

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:



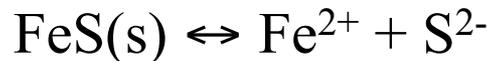
da cui si ricava il prodotto di solubilità (assumendo il solido puro):

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

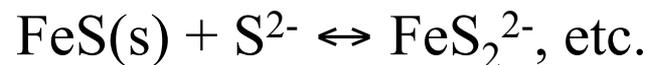
- In questo caso la solubilità è governata dal prodotto delle due concentrazioni. Quindi sono possibili infinite combinazioni per le due concentrazioni.

ALTRI EQUILIBRI INFLUENZANO LA SOLUBILITA'

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



Ma anche dagli equilibri :



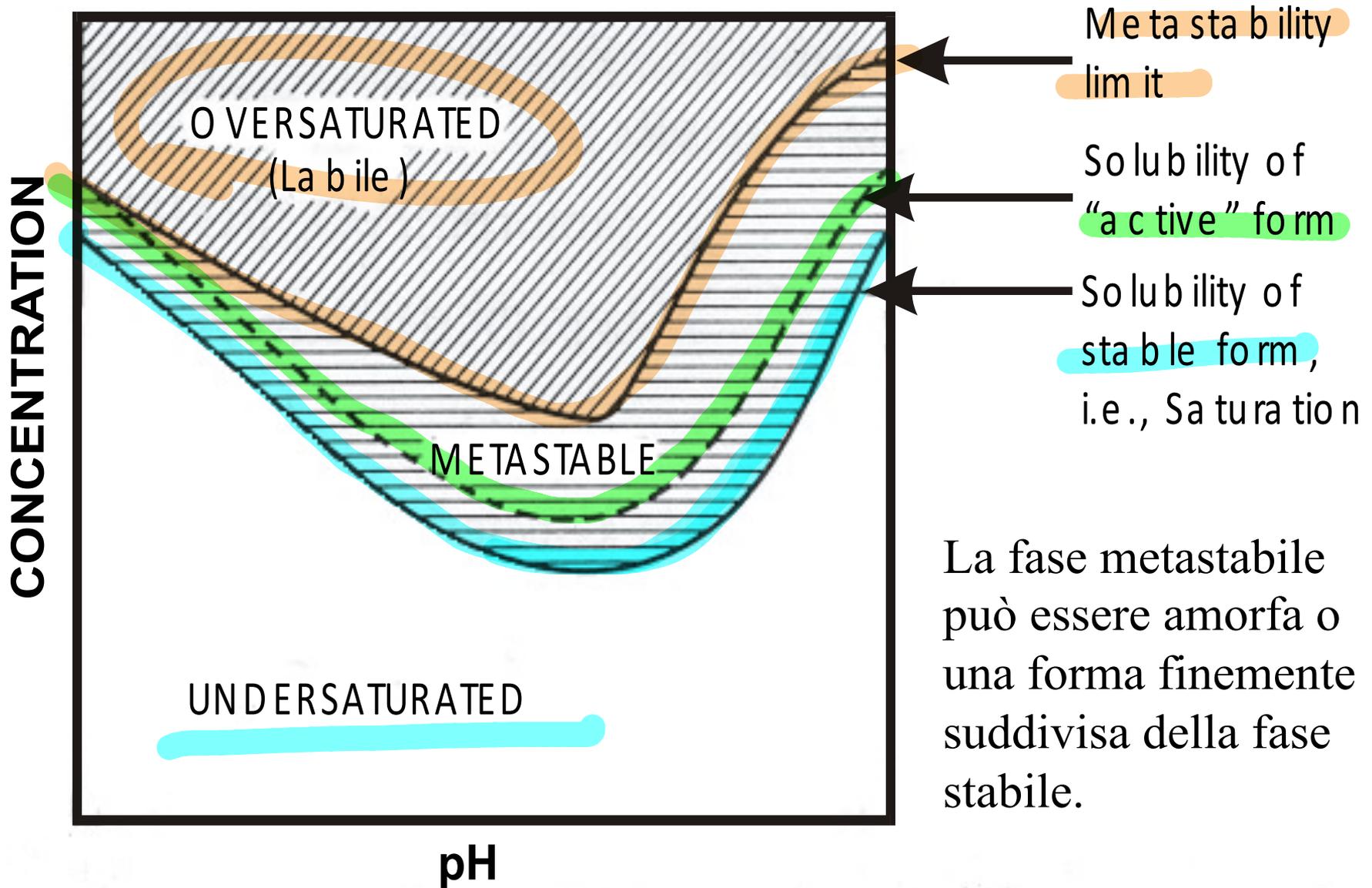
$$\text{Solubilità} \equiv \Sigma\text{Fe} = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{FeOH}^+] + [\text{FeHS}^+] + [\text{FeS}_2^{2-}]$$

- 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.

