

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.

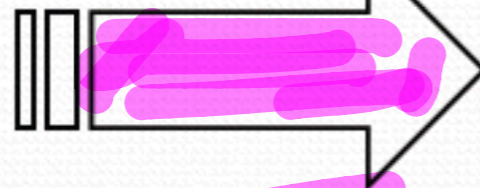
In genere è utile considerare il sistema subito dopo la miscelazione delle acque come un sistema chiuso (nessuno scambio di CO_2 con l'atmosfera), e considerare successivamente il sistema come aperto, in equilibrio con l'atmosfera.

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



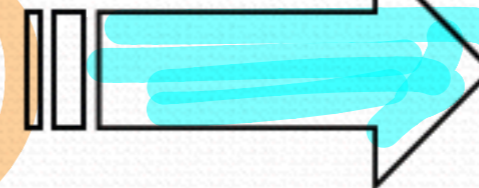
SISTEMA CHIUSO

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.

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

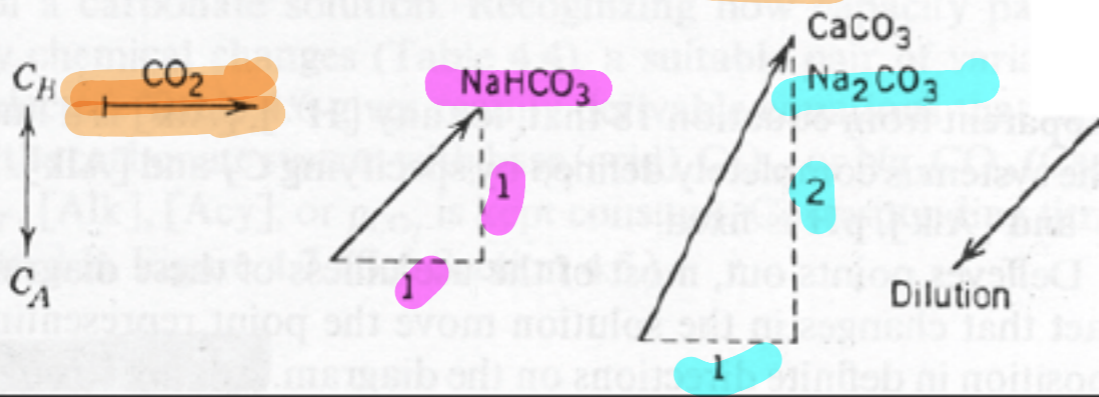
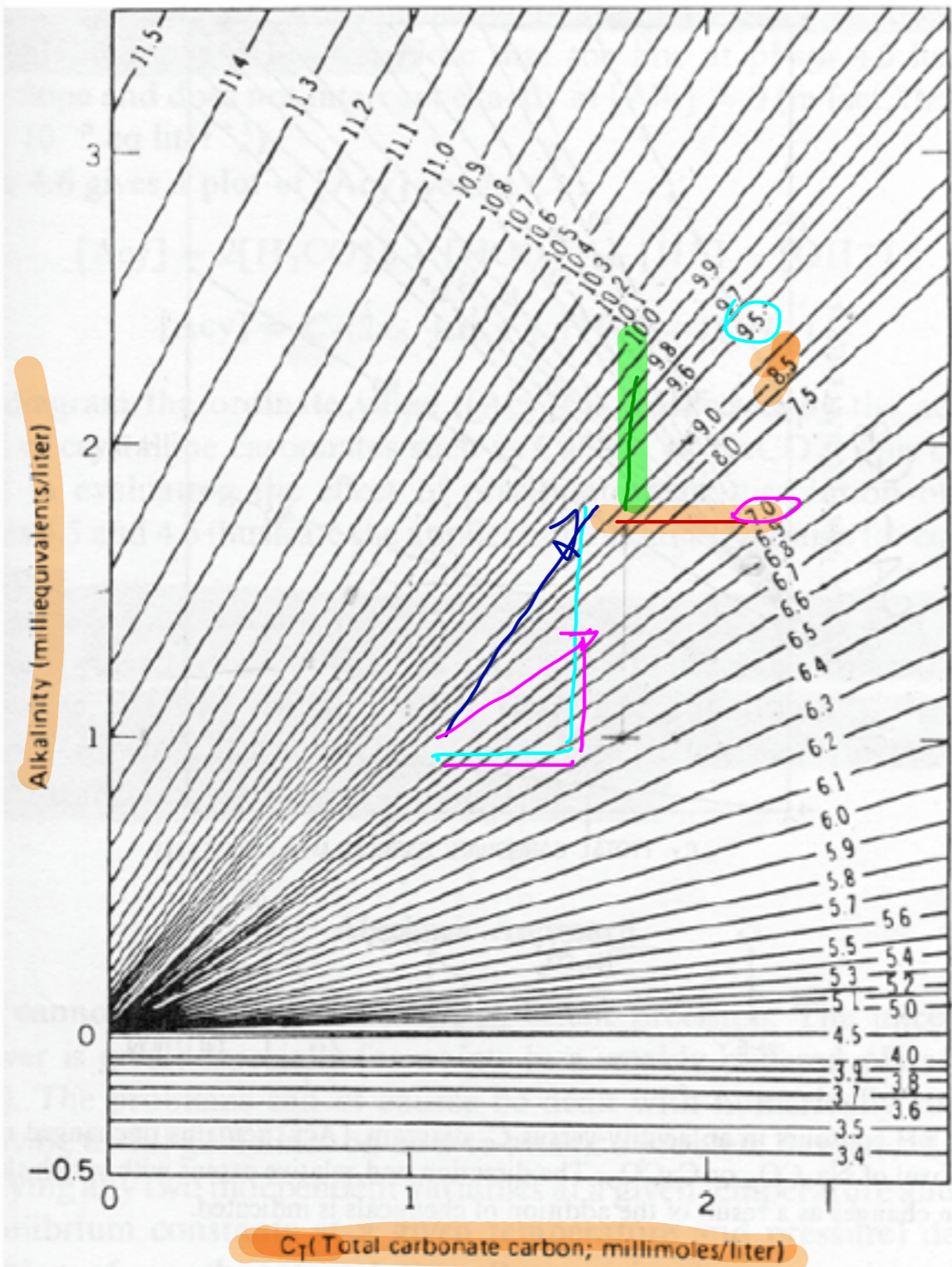
$$\alpha_2 = \frac{[CO_3^{2-}]}{C_T}$$

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



- 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^- vertice con pendenza +1 (varia sia C_T che ΔEK).
 - Se si aggiunge CO_3^{2-} vertice con pendenza +2 (varia sia C_T che ΔEK).
- $\Delta\text{EK} = 2$ 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

