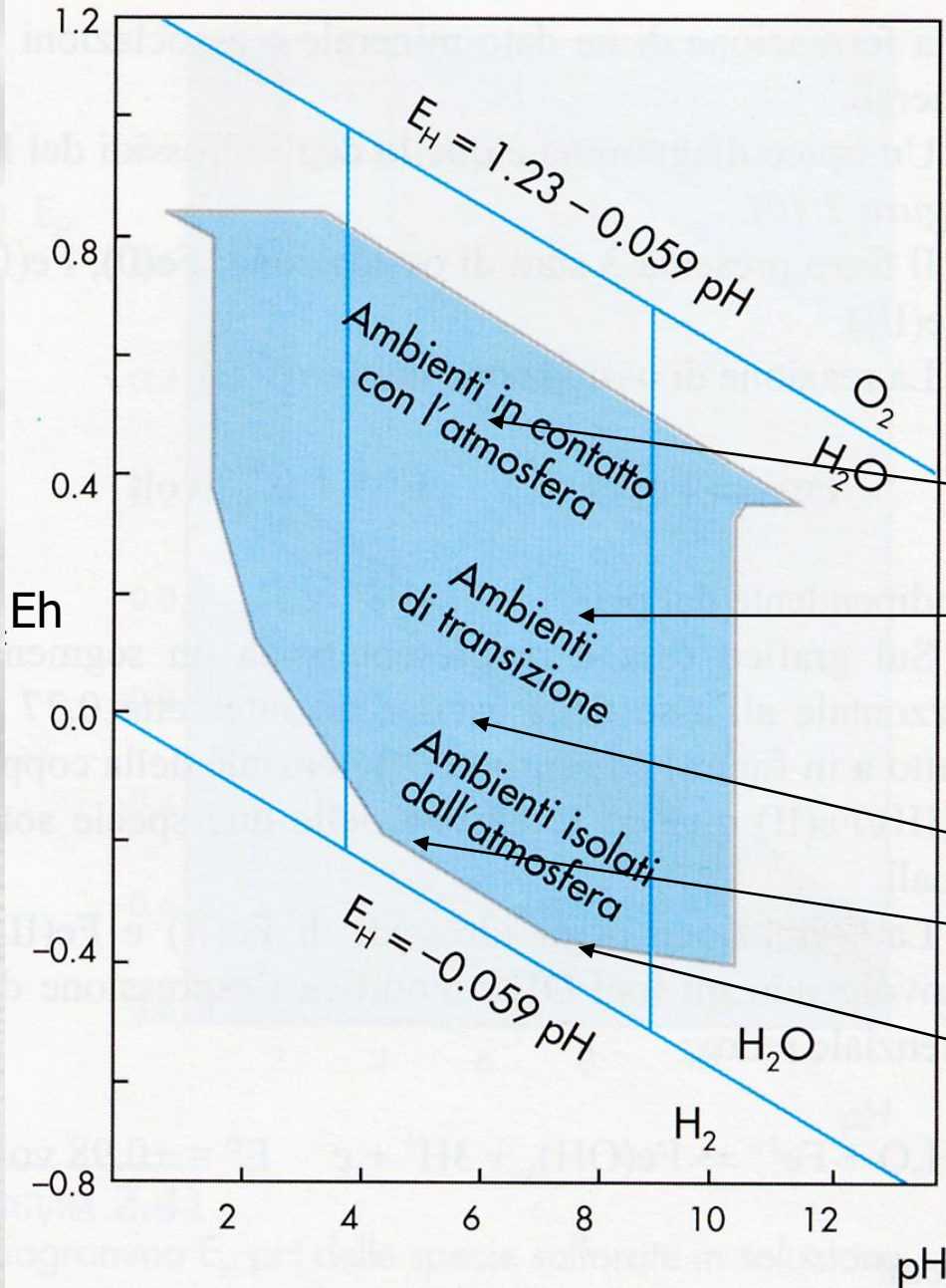
Geochimici: presenza o assenza di certi elementi, stato di ossidazione degli elementi.

