

MISCELAZIONE DI ACQUE

Quando si ha miscelazione di due acque, come ad esempio negli estuari alla confluenza di due corsi d'acqua o negli impianti di trattamento delle acque reflue, è utile descrivere le caratteristiche del processo di miscelazione e determinare la composizione della miscela risultante.

La composizione della miscela, note le caratteristiche delle due acque che si miscelano, può essere determinata considerando le quantità conservative C_T e Alk . Il valore di queste quantità nella miscela sarà infatti uguale alla media pesata del loro valore nelle due acque.

In genere è utile considerare il sistema subito dopo la miscelazione delle acque come un sistema chiuso (nessuno scambio di CO_2 con l'atmosfera), e considerare successivamente il sistema come aperto, in equilibrio con l'atmosfera.

MISCELAZIONE DI ACQUE

Descrizione delle due acque prima della miscelazione

C_T e Alk
pH e Alk
pH e C_T
 P_{CO_2} e Alk
 P_{CO_2} e pH

Miscelazione rapida, nessuno scambio con l'atmosfera

SISTEMA CHIUSO

C_T^{mix}
Alk^{mix}

Composizione nei tempi brevi

Scambio di CO_2 con l'atmosfera

SISTEMA APERTO

$P_{CO_2} = P_{CO_2}^{atm}$
Alk^{mix}

Composizione nei tempi lunghi

DIAGRAMMI DI CAPACITÀ

- Diagrammi di capacità – mettono in relazione proprietà conservative (es. C_T , [Alk] or [Acy]) per diversi valori di pH o di concentrazione di una specie chimica (es. pCO_2 o $[CO_3^{2-}]$)
- Sono costruiti dall'equazione:
$$[Alk] = C_T(\alpha_1 + 2\alpha_2) + [OH^-] - [H^+]$$
- L'addizione o la rimozione di acidi o basi sono rappresentate come vettori.
- Per ogni valore di pH, [Alk] è una funzione lineare di C_T .
- Linee verticali in questi diagrammi rappresentano curve di titolazione con acidi e basi.

$$\alpha_1 = \frac{[HCO_3^-]}{C_T}$$

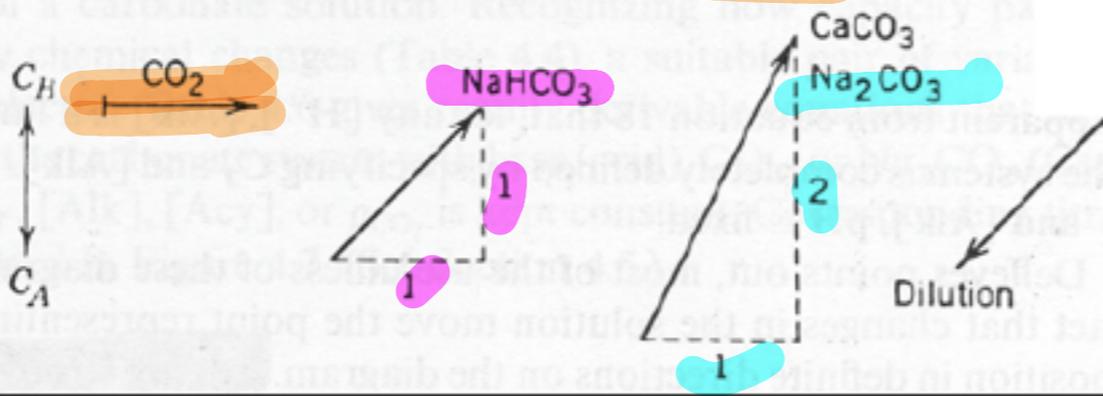
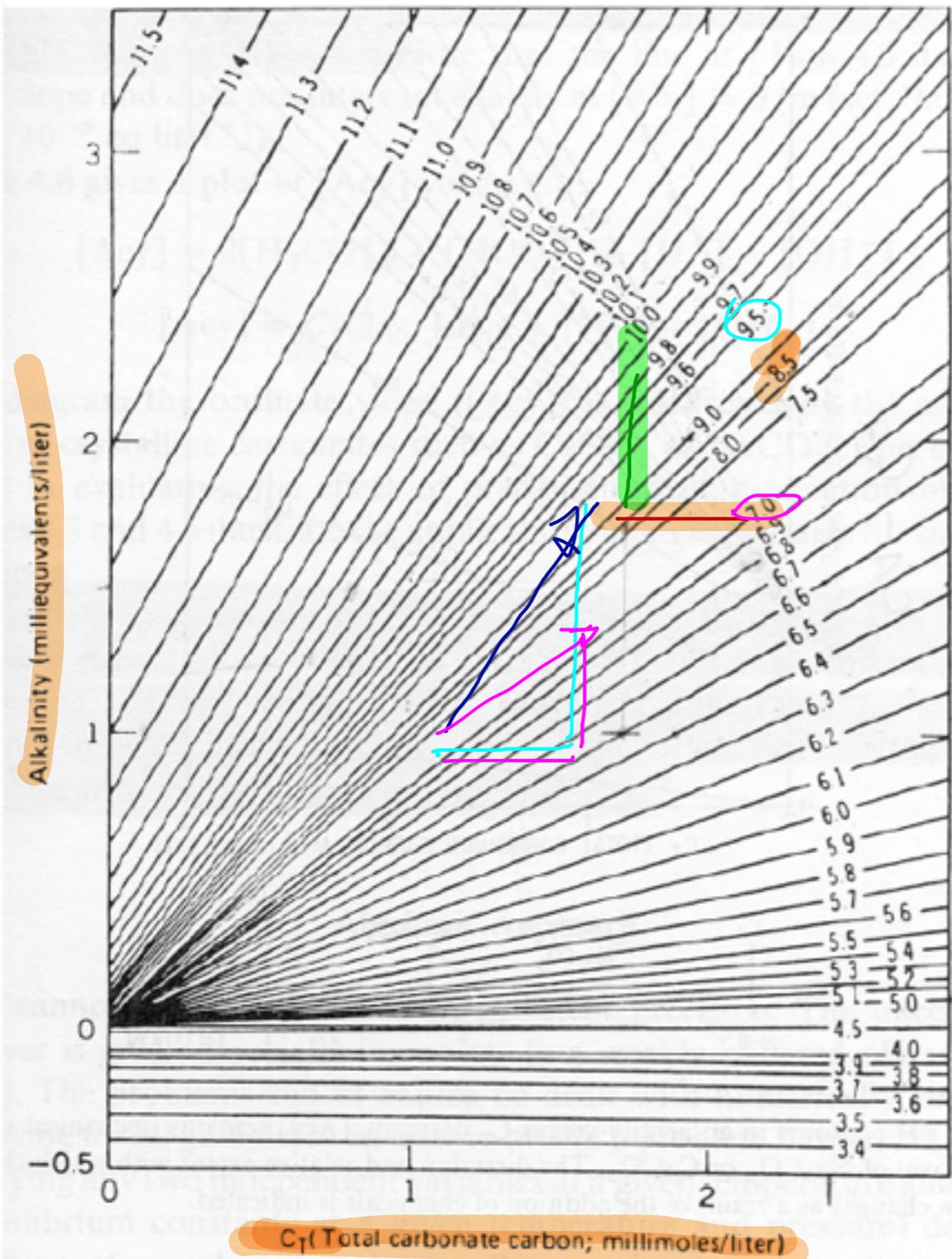
$$\alpha_2 = \frac{[CO_3^{2-}]}{C_T}$$

Se fissiamo il pH l'Alk dipende solo da C_T perché la restante parte dell'equazione è costante

$$[Alk] = C_T(\alpha_1 + 2\alpha_2) + [OH^-] - [H^+]$$

Diagrammi di CAPACITÀ

Fig. 4.5 da Stumm & Morgan: diagramma Alcalinità vs. C_T



- Si conosce C_T (ascissa) e ΔEK (ordinata)
- Si possono disegnare tante rette in cui ogni retta rappresenta un pH
- Se si aggiunge CO_2 in modo orizzontale, cambia C_T (C_T) ma ΔEK è costante (cambia pH).
 - Se si aggiunge $NaOH$ (base forte) in modo verticale, C_T non cambia ma cambia ΔEK (cambia pH).
 - Se si aggiunge HCO_3^- retta con pendenza +1 (varia sia C_T che ΔEK)
 - Se si aggiunge CO_3^{2-} retta con pendenza +2 (varia sia C_T che ΔEK .)
- $\Delta EK = 2$ e $C_T = 1$

DIAGRAMMI DI CAPACITÀ

• **Esempio.** Aumento del pH per aggiunta di una base o rimozione di CO_2 . Il pH di un'acqua superficiale ($[\text{Alk}]_0 = 1 \text{ mol/L}$ e $\text{pH}_0 = 6.5$) deve essere aumentato a $\text{pH} = 8.3$. Calcolare le variazioni nella composizione se l'operazione viene eseguita per

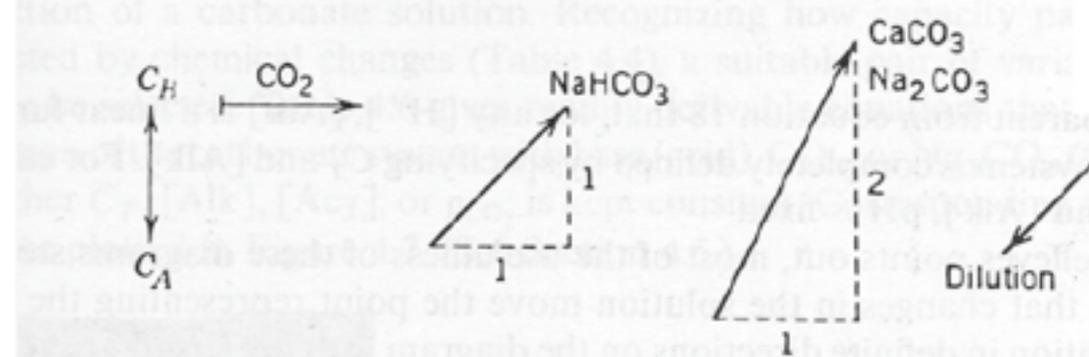
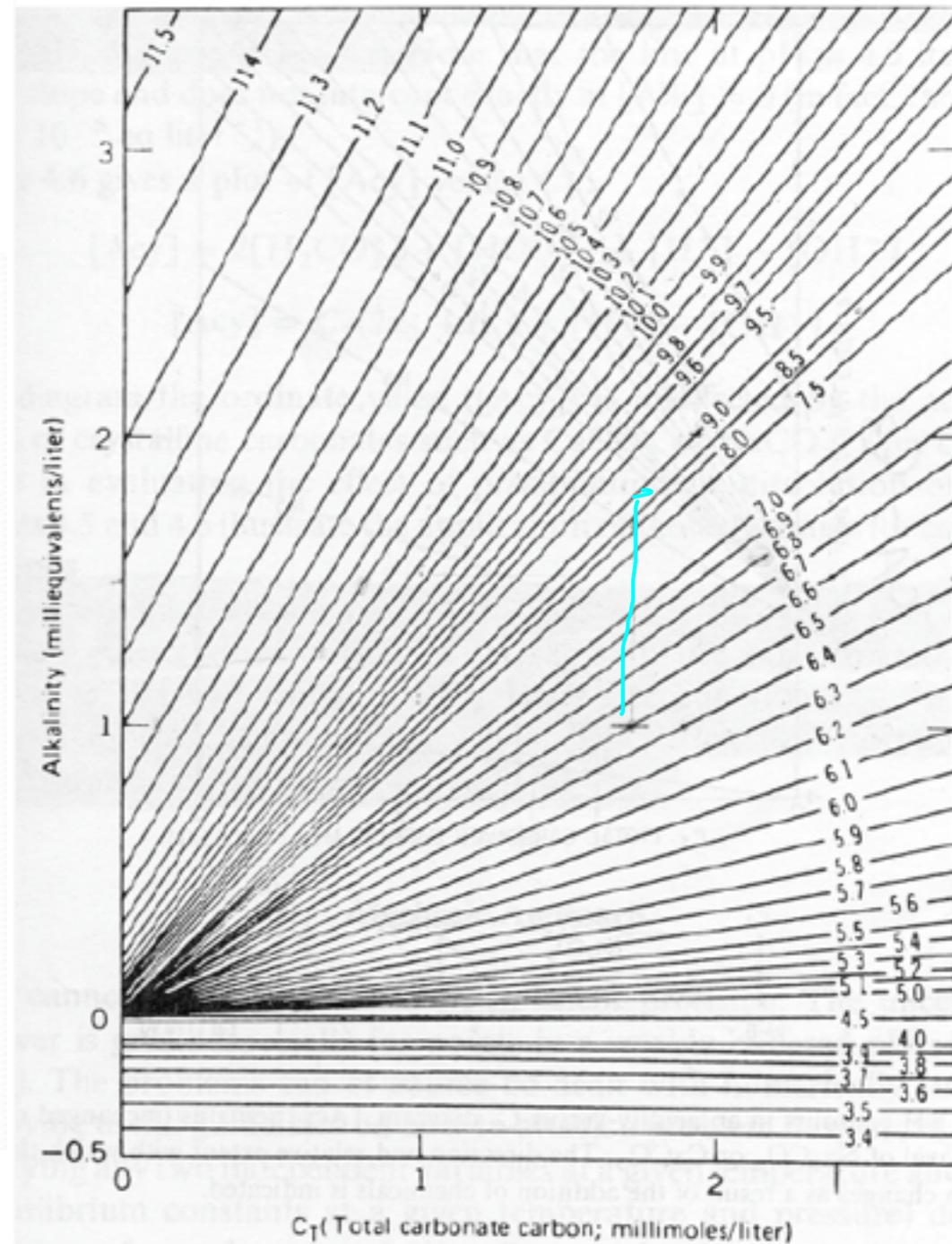
• addizione di NaOH

• Addizione di Na_2CO_3

• Rimozione di CO_2

Soluzione.

