

Valutare la persistenza dei composti antropici nell'ambiente

Valutare i meccanismi e le velocità con cui i composti antropici si trasformano e sono trasportati

Valutare la partizione di queste sostanze tra le varie fasi

Cosa si utilizza?

Quale parametro considero?

COMPORAMENTO DI UN COMPOSTO CHIMICO IN UN SISTEMA AMBIENTALE

interazioni della molecola specifica del composto con tutte le altre che compongono il sistema in cui il composto è immesso.

conoscere le interazioni energetiche tra la molecola in esame e tutte le altre.

I fenomeni di scambio fra fasi (aria/acqua, acqua/aria, acqua/membrana cellulare ecc.) sono gestiti dai relativi “giochi” energetici.

Tutte le reazioni ambientali sono sempre indirizzate al raggiungimento del minimo contenuto energetico del prodotto finale della reazione stessa con aumento dell'entropia globale.

Per dare una valenza quantitativa a tutti i processi ambientali e prevederne la realizzazione
→ semplici relazioni termodinamiche.

Tutte le reazioni e tutti gli scambi di materia
nell'ambiente debbono seguire i principi
termodinamici: ogni sistema tenderà sempre a
portarsi nelle condizioni di minima energia che
corrispondono all' equilibrio del sistema stesso.

Lo stato energetico di un sistema dipende dalla temperatura, dalla pressione e dalla sua composizione chimica.

L'energia di un composto nel sistema scelto (aria, acqua, suolo, cellula animale ecc.) può essere riferita a una cosiddetta energia libera totale che è rappresentata dalla somma dei contributi energetici di tutte le specie presenti.

Ogni molecola presente nel sistema interagisce attraverso:
legami di Van der Waals,
legami di idrogeno,
legami dipolo-dipolo

Tutte queste interazioni contengono energia che deve essere ridotta, alla fine della somma dei processi, al minimo possibile (condizione di equilibrio).

In termini termodinamici noi diremo che l'entropia dei sistemi esaminati tende sempre ad aumentare.

Le condizioni di minima energia (massima entropia) → stato cui tenderanno tutti i processi (II° Principio della Termodinamica).

Se esaminiamo il contenuto di energia di un sistema potremo usare almeno cinque funzioni di stato dell' Energia come H, o entalpia, G o energia libera di Gibbs, A, o Energia libera di Helmholtz, U, o Energia interna e S, o Entropia.

L'energia libera di Gibbs fornisce un mezzo pratico per valutare quanto una reazione chimica è lontana dallo stato di equilibrio quanto i reagenti ed i prodotti sono allo stato standard.

Se ad un comparto ove già vi sono molti componenti, aggiungiamo una nuova specie ovvero aggiungiamo un certo numero di mole di un componente i-esimo, è ovvio che aumenta il contenuto energetico del comparto in funzione della potenza aggiunta.

È come se in un contenitore chiuso contenente un gas a pressione ambiente, introducessimo una ulteriore aliquota dello stesso gas, mantenendo le condizioni di temperatura e volume costanti: è ovvio che la pressione (\equiv energia) aumenta in funzione del numero di moli introdotte.

Questa energia aggiunta = energia libera del sistema = potenziale chimico del componente aggiunto (i-esimo).

$$\left[\frac{\partial G}{\partial n} \right]_{T,P,n_{j \neq i}}^i$$

Il potenziale chimico consente di definire la tendenza di un componente il comparto a trasferirsi da quel comparto ad un altro ovvero a subire modificazioni nel comparto stesso.

Tanto più elevato è il potenziale di un composto, tanto più tenderà a modificare il suo status per raggiungere condizioni di minima energia del comparto stesso ovvero di equilibrio.

La fugacità

Il potenziale chimico non può essere osservato direttamente. Lewis nel 1901, creò il concetto di **fugacità**.

La fugacità quantità termodinamica

correlata al potenziale chimico

indica la **tendenza relativa delle molecole a sfuggire da un sistema** verso un altro.

Se la fugacità in aria di un composto è più bassa che in acqua, il composto volatilizzerà; all'inverso, il composto tenderà preferibilmente a disciogliersi in acqua.

La direzione della diffusione non è immediatamente comprensibile usando i valori in concentrazione ma lo è quando i valori sono espressi in unità di pressione.