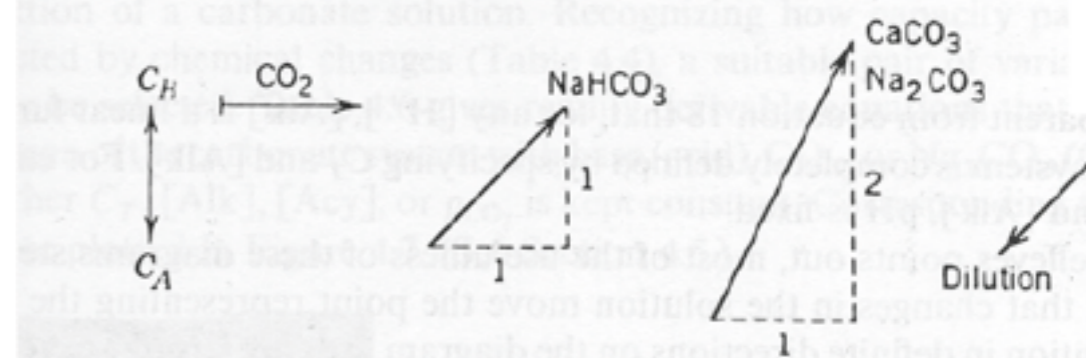
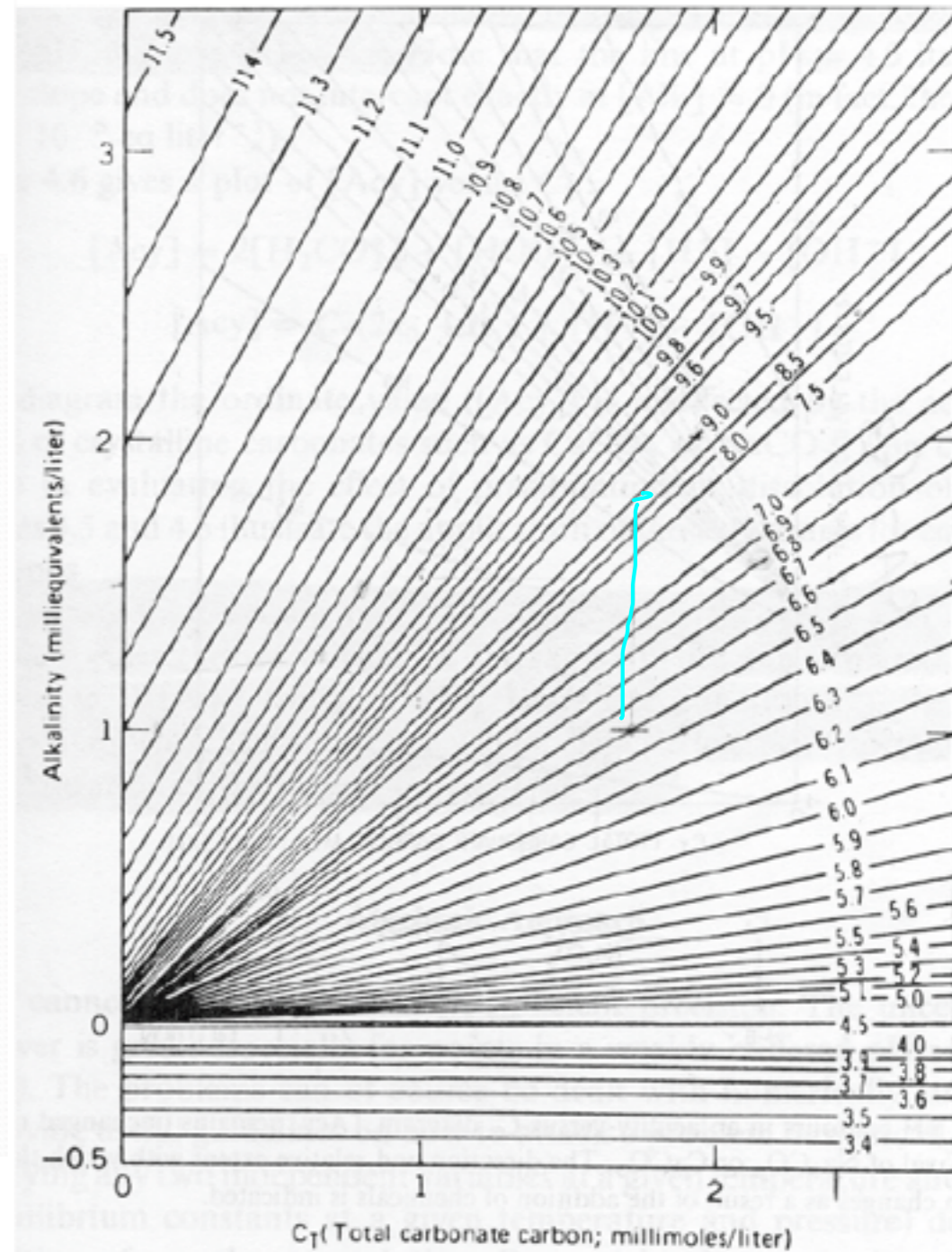
• addizione di NaOH

• 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 $\text{pH} = 8.3$.



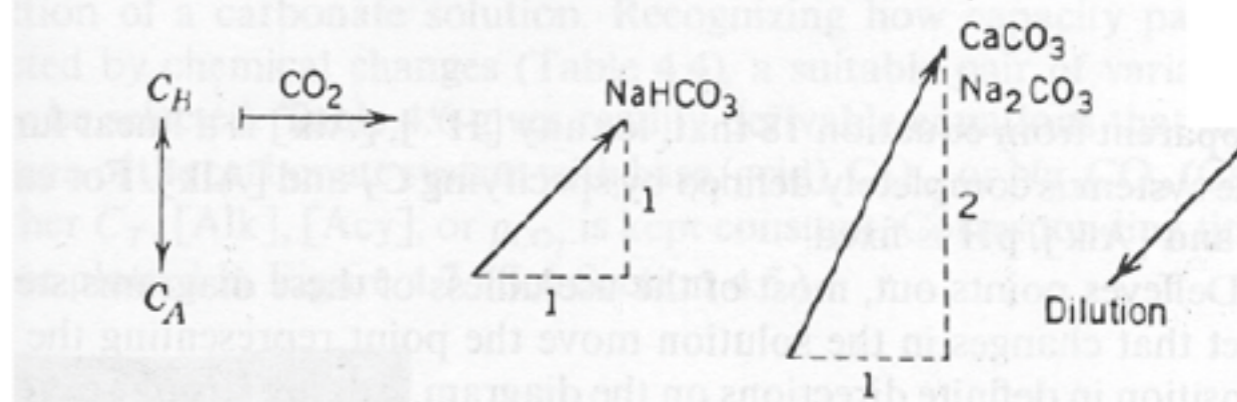
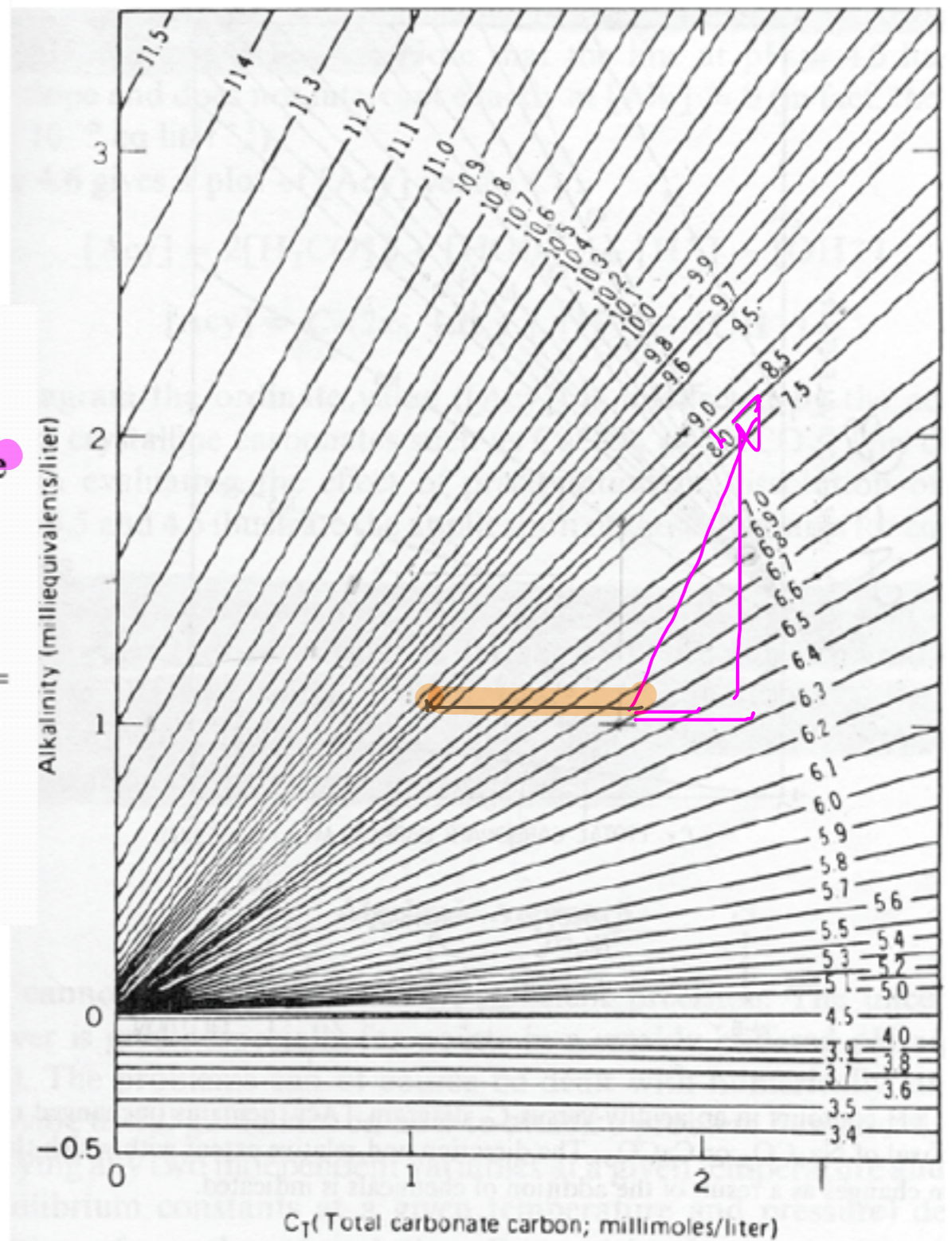
DIAGRAMMI DI CAPACITÀ

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 **richiede CO₂**.