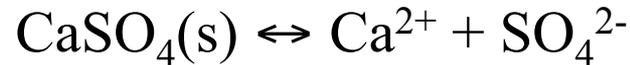


La fase metastabile può essere amorfa o una forma finemente suddivisa della fase stabile.

SOLUBILITA' DEI SALI



- **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:

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

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

$$\sqrt{10^{-4.5}} = s = 10^{-2.25} = 5.62 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

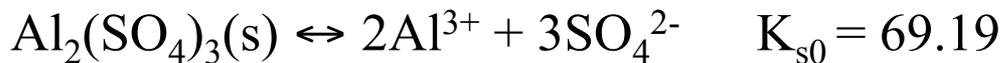
$$5.62 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \cdot \underbrace{136.14 \text{ g/mole}}_{P_{\text{CaSO}_4}} = \mathbf{0.766 \text{ g L}^{-1}}$$



$K_2 = 10^{-2}$ VALORI MOLTO ALTI. la specie HSO_4^- è presente a pH molto bassi.

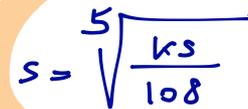
SOLUBILITA' DEI SALI

- **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-} :

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


$$s = \sqrt[5]{\frac{Ks}{108}}$$

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

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

La specie Al^{3+} si trova a pH molto bassi. Questo rende Al^{3+} tende a formare l'idrossido specie. $\text{PM } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

SOLUBILITA' DEI SALI

$$\hookrightarrow K_{s0} = 10^{-16}$$

- **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:

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

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

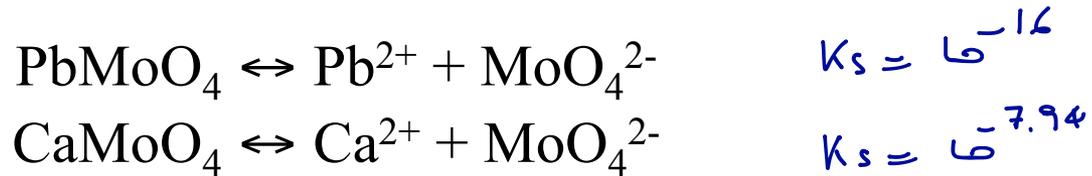
$$(\Omega = \text{indice di saturazione}) = \frac{\text{PC}}{K_{s0}}$$

- 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:

$$\begin{aligned} [\text{Pb}^{2+}][\text{MoO}_4^{2-}] &= 10^{-16} \\ [\text{Ca}^{2+}][\text{MoO}_4^{2-}] &= 10^{-7.94} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{Pb}^{2+}] &= \frac{10^{-16}}{[\text{MoO}_4^{2-}]} && \leftarrow K_s \\ [\text{Ca}^{2+}] &= \frac{10^{-7.94}}{[\text{MoO}_4^{2-}]} && \leftarrow K_s \end{aligned}$$



Se dalla dissoluzione di un solido si ottengono specie cationiche che partecipano agli altri equilibri sottraendo così ioni per i prodotti l'equilibrio si sposta verso i prodotti per mantenere costante l'equilibrio.

