

Costruzione del modello

- ❑ Definizione del sistema di riferimento
- ❑ Definizione delle ipotesi di validità
- ❑ Definizione dei parametri necessari

DEFINIZIONE GENERALE DEL MODELLO DI FUGACITÀ

- 1. Definizione del “mondo unitario”**
- 2. Definizione dello stato stazionario**
- 3. Determinazione del valore di Z per ogni comparto ambientale**

❑ Definizione del sistema di riferimento

Definizione del "mondo unitario"

È necessario "costruire un ambiente" nel quale poter osservare la distribuzione dei composti chimici in esame.

Lo scopo è di considerare una porzione di terra significativa, un "mondo unitario", tale da essere rappresentativa di tutti i comparti ambientali.

| | |
|--------------------|---|
| Atmosfera | Aria Aerosol |
| Idrosfera | Acqua Sedimenti sospesi Biota acquatico |
| Litosfera | Suolo Biota terrestre |
| Sedimenti profondi | |

All'interno di ciascun comparto si assume che il mezzo sia ben miscelato e le concentrazioni siano omogenee.

1. il suolo e i sedimenti non sono stratificati rispetto alla concentrazione
2. per rappresentare il biota acquatico vengono considerati solo i pesci.

È da tenere presente che tutti i risultati ottenuti riflettono queste semplificazioni.

Maggiore similarità con il mondo reale



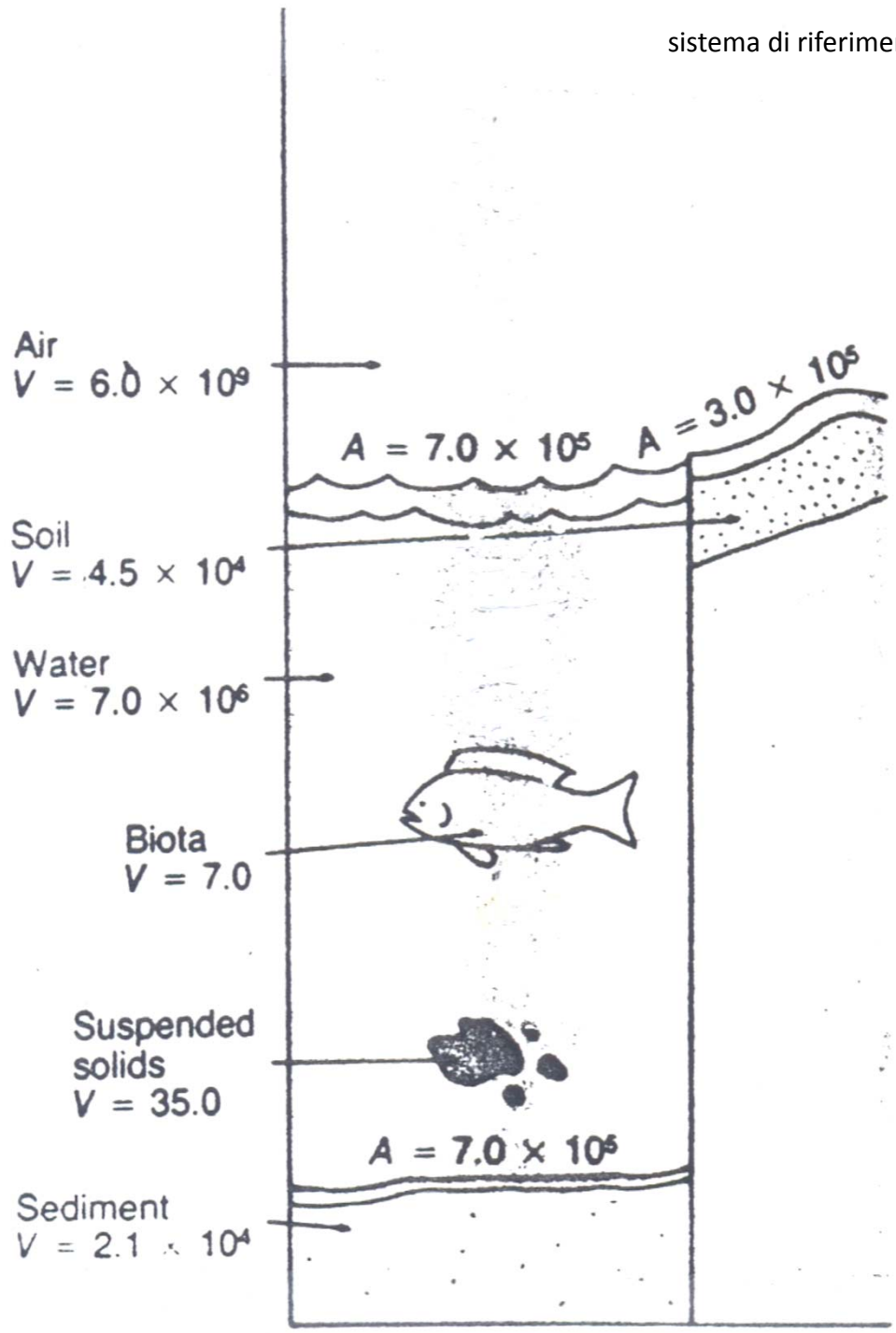
a spese della maggiore complessità.

Area considerata

È stata scelta arbitrariamente
una area di 1 km²

Come sono
stati
determinati
questi
volumi?

sistema di riferimento – mondo unitario



Atmosfera: *Aria*

L'altezza (atmosfera) del "mondo unitario" è di 6 km

Lo **spessore della troposfera** (barriera di miscelamento molto stabile) è **circa 10 km**.

Concentrazioni atmosferiche → rapporto massa/volume

Lo spessore di miscelamento di 10 km deve essere corretto per tenere conto della diminuzione di densità che si osserva all'aumentare dell'altezza.

