

2 - CARATTERISTICHE FISICHE E CHIMICHE DELL'ACQUA

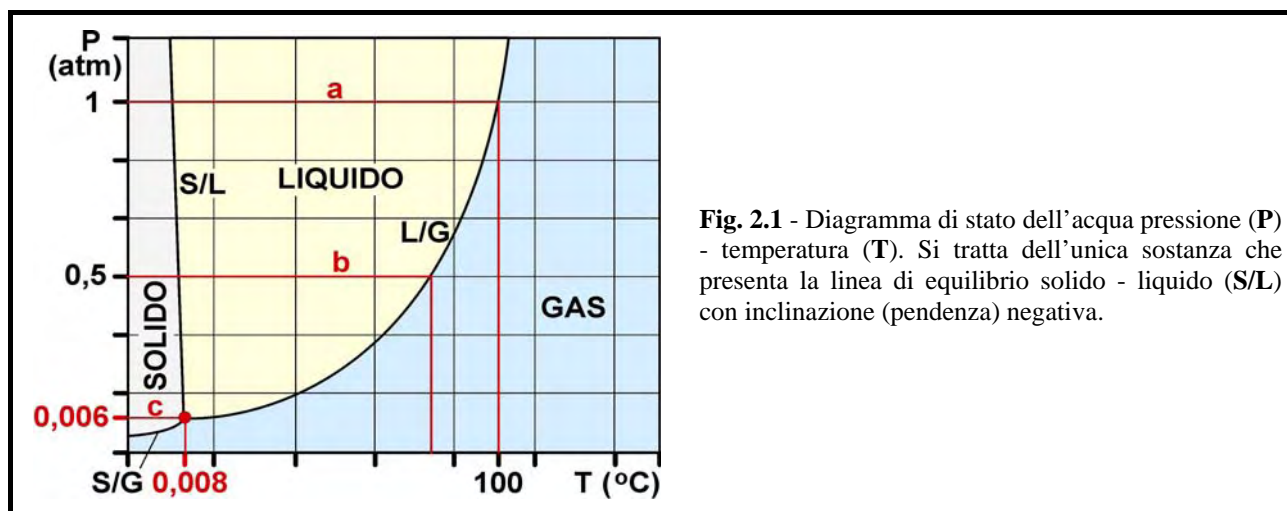
Con il precedente capitolo sono state definite le caratteristiche fondamentali della **molecola d'acqua**:

- è costituita da un atomo di ossigeno e da due di idrogeno uniti da legami covalenti polari con un angolo fra loro molto vicino a quello del tetraedro;
- è caratterizzata da un forte momento dipolare che conferisce all'acqua una elevata costante dielettrica; il legame idrogeno è responsabile dell'interazione di tipo elettrostatico fra le molecole;
- ha forma tetraedrica si riflette sulla struttura dell'organizzazione spaziale delle molecole che, soprattutto nello stato solido (ghiaccio), sono vincolate in un reticolo cristallino con simmetria di tipo esagonale.

Queste proprietà della molecola conferiscono all'acqua caratteristiche straordinarie.

2.1 - Diagramma di stato P/T

I passaggi fra gli stati solido, liquido, gas in funzione della temperatura (**T**) e della pressione (**P**), sono rappresentati dal **diagramma di stato o di fase**, ottenibile da misure sperimentali e caratteristico di ciascuna sostanza. Nel diagramma di fase dell'acqua (**fig. 2.1**) ogni punto rappresenta la sostanza in uno dei tre stati in base alle condizioni di temperatura e di pressione. L'area del grafico è divisa da tre linee di equilibrio: la curva **S/L** rappresenta l'equilibrio solido/liquido, la curva **L/G** l'equilibrio liquido/gas e la curva **S/G** l'equilibrio solido/gas. Esse delimitano tre regioni, ciascuna delle quali rappresenta un sistema ad una fase. Il punto con coordinate $T = -10\text{ °C}$ e $P = 0,5\text{ atm}$ (metà della pressione atmosferica ordinaria sul suolo) si trova nel campo del ghiaccio; il punto individuato da $T = 20\text{ °C}$ e $p = 1\text{ atm}$ si trova nell'area dello stato liquido, mentre a parità di pressione, ma con $T = 110\text{ °C}$, il punto si colloca nel campo del gas. Immaginiamooora di eseguire tre esperienze.



Esperienza 1. In un cilindro viene messo del ghiaccio senza spazi vuoti. Sopra viene collocato un pistone libero di muoversi, caricato in modo che risulti una pressione di una atmosfera. È la condizione della fase solida, a sinistra della linea S/L. Scaldando aumenta la temperatura del sistema che si sposta lungo la linea rossa **a** della **fig. 2.1**. Quando giunge alla curva S/L il ghiaccio fonde e l'equilibrio S/L dura con $T = 0\text{ °C}$ fino a che tutto il solido non si trasforma in liquido. Continuando a fornire calore l'acqua si scalda (il sistema continua a spostarsi a destra lungo la linea a) fino a raggiungere la curva L/G a $T = 100\text{ °C}$, per cui si stabilisce l'equilibrio liquido/gas che il sistema conserva fino a quando tutto il liquido si trasforma in gas. La formazione di gas non è ostacolata dal pistone libero di salire. Quando tutta l'acqua è diventata gas la temperatura riprende a salire, mentre continua l'espansione con pressione costante di una atmosfera.

Esperienza 2. L'esperimento viene ripetuto con una pressione pari alla metà di quella precedente (0,5 atm). Fornendo energia il punto rappresentativo del sistema si sposta verso destra, lungo la linea rossa **b**, fino ad arrivare alla curva S/L. A causa della pendenza negativa di questa (inclinata leggermente a sinistra), la temperatura di fusione è leggermente più alta (+ 0,005 °C) invece che 0 °C come accade per $P = 1\text{ atm}$. Dopo che tutto il ghiaccio si è fuso la temperatura ricomincia a salire fino a raggiungere il punto di

ebollizione che, per la minor pressione, è pari a 82 °C, invece che 100 °C come nell'esperienza precedente (per questo motivo in montagna l'acqua bolle ad una temperatura inferiore rispetto alle zone di bassa quota dove maggiore è la pressione). Anche in questo caso, dopo che tutta l'acqua è passata allo stato di gas, la temperatura riprende ad alzarsi con conseguente espansione.

Esperienza 3. Se la pressione viene mantenuta costante a 0,006 atm, l'acqua esiste solo lungo la linea rossa c. Fornendo calore la temperatura del ghiaccio aumenta fino alla curva S/G dove si ha sublimazione, cioè passaggio diretto dal solido al gas. Ad una pressione così bassa l'acqua non esiste nella fase liquida e il punto di fusione è superiore a 0 °C.

Un aspetto importante, che rende il diagramma di stato P/T dell'acqua diverso rispetto ad altre sostanze, è la pendenza negativa della linea S/L. Se la pressione cresce, la temperatura di equilibrio (alla quale solido e liquido coesistono) diminuisce, con un gradiente di 0,01 °C/1 atm. L'abbassamento del punto di fusione con l'aumento della pressione è coerente con il principio di LE CHATELIER (1884): *se una sollecitazione esterna viene applicata a un sistema in equilibrio, esso si sposta in modo da neutralizzare la sollecitazione stessa*. La densità dell'acqua è 1,0 g/ml, mentre quella del ghiaccio è 0,9 g/ml; una massa d'acqua occupa minor spazio allo stato liquido che allo stato solido. Per $P = 1$ atm, la temperatura di fusione è 0 °C; all'aumentare della pressione il sistema in equilibrio S/L neutralizza la sollecitazione diminuendo di volume trasformando una parte di solido in liquido, favorendo la fusione. Se il sistema è isolato, essendo il processo endotermico, l'unica fonte di calore è l'energia cinetica delle molecole; esse rallentano il loro moto e la temperatura si abbassa. Con l'aumento della pressione, l'equilibrio S/L si sposta ad una temperatura più bassa.

Una qualunque sostanza, al passaggio dallo stato liquido a quello solido, diminuisce di volume (aumenta la densità); per esempio un pezzo di ferro solido affonda in ferro fuso. Con l'acqua accade il contrario: il ghiaccio galleggia sull'acqua. Nello stato liquido i legami idrogeno hanno durata limitata (**par. 1.5**), essi si rompono e si ricostituiscono rapidamente, fino a mille miliardi di volte per secondo, consentendo alle molecole di addensarsi maggiormente. Nel ghiaccio il legame idrogeno impone posizioni fisse delle molecole in un reticolo cristallino con coordinazione tetraedrica, più "aperto" rispetto all'insieme delle stesse molecole allo stato liquido. È come se nel ghiaccio vi fossero più "spazi vuoti" che nell'acqua. La *pressione tende a favorire la fase che occupa il minor volume*; nel ferro è favorita la fase solida, caratterizzata da una maggiore densità; invece l'acqua è più "pesante" del ghiaccio e, a parità di massa, occupa un volume minore; la pressione favorisce la fase liquida rispetto a quella solida. L'aumento di pressione determina un abbassamento della temperatura di fusione e la linea di equilibrio S/L ha pendenza negativa. A pressione maggiore, il ghiaccio tende a sciogliersi più facilmente in acqua che risulta "avvantaggiata" perchè occupa un volume minore; oppure l'acqua solidificherà più difficilmente (a temperatura inferiore a 0 °C) perchè la pressione elevata non favorisce il passaggio di fase liquido - solido che comporta un aumento di volume.

Le variazioni di volume ai passaggi di stato solido/liquido in natura sono all'origine dei fenomeni del **crioclastismo**. Il più noto è la frantumazione di materiali rocciosi in seguito alla penetrazione di acqua in fessure che vengono successivamente allargate per la formazione di ghiaccio che espande il proprio volume. Nei prati umidi di alta montagna o delle regioni pianeggianti ad elevata latitudine, l'acqua gela aumentando di volume e facendo gonfiare leggermente il suolo sollevandolo in certi punti; in corrispondenza di questi ultimi aumentano quindi i "vuoti" interni che si riempiono d'acqua durante il giorno per il disgelo e che sono destinati a dilatarsi ulteriormente per il gelo della notte successiva. Il terreno si solleva sempre più in modo non uniforme formando un insieme di *cuscini erbosi* fra i quali, durante i temporali estivi, l'acqua scorre approfondendo i solchi che li dividono, contribuendo ad accentuare l'irregolarità della superficie del terreno.

La minor densità del ghiaccio (il 9 % in meno rispetto all'acqua) costituisce un vantaggio per gli ecosistemi acquatici. Se così non fosse, il fondo dei mari e dei laghi, nei climi freddi, sarebbe ingombro di ghiaccio che non riuscirebbe a sciogliersi per le basse temperature delle acque immediatamente sovrastanti. Il volume del ghiaccio andrebbe aumentando ogni inverno, fino ad occupare gran parte dei bacini, con conseguenze negative sul clima della Terra e sulla vita acquatica. Invece il ghiaccio, galleggiando, forma una coltre che contrasta la conduttività termica e ostacola il raffreddamento degli strati d'acqua sottostanti. In tal modo gli organismi acquatici sfuggono agli effetti distruttivi del gelo.

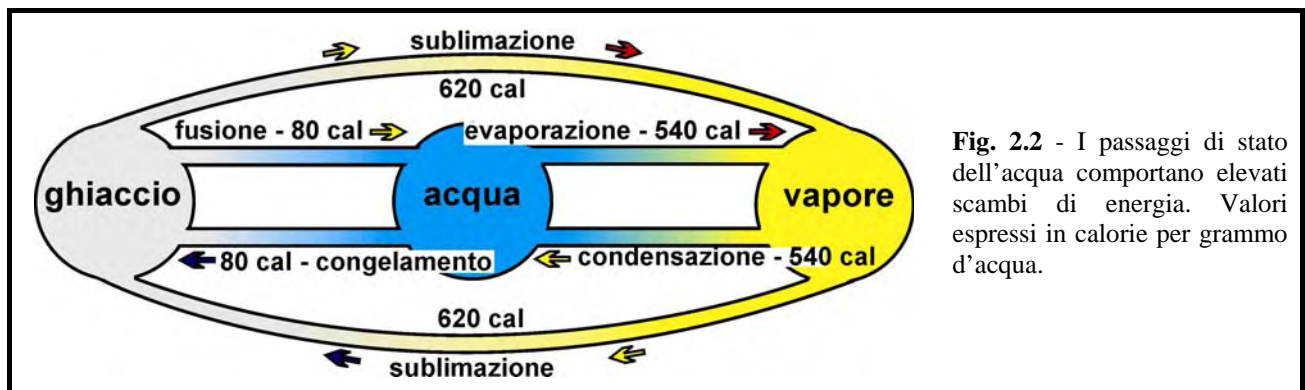
Un altro aspetto importante riguarda le trasformazioni fisiche legate agli scambi di energia nelle diverse fasi e durante i cambiamenti di stato. L'acqua possiede un elevato **calore specifico (tab 2.1)**. Scaldando o raffreddando l'acqua, si determina un aumento o una diminuzione dell'energia cinetica delle molecole. L'energia fornita per scaldare viene utilizzata per contrastare le forze di coesione che vincolano le molecole, impedendo loro di muoversi liberamente. Analogamente vale, all'inverso, per il raffreddamento.

