

# Diagrammi di stabilità dei minerali

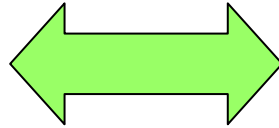
**Quando in una reazione chimica i composti che partecipano sono minerali, essi vengono consumati o prodotti a seconda della direzione di svolgimento della reazione stessa**

**Quando una reazione di questo tipo è all'equilibrio, sia i minerali prodotti che quelli che reagiscono sono stabili**

- E' possibile analizzare le condizioni ambientali nelle quali tipi diversi di minerali coesistono in equilibrio**
- E' possibile determinare quali minerali sono stabili o instabili in un particolare ambiente geochimico**

Le basi teoriche per svolgere questo tipo di studi sono definite da:

Legge di azione di  
massa



Relazione tra la  
variazione di energia  
libera standard di una  
reazione chimica e la  
sua costante di  
equilibrio a 25 °C

Si costruiscono **diagrammi** per analizzare la soluzione **incongruente** di minerali alluminosilicatici di rocce ignee e metamorfiche o la soluzione **congruente** in soluzioni acquose diluite

Le reazioni sono fondamentali per comprendere i processi di alterazione (weathering) e conducono alla formazione di ossidi, idrossidi, minerali argillosi e/o zeoliti a seconda dei vari tipi di ambienti geochimici della superficie terrestre

# Weathering chimico dei feldspati

Consideriamo la reazione di conversione di microclino a caolinite:



Usando i valori delle energie libere standard di formazione (tabulate) otteniamo:

$$\Delta G_R^\circ = [-(906.84) + 2(-67.70) + 4(-312.66)] - [2(-894.9) + 9(-56.687)]$$

$$\Delta G_R^\circ = +7.103 \text{ kcal}$$

Quindi a 25 °C la costante di equilibrio è data da:

$$K = 10^{-(7.103/1.364)} = 10^{-5.21}$$

Applicando la legge di azione di massa quindi abbiamo:

$$\frac{(H_4SiO_4)^4 (K^+)^2}{(H^+)^2} = 10^{-5.21}$$

Attività o fugacità dei  
reagenti e dei prodotti

Prendendo il logaritmo dell'espressione precedente abbiamo:

$$4 \log(H_4SiO_4) + 2 \log(K^+) - 2 \log(H^+) = -5.21$$

$$4 \log(H_4SiO_4) + 2 (\log(K^+) - \log(H^+)) = -5.21$$

Rielaborando ancora un po'...

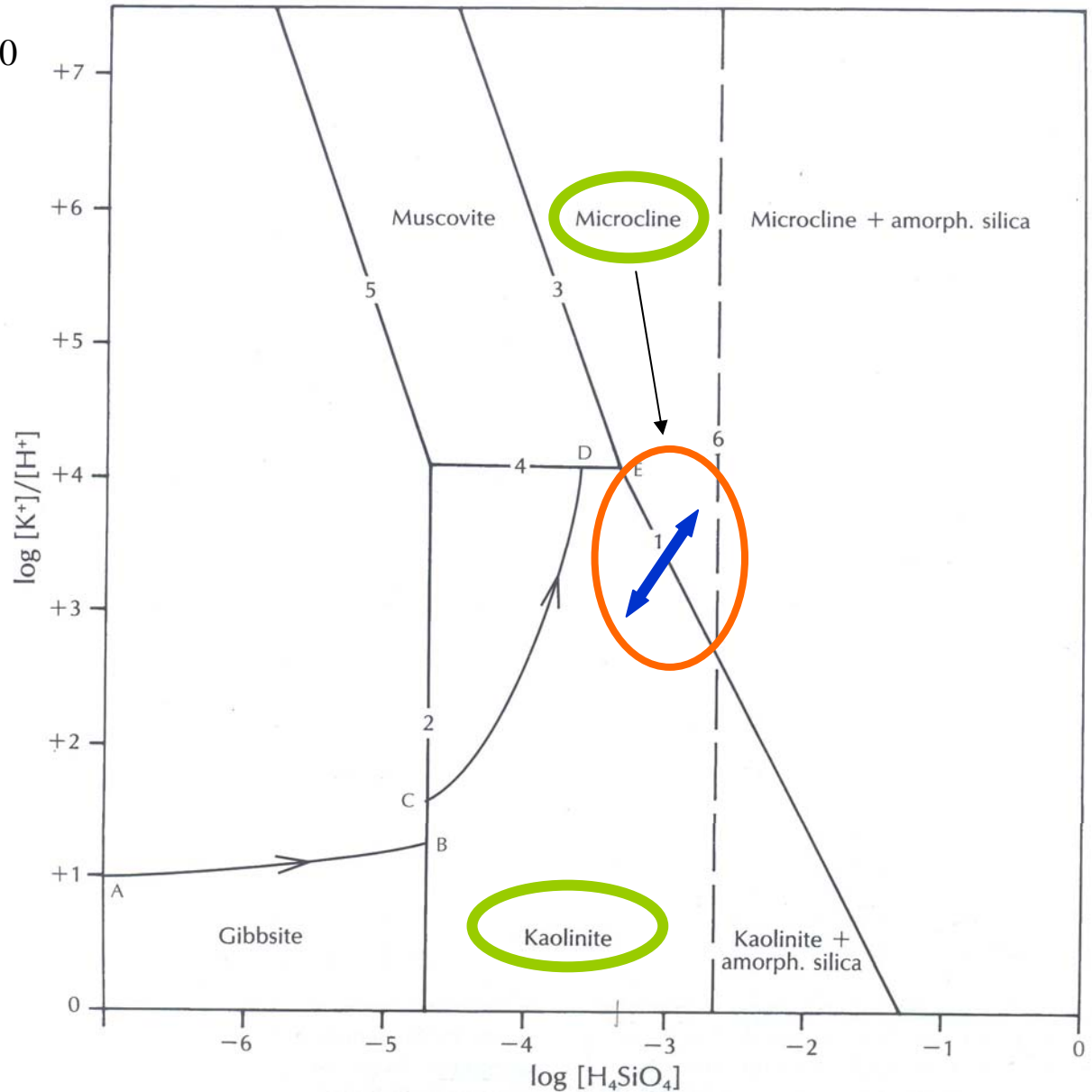


$$\log \left( \frac{K^+}{H^+} \right) = -2 \log(H_4SiO_4) - 2.60$$

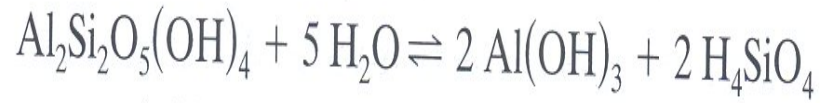
**y**      **x**

Stabilità di  
microclino e caolinite  
con  $K^+$ ,  $H^+$  ed  $H_4SiO_4$   
in soluzione acquosa  
a  $25^\circ C$  e  $P = 1 \text{ atm}$

Le equazioni per la  
definizione dei limiti di  
stabilità sono basate  
sui valori delle  
energie libere

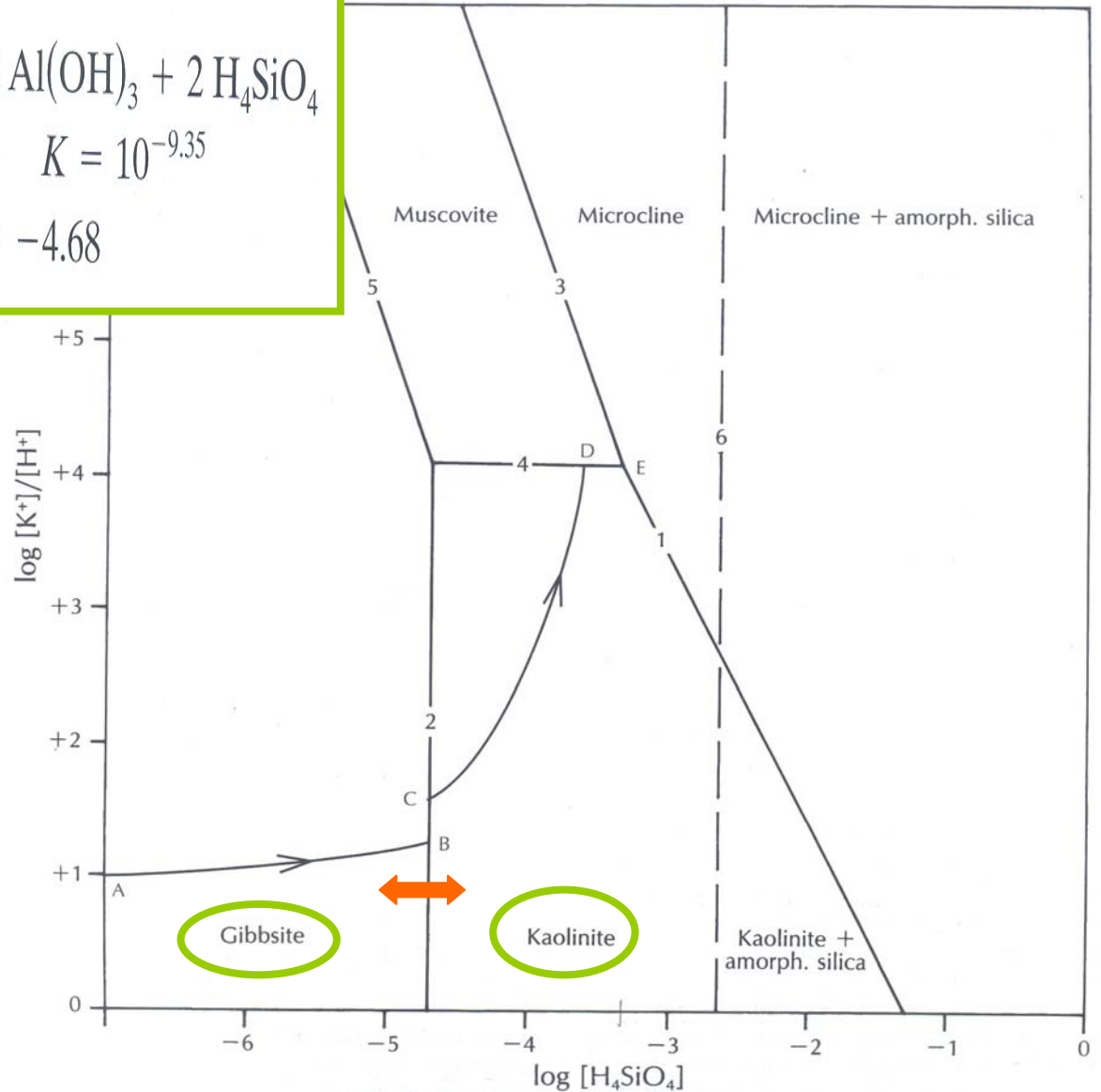


# Kaolinite-gibbsite



$$\Delta G_R^\circ = +12.755 \text{ kcal} \quad K = 10^{-9.35}$$

$$\log [\text{H}_4\text{SiO}_4] = -4.68$$

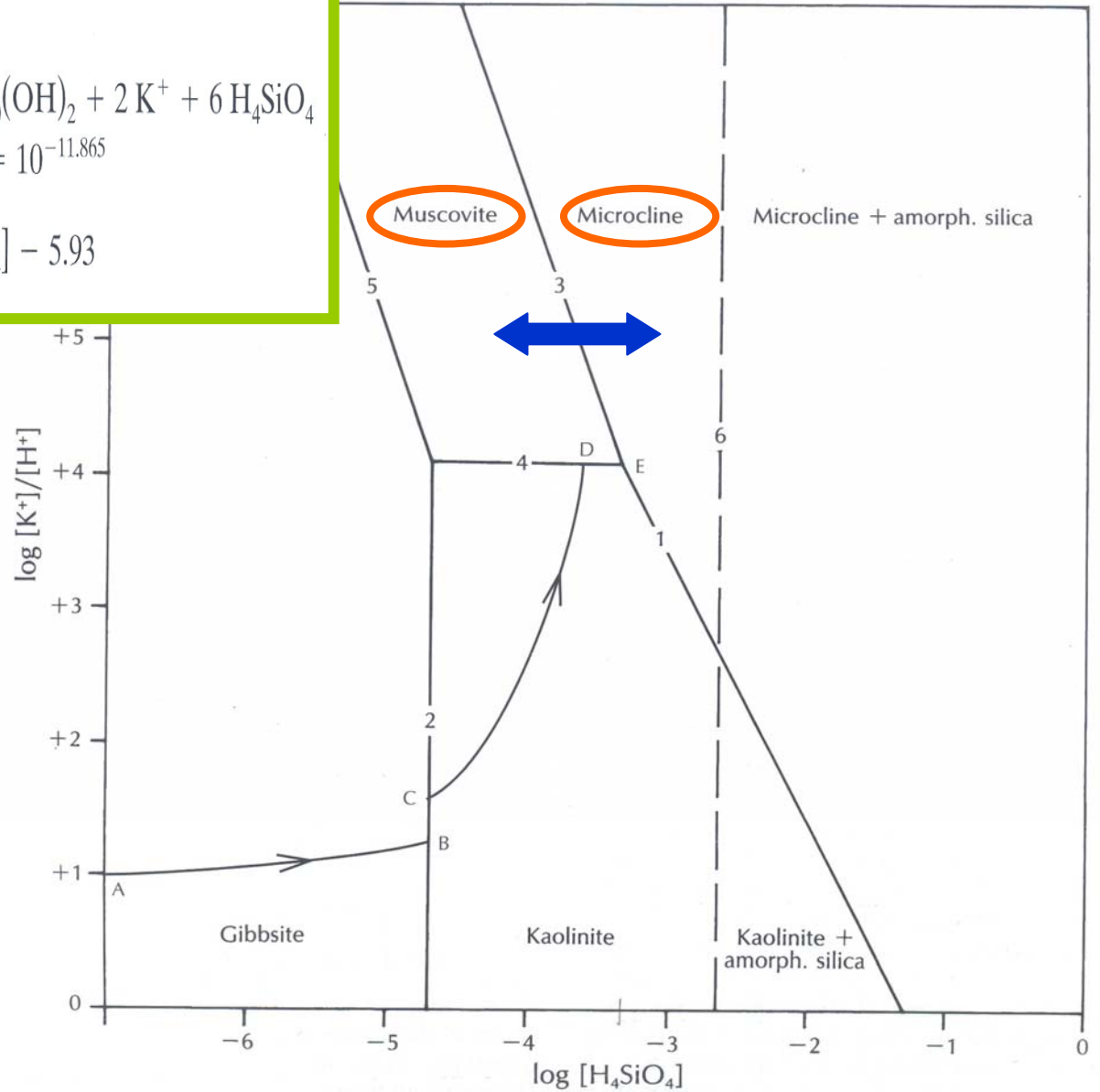


## Microcline-muscovite



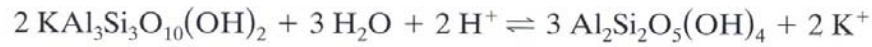
$$\Delta G_R^\circ = +16.184 \text{ kcal} \quad K = 10^{-11.865}$$

$$\log \frac{[\text{K}^+]}{[\text{H}^+]} = -3 \log [\text{H}_4\text{SiO}_4] - 5.93$$





