

L'acqua

1. L'acqua: generalità

L'acqua è molto importante per la vita umana, animale e vegetale, ma anche per tutte le attività umane. Dal punto di vista chimico è una sostanza particolare perché ha formula bruta H_2O e quindi ha una massa molecolare molto bassa (**18,0152 g/mole**), ma ha punti di fusione e di ebollizione molto alti, rispettivamente 0°C (**273,15°K**) e 100°C (**373,15°K**).

Questa particolare caratteristica, dovuta al legame idrogeno (**FIGURA 2**) intermolecolare che ogni singola molecola d'acqua realizza con le altre, fa sì che l'acqua sia allo stato liquido a temperatura ambiente.

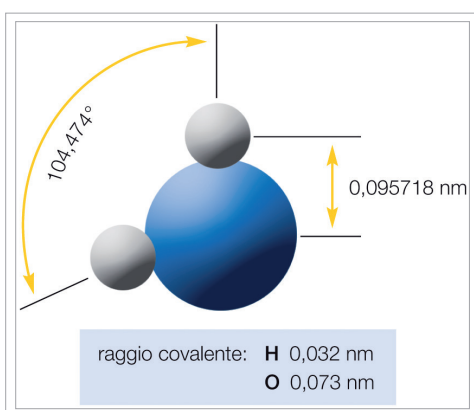


FIGURA 1 La struttura molecolare dell'acqua

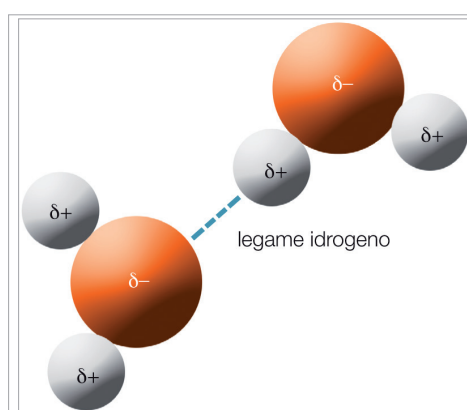


FIGURA 2 Il legame idrogeno

Per capire quanto il legame idrogeno incida sulle caratteristiche chimico-fisiche dell'acqua paragoniamola ad altre due molecole ad essa simili (**TABELLA 1**): il metanolo ($\text{CH}_3\text{-OH}$) e il dimetiletere ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$).

TABELLA 1 Confronto tra acqua, metanolo e dimetiletere				
Molecola	Formula	Forza del legame idrogeno	Massa Molecolare (UMA)	Punto di ebollizione ($^\circ\text{C}$ a 1 atm)
Acqua	H-O-H	Forte	18	100
Metanolo	$\text{CH}_3\text{-O-H}$	Debole	32	64,5
Dimetiletere	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$	Nulla	46	-25

Dalla **TABELLA 1** si evince che l'acqua (**MM = 18 UMA**), pur avendo una massa molecolare pari a quasi la metà di quella del metanolo (**MM = 32 UMA**), ha un punto di ebollizione molto maggiore, e il dimetiletere (**MM = 46 UMA**), che ha una massa molecolare maggiore del metanolo e quasi tripla rispetto all'acqua, a temperatura ambiente è allo stato gassoso.

L'acqua è inoltre una **sostanza polare** e questo la rende un buon solvente delle sostanze polari e ioniche; inoltre realizza insieme ad altre sostanze idrofile e lipofile una miriade di idrocolloidi, ovvero miscugli eterogenei nei quali fasi solide, liquide e aeriformi di ogni genere sono finemente disperse nell'acqua.

