

Conduttanza molare di soluzioni elettrolitiche: le acque minerali§ Parte II.

Correlazione tra composizione chimica e conduttanza specifica

Franco Calascibetta, Giuliano Moretti*

Dipartimento di Chimica Sapienza Università di Roma Piazzale A. Moro, 5 - 00185 Roma

*giuliano.moretti@uniroma1.it

Riassunto

Prendendo in esame acque minerali commerciali, per le quali molte grandezze chimico-fisiche sono riportate sulle loro etichette, è possibile studiare per tali soluzioni la correlazione tra natura e concentrazione degli ioni e la conduttanza specifica, e tra il rapporto $[CO_2(aq)]/[HCO_3^-]$ ed il pH. Altre grandezze chimico-fisiche e dati analitici delle acque minerali, come le proprietà colligative (pressione osmotica e abbassamento del punto di gelo) e la durezza dell'acqua possono essere discusse allo scopo di presentare alcuni degli argomenti fondamentali di un corso di chimica generale in un modo più interessante per i nostri studenti.

Summary

Considering bottled mineral waters, for which many physico-chemical data are reported on their labels, it is possible to investigate the relationships between the nature and concentration of the ions in solution and the specific conductivity, as well as the relationship between the ratio $[CO_2(aq)]/[HCO_3^-]$ and the pH of the solution. Other physico-chemical and analytical data of mineral waters, such as colligative properties (osmotic pressure and depression of the freezing point) and water hardness, may be considered to present basic arguments of a general chemistry course in a way more interesting for our students.

1. Introduzione

Nella I parte del presente lavoro abbiamo introdotto il concetto di conduttanza molare delle soluzioni elettrolitiche insieme ad altre quantità chimico-fisiche importanti per la caratterizzazione di tali soluzioni [1].

L'obiettivo di questa II parte è quello di illustrare come molti argomenti di Chimica generale ed inorganica si possono presentare partendo dalla caratterizzazione del liquido più prezioso per tutti gli esseri viventi: le soluzioni acquose. Infatti, per verificare la teoria della dissociazione elettrolitica di Arrhenius si possono elaborare dati facilmente disponibili a tutti gli studenti, essendo questi riportati sulle etichette che descrivono le caratteristiche principali delle acque minerali in commercio.

Come ricordato nella I parte [1] l'argomento "acqua" è uno dei temi selezionati per celebrare l'anno internazionale della chimica (www.chemistry2011.org) ed è stato ampiamente trattato nel Journal of Chemical Education [2], una delle riviste più importanti dedicate alla didattica chimica.

2. Correlazione tra concentrazione molare degli ioni e conduttanza specifica di acque minerali

Riteniamo molto istruttivo in un corso di Chimica generale coinvolgere gli studenti nella verifica dell'elettroneutralità delle acque minerali e nel calcolo teorico della loro conduttanza specifica. E' anche interessante notare che l'analisi chimica completa delle acque minerali riporta i valori di pH e la quantità di anidride carbonica disciolta (misurati alla sorgente). Questi dati insieme alla concentrazione dell'anione idrogenocarbonato permette di verificare la validità delle equazioni che descrivono gli equilibri chimici pertinenti alla dissociazione dell'acido carbonico in acqua.

Per 27 acque minerali commerciali riportiamo in Tab.1 le concentrazioni delle specie ioniche presenti, in mg/L, così come certificate sulle loro etichette. Le acque minerali sono identificate da un numero compreso tra 1 e 31, a cui corrisponde il nome commerciale e l'anno in cui è stata effettuata l'analisi chimica (per 3 acque minerali sono riportate i risultati delle analisi in anni diversi).

In Tab.2 riportiamo altri dati chimico-fisici: le concentrazioni dei gas disciolti, il residuo fisso a 180 °C - cioè il residuo in mg/L ottenuto dopo evaporazione completa dell'acqua e successivo essiccamento a 180°C - la conduttanza specifica ed il pH della soluzione, con l'indicazione della temperatura a cui queste grandezze sono state misurate.

In Tab.3 riportiamo ulteriori informazioni fornite dalle etichette, non presenti per tutte le acque minerali, tra queste la durezza totale, l'alcalinità totale, le proprietà colligative (abbassamento crioscopico e pressione osmotica), anioni e cationi assenti o presenti in tracce.

§ Contributo presentato alla VII Conferenza Nazionale sull'Insegnamento della Chimica, Divisione di Didattica Chimica – SCI, Terracina (LT) 25-28 novembre 2010.

Tab.1 Acque minerali prese in esame ed anno relativo all'analisi chimica riportata sull'etichetta. Nella seconda colonna compare il numero di identificazione dell'acqua Minerale. Altri dati sono riportati in Tab.2 e Tab.3. Si noti l'assenza dello ione Na^+ nell'acqua n.27 e dell'anione idrogenocarbonato nell'acqua n.20.

Acqua minerale	#	Ca^{2+} mg/L	Mg^{2+} mg/L	Sr^{2+} mg/L	Ba^{2+} mg/L	Fe^{2+} mg/L	Mn^{2+} mg/L	Na^+ mg/L	Li^+ mg/L	K^+ mg/L	F^- mg/L	Cl^- mg/L	NO_3^- mg/L	HCO_3^- mg/L	PO_4^{3-} mg/L	SO_4^{2-} mg/L
Fabia (1987)	1	129	4,9	0,5				11,7		1,1		22,7	14	372,1		20,5
Claudia (2006)	2	86	21					56		69	1,3	51	7,3	484		41
Lete (2007)	3	314	14,5					4,9		1,7	0,3	9,5	4,5	980		
Sangemini (2008)	4	333	18	1,24			0,02	19,8		3,79	0,29	17	0,77	996		60,5
Sangemini (1987)	5	343,5	19,3	0,9			0,8	21,9		2,5	0,2	22,7	1,1	1104,1		51
Cottorella (1999)	6	109	2,6					4,3		0,7		9		308		6
Primavera (2008)	7	88,4	18,4					4,6		1,3		6,2	3	330		21,1
Primavera (2006)	8	93,07	17,81					4,3		1,26		5,49	3,3	342,32		24,82
Tione (2004)	9	15,2	5,3					12,5		18		10,4	19,2	90		7
Elisa (2000)	10	94,9	2,9					10,5		1,8		17		274,5		19,8
Ferrarelle (2008)	11	365	18					50		52	1,1	20	5	1403		3
Frasassi (1992)	12	92,5	3,3	0,45		0,03		12	0,005	2	0,1	17	8	274,6		18
Nerea (2008)	13	58	0,7					1,6		0,4		4,3	1,4	173,7		2,4
Prata (2000)	14	148,4	12,6					3,5		1,23	0,1	6,35	3,5	520		4,6
San Benedetto (2008)	15	50,1	29,2					6,3		1		2,4	7,9	311		4,1
Sanfaustino (1987)	16	374	13,4	0,9			0,8	15,6		2,7	0,3	23,4	10,5	1116,3		68,1
S. Antonio (1985)	17	61,2	8,86	0,2				3,9		0,7		9	18,72	195,81		10,24
Santagata (2008)	18	300	20					50		42	1,1	20	5	1220		4
Ulmata (1998)	19	30	3,9					0,7		0,5		1,4	1,4	120		4,3
Egeria (2007)	20	89,8	24					45,8		62			34,1			
Egeria (2003)	21	93,5	23,6					44,5		56,9		33,6	31,5	491,2		27,3
Egeria (1998)	22	94,9	23,6	1,5				48	0,02	58	1,6	31,9	33	494,1	0,6	27
Fiuggi (2007)	23	17,26	6,45	0,09	0,25			7,16		6,93		7,1	2,2	97,6		2,8
Rocchetta (2008)	24	57,41	3,51	0,23				4,61		0,55	0,13	7,82	1,29	179,8		8,22
Levissima (2007)	25	20,7	1,8					1,9		1,8	0,2		1,7	57,3		16,9
Uliveto (2007)	26	171	27,8					74,4	0,18	7,6	1	78,7	6,9	574		104
Lilia (2007)	27	33,9	10,5							29,1	0,9		6	268		
Cutolo Rionero (2008)	28	75	19,5					96		38	0,65		9	549		
Panna (2006)	29	32,9	6,5					6,4		0,9		9	4,3	106		21
Nepi (2009)	30	80	26					30		52	1,2	20	9	451		40
Natia (2008)	31	35	4					32		30	0,9	16	8	213		3

