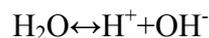


Equilibri nei Sistemi Acquosi Naturali

L'acqua trasforma continuamente la superficie della Terra mediante interazioni con la superficie solida ed operando il trasporto di materiale disciolto o in sospensione. Gli equilibri che si instaurano in un sistema acquoso sono molti e complessi.

L'acqua dà vita ad un equilibrio di dissociazione comportandosi contemporaneamente da acido e da base (reazione di *autoprotolisi*):



la cui costante di equilibrio è

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}] = 10^{-14}$$

L'attività dello ione H^+ è un parametro importante ed è misurata e riportata in unità di pH:

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

La maggior parte delle reazioni nei sistemi naturali gas/acqua/roccia sono controllati dal pH del sistema. Ad esempio, i seguenti processi coinvolgono lo ione H^+ :

- equilibri acido-base, includenti l'idrolisi e la polimerizzazione (i.e., dissociazione dell'acido carbonico: $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$);
- fenomeni di *sorption* sulla superficie delle componenti solide presenti in sospensione nelle acque;
- formazione di complessi metallo-legante, poiché i protoni competono con gli ioni metallici per legare anioni acidi deboli, mentre gli ossidrili competono con altri leganti (i.e., l'idrolisi del mercurio: $\text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Hg}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$);
- reazioni di ossido-riduzione; l'ossidazione produce protoni, mentre la riduzione li consuma.
- equilibri di solubilità di molti minerali (i.e., il *weathering* di carbonati, silicati e alluminio-silicati consuma protoni rilasciando cationi metallici).

Gli ossidi e idrossidi di molte specie chimiche divengono solubili in acque acide, dove l'elevata concentrazione di ioni H^+ può rompere i legami metallo-ossigeno o metallo-OH e promuovere il rilascio in soluzione di cationi metallici.

In altre parole, la mobilità di questi cationi dipende dalle proprietà acido-base dell'acqua e il *weathering* chimico viene grandemente accelerato in acque fortemente acide.

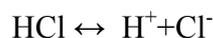
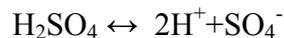
Acidi e basi

Come detto, gli ioni H^+ e OH^- partecipano spesso a diversi tipi di reazioni, per cui molte delle reazioni sono pH dipendenti.

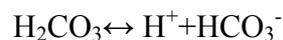
Arrhenius definì *acido* un composto che in acqua rilascia protoni liberi; definì *base* una specie che rilascia ioni idrossido in soluzione (i.e., $HCl + NaOH \leftrightarrow NaCl + H_2O$).

In seguito, Bronsted e Lowry (1928) stabilirono che un acido è una specie che può donare un protone ed una base una sostanza che può accettare un protone.

Gli acidi forti rilasciano una maggior quantità di protoni, sono cioè quasi totalmente dissociati rispetto agli acidi deboli. Per esempio a pH 4 le reazioni:



sono completamente spostate a destra. L'acido solforico e l'acido cloridrico sono acidi forti. Invece nella reazione dell'acido carbonico:



una parte rimane non dissociata ed in questo caso si parla di acido debole.

Il pH della maggior parte delle acque naturali si trova tra 4 e 8.5. I valori sopra 8.5 sono rari nelle acque di falda; pH intorno a 10 si trovano nei laghi evaporatici, con alte concentrazioni di carbonato e bicarbonato di sodio, come nacolite ($NaHCO_3$) o il natron ($Na_2CO_3 \cdot 10 H_2O$), e nei fiumi e laghi con piante acquatiche fotosintetiche attive.

Nelle acque i principali acidi forti (valori di $pH < 4$) sono l'acido solforico, cloridrico, bisolfato, lo ione ferrico e gli ioni $FeOH^{2+}$ e $Fe(OH)_2^+$. Invece gli acidi deboli includono acidi organici, Al^{3+} , acido carbonico e ione bicarbonato. Tra i più comuni acidi organici ci sono l'acido acetico, gli acidi humici e fulvici. L'acido fulvico gioca un ruolo importante

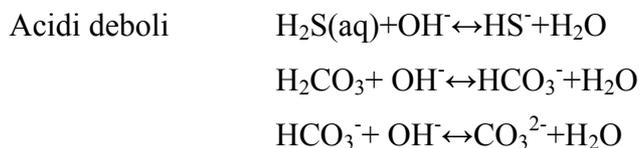
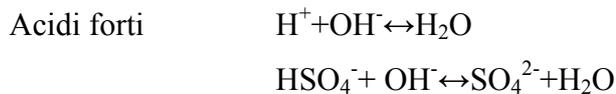
nel trasporto e nel deposito di alluminio, ferro ed altri metalli nel suolo ed è prodotto dal decadimento del materiale organico presente nello strato superiore del suolo (Orizzonte A). I leganti all'acido fulvico possono formare complessi solubili con Fe^{3+} e Al^{3+} che facilitano il movimento dei metalli attraverso il suolo. L'acido formico si trova nelle acque di falda associato agli idrocarburi.

I solidi in contatto con le acque contribuiscono a lungo termine all'acidità e all'alcalinità dell'acqua, mediante reazioni come lo scambio ionico ed i processi di *weathering*, e devono essere considerati nello studio del suolo e delle acque di falda.

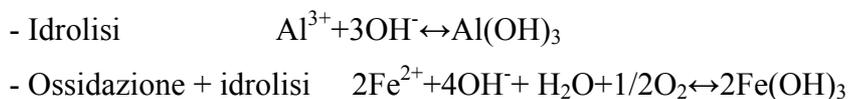
L'acidità produce sicuramente degli effetti rilevanti:

1. conferisce all'acqua una maggiore capacità di attaccare i materiali (accelerando i processi di *weathering* delle rocce);
2. può aumentare la solubilità di sostanze pericolose, come i metalli pesanti;
3. ha effetti sugli organismi viventi.