Mineralogici: presenza o assenza di alcune fasi mineralogiche (solfuri: ambiente riducente, Glauconite: ambiente ossidante)

Biologici: presenza o assenza di sostanza organica



Diagramma E_H -pH di stabilità delle acque naturali



pioggia, fiumi,
acqua marina normale

acque salmastre aperte

acque profonde
acque di palude

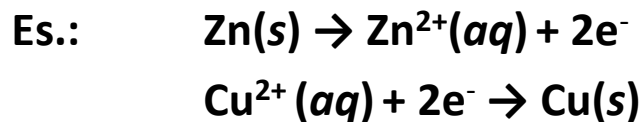
acque di impregnazione
del suolo

ambiente marino
euxinico

Processi redox

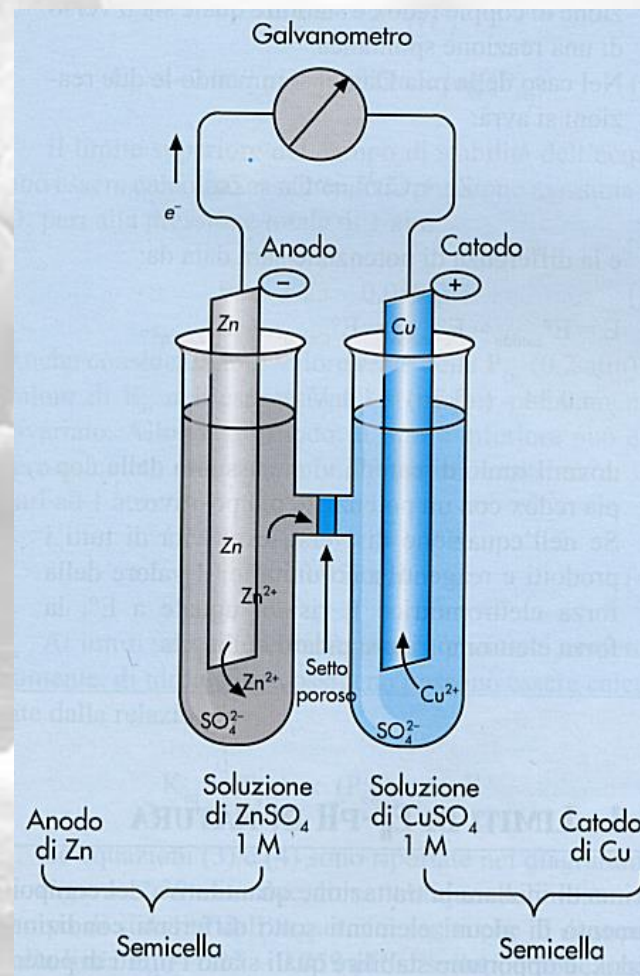
Il potenziale di ossido-riduzione " E_H " di una soluzione è la grandezza che **sta ad** indicare il carattere ossidante o riducente di un ambiente.

In ciascuna delle semicelle le specie chimiche ossidate e ridotte formano una coppia redox (forma ossidata e forma ridotta).



Gli elettroni sono spinti dalla reazione di ossidazione ed accettati dalla reazione di riduzione.

Si genera corrente elettrica (potenziale di cella, o forza elettromotrice) misurabile in Volt



Processi redox

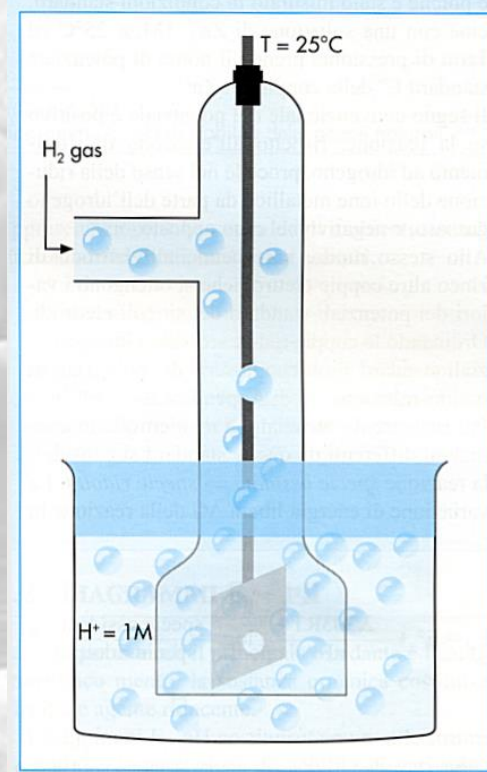
Più precisamente E_H sta ad indicare il **potenziale elettrico** di un sistema rispetto **all'elettrodo standard di idrogeno (elettrodo a gas)**.