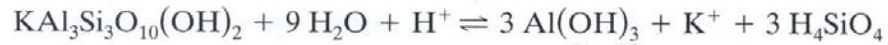
Muscovite–kaolinite



$$\Delta G_R^\circ = -11.059 \text{ kcal} \quad K = 10^{+8.11}$$

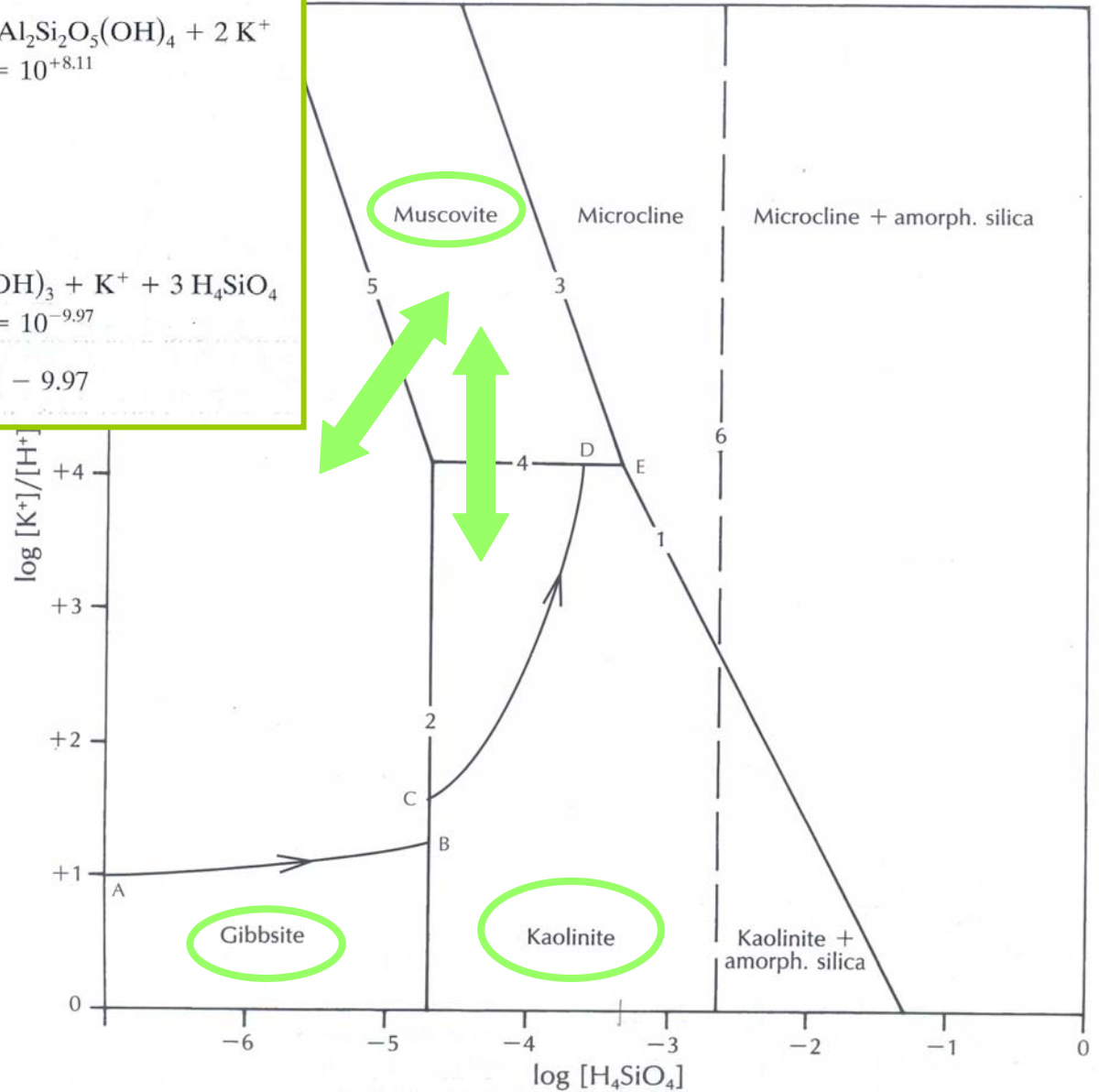
$$\log \frac{[\text{K}^+]}{[\text{H}^+]} = +4.05$$

Muscovite–gibbsite

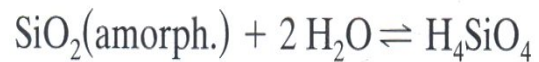


$$\Delta G_R^\circ = +13.603 \text{ kcal} \quad K = 10^{-9.97}$$

$$\log \frac{[\text{K}^+]}{[\text{H}^+]} = -3 \log [\text{H}_4\text{SiO}_4] - 9.97$$

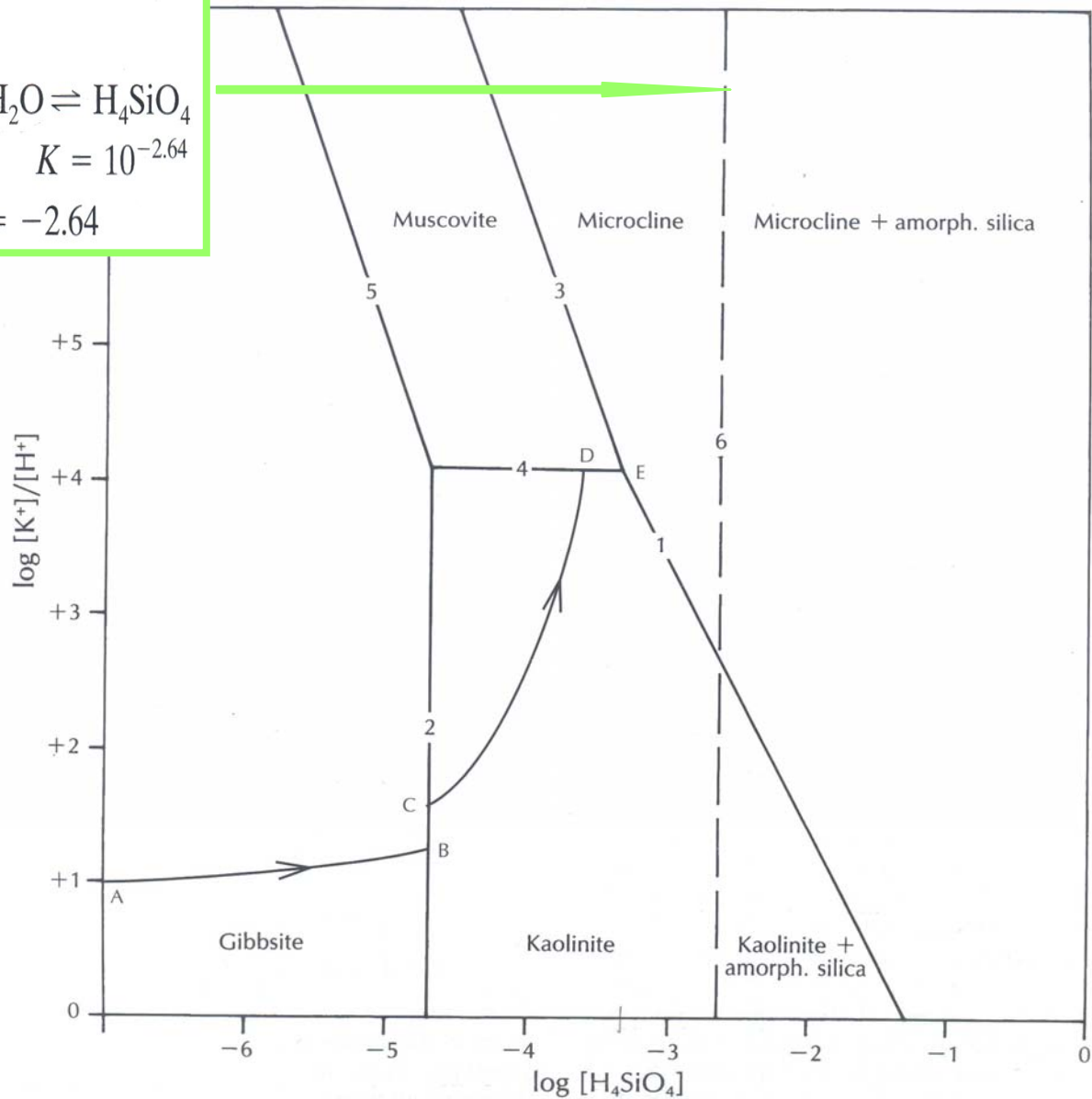


## Solubility limit of amorphous silica



$$\Delta G_R^\circ = +3.604 \text{ kcal} \quad K = 10^{-2.64}$$

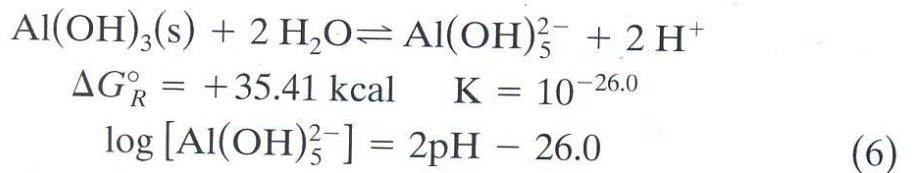
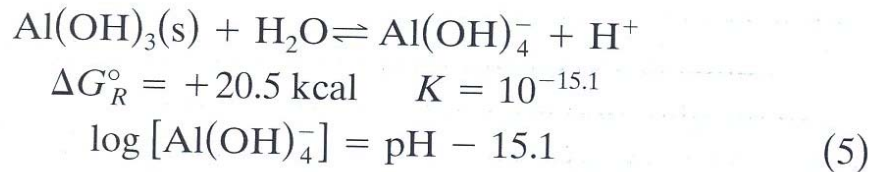
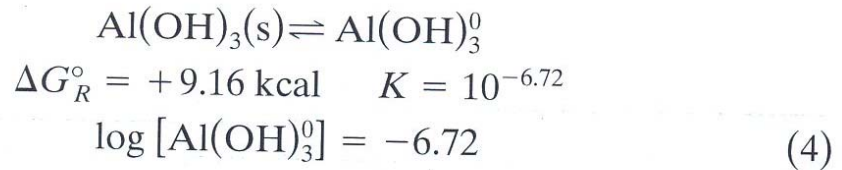
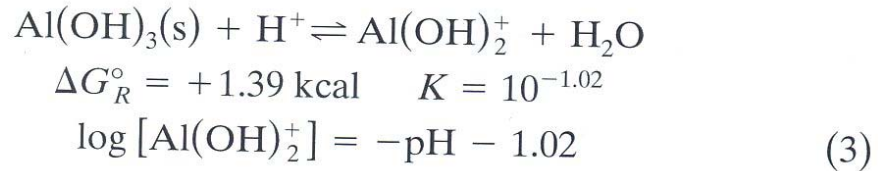
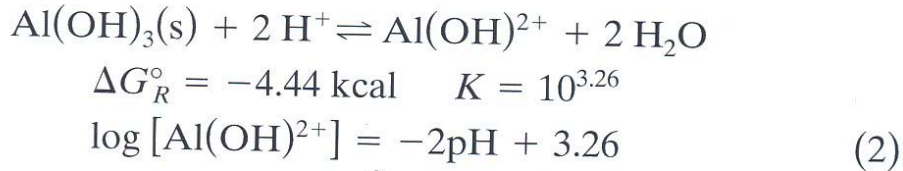
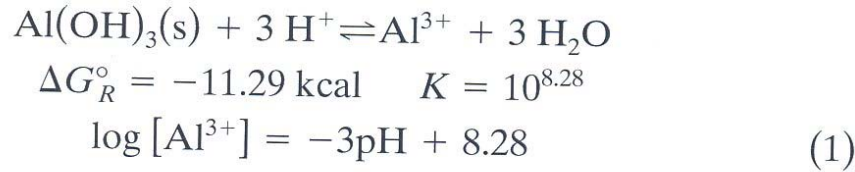
$$\log [\text{H}_4\text{SiO}_4] = -2.64$$