Variazione della massa di aria in funzione dell'altezza:

$$m = \rho_0 A \int_0^h e^{-Kh} dh$$

Dove m = massa dell'aria (g)

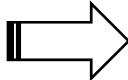
ρ_0 = densità dell'aria a livello del mare (1220 g/m³)

A = area (m²)

K = costante (1.07 10⁻⁴, m⁻¹)

h = altezza (m)

$A = 10^6$ m²

si integra l'equazione precedente per h tra 0 e 10 000 m  spessore dove avviene il mescolamento

$$m = 7.37 \cdot 10^{12} \text{ g}$$

$$\text{ma } \rho_0 = 1220 \text{ g/m}^3$$

→ volume di 6 10⁹ m³

→ **altezza = 6000 m**

Atmosfera: *Aerosol*

L'atmosfera contiene una quantità considerevole di particolato o aerosol, che può influenzare il fato di un composto chimico.

Da dove proviene?

dall'acqua sotto forma di nebbia, da polveri dal suolo, dai fumi di combustione

Un'area rurale può avere una concentrazione di particelle di $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mentre un'area urbana densamente popolata $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Supponiamo:

densità delle particelle. $1.5 \text{ g}/\text{cm}^3$

concentrazione media di particelle. $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$

$$(30 \mu\text{g}/\text{m}^3 / 1.5 \text{ g}/\text{cm}^3) \longrightarrow (3 \cdot 10^{-5} \text{ g}/\text{m}^3 / 1.5 \cdot 10^6 \text{ g}/\text{m}^3)$$

frazione in volume di $2 \cdot 10^{-11}$

Caratteristiche aerosol:

elevata area superficiale → adsorbe molti inquinanti

bassa tensione di vapore come i PCB o i PAH → basse concentrazioni in fase gassosa.

Deposizione secca

Le particelle cadono per gravità sulla superficie terrestre. La velocità di caduta è lenta e dipende dalle condizioni atmosferiche, dalle dimensioni e dalle proprietà delle particelle.

Velocità tipica 0.3 cm/s o 10.8 m/h,

la deposizione = $10.8 \text{ m/h} \times 2 \cdot 10^{-11} \times 10^6 \text{ m}^2 = 0.000216 \text{ m}^3/\text{h} = 1.89 \text{ m}^3/\text{anno}$.


Deposizione umida

Le particelle possono essere dilavate o spazzate dall'aria a causa della pioggia.

Consideriamo: 200000 il rapporto aria/gocce e 0.8 m/anno le precipitazioni

il dilavamento = $200\,000 \times 0.8 \text{ m/anno} \times 2 \cdot 10^{-11} \times 10^6 \text{ m}^2$
= $3.2 \text{ m}^3/\text{anno}$.

Idrosfera: *Acqua*

Colonna di acqua profonda 10 m  l'acqua vicino alla superficie è accessibile agli inquinanti nel breve periodo.

L'area di $7 \cdot 10^5 \text{ m}^2$ è calcolata a partire dall'osservazione che l'acqua copre il 70% della superficie terrestre. Il volume del comparto acqua risulta dunque $7 \cdot 10^6 \text{ m}^3$.

Si assume che l'idrosfera sia costituita da acqua dolce *i.e.* non contiene elettroliti disciolti.

Idrosfera: *Particolato*

acqua molto chiara → concentrazione di particelle = 1 g/m^3

acqua fangosa e molto torbida → 100 g/m^3 di particolato

mediamente la concentrazione tra 5 e 20 g/m^3

Se concentrazione = 7.5 g/m^3 e densità = 1.5 g/cm^3

frazione in volume di particelle = $5 \cdot 10^{-6}$

→ Particolato sospeso presente nel comparto acqua è di 35 m^3

Il particolato contiene: materia minerale, argilla o silice; contiene detriti organici come acidi umici, acidi fulvici o in generale materia organica. Supporto nel trasporto di composti chimici dal *bulk* dell'acqua ai sedimenti profondi.

Le sostanze idrofobiche tendono a partizionarsi sulle particelle e sono soggette a una rapida **deposizione**.

$0.5\text{-}2.0 \text{ m/giorno}$ ($0.02\text{-}0.08 \text{ m/h}$): velocità sufficiente a rimuovere la maggior parte di materia sospesa dai laghi durante il corso dell'anno

Idrosfera: *Pesci o biota acquatico*

Microrganismi e pesci sono il solo biota incluso nel modello.

I pesci sono utilizzati per stimare la bioconcentrazione;

i batteri sono necessari per valutare la capacità dell'ecosistema di degradare un composto chimico.

La concentrazione di pesci è molto varia e dipende dalla produttività dell'acqua.

Si assume che tutto il biota presente nell'acqua siano i pesci, ad una concentrazione pari a una parte per milione in volume.

Considerando il volume di acqua del "mondo unitario", $7 \cdot 10^6 \text{ m}^3$, questo equivale a un volume di "pesci" di 7 m^3 .

Sedimenti profondi

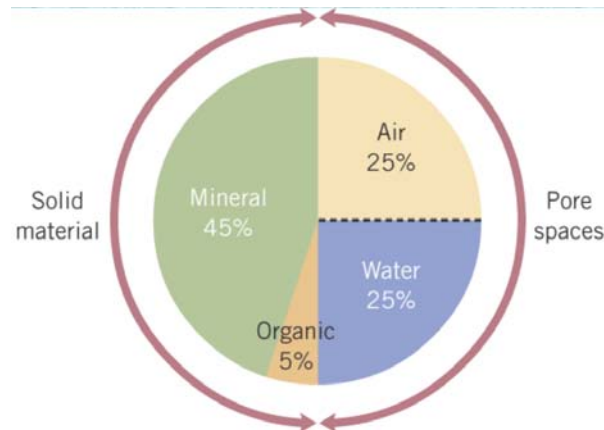
I sedimenti depositati sul fondo nel "mondo unitario" sono rappresentati da uno strato attivo, ben miscelato, che ricopre i sedimenti profondi ed inattivi.

Lo spessore di questo strato è controllato da molti fattori, come la turbolenza indotta dal vento, la presenza di organismi caratteristici dei fondali oceanici. Lo spessore reale è dedotto dalla distribuzione di alcuni traccianti. È stato stimato uno **spessore di 3 cm** per lo strato attivo. Servono come depositi di molti materiali tossici scaricati nell'acqua.

Sono presenti fenomeni di deposizione, risospensione e seppellimento oltre che fenomeni di diffusione.