Alternativamente se si aggiungono altri ioni cationici e anionici l'eq. si sposta verso i reagenti quindi ↓

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:

$$[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-16}/[\text{MoO}_4^{2-}] \quad K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{MoO}_4^{2-}]$$
$$[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-7.94}/[\text{MoO}_4^{2-}] \quad K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{MoO}_4^{2-}]$$

$D_2: [Ca^{2+}] + [Pb^{2+}] = [MoO_4^{2-}]$ e sostituendo le $[Ca^{2+}]$ e $[Pb^{2+}]$ dal valore K_s

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

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

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

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

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

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

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

- Da notare che in **assenza di powellite**: $\rightarrow CaMoO_4$

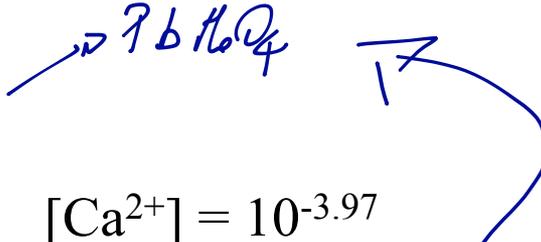
$$[Pb^{2+}] = [MoO_4^{2-}]; [Pb^{2+}]^2 = K_{s0} = 10^{-16.0}; [Pb^{2+}] = 10^{-8.0}$$

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

La presenza del Molibdato di Calcio ha fatto spostare l'equilibrio verso i reagenti del Molibdato di piombo facendolo precipitare.

L'EFFETTO DELLO IONE IN COMUNE si esercita sul composto più solubile o meno solubile, facendolo diventare ancor meno solubile.

OVVERO: la specie presente all'equilibrio che ha la concentrazione maggiore influenza l'equilibrio della reazione in cui è presente a concentrazione minore.

- D'altra parte in assenza di wulfenite, $\rightarrow \text{PbMoO}_4$ 

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

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.



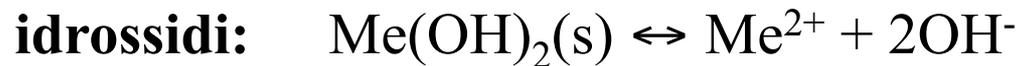
- Abbiamo visto in precedenza che in una soluzione satura di powellite e wulfenite a 25°C si ha: $[\text{Pb}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-8.06}$



- 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:



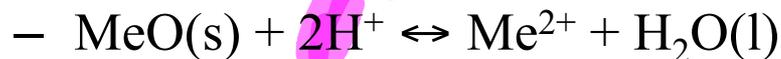
Me = Metallo



in entrambi i casi: ${}^c K_{s0} = [\text{Me}^{2+}][\text{OH}^-]^2$

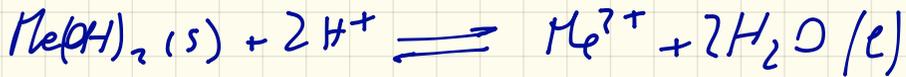
dove però si ricorda che i prodotti di solubilità ${}^c K_{s0}$ hanno valori diversi

- E' possibile anche scrivere gli equilibri come:



$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

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



$$K_{50} = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{Mg(OH)}_2(s)] \cdot [\text{H}^+]^2} = \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2}$$



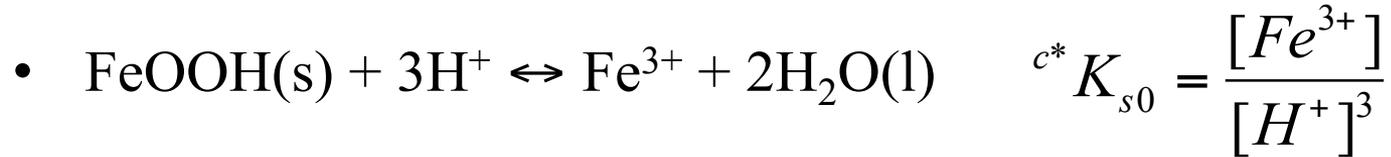
$$K_{50} = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{MgO}(s)] \cdot [\text{H}^+]^2} = \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2}$$

$$K_{150} = \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{K_{50}}{K_w^2} = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2}{[\text{H}^+]^2 [\text{OH}^-]^2}$$

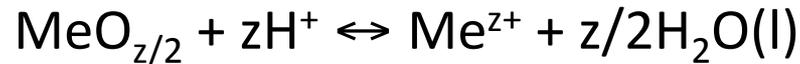
$$K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

SOLUBILITA' DI OSSIDI E IDROSSIDI

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



- In generale:



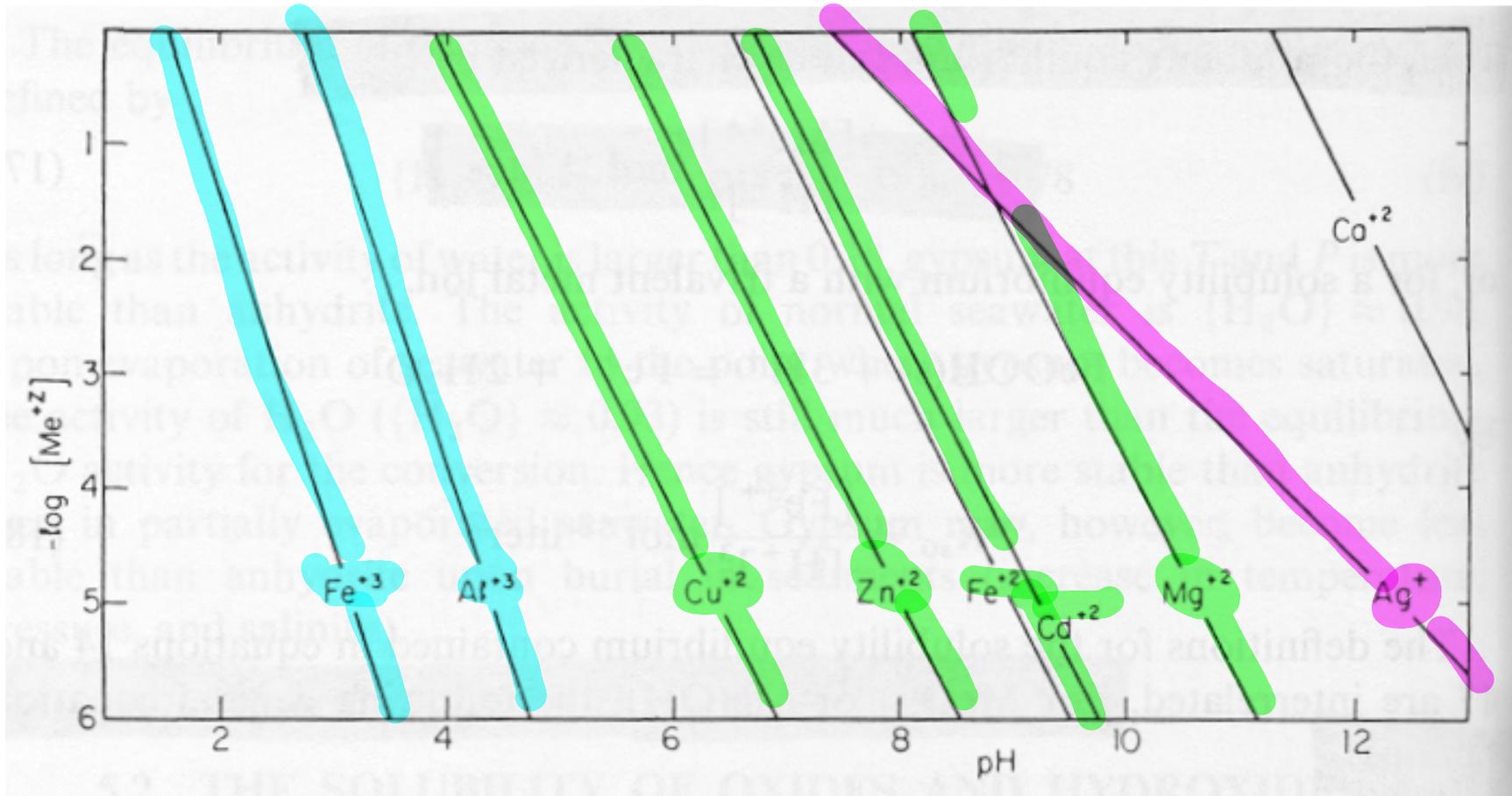
$$c^* K_{s0} = \frac{[\text{Me}^{z+}]}{[\text{H}^+]^z}$$

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

*pendenza
z*

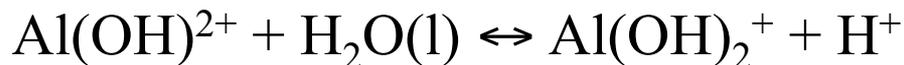
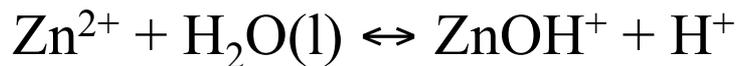
Figura 5.3 da Stumm & Morgan. Solubilità di ossidi e idrossidi. Concentrazione di acquoioni in soluzione in equilibrio con l'ossido o l'idrossido. Non viene considerata la formazione di complessi.