La fugacità è assai prossima alla pressione da cui differisce per un fattore ϕ

$$f_i = \phi P_i$$

ϕ solitamente è molto vicino al valore unitario ($\phi = 1$) per cui la fugacità può essere, con buona approssimazione, posta eguale alla pressione.

L'ambiente è composto da diversi comparti ambientali o fasi
l'atmosfera, il suolo, i sedimenti e alcuni di questi sono in contatto fra di loro.

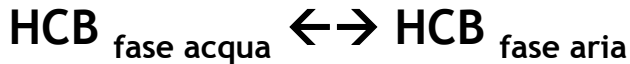
All'interno di una fase la massa diffonde grazie ai gradienti di concentrazione, la velocità di questa diffusione sarà espressa dalla legge di Fick.

Tra le fasi, l'equilibrio è normalmente raggiunto a concentrazioni differenti. Spesso la direzione di trasferimento non è ovvia.

Tra le fasi, la concentrazione fallisce perché il composto chimico può diffondere da zone a bassa concentrazione verso quelle a concentrazione maggiore, attraverso un'interfaccia. La "driving force" corretta è allora la fugacità poiché la diffusione avviene sempre da zone ad alta fugacità verso zone a fugacità minore.

Esaclorobenzene (HCB).

Lo sciogliamo in acqua (è molto poco solubile !) e dopo un certo tempo, una parte di esso passa nella fase gassosa fino a raggiungere un equilibrio:



Per un dato valore di temperatura e di pressione, lo stato energetico nelle due fasi può essere espresso dai corrispondenti potenziali chimici espressi da:

$$\begin{aligned}\mu_{\text{HCB}_{\text{acqua}}} &= \mu_{\text{HCB}_{\text{liquido puro}}}^0 + RT \ln \gamma_{\text{HCB}_{\text{acqua}}} \chi_{\text{HCB}_{\text{acqua}}} \\ \mu_{\text{HCB}_{\text{aria}}} &= \mu_{\text{HCB}_{\text{liquido puro}}}^0 + RT \ln \gamma_{\text{HCB}_{\text{aria}}} \chi_{\text{HCB}_{\text{aria}}}\end{aligned}$$

$\Delta\mu \rightarrow$ differenza di potenziale

“motore” che fa fuggire HCB dalla fase acqua alla fase atmosfera e ciò si verificherà fino a che il potenziale chimico dell’HCB sarà identico nelle due fasi. Questa fase è chiamata **equilibrio** che ora assume contorni più definiti: è in equilibrio tra due fasi un composto **i cui potenziali chimici** sono uguali in ambedue le fasi.

Equilibrio **dinamico**: all’equilibrio vi è un numero di molecole di HCB che, per unità di tempo, passano dalla fase acquosa alla fase gassosa.

Se, quindi, all'equilibrio i potenziali chimici dell'HCB sono uguali nelle due fasi, eguagliando le relazioni di cui sopra e semplificando μ° nelle due parti dell'equazione, si ricava:

$$RT \ln \gamma_{\text{HCB}_{\text{acqua}}} X_{\text{HCB}_{\text{acqua}}} = RT \ln \gamma_{\text{HCB}_{\text{aria}}} X_{\text{HCB}_{\text{aria}}}$$

e quindi,

$$RT \ln \frac{X_{\text{HCB}_{\text{acqua}}}}{X_{\text{HCB}_{\text{aria}}}} = - \left(RT \ln \gamma_{\text{HCB}_{\text{acqua}}} - RT \ln \gamma_{\text{HCB}_{\text{aria}}} \right)$$

indicazione di come un composto si ripartisca fra le due fasi.

abbondanza relativa HCB nelle due fasi all'equilibrio

Costante di ripartizione ed indicarla come:

$$K_{\text{acqua}/\text{aria}}$$

è una vera costante termodinamica.

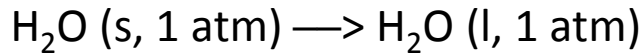
Ogni volta che un composto si trova a ripartirsi tra due fasi (gas/liquido, gas/solido, liquido/solido ecc.), all'equilibrio esisterà sempre un rapporto di concentrazioni (o meglio di attività) esprimibile per una data temperatura, con una costante.

In generale un composto A si ripartisce tra due fasi (1 e 2) in funzione di μ .