• **NaOH** – Il punto iniziale sul grafico si ha per $[\text{Alk}]_0 = 1 \text{ meq/L}$ e $\text{pH}_0 = 6.5$. Con l'aggiunta di NaOH C_T rimane costante, quindi il punto finale si trova tracciando una retta verticale fino ad intersecare la retta corrispondente a $\text{pH} = 8.3$.



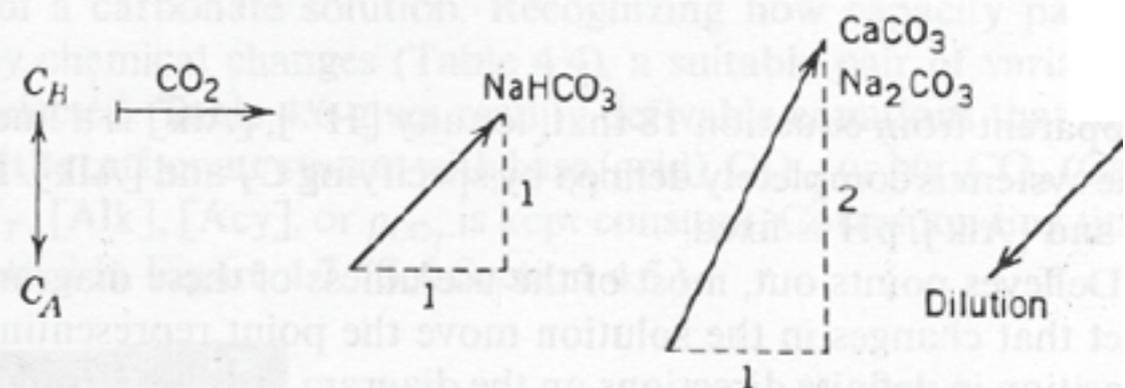
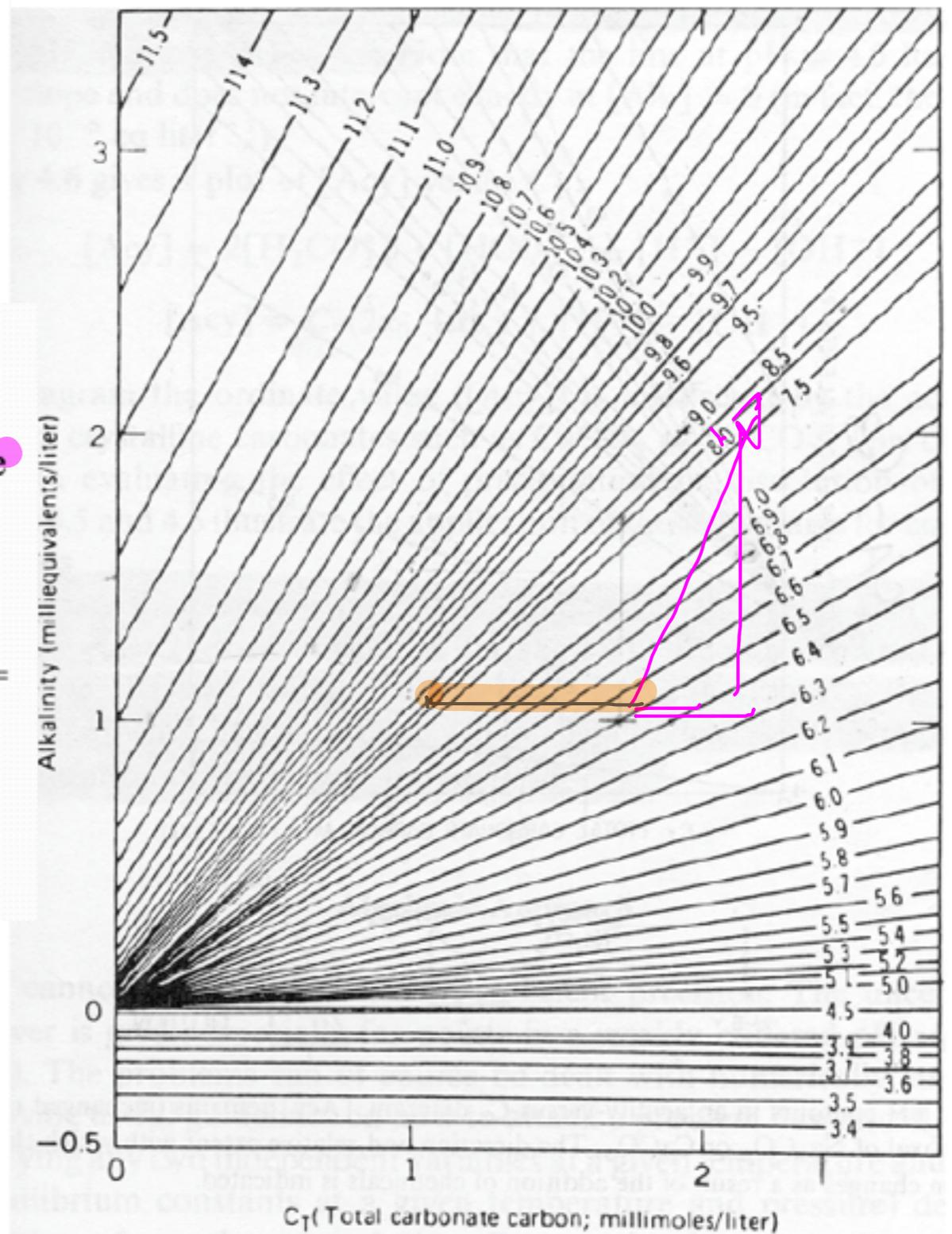
DIAGRAMMI DI CAPACITÀ

Na₂CO₃ – Il punto iniziale sul grafico si ha per [Alk]₀ = 1 meq/L e pH₀ = 6.5. Con l'aggiunta di Na₂CO₃ varia sia [Alk] che C_T. Il punto finale si trova tracciando una retta con pendenza 2 fino ad intersecare la retta corrispondente a pH = 8.3.

CO₂ – Il punto iniziale sul grafico si ha per [Alk]₀ = 1 meq/L e pH₀ = 6.5. Con l'aggiunta CO₂ varia C_T ma non [Alk]. Il punto finale si trova tracciando una retta orizzontale fino ad intersecare la retta corrispondente a pH = 8.3.

In questo caso il sistema **inizia CO₂**.

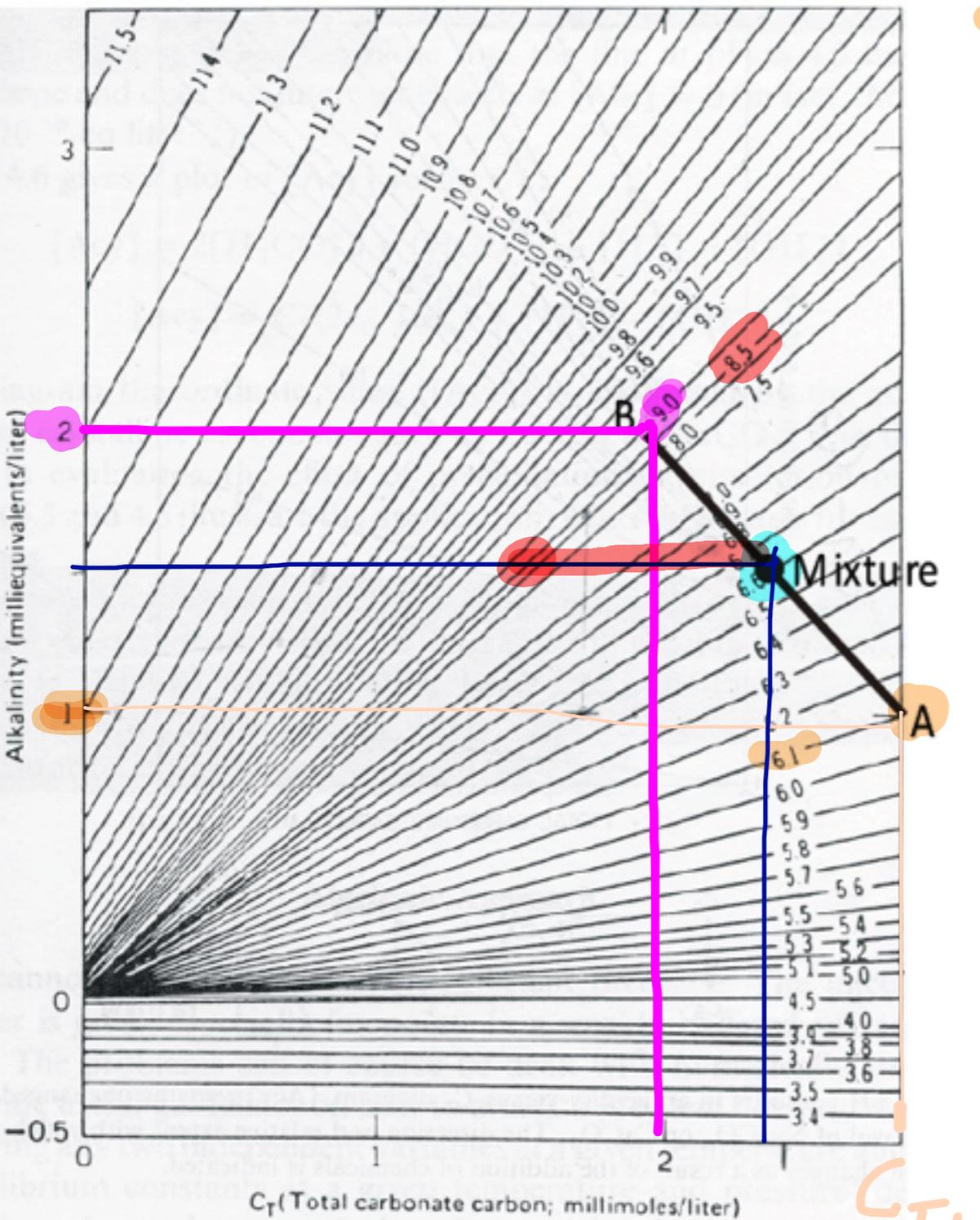
SOLUZIONE SOVRASATURATA DI CO₂



- **Esempio.** Due acque (**A**: $\text{pH} = 6.1$, $[\text{Alk}] = 1.0 \times 10^{-3}$ moli/L; **B**: $\text{pH} = 9$, $[\text{Alk}] = 2 \times 10^{-3}$ moli/L) sono miscelate in proporzioni uguali. Qual'è il pH della miscela assumendo che questa non scambi CO_2 con l'atmosfera?
- **Soluzione.** Dal grafico: $C_T(\text{A}) = 2.8$ mmoli/L, $C_T(\text{B}) = 1.9$ mmoli/L.