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

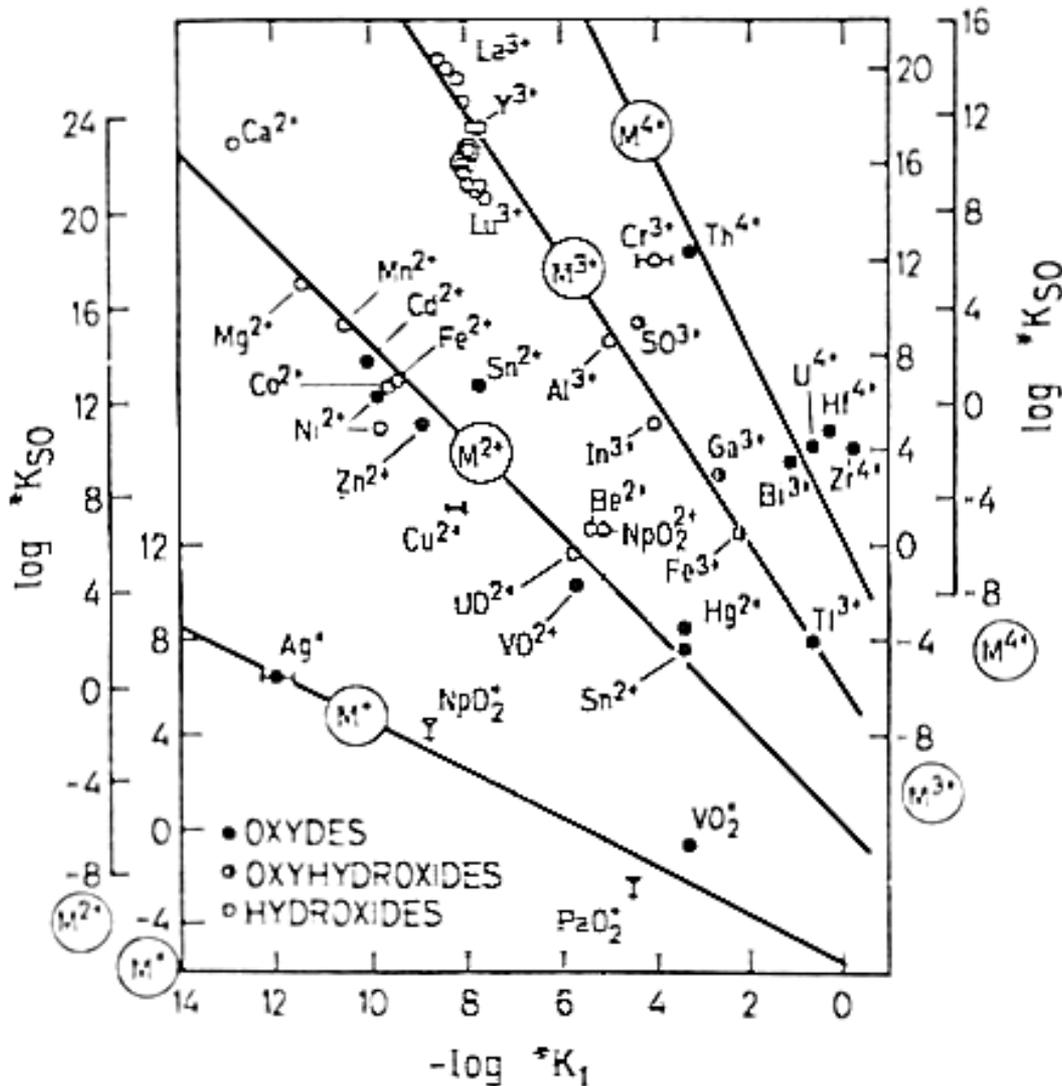


Figura 6-6 da Stumm & Morgan: Correlazione tra il prodotto di solubilità ossido/idrossido e la prima costante di idrolisi.

