



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 1893A -

ANNO: 2016

A P P U N T I

STUDENTE: Castellana Carlo

MATERIA: Chimica Ambientale - Prof. Fiore

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.

- PIMILIA AMBIENTALE

L'attenzione verso l'ambiente ed i suoi problemi ha subito, negli ultimi anni un crescente attenzione. Il merito spetta principalmente ad una rivoluzione del rapporto uomo-ambiente, che ha favorito un mutato atteggiamento verso le tematiche ambientali ed ha aperto nuove prospettive alla riflessione scientifica.

Questa presa di coscienza ha spinto gli scienziati ed i governi dei paesi più industrializzati a confrontarsi con l'essenziale sviluppo dell'innovazione tecnologica con la questione ambientale.

La scienza ambientale è, nel suo più ampio significato, l'unione di interazioni che emergono tra gli ambienti terrestri, acquatici, viventi ed antropologici.

Essa include le leggi emanate dai governi e tutte le discipline come la chimica, la biologia, l'ecologia, la sociologia che descrivono tali interazioni. La scienza ambientale si è evoluta in modo significativo grazie alle ricerche effettuate nei mari e nei laghi in cui gli organismi viventi compiono i loro cicli vitali. Studiando i fattori ambientali che incidono sugli organismi e sui modi in cui essi interagiscono fra loro.

La tecnologia ha influito ha influito negli ambienti in cui tutti gli esseri viventi devono vivere. Perciò la tecnologia potrebbe essere considerata strettamente in funzione di come uno mondo nell'ambiente e del modo in cui, viene intelligentemente da persone preparate alla scienza dell'ambiente, possa aiutare piuttosto che danneggiare il ambiente Terra, dalla quale tutti gli esseri viventi dipendono per il loro benessere e la loro esistenza.

La scienza ambientale, quindi, comprende diversi punti di vista dai quali si descrivono le interazioni tra i diversi componenti ambientali.

L'ambiente è formato da diversi componenti: aria, acqua, terra, etc. Questi sono fortemente collegati alla tecnologia.

Tradizionalmente la scienza ambientale è divisa fra lo studio dell'atmosfera, dell'idrosfera, della geosfera e della biosfera.

L'atmosfera è il guscio strato di gas che circonda la superficie terrestre.

Essa oltre ad analizzare il suo ruolo di riserva di gas, unifica la temperatura della Terra, emette l'energia e le diverse radiazioni elettromagnetiche, trasporta l'energia latente dalle regioni equatoriali e fonde, nel ciclo idrologico del sistema per i movimenti in fase liquida dell'acqua.

L'idrosfera contiene l'acqua terrestre. Oltre il 97% dell'acqua presente nella Terra si trova negli oceani e la maggior parte dell'acqua dolce è ghiacciata. Perciò solo una piccola parte dell'acqua è coinvolta realmente nei processi terrestri, atmosferici e biologici. Ad esclusione dell'acqua marina, l'acqua che circola nei fiumi e nei laghi ambientali si trova nell'atmosfera, nel sottosuolo come acqua di falda e in torrenti, fiumi, laghi, stagni e bacini artificiali come acqua superficiale.

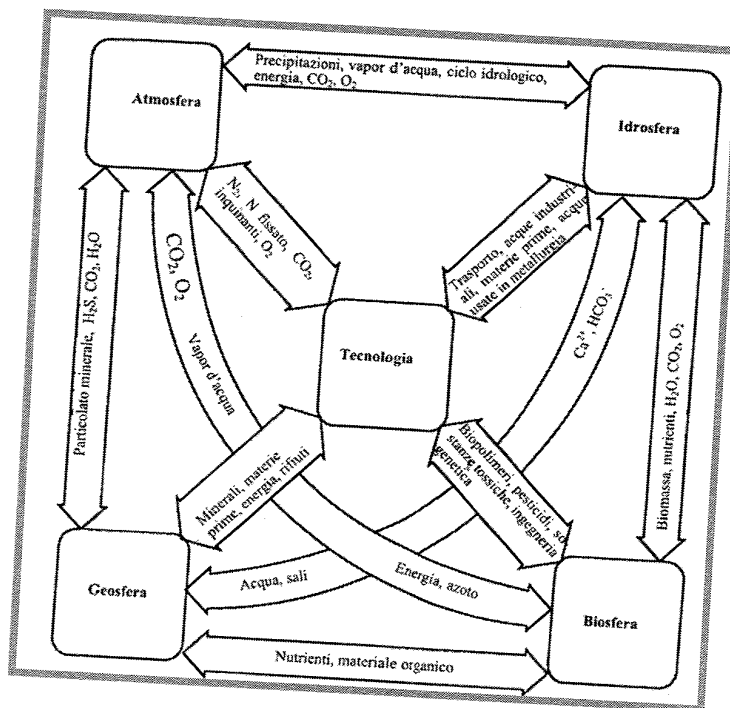


Figura 1.1 Relazioni tra gli ambienti aria, acqua, suolo, sistemi viventi in rapporto con la tecnologia.

- Interazione geosfera - atmosfera: sostanze come H₂S, CO₂ sono usate in atmosfera e derivate da processi biologici presenti nella biosfera.
- Interazione atmosfera - idrosfera: sono gli scambi descritti nel ciclo idrogeologico. Si hanno anche scambi di gas ed energia.
- Interazione idrosfera - biosfera: trasferimenti di biomasse, sostanze nutritive (gas) come CO₂, O₂, H₂O vap.
- Interazione biosfera - atmosfera: scambi di energia, gas, H₂O vap.
- Interazione geosfera - idrosfera: scambi che riguardano acque rip. e sotterranee. Vapore acque che condensano e sali.
- ... ecc.

affetto per gli elementi difettivi costituisce, il costume ha un effetto e quello di barricata e sui base (cioè se ho un valore di soglia per una risposta ovvero sui base, schiacciato verso le cresce).

e formata delle specie che si volgono al di fare venne esplicito mediante l' effetto di specie beneficio o effetto beneficio.

Esistono poi delle sostanze dette farmacologiche (sostanze di origine antropica, estratta ed un organismo) il cui esperimento dello umore dove - impeto e quello in rosso.

CENNI SUI CONTAMINANTI:

allo sentire le azioni chimiche possono avere diversi punti di vista:

- cinetico: si valuta lo velocità di una certa reazione chimica. Al seno di esse equazioni matematiche per representare le cinetiche delle reazioni. finché e queste equazioni richiedono le costanti cinetiche k.

Le equazioni cinetiche e l'ordine dell' modello (ordine delle reazioni)

risultano e confrontati le diverse reazioni del punto di vista della velocità

termodinamico: quando definiamo lo stato di equilibrio con delle costanti k energia libera (per $\Delta G = 0$). L' energia tende ad essere minimizzata allo stato di equilibrio: bilanciamento tra entropia ed entalpia.

comparti ambientali si trovano in equilibrio dinamico. Il unico superio ambientale prossimo ad uno stato di equilibrio statico e lo spazio e corso delle cinetiche lente delle reazioni che più avverzano.

un contaminante s'intende qualunque agente di tipo fisico o chimico che altera o stato chimico di un certo comparto ambientale.

Quindi il contaminante può intervenire modificando i parametri fisici e chimici costitutivi di un certo comparto ambientale:

- può alterare i parametri ambientali (abbondanza relativa) di substanze inorganiche presenti nei comparti ambientali;

- può alterare le condizioni di comparto stesso.

e specie chimiche contaminanti possono essere seppelite in fenomeni di tipo fisico involontariamente rispetto dell' impulso nei voci comparti ambientali) e chimico che alterano il destino dell' impulso stesso nell' ambiente (reazioni di ossidazione di idrocarburi ecc.).

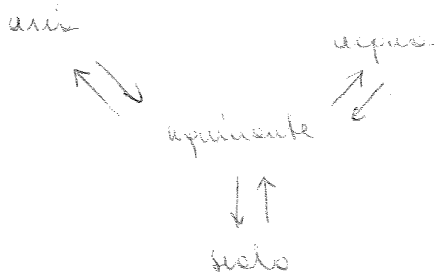
fenomeni di tipo fisico comprende le disturbi chimici degli impulsi, fenomeni chimici, miscela, temperatura legami e contaminanti alla formazione di nuovi solventi.

Al seno per fenomeni biologici che possono alterare le disturbi chimici dei contaminanti biodegradabili ed opere di agente vivente), molte il contaminante stesso può essere biodegradato dall' organismo vivente.

PILOPIMETA' DEI CONTAMINANTI

Un contaminante è un agente fisico, chimico oppure biologico in grado con le proprie presenza oppure con il proprio comportamento di emettere un dato all'ambiente.

L'interazione dell'inquinante con i principali comparti ambientali (consideriamo aria, acqua e suolo) è determinata dalle proprietà dell'inquinante stesso, dalle proprietà dei comparti ambientali, dalle interazioni reciproche fra i comparti.



È tipo di processi che emergono in aria, acqua e suolo e coinvolgono il loro stato naturale e gli inquinanti sono per lo più processi di natura eterogenea, cioè processi che coinvolgono più fasi (sentate che si trovano in stati fisici differenti) e altre perché, nelle dinamiche ambientali i processi cinetici sono piuttosto rari. Ad esempio gli equilibri di acido-base, di dissociazione e precipitazione, o di formazione la specie che stato gassoso sono processi eterogenei.

Le proprietà chimico-fisiche importanti per determinare il loro destino dell'inquinante sono: la solubilità chimica (la tendenza di un certo agente fisico o chimico a reagire con altre sostanze presenti nei comparti ambientali oppure adsorbite da minerali, colloidali), la biodegradabilità (la tendenza ad essere depredati ed operati dai microrganismi), la volatilità (tendenza a passare in fase gassosa), la volatilità (tendenza di una certa specie a trasferirsi in fase gassosa) e la tendenza alla adsorbizione.

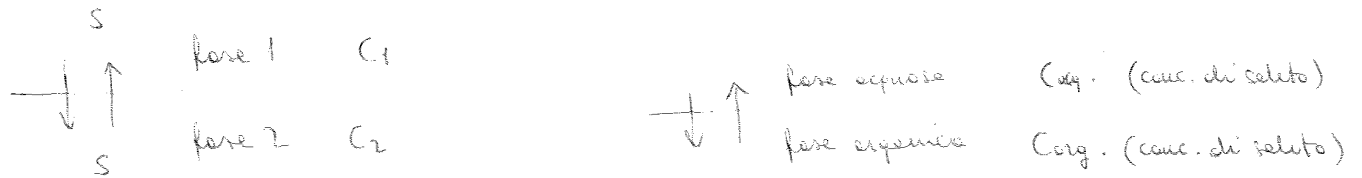
La solubilità, la volatilità e la tendenza alla adsorbizione sono caratteristiche che dipendono dalla loro origine, se quali sono le caratteristiche delle molecole dei contaminanti che determinano queste proprietà e sulla loro applicazione (cioè sull'influenza di queste proprietà sul comportamento dell'inquinante nell'ambiente).

Queste proprietà influenzano il comportamento degli inquinanti all'interfaccia fra fasi diverse (qualche influenza: processi eterogenei).

Un inquinante ambientale può essere di tipo diverso facendolo riferimento ad una sua natura (aria, acqua, suolo o interazione), una fase gassosa (aria) ed una solida.

Le proprietà più rilevanti sono: volatilità: prop. a passare in fase gassosa, solubilità: prop. di solubilità in acqua, biodegradabilità: (della particella).

o ripartizione è un fenomeno attraverso il quale un certo soluto si distribuisce tra due fasi differenti e immiscibili. A seconda dell'attività (meglio ^{dire} affinità) del soluto a ciascuna delle fasi, si avrà una concentrazione nella fase 1, ed una nella fase 2. Si considera solitamente la ripartizione di un certo soluto tra una fase acquosa ed una organica.



o presenza della doppia faccia indica che si è in presenza di un equilibrio nel punto di vista termodinamico al raggiungimento dell'equilibrio quando parte del soluto ha abbandonato la fase acquosa per trasferirsi nella fase organica, e viceversa si arriva all'equilibrio di ripartizione.

Quanto vale la parte di soluto che si distribuisce in una fase oppure nell'altra? Da che cosa è determinato l'abbandono relativo della concentrazione nella fase acquosa e della concentrazione nella fase organica?

Dall'affinità di quel certo soluto cioè di quella certa specie chimica per la fase acquosa e per la fase organica. Da un punto di vista termodinamico l'equilibrio è descritto dalla costante di ripartizione K_D (dato dal rapporto tra le concentrazioni del soluto in fase organica e in fase acquosa se si ipotizza il trasferimento del soluto dalla fase acquosa a quella organica, inverso se il processo avviene in modo inverso cioè dalla organica all'acquosa).

$$K_D = \frac{[C_{org}]}{[C_{aq}]}$$

in fase acquosa intendiamo le specie solubili, cationiche, il sapere acquoso in soluzione. Per fase organica intendiamo la frazione organica del soluto, e particelle di tipo hanno una componente inorganica ed una organica (definita in genere carbonio organico). Questo frazione organica è presente in forme diverse anche nelle acque naturali (detta NOM = natural organic matter).

quando la ripartizione regola il processo di trasferimento di una certa specie chimica tra due fasi immiscibili fra loro (adattare queste fasi sono l'acqua e la fase organica (quella del soluto o la NOM)).

Ciascuna specie chimica presenta una certa tendenza alla ripartizione che si misura con il valore del K_D . Se K_D è elevato si ha tendenza diretta al trasferimento di una sostanza alla fase organica.

ma persone rilevante del cambiamento, però, rimane presente con fase libera (a cui due volubilità, stabilità, spontaneità)

fattori di influenza queste tre proprietà sono le fasce intermedie, o distribuzione di un cambiamento attraverso le fasce ma sostanza di spontaneità, per cui con il passo del tempo (per effetto ad esempio delle variazioni logorand di temperatura) si può avere una certa frangibilità della fase libera a stabilizzarsi oppure con le proprietà attese si può avere una volubilità alla fase libera. Questo significa, anche che più un agente inquinante è lontano dal tempo, più difficile è rinunciare l'inquinante.

alle le volubilità sono fasce insieme le fasce intermedie queste sono fasce di stato stabilizzate e sono determinate dalla distribuzione degli elettroni nel gesto la volubilità degli stati che compaiono le molecole stesse.

si può avere una distribuzione elettronica (nel gesto di volubilità degli stati che compaiono le molecole) non uniforme di modo naturale: è il caso delle cosiddette curve permanenti. Si possono avere delle distribuzioni non uniformi in questo gli elettroni nel gesto di volubilità passano liberamente (modo casuale).

queste distribuzioni non vengono immediatamente indicate negli stati volubilità, alla stato molecole o di altra molecole di altra sorte, distribuzione casuale non casuale. I modi casuali degli elettroni sono forzati dall' energia termica: non regime intermedie più deboli si hanno gli elementi dell' energia termica calcolando in liquido parte aperta. modi fasce più deboli sono allo stato solido, più forti e più stretti. In un solido le dispersioni fra le molecole favoriscono l' abbassamento dell' energia termica o perdite le fasce di tipo attrattivo rispetto alle repulsive. Le fasce di tipo attrattivo portano a compensazione indotte, anche l' aumento dell' energia, attraverso il modo disordinato degli elettroni, portano a disordine. Dal punto di vista pratico annunciando la temperatura di un liquido ovvero un gas, rispetto un solido.

o condensazione è la manifestazione di fasce di tipo attrattivo, al diminuire libbe temperatura l'energia termica delle molecole di una certa specie allo stato generale diminuisce e lo spazio condensazione, rende a passare allo stato liquido. La temperatura alta può anche la condensazione di un gas è il punto di ebollizione. Se il gas condensato è sottoposto ad una ulteriore abbassamento di temperatura, si entra ad uno stato nel quale l'energia termica è cort bene che tra le molecole prevale le fasce attrattive: si giunge allo stato solido si raggiunge il punto di fusione.

o stato solido è lo stato della materia più ordinato che si può immaginare: le fasce attrattive vincono l'energia cinetica.

le specie volubili hanno fasce intermedie relativamente deboli. Alle temperature considerate nei comuni processi ambientali, l'energia termica è prevalente e vince l'attrazione tra le molecole delle specie molto volubili e dunque non tendono a trasferirsi in fasce meno in misero inquinare o nuocere

In questo punto analizziamo quali sono fattori che regolano le loro forme (ovvero le loro forme). Questi sono l'elettrostatico, legami chimici e geometrici alle molecole.