All'interfaccia lamina di Pt-soluzione si instaura l'equilibrio $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$

se agisce da catodo: $2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$

se agisce da anodo: $H_2(g) \rightarrow 2H^+(aq) + 2e^-$

viene assegnato convenzionalmente il valore del potenziale di 0 Volts a 25°C e alla pressione di 1 Atm ad una soluzione contenente ioni H^+ con attività = 1 (concentrazione di H^+ ca. 1M) in cui è fatto gorgogliare H_2 .

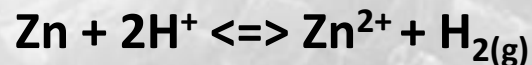


Processi redox

L'elettrodo standard di idrogeno costituisce il riferimento per le altre possibili coppie redox. **E' utile considerare il potenziale di cella come la differenza dei due potenziali di elettrodo:**

$$E^0 = E^0(\text{catodo}) - E^0(\text{anodo})$$

Combinando in una pila l'elettrodo di riferimento ad idrogeno con l'elettrodo Zn/Zn²⁺,



Il potenziale della reazione è -0.763 V .

Poiché è il potenziale **misurato in condizioni standard**, tale valore prende il nome di **potenziale standard "E⁰" per la coppia Zn/Zn²⁺**.

Il segno è positivo se la reazione, rispetto all'elettrodo di riferimento all'idrogeno, procede nel senso della riduzione dello ione metallico da parte dell'idrogeno, è negativo nel caso opposto.

Ordinando i potenziali redox.....