La miscelazione in proporzioni uguali porta a:

- $C_T = (2.8 + 1.9)/2 = 2.35$ mmoli/L
- $[\text{Alk}] = (2 + 1)/2 = 1.5$ mmoli/L
- Dal grafico $\text{pH} = 6.6$



Soluzione A $pH=6,1$ $\Delta EK=1 \cdot 10^{-3}$ mmol/L
 $\perp 1$ mmol/L

Soluzione B $pH=9$
 $\Delta EK=2 \cdot 10^{-3}$ mmol/L
 $\perp 2$ mmol/L

DAL GRAFICO CALCOLIAMO $C_{TA} = 2,8 \text{ mmol/L}$

$C_{TB} = 1,9 \text{ mmol/L}$

MISCELAZIONE IN PARTI UGUALI

$$C_{T \text{ mix}} = \frac{C_{TA} + C_{TB}}{2} = \frac{2,8 + 1,9}{2} = 2,35 \text{ mmol/L}$$

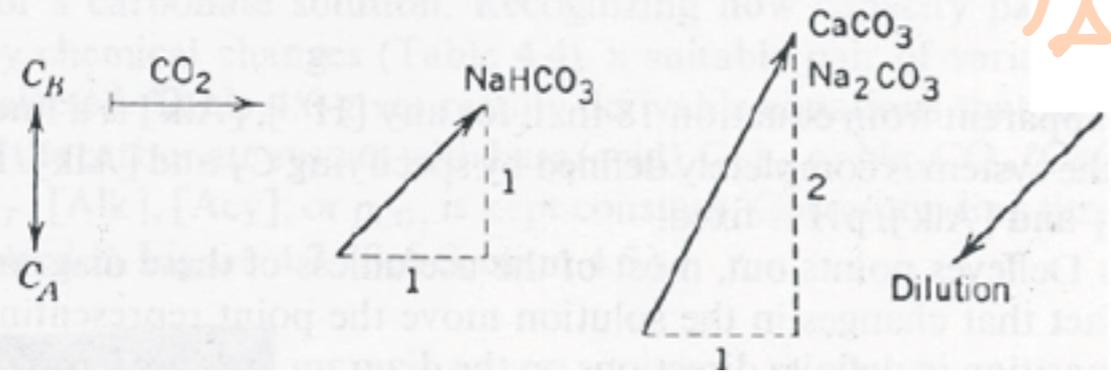
$\text{mmol}^- = \text{meq}$

$$\Delta EK = \frac{(2+1)}{2} = 1,5 \text{ meq/L}$$

DAL GRAFICO

Si ricava che $pH=6,6$

Se lasciamo a se la soluzione che contiene CO_2 anche in equilibrio con la CO_2 atmosferica
 Ombro SISTEMA APERTO. il pH?



Risottomismo $C_T = 7.35 \text{ mmol/L}$ $\Delta\text{EK} = 1,5 \text{ meq/L}$

ΔEK sarà costante

Ricordiamo che: $[\Delta\text{EK}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$
 \downarrow
 $= 1,5 \text{ meq/L}$

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]_{29}} \quad \text{ma } K_H = \frac{[\text{CO}_2]_{29}}{P_{\text{CO}_2}}$$

SISTEMA APERTO

$$\downarrow$$
$$= \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{K_H \cdot P_{\text{CO}_2}} \Rightarrow [\text{H}^+] = \frac{K_{a1} \cdot K_H \cdot P_{\text{CO}_2}}{[\text{HCO}_3^-]}$$

ma per approssimazione $[\text{HCO}_3^-] \approx [\Delta\text{EK}]$ significa che:

$$[\Delta\text{EK}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

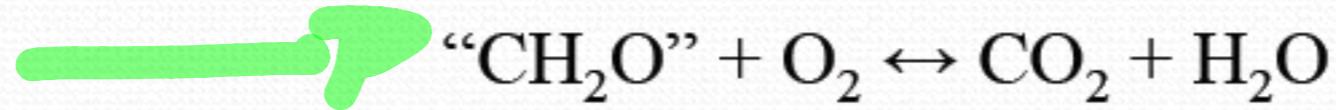
$$[\text{H}^+] = \frac{K_{a1} \cdot K_H \cdot P_{\text{CO}_2}}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{10^{-6,3} \cdot 1,6 \cdot 10^{-1,5} \cdot 10^{-3,5}}{1,5 \cdot 10^{-3}} = 3,3 \cdot 10^{-9}$$

pH = 8,5

Il sistema **libera CO₂** ed il **pH aumenta**
avendo la soluzione in **sovrasaturazione di CO₂**

PROCESSI BIOLOGICI

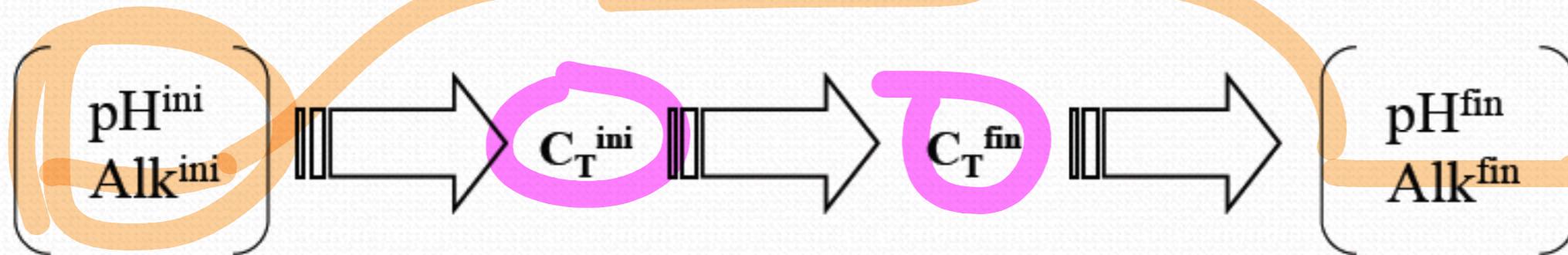
- Una rappresentazione semplificata della fotosintesi e della respirazione è data dalla reazione:



- Per calcolare in modo quantitativo l'effetto della fotosintesi o della respirazione sul pH si calcola l'aumento o la diminuzione di C_T per l'aggiunta o la rimozione di CO_2 mantenendo costante l'alcalinità

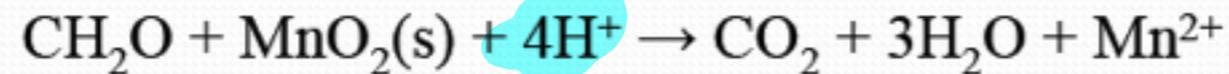
$$C_T^{\text{ini}} = C_T^{\text{fin}} + \Delta C_T$$

$$\text{Alk}^{\text{ini}} = \text{Alk}^{\text{fin}}$$



- L'alcalinità è regolata dai processi in cui si ha consumo di ioni H^+ o OH^- . Ad esempio l'ossidazione con O_2 di Fe^{2+} a Fe^{3+} secondo la reazione, $4Fe^{2+} + O_2 + 4H_2O \rightarrow Fe_2O_3(s) + 8H^+$

diminuisce l'alcalinità, mentre la riduzione di MnO_2 secondo la reazione



aumenta l'alcalinità.

- Nella *fotosintesi e nella respirazione* si ha consumo o produzione di CO_2 . Come più volte ricordato, l'alcalinità non cambia aggiungendo o rimuovendo CO_2 . Tuttavia, il consumo o il rilascio di altri ioni (e.g., NO_3^- , NH_4^+ , HPO_4^{2-}) associati a questi processi cambia il bilancio di carica e quindi l'alcalinità. Ad esempio, nell'assimilazione fotosintetica di NH_4^+ si ha produzione di H^+ con conseguente diminuzione dell'alcalinità.

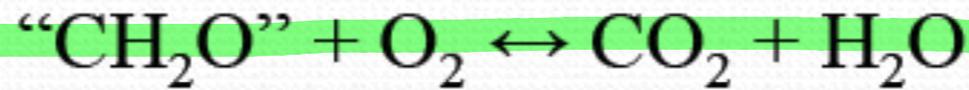
PRODUZIONE H^+  RIDUZIONE ALCALINITÀ

CONSUMO H^+  AUMENTO ALCALINITÀ

- Una stima qualitativa dell'effetto della fotosintesi o respirazione sul pH si ottiene scrivendo la reazione in funzione della specie predominante al pH considerato:

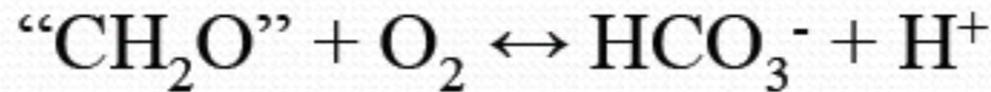
ovvero i prodotti di reazione dipendono dal pH

pH < 6.3

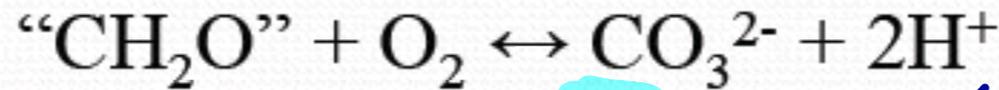


$pK_{a1} = 6.3$
 H_2CO_3

6.3 < pH < 10.3



pH > 10.3



RESPIRAZIONE

- Non si ha variazione significativa del pH se il processo avviene a pH inferiore a 6.3.

diminuzione pH

aumento di pH

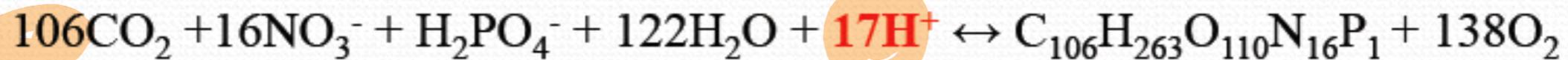
Se il processo avviene a pH compresi tra 6.3 e 10.3 la respirazione comporta un aumento di pH⁺ e la fotosintesi una diminuzione di pH⁺

Se il processo avviene a pH > 10.3 si ha un significativo aumento di pH⁺ per la respirazione e viceversa nel caso della fotosintesi

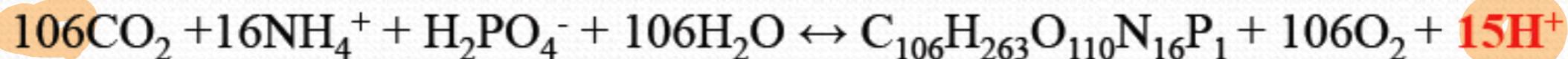
- Nella realtà processi di fotosintesi e respirazione comportano il consumo/produzione di altre specie oltre alla CO_2 :

- **Formula di Redfield** (composizione della biomassa algale: $\text{C}_{106}\text{H}_{263}\text{O}_{110}\text{N}_{16}\text{P}_1$)

- Consumo/produzione di NO_3^-



- Consumo/produzione di NH_4^+



- Se la reazione viene scritta in funzione della specie CO_2 , il numero di H^+ prodotti/consumati fornisce direttamente la variazione di alcalinità

Consumo di NO_3^- alcalinità aumenta di $17/106 = 0.16$ mol per mole di C fissato

Consumo di NH_4^+ alcalinità diminuisce di $15/106 = 0.14$ mol per mole di C fissato

Consumo di H^+

Produzione di H^+

Table 4.5. Processes Affecting Alkalinity

Process	Alkalinity Change f Forward Reaction
<i>Photosynthesis and respiration:</i>	
(1a) $n\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[\text{respir.}]{\text{photos.}} (\text{CH}_2\text{O})_n + n\text{O}_2$	No change
(1b) $106\text{CO}_2 + 16\text{NO}_3^- + \text{HPO}_4^{2-} + 122\text{H}_2\text{O} + 18\text{H}^+ \xrightleftharpoons[\text{respir.}]{\text{photos.}} \{\text{C}_{106}\text{H}_{263}\text{O}_{110}\text{N}_{16}\text{P}_1\} + 138\text{O}_2$ "algae"	Increase
(1c) $106\text{CO}_2 + 16\text{NH}_4^+ + \text{HPO}_4^{2-} + 108\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[\text{respir.}]{\text{photos.}} \{\text{C}_{106}\text{H}_{263}\text{O}_{110}\text{N}_{16}\text{P}_1\} + 107\text{O}_2 + 14\text{H}^+$	Decrease
<i>Nitrification:</i>	
(2) $\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	Decrease
<i>Denitrification:</i>	
(3) $5\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \longrightarrow 5\text{CO}_2 + 2\text{N}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$	Increase
<i>Sulfide oxidation:</i>	
(4a) $\text{HS}^- + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	Decrease
(4b) $\text{FeS}_2(\text{s}) + \frac{13}{4}\text{O}_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-}$ pyrite	Decrease
<i>Sulfate reduction:</i>	
(5) $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}^+ \longrightarrow 2\text{CO}_2 + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$	Increase
<i>CaCO₃ dissolution:</i>	
(6) $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$	Increase

Tabella 4.5 da Stumm & Morgan. Alcuni processi che portano a variazioni di alcalinità