Le acque minerali - Correlazione tra composizione chimica e conduttanza specifica

Tab.3 Ulteriori informazioni riportate sulle etichette delle acque minerali prese in esame. La grandezze calcolate per il presente lavoro sono riportate in parentesi. Per l'acqua n.12 si riporta anche il residuo fisso a 110°C, la densità a 20°C rispetto all'acqua pura a 20°C e si calcola la pressione osmotica dal dato relativo all'abbassamento del punto di gelo con la formula $\pi = \Delta T_{cr} \times 12,05$ (senza specificare la temperatura) [2], che nei nostri calcoli è stata fissata a 18°C. Si noti che nell'acqua n.30 la silice è riportata come anione SiO_3^{2-} , invece che nella forma neutra SiO_2 (colloidale).

Acqua minerale	#	NO ₂ ⁻ < mg/L	F ⁻ < mg/L	NH ₄ ⁺ < mg/L	Ossidabilità Kubel mg O ₂ /L	Commenti	Durezza in °F	Alcalinità totale mg CaCO ₃ /L	ΔT _{cr} in °C	π in atm	c in mmolL ⁻¹
Fabia (1987)	1	assenti		assenti		in tracce Mn ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Cr ³⁺ , PO ₄ ³⁻	34,5 (34,3)	(304,9)	(0,0207)	(0,266)	(11,1)
Claudia (2006)	2	0,002					(30,2)	(396,6)	(0,0320)	(0,411)	(17,2)
Lete (2007)	3						(84,5)	(803,1)	(0,0467)	(0,600)	(25,1)
Sangemini (2008)	4				< 0,50	Li ⁺ < 0,02 mg/L	(90,7)	(816,2)	(0,0511)	(0,657)	(27,5)
Sangemini (1987)	5	assenti		assenti		in tracce Li ⁺ , Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Cr ³⁺ , PO ₄ ³⁻	(93,8)	(904,8)	(0,0552)	(0,710)	(29,7)
Cottorella (1999)	6						(28,3)	(252,4)	(0,0156)	(0,201)	(8,40)
Primavera (2008)	7		0,2				(29,7)	(270,4)	(0,0168)	(0,216)	(9,05)
Primavera (2006)	8		0,15				(30,6)	(280,5)	(0,0174)	(0,223)	(9,35)
Tione (2004)	9	0,02					(5,99)	(73,75)	(0,0070)	(0,0897)	(3,75)
Elisa (2000)	10		tracce			in tracce Sr ²⁺ , Ba ²⁺	(24,9)	(224,9)	(0,0152)	(0,195)	(8,17)
Ferrarelle (2008)	11						(98,7)	(1150)	(0,0690)	(0,886)	(37,1)
Frasassi (1992)	12	assenti		assenti	0,6	Residuo a 110°C = 305,0 mg/L; dr 20°C = 1,00032	24,48 (24,5)	225 (225,0)	0,020 (0,0155)	0,241 (0,199)	(8,32)
Nerea (2008)	13						14,8 (14,8)	(142,3)	(0,0085)	(0,109)	(4,57)
Prata (2000)	14						(42,3)	(426,1)	(0,0246)	(0,316)	(13,2)
San Benedetto (2008)	15		0,15				(24,6)	(254,9)	(0,0150)	(0,193)	(8,09)
Sanfaustino (1987)	16	assenti		assenti		in tracce Li ⁺ , Fe ²⁺ , Al ³⁺ , O ₂	(99,0)	(914,8)	0,063 (0,0567)	0,759 (0,729)	(30,5)
S. Antonio (1985)	17						18,95 (19,0)	160,5 (160,5)	0,011072	(0,142)	(5,95)
Santagata (2008)	18						(83,3)	(999,7)	0,060069	(0,772)	(32,3)
Ulmata (1998)	19						9 (9,11)	(98,33)	0,0056277	(0,0723)	(3,03)
Egeria (2007)	20					HCO ₃ assenti !?	(32,4)		0,013682	(0,176)	(7,36)
Egeria (2003)	21	assenti		assenti			(33,1)	(402,5)	0,030662	(0,394)	(16,5)
Egeria (1998)	22	assenti		assenti			(33,5)	(404,9)	0,031306	(0,402)	(16,8)
Fiuggi (2007)	23	assenti		assenti			7,0 (6,98)	(79,98)	0,01 (0,0057)	0,0684 (0,0729)	3,06 (3,05)
Rocchetta (2008)	24						(15,8)	(147,3)	0,0094384	(0,121)	(5,07)
Levissima (2007)	25						(5,92)	(46,95)	(0,0035)	(0,0447)	1,87
Uliveto (2007)	26						(54,2)	(470,4)	(0,0404)	(0,520)	(21,7)
Lilia (2007)	27					Na ⁺ assenti !?	(12,8)	(219,6)	(0,0122)	(0,157)	(6,56)
Cutolo Rionero (2008)	28						26,7 (26,8)	(449,9)	(0,0312)	(0,406)	(17,0)
Panna (2006)	29	0,002					10,9 (10,9)	(86,86)	(0,0068)	(0,0877)	(3,67)
Nepi (2009)	30					silice come SiO ₃ ²⁻	(30,7)	(369,6)	(0,0266)	(0,341)	(14,3)
Natia (2008)	31						(10,4)	(174,5)	(0,0137)	(0,176)	(7,35)

In questo paragrafo descriviamo il controllo dell'elettroneutralità delle soluzioni ed il confronto tra la conduttanza specifica misurata e quella calcolata teoricamente, secondo quanto esposto nella I parte di questo lavoro [1]. Dalle concentrazioni delle specie in mg/L calcoliamo le mmol/L e quindi, moltiplicando per la carica della specie, le millimoli di carica per litro di soluzione. Il risultato di questi calcoli è riportato nelle Tab.4 e Tab.5.