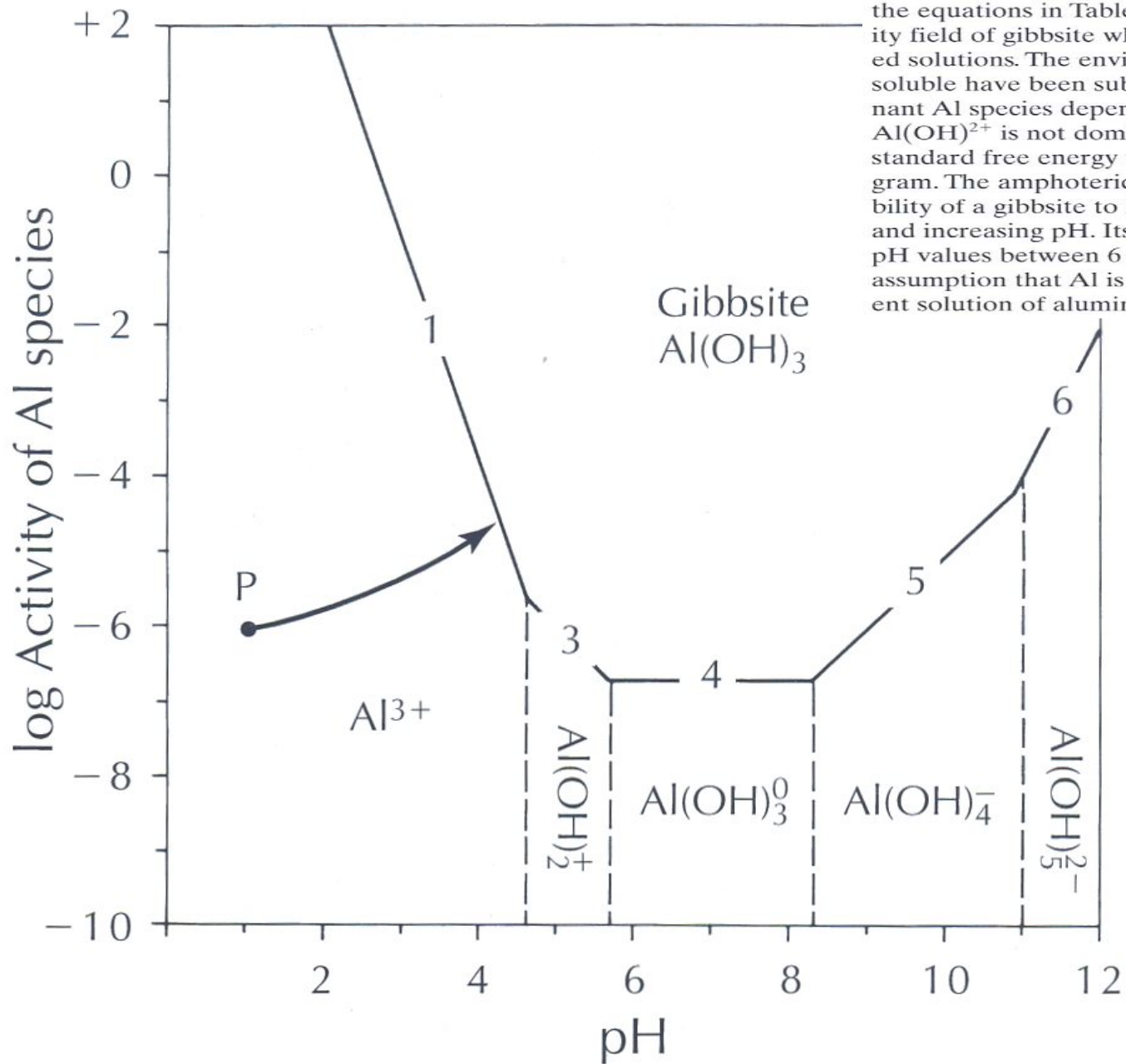
**I diagrammi di attività** sono in grado di fornire interessanti risposte a diverse problematiche geochimiche ed in particolare:

- **Quali sono le condizioni ambientali necessarie per la formazione di un dato minerale?**
- **Quali minerali sono stabili in un dato ambiente geologico?**
- **Quali ioni o molecole sono consumati o prodotti quando un minerale instabile reagisce in un dato ambiente geochimico?**
- **Quale è l'evoluzione chimica di una soluzione acquosa quando le reazioni avvengono in un sistema chiuso e con un piccolo rapporto  $H_2O$ /roccia?**

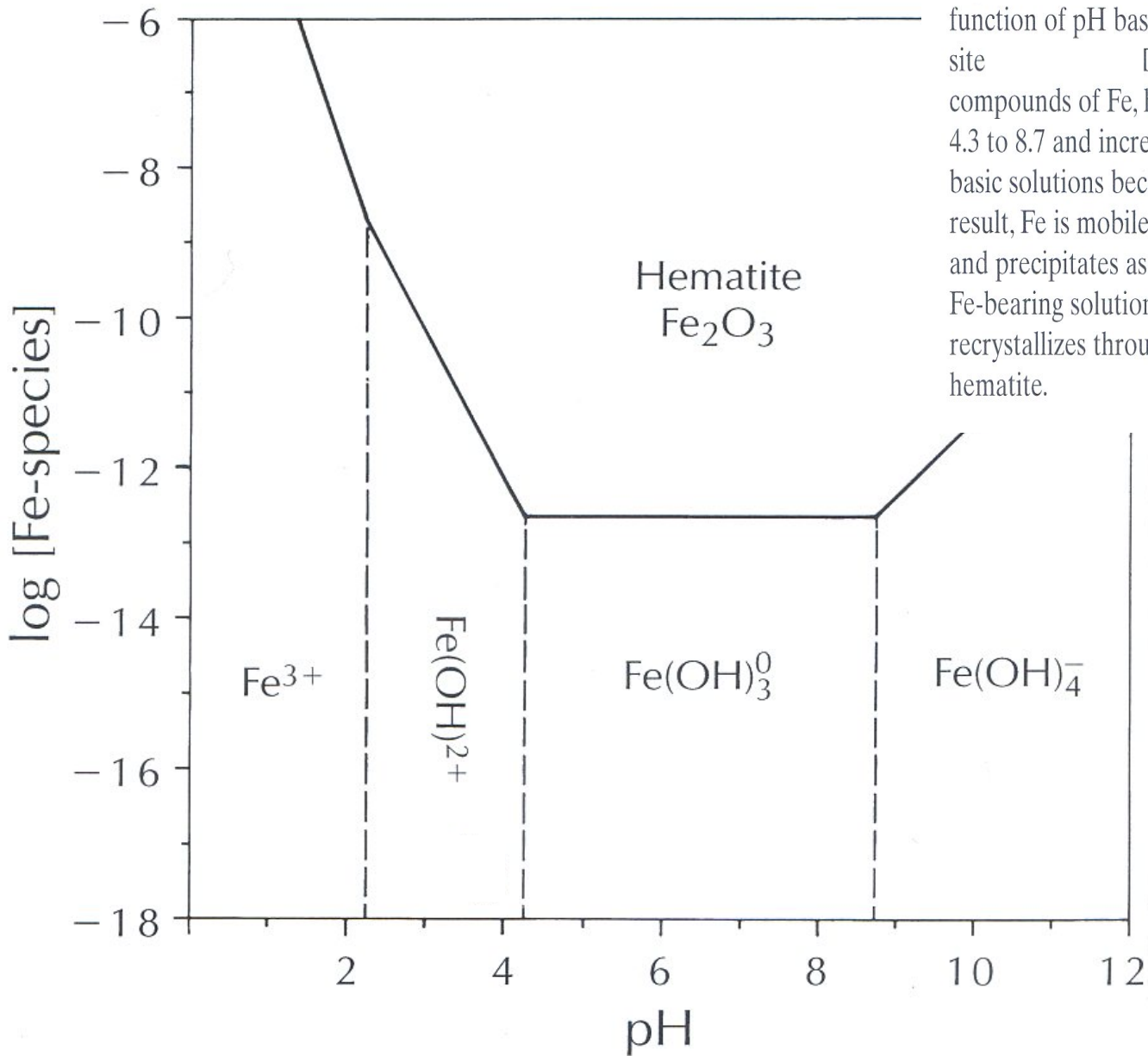
# Diagrammi di solubilità



Soluzione congruente  
della Gibbsite con  
prodotto di differenti  
forme ioniche e  
molecolari a 25°C



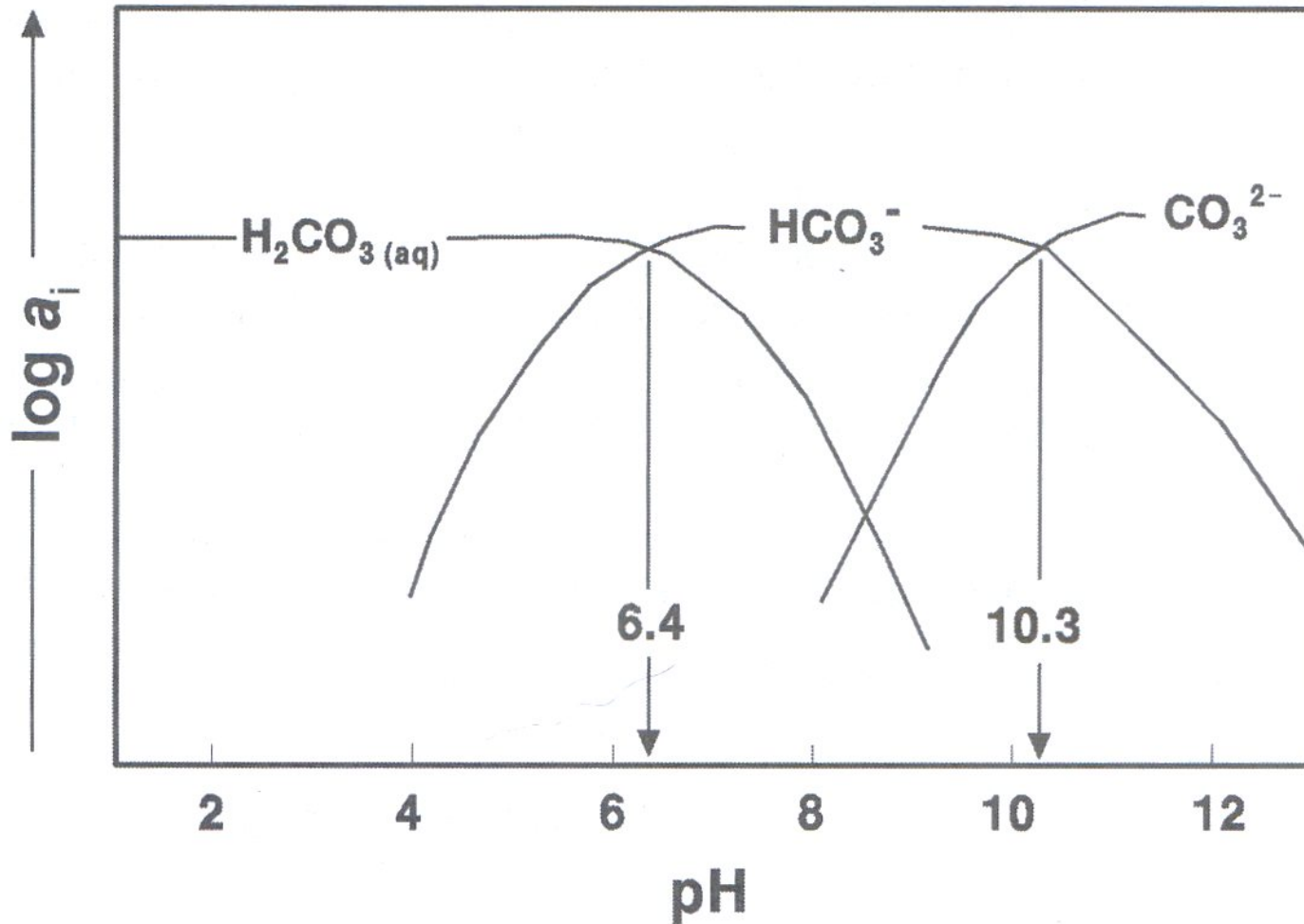
Congruent solubility of gibbsite as a function of the environmental pH at 25°C, based on the equations in Table. The lines define the stability field of gibbsite where it precipitates from saturated solutions. The environments in which gibbsite is soluble have been subdivided by identifying the dominant Al species depending on the pH. Note that  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  is not dominant at any pH according to the standard free energy values used to construct this diagram. The amphoteric character of Al causes the solubility of a gibbsite to increase with both decreasing and increasing pH. Its solubility is at a minimum at pH values between 6 and 8, which justifies the assumption that Al is conserved during the incongruent solution of aluminosilicates.