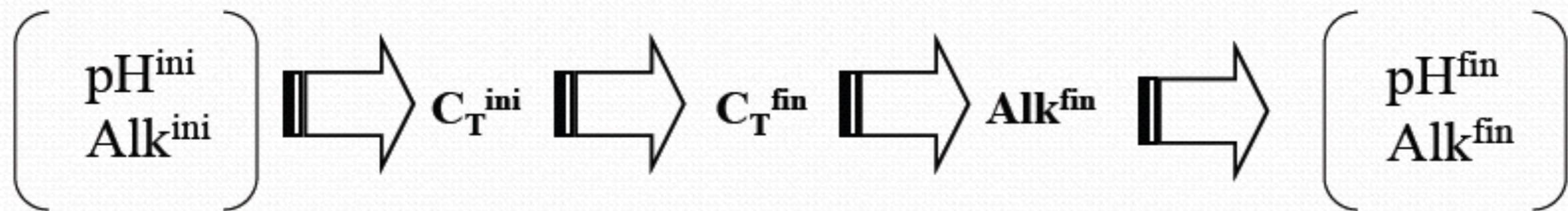
- Nel caso in cui i processi comportino il consumo/produzione di altre specie che modificano l'alcalinità, si procede per il calcolo dei loro effetti sul pH e sulla composizione in due stadi:

1) **Variazione di CO_2 con $[\text{Alk}]$ costante**

2) **Variazione di $[\text{Alk}]$ con C_T costante**

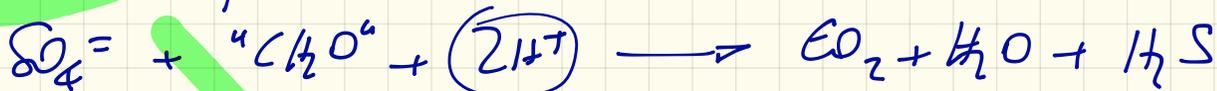
$$C_T^{\text{ini}} = C_T^{\text{fin}} + \Delta C_T$$

$$\text{Alk}^{\text{ini}} = \text{Alk}^{\text{fin}}$$



Consideriamo gli effetti su ΔpH e pH della riduzione completa di SO_4^{2-} in un lago. Non c'è scambio di CO_2 e H_2S (SISTEMA CHIUSO)

$$\Delta pH = 10^{-3} \quad pH = 7,5 \quad [SO_4^{2-}] = 10^{-4}$$



Vengono consumati $2H^+$ ΔpH aumenta

Anche ΔpH e C_T posso coinvolgere pH

\hookrightarrow variazione totale di C_{inorg} è 10^{-4} . Il rapporto stechiometrico tra SO_4^{2-} consumato e CO_2 prodotta è 1:1

Da:

$$[\Delta pH] = [4CO_3^{2-}] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+]$$

\downarrow $[+CO_3^{2-}] = 10^{-3}$ sono trascurabili

$$[\Delta \text{en}] = [\text{HCO}_3^-] = 10^{-3}$$

$$C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

da cui trovare $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ $k_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{k_{a1}} = \frac{10^{-7,5} \cdot 10^{-3}}{10^{-6,5}} = 10^{-4,2}$$

Possiamo calcolare $C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$
 $\downarrow 10^{-4,2} + 10^{-3} = 10^{-2,87}$

$$m_2 \quad C_T] = C_{T,i} + \Delta C_T = 10^{-1,9} + 10^{-4} = 10^{-2,95}$$

$$(\Delta \text{en})_{\text{H}_4} = \Delta \text{en}_i + \Delta \Delta \text{en} = 10^{-3} + 7 \cdot 10^{-4} = 1,7 \cdot 10^{-3}$$

$$[\Delta \text{en}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] + [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] - [\text{H}^+] = 1,7 \cdot 10^{-3}$$

$$C_T = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] = 10^{-4,93}$$

$$S_T = [HS^-] + [H_2S] + \cancel{[S^{2-}]} = 10^{-4}$$

$$K_{2,1} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} \Rightarrow [H_2CO_3] = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{K_{2,1}}$$

$$C_T = K_{2,1}^{-1} \cdot [HCO_3^-][H^+] + [HCO_3^-]$$

$$\downarrow [HCO_3^-] (K_{2,1}^{-1} [H^+] + 1)$$

$$[HCO_3^-] = \frac{C_T}{K_{2,1}^{-1} \cdot [H^+] + 1}$$

analogamente

$$[HS^-] = \frac{S_T}{K_{2,2}^{-1} \cdot [H^+] + 1}$$

pH iniziale di $F_1 S$

non c'è stato prelievo

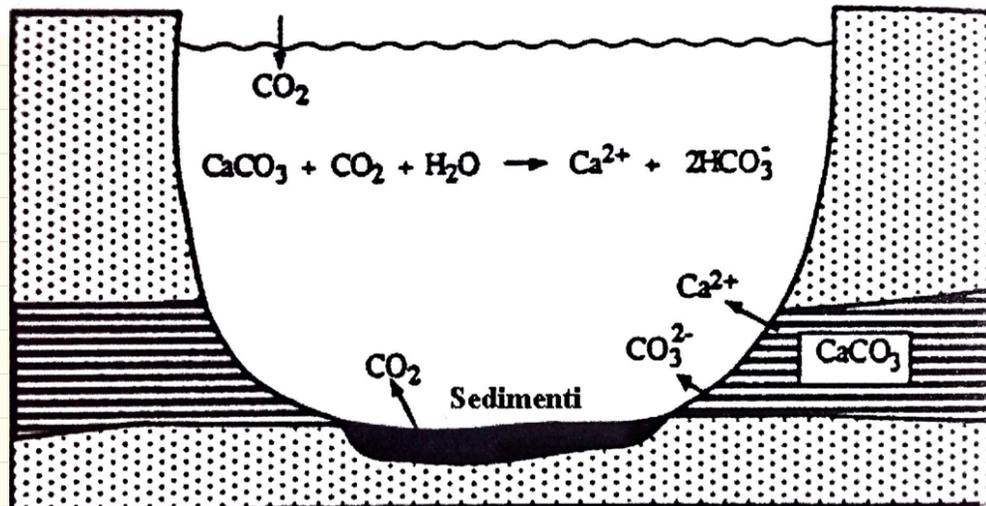
$$[Aen] = [HCO_3^-] + [HS^-] = 1,2 \cdot 10^{-3}$$

$$\Rightarrow [H^+] = 10^{-7,25} \Rightarrow pH = 7,25$$

Abbiamo consumo di H^+ che porta aumento di alcalinità. Dall'altro lato diminuzione di pH per produzione di H_2CO_3 che non influenza Aen

Biossido di carbonio disciolto e minerali di carbonato di calcio

L'equilibrio tra biossido di carbonio disciolto e minerali di carbonato di calcio è importante per la determinazione di alcuni rilevanti parametri chimici delle acque naturali, come l'alcalinità, il pH e la concentrazione di calcio disciolto (Figura 3.4). Per le acque dolci, l'ordine di grandezza tipicamente accettato per le concentrazioni di HCO_3^- e di Ca^{2+} è di $1,00 \times 10^{-3}$ M. Si può dimostrare che questi sono dei valori ragionevoli quando l'acqua è in equilibrio col calcare, CaCO_3 , e con la CO_2 atmosferica. La concentrazione della CO_2 nell'acqua in equilibrio con l'aria è $1,146 \times 10^{-5}$ M come è già stato calcolato. Le altre costanti necessarie per calcolare $[\text{HCO}_3^-]$ e $[\text{Ca}^{2+}]$ sono la costante di dissociazione acida di CO_2 :



Rivediamo le concentrazioni di CO_2 acquoso
in equilibrio con l'atmosfera

CO_2 atmosferico ($[\text{CO}_2]_{\text{at}} = 1,14 \cdot 10^{-5} \text{ M}$)

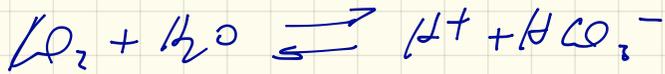
Questa grande è $[\text{CO}_2]_{\text{at}}$ varia per lo più e stagione (ma sta aumentando)

velocemente di 1 ppm/anno) ma considerabile costante $\approx 357 \text{ ppm}$

ma $357 \text{ ppm (v/v)} \Rightarrow p_{\text{CO}_2} = 3,62 \cdot 10^{-4} \text{ at}$

$$\text{La } [\text{CO}_2]_{\text{aq}} \Rightarrow K_H = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{aq}}}{[\text{CO}_2]_{\text{g}}} = 10^{-1,5}$$
$$= \frac{[\text{CO}_2]_{\text{aq}}}{p_{\text{CO}_2}}$$

$$[\text{CO}_2]_{\text{aq}} = K_H \cdot p_{\text{CO}_2} = 10^{-1,5} \times 3,62 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$
$$\underline{=} 1,14 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]_{aq}} = 4,45 \cdot 10^{-7}$$

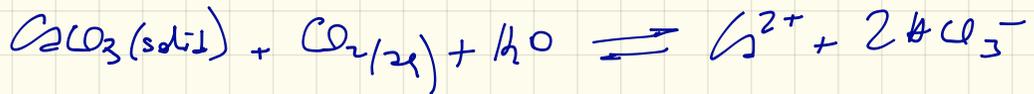


$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,69 \cdot 10^{-11}$$

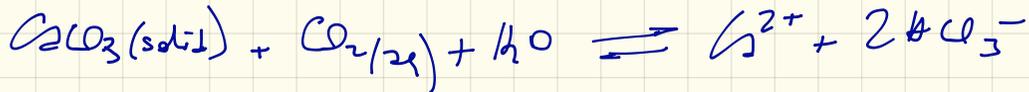
Prodotto di solubilità del carbonato di calcio (calcite)

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 4,47 \cdot 10^{-9}$$

↳ Relazione tra CaCO_3 e CO_2 disciolto è:



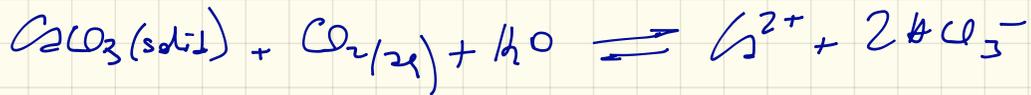
↳ Reaktionsgleichung CaCO_3 e CO_2 disociata e:



↳ wi K' e:

$$K' = \frac{[\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2]_{\text{g}}} = \frac{K_s \cdot K_{a1}}{K_{a2}} = 4,24 \cdot 10^5$$

$$= \frac{(\cancel{K_s}) \cdot \frac{[\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]_{\text{g}}} (\cancel{K_{a1}})}{\frac{[\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} (\cancel{K_{a2}})}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2]_{\text{g}}}$$



la stechiometria della reazione fornisce una

concentrazione di HCO_3^- doppia rispetto a Ca^{2+}

ORA conosciamo la concentrazione di $\text{CO}_2(\text{aq})$

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1,14 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

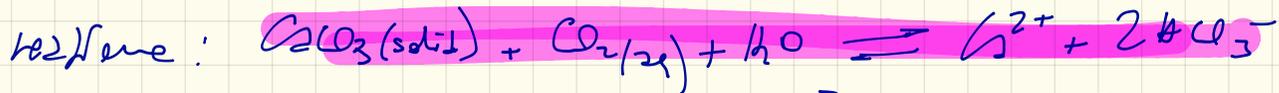
$$K' = 4,24 \cdot 10^{-5}$$

$$K' = \frac{[\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2(\text{aq})]}$$

$$K_1 = \frac{[\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]^2}{1,14 \cdot 10^{-5}} = 4,24 \cdot 10^{-5}$$

$$K_1 = \frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-]^2}{1,14 \cdot 10^{-5}} = 4,24 \cdot 10^{-5}$$

Ricordiamo che la concentrazione dello ione HCO_3^- è doppia del Ca^{2+} per la stechiometria della



allora $K_1' = 4,24 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot (x \cdot 2)^2}{1,14 \cdot 10^{-5}} = \frac{4x^3}{1,14 \cdot 10^{-5}}$

$x = [Ca^{2+}] = 4,99 \cdot 10^{-4} M$

conseguentemente $[HCO_3^-] = \frac{9,98 \cdot 10^{-4} M}{2x}$

da cui possiamo ricavare $[CO_3^{2-}]$

$$K_S = [\text{CO}_3^{2-}] [\text{CO}_3^{2-}] = 4.47 \cdot 10^{-9}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{4.47 \cdot 10^{-9}}{4.99 \cdot 10^{-4}} = 8.96 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

possiamo ora calcolare la $[\text{H}^+]$

$$K_{21}, K_{22} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{\text{CO}_2 \text{ aq}} = 4.45 \cdot 10^{-7} \times 4.69 \cdot 10^{-11} \\ = 2.09 \cdot 10^{-17}$$

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{2.09 \cdot 10^{-17} \cdot 1.14 \cdot 10^{-5}}{8.96 \cdot 10^{-6}} \Rightarrow [\text{H}^+] = 5.17 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 8.29$$