Litosfera: *Suolo*

Il suolo è una **matrice organica complessa**:
aria, acqua, materia minerale, argilla e silice, e materia organica.



Il suolo superficiale è soggetto ai cambiamenti di temperatura stagionali variando il contenuto di acqua e quindi il contenuto di aria.

La materia organica nel suolo controlla la ritenzione di acqua permettendo la vita alle piante. Il contenuto percentuale di **materia organica** è tipicamente d 1% - 5%.

Il comparto suolo ha un'**area** di $3 \cdot 10^5 \text{ m}^2$. Lo spessore di miscelamento è calcolato osservando che i solchi di un campo arato sono approssimativamente alti 15 cm. Poiché la maggior parte di composti chimici non penetra al di sotto di quel livello, si assume uno spessore di miscelamento di 15 cm; si ottiene un **volume** di $4.5 \cdot 10^4 \text{ m}^3$.

Litosfera: *Biota terrestre o piante*

Le piante giocano un ruolo fondamentale nello stabilizzare il suolo, nell'indurre movimenti nelle acque dal suolo all'atmosfera e possono servire come raccoglitori di composti chimici depositati o adsorbiti dall'atmosfera.

Attualmente si suppone che le piante abbiano un volume di 3000 m³, contenenti 1% di materiale lipidico e 50% di acqua.

Proprietà

Densità

Vengono utilizzate le seguenti densità (kg/m³):

atmosfera: 1.22; idrosfera: 1000; litosfera: 1500; sedimenti 1300; sedimenti sospesi 1500; aerosol: 1500; biota acquatico: 1000; biota terrestre: 1000.

Condizioni e composizioni

- ✓ T = 25°C: dal momento che la maggior parte di dati chimico fisici sono riportati a 25°C, questa viene assunta come temperatura del mondo unitario.
- ✓ Al comparto acqua è assegnato un pH di 7.
- ✓ Contenuto di carbonio organico nel suolo (parametro molto importante per stimare l'adsorbimento dei composti chimici): valori medi di contenuto di carbonio organico: 2% (0.02) nel suolo, 4% (0.04) nei sedimenti e nei sedimenti sospesi.

Riassumendo i valori precedenti otteniamo:

| | Comparti | larghezza | lunghezza | profondità | volume |
|----|-------------------|----------------------------------|-----------|------------|-------------------|
| | | (m) | (m) | (m) | (m ³) |
| 1) | Aria | 1000 | 1000 | 6000 | $6 \cdot 10^9$ |
| 2) | Acqua | 1000 | 700 | 10 | $7 \cdot 10^6$ |
| 3) | Suolo | 1000 | 300 | 15 | $4.5 \cdot 10^4$ |
| 4) | Sedimenti | 1000 | 700 | 3 | $2.1 \cdot 10^4$ |
| 5) | Sedimenti sospesi | volume acqua x $5 \cdot 10^{-6}$ | | | 35 |
| 6) | Pesci | volume acqua x $1 \cdot 10^{-6}$ | | | 7 |

❑ Definizione delle ipotesi di validità

Definizione dello stato stazionario

Viene illustrato con un'analogia con le vasche comunicanti.

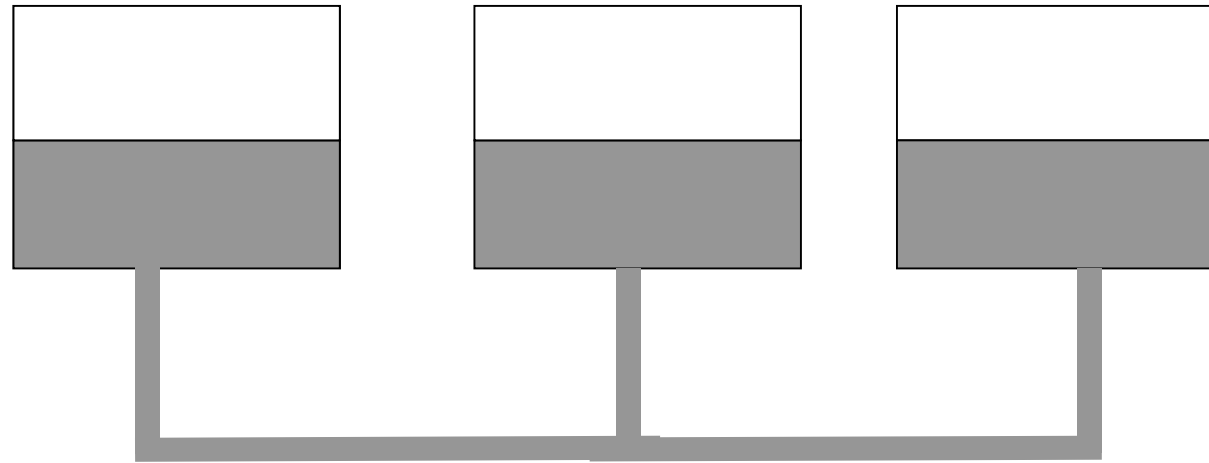
Ogni vasca rappresenta un comparto ambientale e il volume di acqua è analogo alla quantità, alla massa, del composto chimico in esame.

Il livello nelle varie vasche corrisponde alla fugacità.

Livello I o I

Quantità fissa di composto chimico.

si considera un'immissione fissa di sostanza che si distribuisce tra i vari comparti di un sistema chiuso; all'equilibrio si ha lo stesso livello (fugacità) in ogni comparto.