TABELLA A.8 Potenziali redox

Semireazioni	E°/V	Semireazioni	E°/V
$F_2 + 2e^- \Rightarrow 2F^-$	2.87	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \Rightarrow 4OH^-$	0.40
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow O_2 + H_2O$	2.07	$Cu^{2+} + 2e^- \Rightarrow Cu$	0.34
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \Rightarrow 2SO_4^{2-}$	2.05	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \Rightarrow U^{4+} + 2H_2O$	0.32
$Co^{3+} + e^- \Rightarrow Co^{2+}$	1.81	$Hg_2Cl_2 + 2e^- \Rightarrow 2Hg + 2Cl^-$	0.27
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow 2H_2O$	1.78	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2SO_3 + H_2O$	0.17
$Au^+ + e^- \Rightarrow Au$	1.69	$Pt(OH)_2 + 2e^- \Rightarrow Pt + 2OH^-$	0.16
$Pb^{4+} + 2e^- \Rightarrow Pb^{2+}$	1.67	$Cu^{2+} + e^- \Rightarrow Cu^+$	0.15
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \Rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51	$S + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2S$	0.14
$Au^{3+} + 3e^- \Rightarrow Au$	1.36	$NO_3^- + H_2O + 2e^- \Rightarrow NO_2^- + 2OH^-$	0.01
$Cl_2 + 2e^- \Rightarrow 2Cl^-$	1.33	$2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2$	0.00
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow 2H_2O$	1.23	$Pb^{2+} + 2e^- \Rightarrow Pb$	-0.126
$Pt^{2+} + 2e^- \Rightarrow Pt$	1.20	$Ni^{2+} + 2e^- \Rightarrow Ni$	-0.236
$Br_2 + 2e^- \Rightarrow 2Br^-$	1.09	$Co^{2+} + 2e^- \Rightarrow Co$	-0.282
$Pd^{2+} + 2e^- \Rightarrow Pd$	0.98	$PbSO_4 + 2e^- \Rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	-0.36
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \Rightarrow NO + 2H_2O$	0.96	$Fe^{2+} + 2e^- \Rightarrow Fe$	-0.41
$2Hg^{2+} + 2e^- \Rightarrow Hg_2^{2+}$	0.92	$S + H_2O + 2e^- \Rightarrow HS^- + OH^-$	-0.47
$H_2O_2 + 2e^- \Rightarrow 2OH^-$	0.88	$S + 2e^- \Rightarrow S^{2-}$	-0.48
$NO_3^- + 2H^+ + e^- \Rightarrow NO_2 + H_2O$	0.80	$Cr^{3+} + 3e^- \Rightarrow Cr$	-0.74
$Ag^+ + e^- \Rightarrow Ag$	0.80	$Zn^{2+} + 2e^- \Rightarrow Zn$	-0.762
$Hg_2^{2+} + 2e^- \Rightarrow 2Hg$	0.79	$PO_4^{3-} + 2H_2O + 2e^- \Rightarrow HPO_4^{2-} + 3OH^-$	-1.05
$Fe^{3+} + e^- \Rightarrow Fe^{2+}$	0.77	$Mn^{2+} + 2e^- \Rightarrow Mn$	-1.182
$Sb_2O_3 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow Sb_2O_3 + 2H_2O$	0.69	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 6e^- \Rightarrow U + 2H_2O$	-1.44
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2O_2$	0.68	$Al^{3+} + 3e^- \Rightarrow Al$	-1.68
$Sb_2O_3 + 6H^+ + 4e^- \Rightarrow 2SbO^+ + 3H_2O$	0.64	$Mg^{2+} + 2e^- \Rightarrow Mg$	-2.357
$UO_2^{2+} + 4H^+ + e^- \Rightarrow U^{4+} + 2H_2O$	0.61	$La^{3+} + 3e^- \Rightarrow La$	-2.362
$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \Rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	0.60	$Na^+ + e^- \Rightarrow Na$	-2.714
$MnO_4^- + e^- \Rightarrow MnO_4^{2-}$	0.56	$Ca^{2+} + 2e^- \Rightarrow Ca$	-2.869
$I_2 + 2e^- \Rightarrow 2I^-$	0.54	$Ba^{2+} + 2e^- \Rightarrow Ba$	-2.90
$Cu^+ + e^- \Rightarrow Cu$	0.52	$K^+ + e^- \Rightarrow K$	-2.93
$NiO(OH) + H_2O + e^- \Rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$	0.49	$Li^+ + e^- \Rightarrow Li$	-3.040
$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow S + 3H_2O$	0.45		

I potenziali redox vengono misurati come differenza di potenziale che si stabilisce tra un elemento e una soluzione dei suoi ioni in concentrazione 1 molare avendo come elettrodo di riferimento quello di idrogeno

I potenziali di tutte le reazioni misurate relativamente alla reazione nelle medesime condizioni di temperatura, pressione e attività, vengono indicati come **potenziali standard "E°"**

Per calcolare E_H, il potenziale di qualsiasi coppia redox (non in condizioni standard), **si considera la reazione *specie ossidata* => *specie ridotta*** definita quantitativamente

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[\textit{specie - ridotta}]}{[\textit{specie - ossidata}]}$$

R costante dei gas
(0.0821 L atm K⁻¹ mol⁻¹)

T temperatura in K

Poiché in termini di energia elettrochimica $\Delta G = -nEF$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\textit{specie - ridotta}]}{[\textit{specie - ossidata}]}$$

n numero di elettroni

F costante di Faraday (9.65 kC mol⁻¹)

E_H , il potenziale di qualsiasi coppia redox, è ricavato dalla nota **equazione di Nerst**:

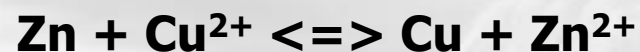
$$E_H = E^\circ + \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{[specie - ridotta]}{[specie - ossidata]}$$

con:	E° potenziale standard	2,303	fattore di conversione ln-log
	R costante dei gas (0.0821 L atm K ⁻¹ mol ⁻¹)	T	temperatura in K
	n numero di elettroni	F	costante di Faraday (9.65 kC mol ⁻¹)

Mentre il **pH** indica la capacità di un sistema di fornire protoni, l' E_H da indicazioni sulla capacità di fornire elettroni ad un agente ossidante!