L'acidità è misurata mediante la titolazione dell'acqua con una base forte come NaOH; le reazioni risultanti includono:



Ioni metallici



L'alcalinità di un'acqua è definita come la sua capacità di accettare protoni ed è data dalla somma delle basi presenti. Nella maggior parte delle acque potabili l'alcalinità è determinata principalmente dalla presenza dello ione bicarbonato ed, in minor misura, dello ione carbonato. Altre basi che possono contribuire all'alcalinità totale sono leganti quali l'acido fulvico ed anioni organici acidi (i.e., acetato, bisolfuro, ortofosfato, ammoniaca e silicati). Nelle acque potabili caratterizzate da pH minori di 8.3, il bicarbonato è di solito l'unica base rilevante.

In soluzione acquosa il fenomeno del tamponamento del pH è dovuto in primo luogo alla presenza di acidi e basi deboli unitamente ai loro rispettivi sali. Questo effetto viene quantificato mediante la capacità tamponante o l'indice di tamponamento β , secondo la definizione:

$$\beta = \frac{dC_B}{dpH} = -\frac{dC_A}{dpH}$$

dove dC_B è l'incremento di base aggiunta, dC_A è l'incremento di acido aggiunto e dpH il corrispondente cambiamento di pH della soluzione considerata. β è sempre positivo ed inversamente proporzionale alla pendenza della curva di titolazione.

Quindi, la capacità tamponante di un sistema acquoso si calcola derivando l'equazione della curva di titolazione di acidità per quel sistema.

Per l'acqua pura, se si assume che il titolante sia NaOH, l'equazione del bilancio di carica diviene:



L'equazione del bilancio di massa per aggiunta della base forte è data da $C_B = Na^+$. Sostituendo nel bilancio di carica si ottiene:

$$C_B = \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+]$$

Derivando si ottiene:

$$dC_B = \left[-\frac{K_w}{[H^+]^2} - 1 \right] dH^+$$

Essendo $pH = -\ln(H^+)/2.3$ si ha:

$$dH^+ = dpH[-2.303(H^+)]$$

Sostituendo dH^+ si ottiene:

$$\frac{dC_B}{dpH} = \beta_{H_2O} = 2.303 \left[\frac{K_w}{H^+} + H^+ \right] = 2.303 [OH^- + H^+]$$

Il minimo di β si ha alla neutralità ($H^+ = OH^- = 10^{-7}$ a $25^\circ C$).

Se ne deduce che acidi e basi forti hanno una considerevole capacità tamponante sotto pH 4 e sopra pH 8 rispettivamente. β_{H_2O} non è trascurabile nelle acque naturali a pH intermedi.

Per una soluzione di protoliti deboli monoprotici si ha:

$$\beta = \frac{dC_B}{dpH} = -\frac{d[H^+]}{dpH} + \frac{d[OH^-]}{dpH} + \frac{d[B]}{dpH}$$

Sostituendo con le espressioni delle costanti di dissociazione si ottiene:

$$\beta_{max} = 0.58 C_A$$

dove C_A corrisponde alla concentrazione analitica dell'acido debole HB

I valori minimi si hanno quando la soluzione contiene solo HB (punto equivalente della titolazione della base debole B con un acido forte) o solo o quasi B (punto equivalente della titolazione dell'acido debole HB con una base forte).

L'equazione generale per soluzioni contenenti più di una coppia coniugata acido-base risulta essere:

$$\beta = 2.303 \left[[H^+] + [OH^-] + \sum_i \left(\frac{[B_i][HB_i]}{C_i} \right) \right] = \beta_{H_2O} + \beta_{HB_1} + \beta_{HB_2} + \dots$$

Per una soluzione di acido diprotico, ad esempio, è:

$$\beta_{H_2C} = 2.303 \left[[H^+] + [OH^-] + \frac{[H_2C][HC] + [HC][C]}{C_a} \right]$$

Poiché il prodotto $[H_2C][HC]/C_a$ raggiunge il suo valore massimo per $pH = pK_1$ ed il prodotto $[HC][C]/C_a$ raggiunge il suo valore massimo per $pH = pK_2$, il grafico di β in

funzione del pH presenta due massimi in corrispondenze dei valori $\text{pH} = \text{p}K_1$ e $\text{pH} = \text{p}K_2$. I valori minimi si avranno, invece, quando la soluzione contiene quasi esclusivamente HC e C rispettivamente, ovvero in corrispondenza del 1° e del 2° punto di equivalenza della titolazione di H_2C con una base forte.

Equilibrio Chimico

Conoscere il pH di un sistema acquoso costituisce la chiave per capire ed anche predire il destino delle specie chimiche in esso presenti. Questo richiede un metodo per sommare gli ioni H^+ e OH^- nell'ambiente considerato. Esistono diversi approcci a questo scopo come, per esempio, il bilancio di carica. Quando un composto è sciolto in acqua si generano ioni positivi e ioni negativi, questi possono reagire con altri soluti o con il solvente e produrre altri ioni. Tra la concentrazione degli ioni positivi e negativi esiste una relazione chiamata regola dell'*elettroneutralità*, che afferma che la concentrazione totale delle cariche positive deve essere uguale alla concentrazione totale delle cariche negative (la soluzione risulta così elettricamente neutra).

$$\sum_{ni} [\text{M}^{ni+}] = \sum_{mi} [\text{X}^{mi-}]$$

Esempio: bilancio di carica di una soluzione di HCl e di Na_2CO_3

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

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

Il secondo tipo di equilibrio consiste nel bilancio di massa, in cui viene considerata la somma di tutte le specie che prendono parte alle reazioni. Consideriamo il caso della dissoluzione del solfuro di piombo:



Il bilancio di massa per la specie S è:

$$\sum \text{S} = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] + [\text{PbS}]$$

Un ulteriore approccio è basato sull'uso del bilancio protonico, che conduce direttamente all'equazione generale ed esatta per il calcolo del pH delle soluzioni acquose, in cui l'incognita $[H^+]$ appare in funzione delle concentrazioni all'equilibrio di altre specie. Esso consiste nel considerare tutte le reazioni di scambio protonico che hanno luogo tra gli ioni del solvente e gli acidi e le basi presenti in soluzione.