* Forze intermolecolari sono forze di natura elettrostatica. Le molecole sono composte da atomi che presentano una certa distribuzione elettronica che può essere simmetrica e tale asimmetria può essere positiva (gruppi metilici) e forse attrattiva ha le molecole sono determinate dalle interazioni elettrostatiche e forze di tipo attrattivo che competono con l'energia cinetica sono forze di tipo elettrostatico.

Intensità dell'attrazione fra differenti molecole e fra i differenti atomi all'interno di una stessa molecola dipende dal destino degli elettroni nel processo di legame. Gli atomi che compensano le molecole.

e se ha o che fare con un legame covalente si ha una concezione di elettroni mentre in un legame covalente si ha concezione degli elettroni.

anche la forma dei legami chimici che c'è a suo volta determinata dal destino degli elettroni del processo di legame determinando l'intensità delle forze intermolecolari.

Legami chimici determinano le forze intermolecolari (cioè l'attrazione fra gli atomi all'interno della molecola - di uno certo peso chimico) ma le interazioni termiche (cioè le attrazioni fra diverse molecole di quello stesso specie chimica diverse molecole di una determinata specie chimica e quelle di altre).

nel legame covalente si ha concezione di elettroni per cui un atomo perde ed ottiene un elettrone da un altro atomo che lo riceve perde e cedendo. Si formano le caratteristiche una carica positiva ed una negativa nella molecola.

o forza del trasferimento da un atomo all'altro è determinata dall'elettronegatività di un atomo. Per elettrostatico s'intende la tendenza di un certo atomo ed ottiene elettroni.

e specie chimiche sono classificate in base alle forze elettrostatiche secondo la teoria di Pauling.

un legame covalente si ha la concezione di elettroni fra due atomi non può contenere la forma degli orbitali del processo di legame degli atomi con una scala relativa di intensità dei legami covalenti. Più orbitali che si sovrappongono algoritmo denso note o legami covalenti efficienti. Ad esempio i più efficienti sono i legami singoli (s), i legami semplici carbonio-carbonio oppure carbonio-idrogeno.

Legami doppi e legami tripli sono meno intensi dei singoli. La sovrapposizione fra orbitali sp² è più efficace di quella fra due orbitali di forma lobata e di concezione da note o legami più intensi. Questo perché la forma degli orbitali è la concezione di probabilità di trovare gli elettroni in quella regione di quella forma infatti sovrapposizione due orbitali di forma sferica o una probabilità più alta che questi elettroni si trovano in rispetto alla sovrapposizione di due orbitali di forma meno simmetrica (lobati).

* possibile forze da essere considerate

che si trovano

50%

50%

→ direzione in cui il legame è principalmente ionico
 ↓
 → direzione in cui il legame è principalmente covalente

1,7

ΔEN

Il valore 1,7 di ΔEN è il punto di confine tra legami principalmente ionici e legami principalmente covalenti.

si il legame covalente polare ma non rappresenta il momento di dipolo (4) questo è una grandezza vettoriale (intensità, direzione e verso).



$\mu = \delta \cdot d$

esistenza di momenti delle molecole alle loro geometrie

le molecole che contengono legami covalenti polari non sono necessariamente polari e le polari dipendono in misura determinante dalla loro geometria

invece se una molecola è polare, si può dire che ha un momento di dipolo netto non nullo e comunque l'angolo di inclinazione del momento di dipolo rispetto all'asse di simmetria è minore di 90° se è un grado di riflettività

una molecola polare ha un momento di dipolo netto non nullo

la presenza di legami polari, polari e covalenti non sufficienti a determinare un momento dipolare netto

è molto importante per la geometria per determinare se una molecola è polare e quanto il suo momento dipolare netto è grande

una molecola è polare se ha un momento di dipolo netto non nullo



due momenti di dipolo che si annullano tra loro e la molecola è non polare

perché una molecola non polare $\epsilon_p \neq 0$

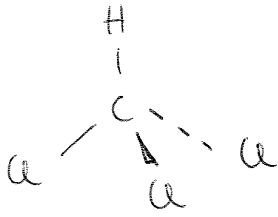
invece condizioni necessarie e sufficienti affinché una molecola sia polare sono la presenza di legami covalenti polari e che la loro geometria permetta che la somma dei momenti di dipolo non sia nulla

la presenza di legami polari non è sufficiente a determinare la polarità

correlazione tra polarità delle molecole e solubilità

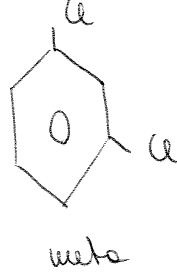
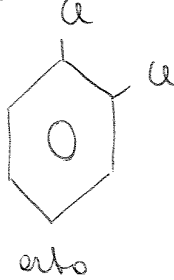
la regola generale è che molecole polari sono solubili in solventi polari e viceversa. Ad esempio il metano CH_4 (molecola non polare) è solubile in acqua (solvente polare) mentre il diossido di carbonio CO_2 (molecola non polare) non è solubile in acqua (solvente polare).

- CHCl₃ (cloroformio o triclorometano):



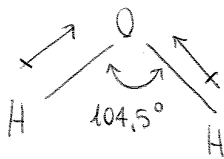
Struttura tetraedrica, molecola polare, $\epsilon\mu \neq 0$.

- C₆H₄Cl₂ (ortodiorobenzene e metadiorobenzene):



$\epsilon\mu \neq 0$, polare.

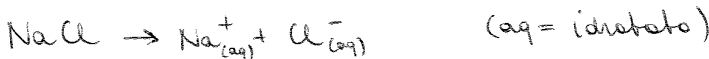
È fatto che una molecola sia asimmetrica, lo rende polare.
 Esempio importante di molecola polare è l'acqua (H₂O):



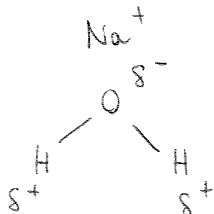
La molecola è polare $\epsilon\mu \neq 0$ (asimmetria).

La molecola di acqua grazie alla presenza dell'eteroatomo legato ad un atomo molto più elettronegativo (ossigeno) di generare una particolare tipologia di forze intermolecolari: il legame idrogeno.

e mettiamo insieme molecole con legami ionici con quelle che hanno legami covalenti che sono consideriamo ad esempio NaCl in acqua. NaCl è un sale (eletrolita forte), questo si dissocia in uno ione positivo (Na⁺) e in uno ione negativo (Cl⁻). Si ha la idratazione.



l'acqua solvata (cioè si orienta intorno agli ioni in modo da disporre le cariche parziali in prossimità delle cariche permanenti di segno opposto) gli ioni.



Se cerchiamo di distinguere in acqua delle specie non polari o molto scarsamente polari creiamo difficoltà (invece con una solubilità bassissima della specie considerata).

La solubilità è bassissima perché le forze intermolecolari che ottengono tra loro le molecole delle specie apolari sono più intense di molto rispetto alle forze che si creano tra molecole d'acqua e le molecole della specie apolare.

Tutte le molecole sono soggette al costo degli elettroni (nel senso di interazione) ed al costo delle molecole stesse. Le molecole apolari non solubilizzano in acqua in quanto hanno forze intermolecolari forti, ma si creano i cosiddetti dipoli indotti. Si creano dipoli indotti (momenti di dipoli indotti) a risultato del costo di elettroni e molecole. È un fenomeno istantaneo di equilibrio.

o polarizzabilità da la misura di quanto facilmente un dipolo istantaneo possa essere indotto in un atomo oppure in una molecola da un campo elettrico di un altro dipolo istantaneo.

Le dimensioni degli atomi e il peso molecolare hanno una forte influenza sulla polarizzabilità, questo perché molecole grandi e con elevato peso presentano un numero elevato di elettroni e nuclei elettroniche di dimensioni maggiori polarizzate a distanze elettricamente elevate dal nucleo. Molte delle piccole molecole (ad esempio H_2O) non si usano indicare la polarizzabilità perché la molecola è piccola e la nube elettronica ha una distribuzione precisa e difficile da modificare da campi elettrici di dipoli istantanei e altre molecole, le molecole di grandi dimensioni presentano una polarizzabilità che aumenta all'aumentare delle dimensioni e peso delle molecole.

Il concetto chiave della polarizzabilità è quindi la distribuzione delle nubi elettroniche, la misura della distribuzione delle configurazioni simmetriche delle nubi elettroniche delle molecole apolari.

Insieme le molecole di grandi dimensioni sono più facilmente polarizzabili perché anche la distribuzione elettronica è in una configurazione più lontana dal nucleo e quindi è facilmente influenzabile da un campo elettrico.

in una molecola è polarizzata, tanto più sereno, cedere le forze di dispersione e di coesione più strette sereno il punto di ebollizione fisico.

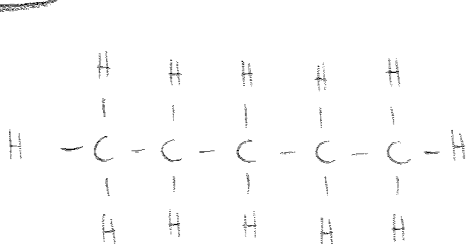
tra gli atomi e le molecole presentano un certo grado di polarizzabilità questo è alto per le molecole polari e grande per quelle apolari.

In conclusione, maggiore è il peso molecolare, più elevata è l'ampiezza delle forze intermolecolari (nel caso specifico sono forze di dispersione) e i punti di ebollizione e fusione, al contrario la volatilità diminuisce.

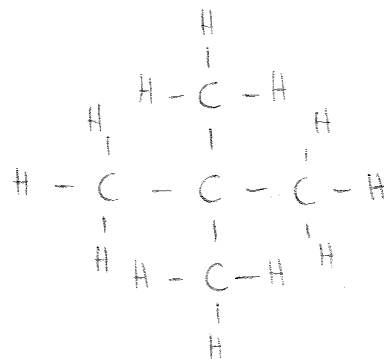
però di peso molecolare dipende molto soprattutto la geometria molecole con strutture meno presentano forze intermolecolari più intense rispetto a molecole con strutture ramificate. Considerando gli alcoli (molecole apolari) si nota come all'aumentare dei pesi molecolari aumenta il punto di ebollizione, inoltre le forze intermolecolari aumentano.

	Peso mol.	T amb	peb (°C)
F_2	38	gas	-188
Cl_2	71	gas	-34
Br_2	161	liquido	59
I_2	254	solido	184

considerando due isomeri comuni del pentano (C_5H_{12}): il normale pentano e il di metil pentano



normale pentano
 peb = 37°C



di metil pentano
 peb = 9,5°C

meno perché più elastica e lo polarizza, più forte saranno le forze intermolecolari e quindi tende a presentare scarsa solubilità in acqua.

l'importante fare riferimento agli alcoli (molecole che contengono un gruppo ossidrilico

CH_3OH (metanolo)	↑ aumentano i pesi molecolari ↓	solubilità a 25°C
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$ (etanolo)		∞
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ (propanolo)		∞
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ (butanolo)		0,95 mol/l
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ (pentanolo)		0,15 mol/l

di alcoli e hanno peso molecolare sono in generale estensivamente solubili in acqua perché sono in grado di formare legami idrogeno (si dice che sono perfettamente miscibili in acqua).

la solubilità degli alcoli diminuisce drasticamente all'aumentare del peso molecolare ed è particolare all'aumentare degli atomi di carbonio (da 4 atomi di C in poi).

Questo perché gli alcoli sono in genere rappresentati come R-OH, cioè da un radicale alchilico (derivato dagli alcani) che è apolare e idrofobo e da un gruppo ossidrilico (OH) che è una specie idrofila; quindi all'aumentare degli atomi di C, aumenta l'importanza del gruppo alchilico che è idrofobo, relativamente al gruppo ossidrilico che è idrofilo e la conseguenza è che il molecolo diviene meno solubile (fino a 3 atomi di carbonio, prevale la parte idrofila della molecola su quella idrofoba).

continuando la trattazione sulla distribuzione dei contaminanti in aria, acqua e suolo, ritorna del fenomeno della volatilità.

ricordiamo che stiamo sempre parlando di trasferimento di fase, quindi di fenomeni che non implicano alcun cambiamento nelle molecole dei contaminanti: non si crea rottore di legami chimici, né formazione di legami chimici.

cominciamo di quello che si chiama mass transfer cioè di trasferimenti di massa.

la solubilità determina il trasferimento dei contaminanti organici presenti sottostanti in fase libera oppure discolti in acqua oppure adsorbiti su una fase solida alla fase gassosa contenuta nell'aria dell'atmosfera oppure dell'aria che si trova nella fase sottile suolo.

in concetto utile da ricordare è che nella zona sottile del sottosuolo (acquifero) la presenza dei gas discolti in acqua è inferiore rispetto alla pressione dell'acqua, nella fase superiore (vadosa) invece il fenomeno inverso cioè la presenza dell'acqua inferiore rispetto alla pressione dell'aria quindi la zona vadosa si dice che si trova in leggera depressione (cioè nella possibilità il fenomeno della risalita dell'acqua dalla capillarità). Tale depressione malgrado favorisce la volatilità delle sostanze organiche verso l'aria.

una si misura l'efficienza di una certa sostanza e volatilità (cioè la pressione di vapore o vapor pressure); è la pressione parziale di vapore in un certo sistema (a pressione costante o a temperatura costante o con una temperatura).

o percentuale solubilità e' bassissima, non conviene nemmeno calcolarla (e' trascurabile)

o solubilità delle carbonati e' fortemente influenzata dalla temperatura. Di conseguenza la
 emicce di rovere aumenta all'aumentare della temperatura. Ad esempio per il TCl passando
 da 20°C a 25°C la tensione di vapore aumenta di circa il 27%.

Costante della solubilità in un gas con la costante della legge di Henry (moltiplicata con la
 tensione di vapore di un gas e' equivalente di una sostanza e solubilità).

$$H = \frac{C_{\text{gas}}}{C_{\text{acqua}}} = \frac{p}{C_{\text{acqua}}} \quad \text{atm} \cdot \text{l/mol} = \text{atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$$

H e' la costante della legge di Henry e si esprime come il rapporto tra la concentrazione di
 una certa specie in aria e la concentrazione della stessa specie in acqua liquida
 e fase gassosa e la fase liquida sono in equilibrio.

H e' dunque un coefficiente di ripartizione.

La concentrazione in aria si può indicare come la tensione di vapore.

molto diffuso la costante $K_H = \frac{1}{H} = \frac{C_{\text{acqua}}}{p}$

Forse anche spesso dei valori di H adimensionali.

Invece non si hanno le dispersione i valori di H, possiamo stimare il suo valore sul
 caso che $H \approx \frac{p}{C_{\text{acqua}}}$

Esercizio n 2

Consideriamo di avere una bottiglia di 1l di acqua gasata (V=1l).

Siamo a 25°C. $H_{\text{CO}_2} = 29,76 \text{ atm} \cdot \text{l/mol}$. $PM_{\text{CO}_2} = 44 \text{ g/mol}$.

Quanti grammi di CO₂ sono scelti all'equilibrio in 1l di acqua gasata se il
 pacchetto ha una pressione di imbottigliamento pari a 2,4 atm.

$$C_{\text{acqua}} = \frac{p}{H} = \frac{2,4 \text{ atm}}{29,76 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol}}} = 0,081 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$M_{\text{CO}_2} = C_{\text{acqua}} \cdot PM_{\text{CO}_2} \cdot V = 0,081 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 1 \text{ l} = 3,564 \text{ g}$$

In chimica la legge di Henry si studia come $p = H \cdot C_{\text{gas}}$: a temperatura costante la
 solubilità di un gas in un liquido e' proporzionale alla pressione che il gas esercita
 sul liquido.