Livello I: chiuso

all'equilibrio
non reagente

$$\text{ALL'EQUILIBRIO: } f_1 = f_2 = f_3 = \dots = f_n$$

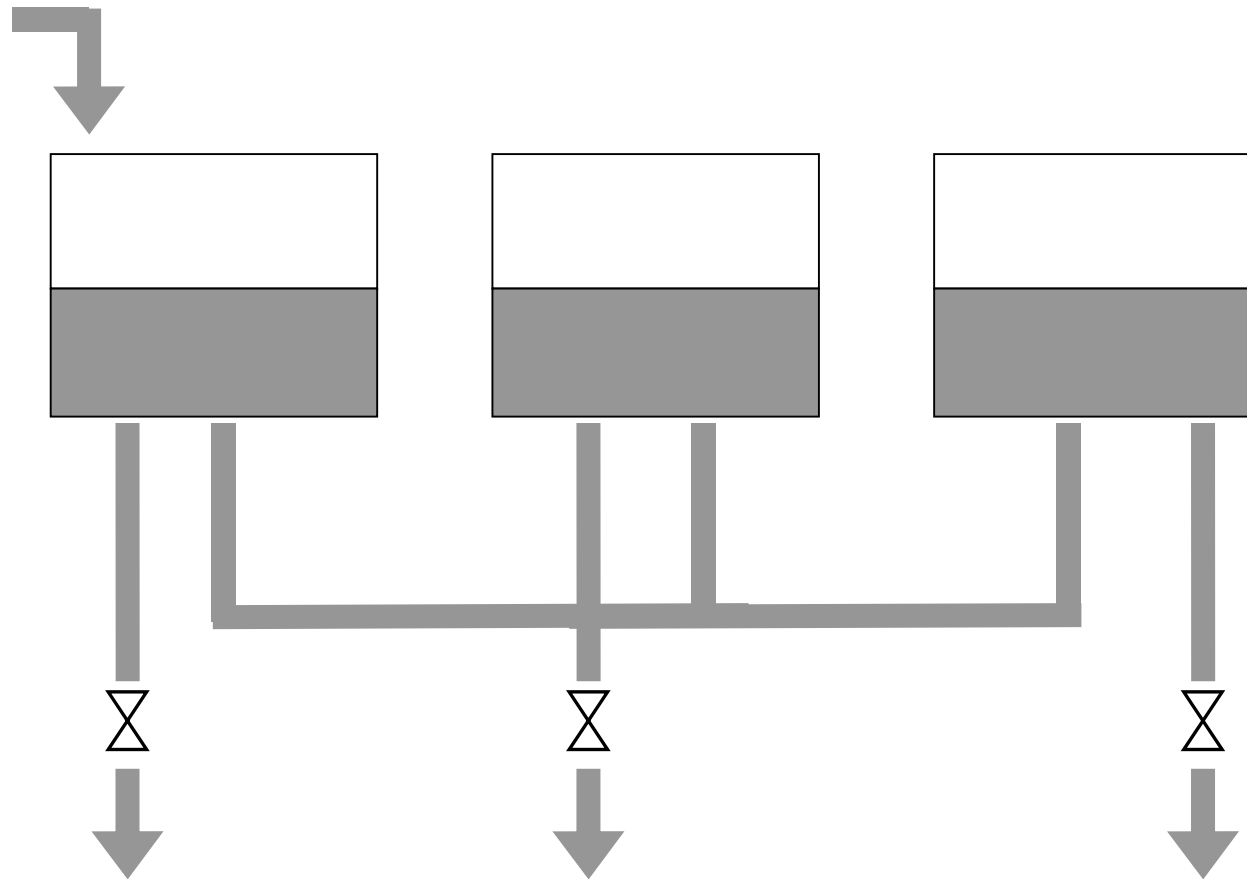
I livelli sono uguali e non cambiano nel tempo. Non ci sono reazioni, né flussi in ingresso o in uscita a causa della quantità fissa di acqua. Il Livello I corrisponde dunque a un sistema che non fluisce. Le connessioni tra le vasche sono sufficienti ad assicurare un'altezza uguale (trasporto interfase rapido).

Level I o II

stato stazionario

Immissione continua di sostanza che si distribuisce tra i vari comparti di un sistema aperto; corrisponde a un flusso in ingresso fisso bilanciato dalla somma delle varie perdite dovute a reazioni. Anche in questo caso le connessioni tra le vasche sono sufficienti ad assicurare un trasporto interfase rapido;

Sistema all'equilibrio: si ha lo stesso livello (fugacità) in ogni comparto.



Le vasche sono in equilibrio, ma il loro contenuto è in continua evoluzione, i livelli sono a valori tali che la quantità netta nel sistema rimanga fissa

Livello II: **aperto**
 all'equilibrio
 reagente

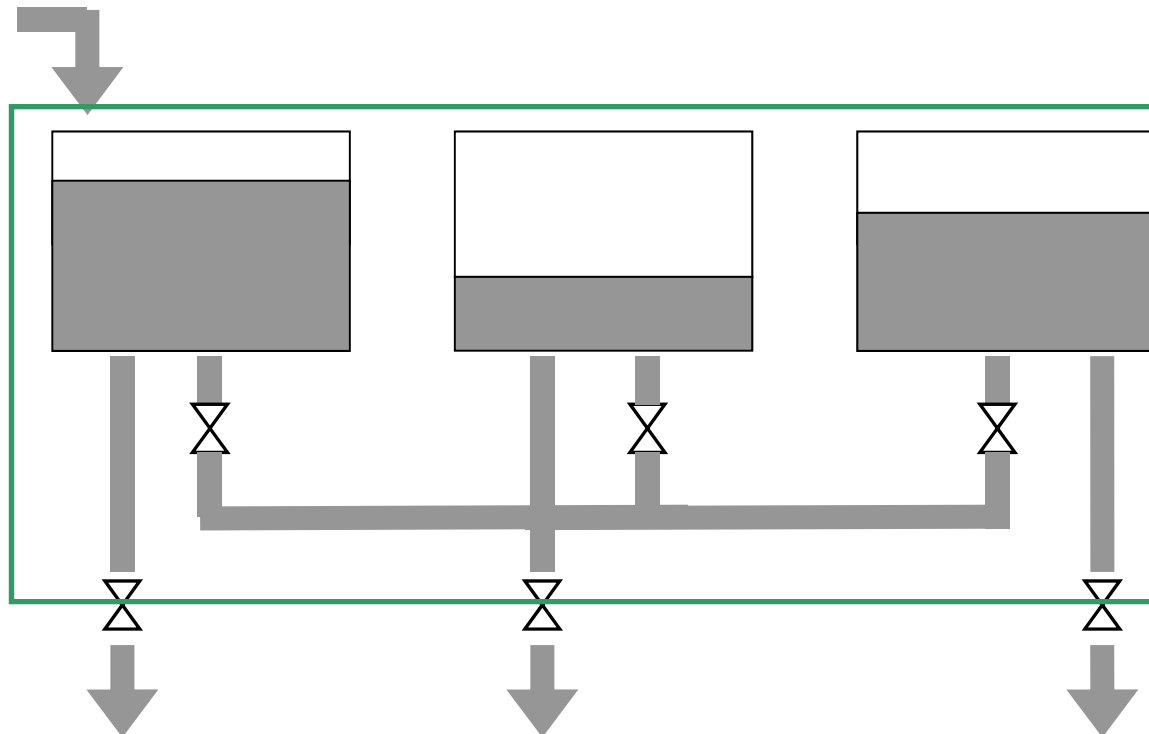
1. ESAME DELLA REATTIVITÀ DELLA MOLECOLA
2. ESAME DEGLI SCAMBI DI MASSA CON L'ESTERNO
3. VALUTAZIONE DELLA PERSISTENZA
4. IDENTIFICAZIONE DEI COMPARTI DOVE I PROCESSI DEGRADATIVI SONO PIÙ RILEVANTI