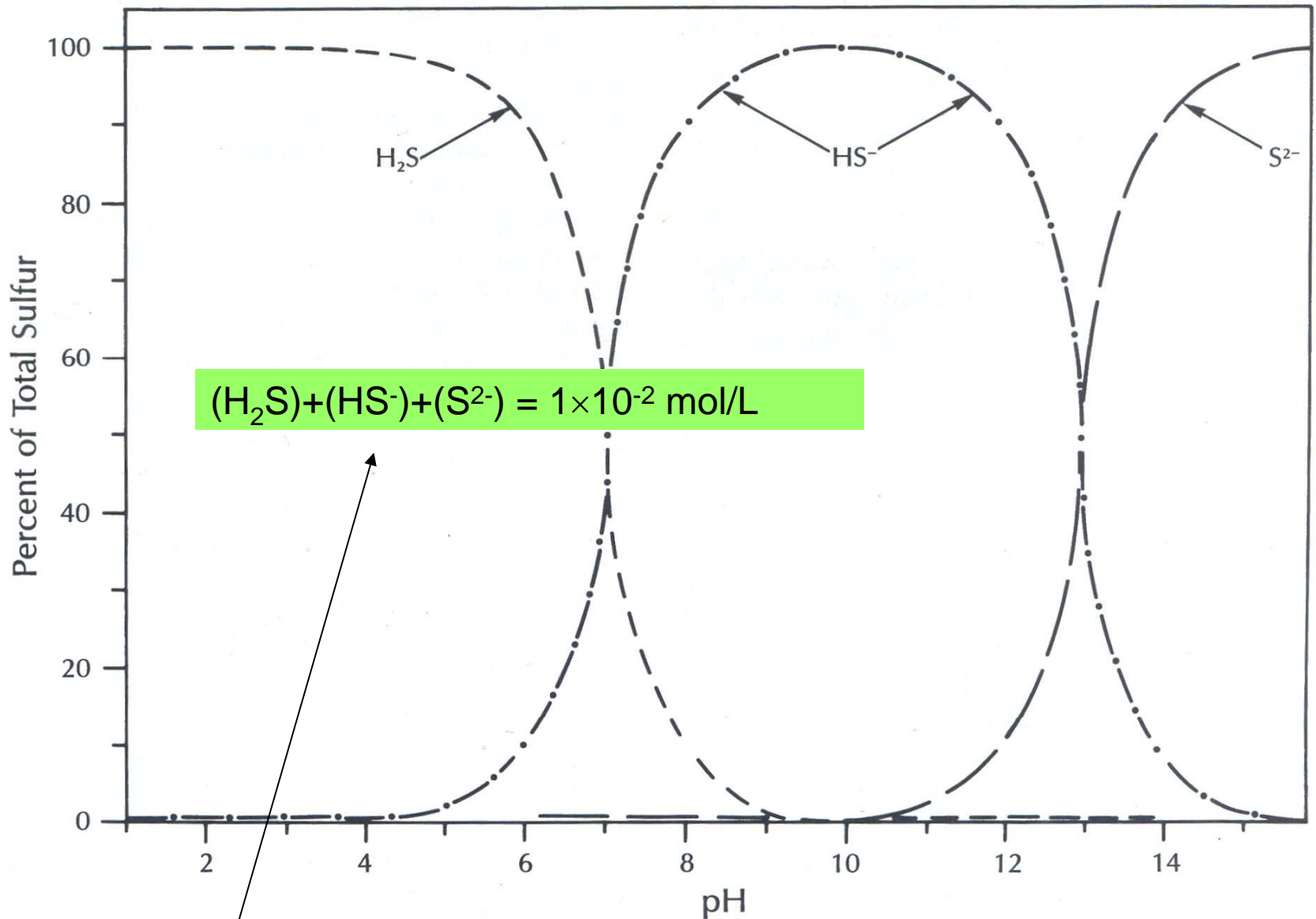
Congruent solubility of hematite as a function of pH based on equations like those for gibbsite

The solubility of hematite, or other compounds of Fe, has a minimum at pH values from 4.3 to 8.7 and increases both in more acid and in more basic solutions because Fe, like Al, is amphoteric. As a result, Fe is mobile in acidic and basic environments and precipitates as amorphous ferric hydroxide when Fe-bearing solutions are neutralized. Ferric hydroxide recrystallizes through lepidocrocite and goethite to hematite.

# Attività relativa delle varie specie del sistema dei carbonati in funzione del pH







The pH dependence of the abundances of S-bearing ions and molecules in a solution of  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  containing a fixed amount of S in solution. Note that  $\text{H}_2\text{S}$  is dominant at  $\text{pH} < 7.0$ ,  $\text{HS}^-$  dominates between  $\text{pH} = 7.0$  and  $12.9$ , and that  $\text{S}^{2-}$  is dominant only at  $\text{pH} > 12.9$ . However, all of the ions are present at all pH values even though their abundances may be small compared to that of the dominant ion.



## Diagrammi di fugacità

Ossidi, carbonati e solfuri dei metalli possono essere considerati in equilibrio rispettivamente con  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $S_2$ .

La fugacità dell'ossigeno varia da circa  $2 \times 10^{-1}$  atm in aria alla superficie della Terra a valori molto più bassi in ambienti anossici. A tale riguardo una delle cose più importanti da definire è quindi l'intervallo di valori che possiamo riscontrare per la fugacità di  $O_2$  negli ambienti della superficie terrestre.

L'implicazione più importante riguarda la definizione dei **limiti di stabilità** dell'acqua liquida

# Il pH e la dissociazione dell'H<sub>2</sub>O



Legge di Azione di Massa

$$\frac{(\text{H}^+)(\text{OH}^-)}{(\text{H}_2\text{O})} = 1 \times 10^{-14}$$

è uguale a 1 per  
definizione

Costante di dissociazione a 25 °C

$$(\text{H}^+) = (\text{OH}^-)$$

$$(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \longrightarrow \text{pH} = -\log_{10} (\text{H}^+)$$

Quando l'attività dello ione idrogeno in una soluzione è maggiore di  $10^{-7}$  mol/L,  $\text{pH} < 7$  (condizioni acide) e quando è minore di  $10^{-7}$  mol/L,  $\text{pH} > 7$  (condizioni basiche) a  $25\text{ }^\circ\text{C}$

Si può anche definire l'attività dell'idrossido  $\text{OH}^-$

$$\text{pOH} = -\log_{10} (\text{OH}^-)$$

da cui si ricava:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.0$$

*La costante di dissociazione dell'acqua, come vedremo in seguito, dipende dalla temperatura.*

## Dissociation Constant ( $K_w$ ) of Water at Different Temperatures

$T, ^\circ C$	$-\log K_w$	$T, ^\circ C$	$-\log K_w$
0	14.9435	30	13.8330
5	14.7338	35	13.6801
10	14.5346	40	13.5348
15	14.3463	45	13.3960
20	14.1669	50	13.2617
24	14.0000	55	13.1369
25	13.9965	60	13.0171

SOURCE: Weast et al. (1986), p. D-164.

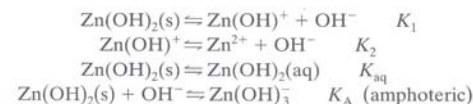
$$-\log K_w = 14.0000$$

$K_w = 10^{-14.0}$  a  $24^\circ C$  mentre a  $25^\circ C$  è leggermente più elevata

Dissociation Constants of Acids and Bases at 25°C<sup>a</sup>

Name	Formula	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>	pK <sub>A</sub>	pK <sub>aq</sub>	Ref. <sup>b</sup>
<b>Acids</b>							
Acetic	CH <sub>3</sub> COOH	4.75	—	—	—	—	1
Arsenious	H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> (aq)	9.2	—	—	—	—	2
Arsenic	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> (aq)	2.2	7.0	11.5	—	—	2
Boric	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (aq)	9.2	—	—	—	—	2
Carbonic	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (aq)	6.35	10.3	—	—	—	2
Hydrofluoric	HF(aq)	3.2	—	—	—	—	2
Phosphoric	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2.1	7.2	12.4	—	—	2
Hydrosulfuric	H <sub>2</sub> S(aq)	7.0	12.9?	—	—	—	2
Sulfuric	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (aq)	—	2.0	—	—	—	2
Hydroselenic	H <sub>2</sub> Se(aq)	3.9	15.0	—	—	—	2
Selenic	H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> (aq)	—	1.9	—	—	—	2
Silicic	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	9.71	13.28	9.86	13.1	—	3
					(pK <sub>4</sub> )		
<b>Bases (Hydroxides)</b>							
Ammonium	NH <sub>4</sub> OH(aq)	4.7	—	—	—	—	2
Aluminum, amorph.	Al(OH) <sub>3</sub>	12.3	10.3	9.0	-1.1	—	2
Aluminum, gibbsite	Al(OH) <sub>3</sub>	14.8	10.3	9.0	1.4	—	2
Beryllium, amorph.	Be(OH) <sub>2</sub>	—	—	—	2.2	—	2
Cadmium	Cd(OH) <sub>2</sub>	10.5	3.9	—	4.1?	6.7	2
Cobalt	Co(OH) <sub>2</sub>	10.6	4.3	—	5.2	6.5	2
Copper	Cu(OH) <sub>2</sub>	13.0	6.3	—	2.9	—	2
Ferrous	Fe(OH) <sub>2</sub>	10.6	4.5	—	5.1	8.4?	2
Ferric, amorph.	Fe(OH) <sub>3</sub>	16.5	10.5	11.8	4.4	—	2
Lead, red	PbO + H <sub>2</sub> O	9.0	6.3	—	1.4	4.4	2
Magnesium	Mg(OH) <sub>2</sub>	8.6	2.6	—	—	—	2
Manganese	Mn(OH) <sub>2</sub>	9.4	3.4	—	5.1	—	2
Mercurous, red	HgO + H <sub>2</sub> O	14.8	10.6	—	4.5	3.6	2
Nickel	Ni(OH) <sub>2</sub>	11.1	4.1	—	4	7	2
Silver	$\frac{1}{2}$ Ag <sub>2</sub> O + $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O	—	—	—	3.4	5.7	2
Thorium, amorph.	Th(OH) <sub>4</sub>	—	—	10.3	5.8	10.8	2
						(pK <sub>4</sub> )	
UO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	14.2	8.2	—	3.6	—	2
Vanadium	V(OH) <sub>3</sub>	—	—	11.7	—	—	2
VO	VO(OH) <sub>2</sub>	15.2	8.3	—	—	—	2
Zinc, amorph.	Zn(OH) <sub>2</sub>	10.5	5.0	—	1.9	4.4?	2

<sup>a</sup>Explanations: pK = -log K



“—” means “does not apply” or “unknown”.

<sup>b</sup>(1) Weast et al. (1986); (2) Krauskopf (1979); (3) calculated from thermodynamic data of Lindsay (1979).

le costanti di equilibrio  
per reazioni che  
coinvolgono acidi e basi  
si chiamano **costanti di  
dissociazione**

Un acido è un composto  
che rilascia ioni idrogeno in  
soluzione acquosa

Una base è un composto  
che rilascia ossidrili in  
soluzione acquosa

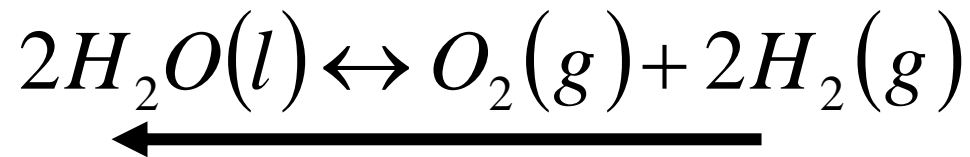


La definizione di Arrhenius in  
Geochimica può andare  
bene perché si lavora con  
soluzioni acquose di elettroliti

# Limiti di stabilità dell'acqua

$H_2O$  si dissocia in  $H^+$  ed  $OH^-$  ed il prodotto dell'attività ionica a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  è circa  $1 \times 10^{-14}$

$H_2O$  però deve anche mantenere un equilibrio con le specie gassose  $O_2$  ed  $H_2$



La variazione di energia libera standard di questa reazione è  $\Delta G^\circ_R = +113.374\text{ kcal}$  e la costante di equilibrio è  $K = 10^{-83.1}$ . Quindi all'equilibrio:

$$(O_2)(H_2)^2 = 10^{-83.1}$$

$$(O_2)(H_2)^2 = 10^{-83.1}$$

La pressione di tutti i gas che si trovano naturalmente sulla superficie della Terra deve essere  **$\leq 1 \text{ atm}$**

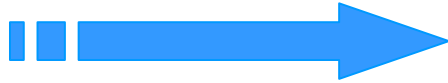
Se la pressione risale a valori più elevati essi espandono contro l'atmosfera (si formano bolle nell'acqua esposta alla pressione atmosferica e i gas essolvono)

Quindi le fugacità di  **$O_2$**  ed  **$H_2$**  devono rimanere  **$< 1 \text{ atm}$**  se acqua liquida è stabile al livello del mare sulla superficie terrestre

Se per ipotesi la fugacità di  **$H_2$**  da sola è pari ad  **$1 \text{ atm}$** , allora quella di  **$O_2$**  deve essere bassissima, compatibilmente con la presenza di acqua liquida

$$(O_2)(1 \text{ atm})^2 = 10^{-83.1}$$

$$(O_2)(1 \text{ atm})^2 = 10^{-83.1}$$



Allora la fugacità di  $O_2$  in presenza di acqua liquida può variare da **1.0** a  **$10^{-83.1}$**  atm

In modo simile la fugacità di  $H_2$  può variare da **1** a  **$10^{-41.6}$**

$$(1 \text{ atm})(H_2)^2 = 10^{-83.1}$$



# Conseguenze: ossidi e carbonati di Fe

Quando Fe metallico viene esposto all'aria si formano ossidi quali **wustite** (FeO), **magnetite** (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ed **ematite** (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

L'ossidazione del Fe metallico può quindi essere rappresentata mediante una serie di reazioni partendo dalla formazione di wustite:



All'equilibrio:  $\frac{1}{(\text{O}_2)^{1/2}} = 10^{43.0}$   $\longrightarrow$   $(\text{O}_2) = 10^{-86.1}$

Wustite può coesistere in equilibrio con Fe metallico **SOLO** quando la fugacità di O<sub>2</sub> è inferiore rispetto ai valori riscontrati nei normali ambienti terrestri

Possiamo continuare con le reazioni chimiche che interessano il Fe metallico considerando la trasformazione **wustite** → **magnetite** ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) oppure analizzando la trasformazione del Fe metallico direttamente a magnetite



Preferibile perché wustite non esiste nelle rocce terrestri

$$\Delta G^\circ_R = -242.6 \text{ kcal} \quad K = 10^{177.86}$$

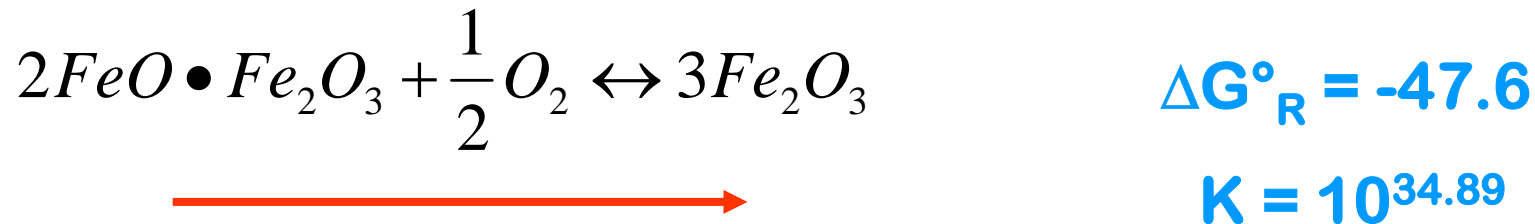
All'equilibrio la fugacità di  $\text{O}_2$  deve essere minore di  $10^{-88.92}$ , un valore più basso di quello relativo alla fugacità di  $\text{O}_2$  in equilibrio con acqua liquida