36,08 atm e' la pressione che viene generata nella fermentazione che produce 1l di pomsante. E' una pressione molto elevata che i produttori di spumante fanno venire in più stadi, altrimenti si crebbe il collasso delle stoffe.

e in una bottiglia $p_{CO_2} = 4 \text{ atm}$, conoscendo $k_H = 0,057 \text{ mol/l}\cdot\text{atm}$ si può calcolare quale percentuale $\% \text{ di } CO_2 \text{ totale}$ che si può generare dalla fermentazione di 1l di spumante e' disciolta nella bottiglia:

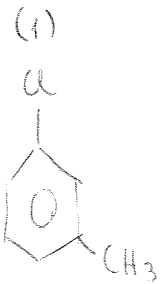
$$c = k_H \cdot p = 0,057 \frac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{atm}} \cdot 4 \text{ atm} = 0,228 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$C_{CO_2} = \frac{C_{CO_2}}{M_{CO_2}} = \frac{90,5 \text{ g/l}}{44 \text{ g/mol}} = 2,06 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

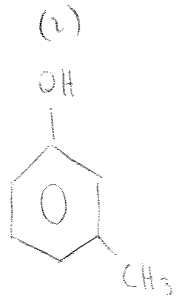
$$\% CO_2 = \frac{0,228}{2,06} \cdot 100 \cong 11 \%$$

Esercizio n 4

Determinare la scala relativa delle costanti di Henry per i seguenti composti



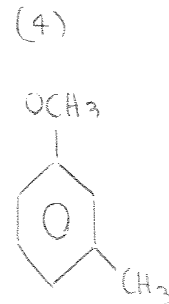
1-cloro-3-metilbenzene



3-metilfenolo



3-metilammina



3-metil anisolo

sono composti di una serie omologa (quello benzeneico e gruppo metile in comune), derivano dal benzene (quello benzeneico + CH₃) per sostituzione di un atomo di idrogeno con il gruppo funzionale cloro, ossigeno, gruppo amminico ed etere.

Confronto i quattro composti differenziato per la presenza di un diverso gruppo funzionale. E' possibile stimare la costante della legge di Henry stimando la solubilità in acqua dei composti. I composti che presentano legami intermolecolari più deboli con l'acqua sono quelli meno solubili in acqua e di conseguenza tendono a volatilità. 2° composto (1) non presenta atomi di ossigeno, azoto o fluoro legati ad un atomo di idrogeno quindi non presenta l'attrazione e formare legami idrogeno, gli altri composti hanno atomi che possono formare legami idrogeno, inoltre il composto (1) ha carica parata. In seguito a queste considerazioni si viene che avrà H maggiore rispetto gli altri composti (cioè sarà il meno solubile dei quattro).

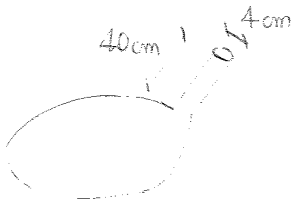
composti (2) e (3) possono formare legami idrogeno con l'acqua. Mentre il composto (2) non' formare un solo legame idrogeno, il composto (3) ne può formare due: infatti il (2) ha un atomo di idrogeno, il (3) ne ha due legami H.
 Il composto (4) l'idrogeno non e' legato all'ossigeno, si può non' formare legami idrogeno con acqua, e (4) però e' più polare della (1) perché il legame



la definitiva: (1) > (4) > (2) > (3)
 cioè (1) ha H maggiore, (3) ha H minore

fermo n f

consideriamo un serbatoio di un'auto da 70l. Cominciamo metà serbatoio. Il carburante e' ottano
 l'auto resta ferma per 1 settimana. Il serbatoio termina con un
 condotto cilindrico alto 40cm e avente diametro di 4cm.
 Quanti grammi di ottano sono volatilitati nella settimana (con
 quanti g si sono trovati nello spazio di testa)?
 Quale percentuale e' rimasta nella fase liquida?



Ottano: C_8H_{18} $M = 114 \text{ g/mol}$ $d = 0,703 \text{ kg/lm}^3$ $p = 0,015 \text{ atm}$ $T = 291^\circ$

partenziamo che la pressione parziale dell'ottano nello spazio di testa coincide con la
 tensione di vapore perche' l'aria contenuta nello spazio di testa e' in equilibrio con la fase
 liquida.

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT} = \frac{0,015 \text{ atm}}{(0,0821 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 294 \text{ K})} = 6,21 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$n = \frac{M}{V} \cdot \text{spazio di testa} = 6,21 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 35,503 \text{ l} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$V_{\text{testa}} = 35 \text{ l} + \frac{\pi d^2}{4} h = 35 \text{ l} + 502,65 \text{ cm}^3 = 35 \text{ l} + 0,503 \text{ dm}^3 = 35 \text{ l} + 0,503 \text{ l} = 35,503 \text{ l}$$

$$m_{\text{volatilizzato}} = n \cdot M = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \frac{114 \text{ g}}{\text{mol}} = 2,51 \text{ g}$$

$$f = \frac{2,51 \text{ g}}{m_{\text{tot}}} \cdot 100 = \frac{2,51 \text{ g}}{35 \text{ l} \cdot 0,703 \frac{\text{kg}}{\text{dm}^3}} \cdot 100 = \frac{2,51 \text{ g}}{35 \text{ l} \cdot 703 \frac{\text{g}}{\text{l}}} \cdot 100 = 0,01 \%$$

lente per $M < 1$ all'aumentare T del serbato (autocombustione) in fase liq o gassosa la
accensione trasferito, nel solido non aumenta, più uce' il solido si è sciolto
in $M > 1$ ^{il serbato} dopo un certo valore di conc. del serbato del liquido o fase gassosa interagisce con
o fase solida, ne migliora le caratteristiche e il trasferimento di massa viene ripetuto

$M > 1$ si ha scambiamento pellicolare (quadratico),
una generale per quantificare il trasferimento di massa si utilizzano i valori di h_o e h_F ,
valori di k_o e k_F vengono misurati sperimentalmente.

il momento che lo determinano di k_o è molto ampio in termini di tempo e
non tutte le operazioni chimiche i valori sono generalizzabili, per convenzione vengono
comunemente utilizzati due coefficienti di distribuzione che si riferiscono a due
soli immiscibili fra loro: H_2O e il $C_7H_{15}CH_2OH$ (ottanolo).

l'ottanolo è insolubile in acqua perché lo ne interdice idrofobica e' predominante
aspetto di gruppo ossidabile che contribuisce lo ne interdice idrofila.

? coeff. di trasferimento acqua/ottanolo α' : $k_{oa} = \frac{C_{ottanolo}}{C_{acqua}}$ (conc. in ottanolo della soluzione
acqua. (" " acqua " ")

bolle certe volte polari e debolmente polari sono caratterizzate con il k_{oa} (entano valori
solidati).

il concetto di k_{oa} è stato introdotto dall'attività farmacologica che si riferisce
epile qualche parte l'effetto farmacologico dell'organismo degli esseri viventi ed in
relazione con la concentrazione ^{o funzione} farmacologica disponibile nel sangue e fluidi corporei e
nelle porzioni tendenti a trasferirsi nei tessuti grassi.

l'ottanolo viene utilizzato per rappresentare quella fase organica immiscibile con acqua
in approssimazione il coefficiente di distribuzione del tutto k_D è parzialmente catonico (del processo di
emulsione acqua) che rappresenta il partecolo eterofenico oppure i tessuti
diposi degli organismi viventi.

una generale per le miscele sono piccole e polari - più sono solubili in acqua
o polare in acqua e' proporzionale e alta quindi molto solubile k_{oa}
in basso. Serbato polari e grandi di dimensioni avranno k_{oa} grandi; spesso si
beneficano con il trasferimento del k_{oa} ($\log k_{oa}$).

nel grasso corporeo del pesce e' presente una concentrazione di DDT pari a 0,1 ppm.
 inoltre $\log K_{ow} = 6,53$.

Qual e' la concentrazione espressa in mg/l del DDT in acqua?

consideriamo il volume del pesce costituito solo da grasso e acqua (non prendiamo in considerazione l'aria presente nella vescica natatoria).

Approfondimento su unita' di misura:

$1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg/kg}$ per esprimere la concentrazione delle sostanze solide (massa/massa)

quindi:

$\text{mg/kg} = \text{ppm}$ (parti per milione)

$\mu\text{g/kg} = \text{ppb}$ (parti per bilione)

$\text{ng/kg} = \text{ppt}$ (parti per trilione)

Spesso si usano le percentuali ^{in peso} per indicare la percentuale dei costituenti in fase solida, se queste percentuali sono abbondanti:

es. se uno scarto di ferro e' 40% e' Fe significa che su 100g di scarto, 40g sono di Fe.

ii. Fase acquosa:

$\text{mg/l} = 10^{-3} \text{ g/l} \approx \text{mg/kg} = \text{ppm}$

$\mu\text{g/l} = 10^{-6} \text{ g/l} \approx \mu\text{g/kg} = \text{ppb}$

$\text{ng/l} = 10^{-9} \text{ g/l} \approx \text{ng/kg} = \text{ppt}$

e si ha a che fare con concentrazioni acquose molto deboli si puo' ritenere valido l' $1 \text{ l} \approx 1 \text{ kg}$. Se ci sono sostanze organiche con densita' diversa da 1 kg/dm^3 (acqua) e' approssimativo. $1 \text{ l} \approx 1 \text{ kg}$ non vale piu'.

in soluzioni generose si usano unita' di massa o volume:

$\text{g/m}^3 = 10^{-3} \text{ g/l}$

$\text{mg/m}^3 = 10^{-6} \text{ g/l}$

$\mu\text{g/m}^3 = 10^{-9} \text{ g/l}$

$\text{ng/m}^3 = 10^{-12} \text{ g/l}$

in termini di litri si applica $1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ l}$.

ritornando al problema:

$0,1 \text{ ppm} = 0,1 \text{ mg/l}$

$C_{aq} = \frac{C_{grasso}}{K_{ow}} = \frac{0,1 \text{ mg/l}}{3388 \cdot 10^3} = 2,95 \cdot 10^{-8} \text{ mg/l}$

indica una solubilita' molto bassa, perché e' molto idro (non organico idrogeno) e perché e' piuttosto simmetrico. Molecola idrofobica.

$K_{ow} = 10^{6,53} = 3388 \cdot 10^3$

la concentrazione in acqua ha come fatto la solubilita' in acqua del composto che per il 10% e' di $S_{TOT} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mg/l}$ indipendentemente dalla percentuale osservata.

ACQUE NATURALI

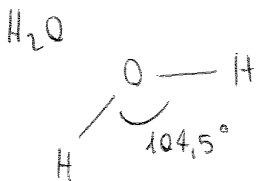
L'acqua ricopre circa il 70% della superficie terrestre. Oltre il 97% dell'acqua è acqua dolce o si trova sotto forma di ghiaccio in ghiacciai e calotte polari. L'acqua dolce (intesa come acque superficiali e di falda) sono circa il 3% del totale (abbondanza relativa minima rispetto al totale). Nel nostro corso le acque naturali sono le dolci (nei corsi di Inq. Ambientale ci si occupa di questo 3% (acque dolci)).

L'acqua è una vera primaria, un bene prezioso che deve essere tutelato.

Le acque sono protagoniste principali del ciclo idrogeologico e intervengono nei cicli biogeochimici per trasportare la materia nei vari comparti ambientali.

Inoltre l'acqua è veicolo fondamentale di virus e batteri (si stima che circa l'80% delle malattie patologiche è veicolato dall'acqua: tifo, colera ecc.).

La struttura dell'acqua:



è un dipolo, è in grado di formare legami idrogeno per questi due atomi e' un ottimo solvente, quindi è in grado di trasportare con il proprio moto (sia in superficie che nel sottosuolo) disciolti e certaine sospese.

L'acqua è permeabile alle radiazioni luminose aventi lunghezze d'onda nell'intervallo del visibile (lunghezza d'onda tra 380-760 nm) e dell'infrarosso fino a circa 110 nm.

La conseguenza diretta di questa permeabilità è che le fotosintesi (fotosintesi clorofilliana - attività degli organismi vegetali acquatici) può avvenire anche a profondità rilevanti. A profondità di circa 8-10 m la penetrazione della radiazione luminosa non avviene efficacemente e le fotosintesi avviene con difficoltà.

L'acqua ha densità che varia con la temperatura, la densità massima si ha a 4°C. La conseguenza immediata è che il ghiaccio galleggia.

La conseguenza ambientale che regola i processi biologici è la stratificazione dell'acqua in bacini con stati di diversa densità poiché la temperatura è più alta nelle zone superficiali (dove poiché la radiazione solare) e decresce all'aumentare della profondità.

Qui stato sono diversi fenomeni biologici poiché sia le specie disciolte che i gas disciolti variano diversi stati per stato.

Le acque dolci (naturali) hanno delle caratteristiche fisico-chimiche complesse che sono fondamentali nel determinare la mobilità dei contaminanti e i fenomeni biologici che avvengono nell'ambiente acquatico.

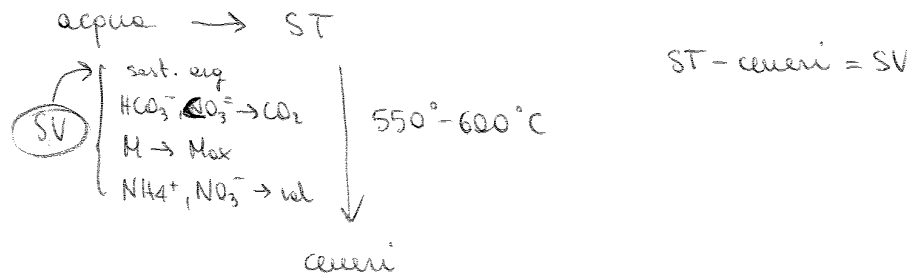
Alle acque naturali sono presenti certaine sospese, disciolte, colloidi.

Le certaine disciolte inorganiche: gas, ioni, organici ed inorganici.

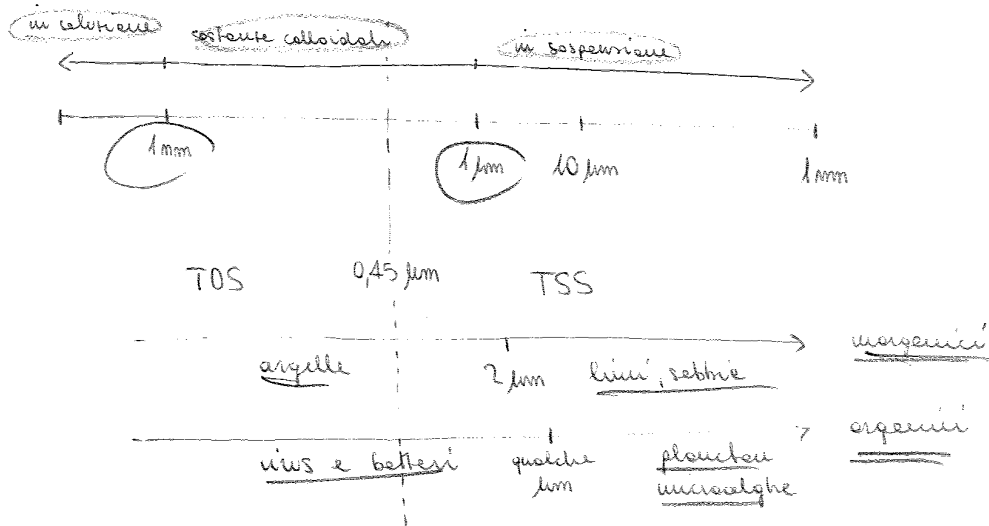
Le certaine sospese (definite solidi) possono essere vegetali o inorganici.

Solidi di natura inorganica sono essenzialmente piccole particelle di roccia; quelli di natura organica sono piccoli organismi vegetali o animali trasportati dal moto dell'acqua.

La volatilità e l'abbondanza relativa di sostanze organiche nei solidi contenuti nel campione li espone bisogna - peraltro il rendimento ottenuto dalla determinazione degli ST cioè il rendimento ceridso secco e trattarlo a 550-600°C. Questo trattamento di defuiscia sterilizzante, il prodotto è defunto cereni (le cereni hanno natura inorganica). Quindi sciogliendo il ceridso secco volatilizziamo le sostanze organiche, idrobicarbonati (HCO_3^-) ed i bicarbonati (CO_3^{2-}) diventano CO_2 , i metalli si ossidano diventando ossidi metallici, sali di ammonio (NH_4^+) e i nitrati inorganici volatilizzati e restano solo cereni inorganici formati da sostanze inerti ed ossidi metallici o derivanti tra ST e cereni cereni SV (solidi volatili) e convenzionalmente viene associata alle sostanze organiche (nonostante sappiamo che con la calcinazione si evaporano specie inorganiche). I SV hanno anche una componente inorganica data da carbonati, bicarbonati, sali di ammonio, metalli ossidati, nitrati, ma per convenzione sono ritenuti la componente organica.