L'insieme di quelle forze di coesione costituisce un "serbatoio" che accumula e che restituisce energia. Quindi occorre fornire o sottrarre molto calore per aumentare o diminuire poco la temperatura.

ammoniaca	1,098	magnesio	0,25	acciaio	0,11
acqua	1,000	alluminio	0,215	diamante	0,104
ghiaccio	0,9	vetro	0,190	rame	0,092
alcool	0,535	quarzo	0,188	zinco	0,091
glicerina	0,540	potassio	0,177	stagno	0,054
olio d'oliva	0,471	zolfo	0,175	argento	0,049
sodio	0,295	grafite	0,170	mercurio	0,033
porcellana	0,260	calcio	0,149	piombo	0,031

Tab. 2.1 - Calori specifici (cal/g/°C) di alcune sostanze confrontate con l'acqua e il ghiaccio.

Le masse dei mari e dei grandi laghi si raffreddano e si scaldano lentamente senza subire improvvise escursioni termiche, attenuando anche quelle delle terre emerse circostanti (perciò caratterizzate da un clima con estati meno calde e inverni meno rigidi). Soltanto l'acqua dei piccoli ruscelli e dei piccoli stagni subisce qualche brusca variazione termica, ma meno repentina rispetto all'aria circostante. Negli ambienti acquatici si hanno leggere variazioni di temperatura fra il giorno e la notte, mentre i cambiamenti stagionali sono gradualmente e le temperature estreme meno accentuate. In tali condizioni la maggior parte degli organismi sono *eterotermi* (a sangue freddo), perchè non hanno bisogno di adattarsi a forti escursioni termiche giornaliere e stagionali, e *stenotermi* cioè in grado di vivere bene entro intervalli di temperatura non ampi. Allo stesso modo si spiegano gli alti valori del **calore latente di fusione** (80 cal/g) e soprattutto del **calore latente di evaporazione** (540 cal/g)¹. Questo è molto elevato perchè durante l'evaporazione si libera la grande quantità di energia immagazzinata nei legami fra le molecole dell'acqua liquida, quasi assenti nel gas (**fig. 2.2**).

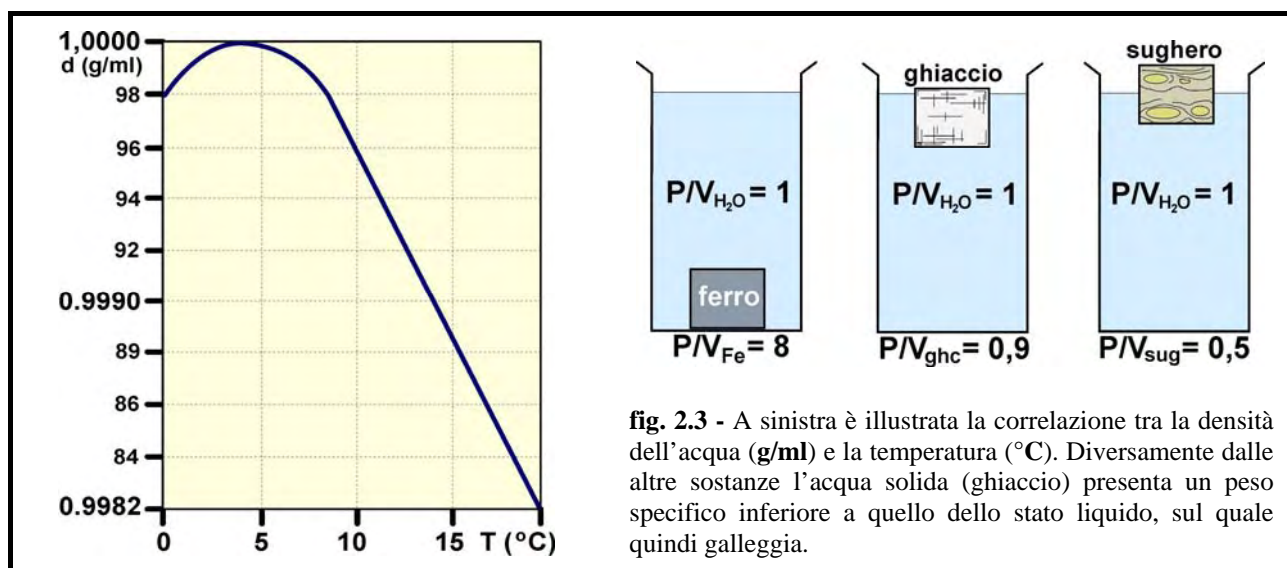


2.2 - Densità

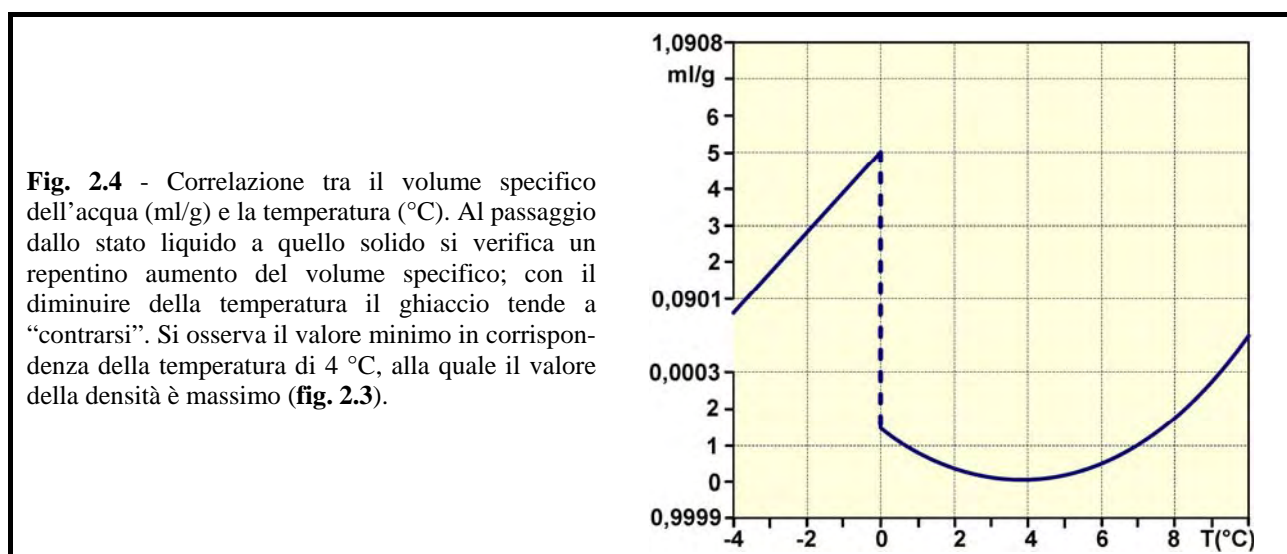
Una caratteristica di tutte le sostanze è la diminuzione della densità all'aumentare della temperatura. Questo fenomeno è evidente per i gas che si espandono notevolmente in conseguenza dell'incremento dell'energia cinetica delle particelle che li compongono. Anche i solidi si dilatano, pur se in misura molto limitata, all'aumentare della temperatura. Fornendo calore, le particelle che compongono le sostanze acquisiscono maggiore energia cinetica e tendono ad occupare più spazio contro le forze di coesione che le uniscono. Il volume aumenta con la temperatura; ciò avviene in modo graduale nel campo delle temperature di una

¹ La **caloria (cal)** è l'energia necessaria per aumentare di un grado centigrado la temperatura della massa d'acqua di un grammo (contenuta in 1 cm³). L'energia (**Q**) necessaria per aumentare la temperatura da 10 °C a 15 °C ($\Delta T = 15 - 10 = 5$ °C) di una di mezzo litro (**m** = 500 g) è: $Q = \Delta T \cdot m = 5 \cdot 500 = 2.500$ cal. L'energia necessaria per portare ad ebollizione 2 litri d'acqua (**m** = 2.000 g), per raggiungere la temperatura di 100 °C a partire da un valore iniziale di 20 °C ($\Delta T = 100 - 20 = 80$ °C) è: $Q = \Delta T \cdot m = 80 \cdot 2.000 = 160.000$ cal. La caloria è una unità piuttosto piccola. Più frequentemente si utilizza il multiplo **kilocaloria (1 kcal = 1.000 cal)**. Altra unità è il "**joule**" (**j**); vale l'equivalenza 1 cal = 4,182 j, oppure 1 kcal = 4.182 j. Il calore latente di fusione pari a 80 cal/g può essere espresso anche come 335 j/g circa.

determinata fase e con un cambiamento repentino in corrispondenza di un passaggio di stato. Si è già visto che per l'acqua la fusione significa un brusco aumento di densità. Raggiunto lo stato liquido l'acqua potrebbe comportarsi in modo "normale"; fornendo calore si determina un incremento di energia cinetica delle molecole che, muovendosi maggiormente, dovrebbero distanziarsi provocando una diminuzione della densità. Invece, ancora una volta, l'acqua si comporta in modo anomalo (**fig. 2.3**).



Quando il legame idrogeno viene rotto alla fusione del ghiaccio, la struttura diviene più compatta. Infatti mentre per il ghiaccio il numero di coordinazione tetraedrica è rigorosamente quattro, per l'acqua è fra quattro e cinque. La densità del liquido è dunque più elevata di quella del solido. Per le stesse ragioni tale comportamento continua all'aumento della temperatura, tanto che l'acqua diventa sempre più "compatta" fino ad un massimo di densità alla temperatura di 4 °C. Un ulteriore aumento della temperatura annulla gli effetti della aggregazione in seguito alla maggiore energia cinetica delle molecole. Da quel punto la dipendenza della densità dalla temperatura diventa "normale", ossia diminuisce come accade per quasi tutte le sostanze liquide o solide (**fig. 2.4**).



A 10 °C un litro d'acqua pesa 999 g (lo 0,1 % in meno), mentre a 20 °C il peso scende a 998 g (lo 0,2 % in meno); 1.000 g d'acqua, a 10 °C, occupano un volume di 1.001 ml. Quando si fa riferimento all'acqua per la definizione dell'unità di massa o della densità unitaria, si intende l'acqua "più pesante", quella alla temperatura di 4 °C, la cui densità è esattamente 1.000 g/l. Questo comportamento della densità dell'acqua in funzione della temperatura assume un ruolo importante nel condizionare gli ecosistemi con acque stagnanti sufficientemente profonde (mari e laghi). Ipotizziamo un semplice esperimento. Versiamo alcune gocce di inchiostro in una provetta con acqua fredda ed osserviamo con quali modalità la sostanza scura si

diffonde nel liquido. Ripetiamo lo stesso esperimento, ma questa volta scaldando l'acqua dal basso (per esempio fino alla temperatura di $70 \div 80 \text{ }^\circ\text{C}$). Osserveremo che, in brevissimo tempo, tutta l'acqua nella provetta si tinge di scuro in modo omogeneo. Per interpretare il diverso comportamento dell'acqua fredda e dell'acqua scaldata dal basso conviene procedere ad un secondo esperimento (**fig. 2.5**). Scaldiamo la parte superiore di una terza provetta con acqua fino a quando vediamo lo sviluppo di bollicine (l'inizio dell'ebollizione nella porzione superficiale). Quindi aggiungiamo alcune gocce di inchiostro ed osserviamo. Sulla sommità della terza provetta risulta uno strato di acqua calda sporca di inchiostro che non si mescola con quella sottostante fredda e pulita. Muovendo leggermente la provetta o inserendo il bulbo di un termometro