Per il pH è lentamente data da $[\text{HCO}_3^-]$ visto il $\text{pH} = 8.29$ le $[\text{CO}_3^{2-}]$ e $[\text{OH}^-]$ sono molto + piccole

$$L = 9.98 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

In conclusione, per acque in equilibrio con carbonato di calcio solido e CO_2 atmosferica vengono calcolate le seguenti concentrazioni:

$$\begin{array}{ll} [\text{CO}_2] = 1,146 \times 10^{-5} \text{ M} & [\text{Ca}^{2+}] = 4,99 \times 10^{-4} \text{ M} \\ [\text{HCO}_3^-] = 9,98 \times 10^{-4} \text{ M} & [\text{H}^+] = 5,17 \times 10^{-9} \text{ M} \\ [\text{CO}_3^{2-}] = 8,96 \times 10^{-6} \text{ M} & \text{pH} = 8,29 \end{array}$$

Fattori come condizioni di non equilibrio, alte concentrazioni di CO_2 in regioni di fondo e aumenti di pH, dovuti al consumo di CO_2 da parte delle alghe, causano deviazioni da questi valori. Ciò nonostante essi sono vicini ai valori trovati nella maggior parte dei corpi d'acqua naturali.

$$[Ca^{2+}] = \frac{K_s}{[CO_3^{2-}]} \quad \Rightarrow \quad [Ca^{2+}] = \frac{K_s}{\frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_H \cdot P_{CO_2}}{[H^+]^2}}$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{K_s [H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_H \cdot P_{CO_2}}$$

$$\lg [Ca^{2+}] = \lg K_s - \lg K_{a1} - \lg K_{a2} - \lg K_H - \lg P_{CO_2} - 2 \text{ pH}$$

$$= \text{costante} - 2 \text{ pH}$$

ora possiamo avere il grafico $\lg [Ca^{2+}]$
 in funzione del pH

EQUILIBRIO CON I CARBONATI

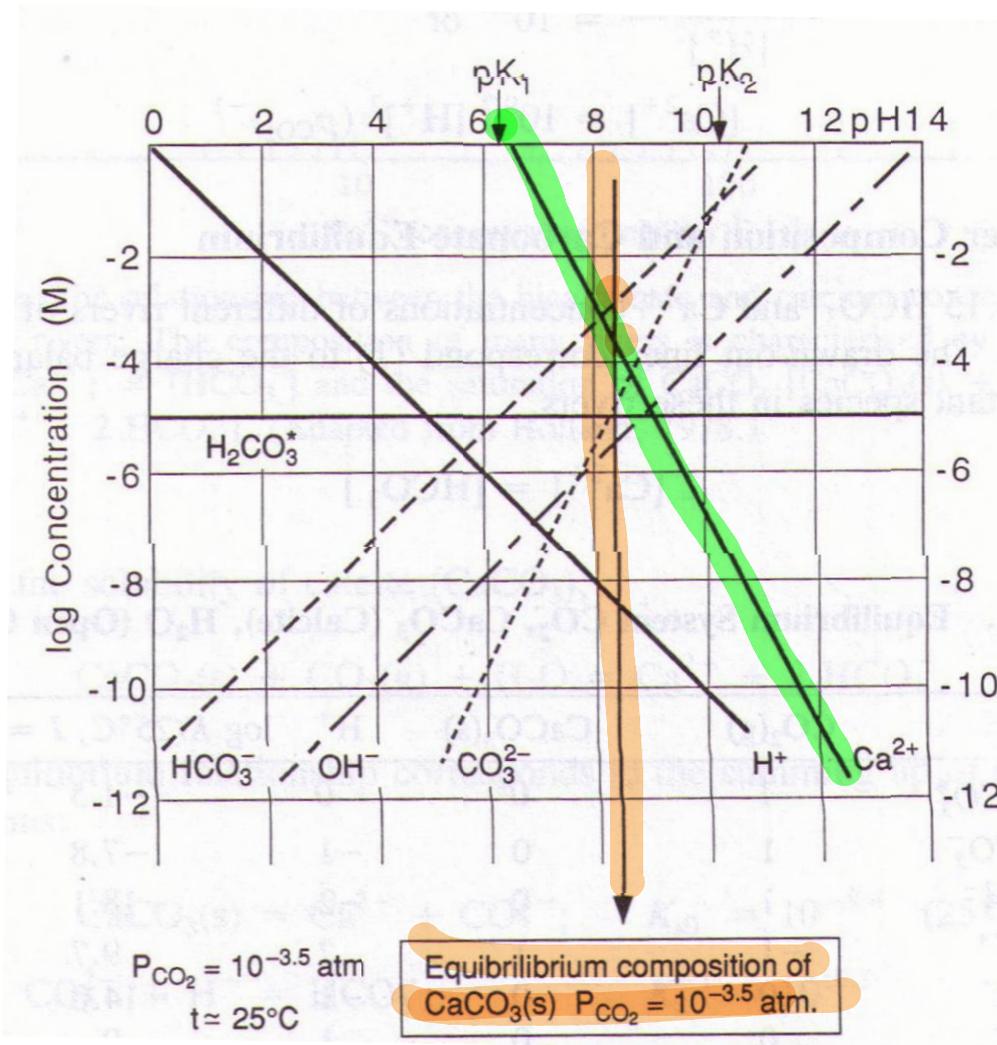


Figura 4.14 da Stumm & Morgan:
 diagramma logC-pH di una
 soluzione di $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}/$
 Ca^{2+} in un sistema aperto.

Per un sistema costituito da H_2O
 in equilibrio con $\text{CO}_2(\text{g})$ e $\text{CaCO}_3(\text{s})$
 si ha:

$$\text{pH} = 8.3; [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 10^{-3}; [\text{CO}_3^{2-}] = 1.6 \times 10^{-5}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 5 \times 10^{-4}$$

Il bilancio di carica si semplifica a $2[\text{Ca}^{2+}] \approx [\text{HCO}_3^-]$

EQUILIBRIO CON I CARBONATI

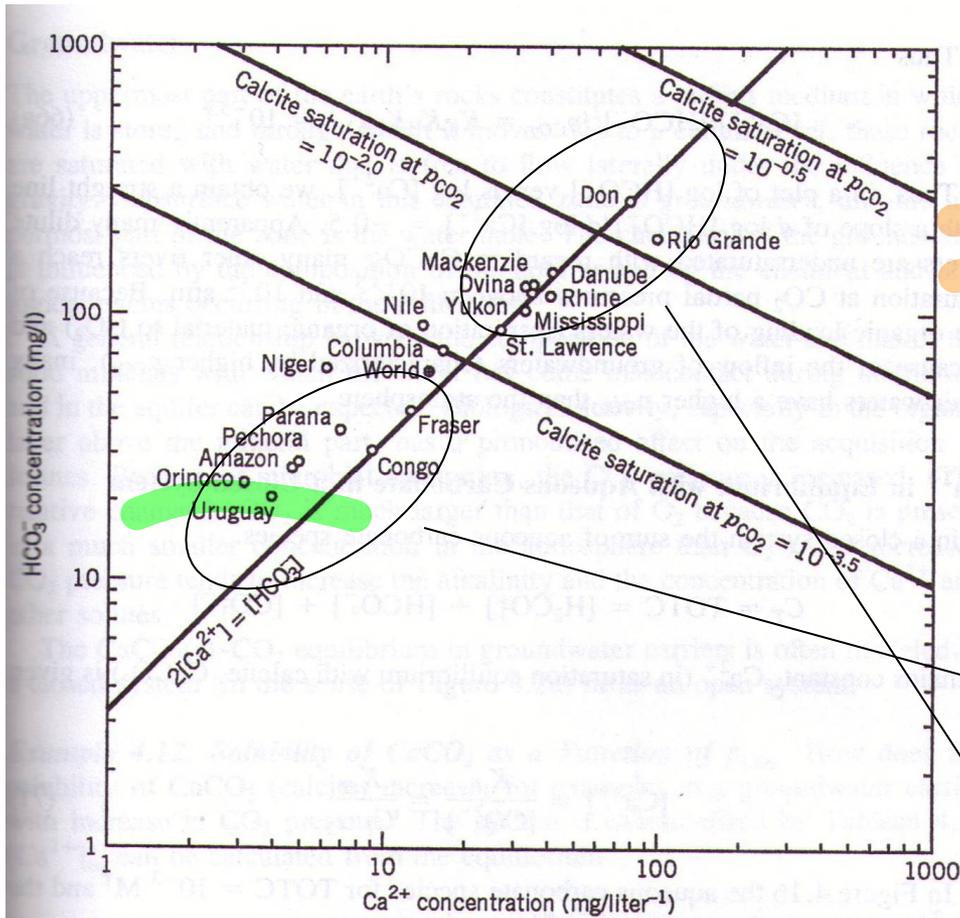


Figura 4.15 da Stumm & Morgan:
Correlazione tra la conc. di HCO_3^-
e Ca^{2+} in alcuni tra i maggiori fiumi
nel mondo.

• La composizione di molti fiumi è
caratterizzata da

$$2[\text{Ca}^{2+}] \approx [\text{HCO}_3^-]$$

• Apparentemente molti fiumi
sembrano sottosaturi rispetto a
 CaCO_3 .

• Altri fiumi sono saturi rispetto a
 p_{CO_2} comprese tra $10^{-3.5}$ e 10^{-2} .

La p_{CO_2} di saturazione superiore a quella atmosferica è dovuta ai processi di
respiraz. e alla raccolta di acque sotterranee (in genere con valori maggiori di p_{CO_2}).

DISSOLUZIONE

- Lo studio della dissoluzione o della precipitazione di solidi da una soluzione acquosa può essere affrontato usando il modello dell'equilibrio chimico:



- Assumendo che $\text{SiO}_2(\text{s})$ sia un solido puro e che la soluzione sia diluita:

$$K_{s0} = (\text{H}_4\text{SiO}_4^0) = [\text{H}_4\text{SiO}_4^0]$$

- Se in una soluzione $[\text{H}_4\text{SiO}_4^0] > K_{s0}$, essa è sovrasatura e se la cinetica lo consente H_4SiO_4^0 dovrebbe precipitare; se $[\text{H}_4\text{SiO}_4^0] < K_{s0}$, la soluzione è sottosatura.

PRODOTTO DI SOLUBILITA'

- Nel caso della specie neutra H_4SiO_4^0 la solubilità è governata unicamente dalla concentrazione di questa specie.
- La concentrazione di H_4SiO_4^0 non dipende dalla quantità totale di $\text{SiO}_2(\text{s})$, fino a quando il solido è presente in condizioni di equilibrio.

- Un sale generico si dissolve secondo la reazione:



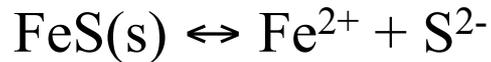
da cui si ricava il prodotto di solubilità (assumendo il solido puro):

$$K_{s0} = [\text{A}^{+n}]^m [\text{B}^{-}]^n$$

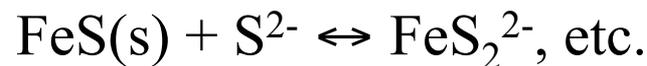
- In questo caso la solubilità è governata dal prodotto delle due concentrazioni. Quindi sono possibili infinite combinazioni per le due concentrazioni.