Tab.4 Concentrazioni degli ioni presenti nelle acque minerali prese in esame in mmol/L (dalle concentrazioni in mg/L in Tab.1). Si noti l'assenza dello ione Na⁺ nell'acqua n.27 e dell'anione idrogenocarbonato nell'acqua n.20.

Acqua minerale	#	[Ca ²⁺] mmol/L	[Mg ²⁺] mmol/L	[Sr ²⁺] mmol/L	[Ba ²⁺] mmol/L	[Fe ²⁺] mmol/L	[Mn ²⁺] mmol/L	[Na ⁺] mmol/L	[Li ⁺] mmol/L	[K ⁺] mmol/L	[F ⁻] mmol/L	[Cl ⁻] mmol/L	[NO ₃ ⁻] mmol/L	[HCO ₃ ⁻] mmol/L	[PO ₄ ³⁻] mmol/L	[SO ₄ ²⁻] mmol/L
Fabia (1987)	1	3,219	0,2016	0,005706				0,5089		0,2813		0,6403	0,2258	6,098		0,2134
Claudia (2006)	2	2,146	0,8642					2,436		1,765	0,06842	1,439	0,1177	7,9318		0,4268
Lete (2007)	3	7,834	0,5967					0,2131		0,04348	0,01579	0,268	0,07258	16,06		
Sangemini (2008)	4	8,308	0,7407	0,01415			0,000364	0,8612		0,09693	0,01526	0,4795	0,01242	16,323		0,6298
Sangemini (1987)	5	8,57	0,7942	0,01027			0,01456	0,9526		0,06394	0,01053	0,6403	0,01774	18,094		0,5309
Cottorella (1999)	6	2,72	0,107					0,187		0,0179		0,2539		5,0475		0,06246
Primavera (2008)	7	2,206	0,7572					0,2001		0,03325		0,1749	0,04839	5,4081		0,2197
Primavera (2006)	8	2,322	0,7329					0,187		0,03223		0,1549	0,05323	5,61		0,2584
Tione (2004)	9	0,3792	0,2181					0,5437		0,4604		0,2934	0,3097	1,4749		0,07287
Elisa (2000)	10	2,368	0,1193					0,4567		0,04604		0,4795		4,4985		0,2061
Ferrarelle (2008)	11	9,107	0,7407					2,175		1,33	0,05789	0,5642	0,08065	22,992		0,03123
Frasassi (1992)	12	2,308	0,1358	0,005136		0,0005372		0,522	0,0007205	0,05115	0,005263	0,4795	0,129	4,5002		0,1874
Nerea (2008)	13	1,447	0,02881				0,0696			0,01023		0,1213	0,02258	2,8466		0,02498
Praia (2000)	14	3,703	0,5185				0,1522			0,03146	0,005263	0,1791	0,05645	8,5218		0,04789
San Benedetto (2008)	15	1,25	1,202				0,274			0,02558		0,0677	0,1274	5,0967		0,04268
Sanfaustino (1987)	16	9,331	0,5514	0,01027			0,01456	0,6786		0,06905	0,01579	0,6601	0,1694	18,294		0,7089
S. Antonio (1985)	17	1,527	0,3646	0,002283				0,1696		0,0179		0,2539	0,3019	3,2089		0,1066
Santagata (2008)	18	7,485	0,823					2,175		1,074	0,05789	0,5642	0,08065	19,993		0,04164
Ulmata (1998)	19	0,7485	0,1605				0,03045			0,01279		0,03949	0,02258	1,9666		0,04476
Egeria (2007)	20	2,241	0,9877					1,992		1,586			0,55			
Egeria (2003)	21	2,333	0,9712					1,936		1,455		0,9478	0,5081	8,0498		0,2842
Egeria (1998)	22	2,368	0,9712	0,01712				2,088	0,002882	1,483	0,08421	0,8999	0,5323	8,0973	0,006318	0,2811
Fiuggi (2007)	23	0,4306	0,2654	0,001027	0,0001556			0,3114		0,1772		0,2003	0,03548	1,5995		0,02915
Rocchetta (2008)	24	1,432	0,1444	0,002625				0,2005		0,01407	0,006842	0,2206	0,02081	2,9466		0,08557
Levissima (2007)	25	0,5165	0,07407					0,08264		0,04604	0,01053		0,02742	0,93904		0,1759
Uliveto (2007)	26	4,266	1,144					3,236	0,02594	0,1944	0,05263	2,22	0,1113	9,4068		1,083
Lilia (2007)	27	0,8458	0,4321							0,7442	0,04737		0,09677	4,392		
Cutolo Romero (2008)	28	1,871	0,8025					4,176		0,9719	0,03421		0,1452	8,9971		
Panna (2006)	29	0,8209	0,2675					0,2784		0,02302		0,2539	0,06935	1,7371		0,2186
Nepi (2009)	30	1,996	1,07					1,305		1,33	0,06316	0,5642	0,1452	7,391		0,4164
Natia (2008)	31	0,8733	0,1646					1,392		0,7673	0,04737	0,4513	0,129	3,4907		0,03123

Tab.5 Concentrazione delle cariche positive e negative (in mmol/L) nelle acque minerali prese in esame, ottenute con i dati della Tab.4, e conducibilità specifica calcolata (25°C) per mezzo dell'Eq.2 utilizzando le conduttanze ioniche molari a diluizione infinita in acqua per i diversi ioni presenti, λ_{+k}^0 e λ_{-k}^0 . Le sommatorie sono estese a tutti i cationi e a tutti gli anioni presenti. La dimostrazione dell'Eq.2 ed i dati delle conduttanze ioniche molari sono riportati nella I parte di questo lavoro [1].