All'equilibrio μ del composto è eguale nelle due fasi ed il rapporto tra le concentrazioni è espresso da un valore costante a temperatura e forza ionica costanti.

FUGACITÀ DAL PUNTO DI VISTA TERMODINAMICO

Comportamento di un sistema \longrightarrow energia libera.



ΔG = incremento di energia libera, quando 1 mole di ghiaccio è convertita in 1 mole di acqua liquida.

G_A = energia libera nello stato solido (ghiaccio)

G_B = energia libera dello stato liquido

$$\Delta G = G_B - G_A$$

- $T = T_f$ (a $p=1$ atm) $G_B = G_A$ e il sistema è in equilibrio
- $T > T_f$, processo spontaneo: $\Delta G < 0$ e $G_B < G_A$
- $T < T_f$, processo è termodinamicamente impossibile:

$$\Delta G > 0 \text{ e } G_B > G_A$$

Stessa descrizione in termini di tensione di vapore

La variazione di energia libera è espressa dalla relazione:

$$\Delta G = G_B - G_A = RT \ln p_B/p_A$$

A $T = T_f$ (a $p=1$ atm) la tensione di vapore del ghiaccio è uguale a quella dell'acqua liquida; quindi $\Delta G = 0$ e il sistema è in equilibrio.

A $T > T_f$ la tensione di vapore del ghiaccio è maggiore di quella dell'acqua, la trasformazione $\Delta G < 0$

Questo criterio risulterebbe molto soddisfacente se la relazione in esame fosse sempre valida, ossia se tutti i vapori si comportassero come gas perfetti. Poiché in generale questa condizione non è sempre verificata è necessario introdurre una nuova grandezza, che è la fugacità (tensione di vapore corretta).

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln\left(\frac{p}{p^0}\right)$$

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln (p / p^\circ).$$

Le deviazioni dal comportamento ideale si verificano in condizioni comuni ———> altra grandezza

Sostituiamo la pressione p con una “pressione effettiva”, chiamata *fugacità*, f , tale che sia:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln (f / p^\circ)$$

dimensioni di $f \Rightarrow$ pressione

valore tale da garantire che questa eqz fornisca sempre il potenziale chimico, qualunque sia il valore effettivo della pressione.

f è una sorta di **pressione equivalente**

Relazioni per il calcolo di μ e f

Collegamento tra la fugacità e la pressione

$$dG = SdT + Vdp$$

$$\text{a } T = \text{cost} \longrightarrow dG = Vdp$$

$$G(p) - G(p') = \int_{p'}^p V dp$$

$$G(p) = G(p') + \int_{p'}^p V dp$$

riferita a quantità molari e ricordando che

$$\mu(p) = \mu^\circ + RT \ln (f / p^\circ) \text{ e } \mu(p') = \mu^\circ + RT \ln (f' / p^\circ)$$

$$\mu(p) - \mu(p') = \int_{p'}^p V_m dp = RT \ln (f / f')$$

allora

$$f \Rightarrow p \text{ e } f' \Rightarrow p'$$

Se il gas fosse ideale:

$$\int_{p'}^p V_m^i dp = \mu^i(p) - \mu^i(p') = RT \ln (p / p')$$

La differenza tra reale e ideale diventa:

reale

$$\int_{p'}^p V_m dp = RT \ln (f / f')$$

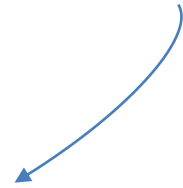
ideale

$$\int_{p'}^p V_m^i dp = RT \ln (p / p')$$

$$\int_{p'}^p V_m dp - \int_{p'}^p V_m^i dp = \int_{p'}^p (V_m - V_m^i) dp = RT \ln \frac{f}{f'} - RT \ln \frac{p}{p'} = RT \ln \left(\frac{f p'}{f' p} \right)$$

Per $p' \rightarrow 0 \implies$ gas ideale e $f' \rightarrow p'$
 Per $p' \rightarrow 0 \implies f'/p' \rightarrow 1$