ALTRI EQUILIBRI INFLUENZANO LA SOLUBILITA'

La solubilità di FeS(s) non dipende solo dall'equilibrio:



Ma anche dagli equilibri:



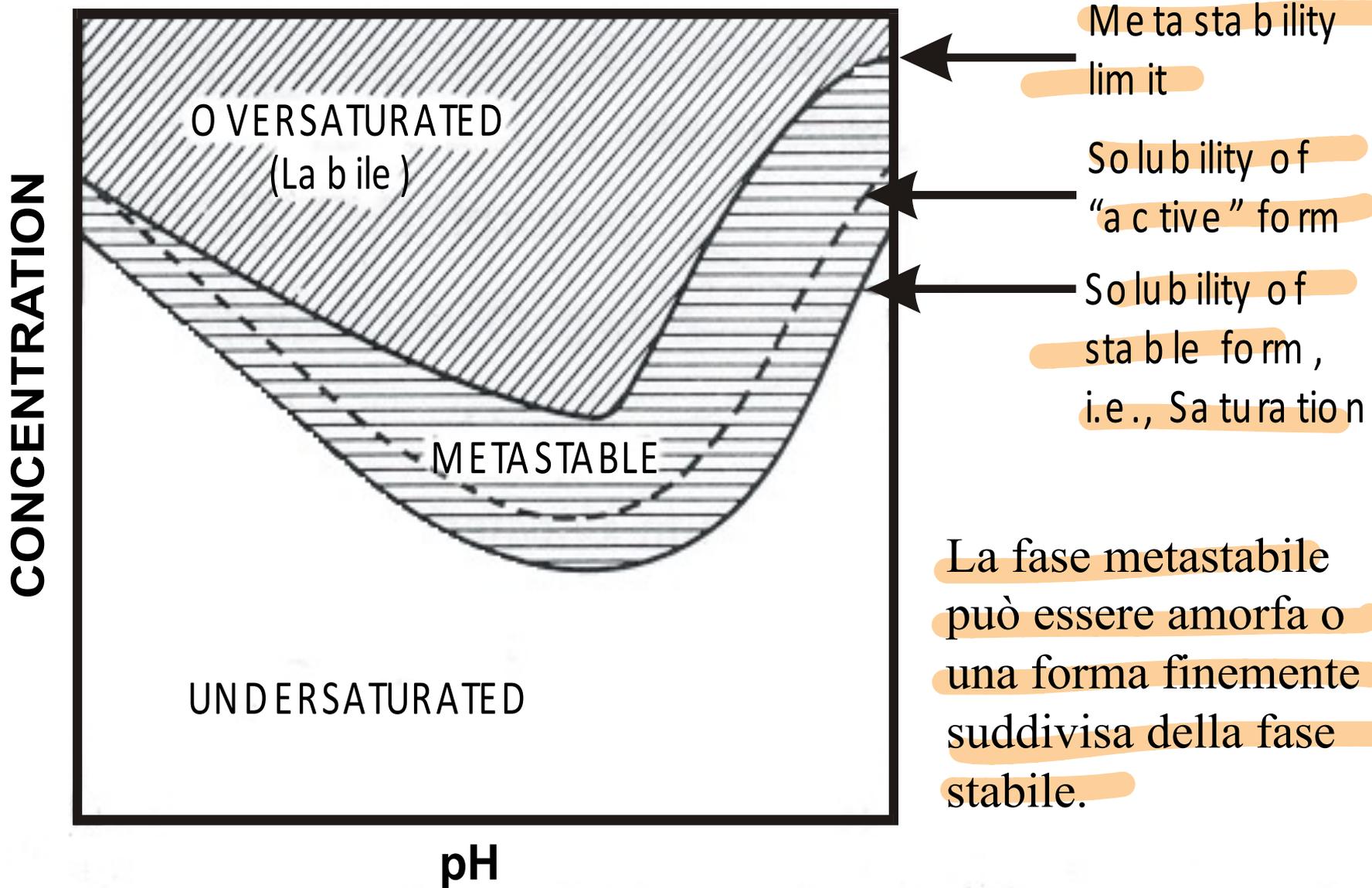
$$\text{Solubilità} \equiv \Sigma\text{Fe} = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{FeOH}^+] + [\text{FeHS}^+] + [\text{FeS}_2^{2-}]$$

- La solubilità totale del composto è data *dalla somma di tutte le specie solubili in cui questo è presente*

LA SOLUBILITA' E' COMPLICATA DALLA METASTABILITA'

- Un composto metastabile è un composto che non ha raggiunto le condizioni di equilibrio.
- Un composto metastabile “attivo” può come prima cosa formare una soluzione fortemente sovrasatura.
- La forma “attiva” può allora essere convertita nella forma stabile o “invecchiare” molto lentamente.
- Forme attive metastabili hanno una solubilità superiore rispetto alle forme stabili.
- Molti studi sperimentali trattano con forme “attive” anche se in natura le forme stabili sono più importanti.

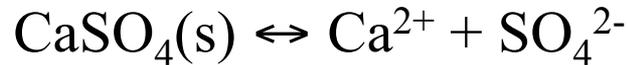
Figura 5.2 da Stumm & Morgan: Solubilità e saturazione.



SOLUBILITA' DEI SALI

→ CaSO₄ !!
pesse !!

- **Esempio 1.** Determinare la solubilità del minerale anidrite in acqua pura.



$$K_{s0} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-4.5}$$

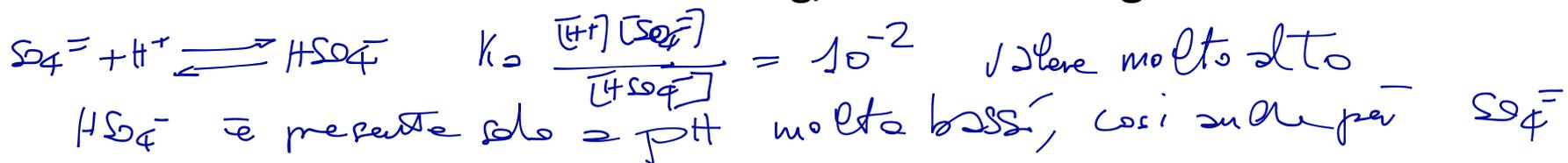
- Assumendo che l'anidrite è la sola fonte di Ca^{2+} e SO_4^{2-} e che entrambi questi ioni non siano coinvolti in altri equilibri si ha:

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = s.$$

$$K_{s0} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s^2 = 10^{-4.5}$$

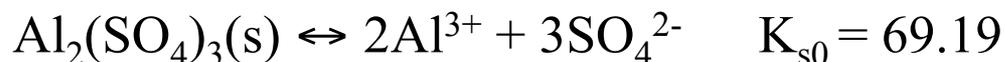
$$s = 10^{-2.25} = 5.62 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$5.62 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \cdot 136.14 \text{ g/mole} = \mathbf{0.766 \text{ g L}^{-1}}$$



SOLUBILITA' DEI SALI

- **Esempio 2.** Determinare la solubilità del sale $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s})$ assumendo che gli ioni Al^{3+} e SO_4^{2-} non siano coinvolti in altri equilibri.



la solubilità s (in $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) di $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s})$ disciolto, si determina considerando che la dissociazione di s moli di $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ produce $2s$ moli di Al^{3+} e $3s$ moli di SO_4^{2-} :

$$\begin{aligned} [\text{Al}^{3+}] &= 2s; \quad [\text{SO}_4^{2-}] = 3s \\ K_{s0} &= [\text{Al}^{3+}]^2[\text{SO}_4^{2-}]^3 = (2s)^2(3s)^3 \\ &= (4s^2)(27s^3) = 108s^5 = 69.19 \end{aligned}$$

$$x = \sqrt[5]{\frac{K_s}{108}}$$

$$\text{Solubilità } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s}) = \mathbf{0.915 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

$$0.915 \text{ mol/L} \cdot 342.15 \text{ g/mol} = \mathbf{313 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}}$$

In realtà Al^{3+} in acqua solo a pH molto bassi, perché tende di subito a fare l'idrossospecie.

SOLUBILITA' DEI SALI

- **Esempio 3.** Si consideri la wulfenite PbMoO_4 . Una soluzione contiene $2 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ di Pb^{2+} e $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ MoO_4^{2-} . In queste condizioni, sapendo che $\text{p}K_{s0} = 16.0$, la wulfenite dovrebbe precipitare?
- In soluzione, il prodotto delle concentrazioni è:

$$\text{PC} = [\text{Pb}^{2+}][\text{MoO}_4^{2-}] = (2 \cdot 10^{-8})(3 \cdot 10^{-7}) = 6 \cdot 10^{-15}$$

$$K_{s0} = 10^{-16.0} \quad \Rightarrow \quad \Omega = \text{PC} / K_{s0} = 6 \times 10^{-15} / 10^{-16.0} = 60$$

($\Omega = \text{indice di saturazione}$)

- Quindi la soluzione è sovrasatura di wulfenite e dovrebbe precipitare

EFFETTO DELLO IONE COMUNE

- **Esempio 4.** Una soluzione è contemporaneamente satura di wulfenite (PbMoO_4) con $\text{pK}_{s0}=16.0$ e powellite (CaMoO_4) con $\text{pK}_{s0}=7.94$. Determinare la composizione della soluzione.



- **Soluzione.** Entrambe le reazioni danno un contributo in ioni MoO_4^{2-} alla soluzione, ma la concentrazione finale di MoO_4^{2-} deve essere la stessa per i due equilibri. Le due espressioni del prodotto di solubilità saranno:

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{MoO}_4^{2-}] = 10^{-16}$$

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{MoO}_4^{2-}] = 10^{-7.94}$$

eliminando $[\text{MoO}_4^{2-}]$ si ottiene:

$$[\text{Pb}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-16}/10^{-7.94} = 10^{-8.06}$$

- Quindi la concentrazione di $[\text{Pb}^{2+}]$ sarà $\sim 8.7 \cdot 10^{-9}$ volte inferiore rispetto alla concentrazione di $[\text{Ca}^{2+}]$.
- Per determinare le concentrazioni si parte dal bilancio:

$$[\text{Pb}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}] = [\text{MoO}_4^{2-}]$$

- Valido ovviamente se la wulfenite e la powellite sono le sole fonti di Pb^{2+} , Ca^{2+} e MoO_4^{2-} . Sostituendo $[\text{Pb}^{2+}]$ e $[\text{Ca}^{2+}]$ nell'equazione sopra con quelle ricavate dal prodotto di solubilità:

$$[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-16}/[\text{MoO}_4^{2-}]$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-7.94}/[\text{MoO}_4^{2-}]$$

$$\frac{10^{-16.0}}{[MoO_4^{2-}]} + \frac{10^{-7.94}}{[MoO_4^{2-}]} = [MoO_4^{2-}]$$

- Poichè il primo termine è trascurabile rispetto al secondo si può scrivere:

$$[MoO_4^{2-}]^2 = 10^{-7.94}$$

$$[MoO_4^{2-}] = 10^{-3.97} = \mathbf{1.072 \cdot 10^{-4} \text{ M}}$$

$$[Pb^{2+}] = 10^{-16.0}/10^{-3.97} = \mathbf{9.33 \cdot 10^{-13} \text{ M}}$$

$$[Ca^{2+}] = 10^{-7.94}/10^{-3.97} = 10^{-3.97} = \mathbf{1.072 \cdot 10^{-4} \text{ M}}$$

quindi, $[Ca^{2+}]$ è decisamente superiore rispetto a $[Pb^{2+}]$.

- Da notare che in **assenza di powellite**:

$$[Pb^{2+}] = [MoO_4^{2-}]; \quad [Pb^{2+}]^2 = K_{s0} = 10^{-16.0}; \quad [Pb^{2+}] = \mathbf{10^{-8.0}}$$

$[Pb^{2+}] = 10^{-8.0} \text{ M}$; circa *4 ordini di grandezza maggiore* che in presenza di powellite.

- D'altra parte in assenza di wulfenite,

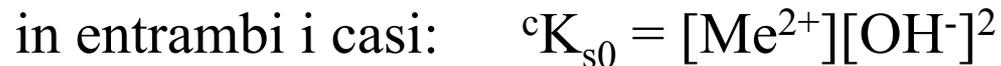
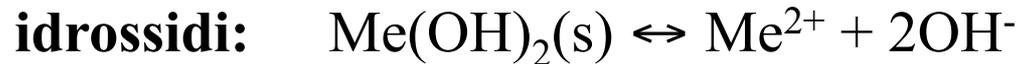
$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{MoO}_4^{2-}]; [\text{Ca}^{2+}]^2 = 10^{-7.94}; \quad [\text{Ca}^{2+}] = 10^{-3.97}$$

Quindi $[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-3.97}$ M, come in presenza della wulfenite!

- L'effetto dello ione comune si ha quando la presenza di un sale più solubile diminuisce la solubilità di un sale meno solubile che contiene uno ione (catione o anione) comune.
- Abbiamo visto in precedenza che in una soluzione satura di powellite e wulfenite a 25°C si ha: $[\text{Pb}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-8.06}$
- Se una soluzione in cui questo rapporto è superiore rispetto a quello di equilibrio (e.g., 10^{-4}) incontra una roccia contenente powellite, quest'ultima si scioglie mentre precipita la wulfenite. Questo porterà alla sostituzione di powellite con wulfenite. Questo è il meccanismo con cui si sono formati alcuni depositi di minerali.