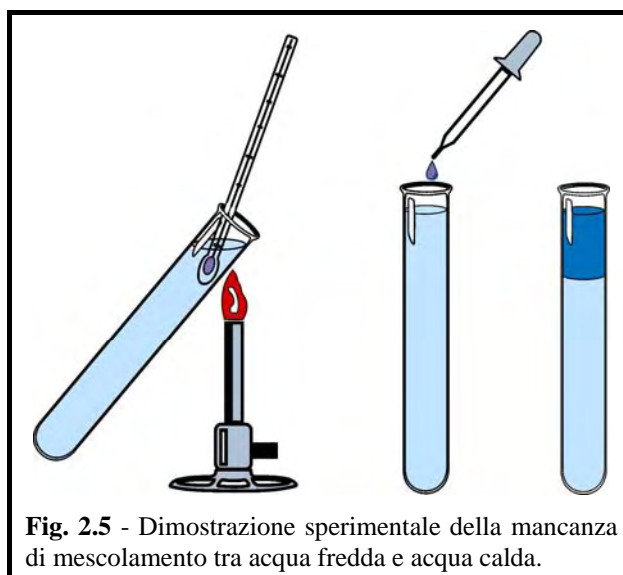


Fig. 2.5 - Dimostrazione sperimentale della mancanza di mescolamento tra acqua fredda e acqua calda.

sia nello strato superficiale (con una temperatura intorno a $60 \div 80 \text{ }^\circ\text{C}$), sia in quello profondo (con temperatura intorno ai $20 \text{ }^\circ\text{C}$), il mescolamento non avviene. Fra i due strati è presente una barriera fisica che si oppone ai movimenti indotti dalla manipolazione della provetta. Se lasciamo riposare la provetta, con il passare dei minuti, la temperatura dell'acqua superficiale si abbassa diventando più simile a quella sottostante. Con il diminuire della differenza di temperatura i due strati di acqua tendono lentamente a mescolarsi, segno che la barriera che prima impediva il rimescolamento era dovuto alla differenza di temperatura. L'acqua calda, più "leggera", "galleggiava" su quella fredda.

L'acqua più fredda è più viscosa. La **viscosità** media dell'acqua è circa 100 volte superiore a quella dell'aria; quindi il movimento per gli organismi acquatici è più difficoltoso che per quelli terrestri. Non a caso la forma affusolata dei pesci viene presa a esempio della idrodinamicità. La viscosità diminuisce all'aumentare della temperatura; la maggior energia di movimento delle molecole d'acqua più calda determina un indebolimento delle forze di coesione, con conseguente diminuzione della viscosità (il 30 % in meno passando da 5 a $20 \text{ }^\circ\text{C}$).

2.3 - Tensione superficiale

Le gocce su una superficie piana tendono a mantenere la forma di mezza sfera, come se l'acqua tendesse a non spargersi. Oppure la goccia, ingrandendosi a poco a poco, sembra stentare a staccarsi dal rubinetto non ben chiuso; essa si "gonfia" fino a che il peso non la fa precipitare. Sembra che l'acqua sia avvolta da una pellicola elastica. Il fenomeno è spiegabile col fatto che l'acqua possiede una elevata *tensione superficiale* dovuta ai legami idrogeno fra le molecole che, in corrispondenza della superficie di contatto acqua/aria, sono più forti, determinando una condizione paragonabile a quella di una membrana elastica. Essa deve essere lacerata per permettere a piccoli oggetti (anche di densità maggiore) di affondare. È possibile appoggiare uno spillo sulla superficie dell'acqua in un bicchiere senza che esso affondi; successivamente, con un piccolo urto, lo spillo viene aiutato a lacerare quella "membrana" e quindi ad affondare.

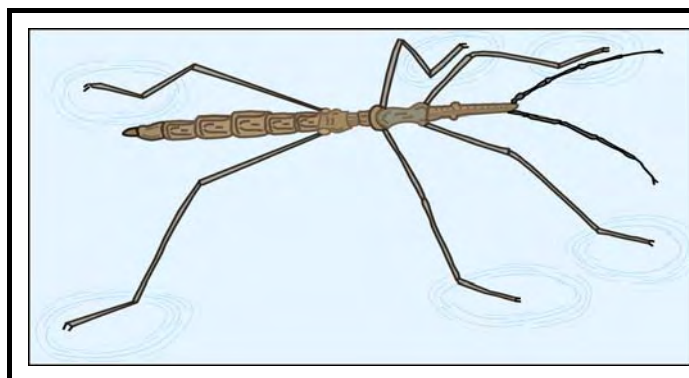


Fig. 2.6 - Sulle acque tranquille di stagni o presso i sottoriva dei fiumi, si vedono piccoli insetti correre e saltellare sulla superficie senza affondarvi e sfruttandone la *tensione superficiale*. Vivono predando ragni e insetti o recuperando spoglie di piccoli organismi e particelle alimentari di varia natura.

Anche per la tensione superficiale l'acqua è eccezionale; il suo valore tipico è attorno a 72 dine/cm. Occorre una forza di 72 dine per fare un taglio lungo 1 cm sulla superficie del liquido. Un dine a sua volta è la forza necessaria per sollevare di 1 mm una massa di 1 g. L'unico liquido conosciuto che ha una tensione superficiale maggiore è il mercurio. La tensione superficiale, in corrispondenza delle tranquille anse dei fiumi o degli stagni, permette a piccoli insetti di correre e saltellare sulla superficie dell'acqua senza bagnarsi gli arti (**fig. 2.6**). Si tratta delle idrometre, dei gerridi, delle velie, che vivono predando altri insetti o residui organici che giungono dagli ambienti terrestri circostanti.

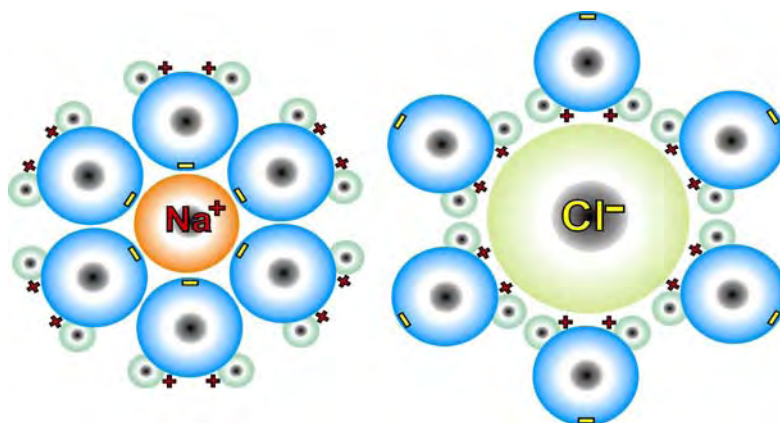
2.4 - L'acqua come solvente

L'acqua è il solvente più comune in natura, ma non è universale perchè alcune sostanze non si sciolgono in essa. I fattori che influenzano la solubilità sono numerosi e nel caso dell'acqua la situazione è molto complessa a causa della forte associazione tra le molecole. Affinché una sostanza si sciogla è necessaria molta energia per allontanare tra loro le molecole d'acqua e far posto alle particelle di soluto.

In generale l'acqua non è un buon solvente per le sostanze molecolari non polari (le cui molecole hanno distribuzione di cariche omogenea, quali benzina, metano, olio,...). Le sostanze molecolari polari sono solubili perchè interagiscono facilmente con le molecole d'H₂O essendo anch'esse polari. Nel caso dell'ammoniaca si stabiliscono ponti idrogeno tra gli N di NH₃ e gli O di H₂O; tali legami di idrogeno giustificano l'uso della formula NH₄OH per indicare NH₃ sciolta in H₂O. Con l'alcool etilico si formano legami idrogeno tra H di C₂H₅OH e O di H₂O. Il saccarosio (C₁₂O₂₂O₁₁) deve la sua solubilità ai legami idrogeno, in quanto anch'esso possiede nella sua molecola gruppi OH polari.

L'acqua è il miglior solvente per i composti ionici, ma non per tutti. L'attrazione elettrostatica tra gli ioni e le cariche delle molecole d'acqua spinge queste ultime a circondare i primi isolandoli (**solvatazione**). Per esempio NaCl entra in soluzione dissociandosi in Na⁺ e Cl⁻. I cationi vengono circondati dalle porzioni negative (dalla parte degli ossigeni) delle molecole d'acqua, mentre gli anioni vengono circondati dalle porzioni positive (dalla parte degli idrogeni) di altre molecole d'acqua. È difficile che Na⁺ e Cl⁻ possano riassociarsi (**fig. 2.7**). L'attrazione reciproca fra ione e porzione di molecola d'acqua con carica opposta è più grande della forza di attrazione fra anione e catione; pertanto NaCl è facilmente solubile.

Fig. 2.7 - A sinistra è illustrata la "solvatazione" di uno ione positivo sodio (catione Na⁺), circondato dai poli negativi delle molecole d'acqua. A destra lo ione negativo cloro (anione Cl⁻) circondato dai poli positivi delle molecole d'acqua.



L'attrazione reciproca fra ioni di segno opposto può essere più forte di quella fra gli stessi ioni e le molecole d'acqua; è il caso di BaSO₄ (solfato di bario) o di AlPO₄ (fosfato di alluminio) che formano cariche ioniche doppie o triple, quindi con maggiore attrazione fra cationi ed anioni. Ma una maggior carica ionica dovrebbe favorire l'attrazione anche con le cariche delle molecole d'acqua; ciò dimostra che è difficile interpretare la grande variabilità del grado di solubilità delle diverse sostanze, in quanto i fattori fisici in gioco sono numerosi. Bisognerebbe considerare anche le dimensioni degli ioni: tanto più sono piccoli, tanto più attirano altri ioni o molecole d'acqua. Non trascurabili sono altre forze di interazione fra le particelle, come le forze di attrazione di VAN DER WAALS, che si aggiungono a quelle di natura elettrostatica.

Le diverse sostanze presenti in natura sono più o meno solubili in acqua; in teoria lo sarebbero quasi tutte, in quanto anche le meno solubili, con il tempo, possono sciogliersi in acqua. Le sostanze solubili formano con l'acqua **soluzioni**, miscugli omogenei in cui solvente e soluto sono indistinguibili anche al microscopio. Le

sostanze insolubili, in certe condizioni, possono formare con l'acqua miscugli eterogenei; in altri termini le parti che le compongono non sono indistinguibili. Miscelando acqua e olio, essendo quest'ultimo una sostanza apolare, si separa ed avendo densità minore, galleggia sulla prima; ma agitando tale miscuglio l'olio si disperde in minute goccioline, anche invisibili ad occhio nudo, ottenendo così una **emulsione**. In questa situazione la somma delle superfici di contatto delle innumerevoli sferette con il mezzo circostante è notevolmente superiore alla superficie di contatto acqua - olio con le due fasi nettamente separate ed aumenta con il diminuire delle dimensioni delle particelle d'olio. Ciò è molto importante in natura perchè la superficie di contatto fra le due fasi è sede dell'attività di microorganismi in grado di metabolizzare l'olio.

Non sempre sono nettamente distinguibili i sistemi omogenei da quelli eterogenei, perchè esiste un terzo tipo di dispersione in cui le particelle non si distinguono al microscopio come nelle emulsioni, ma neppure sono costituite da singoli atomi o da singole molecole come nelle soluzioni. Si tratta di una situazione intermedia, detta **dispersione colloidale** (anche detta impropriamente *soluzione colloidale*). Può essere difficile distinguere le soluzioni dai colloidali; in linea generale solo le prime dializzano, cioè attraversano una membrana di pergamena posta tra la soluzione e il solvente puro. La *dialisi* è quindi un mezzo per operare la distinzione fra i due tipi di sistemi. In natura la dispersione colloidale è un meccanismo dell'alterazione chimica dei minerali. I silicati, per esempio, sono costituiti in gran parte di silicio (Si) e ossigeno (O). Nei minerali la cui struttura cristallina è stata indebolita da altri fenomeni chimici (come l'idrolisi che può portare alla formazione dei minerali dell'argilla in seguito alla sottrazione degli atomi di metallo che fungevano da cemento), gli atomi di silicio e di ossigeno sono meno vincolati ed in grado di reagire con l'acqua con formazione di un nuovo composto detto "acido ortosilico". Esso tende a formare sequenze di molecole disperse in acqua, particelle che non sono sufficientemente grandi da formare sospensioni, ma neppure costituite da singole molecole da formare soluzioni: si tratta quindi di dispersioni colloidali.