Scala delle dimensioni delle sostanze solide sospese nel campione:



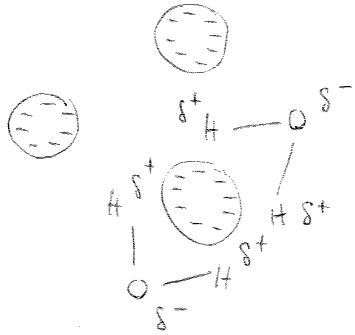
Le sostanze disciolte hanno $d < 1\text{mm}$. Quelle in sospensione hanno $d > 1\text{µm}$.

Le colloidali hanno $1\text{mm} < d < 1\text{µm}$.

E' evidente che sia TDS che TSS hanno natura sia organica che inorganica.

colloidi restano in sospensione perché grazie alla carica superficiale le particelle si respingono, non si aggregano e non riescono a decantare (così non riescono a vincere la densità dell'acqua).

L'acqua è un solvente polare e le sue molecole solitano (così si dispongono in maniera tale da orientare le estremità positive del dipolo intorno alle particelle colloidali).

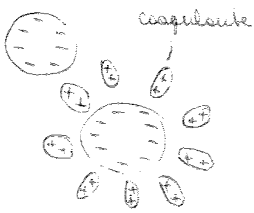


Il momento di dipolo ^{dell'H₂O} non è in grado di vincere la carica superficiale dei colloidi, per cui questi restano in sospensione. I colloidi coagulano e si precipitano l'un l'altro. I colloidi non vengono quindi rimossi da una semplice decantazione in acqua.

Per fare in modo che le sostanze colloidali si aggregino fra loro e sedimentino o decantino per differenza di densità rispetto all'acqua, bisogna effettuare lo spionaggio delle cariche. In pratica si aggiungono all'acqua dei coaguli (sostanze) che riescono in grado di spionare le

cariche superficiali delle sostanze colloidali compensandole adeguatamente facendo in modo che le particelle possano vincere la repulsione e coagulare (aggregarsi). Il coagulo è detto coagulante. Si formano dei flocchi che decantano. I coagulanti vengono usati

definiti floccolanti (invece) e il residuo è definito di coagulazione/floccolazione.

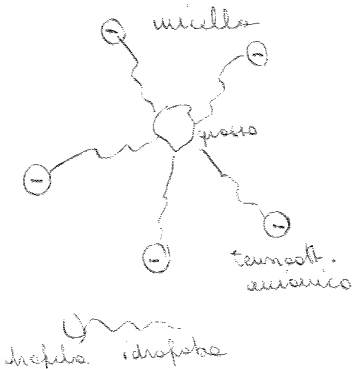


Questo procedimento è effettuato negli impianti di potabilizzazione dell'acqua e negli impianti di depurazione.

Questo residuo è definito cioè chiarificatorio, cioè decantazione (presume residuo finto per differenza di densità) delle particelle in sospensione da acqua.

Esistono altre sostanze con comportamento ecologico e quello dei colloidi improprio una particella di una sostanza immiscibile o scarsamente miscelabile con acqua (ad esempio particella di grasso).

Nei detersivi si usano delle molecole dette tensioattivi. Presentano una estremità idrofila e una estremità idrofoba. I tensioattivi a seconda del tipo della parte idrofila possono essere anionici, cationici e neutri. Per la loro maggiore medegredabilità sono più usati gli anionici. Le molecole di tensioattivo si distribuiscono attorno alla molecola di grasso circoscrivendola con la propria estremità idrofoba e vengono verso l'acqua nella idrofila. La particella di grasso è stata agitata dal tensioattivo, ma la stessa



nel suo insieme è ancora insolubile in acqua. Questa stessa si chiama micella. Nel suo insieme la micella ha stiffere analoghe ad un colloide. La micella perché viene separata dal corpo della fase acquosa perché interagendo con le microbolle di aria presenti nell'acqua, formano le schiume la quale ha una densità inferiore rispetto all'acqua e galleggia su di essa. Tale soluzione negli impianti di depurazione impedisce gli scarti con l'atmosfera ed in particolare, impedisce all'ossigeno

se nell'acqua emergono dei processi che consumano l'ossigeno disciolto, la concentrazione dell'ossigeno disciolto diminuirà (per tendenza all'equilibrio con l'atmosfera) e potrebbe raggiungere valori di concentrazione inferiori per la ricchezza della vita degli esseri acquatici.

L'aspetto cruciale è la velocità di trasferimento dell'ossigeno dall'aria all'acqua.

$$\frac{dc}{dt} = k_L a (c_s - c)$$

La variazione di concentrazione del tempo dipende dalle condizioni di saturazione ed una certa temperatura (c_s). k_L è il coeff. di mass transfer rate di trasferimento dell'O₂ dall'aria all'acqua, a è la superficie di scambio (interfaccia tra aria e acqua, ovvero il trasferimento di massa).

Processi di deposizione di rifiuti solidi sono legati in maniera molto importante ai rifiuti di tipo aerobico così processi mediati da ammonificazione che avvengono in presenza di ossigeno perciò la carenza di ossigeno disciolto in un refluo è cruciale per la sua depurazione.

La superficie di scambio attraverso cui avviene lo scambio di O₂ dall'aria all'acqua è sostanziale per avere un elevato trasferimento di ossigeno al refluo. Per introdurre ossigeno nei reflui si usa l'aerazione, tanto più è elevata la sup. di scambio, tanto più sarà efficace lo scambio. I costi di aerazione sono fondamentali per un gestione dell'impianto. In un refluo il trasferimento di O₂ contenuto in aria viene riferito compreso tra 13-18 litri sono litri che avvengono nel corpo acquatico che possono determinare la concentrazione di ossigeno.

È necessario ad esempio, di carbonte biodegradabile (che si possono rappresentare con la generica formula C_nH_mO_p). Questo carbonte biodegradabile in presenza di ossigeno dei microrganismi presenti nel corpo idrico. È un processo ossidativo.



Le portanze organiche sono adattamento per gli inquinanti per sostituire altri m.c. inquinanti mg/l di carbonte organico biodegradabile (C_nH_mO_p) sono necessari per consumare 32 mg/l di OD?

$$M_{CH_2O} = 30 \text{ g/mol}$$

$$M_{O_2} = 32 \text{ g/mol}$$

$$\frac{C_{H_2O}}{O_2} = \frac{30}{32} = 0,9375$$

grammi di carbonte organico biodegradabile in presenza di 1g di O₂

$$C_{oxy} = 0,9375 \cdot 8,37 \text{ mg/l} = 7,8 \text{ mg/l}$$

↑
 quantità di carbonte biodegradabile per consumare tutto l'OD presente nell'acqua

questo parametro è anche utilizzato come misura indiretta della concentrazione di sostanze biodegradabili, ma in realtà questo parametro è una misura di ossigeno. Il parametro è il **BOD** (Biological o Biochemical Oxygen Demand) e si esprime in **mg/l di O₂** e BOD rappresenta la **concentrazione di O₂ necessario per degradare biologicamente** un **volume di tipo aerobico** le sostanze organiche presenti nell'acqua.

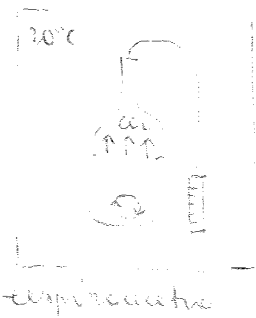
L'andamento del BOD sul grafico ha **andamento in blu** e coincide dello scorcio il suo valore crescerà e diminuirà con il ripartire dell'altro grafico dal campo aerobico. Il picco si raggiunge al momento dello scorcio. Il fatto che è una **misura indiretta** della concentrazione delle sostanze biodegradabili presenti in acqua.

Il BOD può essere misurato tramite il **rapporto stechiometrico** ($C_{11}H_{10}O_5 = 0,9375$) alle concentrazioni di sostanze biodegradabili presenti nell'acqua. Questo è il motivo per cui spesso il BOD è correlato alla presenza di sostanze biodegradabili nell'acqua. Quindi il BOD è una misura indiretta della **sostanza biodegradabile**.
 Il processo degradativo aerobico è:



Il processo avviene grazie ai **microorganismi** che nel **processo metabolico** **utilizzano** le sostanze organiche biodegradabili. È un processo ossidativo e si assume che la reazione sia completa. Il BOD si riferisce allo **scorcio di O₂ in H₂O (mg/l)** necessario per degradare **sostanze organiche biodegradabili**.

Il BOD viene **determinato sperimentalmente** in **recipienti termostatici** alla temperatura di **20°C**.



All'interno del recipiente sono presenti **battiglie** che al **momento dell'innesco** un volume noto di acqua di cui si **misura** il **volume** di **O₂**. Le **battiglie** sono **immobili** e **completamente** (non vanno a toccare) la **battaglia** è **costantemente** in **movimento** si **chiama** una **camera** **respirometrica** dell'acqua. **1 m.o. degrada** le **sostanze organiche biodegradabili**, **consumando O₂** ($0,9375$ g di O₂ per ogni g di **C₁₁H₁₀O₅**) e **producendo CO₂**. La **CO₂ prodotta** **non viene** **assorbita** nella **spina di vetro** che è **recipiente d'aria**. Tale **variazione** viene **registrata** da un **manometro**. **Il consumo** di **CO₂ prodotto**

è noto **M_{CO₂}** in un grado di riciclaggio i grammi di CO₂ prodotti dal volume noto di H₂O ha **stesse** **relazioni** e di **conseguenza** la **concentrazione** di **sostanze organiche biodegradabili**. In **oltremo** sempre il **rapporto stechiometrico**:

$$\frac{C_{11}H_{10}O_5}{CO_2} = \frac{30}{44} = 0,68 \quad \text{1g di } CO_2 \text{ è prodotto da } 0,68 \text{ g di } C_{11}H_{10}O_5$$

resta **metabolizzare** **il** **residuo** **disciolto** in **acqua** per **0,68** per ottenere la **conc. di C₁₁H₁₀O₅**. È **metodo** **di** **determinazione** **del** **BOD** **dalla** **determinazione** **del** **CO₂** e' detto **metodo** **respirometrico** e lo strumento **respirometrico**.

In **realtà** il **processo** **biologico** **aerobico** **comperto** la **degradazione** di **strutture** **più** **complesse** in **strutture** **più** **semplici** (es. **macromolecole** con **struttura** **polimerica** tipo **carboidrati**, **polipeptidi** **degradate** ad **alcoli** **carboidrati** **acidi** **carboidrati**). Noi però **preferiamo** in **considerazione** **reazioni** **complete** che **del** **processo** **C₁₁H₁₀O₅** **portano** ad **ottenere** **CO₂ + H₂O + M.O.**

Esempio M1

Improvvisamente capita di un fiume con una battigia da 1l. Nella battigia viene utrapelato un piccolo mucchinio dal peso di 50mg e che il 15% del suo peso sia costituito da biodegradabile. Il mucchinio e' l'unica componente organica biodegradabile nell'acqua del campione. Con uno strumento si vede un valore OD dell'acqua pari a 7mg/l. Invece che la battigia viene usata per una settimana prima di portarlo al laboratorio analisi.

Qual e' il valore di BOD misurato dopo una settimana?

Quale conc. di OD sara' misurata dopo una settimana?

Scriviamo la parte biodegradabile del mucchinio come CH_2O .



$$PM_{CH_2O} = 30 \text{ g/mol}$$

$$PM_{O_2} = 32 \text{ g/mol}$$

$$\text{conc. OD in moli (iniziale)} = \frac{7 \text{ mg/l}}{32 \text{ g/mol}} = \frac{7 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}}{32 \text{ g/mol}} = 2,19 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$m_{CH_2O} = 0,15 \cdot \text{peso}_{\text{mucchinio}} = 0,15 \cdot 50 \text{ mg} = 7,5 \text{ mg}$$

Se il mucchinio e' l'unica parte biodegradabile nel litro di acqua campionato, la conc. di CH_2O e' 7,5 mg/l.

$$\text{conc. } CH_2O \text{ in moli} = \frac{7,5 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}}{30 \text{ g/mol}} = 2,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Attenzione!! la conc. di $CH_2O >$ conc. di OD, quindi e' ovvio non viene degradato completamente. Si sono create condizioni anaerobiche in cui tutto l'OD si e' consumato per degradare il mucchinio. Condizioni anaerobiche: condizioni in cui non e' presente ossigeno molecolare (ossigeno libero). I m.o. in grado di degradare le sost. organiche usano oltre all'ossigeno libero anche l'ossigeno legato (ad esempio quello contenuto nei nitrati NO_3^-). In condizioni anaerobiche i m.o. usano ossigeno legato per biodegradare.

Per condizioni anaerobiche si intendono quelle in cui c'e' completa assenza di ossigeno (sia in forma libera che legato). Queste condizioni sono caratterizzate da altri processi ed altri organismi.

Se la OD non e' sufficiente per degradare tutto il CH_2O (mucchinio), quindi la frazione biodegradata sara' coincidente con la concentrazione in moli dell'OD presente:

$$\text{conc. } CH_2O \text{ biodegradata} = \text{conc. OD in moli iniziale} = 2,19 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Esempio n. 2

calcolare la ThOD di una soluzione che contiene acido acetico (CH₃COOH) in concentrazione pari a 220 mg/l e metanolo (CH₃OH) in concentrazione pari a 180 mg/l.

Le reazioni di ossidazione sono:



La bilancia usi.

Come si nota: 1 mole di CH₃COOH consuma 2 moli di O₂
 " di CH₃OH " 1,5 moli " O₂

$P_{\text{M CH}_3\text{COOH}} = 60 \text{ g/mol}$

$P_{\text{M CH}_3\text{OH}} = 32 \text{ g/mol}$

$$\text{ThOD} = \left(\frac{220 \text{ mg/l}}{\frac{60}{2 \cdot 32}} \right) + \left(\frac{180 \text{ mg/l}}{\frac{32}{1,5 \cdot 32}} \right) = 234,67 \text{ mg/l} + 269,99 \text{ mg/l} = 504,67 \text{ mg/l}$$

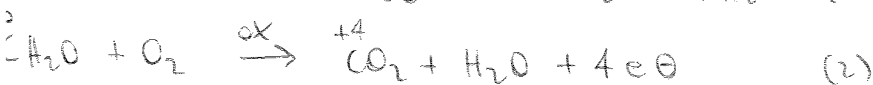
Per poter calcolare la ThOD è necessario conoscere la concentrazione di tutte le sostanze organiche presenti oltre che l'identità (formula molecolare per ricavare il peso atomico).

Ma per determinare il BOD non serve conoscere la concentrazione e l'identità (perché si generalizza con CH₂O) delle sostanze biodegradabili.

Un altro parametro molto rilevante è il COD (Chemical Oxygen Demand) ed è legato alla concentrazione in peso equivalente di ossigeno. Il COD è una richiesta di ossigeno (in mg/l) necessario per ossidare a CO₂ + H₂O tutte le sostanze organiche, anche quelle non biodegradabili dirette e indirette.

La determinazione sperimentale del COD viene eseguita utilizzando K₂Cr₂O₇ (dicromato di potassio) che è uno dei più forti ossidanti chimici, a 180°C per 2h in ambiente acido e presenza di acido solforico (H₂SO₄). È un'ossidazione di tipo chimico in condizioni di ossigeno definite "esatte". In queste condizioni vengono ossidate le sostanze organiche sia biodegradabili che non biodegradabili tranne i POP (contaminanti organici persistenti) e i sali (bicarbonati HCO₃⁻ e carbonati CO₃⁼) vengono ossidati a CO₂, i solfuri S⁼ e solfati SO₄⁼; i metalli vengono ossidati a ioni M^{m+} → M^{m+} con m > M.