**Conseguenza:** Fe metallico non può essere stabile sulla superficie della Terra dove la fugacità di  $\text{O}_2 > 10^{-83.1} \text{ atm}$



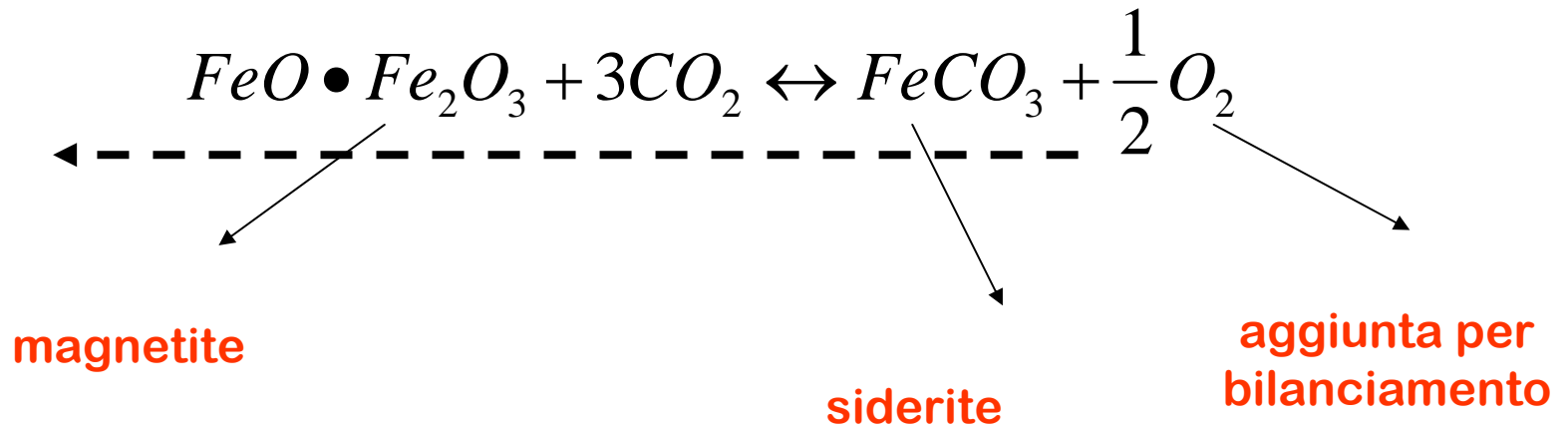
La magnetite invece è presente negli ambienti terrestri ed è quindi stabile per valori della fugacità di  $O_2$  compatibili con quelli dell'acqua liquida

Consideriamo la reazione tra magnetite ed ematite al fine di vedere se ci sono dei limiti di stabilità per la magnetite:



Magnetite ed ematite sono in equilibrio per valori della fugacità di  $O_2$  tra  $10^{-69.8}$  e  $1.0 \text{ atm}$

Il sistema può essere complicato aggiungendo **siderite** ( $\text{FeCO}_3$ )  
(magnetite ed ematite reagiscono con  $\text{CO}_2$ )



La reazione è di **ossido-riduzione** e non può essere bilanciata solo in termini delle masse in gioco. E' necessario anche tener conto del **trasferimento di elettroni** che è avvenuto (addizione di  $\text{O}_2$ )

$$\Delta G^\circ_R = + 44.48 \text{ kcal}$$

$$K = 10^{-32.61}$$

All'equilibrio:

$$\frac{(O_2)^{1/2}}{(CO_2)^3} = 10^{-32.61}$$

Se dell'espressione si prendono i logaritmi in base 10 si ottiene:

$$\frac{1}{2} \log(O_2) - 3 \log(CO_2) = -32.61$$

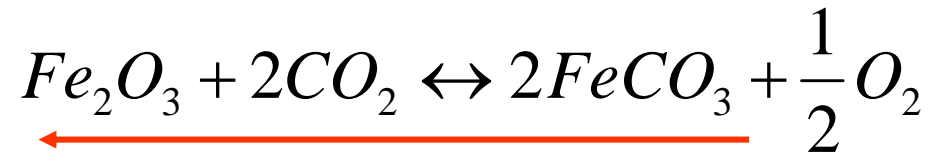
$$\log(O_2) = 6 \log(CO_2) - 65.22$$

**y**

**x**

**intercetta**

In modo simile l'ematite reagisce con  $\text{CO}_2$  per formare siderite:



$$\Delta G^\circ_{\text{R}} = + 45.52 \text{ kcal}$$

$$K = 10^{-33.37}$$

$$\log(\text{O}_2) = 4 \log(\text{CO}_2) - 66.74$$



**y**



**x**



**intercetta**

Le equazioni ottenute rappresentano **equilibri solido-gas** che possono essere riportati in un diagramma binario le cui coordinate sono  **$\log(\text{O}_2)$**  (ordinata) e  **$\log(\text{CO}_2)$**  (ascissa)

*Si ottengono così i **diagrammi di fugacità** per gli ossidi e i carbonati di Fe che indicano le fugacità dei due gas che sono richieste affinché i due minerali siano stabili*

I diagrammi aiutano anche a **prevedere** la direzione delle reazioni solido-gas che si possono avere quando un particolare minerale è posto in un ambiente in cui è stabile un altro tipo di solido

**Mt = magnetite**

**H = hematite**

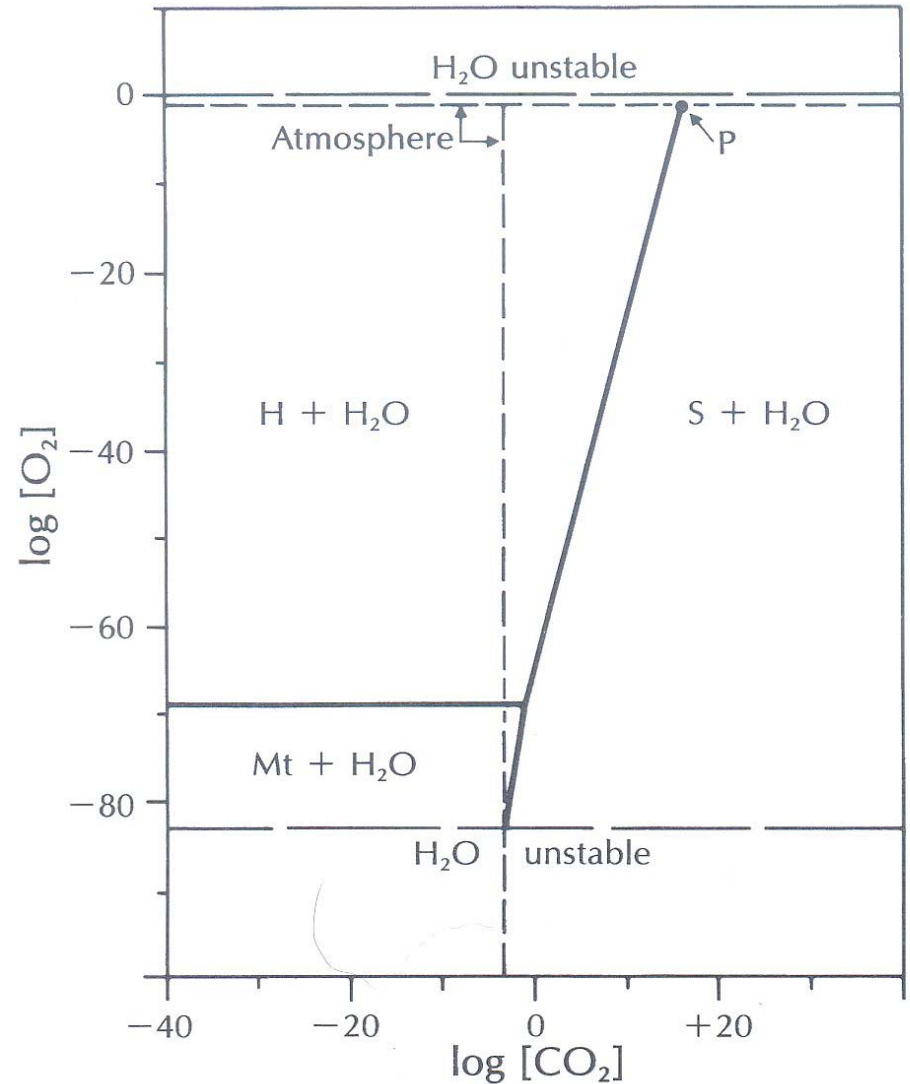
**S = siderite**

**P = condizioni in cui siderite è stabile in contatto con O<sub>2</sub> atmosferico**

**Ematite e siderite non sono stabili in contatto con l'atmosfera dove**

**(O<sub>2</sub>) = 2×10<sup>-1</sup> atm e (CO<sub>2</sub>) = 3×10<sup>-4</sup> atm**

*La conseguenza è che quando **siderite** o **magnetite** sono esposte in atmosfera, si ha la conversione a **ematite***





# Ossidi e solfuri di Cu

Il Cu forma ossidi quali la cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) e tenorite ( $\text{CuO}$ ) e solfuri quali calcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) e covellite ( $\text{CuS}$ )

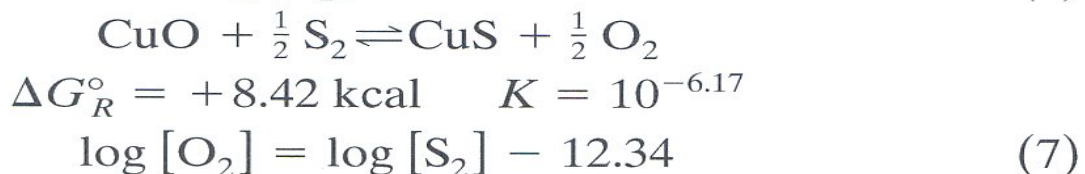
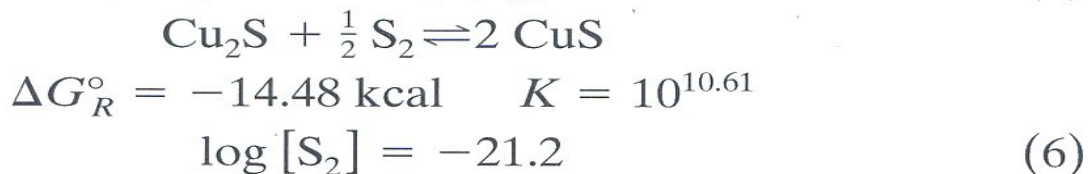
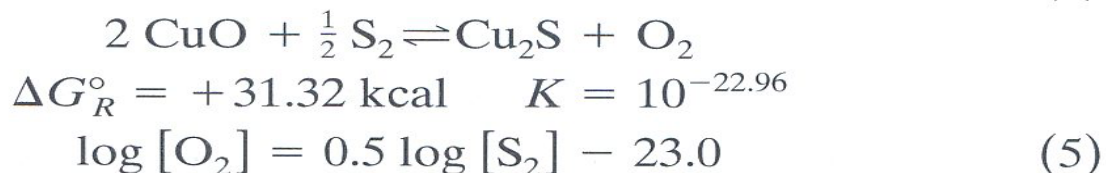
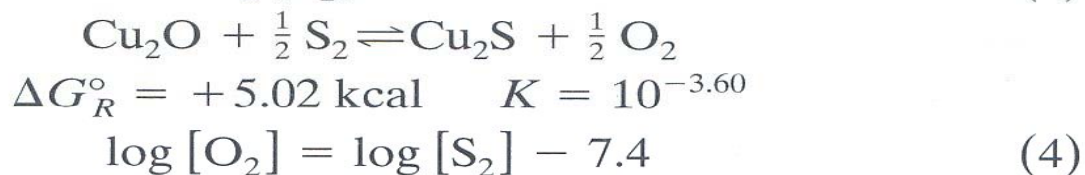
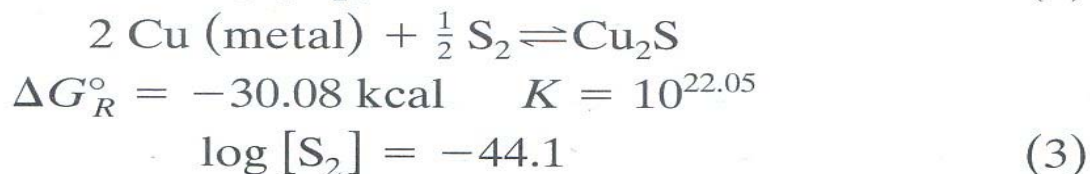
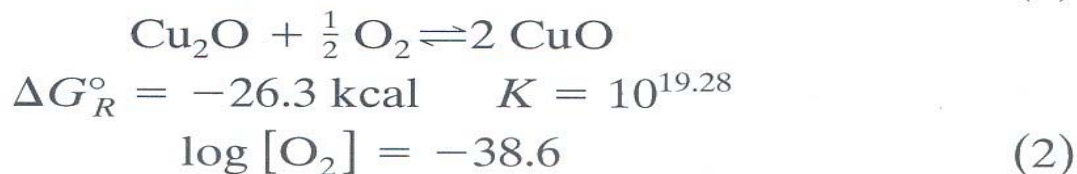
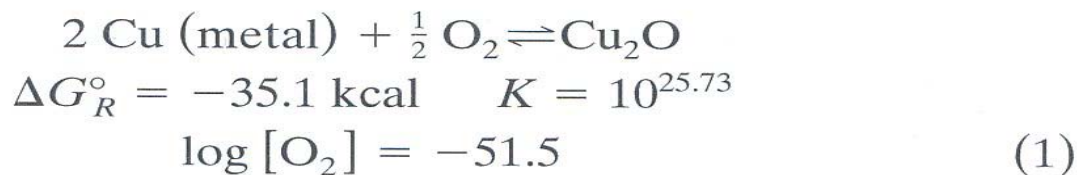