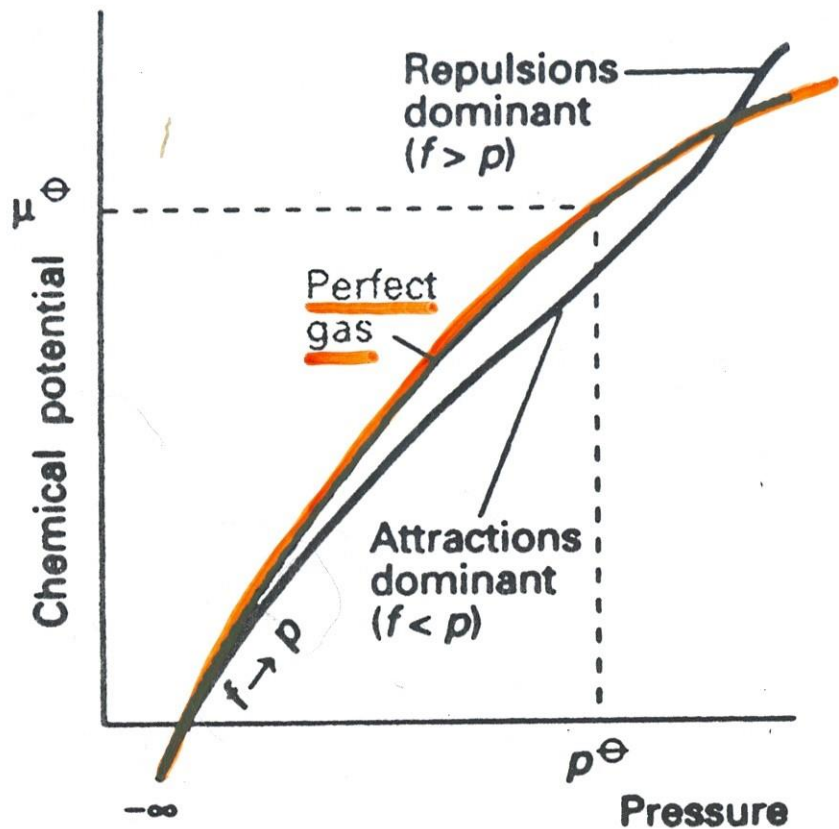
$$\ln \left(\frac{f}{p} \right) = \frac{1}{RT} \int_0^p (V_m - V_m^i) dp$$



In termini di potenziale chimico:

$$\mu^\circ = \mu - RT \ln (f / p) - RT \ln (p / p^\circ)$$

$RT \ln(f / p) \rightarrow$ deviazione dal comportamento ideale



Potenziale chimico di un gas reale. Al tendere di p a zero, μ coincide con il valore relativo al gas perfetto. Quando sono dominanti forze attrattive (pressioni intermedie), il potenziale chimico è minore di quello di un gas perfetto e le molecole hanno una minore "tendenza a fuggire". Ad alte pressioni, quando le forze repulsive sono dominanti, il potenziale chimico di un gas reale è maggiore di quello di un gas perfetto. Aumenta così la fugacità.

Come si calcola f ?

Consideriamo l'equazione di stato di:

un gas reale

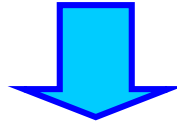
$$V_m = RTZ_c/p$$

$$Z_c = pV/RT$$

un gas ideale

$$V_m^i = RT/p$$

$$\ln(f/p) = \frac{1}{RT} \int_0^p (V_m - V_m^i) dp$$



$$\ln(f/p) = \int_0^p [(Z_c - 1)/p] dp$$

definiamo un *coefficiente di fugacità*, ϕ , come:

$$f = \phi p \quad \text{ovvero} \quad \phi = f/p$$

dove

$$\phi = \exp \int_0^p [(Z_c - 1)/p] dp.$$

Esempio

Se si trascurano le forze attrattive, calcolare la fugacità per NH_3 a 10 atm e 298.15 K sapendo che $b = 3.707 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (gas di Van der Waals).

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$p = \frac{RT}{V_m - b} \quad \longrightarrow \quad V_m = \frac{RT}{p} + b$$

$$Z_c = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{pb}{RT} \quad \longrightarrow \quad Z_c - 1 = \frac{pb}{RT}$$

sostituisco

$$f = \phi p \quad \text{dove} \quad \phi = \exp \int_0^p \frac{Z_c - 1}{p} dp$$

$$\phi = e^{\int_0^p \frac{pb}{RT} \frac{1}{p} dp} = e^{\frac{pb}{RT}}$$

$$\frac{pb}{RT} = \frac{10 \text{ atm} \cdot 3.707 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}{0.08206 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 0.015$$

$$f = \phi p = 10 e^{0.015} = 10.15 \text{ atm}$$

Esempio

Benzene:

quando la sua fugacità in acqua è uguale a quella in aria si raggiunge l'equilibrio.