È un processo chimico che, nell'ambito della determinazione del COD vero (otteniamo il dicromato di potassio, ma l'ossidazione è dovuta allo ione dicromato (cromio) in ambiente acido (H⁺ dato all'acido solforico)).



realizzare a questo punto gli elementi ossidati e ridotti, determiniamo gli elettroni scambiati e bilanciamo le due reazioni.

allo ione dicromato: partiamo dall'ossigeno (-2) e (-2·7) - 2 = 12 quindi Cr è +6.

si nota dalla reazione (1) che Cr si riduce da +6 a +3.

$H_2O_2 = 32 \text{ g/mol}$ $\frac{15 \cdot 32}{14} = \frac{48}{14} = 3,4$ grammi di O_2 necessari per ossidare 1g di CH_2
 $CH_2 = 14 \text{ g/mol}$

1m COD per a 60 mg/l richiede una concentrazione di $CH_2 = \frac{60 \text{ mg/l}}{3,4} = 18 \text{ mg/l}$.

è un parametro detto idrocarburi totali (H_{tot}). Se la sua conc. è inferiore a 18 mg/l significa che nell'acqua è presente una rilevante concentrazione di sostanze organiche ossidabili (carboidrati, bicarbonati, zolfo, metalli).

In una stessa campione di acqua in generale il $BOD < COD$.

Il COD è dato da una frazione biodegradabile più una frazione non biodegradabile (il BOD viene conteo solo delle sostanze biodegradabili)

$COD = COD_{mod} + COD_{non\ mod.}$; $COD_{mod} \geq BOD$; $COD_{mod} = COD_{vb} + COD_{deb}$

La frazione biodegradabile del COD non coincide con quella del BOD, ma è leggermente superiore ed è perché quando avviene la reazione $CH_2O + O_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2O + H_2O$. (per il BOD avviene una microorganismi quindi una parte di sostanze organiche che determinano il consumo di ossigeno è convertita in ioni inorganici, (nitrato).

Il COD_{mod} a sua volta è formato dal COD biodegradabile (COD_{vb}) e dal COD difficilmente biodegradabile (COD_{deb}).

In generale il $COD < ThOD$ (che si riferisce a tutte le sostanze organiche, anche quelle difficilmente biodegradabili nelle condizioni di determinazione del COD, cioè quelle che in un'ora più di due ore in ambiente acido e degradano).

Riferendo all'ossigeno dissolto in acqua (OD), l'ossigeno è presente in acqua con una concentrazione che dipende dalla temperatura e dipende dalla legge di Henry.

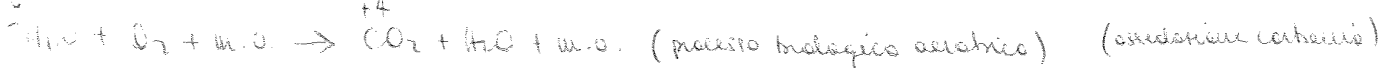
O_2 è il più comune ossidante presente nelle acque naturali e tale presenza determina un ambiente ossidante. L'ossigeno di ossigeno (condizioni ossidative) determina condizioni ossidanti. La concentrazione di OD è determinata nella creazione di un ambiente ossidante o riducente in acqua ed il parametro che si consente direttamente di misurare è il potenziale redox (ORP). Il ORP misura la disponibilità di elettroni che ossigeno ossidanti in ambiente acquatico (cioè la conc. di elettroni in ambiente acquatico disponibili per i vari microorganismi). La sostanza che si riduce cede gli elettroni e si ossida.

La sostanza che si ossida genera elettroni ed è il riducente.

~ L'acqua in stato di ossidazione riducente significa che è presente un elettrone come i elettroni disponibili ed essere ossidanti, si è un potenziale redox (es. $ORP < 0$).

Il potenziale redox si misura in mV (millivolt).

Le sostanze organiche biodegradabili comunemente ossigeno per considerarsi. Le sost. org. si ossidano a $CO_2 + H_2O$:



Questo è il processo biologico aerobico, che avviene in presenza di aria che contiene O_2 (ossigeno).

lavorato il pino, nelle torrette scolorite naturalmente (temperature nell'ordine dei 10-15°C) le condizioni si differenziano di psicrofili (popolazioni psicrofile). La scelta di questo caso è giustificata e il processo ha un tempo di ritenzione HRT = tempo di ritenzione (ideale) dell'ordine di anni o anni.

Inoltre il metano per via le metane disciolte, catturate e generate biogas per diversi mesi per loro natura. La legge italiana, dopo il governo, ha stabilito che la produzione di biogas per 32 anni dopo la sua nascita.

La legge italiana, in più, con l'articolo 10, punto 4, prevede che il biogas (biomimetico) (aerobico) usi una degradazione di tipo anaerobico in condizioni di temperatura costante al modo di contenere le materie del prodotto. In questo modo le materie più rapidamente biodegradabili vengono degradate con processo aerobico, e le biomimetico e biogas sono.

Le materie più velocemente e lentamente biodegradabili contenute nella FORSU e sono materia di natura vegetale ed animale che sono velocemente biodegradabili, in particolare sono molto velocemente biodegradabili le frazioni di natura animale (e caridette (frazioni proteiche)). La frutta e la verdura sono rapidamente biodegradabili in senso rispetto alle frazioni animali perché contengono molta cellulosa, e frazioni liquo-cellulose dell'indifferenziato sono sempre biodegradabili, ma sempre sono biodegradabili rispetto agli scarti di frutta e verdura presente nella FORSU.

Le frazioni pellose e tessute sono biodegradabili (natura fibrosa cellulosa). Gli scarti animali e vegetali degradano in mesi (oppure in settimane se le condizioni sono agevolate) la carta e il cartone nell'ordine di mesi, il pelloso ed i tessuti nell'ordine di anni. Quindi le materie disciolte o scorie che da 20-30 anni entrano e producono biogas durante la degradazione delle sostanze più lente a degradare.

Le nuove applicazioni della digestione anaerobica (con le nuove applicazioni agevolate della degradazione anaerobica) hanno riguardato gli studi di discariche per lo trattamento di RSU indifferenziati e il trattamento dei fanghi generati dalla depurazione e di acque reflue civili. La digestione anaerobica viene usata come un mezzo per biodegradare le frazioni biodegradabili in grado di generare cattivi odori, in grado di favorire la proliferazione degli insetti ecc. Al giorno d'oggi la digestione anaerobica è usata più che un mezzo per stabilizzare i rifiuti, come un mezzo per ricavarli dal punto di vista energetico. Tradizionalmente il biogas generato nelle discariche viene riciclato in torce in modo che non fosse disperso in atmosfera per evitare principi di inquinazione. Oggi viene recuperato un recupero energetico del biogas generato dalle discariche del biogas generato dalla linea fanghi degli impianti di depurazione e viene elaborato il biogas generato dalle caridette centrali e biomasse (dove per biomasse intendiamo le materie ricche di sostanze organiche biodegradabili).

Il residuo della digestione anaerobica prende il nome di digestato (biomassa generata dal processo anaerobico più le sostanze biodegradabili che non hanno avuto il tempo di essere degradate nell'HRT dell'impianto più una piccola parte di frazioni non biodegradabili). Questo digestato può essere sottoposto a processo di ossidazione aerobica che in genere continua prende il nome di compostaggio. Il compost generato e successivamente compostato il biogas generato hanno qualità tanto migliore quanto più alta è la qualità della FORSU.

Quanto vale la conc. di OD in un corpo idrico superficiale? Prendiamo ad esempio il P₀

OD (mg/l)	T (°C)	C _{org} (solubilità dell'O ₂ in acqua)
11,4	4	12,75
9,5	15	10,07
7,5	25	8,32

L'OD è un indicatore ambientale perché rappresenta le concentrazioni di sostanze biodegradabili che consumano ossigeno nella loro degradazione (meglio dire che ad un elevato OD corrisponde basse concentrazioni di sost. organiche/biodegradabili).
Dalla tabella si evince che il P₀ è un fiume scarsamente inquinato.

Altri gas disciolti nelle acque naturali sono l'azoto (N₂) e il diossido di carbonio (CO₂) si parla di gas molecolari disciolti quando si fa riferimento di composti dell'azoto disciolti nelle acque superficiali; si considerano le forme ossidate (nitrati e nitriti) e le forme ridotte (ammoniacale e ione ammonio). L'azoto ha un proprio ciclo biogeochimico attraverso i vari comparti ambientali attraverso i quali avviene il trasporto di materia.

Il CO₂ è protagonista di processi biologici sia aerobici che anaerobici; ha una certa solubilità in acqua in funzione della temperatura (come pure l'azoto); la conc. di CO₂ è influenzata dal contatto con l'atmosfera (come pure l'azoto); la conc. di CO₂ disciolta è influenzata dagli equilibri che si creano tra CO₂, acido carbonico (H₂CO₃) ed ioni carbonati (HCO₃⁻ e CO₃⁼).

Tabella delle solubilità dei tre gas principali in acqua (O₂, CO₂, N₂):

	5°C	15°C	25°C	60°C	
N ₂	20,30	16,40	13,70	8,20	[mg/l] (ricordare)
CO ₂	0,82	0,59	0,44	0,21	
O ₂	12,75	10,07	8,32	4,59	

qualche pag. dopo esce 0,52 mg/l ?

legli esempi di acido debole sono l'acido formico (HCOOH), l'acido acetico (CH_3COOH) e qualsiasi acido carbossilico.

come funziona e sapere quanto è spostato l'equilibrio? Come quanto del reagente si è trasformato nei prodotti (H^+ e A^-)? Come quanto è dissociato l'acido in condizioni si utilizza la costante di dissociazione acida (K_a) che è una costante termodinamica

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

rapporto di concentrazioni. Unità di misura è $[\text{mol}/\ell]$

Uologamente si definiscono basi forti ($\text{BOH} \rightarrow \text{B}^+ + \text{OH}^-$) e le basi deboli ($\text{BOH} \rightleftharpoons \text{B}^+ + \text{OH}^-$). La costante di dissociazione base è $K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{B}^+]}{[\text{BOH}]}$.

Esempi di basi forti sono KOH , NaOH ecc. (idrossidi). Esempi di basi deboli sono NH_3 (ammoniaca) ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$).

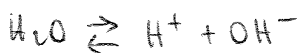
Per definire le caratteristiche delle acque naturali è fondamentale definire il pH e il pH in ambiente acquatico non deve essere né troppo alto, né troppo basso per consentire la vita degli organismi acquatici stessi.

Il pH è un parametro che consente di misurare la concentrazione di ioni $[\text{H}^+]$ presenti nell'acqua (è l'inverso del log della conc. degli ioni H^+):

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

gli ioni idrogeno H^+ in acqua derivano dalla dissociazione delle stesse molecole di acqua e dalla dissociazione di sostanze acide contenute nell'acqua stessa.

La quarta sostanza acida la più importante per determinare il pH delle acque naturali è l'acido carbonico la cui concentrazione è determinata dalla CO_2 disciolta. La costante di dissociazione dell'acqua prende il nome di prodotto ionico dell'acqua (K_w).



$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

determinata = 1 x che all'equilibrio l'acqua è praticamente costante.

K_w dipende dalla temperatura: a 25°C $K_w = 1 \cdot 10^{-14} (\text{mol}/\ell)^2$; a 50°C $K_w = 1,83 \cdot 10^{-13} (\text{mol}/\ell)^2$ e condizioni di neutralità dell'acqua si ottengono quando $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$.

e condizioni acide si ottengono per $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$.

Le condizioni basiche per $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$.

vengono definiti il $\text{p}K_w$ e il pOH .

$$\text{Il } \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \text{ e } \text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH}. *$$

$$\text{A } 25^\circ\text{C } \text{p}K_w = 14$$

Vedi Nobile pag. 493

$$\text{ie } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-], \text{ ie } \text{pH} = \text{pOH} = 7.$$

$$\text{ie } [\text{H}^+] > [\text{OH}^-], \text{ ie } \text{pH} < 7$$

$$\text{ie } [\text{H}^+] < [\text{OH}^-], \text{ ie } \text{pH} > 7.$$

Per calcolare $[\text{H}^+]$:

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

Per calcolare $[\text{OH}^-]$:

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$$

Il pH da un'idea della concentrazione degli ioni $[\text{H}^+]$, cioè da un'idea dei poteri acidi e basici fra acidi e basi. I più acidi sono protonatori, le basi proton accettori.

prevedendo il discorso sulla CO_2 disciolta in acqua.

articolando della CO_2 disciolta in acqua che entra nell'systema CO_2 , acido carbonico, carbonati (sotto come sistema $CO_2/H_2CO_3/CO_3^{2-}, HCO_3^-$)

concetto che entrano in gioco sono sostanzialmente tre: la legge di Henry nel determinare la dissoluzione della CO_2 in acqua, gli equilibri chimici in particolare gli equilibri di ionizzazione degli acidi diprotici per l'acido carbonico e ... la solubilità laterale per quanto riguarda gli equilibri di dissoluzione e precipitazione del bicarbonato carbonato.

numerose fattori influenzano la concentrazione di CO_2 disciolta in acqua

1) il contatto con l'atmosfera.

il contatto con l'atmosfera può aumentare la conc. di CO_2 disciolta in acqua. la conc. di CO_2 in aria è pari a 350 ppm cioè 0,035 % v/v (percentuale in volume).

$$A 15^\circ C, K_H = \frac{CO_2(aq)}{CO_2 \text{ aria}} = 3,4 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{e. atm}}$$

presupposto che l'atmosfera (aria) sia in equilibrio con l'acqua ^{all'interfaccia gas-liquido} (cioè lasciamo il tempo sufficiente ad aria ed acqua affluire per contatto si instaurano costantemente gli equilibri) possiamo considerare CO_2 aria pari alla pressione parziale della CO_2 in aria (P_{CO_2}).

$$P_{CO_2} = 1 \cdot 0,035 \cdot 10^{-2} = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ atm (barret)}$$

pressione atmosferica totale
 frazione molare di CO_2 in aria (cioè in 1 mole di aria)

$$CO_2(aq) \approx K_H \cdot P_{CO_2} = 3,4 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{e. atm}} \cdot 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ atm} = 1,19 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{e}}$$

$$M_{CO_2} = 44 \text{ g/mol}$$

$$\text{conc. di } CO_2(aq) \text{ in grammi} = CO_2(aq) \cdot M_{CO_2} = 1,19 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{e}} \cdot 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,52 \text{ mg/l}$$

2) Processi biologici.

I processi biologici in generale aumentano la conc. di CO_2 disciolta in acqua, infatti sia i processi biologici aerobici che anaerobici producono CO_2 .

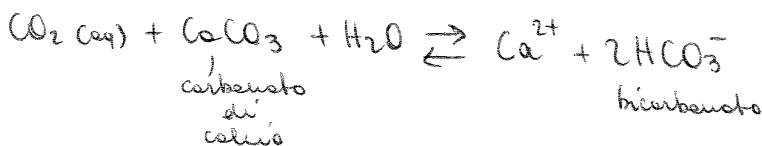
3) Algae ed organismi vegetali.

Questi utilizzano la $CO_2(aq)$ come fonte di carbonio per sintetizzare nuove cellule, pertanto contribuiscono a diminuire la conc. di CO_2 disciolta in acqua.

4) Carrisso.

Aumenta o diminuisce la conc. di CO_2 disciolta.

Il carrisso è quel fenomeno regolato dall'equilibrio di dissoluzione e precipitazione di CO_2 e carbonati. In particolare:



Il carbonato di calcio è un sale con una solubilità piuttosto limitata.

Se CO_2 disciolta più il carbonato di calcio ed acqua genera ioni calcio e ioni bicarbonato se se vero che si ha la dissoluzione del carbonato di calcio determinata dalla $CO_2(aq)$, il senso opposto si ha la precipitazione del carbonato di calcio.

Si ha che $pK_{a1} = 6,35$

Per pH inferiori a $6,35$ la distribuzione delle specie dell'equilibrio (1) è poco spostata verso destra, quindi i reagenti, cioè CO_2 disciolta saranno specie predominanti rispetto alle altre specie presenti.