TABELLA 2 Alcune proprietà dell'acqua alla temperatura di 273,15°K (25°C) e alla pressione di 102.325 Pa (1Atm)

Tensione superficiale acqua/aria	$7,2 \cdot 10^{-2} \text{ N/m}$	Calore latente molare di evaporazione	$4,06 \cdot 10^4 \text{ J/mole}$
Viscosità dinamica	$8,91 \cdot 10^{-4} \text{ N} \cdot \text{s/m}^2$	Calore specifico	$4,18 \cdot 10^3 \text{ J/kg} \cdot \text{°K}$
Densità	997 kg/m^3	Conduttività termica	$5,86 \cdot 10^{-1} \text{ W/m} \cdot \text{°K}$
Entalpia molare di formazione	$-2,86 \cdot 10^5 \text{ J/mole}$	Conduttività elettrica	minore di 10^{-8} S/m
Calore latente molare di fusione	$6,0 \cdot 10^3 \text{ J/mole}$	Costante dielettrica	$8,72 \cdot 10^{-9} \text{ F/m}$

2. Il ciclo dell'acqua

Il ciclo naturale dell'acqua (**FIGURA 3**) o ciclo idrologico parte dai mari, perché è proprio qui che si trova quasi tutta l'acqua della terra (97% circa).

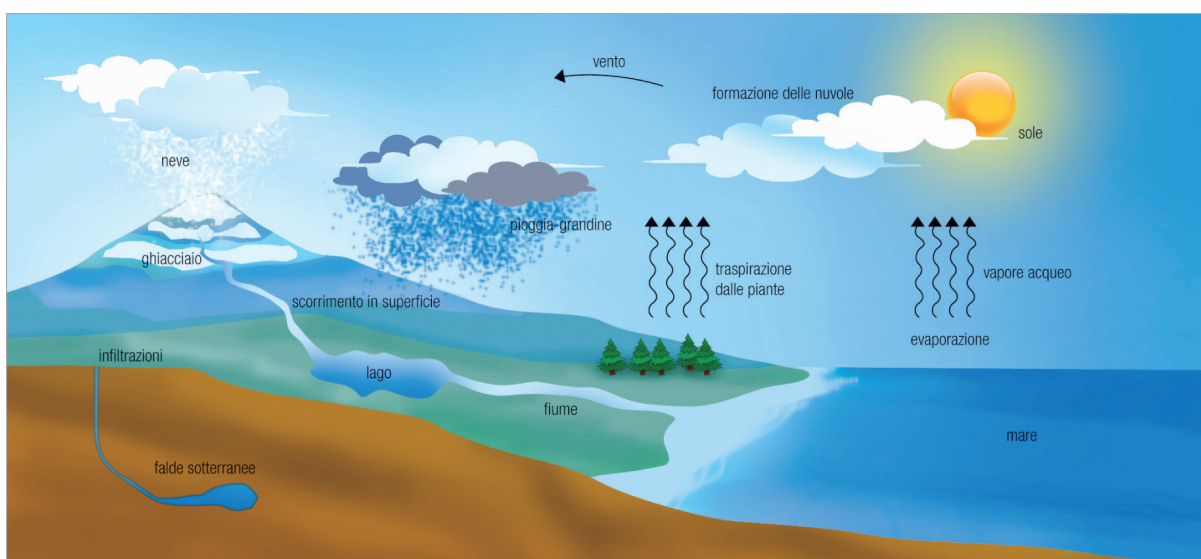


FIGURA 3 Il ciclo dell'acqua

La forte evaporazione che si realizza soprattutto all'equatore e ai tropici produce una grande quantità di vapore che viene trasportato a nord e a sud sui continenti per mezzo di moti atmosferici. Questi continenti sono più freddi, e dunque qui si realizza la condensazione del vapore e il passaggio di stato ad acqua liquida, sotto forma di precipitazioni: pioggia, neve e grandine. L'acqua torna poi di nuovo nei mari attraverso due vie: una superficiale e l'altra sotterranea.

3. I tipi di acqua

Le acque presenti in natura vengono classificate, in funzione della loro provenienza, come acque meteoriche, acque sotterranee e acque superficiali.

Le acque meteoriche, attraverso il ciclo idrologico, arrivano dai mari sui continenti sotto forma di precipitazioni: pioggia, neve e grandine. Una parte delle acque meteoriche scorre superficialmente mentre un'altra parte permea nel terreno.