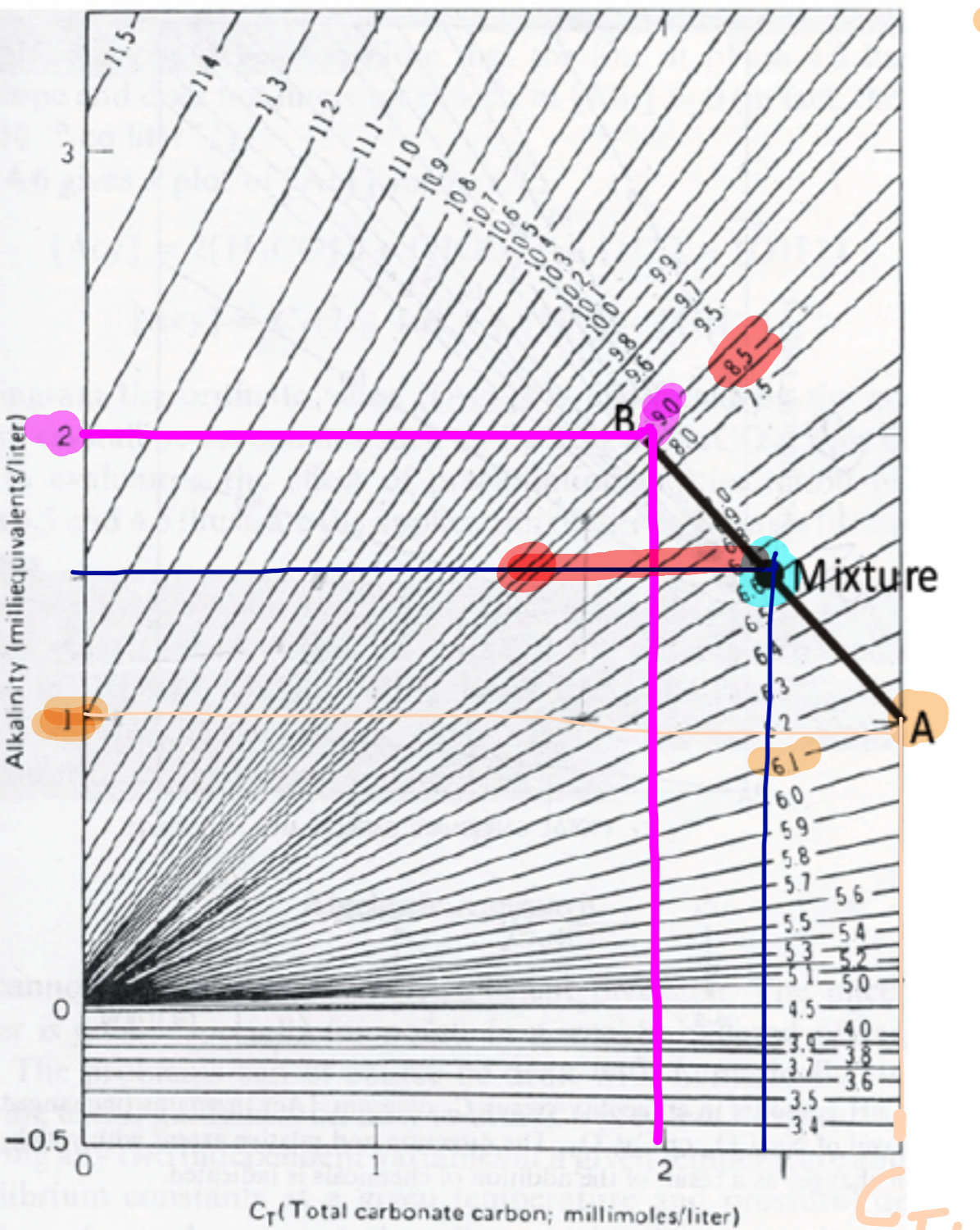
SOLUZIONE SOVRASATURATA DI CO₂



- **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 $C_{TA} = 7,8$ mmol/L
 $C_{TB} = 1,9$ mmol/L

MISCELAZIONE IN PARTI UGUALI

$$C_{T \text{ mix}} = \frac{C_{TA} + C_{TB}}{2} = \frac{7,8 + 1,9}{2} = 2,35 \text{ mmol/L}$$

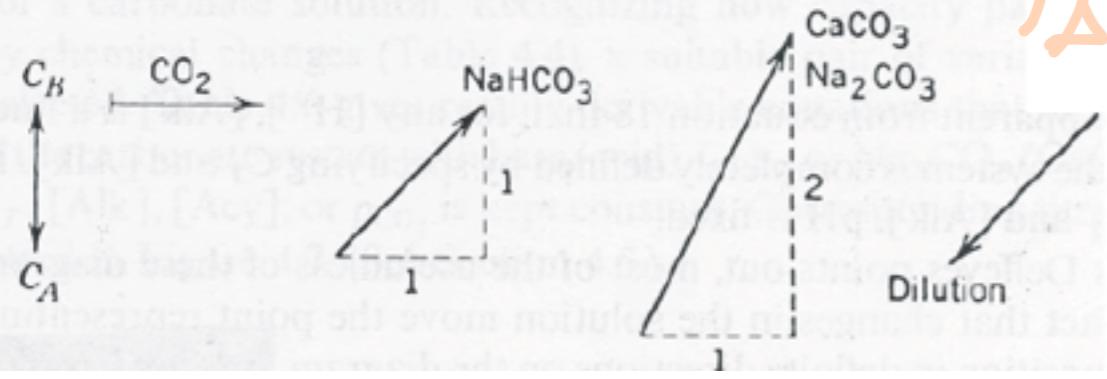
$\text{mmol}^- = \text{meq}$

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

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?



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

ΔEK sarà costante

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

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

**SISTEMA
APERTO**

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

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

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

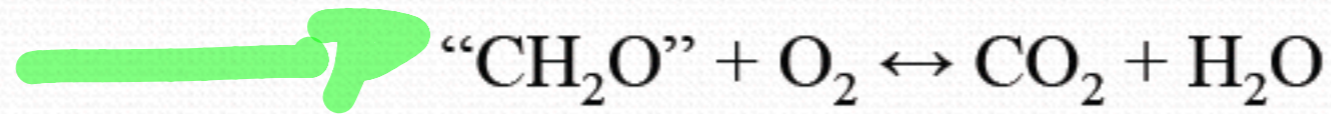
$$[\text{H}^+] = \frac{K_{a1} \cdot K_H \cdot P_{\text{CO}_2}}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{10^{-6,3} \cdot 1,6 \cdot 10^{-1,5} \cdot 10^{-3,5}}{1,5 \cdot 10^{-3}} = 3,3 \cdot 10^{-9}$$

pH = 8,5

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

PROCESSI BIOLOGICI

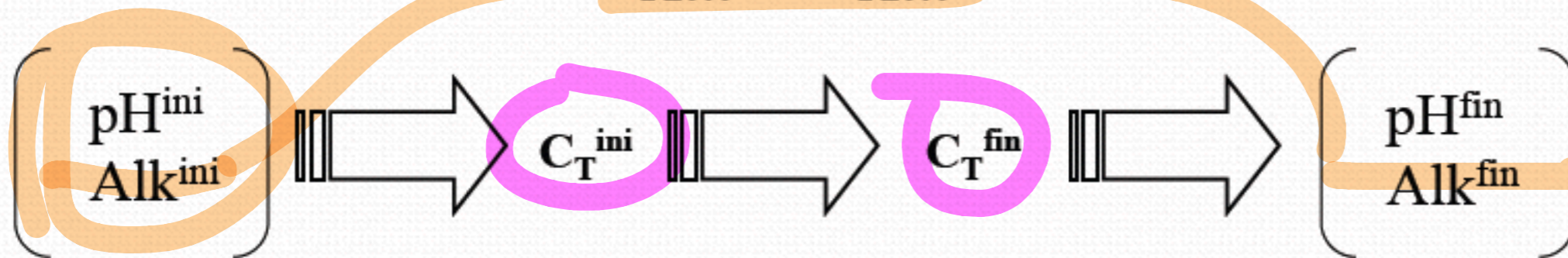
- Una rappresentazione semplificata della fotosintesi e della respirazione è data dalla reazione:



- 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

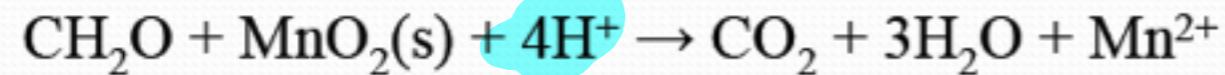
$$C_T^{ini} = C_T^{fin} + \Delta C_T$$

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



- 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.