Per convenzione, **più positivo** è il valore del potenziale **più ossidante** è il sistema considerato rispetto all'elettrodo all'idrogeno

Se ritorniamo al caso della pila.....



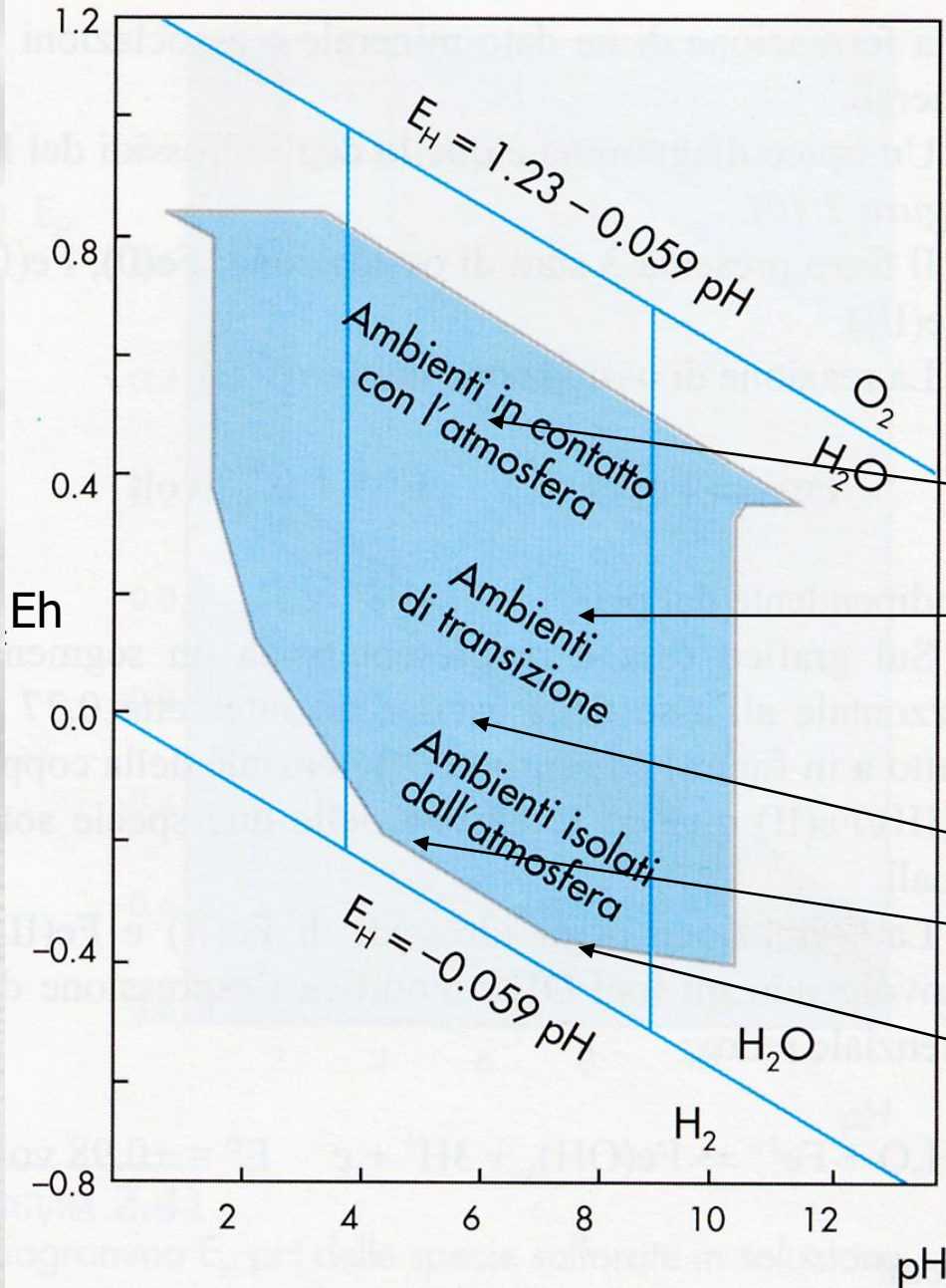
$$E_H = E^0 \text{ catodo} - E^0 \text{ anodo}$$