Per pH molto superiore a $6,35$ l'equilibrio sarà molto spostato verso destra, quindi gli ioni H^+ e la base coniugata (ione bicarbonato) saranno più abbondanti (prevalenti) rispetto alla frazione undionata.

Per $pH = pK_{a1} = 6,35$ si avranno presenti tutte le specie contemporaneamente e con la stessa abbondanza.

$$K_{a2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4,69 \cdot 10^{-11} \quad (\text{si omette mol/l})$$

$$pK_{a2} = 10,33$$

Se si fa a capire a seconda del pH quale delle specie ($CO_2(aq)$, ioni bicarbonato (HCO_3^-) e ioni carbonato (CO_3^{2-})) è più abbondante rispetto alle altre?

Il verso le d_i che caratterizzano una serie diminuiti delle frazioni molari (si discute all'elaborazione la distribuzione delle specie erogate dagli acidi deboli) e sono espresse dal rapporto in cui al denominatore si ha la concentrazione totale dell'acido e al numeratore della specie i -esima:

$$d_i = \frac{C_i}{C_a}$$

$$C_a = [CO_2(aq)] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (\text{è un bilancio di massa delle concentrazioni all'equilibrio}).$$

Insomma d_0 quella riferita alla CO_2 disciolta, d_1 quella riferita a HCO_3^- e d_2 quella riferita alla CO_3^{2-} si ha:

$$d_0 + d_1 + d_2 = 1$$

Una volta che si permettono di sapere, nota la concentrazione totale dell'acido, la conc. delle singole specie:

$$[CO_2(aq)] = d_0 \cdot C_a \quad ; \quad [HCO_3^-] = d_1 \cdot C_a \quad ; \quad [CO_3^{2-}] = d_2 \cdot C_a$$

dimolti:

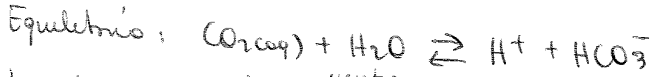
$$d_0 = \frac{[CO_2(aq)]}{C_a} \quad ; \quad d_1 = \frac{[HCO_3^-]}{C_a} \quad ; \quad d_2 = \frac{[CO_3^{2-}]}{C_a}$$

In conseguenza esprimendo C_a :

$$d_0 = \frac{[CO_2(aq)]}{[CO_2(aq)] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]} \quad ; \quad d_1 = \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2(aq)] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]} \quad ; \quad d_2 = \frac{[CO_3^{2-}]}{[CO_2(aq)] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]}$$

Esercizio n. 3

$[CO_2(aq)] = 1,19 \cdot 10^{-5}$ mol/l a $T = 25^\circ C$ sotto i poteri equilibrio gas-liquido (vedi pag. 55).



In soluzione acquosa $[H^+] = [HCO_3^-]$

Quanto vale il pH a $25^\circ C$ di un'acqua in equilibrio con l'atmosfera?

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2(aq)]} = \frac{[H^+]^2}{[CO_2(aq)]} = 4,45 \cdot 10^{-7} \text{ (mol/l)}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot [CO_2(aq)]} = \sqrt{4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 1,19 \cdot 10^{-5}} = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$pH = -\log[H^+] = 5,65$ (ricordare)

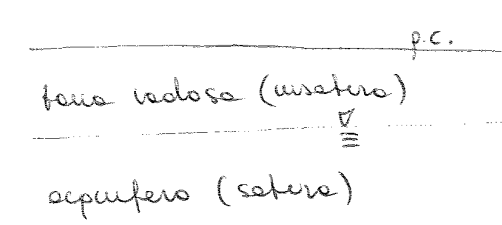
in l'atmosfera e l'acqua non sono inquinati il pH vale 5,65.

Ma se si è visto cose avviene nelle acque naturali in base alla distribuzione di O_2, HCO_3^-, CO_3^{2-} al variare del pH.

che cosa avviene nella fascia redossata?

La fascia redossata è quella porzione del sottosuolo compresa fra la superficie piezometrica ed il piano campagna.

In questa fascia vi è solo acqua ed aria (quest'ultima intesa approssimata nei pori del terreno occupati dall'acqua). La fascia redossata è detta anche zona insatura (l'aerifero è alto, invece, zona satura). La fascia redossata quindi è un sistema multiphase.



Le concentrazioni di O_2 e CO_2 variando, nella fascia redossata, in conseguenza dei processi biologici in atto nel sottosuolo. Nella fascia redossata i processi biologici sono aerobici. L' O_2 viene consumato nella degradazione delle sostanze organiche naturali (organismi vegetali e animali vegetali) scarti di natura vegetale, contaminanti biodegradabili oppure di origine antropica e viene prodotta CO_2 .

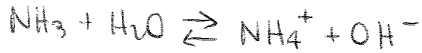
In genere si assume che la concentrazione dell'ossigeno in atmosfera sia pari a circa il 20% in volume (200.000 ppm). Nella fascia redossata la concentrazione di O_2 è compresa tra 0-15% in volume. La concentrazione è minore perché l'aria ha difficoltà ad infiltrarsi nell'atmosfera. Se l'ossigeno è stato consumato tutto nei processi biologici si può avere % $O_2 \approx 0\%$ (condizioni anaerobiche). Ovviamente questo è un caso limite, ma in presenza elevato di sostanza organica o contaminanti, si possono avere concentrazioni bassissime di O_2 nell'aria presente nella fascia redossata.

La concentrazione di CO_2 nella fascia redossata è compresa tra 1-10% in volume, quindi si ha una conc. molto più elevata rispetto a quella presente in atmosfera.

in natura che (HCO_3^-) è sia un acido che genera ioni H^+ che CO_3^{2-} , ma è anche la base coniugata della CO_2 . Ammoniacale e sia una base debole che un acido debole.

Le ioni anioniche (OH^-) possono derivare dall'equilibrio di dissociazione dell'acqua (che è in stesso contemporaneamente una base debole e un acido debole) oppure derivano dalla lisciviazione di idrossidi dall'interazione di serpente beriche naturali o antropiche in acqua.

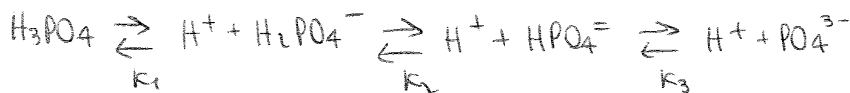
Nelle acque naturali esistono altre specie basiche che contribuiscono in maniera decisiva e minore rispetto a HCO_3^- , CO_3^{2-} e OH^- all'alcalinità delle acque. Ad esempio l'ammoniacale NH_3 (base debole) che genera ioni OH^- :



L'ammoniacale è una sostanza atossica nella quale l'atomo si trova in forma ridotta. In ambiente riducente si forma ammoniaca, in ambiente ossidante nitrati.

Fitofitocanti sono sostanze che introducono nutrienti (azoto e fosforo) quindi sono sali di ammonio e nitrati. Pesticidi erbicidi molto frequentemente contengono azoto, sono sostanze non molto biodegradabili. L'ammoniacale deriva da degradazione di sostanze animali o vegetali (deiezioni per esempio) in ambiente riducente.

Ad esempio l'acido ortofosforico H_3PO_4 (acido fosforico):



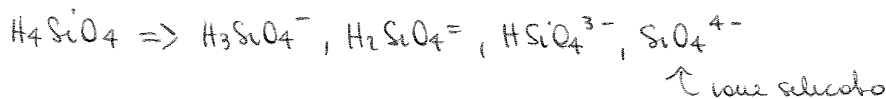
H_2PO_4^- = ortofosfato bicido

HPO_4^{2-} = ortofosfato monacido

PO_4^{3-} = ortofosfato (ione)

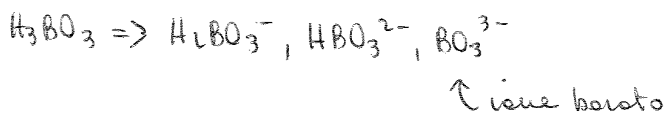
H_3PO_4 è un acido triprotico: ci sono tre equilibri di dissociazione acida (infatti ci sono tre costanti di dissociazione acida). Tre basi coniugate.

Ad esempio acido silicico H_4SiO_4



È un acido tetraprotico (4 equilibri di dissociazione acida con 4 costanti), quattro basi coniugate.

Ad esempio l'acido borico H_3BO_3 .

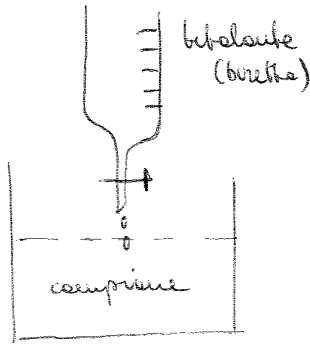


acido triprotico: tre K e tre basi coniugate.

Inoltre all'alcalinità contribuiscono CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^- , ma anche le basi coniugate di altri acidi sopra elencati e l'ammoniacale.

Insieme in un'acqua contaminata dall'ammoniacale, il contributo all'alcalinità dovuta a questo sarà sicuramente, cioè alle stegure di CO_3^{2-} , HCO_3^- e OH^- .

ell'analisi sappiamo il nome, vogliamo però trovare la concentrazione.



Il titolante è contenuto in una buretta graduata dotata di rubinetto e viene immesso gocciola a gocciola nel campione.

Il campione è contenuto in oggettino su una piatta vegetale. La reazione ha analita e titolante in un vaso. Si aggiungono in termini di equivalenti.

La reazione ha titolante ed analita verso completata quando il numero di equivalenti di titolante fornito egualghe il numero di equivalenti dell' analisi.

La titolazione termina, perciò, quando si raggiunge il punto di equivalenza (momento nel quale aggiungendo gocciola e gocciola il titolante si ha l' eguaglianza tra gli equivalenti del titolante e analisi o si accorge di aver raggiunto tale punto perché il campione cambia colore).

Si distacca per individuare il punto equivalente della substanza che si definiscono indicatori per indicatori sono delle specie che hanno comportamento analogo all' analisi (quindi in una titolazione acido-base, l'indicatore sarà un acido debole o una base debole e seconda che l'analisi sia un acido o una base rispettivamente; in una titolazione redox, l'indicatore sarà una sostanza in grado di dare un equilibrio di ossidazione).

Queste specie comportano con l' analisi per reagire con il titolante ed hanno la caratteristica di avere una caratteristica differente per le due specie ad esempio discolorato ed indoliscito (per le reazioni acido base) o specie ossidato e specie ridotta (per le reazioni redox).

Con gli indicatori siamo in grado di cogliere il punto di equivalenza della titolazione attraverso il cambio dell' indicatore (cambiamento di colore). In realtà perché il punto di equivalenza si determina usando anche con il cambiamento del colore e l' occhio umano non riesce a cogliere l' istante preciso in cuì la reazione cambia colore, si determinano valori leggermente superiori del volume di titolante (solitamente l'errore è dell'ordine di un paio di millilitri).

Per evitare questo errore si usano in vece a cogliere il punto di incrocio che coincide con il punto di equivalenza e di conseguenza a stabilire il volume pesato di titolante e quindi la concentrazione dell' analisi.

Per questo scopo si utilizza uno spettrofotometrico o stabilire il pto di incrocio (alla incrocio di colore).

Il punto di incrocio grafico le titolazioni possono essere rappresentate con delle curve di titolazione.

Queste sono delle rappresentazioni grafiche dell'andamento della funzione dell' analisi al vario della concentrazione del titolante. Tale funzione in una titolazione acido base è il pH, per una titolazione redox è il potenziale redox.

Tale funzione deve essere scelta in maniera tale da individuare in modo univoco il punto di equivalenza.

Nelle titolazioni acido-base si disegna il pH in funzione del volume di titolante aggiunto.

il numero ha due d'ordine passi

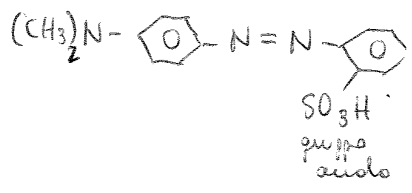
alla incrocio di colore

è il titolo ma bene con un acido, l'equilibrio sarà spostato verso la specie dissociata, si vedrà il colore 2.

La dissociazione dell'indicatore è un processo di equilibrio quindi nel corso della titolazione acido-base non si avrà un pH unico, ma bensì un intervallo di viraggio il colore cambia inizialmente nel punto dove cade la goccia di titolante e poi spontaneamente nel giro di pochissime gocce cambia il colore di fatto il campione).

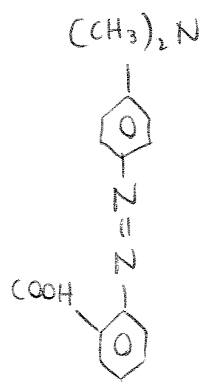
gli indicatori più utilizzati sono:

Metil arancio



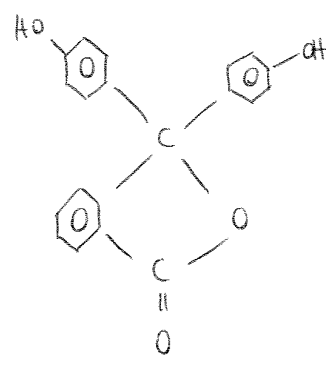
rosso - giallo
3,1 - 4
intervallo di viraggio

Rosso Metile



rosso - giallo
4,8 - 6

Fenilftaleina



incoloro - rosso
8,3 - 10

sono compresi con quelli aromatici e stappi leggeri (questi indicatori rispettano le regole dell'alternanza degli elettroni ed una condizione di elettroni) questi contengono un gruppo cromoforo: attorno a questo di energie radianti luminose (infatti vari vedremo i colori). Il gruppo acido del metilarancio è SO_3H (gruppo solfonico), a pH superiore a 4, l'equilibrio di dissociazione acida sarà spostato verso SO_3^- e si vedrà il giallo ($\text{SO}_3\text{H} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^-$): cioè spostato verso destra.

Il titolante è contenuto in un cilindro graduato che possiede il nome di oretta (in genere il volume è pari a 50 ml) allo base del quale c'è un chinetto che si muove a mano e consente di regolare la velocità di uscita del titolante nel conipione.

Il titolante ha normalità nota, cioè numero di equivalenti noti ed è una sterone acido (di nome HCl).

Il contenitore del conipione è costituito in equivalente tramite una retta magnetica (piccolo cilindretto riempito di materiale plastico posto su una retta magnetica che gira assieme al contenitore che contiene la soluzione da titolare).

Nella determinazione dell'elemento si usano due indicatori: il primo è la fenolftaleina, il secondo è il metilarancio. I due indicatori vengono usati assieme nel conipione (un paio di gocce per ciascuno).

Aggiungendo il titolante si arriva alla determinazione di due pti equivalenti (ciascuno dei quali indica il viaggio di un indicatore).

La fenolftaleina ha un intervallo di pH compreso tra 8,3 e 10 e il metilarancio ha un intervallo di pH compreso tra 4,4 e 3,1.

questi un po' diversi da quelli a pag. 65, ma lo base

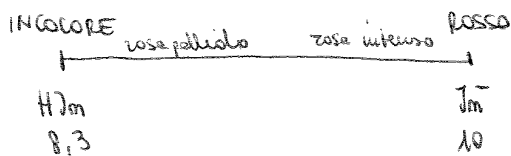
Si indica un intervallo di pH entro il quale avviene il viaggio perché gli indicatori sono acidi deboli analoghi alle sostanze che si determinano nelle titolazioni acido-base. In generale l'indicatore è una sostanza acida che si vogliono determinare nella titolazione.

Si indicano acido debole, il loro viaggio avviene secondo un intervallo di pH, perché la loro dissociazione avviene secondo reazioni di equilibrio, per cui il punto di viaggio avviene tra quando l'equilibrio è spostato tutto a sinistra (cioè verso i reagenti) e quando l'equilibrio è spostato tutto verso destra (cioè verso i prodotti) e ad intervalli di equilibrio corrispondenti intervalli di pH entro cui avviene il viaggio.