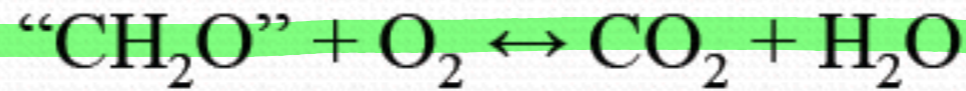
PRODUZIONE H^+  RIDUZIONE ALCALINITÀ

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:

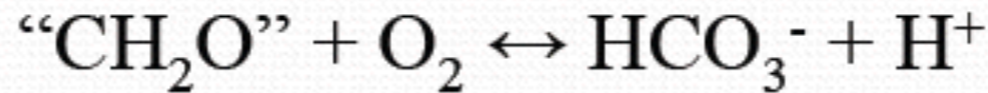
Ovvero i prodotti di reazione dipendono dal pH

pH < 6.3

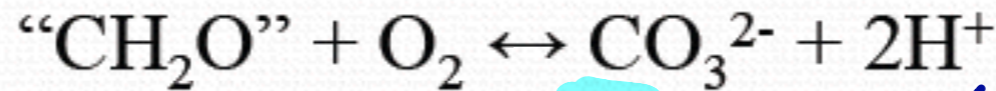


$pK_{a1} = 6.3$
 H_2CO_3

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

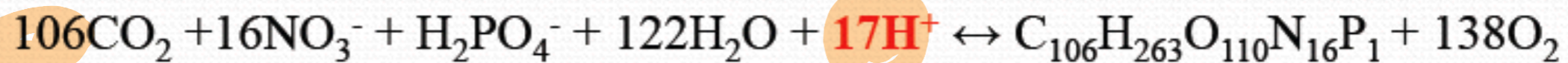
Se il processo avviene a pH compresi tra 6.3 e 10.3 la respirazione comporta un aumento di pH⁺ e la fotosintesi una diminuzione di pH⁺

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

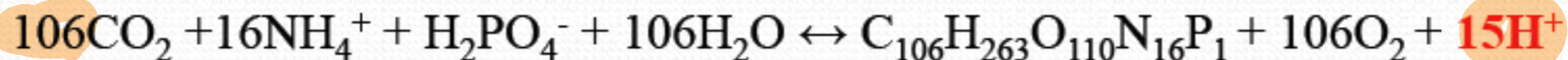
- Nella realtà processi di fotosintesi e respirazione comportano il consumo/produzione di altre specie oltre alla CO_2 :

- **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 of 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

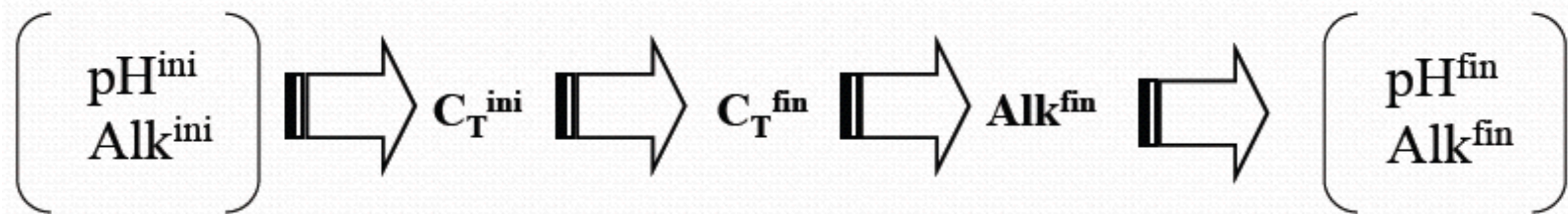
- Nel caso in cui i processi comportino il consumo/produzione di altre specie che modificano l'alcalinità, si procede per il calcolo dei loro effetti sul pH e sulla composizione in due stadi:

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

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

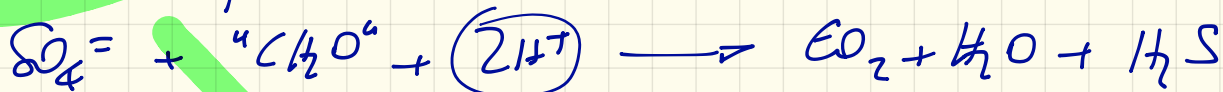
$$C_T^{\text{ini}} = C_T^{\text{fin}} + \Delta C_T$$

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



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

La reazione totale di cinergia è 10^{-4} . Il rapporto stechiometrico tra SO_4^{2-} consumato e CO_2 prodotta è 1:1

Da:

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

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

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

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

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

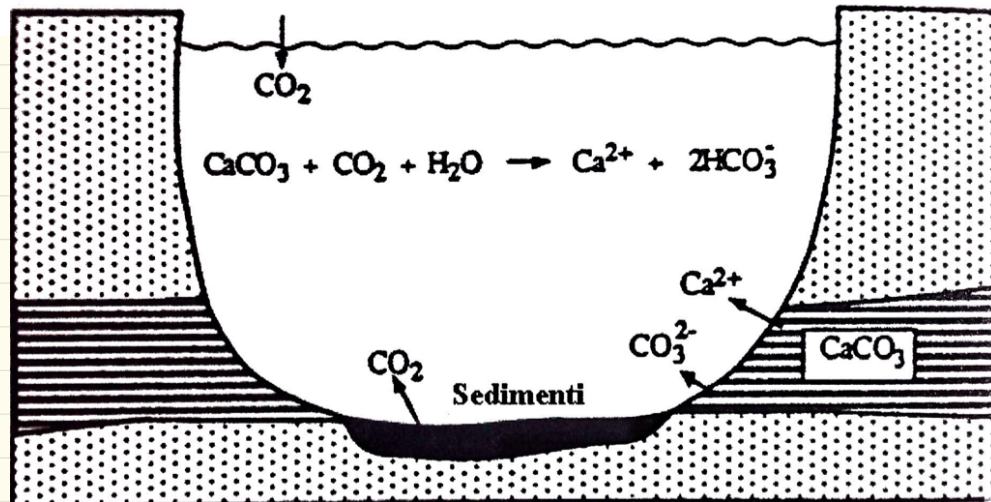
pH iniziale di $F_1 S$

non c'è stato prelievo

Abbiamo consumo di H^+ che porta aumento di alcalinità. Dall'altro lato diminuzione di pH per produzione di H_2CO_3 che non influisce su 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 ($[\text{CO}_2]_{\text{at}} = 1,14 \cdot 10^{-5} \text{ M}$)

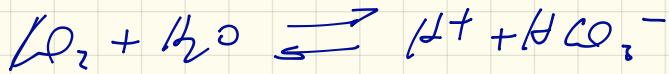
Questa grande è $[\text{CO}_2]_{\text{at}}$ varia per lo più e stagione (ma sta aumentando)

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

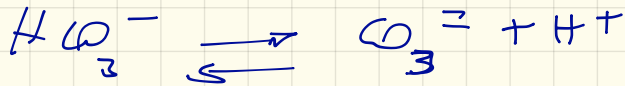
ma 357 ppm (v/v) $\Rightarrow p_{\text{CO}_2} = 3,62 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$

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

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



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]_{29}} = 4,45 \cdot 10^{-7}$$

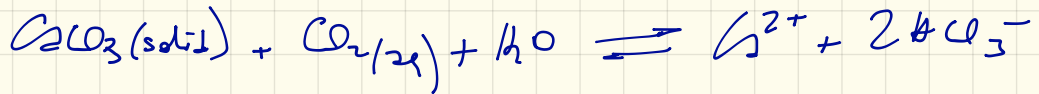


$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,69 \cdot 10^{-11}$$

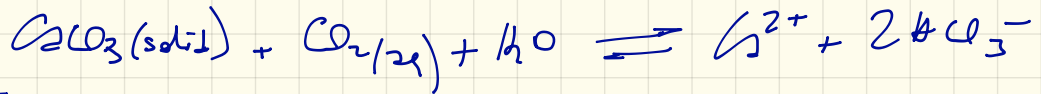
Prodotto di solubilità del carbonato di calcio (calcite)

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

↳ Relazione tra CaCO_3 e CO_2 disciolto è:



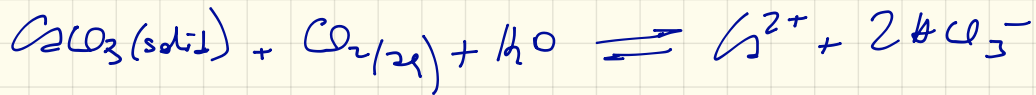
↳ Reaktionsgleichung CaCO_3 e CO_2 disociata e:



↳ wi K' e:

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

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



la stechiometria della reazione fornisce una

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

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

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

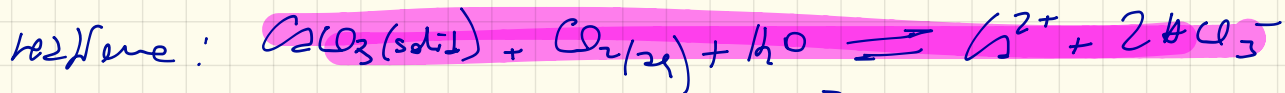
$$K' = 4,24 \cdot 10^{-5}$$

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

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

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

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 $[\text{H}^+]$

$$K_{a1}, K_{a2} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{\text{CO}_2 \text{ aq}} = 4.45 \cdot 10^{-7} \times 4.69 \cdot 10^{-11} \\ = 2.09 \cdot 10^{-17}$$

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

$$\text{pH} = 8.29$$

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.