Di ogni sostanza è possibile stabilire la solubilità. La composizione di una soluzione si esprime indicando la **concentrazione** del soluto; il sistema più comunemente usato è il peso di soluto per litro di soluzione (g/l, mg/l, µg/l). La quantità massima di un soluto che può sciogliersi in un volume fisso di solvente ad una determinata temperatura è limitata e caratteristica per quel soluto. Una soluzione che contenga tale quantità massima si dice **soluzione satura**. La stessa quantità, espressa come concentrazione, si dice **solubilità** di quel soluto in quel solvente a quella temperatura. Se si concentra una soluzione satura, per esempio per evaporazione di una parte del solvente, per un breve tempo si ha una concentrazione superiore alla saturazione (*soluzione soprassatura*); successivamente si ha una rapida separazione dell'eccesso di soluto dal solvente (per esempio con precipitazione se il soluto è un solido) che ristabilisce nuovamente l'equilibrio. All'opposto la quantità di soluto può essere inferiore alla saturazione (*soluzione sottosatura*).

L'acqua pura non esiste; in natura, in qualunque ambiente acquatico, il mezzo è in realtà una soluzione molto diluita (acque dolci) o con una maggior quantità di soluti (acqua marina; **tab. 2.2**). La pioggia è acqua molto diluita perchè, pur se in minima quantità, anche in assenza di inquinamento atmosferico, sono presenti alcuni soluti. Acqua quasi pura si può ottenere in laboratorio (distillata); in tal caso i soluti sono presenti in concentrazioni così basse da non essere rilevabili con le normali analisi chimiche.

cloro	Cl⁻	19,35 ‰	55,3 %
sodio	Na⁺	10,77 ‰	30,8 %
solfo	SO₄²⁻	2,71 ‰	7,7 %
magnesio	Mg²⁺	1,29 ‰	3,7 %
calcio	Ca²⁺	0,41 ‰	1,2 %
potassio	K⁺	0,39 ‰	1,1 %
altri		0,08 ‰	0,2 %
Totali		35,00 ‰	100,0 %

Tab. 2.2 - Composizione media dell'acqua marina. In terza colonna sono indicati i valori, relativi a ciascun ione, rispetto al totale pari a 35 g di soluti per 1.000 g d'acqua (un litro). In quarta colonna sono indicate le percentuali rispetto al totale assunto pari al 100 %.

Il campo di esistenza dell'acqua pura nella fase liquida, in condizioni normali (pressione di una atmosfera), ha come limiti di temperatura i punti crioscopico (0 °C) ed ebullioscopico (100 °C). Tale campo può essere ampliato aggiungendo un soluto. Aggiungendo sale all'acqua si ottiene una soluzione il cui punto di congelamento scende tanto più al di sotto di 0 °C, quanto maggiore è la concentrazione salina. In virtù di

questo principio si sparge il sale sulle strade al fine di diminuire le probabilità di gelate. L'acqua di mare è normalmente una soluzione con concentrazione pari a 35 grammi di sali in un litro (soprattutto cloruri di sodio e di magnesio e solfato di magnesio); perciò l'acqua marina congela a $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Questo è un grande vantaggio in quanto la superficie dei mari sgombri da ghiaccio, nelle zone geografiche climaticamente fredde, è notevolmente superiore a quella che ci sarebbe se l'acqua marina congelasse a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (il ghiaccio è sempre svantaggioso per gli organismi viventi e per le attività umane).

2.5 - Solubilità dei gas

È più facile sciogliere lo zucchero in acqua calda che in quella fredda; si scioglie più sale in acqua calda che in acqua fredda. *La concentrazione di saturazione aumenta con la temperatura.* Questa è una legge che vale per la maggior parte delle sostanze. Per esempio si possono sciogliere 357 g di NaCl in un litro d'acqua a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 370 g a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$; la concentrazione di saturazione del KCl è 276 g/l a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 426 g/l a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$; per il nitrato di argento (AgNO_3) si passa da un valore di saturazione di 122 g/l a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a 455 g/l a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. La regola presenta anche le sue eccezioni: il carbonato di litio (Li_2CO_3) ha una concentrazione di saturazione di 15,4 g/l a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ che diminuisce a 10,8 a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. La variazione di solubilità con la temperatura è in stretta relazione col *calore di soluzione*. Esso è il calore sviluppato quando un soluto si scioglie per dare una soluzione satura e dipende in gran parte dalle forze di natura elettrostatica tra le cariche elettriche delle particelle del soluto e del solvente o da altre forze di interazione. In linea generale vale la seguente equazione:



Se il calore di saturazione è positivo (processo esoergonico) viene ceduta energia ai corpi circostanti e pertanto la soluzione viene favorita da un raffreddamento: la concentrazione di saturazione diminuisce con la temperatura (come il caso Li_2CO_3). Se il calore di saturazione è negativo (processo endoergonico) viene assorbita energia dai corpi circostanti e pertanto la soluzione viene favorita da un riscaldamento: la concentrazione di saturazione aumenta con la temperatura (come il caso AgNO_3).

I gas possono sciogliersi in acqua anche se la loro solubilità è in genere minore di certi composti ionici, caratterizzati questi ultimi da concentrazioni di saturazione fino a 2 - 3 ordini di grandezza superiori rispetto ai primi. I gas biatomici, caratterizzati da molecole con una distribuzione di cariche elettriche omogenea, sono i meno solubili. L'ossigeno costituisce il 20 % dell'aria che respiriamo; esso può sciogliersi in acqua, ma con una quantità dieci volte inferiore. Per questo motivo gli organismi acquatici devono possedere organi respiratori particolarmente efficaci per utilizzare la minor quantità di ossigeno in acqua. L'ossigeno si scioglie in acqua con un processo di soluzione di tipo esoergonico; pertanto **la concentrazione di saturazione dell'ossigeno in acqua aumenta con il diminuire della temperatura (fig. 2.8)**. A $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ la massima concentrazione di O_2 è pari a 13 mg/l e soltanto 8 mg/l quando la temperatura sale a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. L'acqua è satura di ossigeno quando la concentrazione del gas è pari a quella massima, è soprassatura quando la concentrazione di O_2 è superiore a quella di saturazione e sottosatura quando la concentrazione del gas è inferiore alla saturazione. Anche l'anidride carbonica (CO_2) dall'atmosfera si scioglie in acqua e la sua presenza negli ambienti acquatici è indispensabile per i processi fotosintetici degli organismi fotoautotrofi (alghe e piante acquatiche), alla base delle catene alimentari, soprattutto nelle acque stagnanti.

In condizioni normali (assenza di turbolenza e di inquinamenti), la condizione di soprassaturazione è temporanea in quanto l'ossigeno in eccesso si separa dall'acqua sotto forma di bollicine. In caso di sottosaturazione si verifica un processo che tende a portare alle condizioni di saturazione; attraverso la superficie acqua/aria l'ossigeno passa dall'atmosfera all'acqua sciogliendosi in essa. L'atmosfera è un grande serbatoio di ossigeno per mari, laghi e fiumi. Nella maggior parte dei casi, nelle acque vi è una quantità di ossigeno disciolto prossimo o pari alla saturazione, quando non addirittura superiore.

I pesci respirano con un meccanismo simile a quello degli altri vertebrati. Affinchè l'ossigeno possa attraversare la membrana dei vasi capillari ed essere poi trasportato a tutti i tessuti, deve entrare in soluzione in un liquido sia nei Pesci, sia nei Mammiferi. Gli alveoli dei nostri polmoni sono ricoperti da un sottile velo liquido in mancanza del quale lo scambio gassoso non è possibile. Nei Pesci il meccanismo, se da un lato è facilitato dal contatto diretto con l'acqua, dall'altro è reso più delicato dalla minor quantità di ossigeno disciolto nell'ambiente liquido rispetto all'aria. Inoltre con temperature elevate diminuisce la concentrazione di ossigeno. Di conseguenza le specie ittiche con il metabolismo più accelerato (maggiori consumatrici di ossigeno, come la trota) vivono in acque relativamente fredde e rese più ossigenate dalla turbolenza

provocata da salti e cascate in un torrente montano. Nelle acque di un piccolo e poco profondo stagno di pianura, in estate, l'ossigeno non è abbondante, perchè meno solubile in acqua calda (anche più di 25 °C). I Pesci tipici di questi ambienti (carpe, tinche, pesci gatto...) necessitano di poco ossigeno (anche solo 4 mg/l) in quanto si muovono poco, consumando poca energia. L'ambiente è tranquillo (assenza di turbolenze come correnti, vortici, salti,...che sono invece tipiche dei fiumi) e la disponibilità di cibo è notevole.

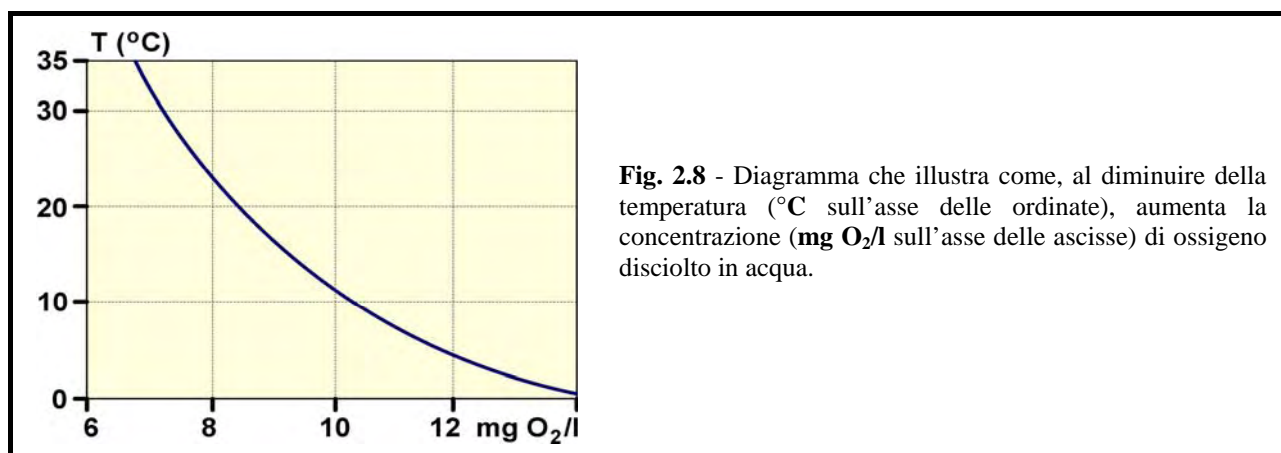


Fig. 2.8 - Diagramma che illustra come, al diminuire della temperatura (°C sull'asse delle ordinate), aumenta la concentrazione (mg O₂/l sull'asse delle ascisse) di ossigeno disciolto in acqua.

La solubilità di un gas aumenta all'aumentare della pressione del gas stesso sulla soluzione. Questo fenomeno è descritto dalla legge del chimico inglese W. HENRY (1774 - 1836): *il rapporto tra la pressione parziale del soluto e la sua concentrazione in soluzione è costante*. Vi è una relazione diretta fra la pressione parziale del gas sulla soluzione e la sua concentrazione. Se a livello del mare la pressione è pari 760 mm Hg, nelle acque di uno stagno con temperatura pari a 10 °C vi è saturazione di ossigeno con 11 mg O₂/l. Nelle acque che si trovano alla stessa temperatura, in un laghetto di montagna ad una altitudine di 1.500 m, con una pressione atmosferica di 630 mm Hg (cioè il 17 % in meno rispetto al livello del mare), la saturazione viene raggiunta con $(630:760) \cdot 11 = 9$ mg O₂/l. La pressione dell'aria cambia con la successione delle vicende meteorologiche a parità di quota entro ambiti di variabilità non superiori al 10 %; invece cambia in modo molto più accentuato in funzione dell'altitudine (ad un ritmo del 10 % in meno per 1.000 m di dislivello; a 5.000 m s.l.m. la pressione è circa la metà di quella normale a livello del mare). La concentrazione di saturazione varia con la pressione parziale dell'ossigeno dell'aria e con la temperatura.