Cu è  
univalente

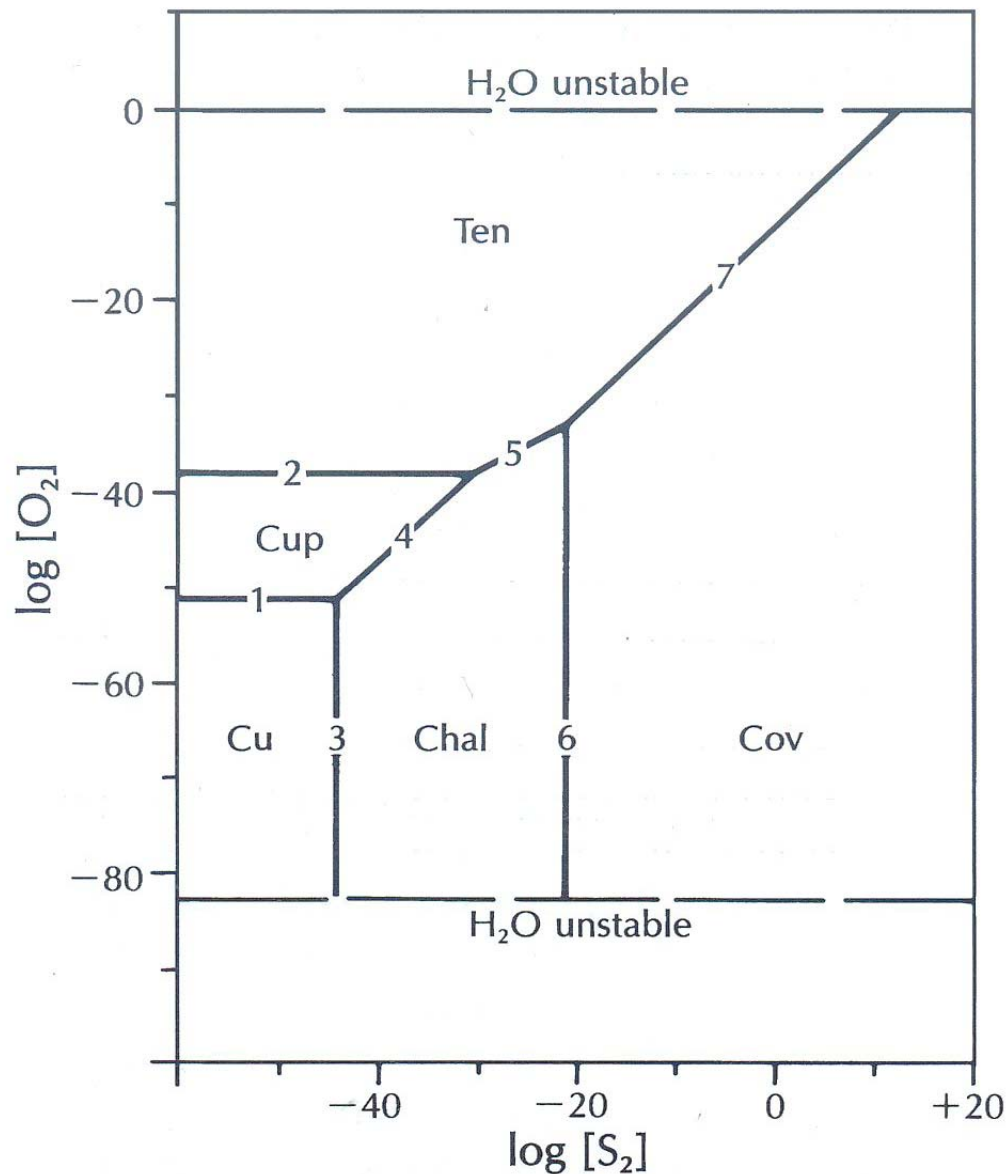
Cu è divalente

Quindi quando Cu metallico si trova nella forma univalente o divalente si ha un trasferimento di elettroni verso  $\text{O}_2$  e  $\text{S}_2$ , dipendendo dal composto prodotto

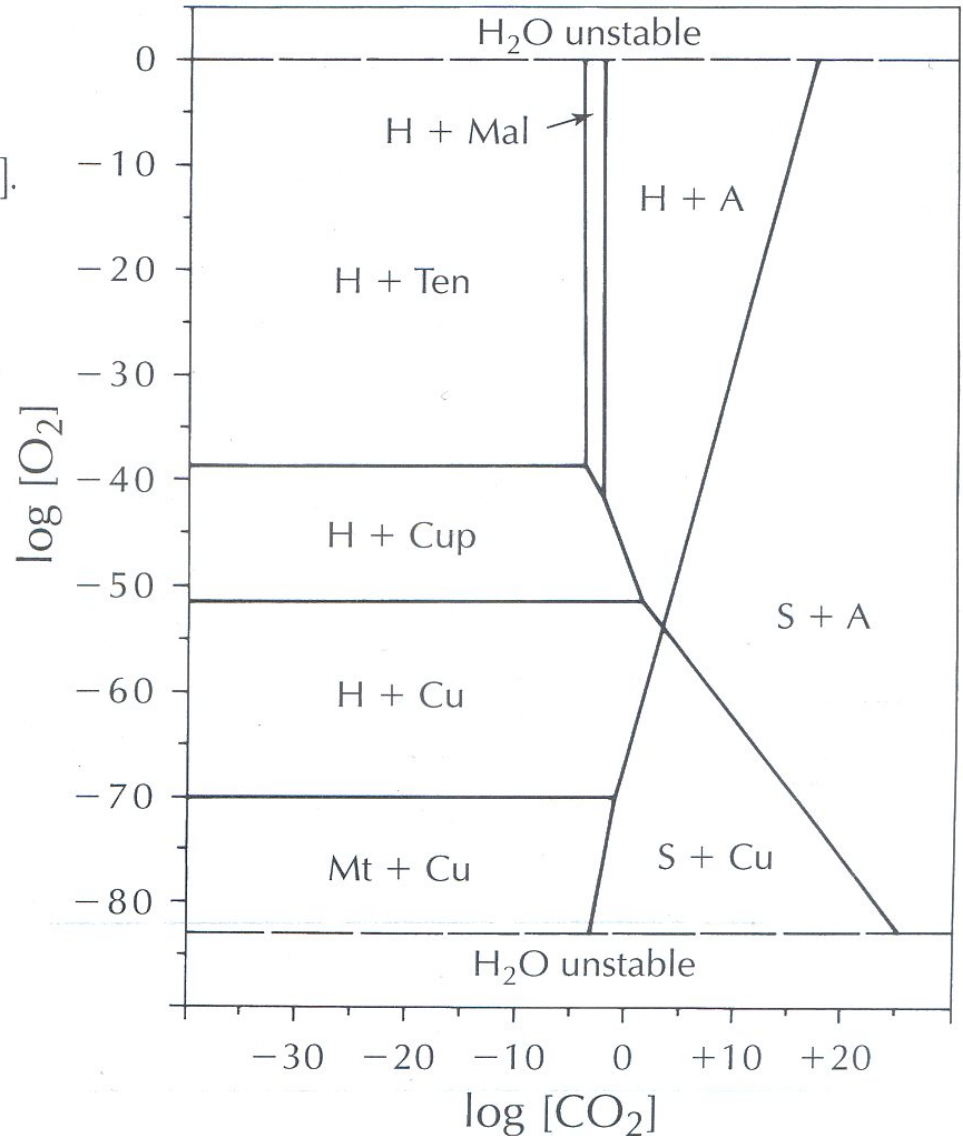
## Equazioni richieste per costruire i diagrammi di fugacità



Fugacity diagram for the oxides and sulfides of Cu. Cu = metallic Cu, Cup = cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), Ten = tenorite ( $\text{CuO}$ ), Chal = chalcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), and Cov = covellite ( $\text{CuS}$ ), based on equations in Table 12.5. Metallic Cu is stable in the presence of water, but when it is exposed to the atmosphere, it reacts to form tenorite. Note that  $G_f^\circ$  of  $\text{S}_2(\text{g})$  is not zero because the stable form of S in the standard state is the rhombic solid.



Combined fugacity diagram for Fe and Cu and their oxides and carbonates.  
 H = hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ); Mt = magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ );  
 S = siderite ( $\text{FeCO}_3$ ); Cu = native Cu; Cup = cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ); Ten = tenorite ( $\text{CuO}$ ); Mal = malachite [ $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ]; A = azurite [ $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ].  
 The boundaries between tenorite and malachite and between malachite and azurite were drawn after Garrels and Christ (1965). This diagram indicates the environmental conditions under which certain assemblages of Fe and Cu minerals can occur together.



# Processi di ossidazione-riduzione

Le reazioni di ossidazione-riduzione (reazioni redox) descrivono il processo di trasferimento degli elettroni e possono interessare atomi, molecole, ioni.

Per molti elementi lo stato di ossidazione è un fattore importante nel determinare il suo comportamento negli ambienti naturali. Per esempio,  $\text{Fe}^{2+}$  è più solubile in acqua di  $\text{Fe}^{3+}$ . Se nell'acqua sono presenti ioni  $\text{Fe}^{2+}$  e la soluzione viene esposta a concentrazioni di ossigeno maggiori (es. acqua di falda che viene pompata in superficie), parte del Fe si ossiderà a  $\text{Fe}^{3+}$  e idrossido di Fe precipiterà dalla soluzione.

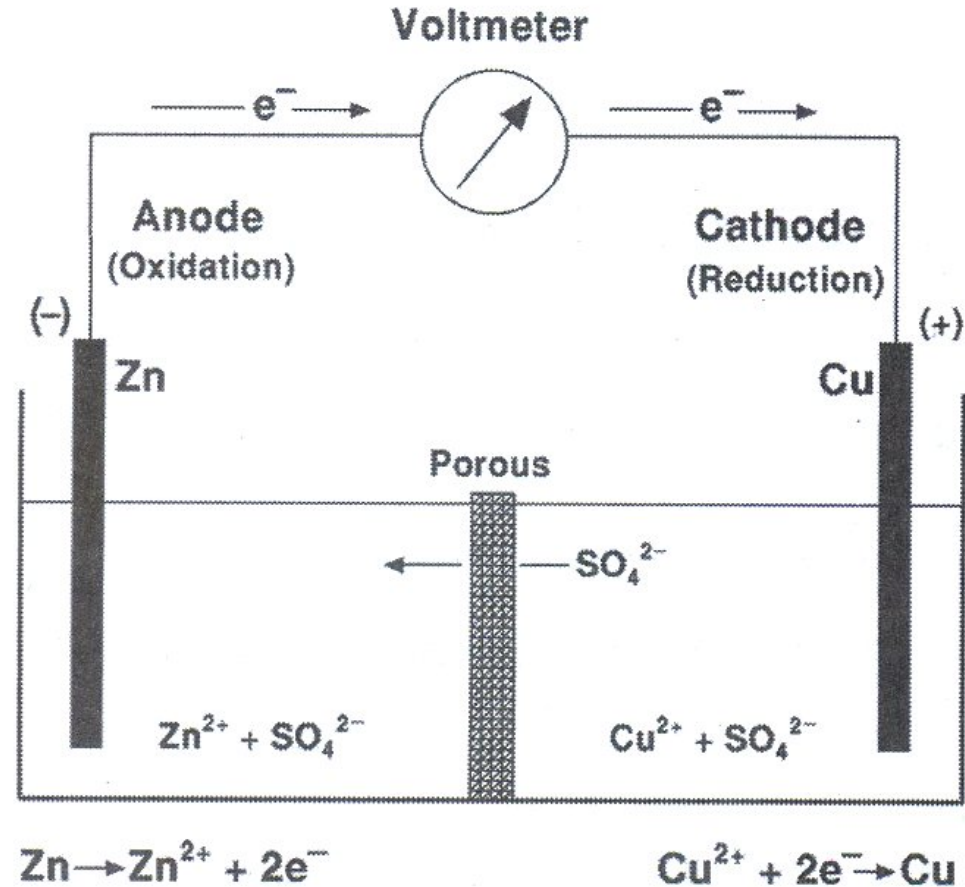
Le reazioni di ossidazione-riduzione giocano un ruolo chiave nel trasporto e nel destino finale di vari contaminanti

## Cella elettrochimica Zn-Cu

Elettrodi di Cu e Zn metallico sono immersi in una soluzione di  $\text{CuSO}_4$ .

Gli elettroni fluiscono da sinistra verso destra e si registra un potenziale attraverso un voltmetro.

Al passare del tempo il potenziale diminuisce fino a diventare uguale a zero, ciò associato alla crescita della concentrazione di  $\text{Zn}^{2+}$  nella semi-cella di sinistra e alla diminuzione della concentrazione di  $\text{Cu}^{2+}$  nella semi-cella di destra.



**Ossidazione = perdita di elettroni**

**Riduzione = guadagno di elettroni**

Il voltaggio generato dal flusso di elettroni è chiamato forza elettromotrice (emf).

La forza elettromotrice è legata alla energia libera di Gibbs di una reazione di ossidazione-riduzione:

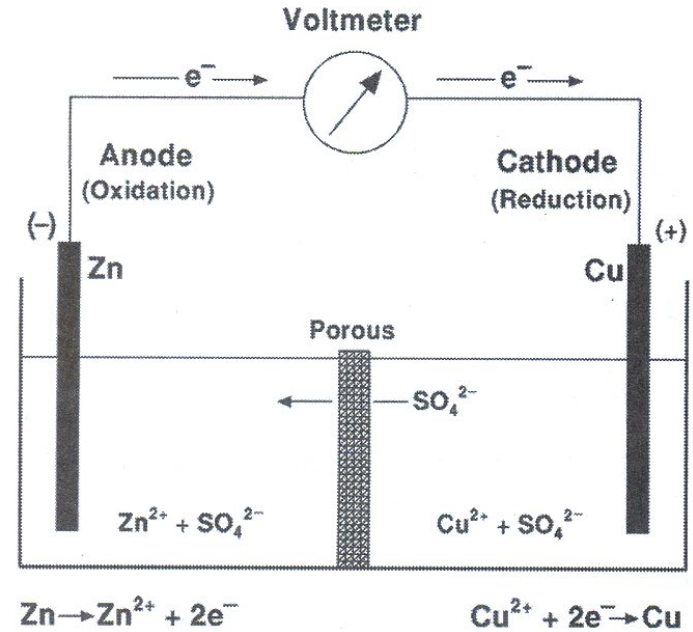
$$\Delta G_R = -nFE$$

energia libera in uno stato qualsiasi

forza elettromotrice

numero di elettroni trasferiti nel processo

costante di Faraday, (96,489 coulombs/mol; 23.06 kcal/volt/grammo equivalente)





Poiché non si può misurare solo la forza elettromotrice di una semi-cella, è necessario introdurre un elettrodo metallico che funzioni come un **riferimento**, assegnandogli un potenziale definito.