Il bilancio protonico dell'acqua pura può essere scritto:

$$[H^+] = [OH^-]$$

Nel caso di una soluzione di acido nitrico ($HNO_3 \leftrightarrow H^+ + NO_3^-$) il bilancio protonico diventa:

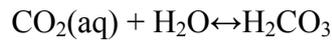
$$[H^+] = [NO_3^-] + [OH^-]$$

dove H^+ è generato sia dalla dissociazione dell'acqua che dalla dissociazione dell'acido nitrico.

Anidride carbonica e acido carbonico nelle acque naturali

I carbonati sono in pratica sempre presenti nelle acque naturali. Quando l'anidride carbonica si scioglie in acqua forma un acido debole. Questo acido, insieme ai suoi sali, forma il sistema carbonato che costituisce un tampone capace di resistere alle variazioni di pH.

L'alcalinità nelle acque naturali è in gran parte attribuibile agli ioni carbonato, bicarbonato ed ossidrile, così che l'alcalinità totale può essere espressa come $HCO_3^- + 2CO_3^{2-} + OH^- - H^+$. L'acido carbonico è l'acido più abbondante nelle acque naturali ed è anche l'acido responsabile del *weathering* delle rocce. Lo ione bicarbonato è generalmente l'anione dominante nelle acque superficiali e nelle acque di falda. E' per queste ragioni che si ritiene interessante considerare la chimica del sistema soluzione-carbonato. È altresì importante considerare che l'acqua contiene CO_2 disciolta come risultato dell'equilibrio con l'atmosfera o a causa della respirazione degli organismi. L'acqua in equilibrio con la CO_2 è leggermente acida, dato che dalla reazione si forma acido carbonico:



La costante di equilibrio relativa a questa reazione a 25°C vale:

$$K_{eq} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} = 2.6 \cdot 10^{-3}$$

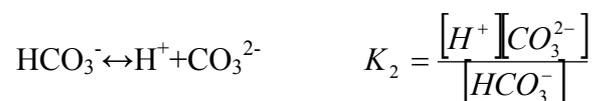
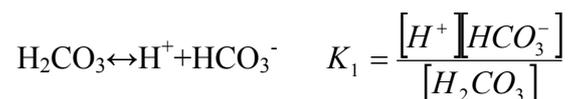
Ciò significa che l'acido carbonico è inferiore allo 0.3% rispetto alla CO₂ presente. Inoltre è da considerare la dissoluzione della CO₂ gassosa in acqua come:



per la quale vale l'espressione della legge di Henry a 25°C:

$$K_{CO_2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{P_{CO_2}} = 10^{-1.47}$$

L'acido carbonico subisce due dissociazioni in acqua.



Combinando le varie espressioni si ottiene:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{CO_2} K_1 P_{CO_2}}{[\text{HCO}_3^-]}$$

Il range di pH di dominio delle specie derivanti dagli equilibri dell'acido carbonico è legato ai valori di K₁ e K₂. L'acido carbonico domina sotto il valore di pH = pK₁ = 6.35, lo

ione bicarbonato domina tra $\text{pH} = \text{pK}_1 = 6.35$ e $\text{pH} = \text{pK}_2 = 10.33$, lo ione carbonato sopra $\text{pH} = 10.33$.

“L’acqua dura” è l’esempio di un’acqua con una sostanziale capacità tamponante dovuta alla presenza di carbonati disciolti. La produzione di ioni H^+ come risultato della dissoluzione di CO_2 e della dissociazione dell’acido carbonico gioca un ruolo importante nei processi di *weathering*.

Solubilità

Lo studio dei processi di solubilità nei sistemi acquosi naturali è importante perché, ad esempio, la precipitazione degli ioni come fasi minerali poco solubili costituisce il principale meccanismo attraverso cui le concentrazioni dei metalli sono controllate nelle acque di falda.

I cationi con carica maggiore di +1 formano precipitati insolubili con anioni quali SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , OH^- mentre gli elementi *calcofilici* (Pb, Cd, Hg) formano in ambienti poco ossigenati dei solfuri insolubili. Per comprendere quali sono i meccanismi di solubilità dei composti nei sistemi acquosi occorre definire il prodotto di solubilità.

Prodotto di Solubilità

Si consideri una soluzione satura di un sale poco solubile HA formato da ioni H^+ ed A^- . Esiste un equilibrio tra gli ioni presenti in soluzione e il sale presente come corpo di fondo.



$$K_{ps} = \frac{[\text{M}^+][\text{A}^-]}{[\text{MA(s)}]}$$

K_{ps} è detto prodotto di solubilità del sale poco solubile HA e rappresenta il valore massimo che può assumere il prodotto delle concentrazioni degli ioni del sale quando la soluzione è satura

K_{ps} è una costante che varia solo con la temperatura. Tenendo conto che l’attività del corpo solido si può assumere costante a qualunque temperatura, l’espressione diviene:

$$K_{ps} = [\text{M}^+][\text{A}^-]$$

La solubilità rappresenta il numero di moli del sale che si scioglie per litro di soluzione.

La chimica dei carbonati

L'espressione della solubilità della calcite in funzione del pH e della CO₂ si costruisce a partire dalle equazioni concernenti le specie presenti all'equilibrio.