RAPPRESENTAZIONE GRAFICA DELLA SOLUBILITA' DI ZnO

A 25°C e 1 bar



ZnO

$$K_{s_0} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]_e}{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{ZnO}]_s} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2}$$

$$\log^* K_{s_0} = 11.2$$

$$\log^* K_{s_1} = 2.2$$

$$\log^* K_{s_3} = -16.9$$

$$\log^* K_{s_4} = -29.7$$

$$\downarrow$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = K_{s_0} \cdot [\text{H}^+]^2$$

Un'altra possibile reazione che dovrebbe essere considerata è:



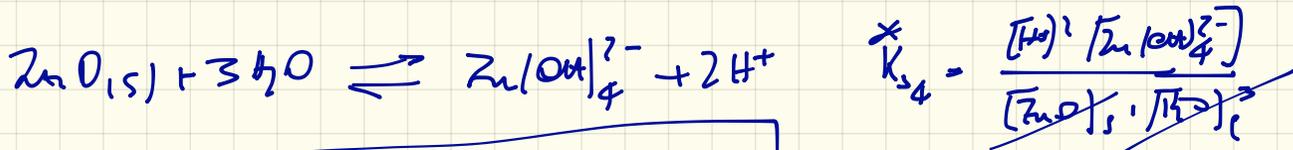
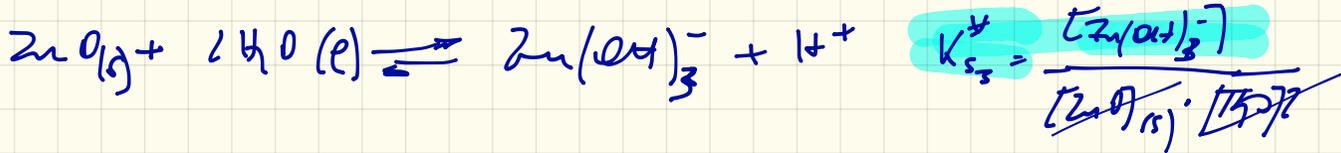
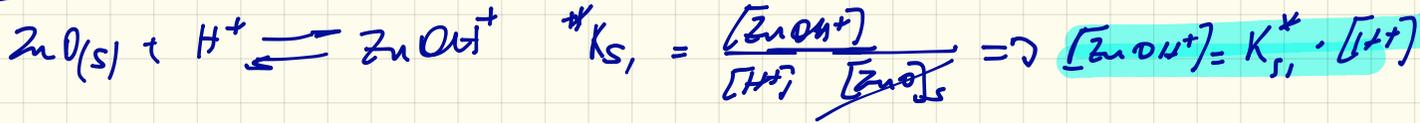
anche se il valore della cost. di equilibrio (K_{s_2}) è scarsamente conosciuto.

$$\text{Zn}_T = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{ZnOH}^+] + [\text{Zn(OH)}_3^-] + [\text{Zn(OH)}_4^{2-}] + [\text{Zn(OH)}_2^0]$$



$$K_{s1}^* = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{H}_2\text{O}]_e}{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{ZnO}]_s} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = K_{s1}^* \cdot [\text{H}^+]^2$$



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



$$*K_{s5} = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_2]}{[\text{ZnO}]_s \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

- Per calcolare il diagramma di solubilità:

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

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

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

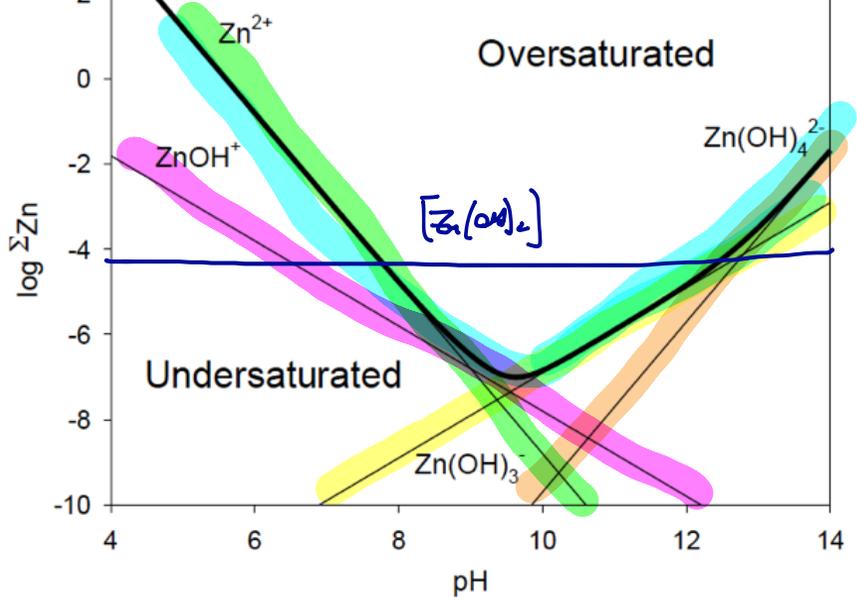
$$[\text{Zn}(\text{OH})_3^-] = {}^*K_{s3}[\text{H}^+]^{-1} \Rightarrow \log [\text{Zn}(\text{OH})_3^-] = \log {}^*K_{s3} + \text{pH}$$