Il valore uguale di fugacità corrisponde però a concentrazioni diverse.

Se la fugacità in acqua è maggiore rispetto a quella in aria, il benzene tenderà ad evaporare fino a che un nuovo equilibrio si sarà instaurato.

L'uso della fugacità invece che della concentrazione rivela immediatamente lo stato dell'equilibrio e la direzione del processo diffusivo.

La dimensione della differenza tra le fugacità controlla la velocità del trasferimento.

La fugacità non è altro che uno dei tanti modi di rappresentare il potenziale chimico. È quindi possibile esprimere le costanti di equilibrio mediante la fugacità dei singoli componenti.

Punto di vista fisico:

“tendenza a fuggire” di una sostanza chimica da una fase o

È la pressione parziale che un composto chimico esercita nel suo tentativo di fuggire da una fase e migrare in un'altra.

Fugacità e concentrazione

In analogia alla temperatura e al calore specifico

due mezzi a contatto hanno una **capacità termica (Q_t)** diversa. Ciò porta, a parità di **temperatura (T)**, ad un **contenuto termico (C_T)** diverso. Il contenuto di energia termica (calore) della barra è legato alla sua temperatura attraverso la capacità termica.

$$C_T = Q_T \times T$$

la *fugacità* (f) può essere correlata alla concentrazione utilizzando una costante di fugacità Z , che ha unità mol /m³Pa

$$C = Z f$$

Z ?

- ❑ dipende dalla temperatura, pressione, natura della sostanza e mezzo nel quale è presente. La sua dipendenza dalla concentrazione è debole ad alte diluizioni.
- ❑ quantifica la capacità di una fase per la fugacità. Ad una data fugacità, se il valore di Z è basso, il valore di C è basso e solo una piccola quantità della sostanza è necessaria per manifestare questa capacità di fuggire. Le sostanze tendono dunque ad accumularsi nelle fasi dove Z è alto o alte concentrazioni si possono riscontrare senza creare alte fugacità.

All'equilibrio il valore di f per l'ossigeno in acqua a temperatura ambiente è di **$2.026 \cdot 10^4$ Pa** e la sua concentrazione di **0.3 moli m^{-3}** ; in aria la concentrazione è di **8 moli m^{-3}** con, ovviamente, la stessa fugacità.

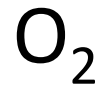
Ne segue che:

$$Z_w = C_w / f = 0.3 / 2.026 \cdot 10^4 = 1.48 \cdot 10^{-5}$$

in aria (Z_a) è :

$$Z_a = C_a / f = 8.0 / 2.026 \cdot 10^4 = 39.49 \cdot 10^{-5}$$

Il rapporto tra i due valori di Z è $= Z_a / Z_w = 26.68$ che è, ovviamente lo stesso del rapporto tra le concentrazioni ($0.3/8.0$). Quindi, a valori più alti di Z corrispondono valori più elevati di concentrazione, in quella specifica fase. Conoscendo i valori di Z si poteva, quindi, prevedere il valore della concentrazione ed il rapporto tra le concentrazioni; nel nostro caso la concentrazione di ossigeno nell'aria è circa 27 volte quella dell'acqua.



$$Z_w = 1.5 \text{ mol / m}^3 \text{ Pa}$$

$$Z_a = 40 \text{ mol / m}^3 \text{ Pa}$$

All'equilibrio

$$\frac{Z_a}{Z_w} = \frac{40}{1.5} \sim 27$$

ma

$$\frac{fC_a}{fC_w} \sim 27 \Rightarrow C_a = 27 C_w$$

Il valore di Z contribuisce per metà al coefficiente di partizione:

$$K_{12} = \frac{C_1}{C_2} = \frac{Z_1 f}{Z_2 f} = \frac{Z_1}{Z_2}$$

È necessario definire un solo valore di Z per ogni comparto ambientale; così se consideriamo un sistema composto da sei fasi è necessario ricavare solo sei valori di Z, caratteristici di ogni fase, mentre occorrerebbe determinare in principio trenta valori di costanti di partizione.