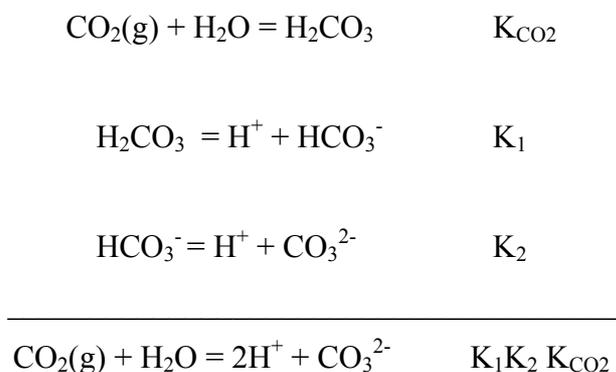
Il primo passo consiste nello scrivere l'equazione del bilancio di massa riguardante il calcio:

$$\Sigma[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaHCO}_3^+] + [\text{CaCO}_3]$$

Per studiare la solubilità della calcite in funzione del pH conviene porre questa equazione nella condizione protonica, applicando delle sostituzioni alle specie sopra scritte mediante le espressioni:

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

Il termine CO₃²⁻ può essere eliminato considerando gli equilibri:



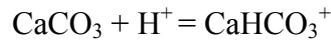
da cui si ottiene:

$$K_1 K_2 K_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{P_{\text{CO}_2}}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_1 K_2 K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{ps\text{CaCO}_3} [\text{H}^+]}{K_1 K_2 K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2}}$$

Sono inoltre da considerare gli equilibri:



La costante di equilibrio per questa espressione a 25°C può essere scritta in diversi modi. Un approccio è dato dalla somma delle reazioni e dei valori delle costanti di equilibrio come segue:

| Reazioni | log K_{eq} |
|--|---------------------|
| $\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ | -8.48 |
| $\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{HCO}_3^-$ | +10.33 |
| $\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- = \text{CaHCO}_3^+$ | +1.11 |
| <hr/> | |
| $\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ = \text{CaHCO}_3^+$ | +2.96 |

Da queste espressioni deriva:

$$[\text{CaHCO}_3^+] = \frac{K_{\text{psCaCO}_3} [\text{H}^+]}{K_2 K_{\text{CaHCO}_3^+}}$$

La concentrazione di CaCO_3^0 si ottiene considerando l'espressione del prodotto di solubilità e l'espressione dell'equilibrio di dissociazione:

$$K_{\text{psCaCO}_3} \cdot [\text{CaCO}_3] = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-8.48}$$

$$K_{\text{dissoc.CaCO}_3} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3]} = 10^{-3.22}$$

Sostituendo per $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$ si ottiene

$$K_{\text{eq}} = [\text{CaCO}_3] = 10^{-5.26}$$

Quindi, andando ora a sostituire nell'equazione del bilancio di massa otteniamo:

$$\sum [\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{\text{psCaCO}_3} [\text{H}^+]^2}{K_1 K_2 K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2}} + \frac{K_{\text{psCaCO}_3} [\text{H}^+]}{K_2 K_{\text{CaHCO}_3^+}} + \frac{K_{\text{psCaCO}_3}}{K_{\text{CaCO}_3}}$$

$$\sum[\text{Ca}^{2+}] = \frac{10^{9.67}[\text{H}^+]^2}{P_{\text{CO}_2}} + 10^{2.96}[\text{H}^+] + 10^{-5.26}$$

L'equazione mostra che $[\text{Ca}^{2+}]$ è funzione sia del pH che della P_{CO_2} . L'espressione indica anche che, mantenendo il pH costante, la solubilità aumenta con il decrescere della pressione della CO_2 .

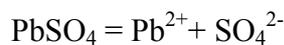
Minerali Solfati

Il prodotto di solubilità dei minerali è definito come il prodotto delle concentrazioni molari degli ioni nella soluzione satura, elevate ad una potenza uguale al coefficiente stechiometrico della reazione.

| <u>Sostanza</u> | <u>pK_{ps}</u> |
|--|------------------------|
| anidrite $\text{CaSO}_4 = [\text{Ca}][\text{SO}_4]$ | 4.2 |
| barite $\text{BaSO}_4 = [\text{Ba}][\text{SO}_4]$ | 10 |
| anglesite $\text{PbSO}_4 = [\text{Pb}][\text{SO}_4]$ | 7.7 |
| celestite $\text{SrSO}_4 = [\text{Sr}][\text{SO}_4]$ | 6.55 |

✓ *Esempio: calcolo della solubilità di Pb in una soluzione satura di PbSO_4*

Si considera l'equilibrio di solubilità dell'anglesite:



per cui $K_{\text{ps}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 2 \times 10^{-7}$. Se non è presente nessuna altra specie, dal bilancio di carica si ottiene:

$$[\text{Pb}] = [\text{SO}_4^{2-}] = x$$

Quindi $x^2 = K_{\text{ps}}$

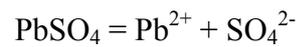
$$x = [\text{Pb}^{2+}] = 1.4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

✓ *Calcolo della solubilità di Pb in una soluzione satura di PbSO₄ e di CaSO₄.*

Si devono considerare due equilibri:



$$\text{con } K_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 6.3 \times 10^{-5}$$



$$\text{con } K_{\text{ps}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 2 \times 10^{-7}.$$

Dal bilancio di carica si ottiene:

$$[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$$

Il CaSO₄ è molto più solubile di PbSO₄.

$$[\text{Ca}^{2+}] \gg [\text{Pb}^{2+}]; \quad [\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = S \quad K_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 6.3 \times 10^{-5}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 7.9 \times 10^{-3}$$

$$K_{\text{ps}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 2 \times 10^{-7}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

In presenza di CaSO₄ la solubilità di PbSO₄ è molto più bassa. Quindi minerali come CaCO₃ o CaSO₄ possono inibire o diminuire la solubilità e quindi il rilascio di metalli come Pb e Cd per effetto dello ione a comune

Minerali Idrossidi

| <u>Prodotto di Solubilità di alcuni idrossidi</u> | <u>pK</u> |
|---|-----------|
| magnesite $Mg(OH)_2 = [Mg][OH]$ | 211.16 |
| portlandite $Ca(OH)_2 = [Ca][OH]^2$ | 5.23 |
| ferridrite $Fe(OH)_3 = [Fe][OH]$ | 3 36 |
| goethite $FeOOH = [Fe][OH]$ | 3 36 |
| $Pb(OH)_2 = [Pb][OH]^2$ | 15.60 |

La solubilità delle sostanze sopra elencate sarà funzione del pH, dato che $[OH^-] = K_w/[H^+]$.