Acqua minerale	#	$c^+ = \sum_k z_k^+ c_k$ mmol/L	$c^- = \sum_k z_k^- c_k$ mmol/L	$\sum_k \lambda_{+k}^0 c_{+k}$ $\mu S/cm$	$\sum_k \lambda_{-k}^0 c_{-k}$ $\mu S/cm$	$\kappa = \sum_k \lambda_{+k}^0 c_{+k} + \sum_k \lambda_{-k}^0 c_{-k}$ $\mu S/cm$
Fabia (1987)	1	7,3889	7,3910	432,47	376,60	809,07
Claudia (2006)	2	10,220	10,410	598,47	551,18	1149,7
Lete (2007)	3	17,119	16,417	1008,9	757,26	1766,2
Sangemini (2008)	4	19,085	18,089	1118,7	881,77	2000,5
Sangemini (1987)	5	19,795	19,825	1158,7	958,94	2117,7
Cottorella (1999)	6	5,8581	5,4263	345,49	259,03	604,52
Primavera (2008)	7	6,1589	6,0707	355,06	298,01	653,07
Primavera (2006)	8	6,3293	6,3348	365,62	312,21	677,83
Tione (2004)	9	2,1988	2,2237	129,28	123,28	252,56
Elisa (2000)	10	5,4770	5,3903	320,53	274,26	594,78
Ferrarelle (2008)	11	23,200	23,758	1368,3	1103,2	2471,5
Frasassi (1992)	12	5,4726	5,4888	319,49	280,84	600,33
Nerea (2008)	13	3,0317	3,0405	179,41	144,39	323,80
Prata (2000)	14	8,6259	8,8584	505,29	413,40	918,68
San Benedetto (2008)	15	5,2029	5,3772	291,65	253,00	544,65
Sanfaustino (1987)	16	20,563	20,557	1210,2	1009,2	2219,3
S. Antonio (1985)	17	3,9752	3,9780	230,35	204,01	434,35
Santagata (2008)	18	19,865	20,779	1165,4	968,39	2133,7
Ulmata (1998)	19	1,8612	2,1182	108,50	101,27	209,77
Egeria (2007)	20	10,034	0,55000	587,46	39,292	626,75
Egeria (2003)	21	9,9989	10,074	584,28	520,36	1104,6
Egeria (1998)	22	10,286	10,195	600,27	526,09	1126,4
Fiuggi (2007)	23	1,8832	1,8935	108,12	95,258	203,38
Rocchetta (2008)	24	3,3735	3,3660	197,07	166,46	363,53
Levissima (2007)	25	1,3098	1,3288	76,802	73,418	150,22
Uliveto (2007)	26	14,278	13,956	806,07	781,51	1587,6
Lilia (2007)	27	3,3001	4,5361	201,09	209,38	410,47
Cutolo Rionero (2008)	28	10,495	9,1764	588,16	421,63	1009,8
Panna (2006)	29	2,4781	2,4976	141,62	138,35	279,97
Nepi (2009)	30	8,7668	8,9963	513,89	459,84	973,74
Natia (2008)	31	4,2349	4,1809	247,40	210,11	457,51

Il controllo dell'elettroneutralità delle soluzioni per mezzo della seguente equazione descritta nella I parte di questo contributo [1]

$$\sum_k z_{+k} c_{+k} = \sum_k z_{-k} c_{-k} \quad (1)$$

Per le acque minerali commerciali dalle concentrazioni ioniche espresse in mg/L (Tab.1) si ottiene la concentrazione in mmol/L (Tab.4) e quindi la concentrazione totale delle cariche positive e negative, sempre espresse in mmol/L.

Ogni soluzione di acqua minerale deve risultare elettricamente neutra e quindi riportando in un grafico la concentrazione delle cariche positive in funzione della concentrazione delle cariche negative il punto ottenuto deve cadere, a meno degli errori sperimentali, sulla retta di pendenza uguale ad 1. Questo grafico è mostrato in Fig.1.

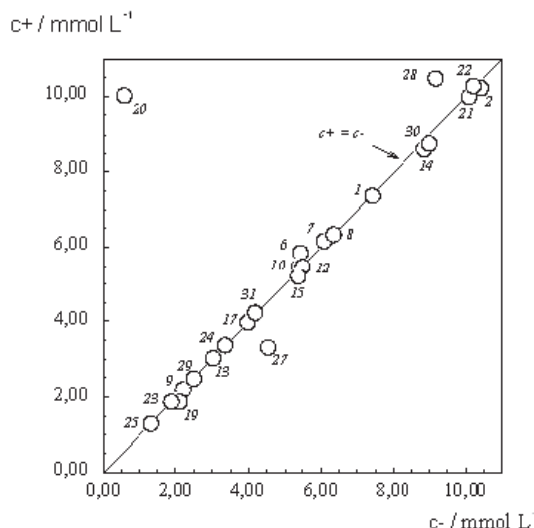


Fig.1a Controllo della condizione di elettroneutralità per le acque minerali in esame caratterizzate da un basso contenuto di sali. I numeri che identificano i dati sperimentali corrispondono alle acque minerali riportate in Tab.1. Si noti che per l'acqua minerale n.20 una specie anionica di elevata concentrazione non è stata riportata correttamente dall'analista nella tabella dei risultati analitici.

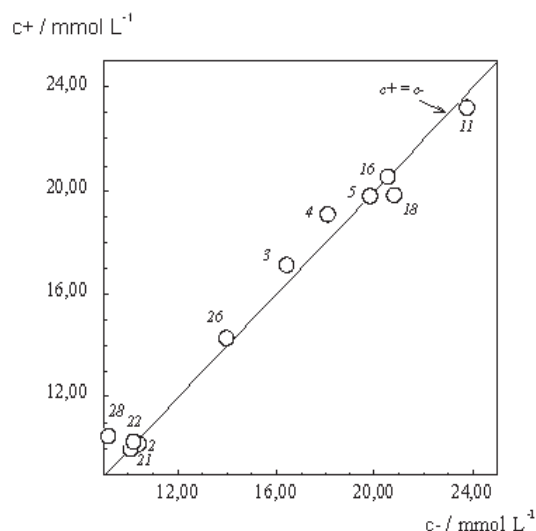


Fig.1b Controllo della condizione di elettroneutralità per le acque minerali in esame caratterizzate da un maggiore contenuto di sali rispetto a quelle riportate in Fig. 1a. I numeri che identificano i dati sperimentali corrispondono alle acque minerali riportate in Tab.1.