Le acque meteoriche, prima di venire a contatto col terreno, contengono basse quantità dei gas presenti nell'atmosfera: azoto (N_2), ossigeno (O_2), biossido di carbonio (CO_2) e altri gas disciolti in tracce. Quando vengono a contatto con la superficie si arricchiscono soprattutto di sali minerali ed altre sostanze in base alla composizione delle superfici dei terreni: cationi [ioni calcio (Ca^{++}), ioni sodio (Na^+), ioni potassio (K^+), ioni magnesio (Mg^{++}) ecc.]; anioni [carbonati (CO_3^{2-}), bicarbonati (HCO_3^-), cloruri (Cl^-), solfati (SO_4^{2-}), fluoruri (F^-), nitrati (NO_3^-), nitriti (NO_2^-), solfuri (S^{2-}) ecc.].

4. Parametri della qualità dell'acqua

Elenchiamo di seguito i principali parametri rappresentativi della qualità dell'acqua.

4.1. Residuo secco

Il residuo secco è quello che rimane dopo l'evaporazione totale dell'acqua liquida; viene determinato nel seguente modo:

- si porta a peso costante una capsula di porcellana della capacità di 250 millilitri mettendola in stufa a 110°C per due ore, lasciandola raffreddare in essiccatore e pesandola con una bilancia analitica. L'operazione si ripete finché il peso tra una pesata e la successiva non diverge di non più di 4 decimillesimi di grammo;
- si prelevano accuratamente con una pipetta a due tacche 200 millilitri di acqua da analizzare e si rpongono nella capsula, la quale viene messa in stufa a 180°C fino a completa essiccazione;
- si pesa nuovamente la capsula piena del residuo con una bilancia analitica. L'operazione si ripete finché il peso tra una pesata e la successiva non diverge di non più di 4 decimillesimi di grammo;
- dalla differenza tra la massa della capsula piena del residuo e la massa della capsula vuota si ottiene il residuo secco, espresso in mg/l (milligrammi su litro).

La concentrazione, espressa in milligrammi su litro, rappresenta le **parti per milione (ppm)** di soluto presenti nella soluzione.

pH acido							pH neutro	pH basico						
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
pOH acido							pOH neutro	pOH basico						
14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0

FIGURA 4 pH delle soluzioni acquose

4.2. pH

Il pH di un'acqua corrisponde al meno logaritmo della concentrazione molare dello ione idrogeno (H⁺). Si tratta di un parametro importante perché fornisce istantaneamente il grado di acidità o basicità dell'acqua:

- da 0 a meno di 7 è acida;
- 7 è neutra;
- maggiore di 7 fino a 14 è basica.

Per la misura di pH si impiega un piaccametro, uno strumento elettronico che misura rapidamente il pH. Prima del suo impiego il piaccametro deve essere calibrato, e per fare ciò ci si

serve di soluzioni tampone, cioè soluzioni che mantengono il loro valore di pH costante.

Si calibra il piaccametro immergendo la sonda (l'elettrodo) dello strumento nella soluzione tampone a pH = 4 per misure di soluzioni acide o nella soluzione a pH = 7 per misure di soluzioni basiche e agendo poi sul dispositivo elettronico di calibratura del pH.

La misura del pH si effettua semplicemente immergendo la sonda dello strumento e aspettando che il valore del pH sia stabile e costante.

4.3. Conducibilità

La conducibilità, che si indica con la lettera greca lambda (Λ), è l'inverso della resistenza elettrica (R), ed è la capacità da parte delle soluzioni di condurre energia elettrica, per cui abbiamo:

$$\Lambda = \frac{1}{R} = \frac{1}{\Omega} = S$$

Si osservi la formula: la conducibilità si misura in Siemens (**S**), che è il reciproco del ohm (**1/Ω**).