Cosa determina la fugacità?

Grandezze chimico-fisiche che determinano la costante di fugacità:

- la tensione di vapore,
- la solubilità in acqua
- il coefficiente di partizione ottanolo-acqua.

Alcune di queste grandezze possono essere stimate mediante l'utilizzo di equazioni empiriche o determinate sperimentalmente.

MODELLI CHE UTILIZZANO LA FUGACITÀ

(Modelli di D. Mackay)

OBIETTIVO

L'ambiente reale è normalmente molto complesso e le proprietà e le velocità che regolano i processi sono tuttora in fase di comprensione.

Destino di un composto chimico nell'ambiente due tipi di fattori:

1. le proprietà intrinseche della molecola (solubilità, tensione di vapore, reattività, natura);
2. le proprietà dell'ambiente nel quale vengono scaricate (temperatura, flusso di aria, di acqua e di suolo, composizione delle diverse fasi).

L'ambiente è composto da diversi comparti ambientali o fasi
l'atmosfera, il suolo, i sedimenti e alcuni di questi sono in contatto fra di loro.

All'interno di una fase la massa diffonde grazie ai gradienti di concentrazione, la velocità di questa diffusione sarà espressa dalla legge di Fick.

Tra le fasi, l'equilibrio è normalmente raggiunto a concentrazioni differenti. Spesso la direzione di trasferimento non è ovvia.

Tra le fasi, la concentrazione fallisce perché il composto chimico può diffondere da zone a bassa concentrazione verso quelle a concentrazione maggiore, attraverso un'interfaccia. La "driving force" corretta è allora la fugacità poiché la diffusione avviene sempre da zone ad alta fugacità verso zone a fugacità minore.

Invece di osservare sperimentalmente come ogni singolo composto si comporta nell'ambiente, si utilizzano modelli predittivi per il calcolo del comportamento e degli effetti.

D. Mackay e Paterson: *Level I, II, III fugacity model*.

Scopo:

- » acquisire informazioni sulle caratteristiche del comportamento nell'ambiente di sostanze chimiche
- » ricavare informazioni sul comportamento tipico delle sostanze chimiche nell'ambiente

Determinare la quantità di sostanza che si partiziona in ciascuna fase, la concentrazione relativa in queste fasi, le reazioni dominanti, la persistenza globale e i principali processi di trasporti tra le fasi.

Comportamento dei gas reali

Ad alte pressioni e a basse temperature, vicino al punto di liquefazione, il comportamento dei gas reali devia dal modello del gas perfetto.

In base all'equazione di stato del gas perfetto:

$$\frac{pV_m}{RT} = \frac{pV}{nRT} = 1$$

pV_m/RT è uguale per tutti i gas che presentano un comportamento ideale.

$pV_m/RT \neq 1$ per i gas reali e dipende dalla pressione.

Le deviazioni dall'unità sono riconducibili alle interazioni delle molecole del gas

Fattore di compressibilità (o di comprimibilità) = Z_c

$$Z_c = \frac{\text{volume del gas reale}}{\text{volume del gas ideale}^*}$$

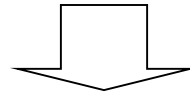
*volume che il gas avrebbe se si comportasse come un gas ideale

$$Z_c = V/V_{id} = pV_m/RT$$

valori $pV_m/RT < 1$ = in date condizioni di T e P il volume molare del gas è minore di quello tipico di un gas perfetto → interazioni attrattive che dominano tra le molecole inducendole ad avvicinarsi e quindi ad occupare uno spazio minore.