Si noti che per le acque minerali prese in considerazione, e in generale per tutte le acque minerali, il pH varia nell'intervallo $5.7 < \text{pH} < 7.7$ (vedi Tab.2). La concentrazione del catione idrossonio è quindi compresa nell'intervallo $6.3 \times 10^{-6} \text{ mmol/L} < [\text{H}_3\text{O}^+] < 1.6 \times 10^{-3} \text{ mmol/L}$, e quella dell'anione idrossido nell'intervallo $2.0 \times 10^{-5} \text{ mmol/L} < [\text{OH}^-] < 5.0 \times 10^{-4} \text{ mmol/L}$, cioè valori che non hanno praticamente nessuna importanza nella sommatoria delle cariche elettriche rispetto agli altri ioni presenti.

L'influenza della concentrazione degli ioni in soluzione sulla conduttanza specifica viene mostrata con il grafico di Fig.2.

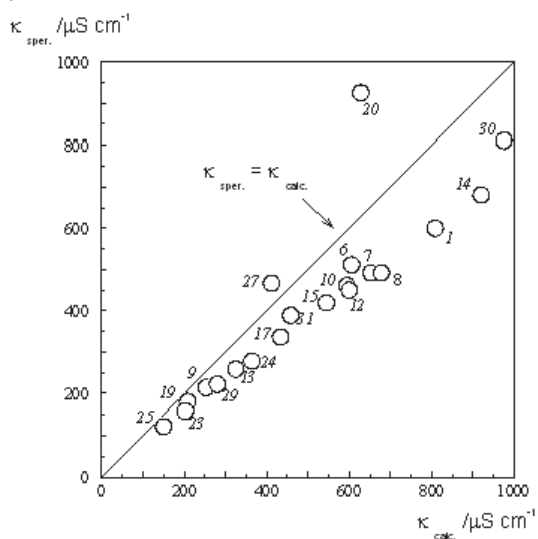
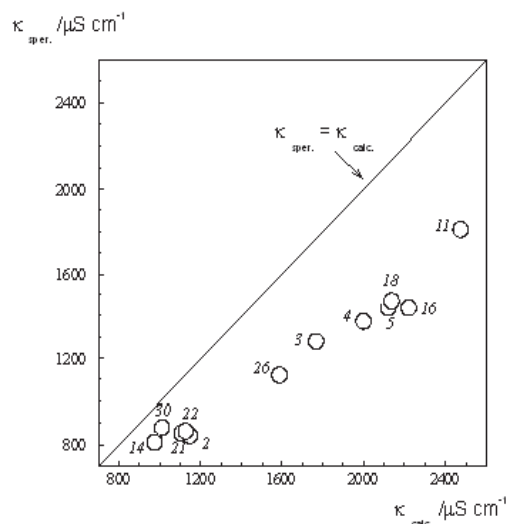


Fig.2a Confronto tra la conduttanza specifica delle acque minerali in esame e la conduttanza specifica calcolata alla temperatura di 25°C (Tab.5). Le acque riportate sono caratterizzate da un basso contenuto di sali. I numeri che identificano i dati sperimentali corrispondono alle acque minerali riportate in Tab.5. Nella Tab.2 è riportata la la conduttanza specifica sperimentale e la temperatura a cui è stata misurata.

Si noti il comportamento anomalo del dato per l'acqua minerale n.20 (vedi Fig.1a).

Le acque minerali - Correlazione tra composizione chimica e conduttanza specifica

Fig.2b Confronto tra la conduttanza specifica delle acque minerali in esame e la conduttanza specifica calcolata alla temperatura di 25°C (Tab.5). Le acque riportate sono caratterizzate da un alto contenuto di sali. I numeri che identificano i dati sperimentali corrispondono alle acque minerali riportate in Tab.5. Nella Tab.2 è riportata la conduttanza specifica sperimentale e la temperatura a cui è stata misurata.



La conduttanza specifica sperimentale dell'acqua minerale (generalmente misurata a 20°C, vedi dati in Tab.2) è riportata sull'asse delle ordinate mentre sull'asse delle ascisse è riportata la conduttanza specifica calcolata a partire dalla concentrazione degli ioni in soluzione. Per questo calcolo abbiamo utilizzato la seguente equazione descritta nella I parte di questo contributo [1]

$$\kappa = \sum_k \lambda_{+k}^0 c_{+k} + \sum_k \lambda_{-k}^0 c_{-k} \quad (2)$$

I dati di conduttanza molare ionica a diluizione infinita vengono generalmente riportati alla temperatura di 25°C (vedi Tab.1 della I parte [1]). Come si vede dalla Fig.2 l'accordo è buono (cioè i dati praticamente cadono sulla retta con pendenza uguale a 1) per le acque minerali a basso contenuto di sali disciolti (Fig.2a). Questo conferma che in soluzioni diluite di elettroliti le conduttanze molari ioniche rappresentano praticamente il valore limite a diluizione infinita e che tra circa 20°C e 25°C la temperatura ha un effetto trascurabile su tali grandezze. Quando il contenuto salino aumenta i valori delle conduttanze molari ioniche diminuiscono a causa delle interazioni tra gli ioni ed i dati sperimentali sono inferiori a quelli previsti dalla retta con pendenza uguale a 1 (Fig.2b).

Le Fig.1 e 2 indicano, come prevedibile, che il valore della concentrazione delle cariche e della conduttanza specifica, cioè la posizione di ogni acqua minerale nel grafico, è correlato con il contenuto salino. In effetti le diverse acque minerali possono essere classificate come [3,4]:

- minimamente mineralizzate* se hanno un residuo fisso a 180°C non superiore a 50 mg/L;
- oligominerali o leggermente mineralizzate* se hanno un residuo fisso a 180°C compreso tra 50 e 500 mg/L;
- minerali* se hanno un residuo fisso a 180°C compreso tra 500 a 1500 mg/L;
- ricche di sali minerali* se hanno residuo fisso a 180°C superiore a 1500 mg/L.

Secondo questa classificazione le acque potabili distribuite a cura dalle amministrazioni comunali delle nostre città sono in generale oligominerali. La correlazione tra conducibilità elettrica specifica sperimentale e residuo fisso a 180°C (R in mg/L) per le acque minerali in esame è riportata in Fig.3

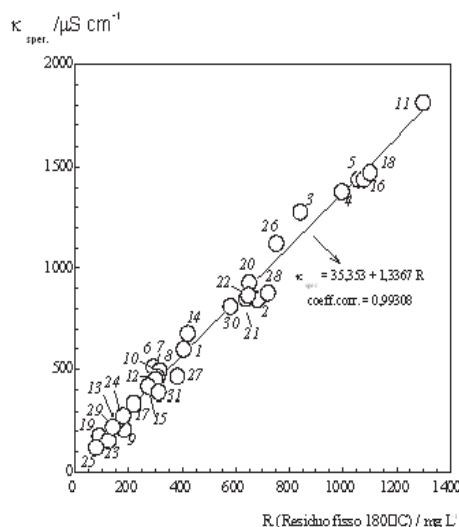


Fig.3 Correlazione tra conducibilità elettrica sperimentale e residuo fisso a 180 °C per le acque minerali prese in in esame. I numeri che identificano i dati sperimentali corrispondono alle acque minerali riportate in Tab.1.