Meismo prefico eq (in funzione del pH per il sistema
 aperto soluzione $\underbrace{[\text{CO}_2] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{CO}_3^-]}_{\text{più costante}} / [\text{CO}_3^{2-}]$ dobbiamo ripropere $[\text{CO}_3^{2-}]$

Ricordiamo che $K_s = [\text{CO}_3^{2-}][\text{CO}_3^-]$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{CO}_3^-]}$$

possiamo calcolare la $[\text{CO}_3^-]$

$$K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_2]_{\text{aq}}} \Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] =$$

$$= \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot \overset{K_H \cdot P_{\text{CO}_2}}{[\text{CO}_2]_{\text{aq}}}}{[\text{H}^+]^2} = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_H \cdot P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

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

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

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

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

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

EQUILIBRIO CON I CARBONATI

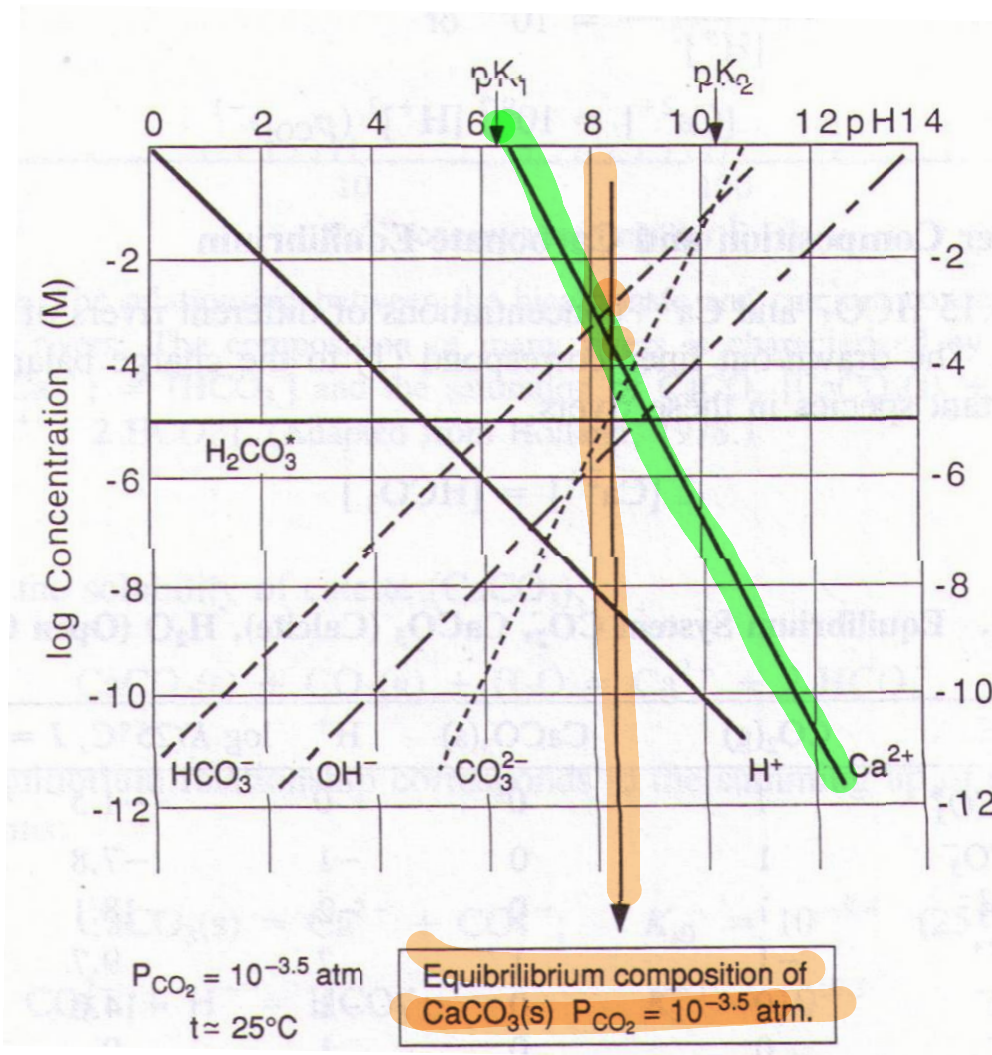


Figura 4.14 da Stumm & Morgan:
 diagramma logC-pH di una
 soluzione di $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}/$
 Ca^{2+} in un sistema aperto.

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

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

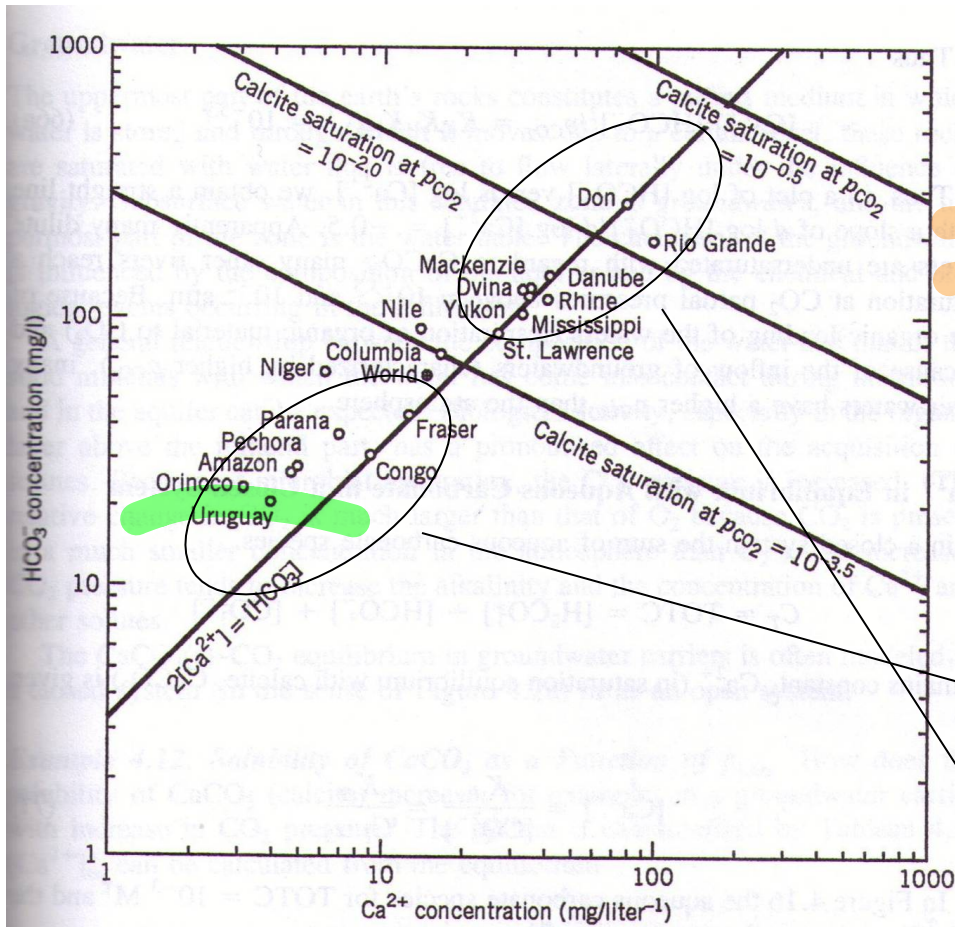


Figura 4.15 da Stumm & Morgan:
Correlazione tra la conc. di HCO_3^-
e Ca^{2+} in alcuni tra i maggiori fiumi
nel mondo.

• 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:



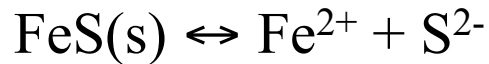
da cui si ricava il prodotto di solubilità (assumendo il solido puro):

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

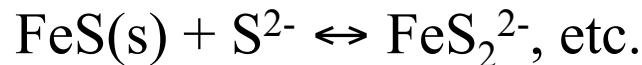
- In questo caso la solubilità è governata dal prodotto delle due concentrazioni. Quindi sono possibili infinite combinazioni per le due concentrazioni.

ALTRI EQUILIBRI INFLUENZANO LA SOLUBILITA'

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



Ma anche dagli equilibri:



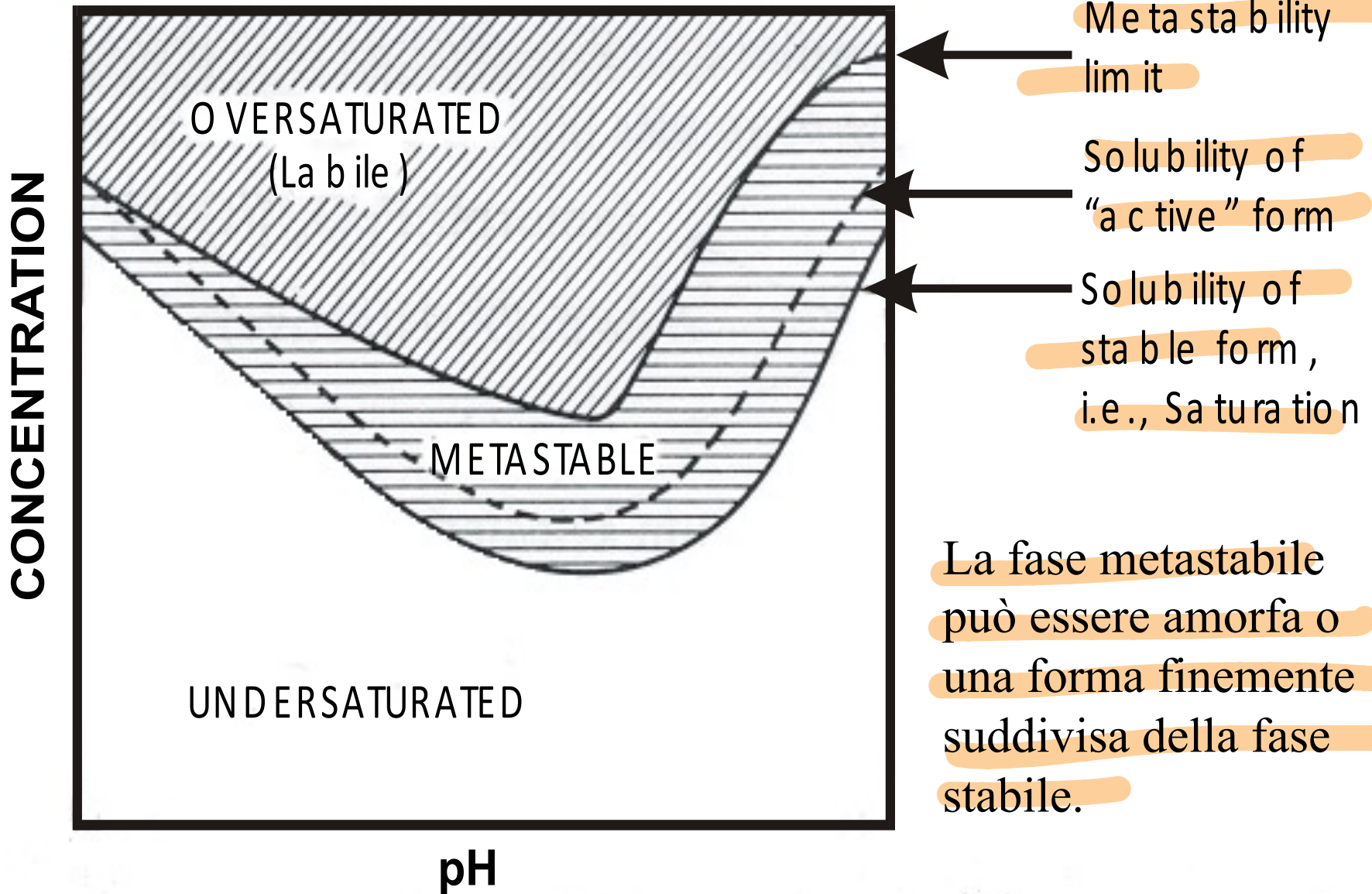
$$\text{Solubilità} \equiv \Sigma\text{Fe} = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{FeOH}^+] + [\text{FeHS}^+] + [\text{FeS}_2^{2-}]$$

- 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.

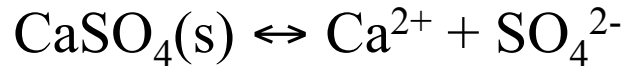
Figura 5.2 da Stumm & Morgan: Solubilità e saturazione.



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 Ca²⁺ e SO₄²⁻ e che entrambi questi ioni non siano coinvolti in altri equilibri si ha:

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

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

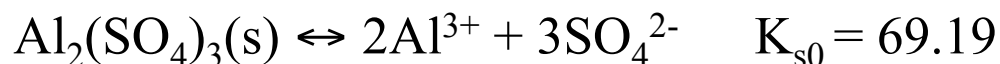
$$s = 10^{-2.25} = 5.62 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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

$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-$ $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = 10^{-2}$ valore molto alto
 HSO_4^- è presente solo a ptt molto bassi, così anche per SO_4^{2-}

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 $\text{pK}_{s0} = 16.0$, la wulfenite dovrebbe precipitare?
- In soluzione, il prodotto delle concentrazioni è:

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

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

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

- 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,

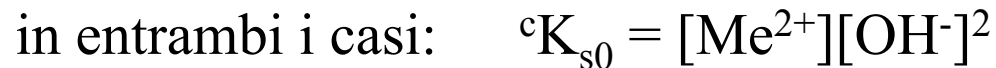
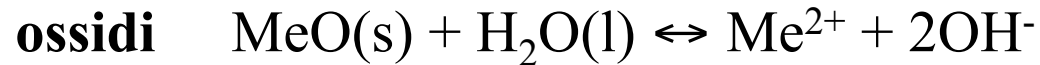
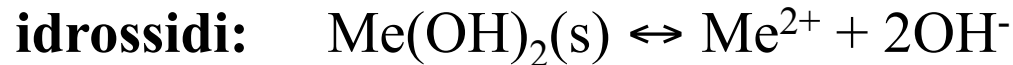
$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{MoO}_4^{2-}]; [\text{Ca}^{2+}]^2 = 10^{-7.94}; \quad [\text{Ca}^{2+}] = 10^{-3.97}$$

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.

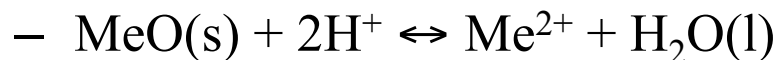
SOLUBILITA' DI OSSIDI E IDROSSIDI

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



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

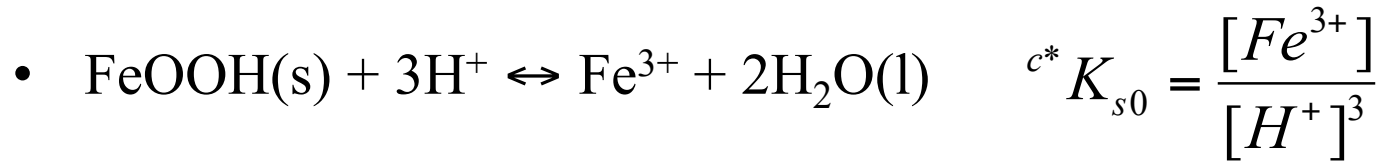
- E' possibile anche scrivere gli equilibri come:



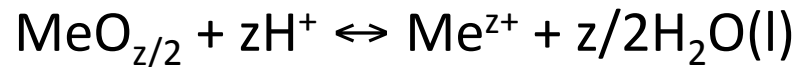
definendo le costanti come ${}^{c*}K_{s0} = \frac{[\text{Me}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{{}^cK_{s0}}{K_w^2}$

SOLUBILITA' DI OSSIDI E IDROSSIDI

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



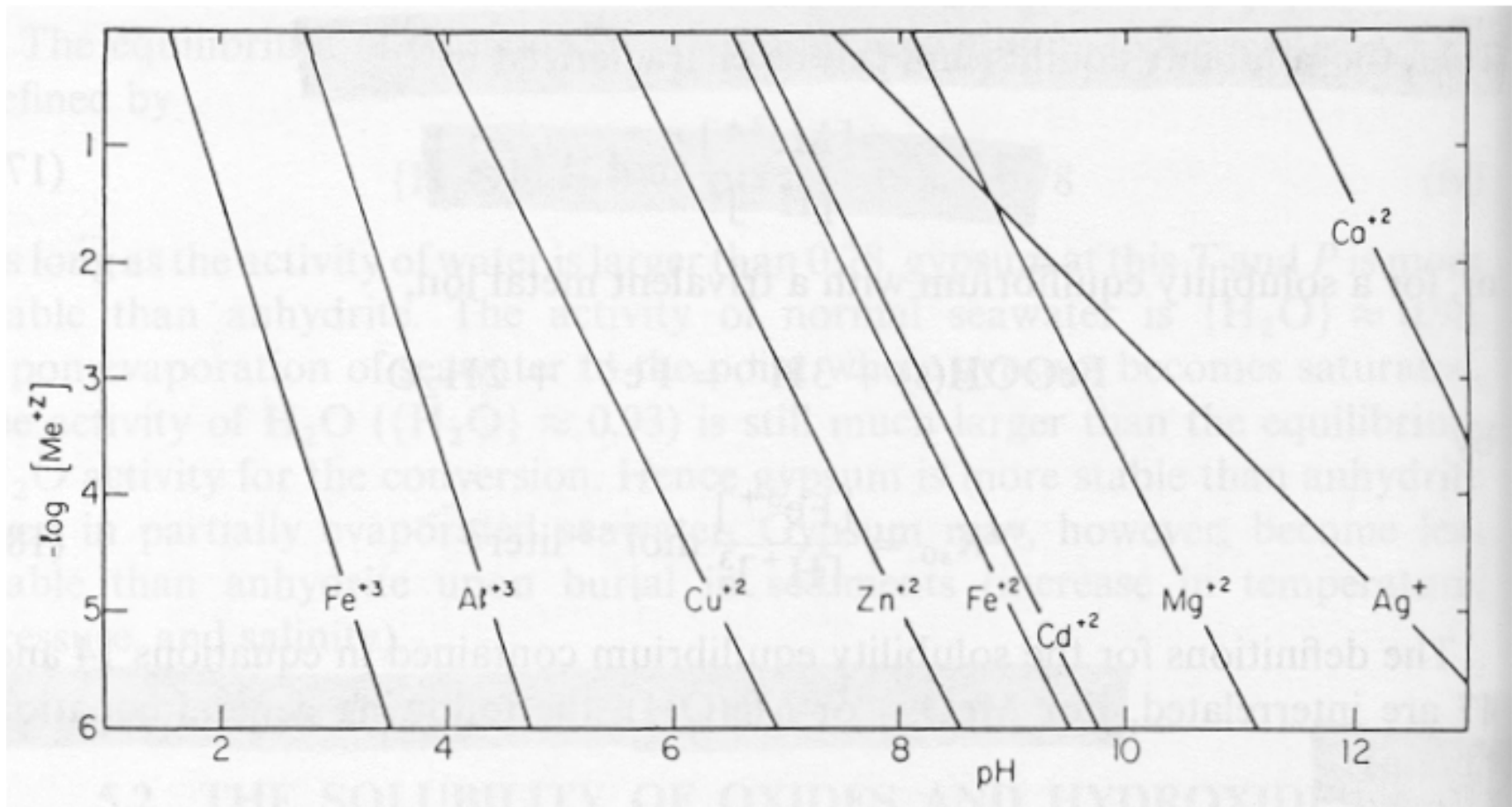
- In generale:



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

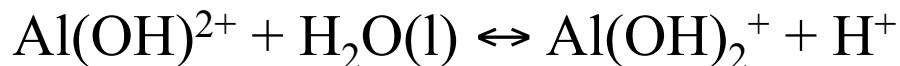
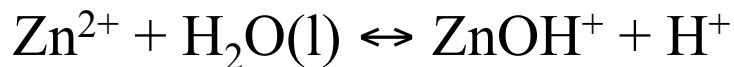
$$\text{Log} [\text{Me}^{z+}] = \text{log } {}^{c^*}K_{s0} - z \text{ pH}$$

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

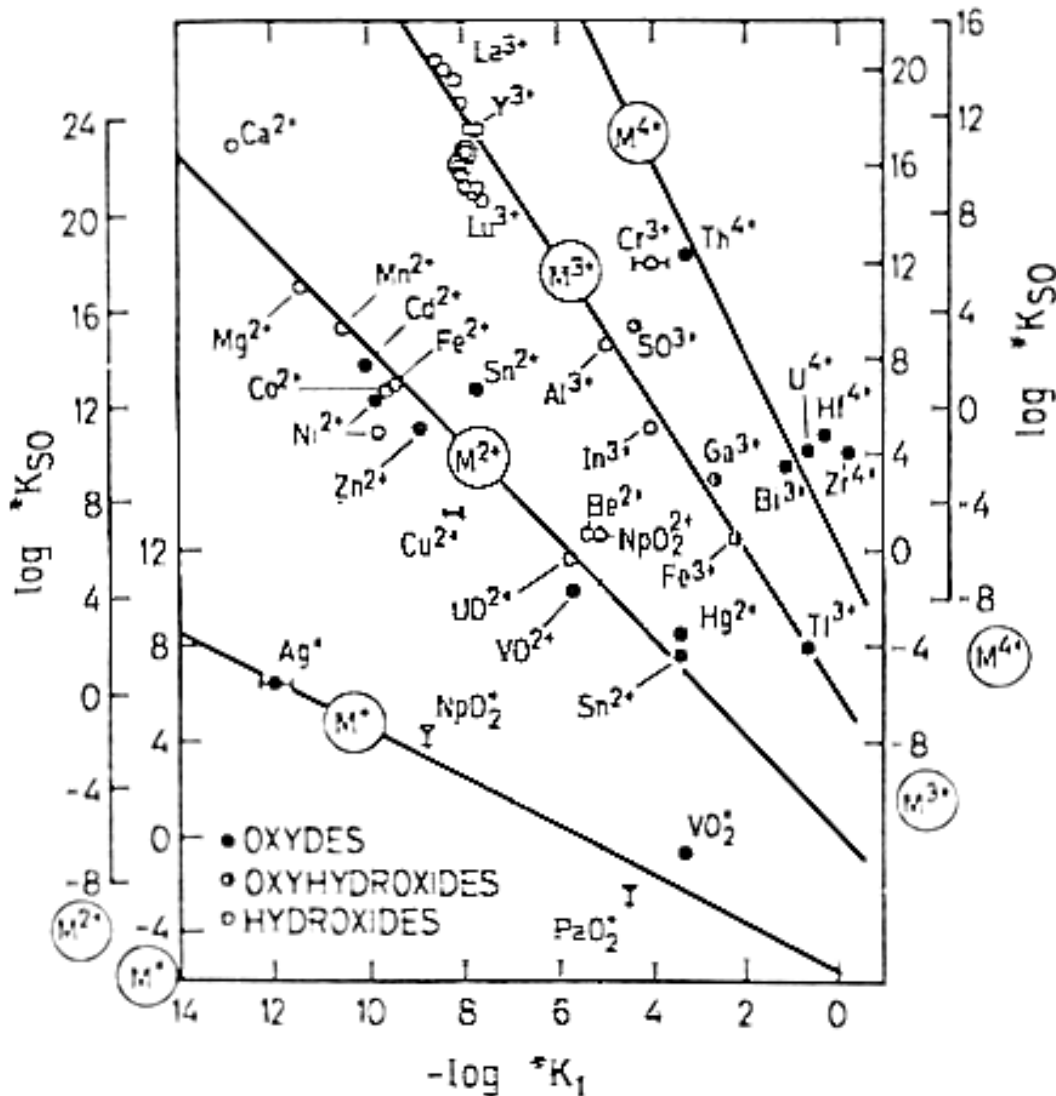
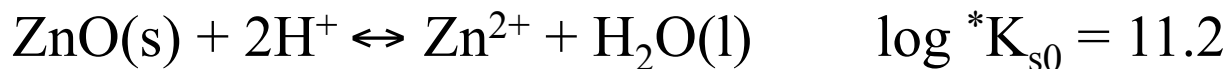


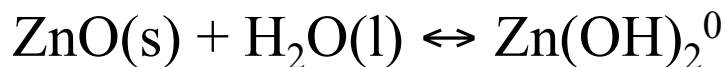
Figura 6-6 da Stumm & Morgan: Correlazione tra il prodotto di solubilità ossido/idrossido e la prima costante di idrolisi.

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

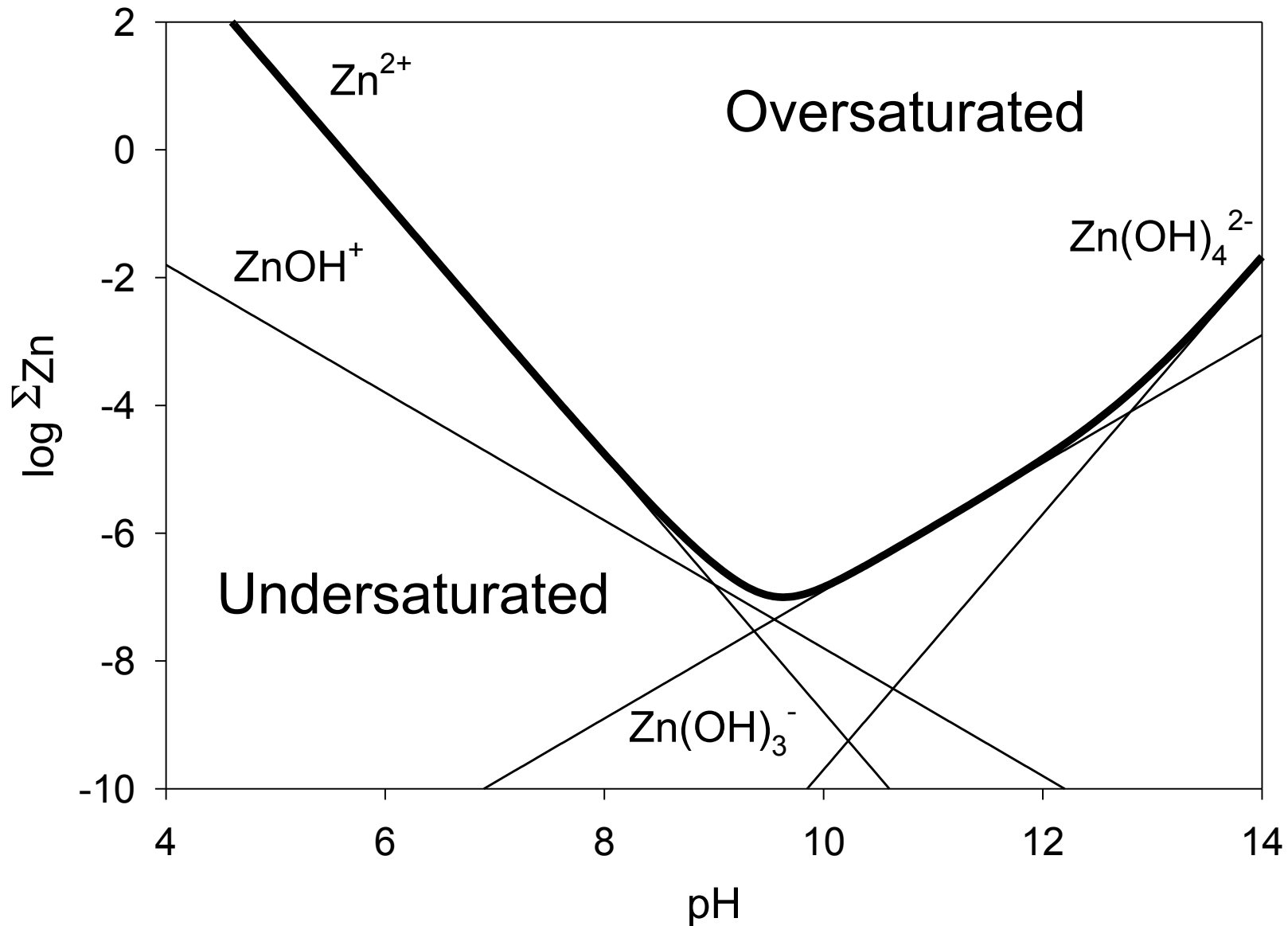


Figura 6-8 da Stumm & Morgan. Solubilità degli idrossidi di Al^{3+} , Fe^{3+} e Zn^{2+} in funzione del pH.