Il valore $pV_m/RT > 1$ = alte pressioni

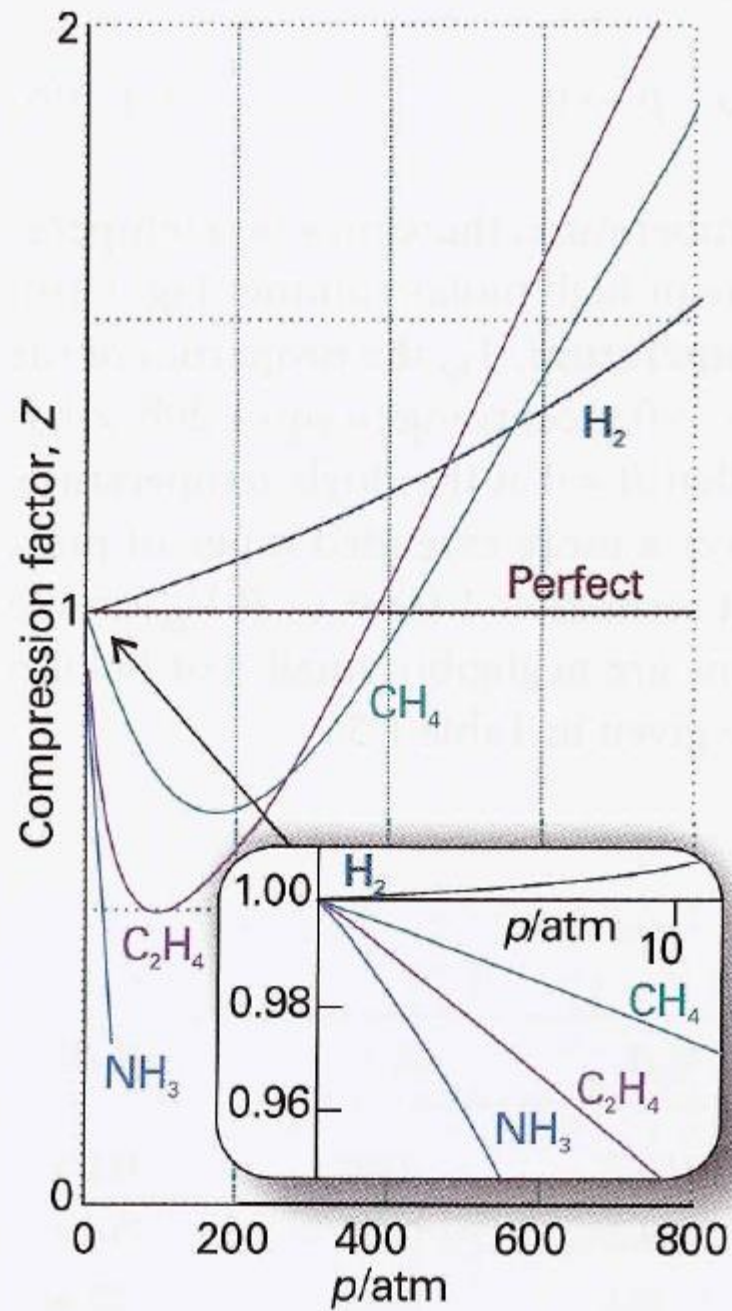
Quando $pV_m/RT > 1$ → V_m (reale) > V_m (ideale)



esistenza delle forze repulsive che tendono a distanziare le molecole quando la pressione elevata costringe queste ultime ad avvicinarsi.

A pressioni molto basse, $Z_c \cong 1$ per la maggior parte dei gas.

1. A pressioni intermedie, $Z_c < 1$; le forze attrattive predominano ed è favorita la compressione.
2. A pressioni elevate, $Z_c > 1$; poiché predominano le forze repulsive, i gas reali sono più difficilmente comprimibili del gas ideale.



Equazione di stato di van der Waals

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

oppure, in termini del volume molare V_m ,

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - a \left(\frac{n}{V_m} \right)^2$$

Per evidenziare la sua somiglianza con l'equazione di stato del gas perfetto, $pV = nRT$

$$\left\{ p + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right\} (V - nb) = nRT$$

$b \rightarrow$ *covolume*

$a/V_m^2 \rightarrow$ *pressione interna*

p (atm); V_m (L mol⁻¹); T (K) e R (L atm K⁻¹ mol⁻¹)

b (L mol⁻¹)

a (L² atm mol⁻²)

Variazione di G con p

$$dG = dH - TdS - SdT$$

Essendo: $H = U + pV$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

$$dU = TdS - pdV$$

Sostituisco:

$$dG = (TdS - pdV) + pdV + Vdp - TdS - SdT = Vdp - SdT$$

Integrando co $dT = 0$:

$$G(p_f) = G(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} Vdp$$

Derivo rispetto alla pressione a a T costante

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$