La relazione empirica ottenuta

$$\kappa \approx 35,4 + 1,34 R \quad (3)$$

può essere utile dal punto di vista pratico per stimare una delle due grandezze nota l'altra. Si noti che per $R \rightarrow 0$ si tende verso il dato di conducibilità specifica dell'acqua distillata che, a 25°C, è $\kappa = 0.058 \mu\text{S cm}^{-1}$ [5]. (Siamo recentemente venuti a conoscenza della commercializzazione di una nuova acqua minerale, "Lauretana (2006)" secondo il codice identificativo della Tab.1, dalla cui etichetta si ricava $R = 14 \text{ mg/L}$ e $\kappa = 17,6 \mu\text{S cm}^{-1}$.)

3. Correlazione tra il rapporto $[\text{CO}_2(\text{aq})]/[\text{HCO}_3^-]$ ed il pH di acque minerali

La Tab.2 riporta per ogni acqua minerale, oltre al pH ed i valori di concentrazione degli ioni in mg/L, anche le grandezze $[\text{CO}_2(\text{aq})]$, $[\text{HCO}_3^-]$ espresse in mmol/L. Questo ci permette di verificare quantitativamente gli equilibri chimici che riguardano la dissociazione dell'acido carbonico in acqua e razionalizzare il fatto che nelle acque minerali la concentrazione dei carbonati $[\text{CO}_3^{2-}]$ è praticamente trascurabile rispetto a quella degli altri ioni analizzati.

L'anidride carbonica disciolta in acqua forma acido carbonico secondo l'equilibrio



A temperatura ambiente la costante di questo equilibrio vale

$$K = [\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{CO}_2(\text{aq})] \approx 2.8 \times 10^{-3} \quad (5)$$

Essenzialmente tutta l'anidride carbonica disciolta è presente come $\text{CO}_2(\text{aq})$. La quantità $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ è determinata dal valore della pressione parziale dell'anidride carbonica in fase gassosa, $p_{\text{CO}_2(\text{g})}$, attraverso il seguente equilibrio (valore della costante a 25 °C)



$$K_h = [\text{CO}_2(\text{aq})] / p_{\text{CO}_2(\text{g})} \approx 3.2 \times 10^{-2} \quad (7)$$

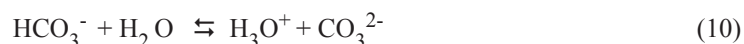
In relazione al valore di $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ le acque minerali si classificano in [3,4]:

- naturalmente gassate, con un tenore di anidride carbonica esistente alla sorgente superiore a 250 mg/L;
- rinforzate col gas della sorgente, il cui tenore di anidride carbonica, proveniente dalla stessa falda, è superiore a quello della sorgente;
- addizionate con anidride carbonica non prelevata dalla falda da cui proviene l'acqua.

Per gli equilibri di dissociazione dell'acido carbonico possiamo scrivere



$$K_{a1} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2(\text{aq})] \approx 4.2 \times 10^{-7} \quad (9)$$



$$K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-] \approx 4.8 \times 10^{-11} \quad (11)$$

Dalla prima costante di equilibrio otteniamo

$$\log [\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2(\text{aq})] = \log K_{a1} + \text{pH} \quad (12)$$

La verifica di questa equazione per tutte le acque minerali studiate è riportata in Fig.4. Si vede che effettivamente la funzione $\log [\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2(\text{aq})]$ varia linearmente con il pH della soluzione. Il coefficiente angolare della retta è circa uguale ad 1, ed il valore dell'intercetta sull'asse delle ordinate per $\text{pH} = 0$ è prossimo al valore atteso, cioè $\log K_{a1} = -6.38$.

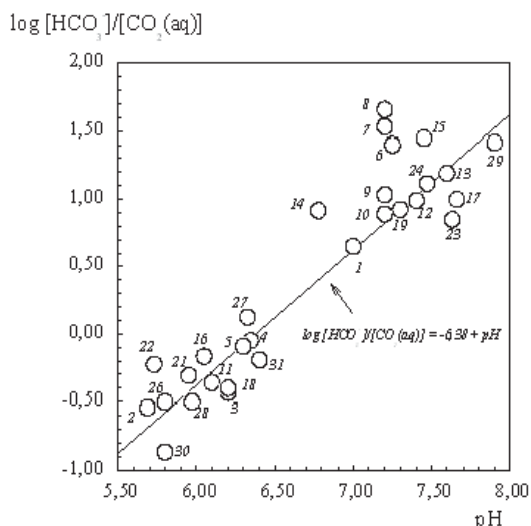


Fig.4 Correlazione tra $\log [\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2(\text{aq})]$ ed il pH per le acque minerali in esame. I numeri che identificano i punti sperimentali sono relativi alle acque minerali elencate nella Tab.2 insieme ai relativi valori di pH, $[\text{HCO}_3^-]$ e $[\text{CO}_2(\text{aq})]$. Si noti che i dati n. 20, 21 e 22 corrispondono alla stessa acqua minerale; il dato n.20 non è presente nel grafico in quanto l'etichetta corrispondente non riporta la concentrazione degli anioni idrogenocarbonato (pH =6,56; $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 16,61 \text{ mmol/L}$!). Anche il dato n.25 è assente per mancanza dei dati analitici pH e $[\text{CO}_2(\text{aq})]$. La retta tracciata (Eq.12 con K_{a1} a $25^\circ\text{C} \approx 4.2 \times 10^{-7}$) descrive abbastanza bene i risultati sperimentali anche in considerazione del fatto che la temperatura a cui si riferiscono le quantità sperimentali è in generale diversa da 25°C ed al rapporto tra le attività delle specie abbiamo in prima approssimazione sostituito il rapporto tra le concentrazioni.

La concentrazione dei carbonati in soluzione si può calcolare con l'equazione

$$[\text{CO}_3^{2-}] \approx [\text{HCO}_3^-] 4.8 \times 10^{(\text{pH}-11)} \quad (13)$$

Il pH varia nell'intervallo $5.7 < \text{pH} < 7.7$ (Tab.2), si può quindi stimare il valore della concentrazione dei carbonati:

$$[\text{HCO}_3^-] 2.4 \times 10^{-5} < [\text{CO}_3^{2-}] < [\text{HCO}_3^-] 2.4 \times 10^{-3} \quad (14)$$

Dall'intervallo dei valori riportati possiamo confermare che: a) la concentrazione dei carbonati è praticamente trascurabile rispetto a quella dell'anione idrogenocarbonato; b) i carbonati possono essere praticamente trascurati anche per il calcolo dell'elettroneutralità delle soluzioni di acque minerali.