L'ossigeno nelle acque è quasi sempre prossimo alla saturazione, a condizione che non siano presenti fattori contrari, di origine antropica (inquinamento) o naturale (fondo di paludi). È importante conoscere sia la quantità assoluta di ossigeno presente nelle acque, sia il suo rapporto rispetto alla saturazione. Indicando con [O₂]_a la concentrazione assoluta di ossigeno effettivamente presente (misurata), con [O₂]_s la concentrazione di saturazione alle condizioni di temperatura e di pressione dell'aria nel momento e nel luogo in cui è stata effettuata la misura, si definisce **la percentuale di O₂ rispetto alla saturazione** il rapporto:

$$O_2 (\%) = \frac{[O_2]_a}{[O_2]_s} \cdot 100$$

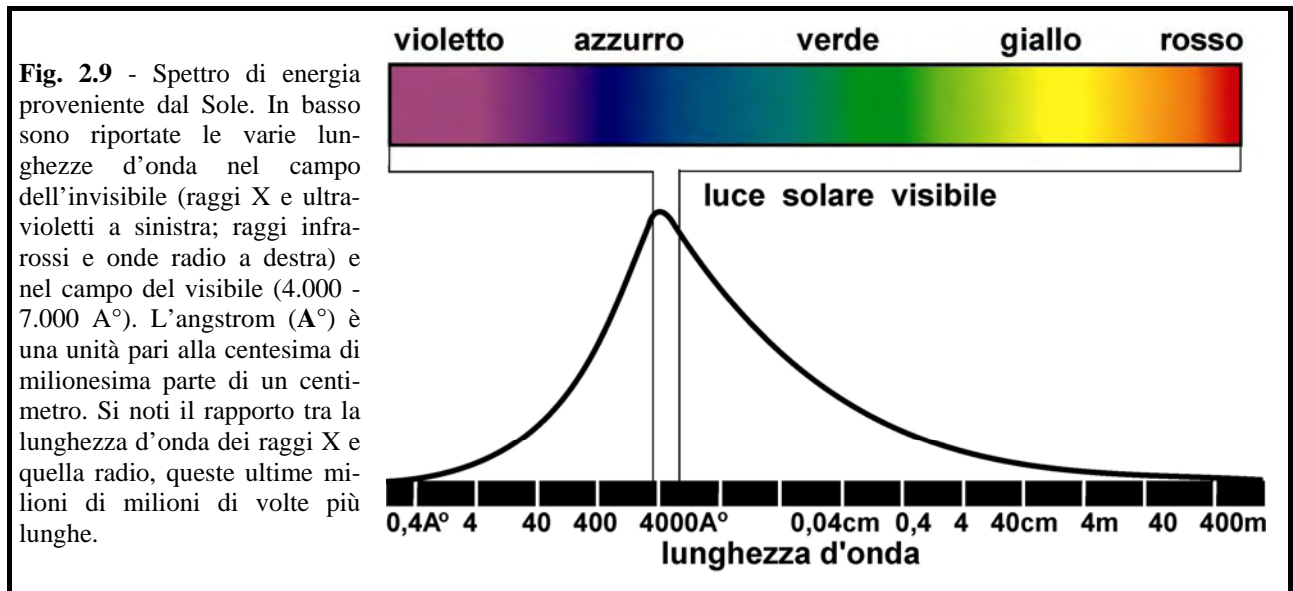
Quando si effettuano misure di ossigeno nelle acque di laghi, fiumi, stagni,... è necessario determinare sia il valore assoluto della concentrazione (quasi sempre direttamente sul luogo tramite sonde automatiche), sia la temperatura delle acque e la pressione atmosferica nel momento del campionamento (oppure verificando l'altitudine se non viene effettuata la misurazione della pressione dell'aria), al fine di calcolare il valore della saturazione di ossigeno in quelle condizioni. Il calcolo percentuale di O₂ rispetto alla saturazione permette di stabilire quanto gas manca (o la frazione che è superiore) rispetto al valore di saturazione.

2.6 - Trasparenza

La luce solare è costituita da onde elettromagnetiche di vario tipo a seconda della lunghezza d'onda (**fig. 2.9**). La luce bianca è composta dai colori rivelati dallo spettro dell'arcobaleno: violetto, azzurro, verde, giallo, rosso. Quando essa colpisce un oggetto colorato, per esempio una foglia verde, vengono trattenute tutte le onde, tranne quella riflessa, corrispondente al colore (verde) che vediamo. Un oggetto rosso assorbe

tutte le radiazioni riflettendo la rossa. Un oggetto bianco le riflette tutte, mentre uno nero le assorbe scaldandosi; la luce assorbita da un corpo viene trasformata in calore: quindi **la luce trasporta energia**.

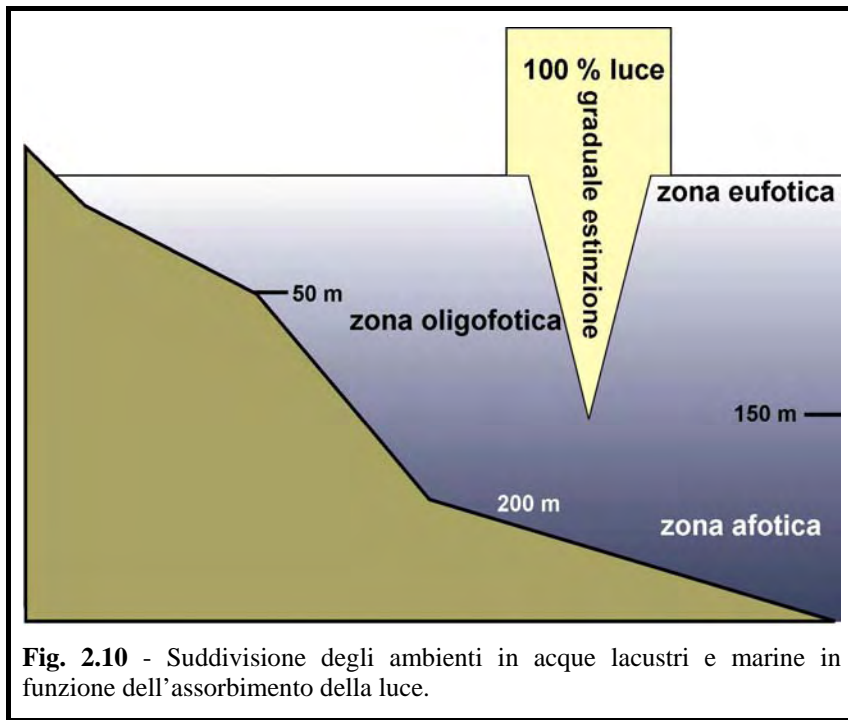
I vegetali utilizzano l'energia fornita dalla luce per compiere il processo di fotosintesi che consente loro di crescere andando a costituire il "pascolo" per gli erbivori i quali, a loro volta, sono preda di carnivori, nell'ordine gerarchico della catena alimentare. Nei mari e nei laghi, la penetrazione della luce nell'acqua, è molto importante, giacchè in assenza di questa la vita vegetale è limitata e la catena alimentare molto più povera. Inoltre la luce, penetrando nell'acqua, contribuisce al riscaldamento della stessa influenzando le biocenosi. Il comportamento degli animali infine è largamente condizionato dalla possibilità di "vedere" in funzione dell'intensità di illuminazione del mondo sommerso.



Della luce incidente sulla superficie del mare o di un lago, una parte viene riflessa, mentre la rimanente (alle nostre latitudini circa il 90 %) penetra nelle acque. L'acqua non è completamente trasparente, in quanto assorbe, in misura più o meno grande, la luce che vi penetra. La luce si estingue completamente a 110 m di profondità in acqua distillata; in natura condizioni simili si hanno nel limpidissimo mar dei Sargassi. Nei nostri laghi alpini più limpidi si può avere luce fino a 40 m (con una riduzione del 50 % già a 8 m di profondità), mentre in molti casi (piccoli laghi di pianura, la costa adriatica) vi è buio quasi totale pochi metri appena sotto la superficie. La trasparenza dell'acqua dipende da ciò che essa contiene; la presenza di particelle organiche sospese (scarichi cloacali) o di argilla (portata da un immissario in piena) e soprattutto un rigoglioso sviluppo di plancton (negli ambienti eutrofizzati), favoriscono l'assorbimento della luce.

L'assorbimento della luce non è uguale per tutte le lunghezze d'onda. I raggi ultravioletti sono assorbiti totalmente nel primo metro d'acqua. Nei laghi più trasparenti la lunghezza d'onda che penetra più profondamente è quella azzurra; in quelli sufficientemente trasparenti la luce che arriva alla massima profondità è quella gialla; nelle acque meno trasparenti è la rossa. Questo diverso grado di assorbimento è importante nel determinare il colore dei laghi e dei mari, dovuto anche al colore del plancton e delle particelle organiche e inorganiche sospese nell'acqua, al colore del fondale (se ad esso arriva la luce), al colore dominante dello sfondo che si specchia nelle acque (cielo, sponde rocciose o boschive, ecc...). Il colore dell'acqua di un lago può prestarsi a fornire, con le dovute cautele, un giudizio sulla produttività; per esempio i laghi verdi - gialli sono da considerarsi più produttivi di quelli azzurro - verdi. La presenza di solfato ferroso o di ossido ferrico contribuisce alle tonalità del giallo. Le sostanze umiche impartiscono una colorazione dal blu, al verde, al giallo ed al nero, a seconda della quantità. Il carbonato di calcio, se abbondante, sembra contribuire alla colorazione verde.

I valori di trasparenza dell'acqua nei confronti della luce sono in realtà superiori. L'estinzione completa in un mare molto limpido può avvenire anche a 500 m sotto la superficie. In realtà a profondità così grandi i nostri occhi non vedrebbero che buio e non vi sarebbe energia luminosa sufficiente per la fotosintesi. Per misurare le debolissime quantità di luce che arrivano così in basso è necessario esporre una sensibile lastra fotografica per lungo tempo. Ciò che più interessa è la profondità alla quale la luce arriva in quantità necessaria per sostenere la fotosintesi, che è all'origine di tutte le manifestazioni vitali. Lo strato d'acqua



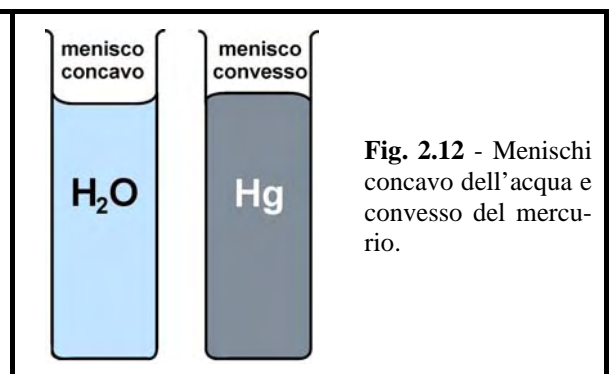
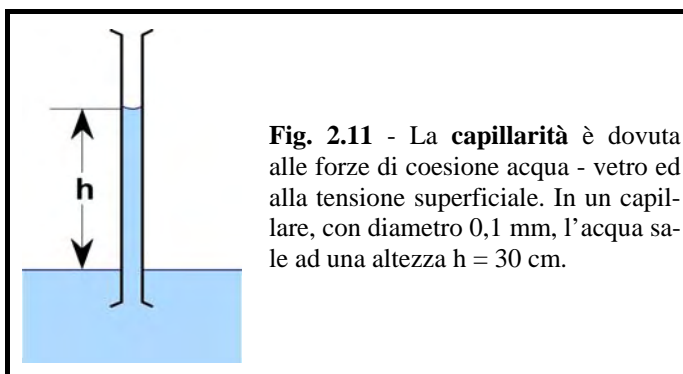
dove la luce arriva abbondante, viene detto **zona eufotica** (**fig. 2.10**), il cui limite inferiore può essere molto variabile (da decimetri a decimetri nei mari e nei laghi) a seconda della trasparenza. Il dominio delle acque profonde, dove non arriva luce (buio apparente, insufficiente per la fotosintesi) viene detto **zona afotica**. Il passaggio fra le due è più o meno graduale, con una fascia transizione detta **zona oligofotica**.

La trasparenza di un ambiente ad acque stagnanti può essere definita come la profondità alla quale un disco bianco (**disco di Secchi**) di 20 cm di diametro diventa invisibile dalla superficie. È un metodo molto semplice e non richiede attrezzature complesse e

costose; è stato ampiamente usato in passato, per cui si dispone di una ricca letteratura a riguardo. Esso venne impiegato per la prima volta da A. SECCHI nel 1865 in occasione di una crociera nel Mediterraneo. I valori di trasparenza che si possono ottenere con il disco di Secchi vanno da alcuni metri nelle acque più limpide fino a pochi decimetri in quelle più torbide.