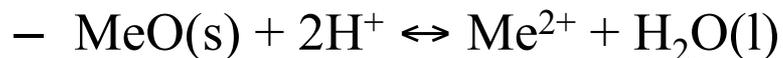
SOLUBILITA' DI OSSIDI E IDROSSIDI

- Le reazioni principali nel caso di metalli **divalenti** sono:



dove però si ricorda che i prodotti di solubilità ${}^cK_{s0}$ hanno valori diversi

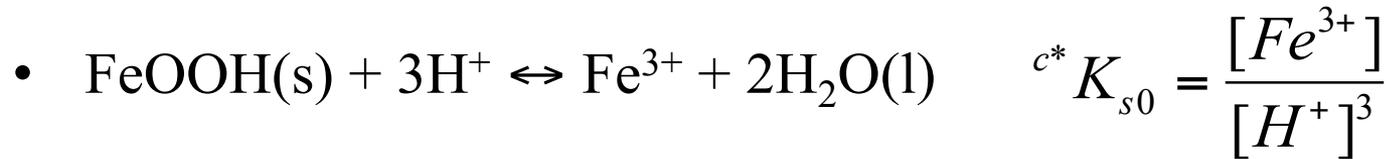
- E' possibile anche scrivere gli equilibri come:



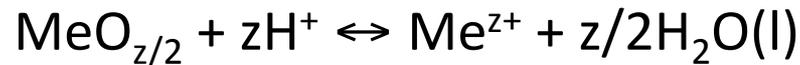
definendo le costanti come ${}^{c*}K_{s0} = \frac{[\text{Me}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{{}^cK_{s0}}{K_w^2}$

SOLUBILITA' DI OSSIDI E IDROSSIDI

- Per un ossido di un metallo **trivalente**, e.g., goethite



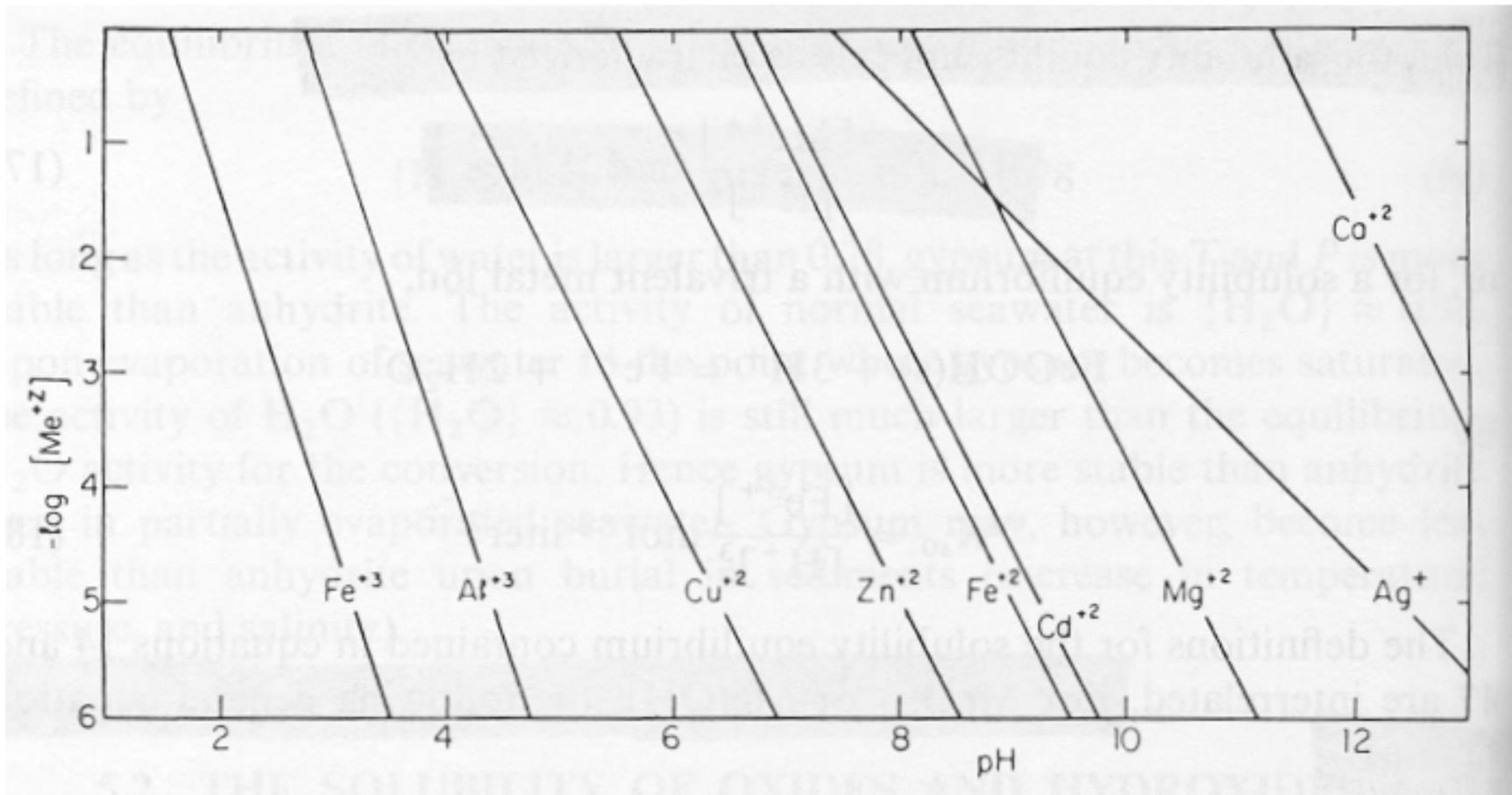
- In generale:



$${}^{c^*}K_{s0} = \frac{[\text{Me}^{z+}]}{[\text{H}^+]^z}$$

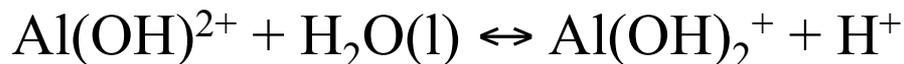
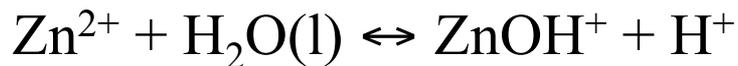
$$\text{Log} [\text{Me}^{z+}] = \text{log } {}^{c^*}K_{s0} - z \text{ pH}$$

Figura 5.3 da Stumm & Morgan. Solubilità di ossidi e idrossidi. Concentrazione di acquoioni in soluzione in equilibrio con l'ossido o l'idrossido. Non viene considerata la formazione di complessi. Si noti come all'aumentare della carica aumenti la dipendenza della solubilità dal pH.



NECESSITA DI INCLUDERE I COMPLESSI DEGLI IONI METALLICI

- Come visto nel capitolo precedente per determinare correttamente la solubilità è necessario considerare anche i complessi degli ioni metallici (equilibri di idrolisi). Per esempio:



- La solubilità totale di un idrossido o ossido metallico in assenza di altri leganti è data *dalla somma di tutte le specie solubili in cui questo è presente*:

$$Me_T = [Me^{z+}] + \sum_{i=1}^n [Me(\text{OH})_i^{z-i}]$$

IDROLISI E SOLUBILITA' DEGLI IDROSSIDI

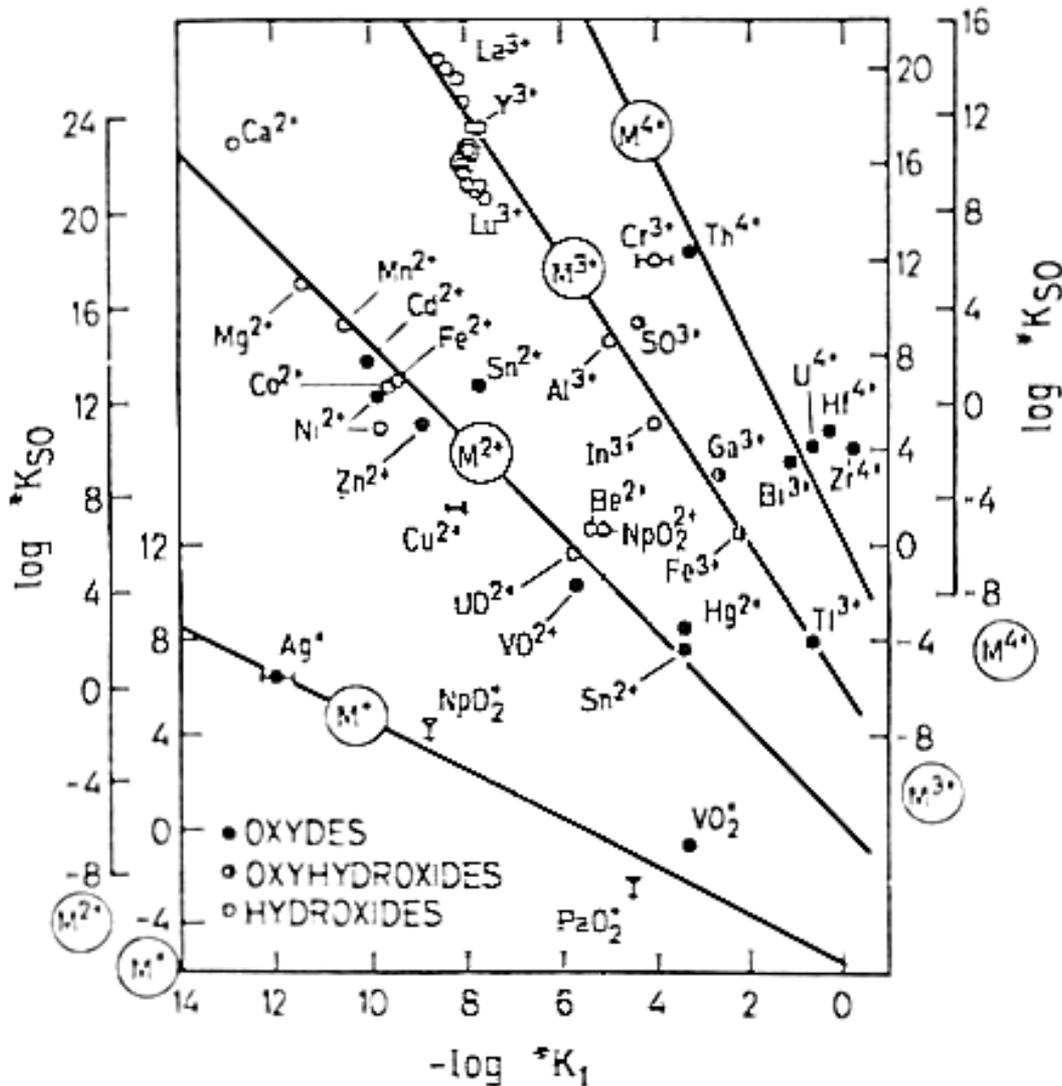


Figura 6-6 da Stumm & Morgan: Correlazione tra il prodotto di solubilità ossido/idrossido e la prima costante di idrolisi.

RAPPRESENTAZIONE GRAFICA DELLA SOLUBILITA' DI ZnO

A 25°C e 1 bar



Un'altra possibile reazione che dovrebbe essere considerata è:



anche se il valore della cost. di equilibrio (K_{s2}) è scarsamente conosciuto.



- Per calcolare il diagramma di solubilità:

$$[\text{Zn}^{2+}] = {}^*K_{s0}[\text{H}^+]^2 \Rightarrow \log [\text{Zn}^{2+}] = \log {}^*K_{s0} - 2\text{pH}$$

$$[\text{ZnOH}^+] = {}^*K_{s1}[\text{H}^+] \Rightarrow \log [\text{ZnOH}^+] = \log {}^*K_{s1} - \text{pH}$$

$$[\text{Zn}(\text{OH})_2^0] = {}^*K_{s2} \Rightarrow \log [\text{Zn}(\text{OH})_2^0] = \log {}^*K_{s2}$$

$$[\text{Zn}(\text{OH})_3^-] = {}^*K_{s3}[\text{H}^+]^{-1} \Rightarrow \log [\text{Zn}(\text{OH})_3^-] = \log {}^*K_{s3} + \text{pH}$$

$$[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] = {}^*K_{s4}[\text{H}^+]^{-2} \Rightarrow \log [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] = \log {}^*K_{s4} + 2\text{pH}$$

Sostituendo le espressioni di ${}^*K_{s0}$, ${}^*K_{s1}$, ${}^*K_{s3}$, e ${}^*K_{s4}$ nell'equazione sopra:

$$\mathbf{Zn_T = {}^*K_{s0}[\text{H}^+]^2 + {}^*K_{s1}[\text{H}^+] + {}^*K_{s3}[\text{H}^+]^{-1} + {}^*K_{s4}[\text{H}^+]^{-2}}$$

- Il risultato è una curva a forma di U con la solubilità che aumenta ai bordi e ha un minimo al centro. Questa curva è caratteristica per tutti gli ossidi e gli idrossidi anfoteri.