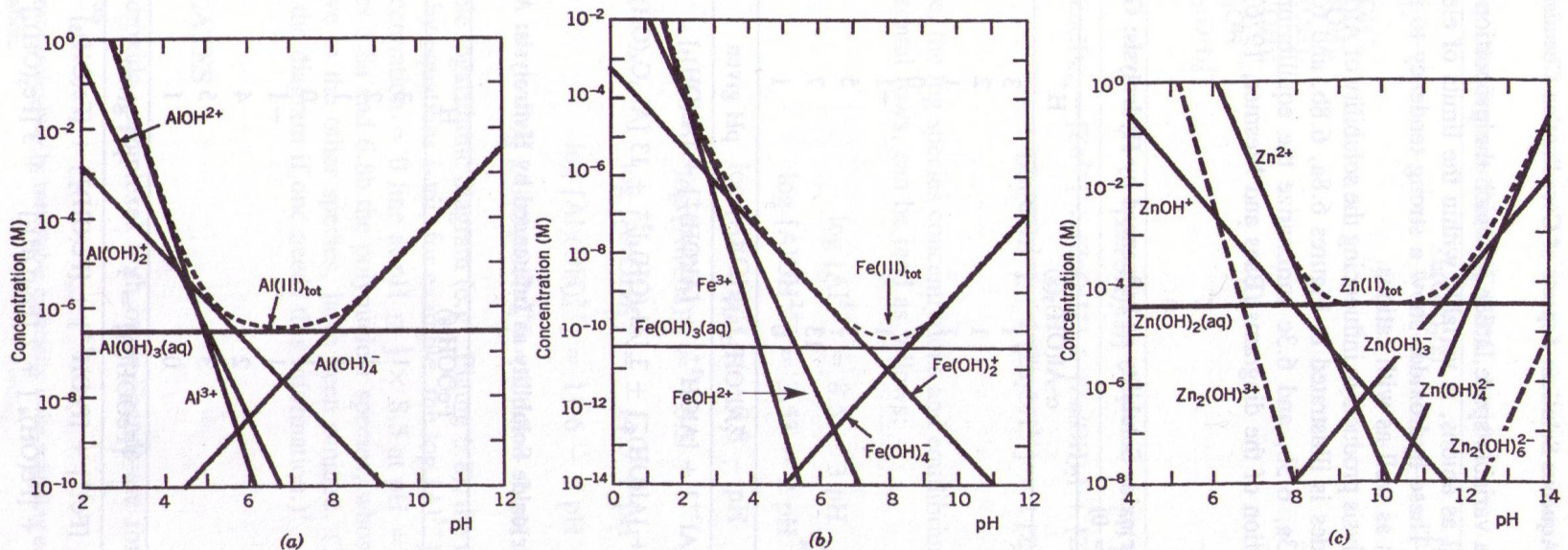


Figure 6.8. Effect of hydrolysis on solubility of (hydr)oxides: (a) solubility of $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ (gibbsite), (b) solubility of amorphous $\text{FeOOH}(\text{s})$, and (c) solubility of amorphous $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$. Data from Baes and Mesmer (1976). Multinuclear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

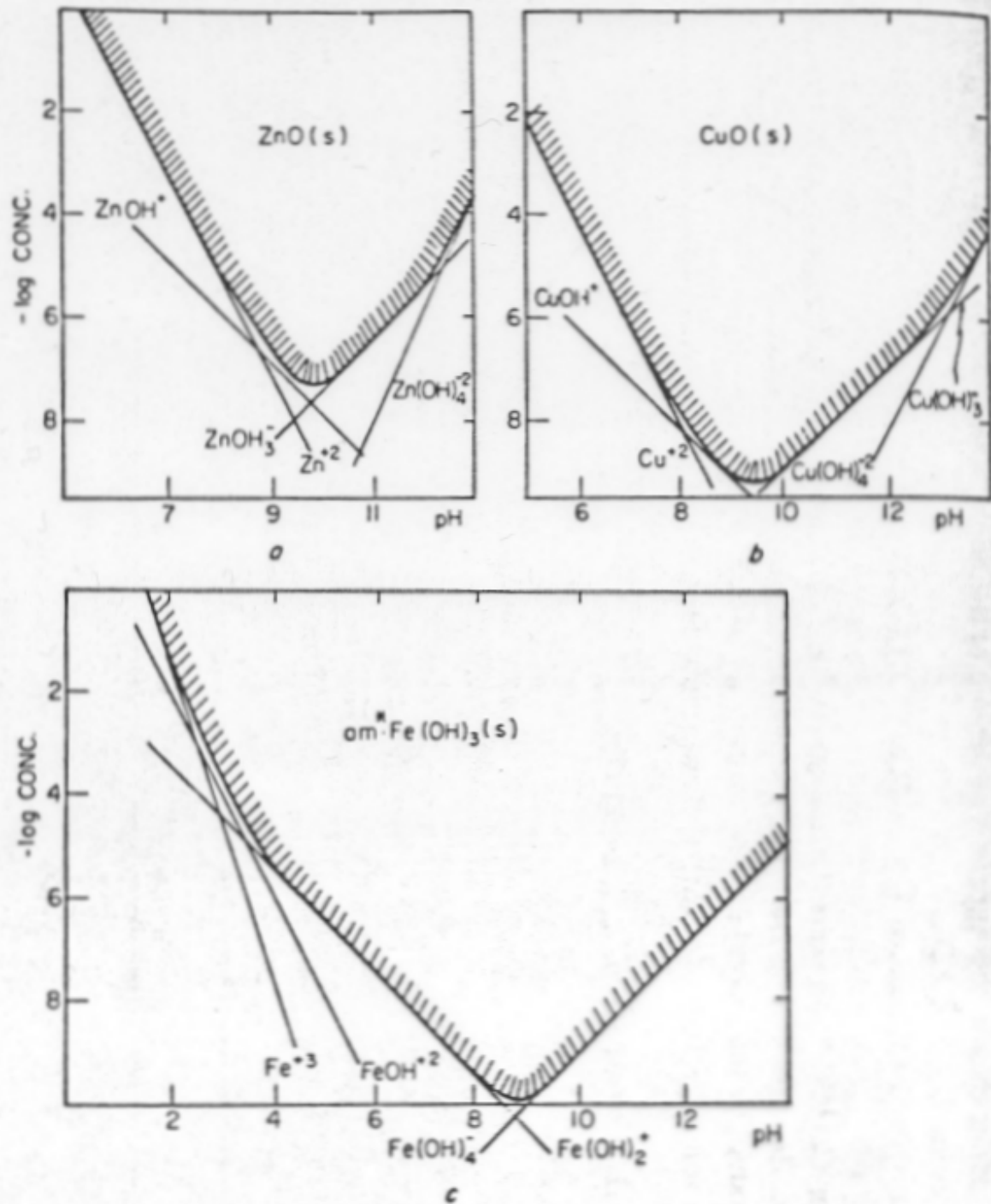
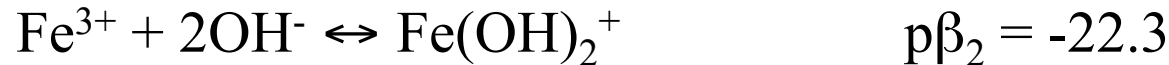
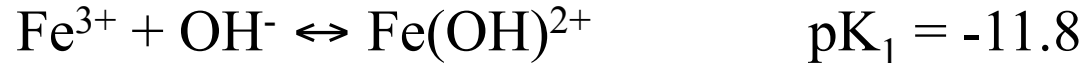
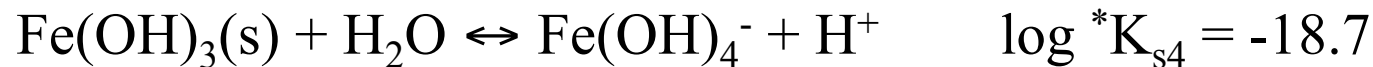
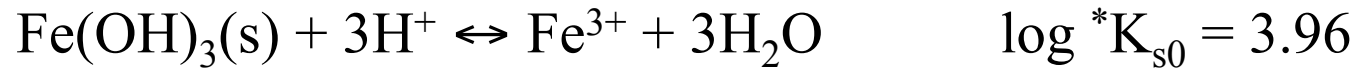


Figura 5.4 da Stumm e Morgan: Solubilità di Fe(OH)_3 amorfo, ZnO e CuO . La possibile presenza di specie polinucleari come $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ e $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ è trascurata.

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:



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

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