È possibile calcolare un tempo di residenza medio dell'acqua o soluto nel sistema.

Livello II: corrisponde dunque a un sistema in equilibrio, in stato stazionario che fluisce.

Level I o III

La **limitazione** più restrittiva: un composto chimico raggiunge l'equilibrio tra tutte le fasi. Si considerano le resistenze che una sostanza incontra nel trasferirsi da un comparto ambientale all'altro, il che equivale a introdurre delle valvole di regolazione tra i vari serbatoi.



In questo caso esiste una resistenza al passaggio tra le vasche, è come se esistessero delle valvole tra le vasche. Quindi c'è la tendenza per le vasche in cui è introdotta l'acqua di avere livelli più alti. Il flusso è sempre dall'alto verso il basso ad una velocità che dipende dalla differenza. La perdita in velocità si aggiusta con flussi in ingresso uguali. Il Livello III corrisponde dunque a un sistema in non-equilibrio, in stato stazionario che fluisce.

Livello III:

aperto

non all'equilibrio

reagente

stabile

IL FLUSSO È DIRETTO VERSO I LIVELLI PIÙ BASSI

☐ Definizione dei parametri necessari

Calcolo dei valori di Z nei diversi comparti ambientali

Z ?

1. dipende dalla temperatura, pressione, natura della sostanza e mezzo nel quale è presente. La sua dipendenza dalla concentrazione è debole ad alte diluizioni.
1. 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.

Cosa determina la costante di fugacità Z?

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.

1) scrivere una equazione termodinamica per la fugacità per poi manipolarla in modo tale da esprimere Z con un gruppo di variabili

$$C = (\text{gruppo}) \times f \quad (\text{aria e acqua})$$

2) per le altre fasi si parte dal coefficiente di partizione.

Se si conosce Z per la fase 1 e si può determinare un coefficiente di partizione $K_{21} = C_2/C_1$.

Poiché la fugacità nelle due fasi è uguale perché all'equilibrio:

$$K_{21} = C_2/C_1 = Z_2 f / Z_1 f = Z_2 / Z_1$$

$$Z_2 = Z_1 K_{12}$$

La tensione di vapore P_i di un composto chimico è definita come la **pressione del vapore del composto all'equilibrio con la sua fase condensata**. Determina la tendenza del composto a spostarsi dalla fase vapore alla fase liquida o solida e viceversa.

Nella pratica formulazioni empiriche da eq. Clausius-Clapeyron

Calore di evaporazione in funzione entalpia molare del composto per passare dallo stato liquido a quello di vapore:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}(T)}{RT^2}$$

Modello 1:

$$\ln P \approx -\left(4.4 + \ln T_b\right) \left[1.803\left(\frac{T_b}{T-1}\right) - 0.803 \ln \frac{T_b}{T}\right] - 6.8 \frac{T_m}{T-1}$$

Modello di Kistiakowsky:

$$\ln P \approx -K_F \left(4.4 + \ln T_b\right) \left[1.8\left(\frac{T_b}{T-1}\right) - 0.803 \ln \frac{T_b}{T}\right]$$

$$\ln P \approx 1.9 \left(1 - \frac{T_b}{T}\right) + 8.5 \frac{T_b}{T}$$

K_F costante specifica per quella classe di composti (tra 1.00 e 1.28), R è la costante dei gas ($\text{cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T_b è il punto di ebollizione, T_m la temperatura di fusione.

La **solubilità in acqua** = quantità massima per unità di volume nella fase acquosa quando la soluzione è in equilibrio con il composto puro nel suo effettivo stato di aggregazione (gas, liquido, solido) ad una data temperatura e pressione.

Solubilità = soluzione satura a quella temperatura e pressione (C_w^{sat}).

Esempio: composto organico, la solubilità è legata a $\Delta\mu$ del composto nella fase del composto organico puro e liquido e quello nella soluzione acquosa, laddove, solvatato, è circondato da molecole “estranee”. Le differenze in energie libere, determina lo spostamento di fase del composto e, quindi, la sua solubilità.

Legami dovuti a differenze di polarità tra molecole per delocalizzazione degli elettroni che uniscono atomi ad elettroaffinità diversa; ciò provoca cariche parziali positive negli atomi da cui gli elettroni si allontanano e cariche parziali negative in quelli verso i quali gli elettroni si dirigono.

Vediamo quali sono i fattori che influenzano la solubilità.

Calcolo dei valori di Z

1. Temperatura:

$$\log C_w^{sat} = -\frac{\Delta H_s^e}{2.303 RT} + \text{cost.}$$

2. Azione della forza ionica.

Per composti non polari, l'azione di ioni comunemente presenti nelle acque superficiali ne diminuisce la solubilità in acqua aumentandone i relativi coefficienti di attività.

$$\log \frac{C_w^{sat}}{C_{w,sale}^{sat}} = K^s \quad K^s = \sum_i K_i^s \chi_i = \text{costante di Setschenow}$$

Costante di Setschenow: azione della forza ionica che influenza l'attività delle molecole che producono una forma di elettrocostrizione riducendo gli spazi disponibili per le cavità del composto organico disciolto. Il composto stesso viene in parte espulso dalle cavità preoccupate e letteralmente **salato fuori** (salting out).