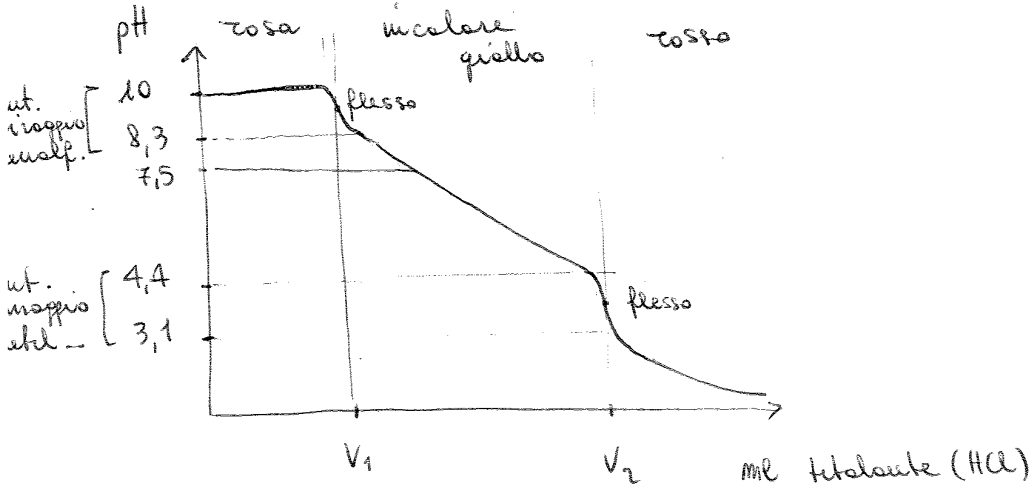
La fenolftaleina ha colorazione rossa nella specie dissociata ed è incolora nella specie indissociata.

Il metilarancio ha colorazione gialla nella specie indissociata e rossa nella specie dissociata.

Per pH > 10, l'equilibrio dell'indicatore è spostato verso la specie dissociata e vediamo il colore rosso. Aggiungendo HCl alla soluzione, l'equilibrio si sposta verso sinistra, cioè verso la specie indissociata e la soluzione diventa sempre più di un rosso-rosa pallido fino a diventare incolora. Questo per quanto riguarda la fenolftaleina.



questo punto si possono disegnarle le curve di titolazione con i due punti equivalenti. Quindi si rappresentano i due p.ti equivalenti e i due viaggi, così si reggono la curva di titolazione dell'alcantola.



nel diagramma l'ascissa sono i mL (volume) di titolante e si indicano il pH quindi si espone il pH in funzione del volume di titolante necessario per giungere al pto equivalente 1 e pto equivalente 2.

All'inizio si ha un andamento rettilineo, poi un primo versaggio con flesso e poi un secondo viaggio con flesso.

è ipotizzata una titolazione e partire da pH=10, e quindi osservando una colorazione rosa intensa. Ma se prendiamo un'acqua naturale, questa se ha pH=10 significa che è contaminata da sostanze fortemente basiche. In natura solitamente il pH dell'acqua è inferiore. Se consideriamo un'acqua naturale con pH=7,5, all'inizio della titolazione si vedrà un colore incalzare. È difficile capire il passaggio tra l'incalzare e il giallo tenue perché dipende anche dalle quantità versate in soluzione dei due indicatori.

Il volume compreso tra 0 e V_1 di HCl neutralizza OH^- e $CO_3^{2-}/2$, il volume compreso tra V_1 e V_2 neutralizza la seconda metà di CO_3^{2-} e gli HCO_3^- , per volume maggiore di V_2 si neutralizza ad aggiungere H^+ e quindi ad abbassare il pH.

i termini di equivalenti:

$$V_1 = [OH^-] + \frac{1}{2} [CO_3^{2-}] \Rightarrow alc_F$$

questa è definita alcalinità alla fenolftaleina e corrisponde al primo punto di viaggio.

$$V_2 = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-] \Rightarrow alc_{tot}$$

questa è definita durezza totale. Viene determinata con il viaggio del metilrosso.

$$V_2 - V_1 = \frac{1}{2} [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$$

$$V_2 - V_1 = \frac{1}{2} [CO_3^{2-}] \Rightarrow [CO_3^{2-}] = 2(V_2 - V_1)$$

$$V_2 = [CO_3^{2-}] + [OH^-]$$

$$V_1 = [OH^-] + \frac{1}{2} [CO_3^{2-}] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [OH^-] = V_1 - \frac{1}{2} [CO_3^{2-}]$$

$$\Downarrow [OH^-] = V_1 - V_2 + V_1 = 2V_1 - V_2$$

Perché per convertire il valore di ALCALINITA' da (eq/L di H⁺) a (g/L di CaCO₃) moltiplico per 50?

Per neutralizzare 1 mole di CaCO₃ sono necessarie 2 moli di H⁺:



eq/L di H⁺ = mol/L di H⁺ = g/L di H⁺

calcolo il fattore stechiometrico:

$$(\text{CaCO}_3 / 2\text{H}^+) = (100 \text{ g/mol}) / (2 * 1 \text{ g/mol}) = 50$$

Il peso molecolare del carbonato di calcio è $M_{CaCO_3} = 100 \text{ g/mol}$, il peso equivalente
 è $P_{CaCO_3} = 50 \text{ g/eq}$ perché si divide M_{CaCO_3} per 2 che è la valenza del $CaCO_3$.
 si pensa degli eq/l di H^+ alla mol/l di $CaCO_3$ moltiplico per 50 perché siccome
 a H^+ la valenza è 1, significa che $eq/l \cdot H^+ = mol/l \cdot H^+$. Per passare da mol/l
 di $CaCO_3$ a mg/l di $CaCO_3$ si moltiplica per $M_{CaCO_3} \cdot \frac{1000}{1} \cdot \frac{1}{1000}$ $\frac{P_{CaCO_3}}{P_{H^+}} = 50$

'durezza' delle acque naturali deriva dalla CO_2 disciolta, ma anche dalla dissoluzione
 e dei carbonati che compaiono i minerali che a loro volta compaiono le
 rocce con le quali l'acqua entra in contatto nel proprio cammino.

Le specie che determinano l'acidità delle acque naturali sono $CO_2(aq)$ e i
 carbonati solubilitati delle rocce.

La CO_2 dà luogo a tutti gli equilibri di dissociazione acida già visti che
 portano alla formazione di carbonati e bicarbonati e i carbonati a loro volta
 in presenza di ioni H^+ danno luogo a bicarbonati e poi alla CO_2 .

'durezza' è maggiore nelle acque sotterranee rispetto alle superficiali perché
 mole di $CaCO_3$ è trasformata in CO_2 da due moli di H^+ , quindi nelle rocce
 dove vi presenza di CO_2 disciolta il $CaCO_3$ viene solubilizzato cioè trasformato
 in CO_2 . Non tutta la $CaCO_3$ disciolta unicamente diviene CO_2 e invece che
 se si sono presentati elettroni di H^+ . Quindi più è elevato la conc. di
 O_2 che è un acido debole, più è elevata l'acidità dell'acqua perché in questa
 era disciolta più specie acide. Quindi più l'acqua è acida, maggiore sarà l'acidità

e acque superficiali hanno un'acidità ^{totale} che solitamente è compresa tra
 100 e 150 mg/l di $CaCO_3$

un'acidità inferiore a 30 mg/l di $CaCO_3$ è considerata molto bassa.

le acque sotterranee hanno acidità compresa tra 150 e 400 mg/l di $CaCO_3$.

un generale un'acidità superiore a 500 mg/l di $CaCO_3$ è considerata dannosa
 al benessere degli organismi acquatici (perché la concentrazione delle sostanze disciolte
 era troppo elevata, acqua troppo salina, salinaria).

'durezza' è considerato un meccanismo di scarico carbonato delle acque
 anche è causato tramite la concentrazione dei bicarbonati e carbonati alla
terra di carboni che viene utilizzato come nutrimento dagli organismi
 spastici vegetali (si parla unicamente di carbonio inorganico disciolto).

oltre un'acqua con elevata acidità è in grado di reagire bene all'effetto
 di variazioni acide.

Esercizio 2

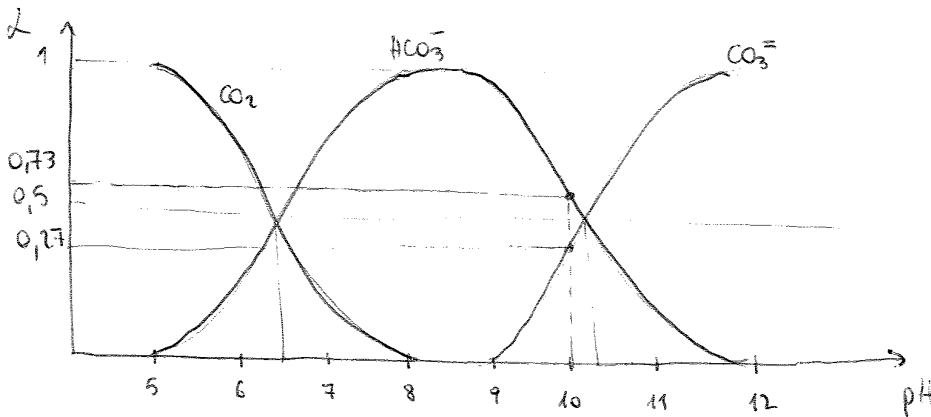
calcoliamo l'alcalinità che ha un'acqua con:

$pH = 10$

$[HCO_3^-] = 300 \text{ mg/l}$

si può risolvere l'esercizio in più modi. Ad esempio riferendosi alla K_{a2} di carbonato $[CO_3^{2-}]$ e si fa lo stesso procedimento dell'esercizio 1.

oppure si possono utilizzare le α di distribuzione delle specie riferendosi al diagramma:



Dal grafico si trova che per $pH = 10$ si ha:

$\alpha_{HCO_3^-} = \alpha_1 = 0,73$

$\alpha_{CO_3^{2-}} = \alpha_2 = 0,27$

e si riferiscono alle abbondanze relative delle varie specie e sono correlate a concentrazioni espresse in mol/l. Quindi si calcoliamo le conc. note (use $[HCO_3^-]$) in mol/l.

$M_{HCO_3^-} = 61 \text{ g/mol}$

$M_{CO_3^{2-}} = 60 \text{ g/mol}$

quindi:

$[HCO_3^-] = \frac{300 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}}{61 \text{ g/mol}} = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

$[HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = [HCO_3^-] = 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ $[HCO_3^-] : 0,73 = [CO_3^{2-}] : 0,27$

$[CO_3^{2-}] = \frac{6,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \cdot 0,27}{0,73} = 1,81 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

$[CO_3^{2-}] \text{ in mg/l} = 1,81 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \cdot M_{HCO_3^-} = 1,81 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 60 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,11 \text{ g/l} = 111 \text{ mg/l}$

$alc_T = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] = 4,9 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}} + 2(1,81 \cdot 10^{-3}) \frac{\text{mol}}{\text{l}} + 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 8,62 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

si può trascorrere per $pH = 10$
Diverge importante per pH vicino al neutro

$pOH = pK_w - pH = 14 - 10 = 4$

$[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

si ottiene i g/l di $CaCO_3$ moltiplicando per $0,5 \cdot 100 \text{ g/mol}$:

$alc_{CaCO_3} = 8,62 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \cdot 50 \text{ g/mol} = 0,52 \text{ g/l}$

è un metodo meccanico e poco preciso rispetto a quello dell'esercizio 1

Esercizio 4

$V_1 = 2,4 \text{ meq/l}$

$V_2 = 3 \text{ meq/l}$

pH?

volume nel corso: $V_1 > V_2/2$
 quindi:

$[CO_3^{2-}] = 2(V_2 - V_1) = 1,2 \text{ meq/l}$

$[OH^-] = W_1 - V_2 = 1,8 \text{ meq/l}$

$pOH = -\log [OH^-]$ con $[OH^-]$ espressa in mol/l:

perché OH^- è monovalente, meq/l = mmol/l = 10^{-3} mol/l

$pOH = -\log [OH^-] = -\log (1,8 \cdot 10^{-3}) = 2,7$

$pH = pK_w - pOH = 14 - 2,7 = 11,3$

I valori di pH prossimi alla neutralità, diventa importante nell'esperienza dell'analisi $[H^+]$ perché sotto specie varie al calcolo dell'alcalinità, bisogna distinguere tra alta basicità ed alta alcalinità.

Alta basicità significa avere pH molto elevati, cioè alta conc. di $[OH^-]$.

Alta alcalinità significa avere un'alta concentrazione di specie basiche, non necessariamente $[OH^-]$, si ha un'elevata capacità di neutralizzare ioni H^+ .

Si dice che il pH è un fattore intensivo mentre l'alcalinità è un fattore estensivo.

Esempio

nefrattiamo una soluzione $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ di NaOH con una soluzione 0,1 M di HCO_3^- .

La conc. di Na^+ e OH^- hanno concentrazioni di $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, quindi $pOH = 3$ e $pH = 11$.

È una soluzione ed è alta basicità.

1 M litro di soluzione è in grado di neutralizzare $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ di H^+ .

La soluzione 0,1 M di HCO_3^- ha $pH = 8,3$. Perché: $[H^+] = \frac{[CO_3^{2-}][H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} = \frac{0,1 \text{ mol/l} \cdot 0,1 \text{ mol/l}}{4,69 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}} = 2,13 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$. Quindi $pH = -\log (H^+) = 8,3$.

La soluzione ha un pH più basso rispetto alla soluzione precedente, ma può neutralizzare 0,1 mol/l di ioni H^+ , cioè 100 volte di più della soluzione $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ di NaOH.

Quindi alta basicità ed alta alcalinità sono due concetti diversi.

vedi pag. 98

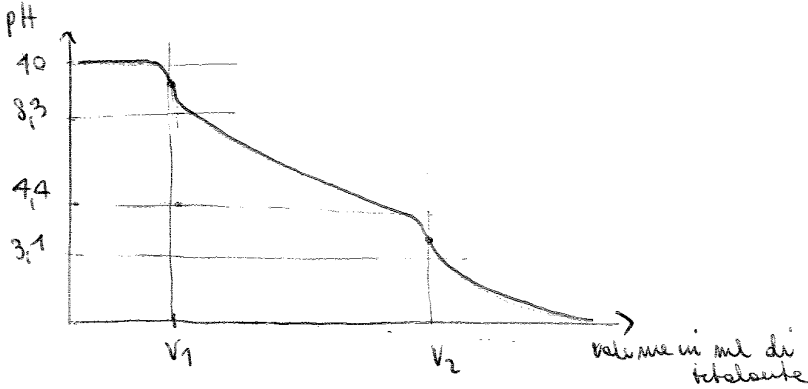
si trova immediata corrispondenza fra i due ritocchi di titolazione complessiva e
 netti dei carbonati e dei bicarbonati:

$$V_1 - V_2 \rightarrow \frac{1}{2} [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$$

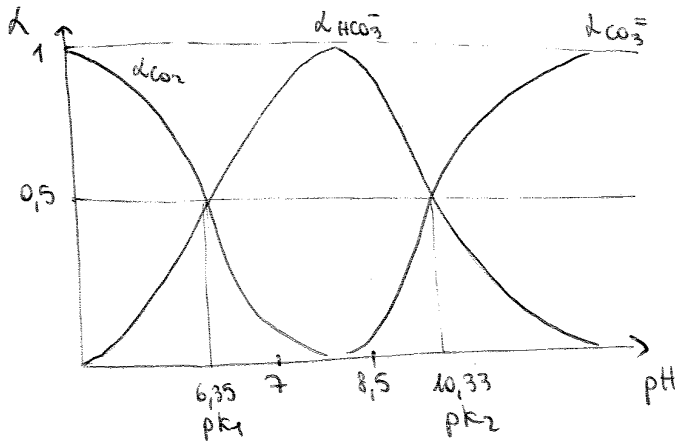
Quindi si può scrivere che:

$$alc_T - alc_F = N(V_2 - V_1)$$

riseguiamo la curva di titolazione e quella delle d:



I due punti di pieno* indicano i pti equivalenti della titolazione che visivamente vengono individuati grazie al ritocco dei due indicatori.
 * e quindi i valori V_1 e V_2 .