Solubilità di ZnO in funzione del pH e speciazione dello Zn^{2+} disciolto

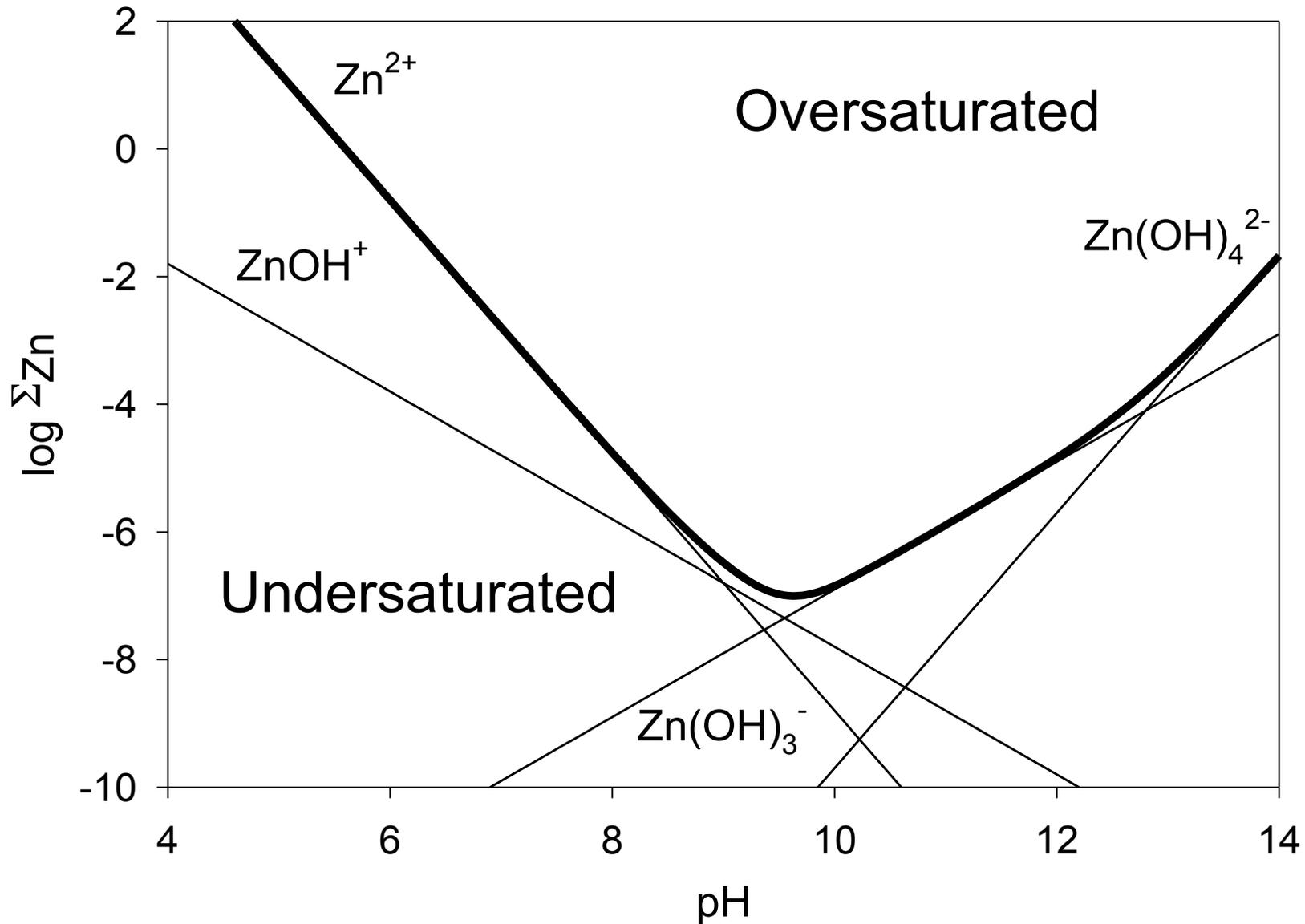


Figura 6-8 da Stumm & Morgan. Solubilità degli idrossidi di Al^{3+} , Fe^{3+} e Zn^{2+} in funzione del pH.

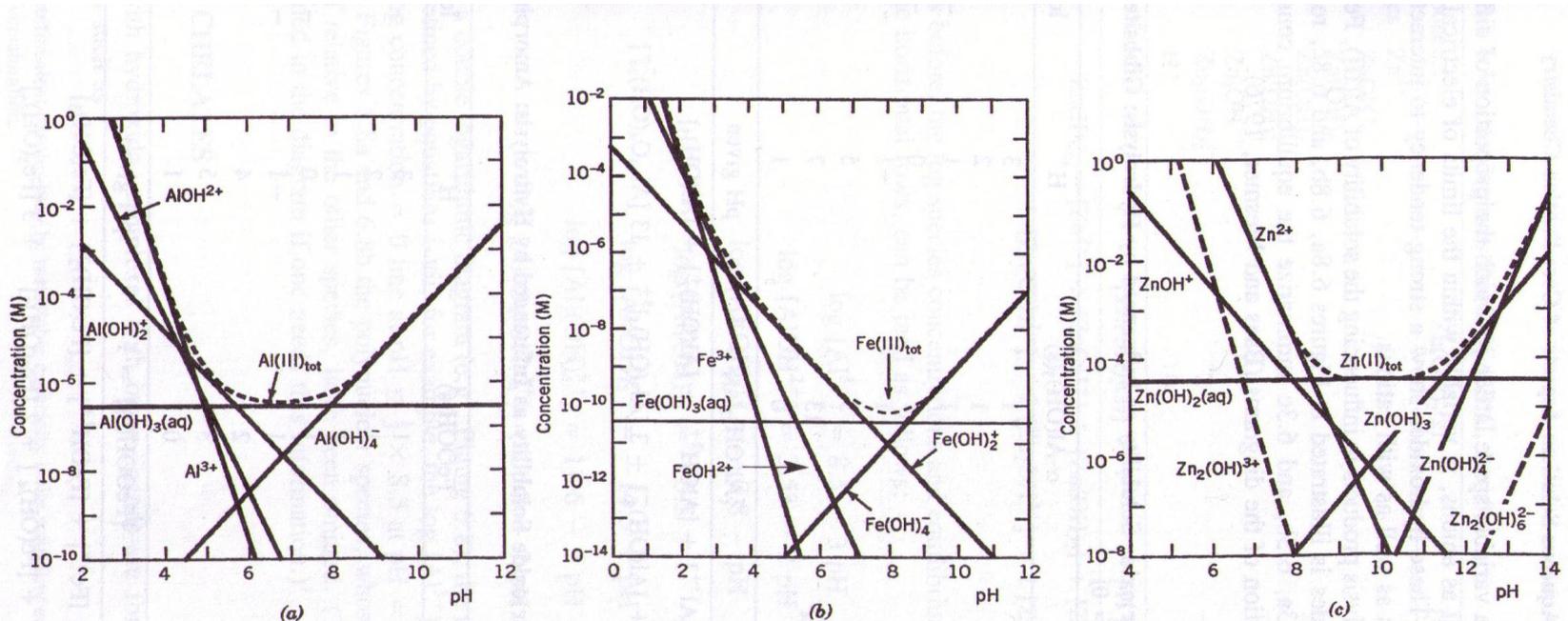


Figure 6.8. Effect of hydrolysis on solubility of (hydr)oxides: (a) solubility of $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ (gibbsite), (b) solubility of amorphous $\text{FeOOH}(\text{s})$, and (c) solubility of amorphous $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$. Data from Baes and Mesmer (1976). Multinuclear species are omitted.

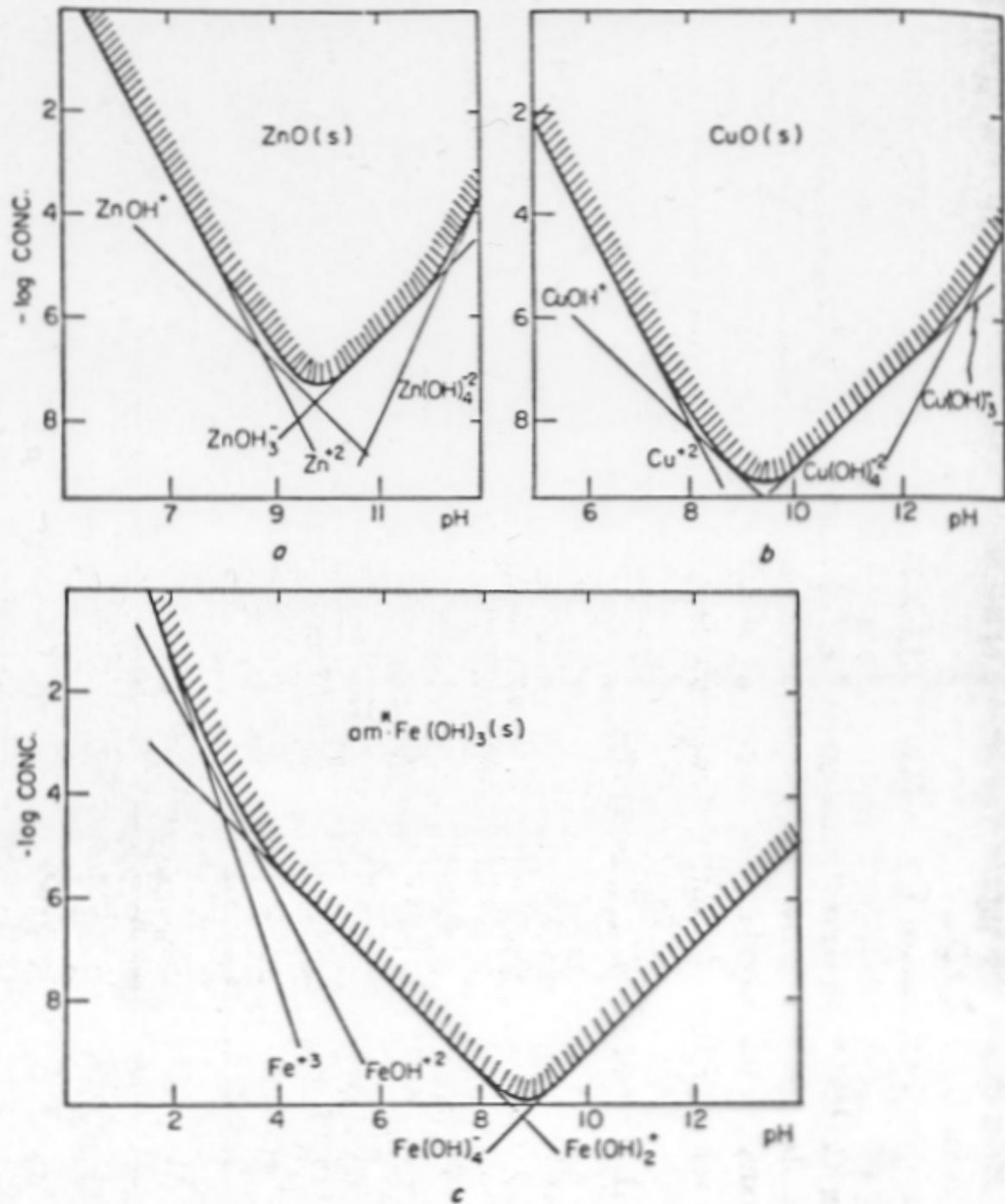
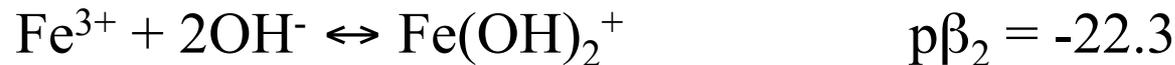
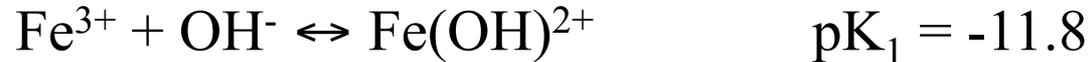
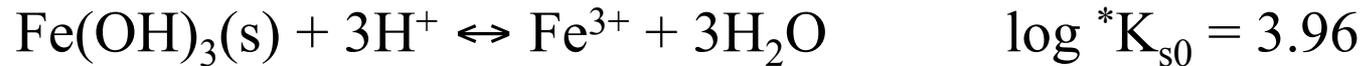


Figura 5.4 da Stumm e Morgan: Solubilità di Fe(OH)_3 amorfo, ZnO e CuO . La possibile presenza di specie polinucleari come $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ e $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ è trascurata.

SOLUBILITA' DI UN IDROSSIDO IN ACQUA PURA

- **Esempio 4.** Calcolare la composizione di una soluzione di Fe(III) in equilibrio con dell'idrossido ferrico amorfo, date le costanti di equilibrio:



$$\text{Fe}^{3+}; \quad \log [\text{Fe}^{3+}] = \log {}^*K_{s0} - 3\text{pH}$$

$$\text{Fe(OH)}_4^-; \quad \log [\text{Fe(OH)}_4^-] = \log {}^*K_{s4} + \text{pH}$$