Esempio

La **Costante di Setschenow** per il naftalene in acqua di mare è 0.25. Di quanto si riduce la solubilità del naftalene in estuario durante la fase di marea ?

Soluzione:

$$\text{Log} (C_w/C_{w,S}) = 0.25 \rightarrow C_w/C_{w,S} = 1.77$$

Concentrazione del naftalene in acqua di mare è

$$C_{w,S} = C_w / 1.755 = 0.565 C_w$$

La concentrazione quindi è circa la metà che in acqua dolce.

La Costante della Legge di Henry

Strumento importante per valutare i continui scambi tra acqua e atmosfera: rapporto tra la pressione parziale di un composto nell'atmosfera e la sua concentrazione nella fase acquosa in soluzioni diluite. Per composti neutri → **Costante della Legge di Henry.**

$$K_H = \frac{P_i}{C_W}$$

Quantifica la tendenza relativa di un composto a fuggire dal sistema acquoso e immettersi nella fase gassosa in opposizione a quella di disciogliersi nella fase liquida.

Elevati valori di K_H → tenderanno a volatilizzarsi.

Bassi valori di K_H → tenderanno a condensarsi nel mezzo acquoso.

Anche la K_H dipende dalla temperatura e dalla forza ionica.

Esempio

Il PM del 2,3,7,8-TCDF è 306. Poichè la sua tensione di vapore è $2.00 \cdot 10^{-6}$ Pa e la solubilità in acqua è 0.419 mg m^{-3} , calcolare la costante della legge di Henry

Soluzione

Poichè $K_H = P_S/C_W$ dobbiamo calcolare il valore di C_W in moli m^{-3}

$$C_W = 0.419/306 = 1,37 \cdot 10^{-3} \text{ millimol m}^{-3} = 1.3 \cdot 10^{-6} \text{ moli m}^{-3}$$

$$K_H = P_S/C_W = 2.10 \cdot 10^{-6} / 1.3 \cdot 10^{-6} = 1.428 \text{ (Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}\text{)}$$

Coefficiente di ripartizione Ottanolo/Acqua (K_{ow})

Calcolo dei valori di Z

Il coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua è un caso specifico della ripartizione generale tra un solvente ed acqua. Il processo di ripartizione non è solo la semplice suddivisione di massa tra il solvente e l'acqua.

Quando misceliamo acqua ed un solvente (ad esempio: proprio l'n-ottanolo), ci accorgiamo che, all'equilibrio siamo di fronte ad una fase organica che è una soluzione satura d'acqua in ottanolo ed una fase acquosa che è, a sua volta, una soluzione d'acqua satura di ottanolo.

Significato della K_{ow}

Ripartizione di un composto, inquinante, tossico o nutriente tra n-ottanolo ed acqua

condizioni assai prossime a quelle che si verificano in natura quando un composto presente in fase acquosa, viene a contatto con una struttura biologica. Tale struttura è, di norma, di tipo lipidico ed il composto inquinante, se lipofilo, si ripartirà preferenzialmente nella fase lipidica ossia "penetrerà" la struttura biologica. La ripartizione sarà assai simile a quella che si verifica nel n-ottanolo che, quindi, simula la struttura lipidica.

LA FASE VAPORE O L'ATMOSFERA

The fugacity is thus numerically equal to the partial pressure of the solute P or yP_T . This raises a question as to why we use the term *fugacity* in preference to *partial pressure*. The answers are that (1) under conditions when ϕ is not unity, fugacity and partial pressure are not equal, and (2) there is some conceptual difficulty about referring to a "partial pressure of DDT in a fish" when there is no vapor present for a pressure to be present in—even partially.

dove

χ = frazione molare del soluto

ϕ = coefficiente di fugacità

P = pressione totale ($\rightarrow P$ = pressione atmosferica)

p = pressione parziale

a $P = 1$ $\phi \rightarrow 1$ \longrightarrow fugacità = pressione parziale

$$p = \frac{nRT}{V} \quad \text{e} \quad C = \frac{\chi_i n}{V}$$

$$f = \chi \phi P = \chi \phi \frac{nRT}{V} = C \phi RT \quad C = \frac{1}{\phi RT} f \quad Z = 1/RT$$

Fortunately, the fugacity coefficient ϕ rarely deviates appreciably from unity under environmental conditions. The exceptions occur at low temperatures, high pressures, or when the solute molecules interact chemically with each other in the gas phase. Only this last class is important environmentally. Carboxylic acids such as formic and acetic acid tend to dimerize, as do certain gases such as NO_2 . The constant Z_A is thus usually $(1/RT)$ or about $4 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^3\text{Pa}$ and is the same for all noninteracting substances.

The fugacity is thus numerically equal to the partial pressure of the solute P or yP_T . This raises a question as to why we use the term *fugacity* in preference to *partial pressure*. The answers are that (1) under conditions when ϕ is not unity, fugacity and partial pressure are not equal, and (2) there is some conceptual difficulty about referring to a “partial pressure of DDT in a fish” when there is no vapor present for a pressure to be present in—even partially.

oppure più semplicemente

La fugacità è uguale alla pressione parziale e quindi dalla legge dei gas, se il composto è presente con n moli ed il volume è V, ricordando che $PV=nRT$ e $n/PV=1/RT$, si ha:

$$Z_A = \frac{C_A}{f} = \frac{C_A}{P} = \frac{n}{VP} = \frac{1}{RT}$$

Il valore di Z in fase vapore è dato semplicemente dalla relazione:

$$Z_a = 1/RT$$

$$R = 8.314 \text{ Pa m}^3\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

$Z_a = 4.04 \cdot 10^{-4} \text{ Pa m}^3/\text{mol}$, è indipendente dalla natura del soluto o dalla composizione del vapore e dipende ovviamente dalla temperatura.