(Si noti che a $\text{pH} = 3.4$, il pH di viraggio al colore arancio dell'indicatore metilarancio, la concentrazione degli ioni idrogenocarbonato, ottenuta per mezzo della K_{a1} , vale $[\text{HCO}_3^-] = 4.2 \times 10^{-3.6}$ $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 0.00105$ $[\text{CO}_2(\text{aq})]$, praticamente a questo valore di pH è presente solo $\text{CO}_2(\text{aq})$.)

4. Correlazione tra concentrazione totale degli ioni in acque minerali e le proprietà colligative della soluzione

Alcune delle acque minerali prese in esame riportano sulle etichette risultati di determinazioni chimico-fisiche relative alle proprietà colligative delle soluzioni (Tab.3). Le proprietà colligative delle soluzioni esaminate descrivono variazioni di proprietà chimico-fisiche dell'acqua (abbassamento della tensione di vapore, innalzamento del punto di ebollizione, abbassamento del punto di gelo, pressione osmotica) che dallo stato puro diventa una soluzione di elettroliti. Tali proprietà vengono insegnate in un corso introduttivo di Chimica generale e la nostra indagine permette una loro discussione attraverso un esempio di interesse pratico.

Ricordiamo che le proprietà colligative dipendono dalla concentrazione di tutte le specie in soluzione e non dalla loro natura chimica. Le equazioni di interesse applicate al caso delle acque minerali sono le seguenti:

$$\pi = RT [(\sum_k c_{+k} + \sum_k c_{-k}) + c(\text{SiO}_2)_n] / 1000 \quad (15)$$

$$c = [(\sum_k c_{+k} + \sum_k c_{-k}) + c(\text{SiO}_2)_n] = \text{concentrazione osmotica in mmol/L}$$

a 18°C abbiamo

$$\pi = 0.0239 [(\sum_k c_{+k} + \sum_k c_{-k}) + c(\text{SiO}_2)_n] \text{ atm}$$

$$\Delta T_{\text{cr}} \approx K_{\text{cr}} [(\sum_k c_{+k} + \sum_k c_{-k}) + c(\text{SiO}_2)_n] / 1000 \quad (16)$$

$$K_{\text{cr}} = \text{costante crioscopica per H}_2\text{O} = 1.86^\circ\text{C mol}^{-1} \text{ kg}$$

(assumendo che 1 L di soluzione \approx 1 kg di H_2O)

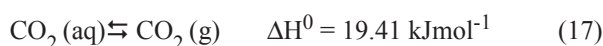
Dalle equazioni riportate possiamo stimare che, a 18 °C, π (atm) $\approx 12.8 \Delta T_{cr}$, in buon accordo con l'equazione empirica riportata nel Rif.2 π (atm) = 12.05 ΔT_{cr} (senza specificare la temperatura a cui si riferisce).

I dati calcolati di concentrazione osmotica (trascurando la concentrazione della silice in forma colloidale, $c(\text{SiO}_2)_n \rightarrow 0$), pressione osmotica e abbassamento del punto di gelo sono riportati in Tab.3.

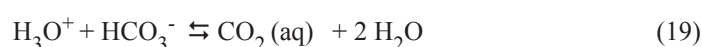
5. Trasformazione degli ioni idrogenocarbonati in carbonati, influenza della concentrazione degli ioni calcio e magnesio, "durezza" dell'acqua

Come abbiamo discusso nel paragrafo 3 il pH di un'acqua minerale è tale che nella soluzione, a temperatura ambiente, sono praticamente presenti solo anioni idrogeno carbonato.

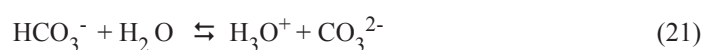
In generale la concentrazione degli anioni carbonato è determinata dai seguenti equilibri (valori delle costanti d'equilibrio a 25 °C)



$$K_p = p_{\text{CO}_2(\text{g})} / [\text{CO}_2(\text{aq})] \approx 31.3 \quad (18)$$

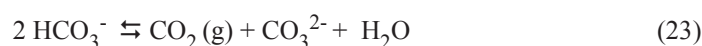


$$K_{a1}^{-1} = [\text{CO}_2(\text{aq})] / [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-] \approx 2.4 \times 10^6 \quad (20)$$



$$K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] \approx 4.8 \times 10^{-11} \quad (22)$$

che sommati danno l'equilibrio



$$K = K_p K_{a1}^{-1} K_{a2} = p_{\text{CO}_2(\text{g})} [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-]^2 \approx 3.6 \times 10^{-3} \quad (24)$$

Aumentando la temperatura e diminuendo la pressione parziale dell'anidride carbonica nella fase gassosa in equilibrio con la soluzione si possono ottenere le condizioni necessarie per la precipitazione dei carbonati di calcio e magnesio ($[\text{Ca}^{2+}]_0$ e $[\text{Mg}^{2+}]_0$ rappresentano le concentrazioni iniziali in mol/L):



$$Q_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}]_0 [\text{CO}_3^{2-}] \geq K_s \text{CaCO}_3 \approx 4.8 \times 10^{-9} \quad (26)$$



$$Q_{\text{MgCO}_3} = [\text{Mg}^{2+}]_0 [\text{CO}_3^{2-}] \geq K_s \text{MgCO}_3 \approx 2.6 \times 10^{-5} \quad (28)$$

A questi equilibri, che si verificano lentamente e spontaneamente in alcune zone, va attribuita la formazione delle stalattiti e delle stalagmiti. Lo stesso fenomeno è responsabile dell'intorbidamento delle acque riscaldate all'ebollizione. Nel caso di un'acqua minerale che attraversa lungo il suo percorso verso la sorgente suoli ricchi di carbonati di calcio e magnesio notiamo che un aumento di $p_{\text{CO}_2(\text{g})}$ comporta un aumento della solubilità dei carbonati e della concentrazione degli ioni idrogenocarbonato.

La somma delle concentrazioni degli ioni calcio e magnesio ($[\text{Ca}^{2+}]_0 + [\text{Mg}^{2+}]_0$) è legata al concetto di *durezza totale* di un'acqua. Un'acqua che contiene molti sali di calcio e magnesio viene definita dura: cuoce male i legumi (formazione di carbonati di calcio e magnesio), consuma molto sapone nel lavaggio della biancheria (formazione di saponi insolubili di calcio e magnesio) ed intorbida facilmente all'ebollizione (formazione di carbonati di calcio e magnesio).