✓ *Solubilità degli idrossidi di alluminio*

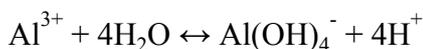
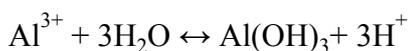
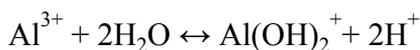
Spesso viene assunto che l'alluminio durante i processi di weathering è insolubile. Questa è una buona approssimazione intorno a pH 6, 7, ma meno valida a pH più bassi o più alti, per cui gli ossidi o idrossidi di alluminio sono più solubili. I solidi che divengono più solubili a valori di pH più alti o più bassi sono detti anfoteri. Tale comportamento riflette il fatto che i solidi si disciolgono a valori bassi di pH per formare specie cationiche ed a valori di pH alti per dare specie anioniche.

Solubilità dell'idrossido di alluminio in acqua pura a 25°C

$$K_{ps} [Al(OH)_3] = [Al^{3+}] \cdot [OH^-]^3$$

$$[Al^{3+}] = \frac{K_{ps}[H^+]}{[K_w]^3}$$

$$\Sigma Al(aq) = [Al^{3+}] + [AlOH^{2+}] + [Al(OH)_2^+] + [Al(OH)_3] + [Al(OH)_4^-]$$



$$\beta_1 = \frac{[AlOH^{2+}][H^+]}{[Al^{3+}]}$$

$$\beta_2 = \frac{[Al(OH)_2^+][H^+]^2}{[Al^{3+}]}$$

$$\beta_3 = \frac{[Al(OH)_3][H^+]^3}{[Al^{3+}]}$$

$$\beta_4 = \frac{[Al(OH)_4^-][H^+]^4}{[Al^{3+}]}$$

Equilibri Redox

Una variabile geochimica cruciale è costituita dallo stato d'ossidazione di un sistema. Molti elementi si trovano in natura in più di uno stato d'ossidazione. A tale riguardo, ferro e alluminio sono tra le specie più importanti. Altri elementi che presentano notevole sensibilità redox e che, generalmente, ricorrono in natura in basse concentrazioni, includono i metalli di transizione, come Ti, Mn, Cr, Co e U, ed i non metalli, come S, N e As.

Conoscere lo stato redox di un elemento è di considerevole interesse poiché spesso determina il comportamento chimico e biologico di un elemento, la tossicità e la mobilità nell'ambiente.

Occorre notare, come regola generale, che la maggior parte delle reazioni coinvolgenti elettroni coinvolgono anche protoni. Così, durante un processo di ossidazione sono rilasciati protoni che aumentano l'acidità del sistema. Viceversa, la riduzione consuma protoni provocando un aumento del pH.

Processi redox

Durante un processo redox si realizza il trasferimento, da una specie all'altra, di uno o più elettroni, analogamente a quanto accade nelle reazioni acido-base in cui si assiste ad un trasferimento di protoni. La specie che cede elettroni è il riducente (che si ossida), quella che acquista elettroni è l'ossidante (che si riduce). Un equilibrio *redox* viene in genere schematizzato nel modo seguente:



Le specie Ox e Red costituiscono una coppia coniugata *redox*. Poiché gli elettroni liberi non esistono, nei sistemi liquido e solido nessuna specie riducente può manifestare le sue caratteristiche se non in presenza di una specie ossidante. Quindi, affinché si abbia cessione ed acquisto di elettroni, devono inevitabilmente interagire due coppie *redox* per dare vita al processo di *ossidazione-riduzione*, ovvero:



Il trasferimento di elettroni, oltre che per via diretta, cioè mediante il mescolamento delle coppie *redox*, può essere attuato indirettamente mediante particolari dispositivi detti *celle elettrochimiche*. Una cella è costituita da una fase liquida (capace di condurre la corrente elettrica con trasporto di materia) in cui sono immersi due elettrodi conduttivi collegati tra di loro mediante un circuito esterno. Spesso la fase liquida di una cella è costituita da due soluzioni di differente costituzione. In ognuna di queste è immerso un elettrodo. Sono così realizzate due semicelle poste in contatto elettrico mediante un circuito esterno ed un ponte salino. Lo schema della cella è rappresentato in Fig. 1.

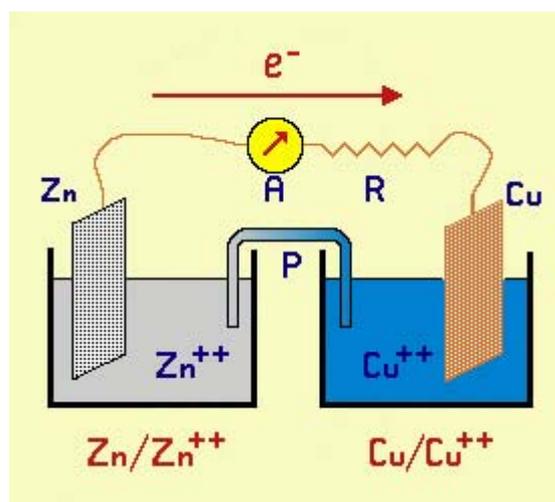


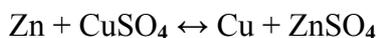
Fig. 1. Schema di una cella elettrolitica (pila Daniel).