$$E_H = E^0_{\text{Cu/Cu}^{2+}} - E^0_{\text{Zn/Zn}^{2+}}$$

$$E_H = 0.34 - (-0.76) = 1.1 \text{ V}$$

Il ruolo del catodo è assunto dalla coppia redox con un potenziale più positivo

Diagramma E_H -pH di stabilità delle acque naturali



pioggia, fiumi,
acqua marina normale

acque salmastre aperte

acque profonde
acque di palude

acque di impregnazione
del suolo

ambiente marino
euxinico

Diagramma E_H -pH (Ferro)

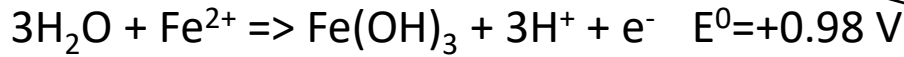
Sono un utile strumento per definire le condizioni di stabilità dei minerali nelle differenti condizioni ambientali.

a) ossidazione



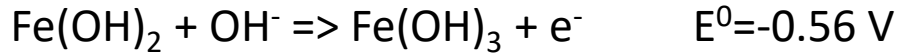
$$E^0 = +0.77 \text{ V}$$

b) formazione di idrossidi (amb. acido)



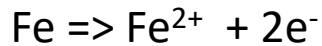
da cui $E_H = 0.98 - 1.77\text{pH}$

c) formazione di idrossidi (amb. basico)



da cui $E_H = 0.27 - 0.059\text{pH}$

d) riduzione del ferro nativo



$$E^0 = -0.41 \text{ V}$$

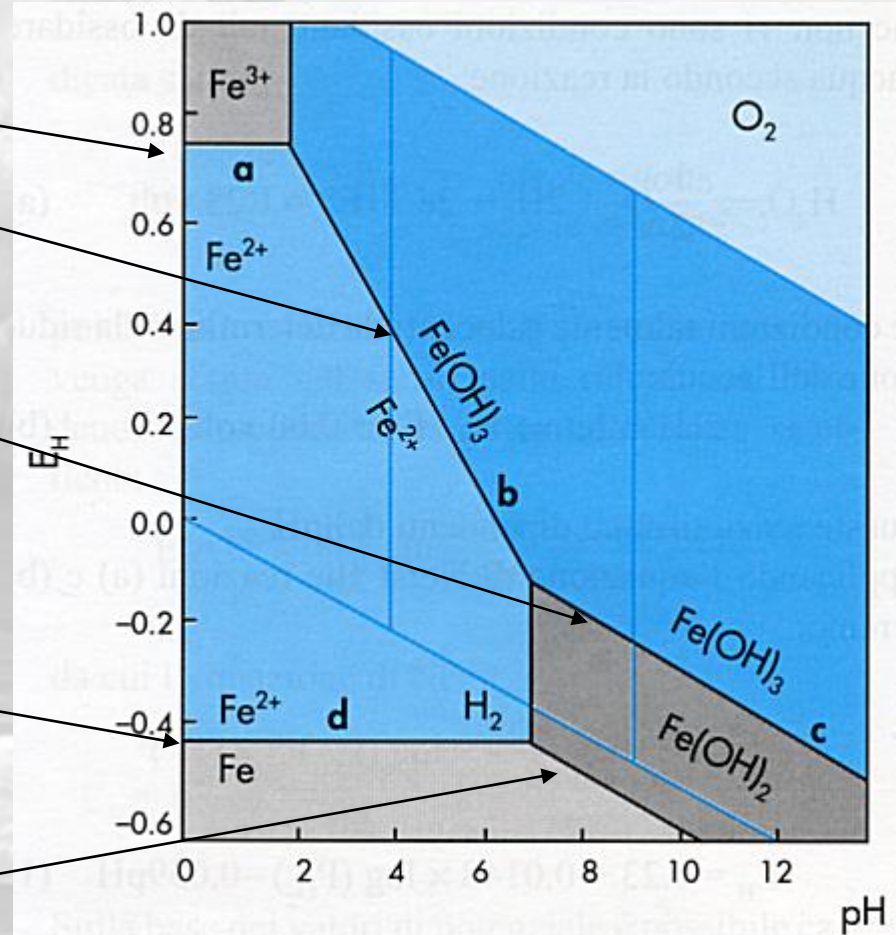
e) formazione di idrossidi (amb. basico)