La durezza totale è data dalla totalità dei sali di calcio e magnesio, la *durezza temporanea* è invece legata alla quantità di ioni calcio e magnesio che può precipitare con l'ebollizione dell'acqua per trasformazione degli anioni idrogenocarbonato in carbonati secondo l'Eq.23.

La durezza totale si misura generalmente in gradi francesi (°F): 1 °F corrisponde a 10 mg di CaCO_3 /L. Riportiamo la formula che permette il calcolo della durezza totale a partire dalla concentrazione degli ioni calcio e magnesio espressa in mg/L (Tab.1):

Le acque minerali - Correlazione tra composizione chimica e conduttanza specifica

$$\text{Durezza totale in } ^\circ\text{F} = [(\text{mg Ca}^{2+} / \text{L}) + (\text{mg Mg}^{2+} / \text{L}) 1.65] / 4 \quad (29)$$

La formula si deriva considerando che

$$[\text{Ca}^{2+}]_0 1000 40.078 = c_{\text{Ca}^{2+}} 40.078 = \text{mg Ca}^{2+} / \text{L}$$

$$[\text{Mg}^{2+}]_0 1000 24.305 = c_{\text{Mg}^{2+}} 24.305 = \text{mg Mg}^{2+} / \text{L}$$

$$\text{Ca}/\text{CaCO}_3 = 40.078/100.086 = 0.40 \text{ mg Ca}^{2+} / \text{mg CaCO}_3$$

$$\text{Ca}/\text{Mg} = 40.078 / 24.305 = 1.65 \text{ mg Ca}^{2+} / \text{mg Mg}^{2+} \text{ (una mole di ioni Mg}^{2+} \text{ equivale ad una mole di ioni Ca}^{2+}\text{)}.$$

I dati di durezza delle acque minerali prese in esame, sia calcolati sia quelli disponibili, sono riportati in Tab.3. Un'acqua con una durezza totale superiore a 30 °F viene considerata "dura". Ricordiamo che un'acqua potabile trattata per ridurre la durezza deve in ogni caso contenere un valore minimo di 30 mg di HCO_3^- /L [3,4]. Sono "leggere" le acque con durezza totale < 15 °F e "mediamente dure" quelle con durezza compresa tra 15 °F e 30 °F [3,4].

6. Conclusioni

L'argomento trattato può essere approfondito considerando altri parametri chimici e chimico-fisici caratterizzanti le acque minerali naturali. Alla concentrazione degli anioni idrogenocarbonato è collegato il concetto di *alcalinità totale* di un'acqua minerale (Tab.3). La chimica coinvolta nella determinazione dell'alcalinità totale e della concentrazione dell'anidride carbonica libera (Tab.2) richiede comunque conoscenze che verranno acquisite solo nei successivi corsi di *Chimica analitica I e II*. Lo studio dello stato chimico della silice nelle acque minerali è interessante e permette di introdurre il concetto di stato colloidale (Tab.3). Come possiamo stabilire la carica delle specie contenenti silicio nella soluzione ?

E' anche logico e importante trattare oltre alle *acque minerali naturali* anche le *acque di sorgente* e le comuni *acque potabili* distribuite dalle amministrazioni comunali delle nostre città (per la classificazione delle acque e la legislazione che ne disciplina la qualità vedi Rif.6). Questi argomenti potranno essere approfonditi insieme ad altri legati alla gestione dell'acqua nella società nel corso di *Chimica dell'ambiente*. Essi saranno oggetto di una successiva nostra comunicazione.

Con questo lavoro abbiamo cercato di evidenziare come diversi argomenti del programma di *Chimica generale e inorganica con laboratorio* del corso di laurea in Chimica (12 Crediti Formativi Universitari), possono essere introdotti prendendo spunto da situazioni della vita reale.

Gli autori hanno svolto questo studio senza alcun interesse economico. Anzi essi dichiarano di bere l'acqua di rubinetto fornita dall'azienda municipale della città in cui vivono, e per ragioni etiche ritengono che tali aziende debbano essere sempre gestite dall'amministrazione pubblica.

Riferimenti bibliografici

1. F. Calascibetta, G. Moretti, Parte I, CnS La Chimica nella Scuola (sottoposto per la pubblicazione, luglio 2011).
2. E. K. Jacobsen, J. Chem. Educ., 2011, **88**, 530. (*JCE Resources for chemistry and water: an update for the International Year of Chemistry*.)
3. R. Giuliano, M. L. Stein, Quaderni di Chimica degli Alimenti, Vol.2, Bulzoni Editore, Roma, Settima edizione, 1997, pp.63-71, Terza edizione, 1981, pp. 73-86.
4. E. R. Weiner, Applications of Environmental Chemistry, CRC Press LLC, Lewis Publishers, 2000, Chap.3 Major water quality parameters, pp.29-70.
5. K. J. Laidler, J. H. Meiser, Physical Chemistry, Houghton Mifflin Company, Boston 1999, 3rd edition, pp. 264-319 (Cap.7 Solutions of electrolytes).
6. (a) Gazzetta ufficiale dell'Unione europea: Direttiva 2009/54/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 18 giugno 2009 sull'utilizzazione e la commercializzazione delle acque minerali naturali.
(b) Gazzetta ufficiale n. 339 del 1 ottobre 1999 : Decreto Legislativo 4 agosto 1999, n.339 - Disciplina delle acque di sorgente e modificazioni al decreto legislativo 25 gennaio 1992, n.105 concernente le acque minerali naturali, in attuazione della direttiva 96/70/CE.
(c) Gazzetta ufficiale n.52 del 3 marzo 2001: Decreto Legislativo 2 febbraio 2001, n.31 – Attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano.
(d) Direttiva 2003/40/CE : 1) Decreto Ministero della Salute 11 settembre 2003: etichettatura delle acque minerali e delle acque di sorgente; 2) criteri di valutazione delle caratteristiche delle acque minerali naturali e condizioni di utilizzazione dei trattamenti delle acque minerali naturali e delle acque di sorgente.
(e) Gazzetta ufficiale dell'Unione europea: Direttiva 2003/40/CE della Commissione del 16 maggio 2003 che determina l'elenco, i limiti di concentrazione e le indicazioni di etichettatura per i componenti delle acque minerali naturali, nonché le condizioni d'utilizzazione dell'aria arricchita di ozono per il trattamento delle acque minerali naturali e delle acque sorgive.
(f) Gazzetta ufficiale n.78 del 5 aprile 2005 : Decreto Ministero delle Attività Produttive 24 marzo 2005 : gamme delle acque minerali naturali e delle acque di sorgente destinate alla somministrazione.