L'elettrodo di riferimento universalmente accettato è quello ad idrogeno per il quale il valore di  $E^\circ$  è arbitrariamente posto uguale a 0.00V ( $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ):



Se  $E^\circ = 0.00 \text{ V}$ , allora  $\Delta G_{\text{R}}^\circ = 0.00$  da cui segue che  $G^\circ(\text{H}^+) = G^\circ(\text{e}^-) = 0.00$ . Adesso è possibile determinare le efm di una qualsiasi reazione nei confronti dell'elettrodo standard ad idrogeno.

**Eh** è la forza elettromotrice di una reazione quando misurata in relazione all'elettrodo standard ad idrogeno.



Electromotive Series for Selected Half-Reactions  
Arranged in Order of Decreasing Strengths as  
Reducing Agents\*

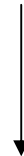
Oxidizing agent			Reducing agent	Standard electrode potential, V
Li <sup>+</sup>	+1e <sup>-</sup>	→	Li	-3.045
Na <sup>+</sup>	+1e <sup>-</sup>	→	Na	-2.714
Pu <sup>3+</sup>	+3e <sup>-</sup>	→	Pu	-2.07
Th <sup>4+</sup>	+4e <sup>-</sup>	→	Th	-1.90
Np <sup>3+</sup>	+3e <sup>-</sup>	→	Np	-1.86
Al <sup>3+</sup>	+3e <sup>-</sup>	→	Al	-1.66
U <sup>4+</sup>	+4e <sup>-</sup>	→	U	-1.38
Mn <sup>2+</sup>	+2e <sup>-</sup>	→	Mn	-1.18
V <sup>3+</sup>	+3e <sup>-</sup>	→	V	-0.87
Zn <sup>2+</sup>	+2e <sup>-</sup>	→	Zn	-0.763
S	+2e <sup>-</sup>	→	S <sup>2-</sup>	-0.44
Fe <sup>2+</sup>	+2e <sup>-</sup>	→	Fe	-0.41
Cd <sup>2+</sup>	+2e <sup>-</sup>	→	Cd	-0.403
Co <sup>2+</sup>	+2e <sup>-</sup>	→	Co	-0.277
Ni <sup>2+</sup>	+2e <sup>-</sup>	→	Ni	-0.250
Sn <sup>2+</sup>	+2e <sup>-</sup>	→	Sn	-0.140
Pb <sup>2+</sup>	+2e <sup>-</sup>	→	Pb	-0.126
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
2H <sup>+</sup>	+2e <sup>-</sup>	→	H <sub>2</sub>	0.00
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
Ti <sup>4+</sup>	+1e <sup>-</sup>	→	Ti <sup>3+</sup>	0.04
Sn <sup>4+</sup>	+2e <sup>-</sup>	→	Sn <sup>2+</sup>	0.15
Cu <sup>2+</sup>	+2e <sup>-</sup>	→	Cu	0.337
Cu <sup>+</sup>	+1e <sup>-</sup>	→	Cu	0.521
Se	+2e <sup>-</sup>	→	Se <sup>2-</sup>	0.67
Fe <sup>3+</sup>	+1e <sup>-</sup>	→	Fe <sup>2+</sup>	0.771
Ag <sup>+</sup>	+1e <sup>-</sup>	→	Ag	0.799
Pu <sup>4+</sup>	+1e <sup>-</sup>	→	Pu <sup>3+</sup>	0.97
Au <sup>3+</sup>	+3e <sup>-</sup>	→	Au	1.50
Co <sup>3+</sup>	+1e <sup>-</sup>	→	Co <sup>2+</sup>	1.82

\*Data from Daniels and Alberty (1967) and Faure (1998).

$E_H$  quindi è un parametro ambientale che riflette il potenziale di ossido-riduzione complessivo di un sistema naturale rispetto all'elettrodo ad idrogeno.

L'elettrodo ad idrogeno non è facilmente trasportabile in campagna, e in tal caso le misure sono effettuate utilizzando un elettrodo a Pt e uno di riferimento. Le misure sono poi corrette al valore che sarebbe osservato se l'elettrodo di riferimento fosse ad idrogeno:

$$E_H = E_{\text{misurato}} - E_{\text{riferimento}}$$



si usa spesso un elettrodo a calomelano per cui

$$E_{\text{riferimento}} = 244.4 \text{ mV (25}^\circ\text{C)}$$

## The Nernst Equation and Eh

Consider the following generalized oxidation–reduction reaction:



As we did

we can write this reaction in terms of free energy.

$$\Delta G_{\text{R}} = \Delta G_{\text{R}}^0 + RT \ln \frac{[C_{\text{red}}]^c [D_{\text{ox}}]^d}{[A_{\text{ox}}]^a [B_{\text{red}}]^b} \quad (4-3)$$

Substituting for  $\Delta G_{\text{R}} = -n\mathcal{F}E$  and  $\Delta G_{\text{R}}^0 = -n\mathcal{F}E^\circ$  gives

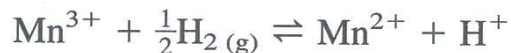
$$E = E^\circ - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{[C_{\text{red}}]^c [D_{\text{ox}}]^d}{[A_{\text{ox}}]^a [B_{\text{red}}]^b} = E^\circ - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln K \quad (4-4)$$

Equation 4–4 is referred to as the *Nernst equation* and can be used to calculate the emf of an oxidation–reduction reaction under any conditions.  $E^\circ$  is the emf of the reaction in the standard state,  $R$  is the gas constant ( $8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),  $T$  is the temperature (K),  $n$  is the number of electrons transferred in the reaction,  $\mathcal{F}$  is the Faraday constant ( $96.42 \text{ kJ volt}^{-1} \text{ gram equivalent}^{-1}$ ), and  $K$  is the equilibrium constant.

**EXAMPLE** Calculate the emf for the half-reaction



Combining this half-reaction with the hydrogen electrode yields



For this reaction,

$$\Delta G_{\text{R}}^{\circ} = [(-228.1) + (0.00)] - [(-84.8) + (\frac{1}{2})(0.00)] = -143.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E^{\circ} = \frac{-\Delta G_{\text{R}}^{\circ}}{n\mathcal{F}} = \frac{-(-143.3)}{(1)(96.42)} = 1.49 \text{ V}$$

The Nernst equation for the reaction is

$$E = E^{\circ} + \frac{0.0592}{n} \log K = 1.49 + 0.0592 \log \frac{[\text{Mn}^{3+}][\text{H}_2(\text{g})]^{1/2}}{[\text{Mn}^{2+}][\text{H}^{+}]}$$

For the hydrogen half-cell in the standard state,  $[\text{H}^{+}] = [\text{H}_2] = 1$ . Thus, the  $[\text{Mn}^{3+}]/[\text{Mn}^{2+}]$  ratio is determined by the electromotive force of the system. For example, groundwater has  $E = 0.00 \text{ V}$ , and surface water has  $E = 0.80 \text{ V}$ . What would happen when groundwater is pumped to the surface? At  $E = 0.00 \text{ V}$ ,

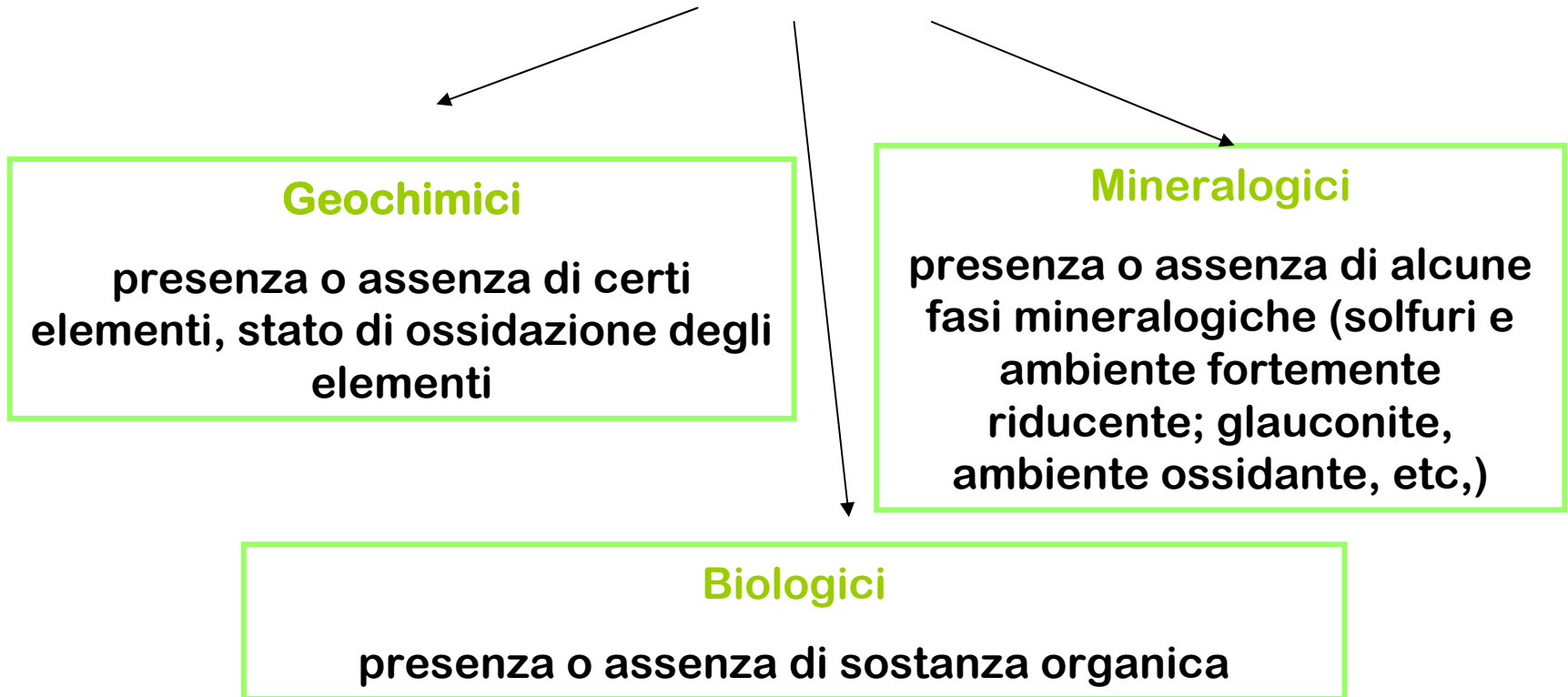
$$\log \frac{[\text{Mn}^{3+}]}{[\text{Mn}^{2+}]} = \frac{E - 1.49}{0.0592} = \frac{0.00 - 1.49}{0.0592} = -25.2$$

and at  $E = 0.80 \text{ V}$ ,

$$\log \frac{[\text{Mn}^{3+}]}{[\text{Mn}^{2+}]} = \frac{E - 1.49}{0.0592} = \frac{0.80 - 1.49}{0.0592} = -11.7$$

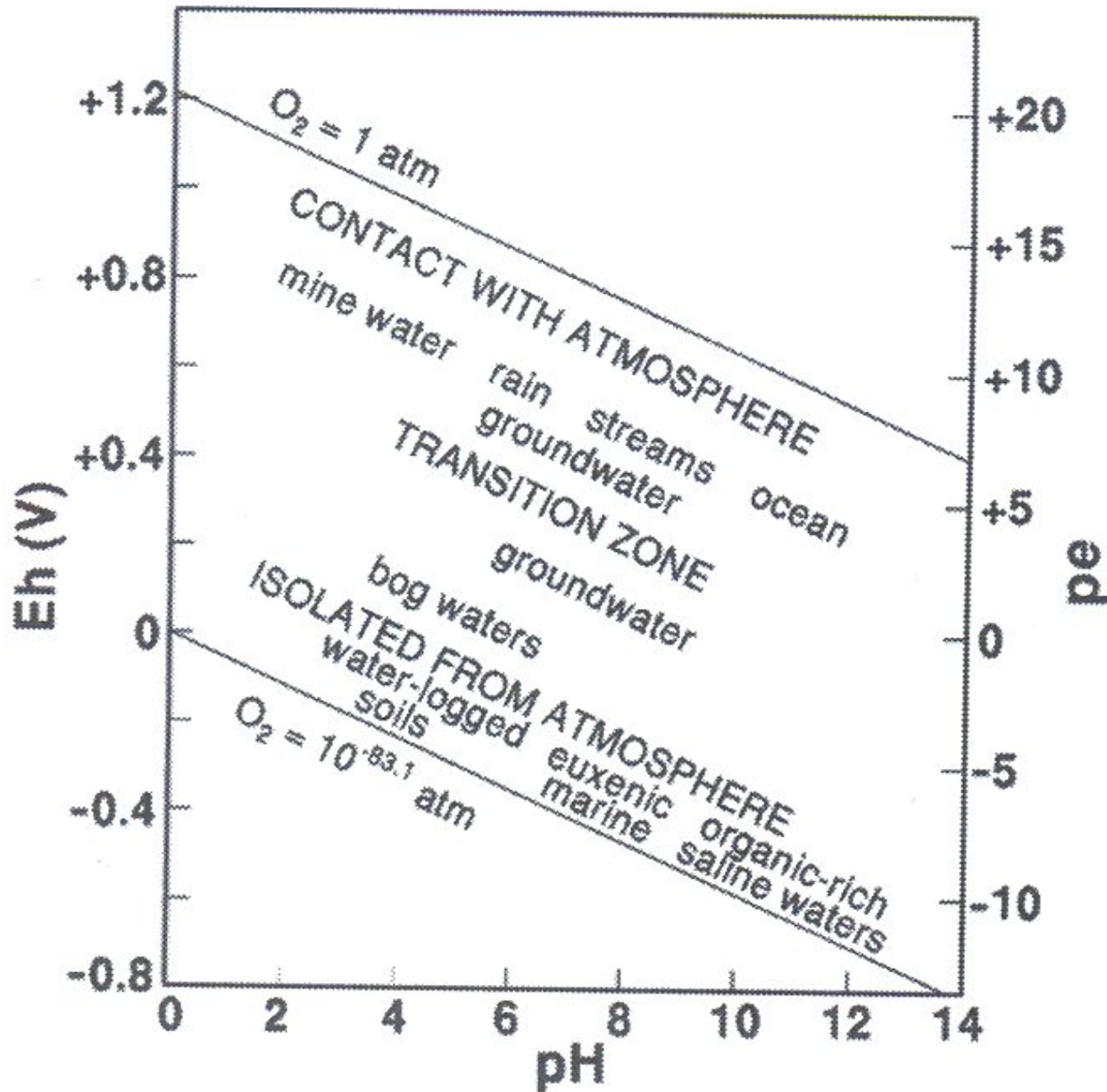
When the groundwater is exposed to the oxidizing surface environment,  $\text{Mn}^{3+}$  increases relative to  $\text{Mn}^{2+}$ . Because the solubility of  $\text{Mn}^{3+}$  is less than that of  $\text{Mn}^{2+}$ , this may lead to the precipitation of manganese. ■

## In natura esistono differenti indicatori di potenziali redox



Una trattazione quantitativa del potenziale di elettrodo può essere fatta mediante l'applicazione di **modelli termodinamici** di equilibrio che si basano sulla equazione di Nerst. Gli equilibri ionici calcolati non sempre sono corrispondenti a quelli misurati e le misure di Eh sono spesso da usare in modo qualitativo.