LA FASE LIQUIDA O I CORPI ACQUATICI

$$f_i = \chi_i \gamma_i f_R \quad (\text{secondo Raoult})$$

dove: χ_i = frazione molare, γ_i = coefficiente di attività, f_R = fugacità di riferimento

$$C_i = \frac{n_i}{V_w + V_i} \sim \frac{n_i}{V_w}$$

$$\chi_i = \frac{n_i}{n_w + n_i} \sim \frac{n_i}{n_w}$$

$$C_i \sim \frac{\chi_i}{v_w}$$

$$f_i = C_i v_w \gamma_i f_R$$

$$Z_w = 1/(v_w \gamma_i f_R)$$

Per definizione f_R è la fugacità che il soluto avrà (o a cui tenderà) quando, nello stato liquido puro, $\chi_i = 1$ e $\gamma_i = 1$. Questa è la fugacità o tensione di vapore del soluto puro (P^s) alla temperatura e pressione del sistema.

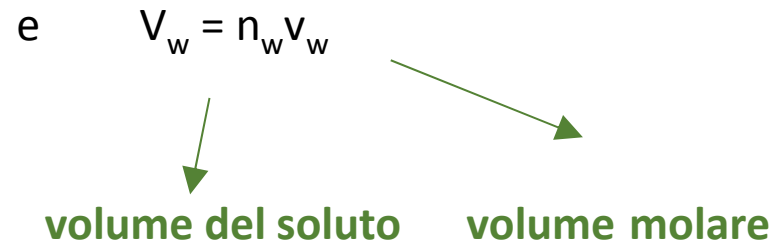
Per **Raoult** $\chi_i = 1$ e $\gamma_i = 1$ non è possibile ottenere il soluto puro allo stato liquido (ad esempio, O_2 o naftalene a $25^\circ C$)

A diluizione infinita (secondo la legge di **Henry**), la relazione tra f e C a dare Z diventa:

$$Z = C/f = C/p = 1/H$$

$$Z_w = 1/H$$

dove con H è indicata la costante di Henry e con Z_w la costante di fugacità del comparto acqua.



Z_w può dipendere dalla concentrazione.....

La relazione tra γ e χ ad alte concentrazioni può essere espressa con un'equazione di tipo Margules:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_0 (1 - \chi_i)^2$$

dove:

$\ln \gamma_0$ = coefficiente di attività quando la frazione molare tende a zero (diluizione infinita).
Solo a frazioni molari superiori γ_i e γ_0 differiscono.

Nella maggior parte dei casi $\ln \gamma = \text{costante}$, con un errore trascurabile \implies relazione lineare tra la concentrazione C e $f \implies$ valore costante di Z.

Queste equazioni sono applicabili solo se il soluto è veramente dissolto a concentrazioni minori o uguali a quelle di saturazione, governate dal prodotto di solubilità.

$$H = \frac{\text{tensione di vapore (Pa)}}{\text{solubilità in acqua (mol / m}^3\text{)}}$$

L'aria è interfacciata con l'atmosfera dovremo considerare una reazione tra le fugacità del composto nell'acqua e nell'aria. Le ben note relazioni danno:

$$C_{acqua} = Z_{acqua} f_{acqua}$$

$$C_{aria} = Z_{aria} f_{aria}$$

ma, all'equilibrio, f_{acqua} è uguale a f_{aria} e quindi:

$$f_{acqua} = f_{aria} = \frac{C_{acqua}}{Z_{acqua}} = \frac{C_{aria}}{Z_{aria}}$$

ossia

$$\frac{C_{acqua}}{Z_{acqua}} = \frac{C_{aria}}{Z_{aria}}$$

$$Z_{acqua} = Z_{aria} \frac{C_{acqua}}{C_{aria}}$$

ma $Z_{aria} = 1/RT$ e $C_{acqua}/C_{aria} = 1/K'_H$ (Legge di Henry). Possiamo, quindi scrivere la relazione come:

$$Z_{acqua} = \frac{1}{RT} \frac{C_{acqua}}{C_{aria}} = \frac{1}{RT} \frac{1}{K'_H} = \frac{1}{RT} \frac{1}{\frac{K_H}{RT}} = \frac{1}{K_H}$$

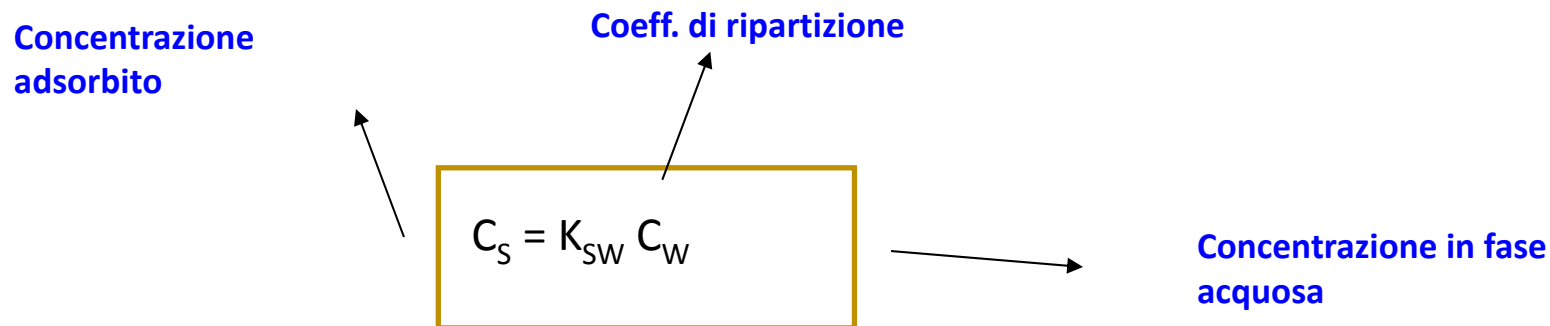
con K_H la costante reale della legge di Henry.

Fase adsorbita: il suolo, i sedimenti, i sedimenti sospesi

Importante

Discriminare tra il materiale veramente disciolto e materiale adsorbito.

Spesso gli equilibri degli adsorbimenti sono espressi da equazioni o isoterme che mettono in relazione le concentrazioni di composto disciolto rispetto a quelle del prodotto adsorbito (isoterma BET o di Langmuir).