2.7 - Capillarità

La quantità delle acque sotterranee è circa dieci volte quella delle acque superficiali (laghi e fiumi). La terra su cui appoggiamo i piedi “galleggia” su un immenso lago che ogni tanto affiora in sorgenti, pozzi, paludi,... La distribuzione dell'acqua nel sottosuolo è regolata principalmente dall'azione di due forze: la gravità (il peso dell'acqua) verso il basso e quella legata alla **capillarità** verso l'alto. In assenza di quest'ultima la parte più superficiale del suolo risulterebbe più asciutta e la vita sulla Terra più difficile. La capillarità è evidente quando si immerge in un recipiente un tubo di vetro con diametro interno inferiore a 0,5 mm: l'acqua sale fino ad un certo livello (**fig. 2.11**) e la sua superficie libera nel capillare è concava (**fig. 2.12**). La risalita dell'acqua per capillarità è tanto maggiore quanto minore è il diametro del capillare (**fig. 2.13**).



La spiegazione di questo fenomeno sta nella natura delle molecole d'acqua. Legate le une alle altre da forze di natura elettrostatica in tutte le direzioni, esse tendono ad “aderire” a diverse altre sostanze quali il vetro, l'argilla o il terreno. Quasi tutti i composti che siano costituiti anche da ossigeno, attirano l'idrogeno dell'acqua. Quando le molecole, a contatto con la sezione del tubo (o alle pareti interne di capillari sanguigni, dei canalicoli che nelle piante portano verso l'alto le soluzioni di sali nutritivi provenienti dalle

radici o dei minuscoli anfratti fra le particelle di argilla, di sabbia, di ghiaia e di frammenti organici che costituiscono il terreno), si elevano aderendo alle molecole di vetro sovrastanti, si trascinano appresso le altre molecole, mentre la superficie dell'acqua (per la tensione superficiale) trascina verso l'alto l'intera colonna. Le molecole a contatto con le pareti interne del capillare, continuano l'ascesa e l'acqua si eleva sempre di più. La salita ha termine quando il peso della colonna diventa uguale alla forza che l'ha innalzata.

Il fenomeno della capillarità assume un ruolo importante per il terreno. L'acqua si sposta dalle zone umide a quelle asciutte tendendo a distribuirsi uniformemente a vantaggio della vegetazione che nel suolo affonda le proprie radici per attingere acqua ed i sali disciolti. Non si deve pensare tuttavia che terreni completamente asciutti possano diventare umidi grazie all'acqua che passa da terreni abbondantemente irrigati adiacenti o a quella presente a diversi metri di profondità. La "circolazione" dell'acqua fra gli interstizi delle particelle di terreno ha precisi limiti fisici. Nella sabbia l'acqua, pur se rapidamente, può risalire per capillarità per pochi decimetri. Nell'argilla (costituita da particelle più fini e quindi con interstizi più piccoli) l'acqua può risalire, ma più lentamente (fino a parecchi giorni), anche per quasi un metro.

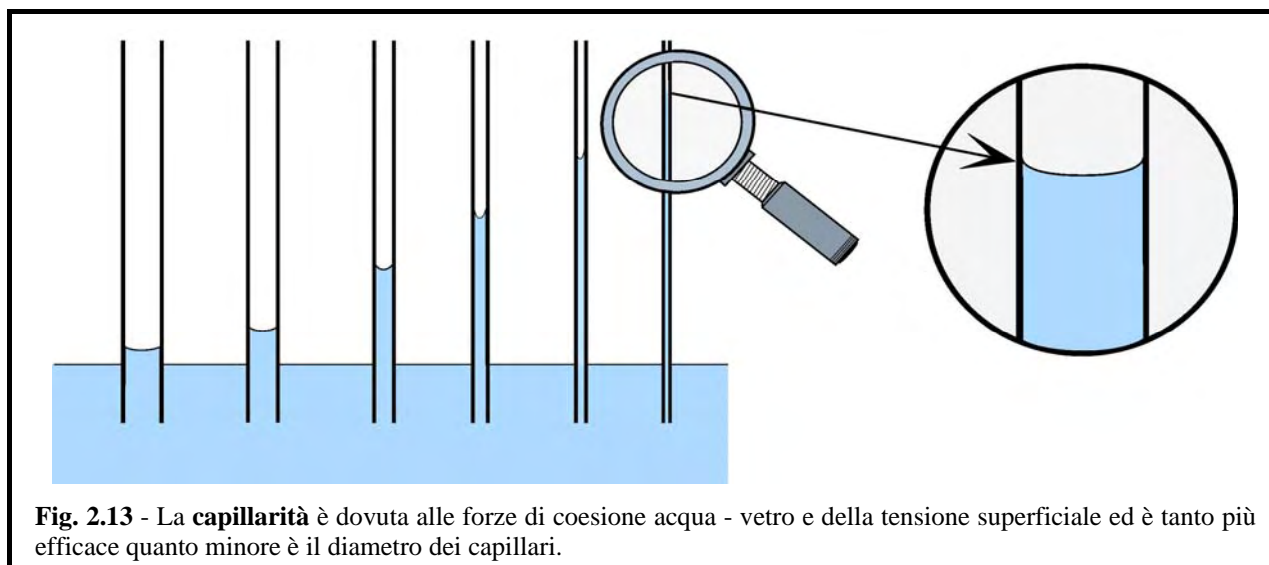


Fig. 2.13 - La **capillarità** è dovuta alle forze di coesione acqua - vetro e della tensione superficiale ed è tanto più efficace quanto minore è il diametro dei capillari.

2.8 - L'acqua nell'aria

L'acqua contenuta in un recipiente aperto evapora (passa allo stato di gas). Alcune molecole d'acqua subiscono urti casuali con quelle vicine con conseguente aumento della loro energia cinetica, che può risultare superiore a quella media di tutte le altre. Se tali molecole si trovano vicino alla superficie acqua - aria, possono vincere le forze attrattive con quelle circostanti e sfuggire nella fase gassosa: sono le molecole a contenuto energetico maggiore che lasciano il liquido; quelle che restano hanno energia cinetica minore e la temperatura si abbassa. **L'evaporazione è accompagnata da raffreddamento.** L'evaporazione continua fino a che tutto il liquido è passato allo stato gassoso, senza che vi sia stata ebollizione. Se si mettesse sul recipiente una cupola di vetro, il livello del liquido scenderebbe fino ad un valore costante (**fig. 2.14**).

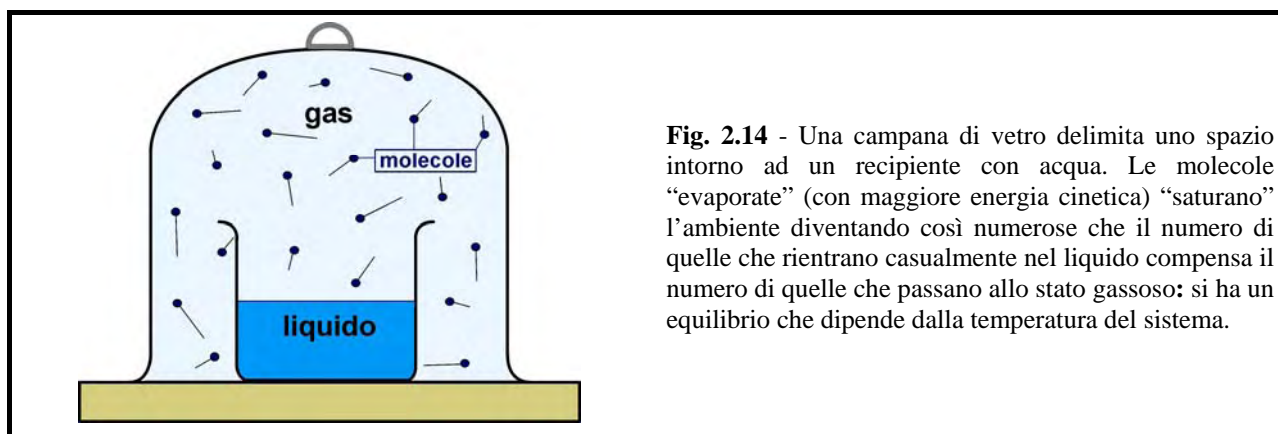


Fig. 2.14 - Una campana di vetro delimita uno spazio intorno ad un recipiente con acqua. Le molecole "evaporate" (con maggiore energia cinetica) "saturano" l'ambiente diventando così numerose che il numero di quelle che rientrano casualmente nel liquido compensa il numero di quelle che passano allo stato gassoso: si ha un equilibrio che dipende dalla temperatura del sistema.

Le molecole che sfuggono dal liquido, passando alla fase gassosa, hanno uno spazio limitato; man mano che aumenta in esso il numero di molecole, aumenta anche la probabilità che alcune, nel loro moto caotico, ritornino nel liquido. Il livello del liquido diventa costante, in quanto il numero di molecole che evaporano è uguale al numero di quelle che condensano. Le molecole nella fase gassosa esercitano una pressione, il cui valore, in condizioni di equilibrio, è detta **tensione di vapore**. Essa dipende dalla temperatura; innalzando questa, aumenta l'energia cinetica media delle molecole; diventa maggiore la frazione di quelle che possiedono energia sufficiente per evaporare e aumenta la tensione di vapore. La tensione di vapore dell'acqua (**E**) è la massima quantità d'acqua in grammi contenuta allo stato di gas in un determinato volume d'aria [m^3]. Essa cambia con la temperatura (**T**). Per $T = 7 \text{ }^\circ\text{C}$ la tensione di vapore è pari a $7,3 \text{ g/m}^3$, mentre il valore E sale a $17,3 \text{ g/m}^3$ con una temperatura di $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (fig. 2.15).

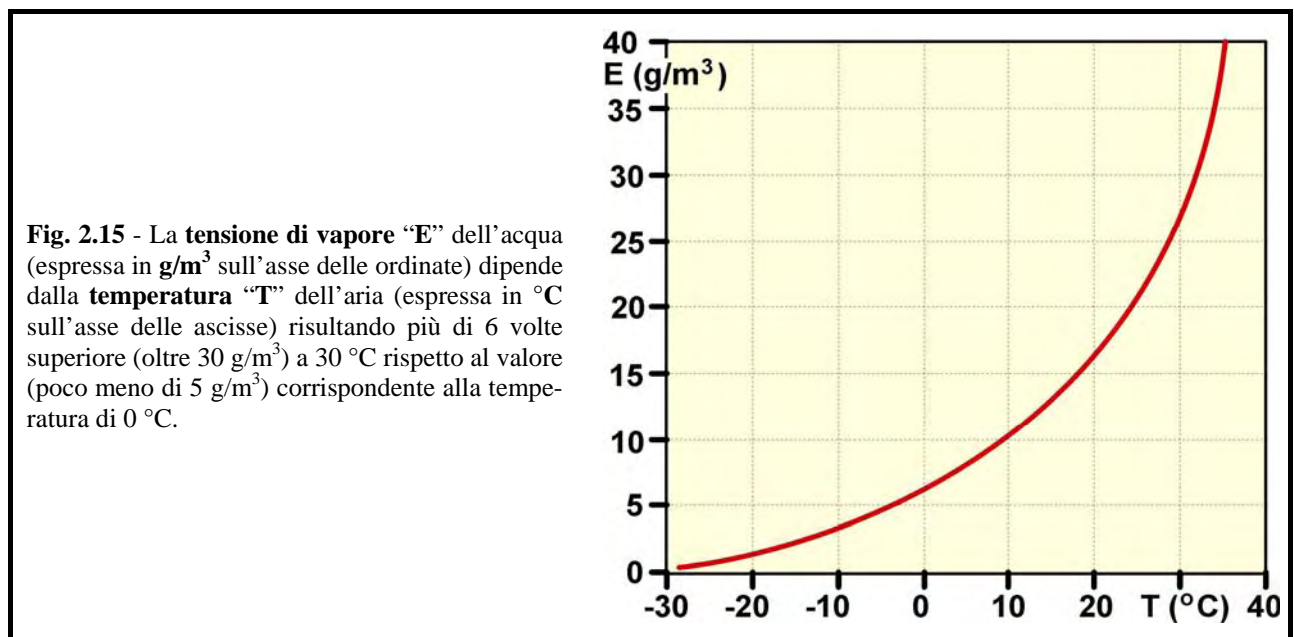


Fig. 2.15 - La **tensione di vapore** “E” dell’acqua (espressa in g/m^3 sull’asse delle ordinate) dipende dalla **temperatura** “T” dell’aria (espressa in $^\circ\text{C}$ sull’asse delle ascisse) risultando più di 6 volte superiore (oltre 30 g/m^3) a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ rispetto al valore (poco meno di 5 g/m^3) corrispondente alla temperatura di $0 \text{ }^\circ\text{C}$.