In tale dispositivo lo svolgimento della reazione è regolato in modo che l'ossidante ed il riducente non si mescolino e che lo spostamento di elettroni sia indirizzato esclusivamente attraverso il circuito.

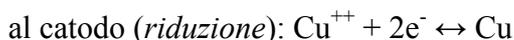
In particolare, nella cella sopra schematizzata, una lamina di Zn è immersa in una soluzione di Zn^{2+} e una lamina di Cu in una soluzione di Cu^{2+} . Le due lamine sono collegate mediante un circuito elettrico, che comprende una resistenza R (per ridurre e controllare la velocità di passaggio degli elettroni e perciò del processo redox) e un amperometro A (per mostrare l'intensità della corrente). Le due soluzioni sono collegate mediante il ponte salino P, costituito da un sifone contenente una soluzione di elettrolita

inerte rispetto alla reazione (KCl, NH₄Cl), supportata su agar-agar. Il ponte salino permette il riequilibrio elettrico delle soluzioni quando avviene la reazione redox; in sua assenza, il circuito sarebbe bloccato e la reazione non potrebbe procedere.

In questo modo, vale a dire costruendo la pila, si è in pratica scissa la reazione:



in due reazioni parziali:



mettendo così in evidenza che si ha la trasformazione di energia chimica in energia elettrica. Se le due reazioni fossero avvenute nella stessa soluzione avremmo avuto una meno evidente (e meno interessante) trasformazione di energia chimica in energia termica. Ognuno dei due elementi che costituiscono la pila sono detti *semielementi*. In pratica, tutte le reazioni redox spontanee possono generare energia elettrica. Se invece di sfruttare le reazioni per ottenere energia elettrica si fornisce l'energia elettrica al sistema, invertendo la direzione del flusso elettronico, si potrebbe innescare la reazione inversa. E' possibile perciò far avvenire anche reazioni non spontanee (*elettrolisi*). Si chiama *catodo* l'elettrodo sul quale avviene la riduzione, *anodo* quello su cui avviene l'ossidazione. Quando una certa quantità di carica si sposta tra due punti a diverso *potenziale*, si compie un lavoro elettrico dato da:

$$L = nF\Delta E_h$$

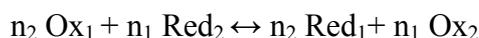
dove n rappresenta il numero di elettroni scambiati, F è il Faraday (carica trasportata da una "mole" di elettroni; 96487 coulomb/eq) e ΔE_h costituisce la differenza di potenziale. Alla quantità di lavoro utilizzabile corrisponde una diminuzione di energia libera definita dalla relazione:

$$L = nF\Delta E_h = -\Delta G$$

Se tutti i partecipanti del processo redox sono allo stato standard l'equazione diviene:

$$-\Delta G^\circ = nF\Delta E^\circ$$

Per un processo redox generico



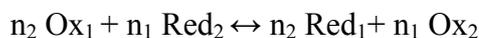
possiamo scrivere, secondo la relazione termodinamica, che la variazione di energia libera è data da:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(\text{Red}_1)^{n_2} (\text{Ox}_2)^{n_1}}{(\text{Ox}_1)^{n_2} (\text{Red}_2)^{n_1}}$$

dividendo per $-nF$ (con $n = n_1 \cdot n_2$) si ottiene

$$\Delta Eh = \Delta E^\circ + RT \ln \frac{(\text{Red}_1)^{n_2} (\text{Ox}_2)^{n_1}}{(\text{Ox}_1)^{n_2} (\text{Red}_2)^{n_1}}$$

Abbiamo detto che la cella in cui avviene la reazione redox



è costituita da due semicelle in ciascuna delle quali avviene una delle due semireazioni:



Anche il potenziale della cella può essere scritto in due termini ciascuno relativo ad una semireazione:

$$\Delta Eh = \left[E_1^0 + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{(\text{Ox}_1)}{(\text{Red}_1)} \right] - \left[E_2^0 + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{(\text{Ox}_2)}{(\text{Red}_2)} \right] = Eh_1 - Eh_2$$

Eh_1 e Eh_2 indicano il potenziale di ciascun elettrodo rispetto alla soluzione in cui è immerso; E_1^0 e E_2^0 sono i valori del potenziale in condizioni standard.

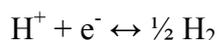
L'equazione relativa alla semicella è detta equazione di Nerst:

$$E_h = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Ox)}{(Red)}$$

dove E indica il potenziale di un elettrodo rispetto alla soluzione contenente la coppia coniugata Ox/Red.

Il potenziale di una semicella non può essere misurato in assoluto, in quanto il processo parziale a cui il potenziale si riferisce non può avvenire da solo per la non esistenza di elettroni liberi. Però la conoscenza di tali potenziali è importante, dato che misurano la tendenza di una specie Ox ad acquistare elettroni. Quello che si può fare è misurare il potenziale E e il potenziale standard E° di una semicella rispetto ad un'altra scelta come riferimento.

La semicella di riferimento è basata sulla coppia H^+/H_2 e sulla semireazione:



alla quale si attribuisce convenzionalmente il valore $E^\circ = 0.0$ V a tutte le temperature. La determinazione sperimentale dei potenziali standard delle diverse coppie redox, come ad esempio:



implica la costruzione e la misura del potenziale della cella rappresentata in Fig. 2.

Le semireazioni scritte come *riduzioni* sono caratterizzate da un potenziale positivo se avvengono spontaneamente una volta accoppiate alla semireazione standard ad idrogeno. Quando hanno il potenziale negativo non avvengono spontaneamente se accoppiate alla semireazione standard ad idrogeno.