Per i composti più idrofobici e per concentrazioni molto inferiori a quelle di solubilità si ottiene: X è proporzionale alla concentrazione del soluto mediante una costante k_p o coefficiente di adsorbimento:

concentrazione adsorbita X

concentrazione soluto

$$X \text{ (mol soluto/10}^6 \text{ g sorbente)} = k_p \text{ (m}^3 \text{ acqua/10}^6 \text{ g sorbente)} \cdot C_W \text{ (mol/m}^3\text{)}$$

Eqz. di Karickhoff

La concentrazione di materiale adsorbito C_s espressa come mol/m³ è allora $X\rho$ mol/m³.

$$C_s = X \rho$$

Dove:

ρ = densità (g/cm³)

$$\text{mol/m}^3 = (\text{mol} / 10^6 \text{ g sorbente} \times \text{g} / 10^{-6} \text{ m}^3)$$

All'equilibrio, la fugacità del materiale dissolto e adsorbito deve essere uguale; allora Z_s è la costante di fugacità per la fase adsorbita:

dissolta

adsorbita

$$f = HC_w = C_s/Z_s$$

ma

$$C_s = X \rho$$

$$X = k_p C_w$$

allora

$$Z_s = C_s/HC_w = X\rho/HC_w = k_p\rho Z_w$$

Come ricavo k_p ?

$$k_p = \text{frazione organica} \cdot K_{oc}$$

ma

Coefficiente di ripartizione del carbonio organico adsorbita

$$K_{oc} = 0.41 K_{ow}$$

per cui

$$k_p = \text{frazione organica} \cdot 0.41 K_{ow}$$

Ma k_p può dipendere dalla concentrazione.....la dipendenza viene descritta da eqz "isoterme"

Esempio Langmuir

$$C_s = C_w C_M B / (1 + C_w B)$$

$$k_p = C_s / C_w = C_M B / (1 + C_w B)$$

$$Z_s = \rho_s C_M B / (1 + C_w B) H$$

B = Concentrazione massima di adsorbato

C_M = Coefficiente di adsorbimento

Fase solida - Suolo

Nel suolo in presenza di acqua, un composto chimico si ripartisce tra le due fasi e, all'equilibrio, le sue concentrazioni nelle stesse due fasi saranno espresse dalle seguenti relazioni di base:

$$C_{suolo} = Z_{suolo} f_{suolo}$$

$$C_{acqua} = Z_{acqua} f_{acqua}$$

sappiamo che, all'equilibrio: $f_{suolo} = f_{acqua}$ e quindi:

$$f_{acqua} = f_{suolo} = \frac{C_{acqua}}{Z_{acqua}} = \frac{C_{suolo}}{Z_{suolo}}$$

$$Z_{suolo} = Z_{acqua} \frac{C_{suolo}}{C_{acqua}} = Z_{acqua} K_p \rho_{suolo} = Z_{acqua} K_{oc} f_{oc} \rho_{suolo}$$

$$= \frac{1}{K_H} (0.41 K_{ow}) f_{oc} \rho_{suolo}$$

$$k_p = f_{oc} * K_{oc}$$

$$K_{oc} = 0,41 K_{ow}$$

Il valore di f_{oc} del suolo è 0.02 e quello della densità ρ è 2.4.

In maniera analoga si può calcolare la Z del sedimento.

Fase solida - Sedimento e sedimento in sospensione

$$Z_{SED} = \frac{1}{K_H} (0.041 K_{ow}) \varphi_{sed} \rho_{sed}$$

Il valore di φ_{sed} è 0.04 e quello di ρ_{sed} è uguale a 2.4.

Per i sedimento sospeso il valore di ρ_{sed} è 1.5

Il biota

Per il biota viene utilizzato un fattore di bioconcentrazione, K_{BF} , invece che il coefficiente di partizione.

Il valore del fattore di bioconcentrazione è dato dalla relazione:

$$K_{BF} = 0.041 K_{ow}$$

$$Z = K_{BF} Z_w \rho$$

$\rho \longrightarrow 1$ per cui spesso si trascura

Coefficiente di partizione per i pesci

Fattore di bioconcentrazione tra l'acqua e i pesci (BF) è messo in relazione con il coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua (K_{ow}):

$$\log BF = 0.85 \log K_{ow} - 0.70$$

Per calcolare i coefficienti di partizione tra la parte organica del suolo, dei sedimenti e sedimenti sospesi e l'acqua:

$$K_{oc} = 0.41 K_{ow}$$

Fase biologica 1 (Biota 1 =Pesce)

$$C_{biota} = Z_{biota} f_{biota}$$

$$C_{acqua} = Z_{acqua} f_{acqua}$$

ma all'equilibrio: $f_{biota} = f_{acqua}$
quindi:

$$f_{acqua} = f_{biota} = \frac{C_{acqua}}{Z_{acqua}} = \frac{C_{biota}}{Z_{biota}}$$

$$Z_{biota} = Z_{acqua} \frac{C_{biota}}{C_{acqua}} = Z_{acqua} K_{p(biota)} \rho_{biota} = Z_{acqua} BCF \rho_{biota} = \frac{1}{K_H} L K_{ow} \rho_{biota} =$$

$$= \frac{0.05 K_{ow} \rho_{biota}}{K_H}$$

L = contenuto di lipidi del pesce = 0.05

BCF = Fattore di BioconCentrazione = L x K_{ow}

Fase biologica 2 (Biota 2 = Uomo)

Le fasi primari di ripartizione sono due: quella acquosa e quella lipidica.
32.4% acqua e 15.3% lipidi.

Quindi il contributo delle due fasi va valutato:

$$Z_{uomo(acqua)} = \frac{1}{K_H}$$

$$Z_{uomo(lipidi)} = \frac{K_{ow}}{K_H}$$

Il valore complessivo di Z finale sarà, quindi:

$$Z_{uomo(TOT)} = Z_{uomo(acqua)} + Z_{uomo(lipidi)} = \frac{0.324}{K_H} + 0.153 \frac{K_{ow}}{K_H}$$

Fase biologica 3 (Biota 3 = Vegetazione)

$$Z_{veg} = \rho_{veg} 10^{(5.94 - 2.38 \log PM)}$$