Limiti di stabilità delle acque naturali in ambiente superficiale in termini di pH ed Eh a 25°C.

$$pe = -\log[e^-]$$

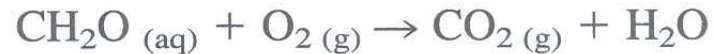


$$K = \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}][e^-]}$$

In una reazione non è da interpretare come una concentrazione ma come una tendenza ad accettare o rilasciare elettroni

## Examples of Oxidation–Reduction Reactions Mediated by Microorganisms

*Aerobic degradation* is the decomposition of dead plant and microbial material in the presence of oxygen. The reaction can be written



and at 25°C,  $\Delta G_{\text{R}}^{\circ} = -501.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Thermodynamically, the reaction is highly favored. However, in practice, without the presence of microorganisms this reaction occurs very slowly. Microorganisms that facilitate aerobic degradation are heterotrophic species of bacteria, fungi, protozoa, and actinomycetes. As an example, consider the secondary treatment of sewage effluent. At a sewage treatment facility you may have seen large circular or rectangular tanks filled with gravel. Following primary treatment (which removes particulate matter), sewage effluent is trickled onto this gravel bed. The community of microorganisms that exist on the gravel mediate the aerobic oxidation of the dissolved organic matter in the effluent. A problem that occasionally rises at sewage treatment facilities is the destruction of this microorganism community by harmful chemicals in the effluent. When this happens, the microbial community has to be reestablished in order for aerobic oxidation of dissolved organic matter to occur.

*Anaerobic degradation* occurs in an environment without measurable oxygen or nitrate and sulfate (other possible oxidizing agents). The reaction can be written



and at 25°C,  $\Delta G_R^0 = -185.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Thermodynamically, the reaction is not as strongly favored as aerobic oxidation, but the reaction should proceed spontaneously. Species of actinomycetes are the major anaerobes responsible for mediating this reaction. This type of biomass degradation typically occurs in swamps and other wetlands and releases methane to the atmosphere. Methane is a greenhouse gas and anaerobic degradation is one of the major sources of atmospheric methane.



**Nitrification** is the oxidation of ammonium ion to nitrate ion. It is a two-step process, and both steps are mediated by autotrophic bacteria.



The net reaction is



For the first step,  $\Delta G_{\text{R}}^0 = -190.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ , and for the second step,  $\Delta G_{\text{R}}^0 = -76.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . The nitrification of ammonium ion is thermodynamically favored. However, as in the previous examples, it is the presence of microorganisms (the bacteria *Nitrosomonas* and *Nitrobacter*, respectively) that facilitates these reactions.

**Denitrification** is the reduction of nitrogen in nitrate to nitrogen gas, nitrous oxide, or ammonium ion. Which pathway occurs depends on the Eh and pH of the environment. In an aerobic environment, denitrification is represented by the following reaction:



For this reaction,  $\Delta G_{\text{R}}^0 = -2548.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , indicating that the reaction is thermodynamically strongly favored. The reaction is mediated by facultative heterotrophic bacteria, such as species of *Pseudomonas* and *Achromobacter*. When small amounts of oxygen are present, the reaction follows a different pathway, leading to the production of nitrous oxide. This reaction is written



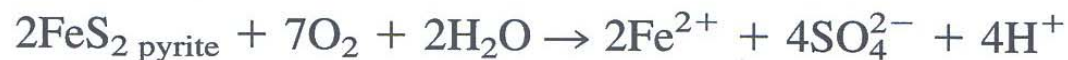
For the reaction,  $\Delta G_{\text{R}}^0 = -919.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ . From an environmental point of view, this is an interesting reaction because there has been a recent increase in the  $\text{N}_2\text{O}$  content of the atmosphere. This increase may be due, in part, to an increase in the use of fertilizers, which leads to more denitrification.

**Sulfide oxidation** occurs under aerobic conditions. This oxidation is usually microbially mediated. These sulfide oxidation reactions are important in a number of environmental settings. Consider the following reaction in which sulfide formed during the decomposition of organic matter is oxidized:



For this reaction,  $\Delta G_{\text{R}}^{\circ} = -756.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ . The reaction is mediated by chemoautotrophic bacteria, such as *Thiobacillus thiooxidans*.

In organic-rich environments, such as mangrove swamps and other types of swamps, the large quantity of organic matter leads to a strongly reducing environment and the precipitation of metal sulfides. Soils formed under these conditions contain abundant sulfide minerals. If these soils are drained, thus exposing them to atmospheric oxygen, the sulfide minerals are oxidized, with the release of metal ions, sulfate, and hydrogen ions. The release of hydrogen ions leads to decreasing pH, i.e., acidification of the soils. Similar oxidation reactions occur when sulfide minerals in spoils, either from coal mining or the mining of sulfide ore deposits, are exposed to the atmosphere. The oxidation of  $\text{FeS}_2$  (pyrite) can be written

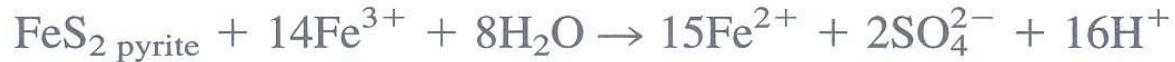




For this reaction,  $\Delta G_R^0 = -2327.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . The  $\text{Fe}^{2+}$  is oxidized to  $\text{Fe}^{3+}$  as follows:

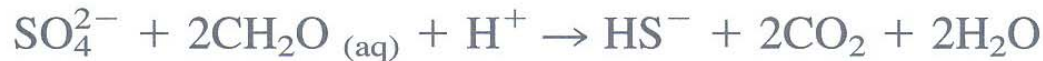


For this reaction,  $\Delta G_R^0 = -177.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ . The reaction is biologically mediated by the acid-tolerant, iron-oxidizing bacteria *Thiobacillus ferrooxidans*. The  $\text{Fe}^{3+}$  acts as an oxidizing agent and oxidizes additional pyrite according to the reaction



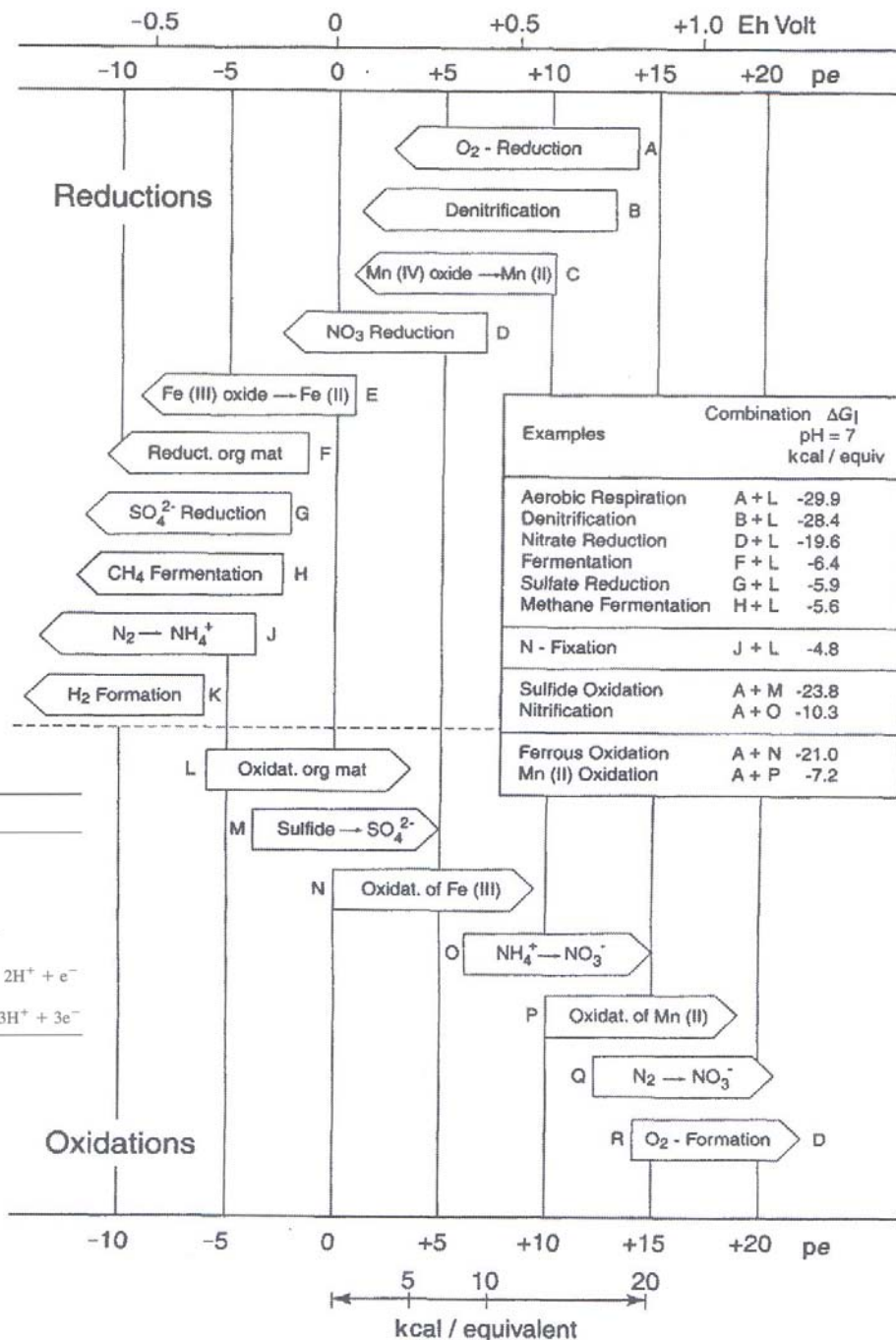
For this reaction,  $\Delta G_R^0 = -543.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . For the oxidation sequence consisting of the latter two reactions, the rate-limiting step is the oxidation of  $\text{Fe}^{2+}$  to  $\text{Fe}^{3+}$ . Because of the positive feedback loop, the oxidation of pyrite is a self-accelerating process.

**Sulfate reduction** occurs in organic-rich reducing environments. An example of a sulfate reduction reaction is



For this reaction,  $\Delta G_R^0 = -247.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . The reaction is mediated by sulfate-reducing bacteria, such as *Desulfovibrio desulfuricans*, an obligate anaerobe that grows at pH values greater than 5.5.

# Processi redox mediati da forme batteriche



Reduction

Oxidation

A	$O_2(g) + 4H^+ + e^- \rightarrow 2H_2O$	L	$CH_2O(aq) + H_2O \rightarrow CO_2(g) + 4H^+ + 4e^-$
B	$2NO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightarrow N_2(g) + 6H_2O$	L-1	$HCOO^- \rightarrow CO_2(g) + H^+ + 2e^-$
C	$MnO_2(s) + HCO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow MnCO_3(s) + 2H_2O$	L-2	$CH_2O(aq) + H_2O \rightarrow HCOO^- + 3H^+ + 2e^-$
D	$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$	L-3	$CH_3OH(aq) \rightarrow CH_2O(aq) + 2H^+ + 2e^-$
E	$FeOOH(s) + HCO_3^- + 2H^+ + e^- \rightarrow FeCO_3(s) + 2H_2O$	L-4	$CH_4(g) + H_2O \rightarrow CH_3OH(aq) + 2H^+ + 2e^-$
F	$CH_2O(aq) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CH_3OH(aq)$	M	$HS^- + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e^-$
G	$SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e^- \rightarrow HS^- + 4H_2O$	N	$FeCO_3(s) + 2H_2O \rightarrow FeOOH(s) + HCO_3^- + 2H^+ + e^-$
H	$CO_2(g) + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4(g) + 2H_2O$	O	$NH_4^+ + 3H_2O \rightarrow NO_3^- + 10H^+ + 8e^-$
J	$N_2(g) + 8H^+ + 6e^- \rightarrow 2NH_4^+$	P	$MnCO_3(s) + 2H_2O \rightarrow MnO_2(s) + HCO_3^- + 3H^+ + 3e^-$

\*Modified from Stumm and Morgan (1996).

Oxidations

kcal / equivalent