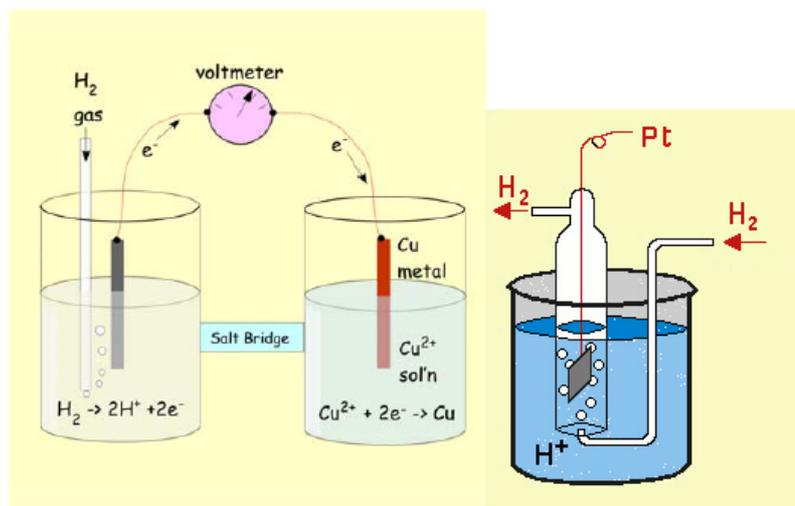
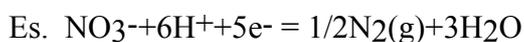


Fig. 2. Immagine della cella $Pt/H_2(g) (1atm)/H^+ (a = 1)//Cu^{2+} (a = 1)/Cu$.

Se il sistema, come succede comunemente, non è in condizioni standard, occorre calcolare il potenziale effettivo dei sistemi in gioco utilizzando la relazione di Nernst, così da sapere quale dei due elettrodi sia il più ossidante (cioè avente il potenziale più alto). Ad un dato pH, le specie ossidate di coppie aventi valori di Eh più positivi possono teoricamente ossidare specie ridotte di coppie con valori di Eh più negativi, e viceversa.



Nelle acque naturali l'ossigeno è il principale ossidante, la materia organica il principale riducente.

L'utilità dei metodi elettrochimici è enorme: permette, per esempio, di determinare il pH di una soluzione (si può perciò seguire una titolazione) misurando la *fem* (forza elettromotrice) di una pila formata da un elettrodo di riferimento e da un elettrodo sensibile alla concentrazione degli ioni H_3O^+ . Per far questo, al posto dell'elettrodo ad idrogeno, poco pratico, si preferisce usare l'elettrodo a vetro (detto anche "a membrana"). Infatti, sulla superficie della membrana di certi vetri si crea una differenza di potenziale quando questa separa due soluzioni a diversa concentrazione di H_3O^+ .

Questi tipi di cella sono costituiti da un elettrodo indicatore a vetro e da un elettrodo di riferimento ad argento/cloruro di argento, o a calomelano, immersi nella soluzione a pH incogniti. L'elettrodo a vetro costituisce uno strumento molto versatile per la misura del pH in condizioni diverse. L'elettrodo può essere utilizzato, senza interferenze, in soluzioni contenenti ossidanti forti o riducenti.

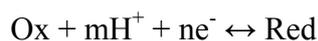
La determinazione operativa del pH, stabilita dal National Institute of Standard Technology (NIST) e dalla IUPAC, si basa sulla taratura diretta dello strumento con soluzioni tampone a pH noto, e sulla successiva determinazione potenziometrica del pH della soluzione incognita.

Rappresentazione grafica degli equilibri redox

Gli equilibri redox possono essere convenientemente rappresentati mediante diversi tipi di diagrammi, che offrono notevoli vantaggi. Infatti permettono una rappresentazione di immediata interpretazione della composizione dei sistemi in funzione di alcuni parametri quali potenziale redox e pH.

Diagrammi Eh - pH

Numerosi processi redox producono o consumano H^+ e OH^- . In questi casi le specie H^+ e OH^- , comparando nelle semireazioni, entrano nelle espressioni del potenziale redox e legano al pH il potere ossidante o riducente delle coppie in gioco.



$$Eh = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Ox)(H^+)^m}{(Red)}$$

A 25°C

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log \frac{(Ox)}{(Red)} - \frac{m}{n} 0.059 pH$$

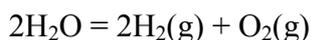
In altri casi le variazioni di pH possono influenzare indirettamente il valore del potenziale. Questo succede quando le specie ossidanti o riducenti hanno carattere acido o basico, per cui la loro concentrazione è determinata anche dal pH.

Per ottenere i diagrammi Eh-pH, detti anche diagrammi di *predominanza*, si riporta il potenziale normale apparente, ovvero il potenziale del sistema a concentrazioni unitarie di ossidante e di riducente, in funzione del pH.

Questi potenziali che sono espressi in funzione delle concentrazioni e non delle attività delle specie si rivelano particolarmente utili per prevedere reazioni redox.

Stabilità Eh-pH del campo dell'acqua

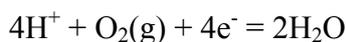
Il campo di stabilità teorico dell'acqua in termini Eh-pH delimita tutte le reazioni redox teoriche che hanno luogo in acqua (Fig. 3). Il confine di stabilità più alto è definito dai valori di Eh e pH per cui l'acqua liquida è in equilibrio con O₂(g) a 1 bar di pressione. Il confine più basso è definito dai valori di Eh e pH per cui l'acqua è in equilibrio con H₂(g) a 1 bar di pressione. L'equazione di confine inferiore deriva da:



$$\text{Eh} = -0.0296 \log P_{\text{H}_2} - 0.0592 \text{ pH}$$

$$\text{per } P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar} \quad \text{Eh} = -0.0592 \text{ pH}$$

L'equazione di confine più alta invece deriva da:



Il range di pH che delimita i confini del diagramma di stabilità è dato dai valori 4 e 9, mentre i valori di potenziale si trovano tra -0.8 e 1.3 volts circa. Come è possibile notare nella Figura b), a seconda dei diversi tipi di sistemi acquosi si osservano diversi valori di Eh e pH. Per esempio le acque di falda si trovano in condizioni più riducenti rispetto alle acque di fiume e di mare, che sono maggiormente a contatto con l'ossigeno atmosferico. Inoltre le acque di mare assumono un valore di pH più alcalino (~8.5) rispetto agli altri sistemi. Stabiliti il range di stabilità dell'acqua è possibile costruire per tutti i sistemi *redox* naturali i diagrammi di predominanza confinati in quel range.