La quantità d’acqua effettivamente contenuta allo stato gassoso nell’aria viene detta **umidità assoluta** (U_a) e si misura anch’essa in g/m^3 . Il rapporto U_a/E (%) definisce l’**umidità relativa** (U_r). Se la quantità d’acqua allo stato gassoso effettivamente presente nell’aria fosse $U = 9,41 \text{ g/m}^3$, alla temperatura di $10 \text{ }^\circ\text{C}$ coinciderebbe con la tensione di vapore E; pertanto l’umidità relativa sarebbe pari a $U_r = 100 \%$ (fig. 2.15). Se la temperatura fosse più elevata, per esempio $20 \text{ }^\circ\text{C}$, il valore E diventerebbe pari a $17,31 \text{ g/m}^3$ e l’umidità relativa diventerebbe $U_r = U_a/E = (9,41 : 17,31) \times 100 = 54 \%$. Altra acqua ($100 - 54 = 46 \%$) potrebbe passare allo stato gassoso per saturare l’aria e precisamente una quantità pari a $17,31 - 9,41 = 7,90 \text{ g}$ per ogni metro cubo d’aria (il 46 % rispetto alla tensione di vapore). Riassumendo:

- l’umidità assoluta (U_a) è la quantità d’acqua realmente presente nell’aria,
- la tensione di vapore (E) è la quantità d’acqua massima (saturazione) che può essere contenuta allo stato gassoso nell’aria ad una data temperatura,
- l’umidità relativa è il rapporto percentuale U_a/E e fornisce indicazioni su quanta acqua potrebbe ancora passare allo stato gassoso per raggiungere la saturazione.

L’aria diventa satura di vapore se aumenta la quantità d’acqua che passa allo stato gassoso oppure se diminuisce la temperatura. Raggiunta la tensione di vapore se altra acqua evapora (o se la temperatura diminuisce ulteriormente), altra acqua condensa (sistema in equilibrio), come si verifica nel caso del recipiente chiuso in una campana di vetro. Questo è il meccanismo con il quale si formano le nuvole; masse d’aria, già quasi sature di vapore per aver “sorvolato” un oceano o una foresta tropicale, possono raffreddarsi nei loro spostamenti verso aree più fredde. Se la diminuzione di temperatura comporta un abbassamento della tensione di vapore a valori pari o inferiori all’umidità assoluta, l’umidità relativa raggiunge la saturazione; l’acqua oltre il 100 % condensa in goccioline che formano le nubi. Viceversa un aumento di temperatura (per esempio al sorgere del sole) determina un aumento della tensione di vapore e quindi un abbassamento dell’umidità relativa a valori inferiori al 100 % con conseguente “riassorbimento” della nebbia attraverso il ritorno alla fase gassosa dell’acqua delle goccioline sospese nell’aria.

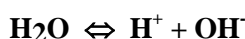
2.9 - Equilibrio acido/base nell'acqua

La concentrazione di un soluto in soluzione è la **molarità (M)**, che esprime il numero di moli di soluto in un litro di soluzione. La mole è la quantità di sostanza con massa in grammi numericamente pari alla sua massa molecolare. Per esempio l'acido cloridrico HCl è costituito da H con massa atomica pari a 1,008 e da Cl con massa atomica 35,453; la massa molecolare è la somma di quelle atomiche, pari a 36,461; una mole di HCl ha massa 36,461 g. Analogamente una mole di H₂O ha massa 18,015 g come risulta dal calcolo della massa molecolare (**tab. 2.3**). Una soluzione 3 molare di acido cloridrico si indica con [HCl] = 3 M e si ottiene aggiungendo a 3 moli di HCl (3·36,461 = 109,383 g) tanta acqua sufficiente a formare un litro di soluzione.

angolo fra i legami H-O nella molecola	104,5	gradi
distanza H-O nella molecola	1·10 ⁻⁸	cm
carica elettrica media polare	0,44	e ^{+/-}
momento dipolare	0,8	Debye
costante dielettrica	80	
massa molecolare	18,0153	
calore specifico (per T = 25 °C)	1,0	cal/g/°C
calore latente di fusione	79	cal/g
calore latente di evaporazione	540	cal/g
tensione superficiale	72	dine/cm
densità a 4 °C	1,0	g/l
punto crioscopico (per P = 1 atm)	0	°C
punto ebullioscopico (per P = 1 atm)	100	°C
coefficiente di autodiffusione	2,2·10 ⁻⁵	cm ² /sec
conducibilità termica	1,4·10 ⁻³	cal/sec·cm·°C
viscosità	8,9	millipoise
prodotto ionico [H ⁺]·[OH ⁻] per T=25 °C (acqua pura)	1·10 ⁻¹⁴	

Tab. 2.3 - Caratteristiche fisiche e chimiche dell'acqua

L'acqua è un elettrolita debole e si dissocia secondo l'equazione:



Nell'acqua pura tutti gli ioni H⁺ e OH⁻ provengono dalla dissociazione di molecole d'acqua e la **costante di dissociazione K** (*prodotto ionico*) a 25 °C è pari a 1,0·10⁻¹⁴. Ciò significa che in un litro d'acqua il prodotto delle concentrazioni [H⁺] e [OH⁻] vale:

$$K = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

se si pone [H⁺] = [OH⁻] = **x**, l'equazione sopra diventa:

$$x \cdot x = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$x^2 = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$x = 1 \cdot 10^{-7}$$

Le concentrazioni [H⁺] e [OH⁻] sono entrambe 1·10⁻⁷ M (moli per litro), cioè un catione H⁺ ed un anione OH⁻ ogni 554 milioni di molecole H₂O; un litro d'acqua pura contiene centinaia di milioni di miliardi di ioni H⁺ ed altrettanti OH⁻. Se si aggiunge un acido all'acqua, la concentrazione [H⁺] diventa superiore a 1,0·10⁻⁷ M, ma il prodotto ionico rimane 1,0·10⁻¹⁴; quindi la concentrazione [OH⁻] diminuisce. Quando si aggiunge all'acqua una base la concentrazione [OH⁻] sale, ma diminuisce [H⁺]. Attenzione!... le variazioni importanti delle concentrazioni si riflettono soprattutto sugli esponenti che hanno segno negativo. La concentrazione [H⁺] = 1·10⁻⁷ M significa 1·10⁻⁷ = 1/10⁷ = 1/10.000.000 moli di H⁺ in un litro e dato che una mole di idrogeno è circa un grammo, ciò significa 0,0001 mg di ioni in un litro. Se si aggiungesse acido fino a far raddoppiare la concentrazione di idrogenioni, il calcolo diventerebbe [H⁺] = 2·10⁻⁷ M = 2/10⁷ = 2/10.000.000 = 0,0002 mg di ioni in un litro. Un raddoppio della concentrazione degli ioni idrogeno sembra molto; in realtà i due esempi mostrano che il valore degli esponenti non cambia: la concentrazione [H⁺] è rimasta

dell'ordine di 10^{-7} M, cioè decimi di milionesimi di moli per litro. Se si aggiunge acido fino a centuplicare la concentrazione di ioni idrogeno si otterrebbe $[H^+] = 100 \cdot 10^{-7} \text{ M} = 10^2 \cdot 10^{-7} = 10^{-5}$ moli per litro. In caso l'esponente passa da -7 a -5, cioè di appena due unità per un fattore cento nella concentrazione $[H^+]$.

Gli esempi sopra riportati sono utili per comprendere bene gli ordini di grandezza di variabilità delle concentrazioni $[H^+]$ e $[OH^-]$ delle soluzioni, in laboratorio e nelle acque naturali. In chimica si fa uso di un indice per rappresentare la concentrazione idrogenionica; con esso si esprime l'esponente omettendo il segno negativo; per esempio "4" significa $[H^+] = 10^{-4}$ M, una concentrazione 1.000 volte superiore a quella (10^{-7}) dell'acqua pura; "9" significa $[H^+] = 10^{-9}$ M, una concentrazione 100 volte inferiore a quella dell'acqua pura, ma con $[OH^-] = 10^{-5}$ M (una concentrazione di ioni ossidrili 100 volte superiore). Per indicare situazioni intermedie si usano valori decimali; anche in questo caso bisogna fare attenzione; per esempio "4,5" non significa un valore intermedio fra 10^{-4} (0,0001) e 10^{-5} (0,00001), in quanto $10^{-4,5}$ vale poco più di 0,00003 e meno di 0,000055, risultato della media degli altri due. In linguaggio matematico la concentrazione $[H^+]$ può essere espressa tramite il **pH**, cioè **il logaritmo decimale inverso della concentrazione idrogenionica di una soluzione**:

$$\text{pH} = 1/\text{Log } [H^+] = -\text{Log } [H^+]$$

Pertanto per l'acqua pura risulta $\text{pH} = 7$, in quanto $[H^+] = 1 \cdot 10^{-7}$ M. Le soluzioni con $\text{pH} < 7$ hanno $[H^+] = 10^{>7}$, mentre le soluzioni con $\text{pH} > 7$ hanno $[H^+] = 10^{<7}$. Una soluzione viene detta **neutra** quando $\text{pH} = 7$. Una soluzione viene detta **acida** quando $\text{pH} < 7$ e **basica** quando $\text{pH} > 7$. La **fig. 2.16** è uno schema grafico per rappresentare la scala del pH.

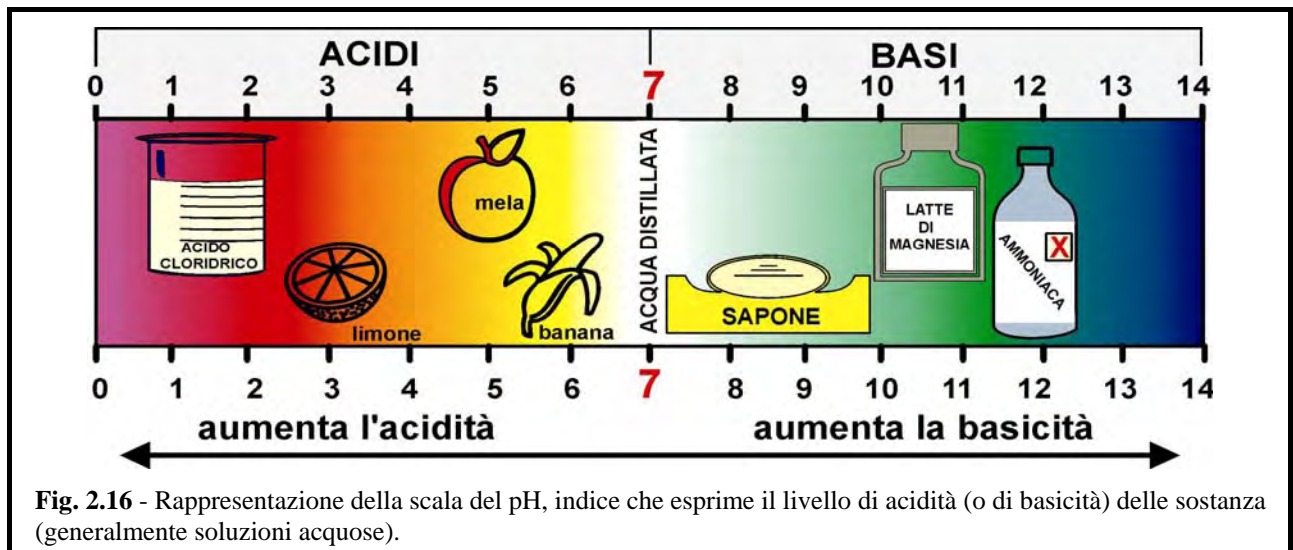


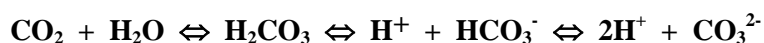
Fig. 2.16 - Rappresentazione della scala del pH, indice che esprime il livello di acidità (o di basicità) delle sostanza (generalmente soluzioni acquose).