$$E^0 = -0.89 \text{ V}$$

da cui $E_H = -0.064 - 0.059\text{pH}$

Stati di ossidazione: Fe (0), Fe(II), Fe(III)



Limiti di E_H e pH in ambienti naturali

La presenza di acqua sulla superficie terrestre indica che non ci sono condizioni ossidanti tali da ossidare l'acqua secondo la reazione:



nè condizioni tanto riducenti da determinare la riduzione dell'acqua secondo la:



Le reazioni sono dipendenti dal pH.

Applicando l'equazione di Nerst alle due reazioni si ottiene:

$$E_H = 1,23 + 0,059/2 \times \log (P_{\text{O}_2})^{1/2} \times (\text{H}^+)^2$$
$$E_H = 1,23 + 0,0148 \times \log (P_{\text{O}_2}) - 0,059 \text{ pH} \quad (\text{a})$$

$$E_H = -0,059/2 \times \log (P_{\text{H}_2})/(\text{H}^+)^2$$
$$E_H = -0,059/2 + 0,0296 \times \log (P_{\text{H}_2}) \quad (\text{b})$$

Il limite superiore del campo di stabilità dell'acqua può essere calcolato assumendo la pressione massima di O_2 pari a quella atmosferica (**1 atm**), otteniamo quindi:

$$\text{a')} E_H = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$$

mentre per il limite inferiore possiamo considerare il limite massimo della pressione di H_2 pari a quella atmosferica e avremo

$$\text{b')} E_H = -0,059 \text{ pH}$$

Reazioni redox nelle acque naturali

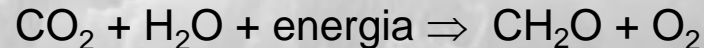
- Le condizioni redox, ossidanti o riducenti, di un sistema naturale dipendono da due processi contrapposti:

FOTOSINTESI e RESPIRAZIONE (mineralizzazione della sostanza organica)

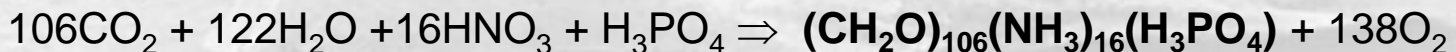
- **Il punto di partenza ?**

la sostanza organica terrestre oppure acquatica

- **Nell'ambiente marino, il FITOPLANCTON è il produttore primario più abbondante.**



- **Il fitoplancton ha bisogno, oltre che di H₂O e CO₂, di N inorganico disciolto e P che possono essere definiti come reagenti limitanti la fotosintesi. Incrementando questi elementi chimici si stimola la crescita della biomassa vegetale, questa è la ragione per cui vengono definiti nutrienti.**



La rimineralizzazione della sostanza organica

Avviene attraverso processi di ossidazione che possono seguire due vie:

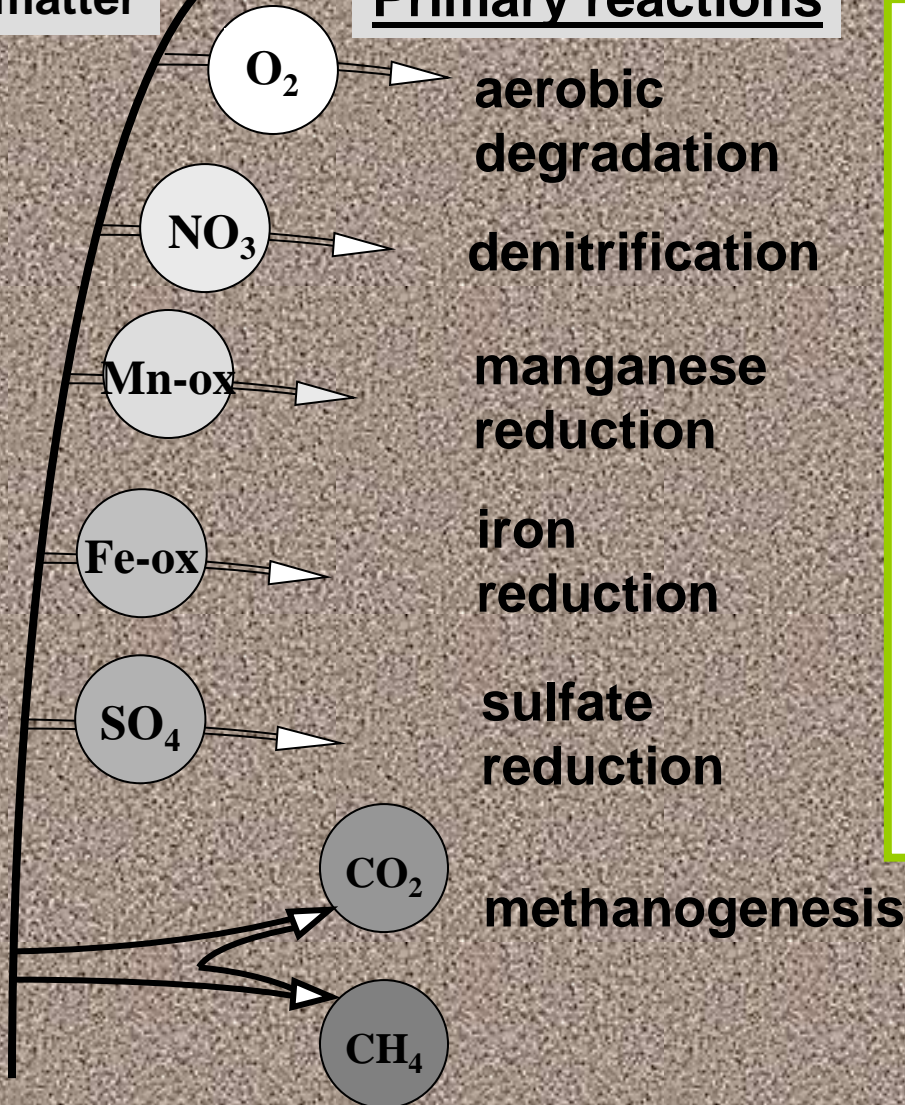
1. **Metabolismo aerobico:** può essere rimineralizzata dall'attività metabolica dei batteri eterotrofi oppure dalla respirazione aerobica quando l'O₂ è presente in quantità sufficienti nella colonna d'acqua soprastante il sedimento o nelle acque interstiziali producendo CO₂, NO₃ (nitrificazione) e PO₄.
2. **Metabolismo anaerobico:** esaurito l'O₂, i microrganismi si spostano su un altro "accettore" di elettroni tra gli ossidanti secondari (NO₃, MnO₂, Fe₂O₃ e SO₄).

Redox Reactions

Esiste una sequenza ordinata di reazioni redox, nella quale le più favorite dal punto di vista energetico avvengono prima

Organic matter

Primary reactions



Quantitativi di energia libera prodotta da diversi elettroni-accettori (ossidanti) per la sostanza organica.

I valori di ΔG^0 sono riferiti a moli di glucosio.

Agente ossidante	ΔG^0 (kJ/mole)
O ₂	-3190
NO ₃	-3090
MnO ₂	-2750
Fe ₂ O ₃	-1410
SO ₄	-380
Formazione di CH ₄	-350