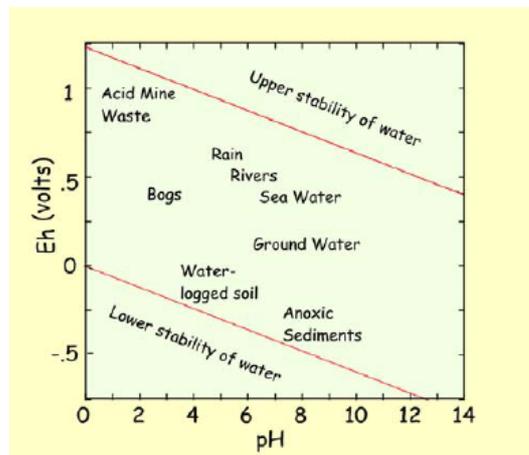
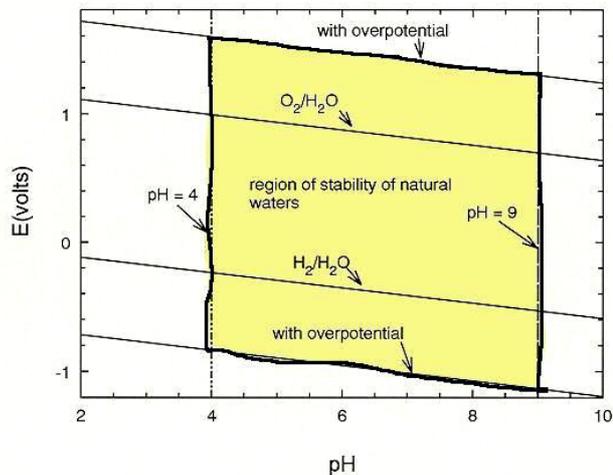
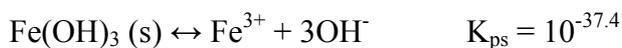
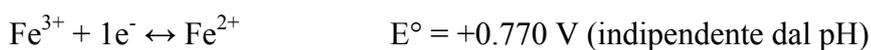
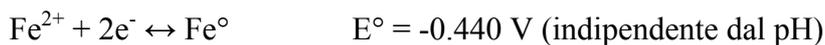


Fig. 3. Diagrammi Eh-pH di stabilità dell'acqua.

Un esempio è costituito dai sistemi in cui compaiono ossidi o idrati poco solubili la cui esistenza è condizionata dal pH e che intervengono come specie attive nei processi *redox*.

Il ferro oltre agli ioni Fe^{2+} e Fe^{3+} , dà anche $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e Fe_3O_4 . Il manganese, oltre al metallo Mn^0 , comprende i solidi $\text{Mn}(\text{OH})_2$, MnO_2H , MnO_2 . Queste specie devono comparire nei diagrammi.

Consideriamo il sistema del ferro. Gli equilibri implicati sono:



I diagrammi completi, riferiti ad una concentrazione totale $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 1\text{M}$ sono riportati in Figg. 4 e 5.

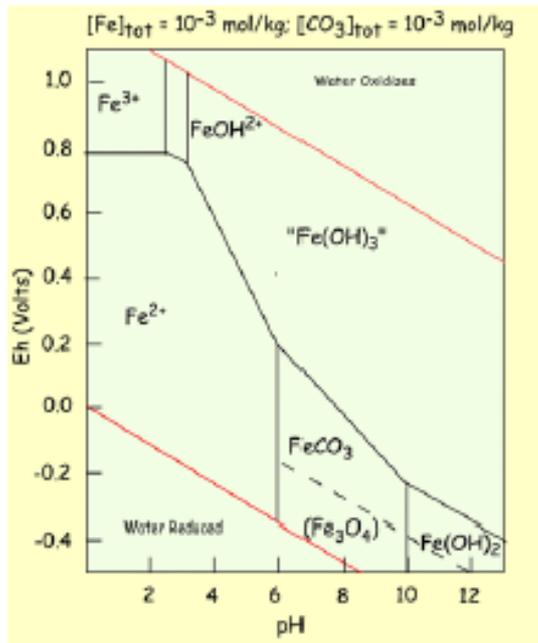


Fig. 4. Diagramma Eh-pH del sistema Fe-O-C.

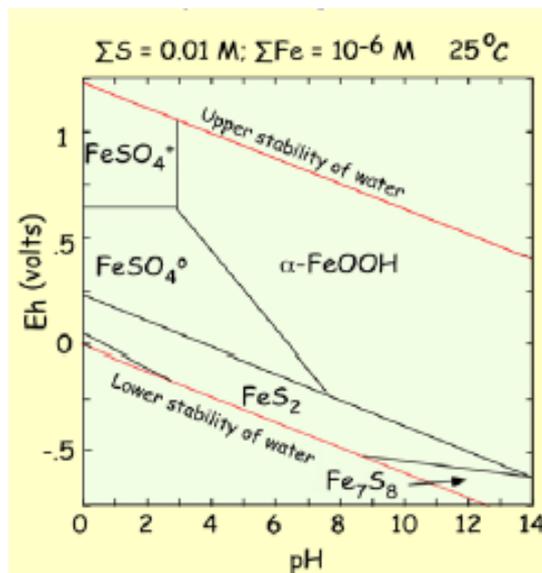


Fig. 5. Diagramma Eh-pH del sistema Fe-O-S.