Oltre alla conducibilità abbiamo un'altra grandezza, la **conducibilità specifica** o **conduttanza**, che si indica con la lettera greca X:

$$X = \frac{1}{\rho} = \frac{1 \cdot l}{R \cdot s} = \frac{S}{cm}$$



FIGURA 5 Apparecchiatura per la determinazione della conducibilità

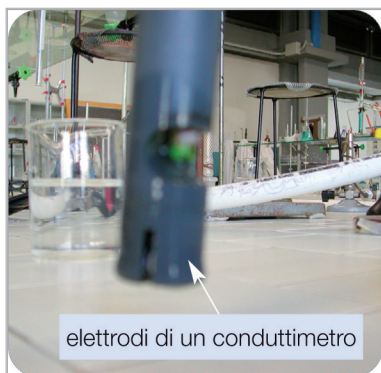


FIGURA 6 Primo piano dell'elettrodo del conduttimetro

Dalla relazione si evince che la conduttanza è il reciproco della resistività (ρ) o resistenza specifica. Essa rappresenta la conducibilità di un conduttore in funzione della sua lunghezza. La conducibilità specifica (**X**) si misura in Siemens su centimetro.

Il meccanismo della conduzione elettrica nelle soluzioni è diverso da quello dei metalli: nelle soluzioni la corrente viene trasportata dalle specie ioniche disciolte in acqua, mentre nei metalli sono gli elettroni che si muovono liberamente nella banda di conduzione a trasportare la corrente elettrica.

La conducibilità di un'acqua è indice del suo contenuto salino (salinità): maggiore è la conducibilità, maggiore sarà il contenuto delle specie saline disciolte.

Per misurare la conducibilità elettrica delle soluzioni ci serviamo dei conduttimetri (FIGURA 5), strumenti che operano utilizzando corrente alternata ad alta frequenza (1000-2000 Hertz) per evitare fenomeni di scarica elettrolitica (elettrolisi). Ricordiamo che la polarità (polo positivo e polo negativo) della corrente alternata cambia tante volte al secondo quanto è il valore della sua frequenza. La corrente che quotidianamente utilizziamo in casa ha una frequenza di 50 Hertz, il che vuol dire che polo positivo e polo negativo cambiano vicendevolmente di segno cinquanta volte al secondo.

I conduttimetri sono formati da una cella contenente due piastre di platino platinato collegate a un sistema elettronico che misura la corrente che passa tra di esse.

La determinazione della conducibilità di una soluzione con l'utilizzo di un conduttimetro è una operazione molto semplice: è sufficiente immergere la sonda dello strumento (tarato con le soluzioni standard) nella soluzione acquosa e aspettare che il valore si stabilizzi; successivamente si effettua direttamente la lettura della conducibilità sul display.

4.4. Ossidabilità

Il permanganato di potassio ($KMnO_4$) reagisce, in ambiente fortemente acido per acido solforico (H_2SO_4), con le sostanze organiche disciolte in acqua trasformandole in biossido di carbonio (CO_2) e acqua (H_2O). Per determinare quindi l'ossidabilità, espressa come milligrammi di ossigeno per litro, basta eseguire una titolazione di un volume noto di acqua preventivamente acidificata con acido solforico (H_2SO_4) e catalizzata a $60^\circ C$ con solfato di manganese II, utilizzando una soluzione standard 0,02 M di permanganato di potassio ($KMnO_4$).

Cogliere il punto di viraggio della reazione è molto semplice perché la soluzione 0,02 M di permanganato di potassio ($KMnO_4$) è viola e quindi quando si raggiunge il punto equivalente l'acqua assume una debole colorazione rosata.

4.5. Ossigeno disciolto e BOD₅

La presenza di ossigeno disciolto in acqua è indice di un'acqua aerata e di buona qualità. Un'acqua proveniente invece da un bacino asfittico o che contiene microrganismi che consumano ossigeno è priva di ossigeno e quindi è un'acqua poco salubre. L'ossigeno disciolto viene determinato in maniera facile e molto accurata con il metodo potenziometrico: basta immergere l'elettrodo misuratore e leggere sul display digitale il valore dell'ossigeno disciolto.