Questo è il diagramma delle frazioni molari (α) al variare del pH dell'acido carbonico (che è un acido deprotonico) infatti ci sono due pKa che vengono presi in considerazione un $pK_1 = 6,35$ che si riferisce $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$ un $pK_2 = 10,33$ che si riferisce $HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$

Completiamo la tabella delle abbondanze relative delle specie che contribuiscono all'acidità:

	% OH ⁻	% CO ₃ ²⁻	% HCO ₃ ⁻
pH < 8,3 [$V_1 = 0$	0	0	~ 100
[$V_1 < V_2/2$ 8,3 < pH < 10	0	< 50	> 50
[$V_1 = V_2/2$	0	~ 100	0
[$V_1 > V_2/2$	< 50	> 50	0
[$V_1 = V_2$	~ 100	0	0

Esercizio

misghiamo di avere un'acqua con alcalinità $1 \cdot 10^{-3}$ eq/l di H^+ .
 calcoliamo queste specie carbonatiche all'alcalinità a $pH=7$ e $pH=10$.

$$alc_T = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+]$$

~ $pH=7$

si ha $[OH^-] = 10^{-7} \frac{mol}{l}$ (trascurabile), quindi $[H^+] = 10^{-7} \frac{mol}{l}$ (trascurabile)

$$\alpha_{CO_3^{2-}} = 0$$

$$\alpha_{HCO_3^-} \approx 0,8 \quad (\text{lo consideriamo praticamente unitario}).$$

quindi l'alcalinità è dovuta essenzialmente ai bicarbonato (ioni):

$$alc_{pH7} \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ eq/l} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \quad (\text{perché ione monovalente}).$$

~ $pH=10$

si ha $[OH^-] = 10^{-4} \frac{mol}{l}$, $[H^+] = 10^{-10} \frac{mol}{l}$ (trascurabile)

$$\alpha_{CO_3^{2-}} \approx 0,3$$

$$\alpha_{HCO_3^-} \approx 0,7$$

per calcolare $[CO_3^{2-}]$ utilizziamo $K_{a2} = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} = 4,7 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$
 per cui:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_{a2}[HCO_3^-]}{[H^+]}$$

l'alcalinità totale è: $alc_T = 1 \cdot 10^{-3} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$

e magagnite senso $[CO_3^{2-}]$ e $[HCO_3^-]$, le equazioni sono due, quindi possiamo a sistema

$$\begin{cases} [CO_3^{2-}] = \frac{K_{a2}[HCO_3^-]}{[H^+]} \\ 1 \cdot 10^{-3} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \end{cases}$$

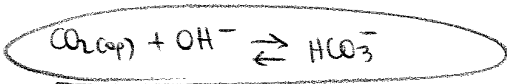
si ricavano $[HCO_3^-] = 4,64 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$

$[CO_3^{2-}] = 2,18 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$

verifica: $1 \cdot 10^{-3} = 4,64 \cdot 10^{-4} + 2(2,18 \cdot 10^{-4}) + 10^{-4} \rightarrow 1 \cdot 10^{-3} = 1 \cdot 10^{-3}$

2) Come l'alcalinità influenza la solubilità di CO₂.

La CO₂ disciolta è in grado di neutralizzare ioni OH⁻ (perché CO_{2(aq)} è un acido debole) liberando ioni bicarbonato HCO₃⁻



Questo equilibrio tende ad essere spostato verso destra aumentando la solubilità della CO₂. Acquie più alcaline presentano una concentrazione superficiale di CO₂ disciolta. La solubilità della CO₂ è superiore in acque ad elevata alcalinità!!

Il meccanismo che l'alcalinità dipende da carbonati bicarbonati [OH⁻] e per il processo che l'alcalinità è data da [H⁺] e dal meccanismo che la CO₂ determina l'equilibrio dell'acido carbonico quindi genera HCO₃⁻ e CO₃⁼ si aspetta che in acque ad elevata alcalinità abbia una elevata solubilità della CO₂ perché tutti gli equilibri tendono ad essere spostati dalla CO₂ ai prodotti.

nel caso dei parametri specifici si usa una unità di misura di concentrazione ($\frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$ o $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$)
mentre nel caso di numerosi parametri generali si usa una unità di misura di concentrazione

Facciamo un catalogo delle caratteristiche fisico-chimiche delle acque naturali (da cui si può parlare) e vediamo le caratteristiche che dobbiamo ancora determinare.

CARATTERISTICHE FISICHE

• **(pH)** determinato dalle concentrazioni degli ioni H^+ . ($pH = -\log[H^+]$)

• **(ORP)** (potenziale redox), è una grandezza che si misura in volt (V) ed
esprime una differenza di potenziale tra 2 elettrodi che vengono usati per la misura
è un parametro che deve essere misurato in situ grazie a strumenti portatili.

Da base di valore di questa differenza di potenziale determinate delle specie chimiche
presenti nell'acqua, sono in grado di stabilire se l'ambiente è ossidante oppure riducente.
La linea di demarcazione tra ambiente ossidante e riducente è ORP = 0. Acque
naturali non ossigenate possono avere ORP di valore 600-500 mV.

• **(CE)** (conduttività elettrica), è correlata alle concentrazioni di ioni disciolti
acqua. è influenzata dalle temperature ma anche dal **(pH)** e dalla **(ORP)** perché
il varco del pH e della ORP variano gli equilibri di dissociazione/precipitazione e/o
gli equilibri di assorbimento/dissorbimento tipo elettroliti deboli (ad. ioni deboli).

Quindi la CE, allo stesso modo del pH e della ORP, si misura in situ con strumenti
portatili. Da usare in campo si usano le condutture **SONDE MULTIPARAMETRICHE**.

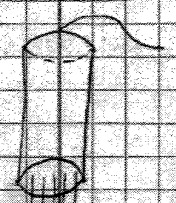
Queste sonde (vedi fig.) hanno una parte cilindrica e in questa parte sono
montati i sensori di temperatura, l'elettrodo per la misura della **(ORP)**.

L'elettrodo per la misura del **(pH)** è l'elettrodo per la misura della **(CE)**.

Quindi i parametri che vengono normalmente misurati in situ sono: **(pH)**, **(ORP)**, **(CE)**.

Queste sonde hanno in genere dei cavi lunghi circa ~ 30 m.

L'unità di misura della CE sono i siemens $\frac{\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}}{\text{cm}}$. siemens = unità di misura della
conduttanza elettrica (inverso resistenza).



N.B

CARATTERI CHIMICI

Altre delle loro proprietà sono:

- solubili
- potenze inorganiche
- potenze organiche

possono essere presentati nelle acque naturali come:

- solubili
- stato solido (solo le inorganiche)
- libere (solo le organiche)

Le potenze inorganiche formano dei solidi e le specie inorganiche solubili partecipano alle formazioni di composti solubili.

Si prende per esempio solo O_2 , CO_2 e N_2

	O_2	CO_2	N_2
OCCORRENZA	<ul style="list-style-type: none"> • scambio con l'atmosfera • respirazione 	<ul style="list-style-type: none"> • respirazione • decomposizione delle sostanze organiche per mezzo di processi biologici di ossidazione 	<ul style="list-style-type: none"> • scambio con l'atmosfera • processi biologici di degradazione delle sostanze organiche ebbate che avvengono in ambiente riducente (anaerobio)

Le specie utilizzate per descrivere la concentrazione di ossigeno disciolto in acque sono:

- OD
- BOD
- COD
- $ThOD$

Per quanto riguarda la CO_2 bisogna parlare e legge del sistema $CO_2 / H_2CO_3 / CO_3^{2-}$, dell'acido carbonico e del DIC (carbonio inorganico disciolto)

Per quanto riguarda il N_2 parleremo della speciazione chimica dell'azoto sommerso come:

- N_2
- NH_3
- NH_4^+
- NO_2^-
- NO_3^-

Altre cose parlar di potenze inorganiche

- generazione N.P.S
- durezza, salinità
- comportamento dei metalli, considerando effetti di pH e ORP
- equilibrio di solubilità, anche essi dipendenti da pH e ORP
- potenze organiche
 - Corg
 - di origine naturale (non-rotinai, alghe, Molluschi)
 - di origine antropica

difficile nelle acque naturali deriva dalle dissoluzioni dei minerali che costituiscono le rocce da cui le acque entrano in contatto (vedi N.B.)

non è corretto usare il termine SUSTRATO solo per sottobacini in cui esiste una costante dissoluzione (degradati) dei minerali.

ACQUE MARINE

Le acque marine hanno invece un comportamento non normale, particolarmente (a seconda del sito di prelievo)

tipicamente contengono:

- $\sim 2\% \text{ Cl}^-$ (\Rightarrow massa di acqua ha 2g di cloruro) $\Rightarrow 2 \cdot 10^4 \text{ mg/l}$ (massa di cloruro $\text{fe} \cdot 10^4$)
- $\sim 1\% \text{ Na}^+$
- $0,1 - 0,2\%$ SO_4^{2-} , Mg^{2+}
- $< 500 \text{ mg/l}$ Ca^{2+} , K^+ , HCO_3^-

In queste acque che hanno un contenuto di TDS $< 1200 \text{ mg/l}$ sono considerate di capore

ACQUE MATEMATICHE Acque con elevate conc. di TDS sono amere e lunatiche

Le acque da distillazione e potabilizzazione devono avere preferibilmente un contenuto di TDS inferiore a 650 mg/l

Le acque dei nati, cioè quelle distribuite dall'acquedotto urbano, hanno in genere un cont. di TDS pari a $500 - 600 \text{ mg/l}$

In campo i TDS vengono determinati indirettamente attraverso la misura della conduttività elettrica

Esiste una buona correlazione tra CE e TDS in generale si considera

per ACQUE DOLCI, $\text{TDS} \approx 0,6 - 0,7 \text{ CE} \left(\frac{\mu\text{S}}{\text{cm}} \right)$

per ACQUE MARINE, $\text{TDS} \approx 0,5 \text{ CE} \left(\frac{\mu\text{S}}{\text{cm}} \right)$

Ma poiché non esistono strumenti per misurare la misura in campo della conduttività elettrica in laboratorio è possibile per misurare la misura diretta

misura diretta

Le unità di misura delle densità possono essere

$$[\text{mg/l } \text{CaCO}_3]$$

$$[^\circ\text{F}] \sim \text{gradi francesi}$$

$$1^\circ\text{F} = 10 \text{ mg di } \text{CaCO}_3$$

unità di misura calata in litri
 $[^\circ\text{F}] \sim \text{gradi tedeschi}$
 $1^\circ\text{F} = 10 \text{ mg di } \text{CaCO}_3$

Esistono diverse forme di densità:

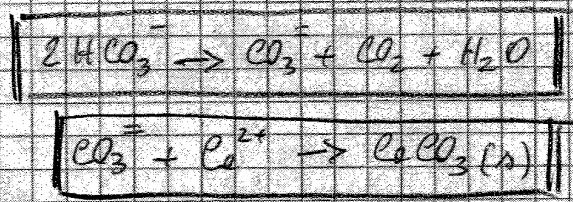
$$\text{TH (Total Hardness)} = \text{densità temporale} + \text{densità permanente}$$

III
III
densità carbonatica
densità non carbonatica

Contribuiscono alla densità carbonatica: HCO_3^- , CO_3^{2-}
 " " " non carbonatica: SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-

Conclusione si capisce facile le densità carbonatiche sono definite temporanee, mentre le densità non carbonatiche sono definite permanenti

Il meccanismo di precipitazione in corpi di acqua dal quale vengono determinate le densità avviene che



Il carbonato di calcio cioè precipitare (Il carbonato di calcio è uno dei solchi) per il quale la solubilità diminuisce all'aumentare della temperatura, infatti il CaCO_3 è il tipo più insolubile che si trova nei depositi in prossimità degli acquisti di calore) molto esce de



Andrà in questo modo il corpo di acqua diventa che gli HCO_3^- e CO_3^{2-} vengono trasformati in CO_2 e CaCO_3 .
 quelli liberi SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-

Le densità permanente è data dalle concentrazioni residue di sali di Ca e Mg dopo la conversione di HCO_3^- e CO_3^{2-} e CO_2 e CaCO_3 .

Confronto concettuale tra alcalinità e durezza

La durezza è determinata dalle concentrazioni delle ioni bicarbonato:

$$dc = [OH^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$$

La durezza è determinata dalle concentrazioni di sodio di calcio e magnesio (HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-)

• Indipendentemente dalle specie bicarbonato predominanti presenti nell'acqua che presenta un uguale valore di alcalinità e durezza?

Senza le specie in comune tra durezza e alcalinità, cioè HCO_3^- e CO_3^{2-} .

Per cui se si ha un'acqua la cui durezza è determinata essenzialmente da HCO_3^- e CO_3^{2-} (un'acqua naturale prende come specie predominanti gli ioni HCO_3^- ($d_{Ca^{2+}} = 0,58$)), e se per questa stessa acqua ha una scarsa concentrazione di sodio, calcio e cloro di sodio e magnesio, ha come specie predominanti di durezza la stessa carbonato e questo è un caso in cui otteniamo l'uguaglianza tra durezza e alcalinità.

Stesso concetto può esprimersi in un tubo di vetro differenziale e due

• se un campione di acqua è caratterizzato da alcalinità pari a 300 mg/l e la durezza totale 350 mg/l, può significare i limiti questa differenza? Cioè a quale tipo di durezza?

Allo durezza non carbonatica che rappresenta la quota in eccesso della durezza rispetto all'alcalinità

Confronto numerico tra durezza e durezza

Asseriremo

acqua di falda	$[HCO_3^-] = 300 \text{ mg/l}$	dc?
ph = 7,6	$[Cl^-] = 10 \text{ mg/l}$	pH?
$[Ca^{2+}] = 75 \text{ mg/l}$	$[SO_4^{2-}] = 112 \text{ mg/l}$	durezza temporale?
$[Mg^{2+}] = 60 \text{ mg/l}$		durezza permanente?
$[Na^+] = 10 \text{ mg/l}$		

Per le prove permanenti faremo lo stesso ragionamento
 Consideriamo tutte le specie chimiche che non siano carbonati e bicarbonati. Noi abbiamo
 Cl^- e SO_4^{2-} (N.B. di esse potremmo avere anche nitrati NO_3^- , in quel caso

ci daremmo addosso il fattore moltiplicativo anche per i nitrati! Quindi consideriamo TUTTI
 gli anioni che non siano HCO_3^- e CO_3^{2-} come specie chimiche che contribuiscono alla

durata perm = $\frac{35,45}{1} = 35,45 \frac{g}{kg}$

per SO_4^{2-} = $\frac{96,07}{2} = 48,04 \frac{g}{kg}$

DUREZZA PERMANENTE!

durata perm = $\frac{50}{35,45} [Cl^-] + \frac{50}{48,04} [SO_4^{2-}] = 1,41 \cdot 10 + 1,04 \cdot 112 = 130,58 \frac{mg}{l} CaCO_3$

Facendo la somma: d. temp + d. perm = $246 + 130,58 = 376,58 \neq 355,5 = TH!$

Perché non coincide? Perché la differenza è dovuta alla parte di anioni che
 bilancia lo ione Na^+

Quindi che cosa dobbiamo fare? Dobbiamo sottrarre dai $376,58 \frac{mg}{l}$ di $CaCO_3$ la parte di
 anioni che bilancia lo ione Na^+ . Come facciamo?

↳ Ci calcoliamo il fattore moltiplicativo
 per Na^+

per Na^+ = $\frac{22,99}{1} = 22,99 \frac{g}{kg} \approx 23 \frac{g}{kg}$

il suo fattore moltiplicativo sarà dunque $\frac{50}{23} = 2,17$ la carica moltiplicata per $[Na^+]$

Moltiplicando per $[Na^+] = 10 \frac{mg}{l}$ abbiamo $2,17 \cdot 10 \frac{mg}{l} = 21,7 \frac{mg}{l}$

che dobbiamo sottrarre dai $376,58$ Facendo la sottrazione otteniamo

$376,58 - 21,7 = 354,88 \frac{mg}{l} CaCO_3 \approx 355,5 = TH!$

N.B.

↑ possono considerarsi
 equivalenti

! La durezza è un parametro complessivo il cui valore è dato dalla somma delle
 concentrazioni di Ca e Mg (loro deve essere moltiplicata). Lo ione Na^+ non contribuisce per
 cui non dobbiamo tenerne conto nel calcolo della durezza totale