Per spostare l'equilibrio di una soluzione è sufficiente aggiungere acidi (che liberano ioni idrogeno) o basi (che liberano ioni ossidrili). Così si modifica il pH in funzione della quantità di soluto immesso. Nei processi biologici è importante che il pH dei liquidi rimanga entro limiti ristretti. Per il corretto funzionamento del sangue umano come mezzo di trasporto dell'ossigeno il pH deve rimanere prossimo a 7,4 nonostante il metabolismo cellulare riversi nel sangue stesso numerosi cataboliti in grado di modificarne il valore. In ogni individuo vi è una differenza di appena 0,02 unità di pH tra sangue venoso e sangue arterioso nella grande circolazione. Il sangue è in grado di "tamponare" gli apporti di sostanze diverse che tenderebbero a modificare il pH. Le soluzioni contenenti sostanze in grado di attenuare gli effetti sul pH determinati dalla presenza di altre sostanze con reazione acida o basica, vengono dette **soluzioni tampone**.

Le acque dolci contengono carbonati e bicarbonati; i cationi più frequenti sono Ca^{++} , Mg^{++} , Fe^{++} ,... La quantità di tali sali può essere espressa dalla **durezza**. Il contenuto in carbonati è riportato come **durezza da carbonati**, valutabile in **gradi** di eguale valore ponderale, ma di diverso valore stechiometrico: *gradi francesi* (10 mg di $CaCO_3$ per litro e per grado) o *gradi tedeschi* (10 mg di CaO per litro e per grado). La **durezza totale di un'acqua** è data dalla somma delle concentrazioni di tutti i metalli alcalino-terrosi presenti, indipendentemente dal tipo di anione a cui sono legati. Per **durezza permanente** (che rimane in soluzione anche dopo ebollizione, procedimento che allontana la CO_2 allo scopo di favorire la precipitazione dei carbonati) si intende la quantità di metalli alcalino-terrosi presenti come cloruri e solfati. È importante

conoscere la quantità di carbonati nelle acque dolci rispetto alla totalità dei sali; essi costituiscono un importante sistema tampone delle acque continentali e una fonte significativa di carbonio per i vegetali.

L'anidride carbonica è presente nell'atmosfera in una percentuale molto bassa (0,033 %), ma la sua solubilità in acqua è più elevata rispetto ad altri gas. Nelle acque la CO₂ è presente non solo per la pressione parziale che essa esercita in quanto componente dell'atmosfera, ma vi giunge portata dalla pioggia e dal dilavamento del terreno, soprattutto quando ricco di sostanze organiche e di organismi; una parte importante di anidride carbonica deriva dai processi metabolici degli organismi acquatici. Una piccola quantità della CO₂ disciolta reagisce con l'acqua secondo la seguente reazione:



L'acido carbonico (H₂CO₃) si dissocia in idrogenioni (H⁺) e bicarbonato (HCO₃⁻); questo si dissocia in carbonati (CO₃²⁻). La reazione è un equilibrio; le diverse componenti sono in determinate concentrazioni che dipendono da fattori diversi. In condizioni normali di pressione e temperatura, con pH = 7, sono favoriti i bicarbonati e sono quasi assenti i carbonati; nell'equilibrio prevale il centro. Se il pH aumenta (l'ambiente diventa basico), diminuisce la concentrazione di bicarbonati ed aumenta quella dei carbonati; se il pH tende verso valori acidi, l'equilibrio si sposta a sinistra, diventano assenti i carbonati, diminuiscono i bicarbonati e aumenta la CO₂, fino a diventare l'unico composto inorganico contenente carbonio.

Se l'acqua viene arricchita di CO₂, come avviene in natura nei suoli ricchi di sostanza organica ed per i processi metabolici degli organismi detritivori, essa tende ad assumere pH acidi per la formazione di H₂CO₃. L'acqua, così acidificata scioglie più efficacemente il carbonato di calcio che costituisce le porzioni calcaree del sottosuolo. In questo modo alle acque dei torrenti, dei fiumi e dei laghi giungono acque più ricche di carbonati e bicarbonati. Le acque continentali sono più ricche di anidride carbonica totale (il carbonio in CO₂ più quello in carbonati e bicarbonati) se i terreni circostanti sono di natura calcarea e se, come si verifica nei climi più umidi, sono coperti da una ricca vegetazione con suoli profondi e produttivi.

Aggiungendo acido ad una soluzione, si ottiene una diminuzione del pH. Anche in natura si verificano "aggiunte" di acido negli ambienti acquatici a causa di inquinamenti (es. piogge acide). L'aggiunta di acido in un sistema acquatico produce variazioni del pH in parte attenuate. Infatti se l'acido tende ad abbassare il pH, ciò rappresenta un "tentativo" di spostare l'equilibrio della reazione succitata verso sinistra. Ma perché ciò avvenga i carbonati devono trasformarsi in bicarbonati e questi, attraverso la formazione di acido carbonico, in CO₂ libera. È un processo più complicato rispetto alla semplice aggiunta di acido in acqua pura. Invece di un aumento di [H⁺] avviene produzione di CO₂ libera (con passaggio all'atmosfera e con maggiore utilizzo dei vegetali) che perdura fino a quando tutti i carbonati non siano consumati nel processo. È come se l'acido aggiunto venisse consumato per trasformare i carbonati, riuscendo così a modificare il pH di molto poco. Per questo motivo i carbonati nelle acque continentali esercitano un effetto tamponante. Una volta consumati, se le immissioni di acido continuano, il pH può abbassarsi velocemente a valori inferiori all'intervallo 6,0 ÷ 8,5 adatto alle le forme viventi. Inoltre l'acidificazione delle acque favorisce la soluzione di sostanze insolubili con valori di pH vicini alla neutralità; alcune di queste sono sali di metalli nocivi per gli organismi, oppure sali di fosforo, che quindi vengono "liberati" a disposizione dei vegetali, con conseguente incremento della produzione di sostanze organiche, fino anche a determinare processi eutrofici.

Il prodotto ionico dell'acqua è piccolo dato che l'acqua è un elettrolita debole. La presenza di basse concentrazioni di ioni e quindi di cariche elettriche in acqua pura è causa della scarsa conducibilità elettrica. Essa aumenta in presenza di soluti ionici grazie alla disponibilità di particelle cariche elettricamente (gli ioni dei soluti) che consentono il trasporto di energia elettrica. La misura della conducibilità consente di avere indicazioni, seppure molto approssimative, della quantità totale di soluti presenti in acqua.

2.10 - L'azione chimica dell'acqua

L'acqua è un solvente; essa porta in soluzione materiali diversi contribuendo, con un'azione di tipo chimico, al disfacimento delle terre emerse (**alterazione chimica**). La soluzione di composti diversi contribuisce a diminuire la consistenza e la coesione delle rocce, che diventano così più facilmente aggredibili dall'erosione. L'azione solvente dell'acqua si manifesta sui *minerali solubili* e quindi sulle rocce che ne sono costituite: salgemma (NaCl), anidrite (CaSO₄), gesso (CaSO₄·2H₂O),... La maggior parte dei minerali sono scarsamente solubili. Tuttavia l'acqua che penetra nel suolo e poi nella roccia sottostante non è mai

pura; in essa si trovano sciolte sostanze in grado di alterare chimicamente minerali altrimenti insolubili o di produrre fenomeni meccanici in grado di produrre effetti di disgregazione.

Un caso è rappresentato dalla *cristallizzazione di sali*. Acque saline penetrano nei pori e nelle fessure delle rocce ed evaporano; si formano cristalli di sali che esercitano pressioni da provocare rotture in blocchi o la polverizzazione della roccia. Questa azione favorisce i processi di erosione costiera e si indica spesso con le espressioni “*effetto salsedine*”, “*processo aloclastico*”, “*disgregazione salina*”. Alcuni minerali, come il carbonato di sodio (Na_2CO_3) o il solfato di calcio anidro ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), in contatto con l’acqua, tendono a trasformare la struttura cristallina inglobando molecole d’ H_2O . Questo processo (*idratazione*) comporta l’aumento di volume dei corpi rocciosi con effetti meccanici su quelli circostanti, talora sgretolandoli. Analogamente molti minerali della famiglia delle “argille” (silicati), per idratazione o per assorbimento d’acqua, si rigonfiano con effetti meccanici di disgregazione.

Molte rocce sono formate da carbonato di calcio (CaCO_3); gli atomi che costituiscono tale sostanza sono organizzati nello spazio secondo due configurazioni cristalline leggermente diverse, corrispondenti a due minerali ben distinti: l’*aragonite* e la *calcite*. Il secondo è molto più stabile e costituisce la maggior parte delle rocce delle zone carsiche (Alpi Carniche e Dolomitiche, Prealpi lombarde, Alpi Apuane, Gran Sasso, Matese, Gargano,...). La calcite è poco solubile in acqua pura; in laboratorio in un litro a 20°C si sciolgono appena 12 mg, ma in natura le acque contengono in soluzione quantità di carbonato di calcio superiori. L’anidride carbonica, che dall’atmosfera si scioglie in acqua, consente la trasformazione del carbonato in bicarbonato di calcio [$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$], più solubile. La CO_2 acidifica l’acqua, che a sua volta scioglie una maggior quantità di carbonato di calcio. Le rocce sono prevalentemente costituite da calcite vengono dette **calcari**. Anche il magnesio forma composti carbonatici; un esempio è la *magnesite* (MgCO_3). Nelle zone carsiche (Dolomiti), molto frequenti sono le **dolomie**, rocce formate prevalentemente dal minerale *dolomite* che è un carbonato doppio di calcio e magnesio ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$). Vi sono rocce miste come i *calcari dolomitici* e le *dolomie calcaree*, con prevalenza rispettivamente di calcari o di dolomie. Possono essere presenti altre sostanze, dette “impurità”, più o meno abbondanti, fra le quali i minerali argillosi, granuli di quarzo, noduli di selce, ossidi e solfuri di ferro,... I calcari con forti percentuali di argille sono detti calcari marnosi. Sono materiali soggetti ad alterazione chimica dell’acqua, il cui potere solvente dipende dalla presenza di CO_2 . I processi di soluzione nelle zone carsiche sono importanti nel determinare le forme del paesaggio. La presenza di CO_2 acidifica l’acqua e quindi ne aumenta la capacità di sciogliere le sostanze; l’arricchimento di questo gas non è dovuto solo all’atmosfera, ma è prodotto anche dai microorganismi e dagli invertebrati presenti nel suolo a contatto con la roccia madre. I processi biologici nel suolo portano alla formazione di sostanze organiche di decomposizione, molte delle quali in grado di favorire l’acidificazione. Quindi l’acqua che circola a contatto delle rocce viene arricchita di agenti d’attacco chimico.

Non soltanto i minerali delle rocce carbonatiche sono più facilmente solubili in acqua acidificata dalle diverse sostanze in essa disciolte; anche i silicati sono più facilmente aggredibili (*idrolisi dei silicati*). L’acqua acidificata porta in soluzione gli atomi metallici presenti nel reticolo cristallino dei silicati (soprattutto feldspati quali plagioclasti, ortoclasti,... fillosilicati come le miche). I metalli, una volta sciolti, vengono portati via dall’acqua e rimangono gli “scheletri” dei reticoli silicatici privati di quegli atomi che ne costituivano il “cemento”: si tratta di minerali residui, sostanze poco solubili, ma facilmente disgregabili; essi danno spesso origine a piccole particelle più esposte ai fenomeni di disgregazione fisica. I minerali residui possono essere considerati nuove sostanze visto che la loro composizione chimica è cambiata; si tratta dei cosiddetti “*minerali dell’argilla*” (montmorillonite, sericite, illite, ecc...). In sintesi avviene una “*argillificazione*” dei minerali originali che, in particolare condizioni, come nei climi caldi e umidi e in corrispondenza di orizzonti rocciosi “coperti” da un suolo ricco di vita e di sostanze organiche, determina accentuati fenomeni di disfacimento, paragonabili come capacità distruttiva, a quelli erosivi delle acque.

Molti minerali infine sono instabili a contatto con l’ossigeno nell’aria o disciolto in acqua; si formano quindi *ossidi* e *idrossidi*, fra i quali citiamo quelli del ferro (ruggine) e di manganese che, sulla superficie delle rocce, determinano colorazioni giallastre, rossastre, nere, brune o ruggine.

Riassumendo, se consideriamo anche il fenomeno della dispersione colloidale (**par. 2.4**), l’acqua, ruscellando sul terreno prima di confluire nei reticoli idrografici o circolando in profondità prima di riemergere, è protagonista di una serie complessa di processi che le conferiscono caratteristiche chimiche particolari ed anche assai diverse, condizionando notevolmente anche quelle delle acque dei corpi idrici superficiali (fiumi, torrenti, laghi, stagni e paludi).