BOD₅ è l'acronimo inglese di Biochemical Oxygen Demand, ovvero la domanda di ossigeno biochimico dell'acqua dopo cinque giorni. Per determinare questo parametro occorre misurare con il metodo potenziometrico descritto in precedenza il tenore di ossigeno dell'acqua appena prelevata, successivamente si ripone l'acqua in un contenitore a tenuta stagna e termostata alla temperatura di $20,0 \pm 0,5^\circ C$ per cinque giorni. Decorso questo periodo si misura nuovamente il tenore dell'ossigeno disciolto e per diffe-

renza si ricava l'ossigeno consumato dall'azione naturale dei microrganismi presenti nell'acqua. Risulta chiaro che maggiore è il consumo biochimico dell'acqua e maggiore è la presenza di microrganismi.

4.6. COD e TOC

COD è l'acronimo inglese di Chemical Oxygen Demand, ovvero domanda di ossigeno chimico dell'acqua. Questo parametro rappresenta la totalità delle sostanze riducenti presenti nell'acqua. Per determinare il **COD** espresso in milligrammi su litro di ossigeno l'acqua viene trattata in ambiente fortemente acido per acido solforico (H_2SO_4) con una quantità in eccesso nota del fortissimo ossidante bicromato di potassio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Successivamente si titola il bicromato di potassio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) non reagito con una soluzione standard 0,1 N di ferro II. Questo procedimento è molto laborioso perché l'acqua e i reattivi devono reagire a caldo per due ore.

Inoltre la metodica prevede l'utilizzo di quantità elevate di sostanze cancerogene e dagli elevati costi di smaltimento come:

- bicromato di potassio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), ossidante;
- solfato d'argento (Ag_2SO_4), catalizzatore;
- solfato di mercurio (HgSO_4), sequestrante degli ioni cloruro che interferiscono con la determinazione.

Oggi le tecniche moderne ci permettono di determinare in maniera accurata il **COD** attraverso degli spettrofotometri che hanno il vantaggio di essere rapidi e portatili e che permettono di determinare l'analita (sostanza della quale si deve determinare il parametro) in perfetta sicurezza con l'impiego di una piccola quantità di reattivi.

TOC è l'acronimo inglese di Total Organic Carbon, il carbonio organico totale presente nelle acque. Viene determinato anch'esso con delle sonde elettroniche.

4.7. Anioni e cationi

Gli anioni (TABELLA 5) vengono determinati con moderne apparecchiature come gli spettrofotometri UV-visibile e gli elettrodi ionoselettivi. I cationi (TABELLA 5) vengono determinati con gli spettrofotometri UV-visibile e di assorbimento atomico.

4.8. Durezza

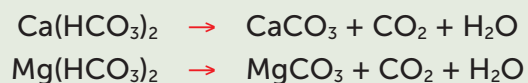
Un altro importante parametro delle acque è la durezza ossia la quantità di sali di calcio (**Ca**) e magnesio (**Mg**) presenti nell'acqua. In Italia la durezza si esprime in gradi francesi ($^{\circ}\text{F}$) che corrispondono ai grammi di carbonato di calcio (CaCO_3) presenti in cento litri d'acqua. Nella TABELLA 3 sono riportati gli intervalli che classificano le acque in funzione della durezza.

TABELLA 3 Classificazione delle acque in funzione della loro durezza (espressa in gradi francesi)	
Intervallo di durezza ($^{\circ}\text{F}$)	Descrizione dell'acqua
= 4	Molto dolce
> 4 ≤ 8	Dolce
> 8 ≤ 12	Mediamente dura
> 12 ≤ 18	Discretamente dura
> 18 ≤ 30	Dura
> 30	Molto dura

I sali che determinano la **durezza totale** sono i cloruri (CaCl_2 e MgCl_2), i solfati (CaSO_4 e MgSO_4) e i bicarbonati [$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ e $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$] di calcio e magnesio.

Solfati e cloruri rappresentano la **durezza permanente** poiché permangono nell'acqua anche dopo prolungata ebollizione.

I bicarbonati rappresentano la **durezza temporanea** in quanto si trasformano in carbonati insolubili formando quel residuo solido insolubile dannoso per le condutture, le caldaie ecc. detto «**calcare**»:



Nella **TABELLA 4** sono riportate le scale alternative a quella francese.

TABELLA 4 Scale di durezza alternative e la loro descrizione	
Scala di durezza	Descrizione
Gradi tedeschi (°T)	g di CaO in 100 litri
Gradi inglesi (°I)	g di CaCO ₃ in 70 litri
Gradi U.S.A. (°USA)	g di CaCO ₃ su 1000 litri

5. Utilizzi dell'acqua

Le acque vengono impiegate dall'uomo per soddisfare le proprie esigenze alimentari e igieniche e nella produzione industriale.

Nella **TABELLA 5** sono riportati i limiti della presenza di determinate sostanze disciolte nelle acque potabili.

TABELLA 5 Limiti della presenza di sostanze disciolte nelle acque potabili

Inquinante	ACQUA POTABILE DEL RUBINETTO		ACQUA MINERALE IN BOTTIGLIA	
	Legislazione			
	D.L. 31 del 2-2-2001	D.P.R. 236/1988	DIR. 2003/40 CE	D.M. 31-5-2001
Alluminio	0,2 mg/l	-	n.p.	-
Ammoniaca	0,5 mg/l	-	n.p.	-
Argento	p.n.p.	1 µg/l	1 mg/l	-
Arsenico	10 µg/l	50 µg/l	p.n.p.	50 µg/l
Bario	n.p.	-	p.n.p.	1 mg/l
Cadmio	5 µg/l	-	p.n.p.	3 µg/l
Cloruri	250 mg/l	200 mg/l	l.n.p.	-
Cryptosporidium (spore patogene)	n.p.	-	n.p.	-
Cromo	50 µg/l	-	70 mg/l	50 µg/l
Ferro	200 µg/l	-	l.n.p.	-
Fluoro	1,5 mg/l	-	l.n.p.	-
Fosforo/Fosfati	p.n.p.	5 mg/l	l.n.p.	-
Giardia Lamblia (parassita-dissent.)	p.n.p.	-	p.n.p.	-
Magnesio	p.n.p.	50 mg/l	l.n.p.	-
Manganese	50 µg/l	-	l.n.p.	2 mg/l
Mercurio	1 µg/l	-	50 mg/l	1 µg/l
Nitrati	50 mg/l	-	50 mg/l	45 mg/l
Nitriti	0,50 mg/l	0,1 mg/l	0,1 mg/l	0,02 mg/l
Piombo	10 µg/l	50 µg/l	20 mg/l	10 µg/l
Radio 226/228	n.p.	-	n.p.	-
Rame	1 mg/l	-	l.n.p.	1 mg/l
Selenio	10 µg/l	-	10 mg/l	-
Solfati	250 mg/l	-	l.n.p.	-
Zinco	p.n.p.	3 mg/l	l.n.p.	-
Residuo fisso 180° C	1500 mg/l	-	l.n.p.	-
Solventi clorurati (trielina...)	n.p.	30 µg/l	n.p.	-
Antiparassitari (Atrazina...)	0,50 µg/l	-	assenti	-

Le industrie utilizzano per la produzione enormi quantitativi d'acqua; l'acqua di impiego industriale deve essere priva di particelle sospese, con un basso residuo secco e con una bassa durezza per non incrostare le caldaie, gli scambiatori di calore ecc. Non si possono tuttavia impiegare nelle caldaie acque completamente prive di durezza perché un'acqua con queste caratteristiche sarebbe molto aggressiva verso i metalli, come il ferro degli acciai, che compongono le condutture.