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

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

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

- 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.



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

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

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

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

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

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

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

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

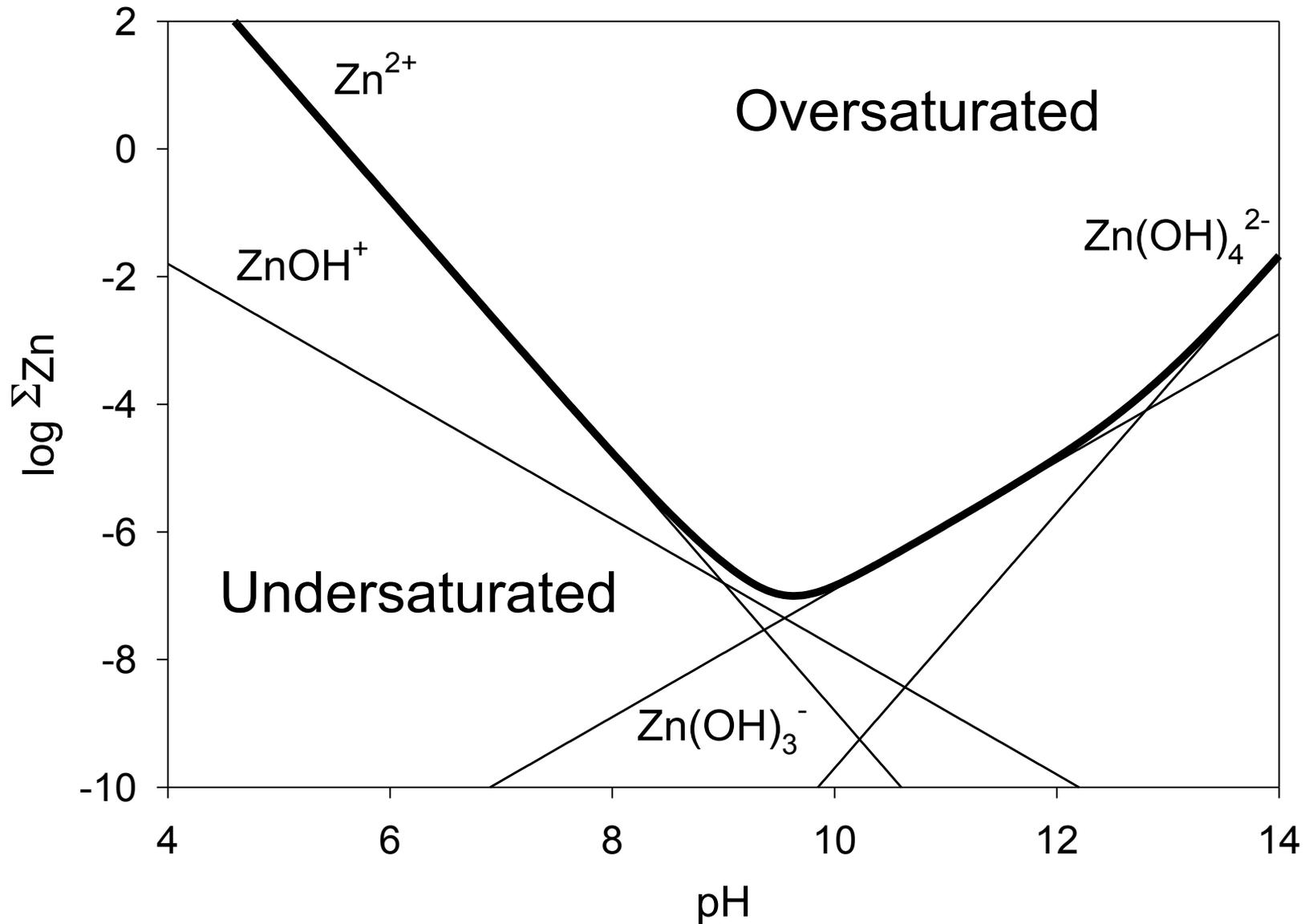


Figura 6-8 da Stumm & Morgan. Solubilità degli idrossidi di Al^{3+} , Fe^{3+} e Zn^{2+} in funzione del pH.

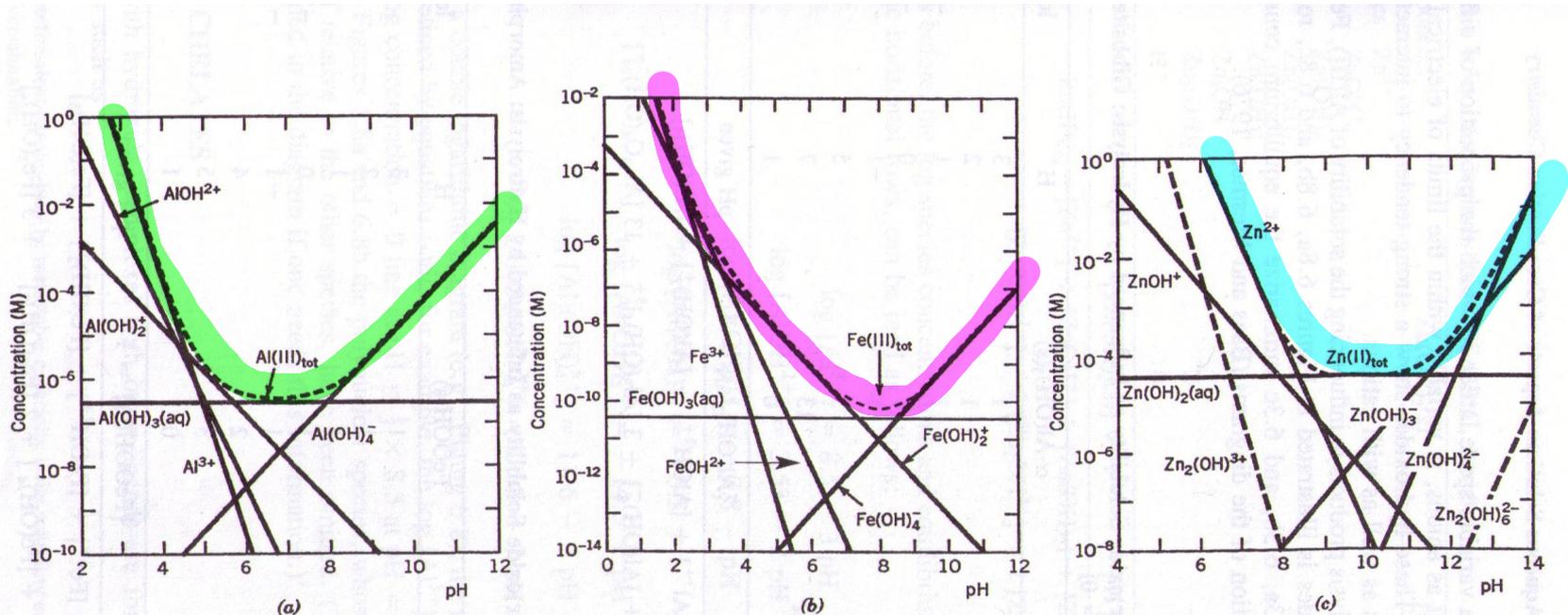


Figure 6.8. Effect of hydrolysis on solubility of (hydr)oxides: (a) solubility of $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ (gibbsite), (b) solubility of amorphous $\text{FeOOH}(\text{s})$, and (c) solubility of amorphous $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$. Data from Baes and Mesmer (1976). Multinuclear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

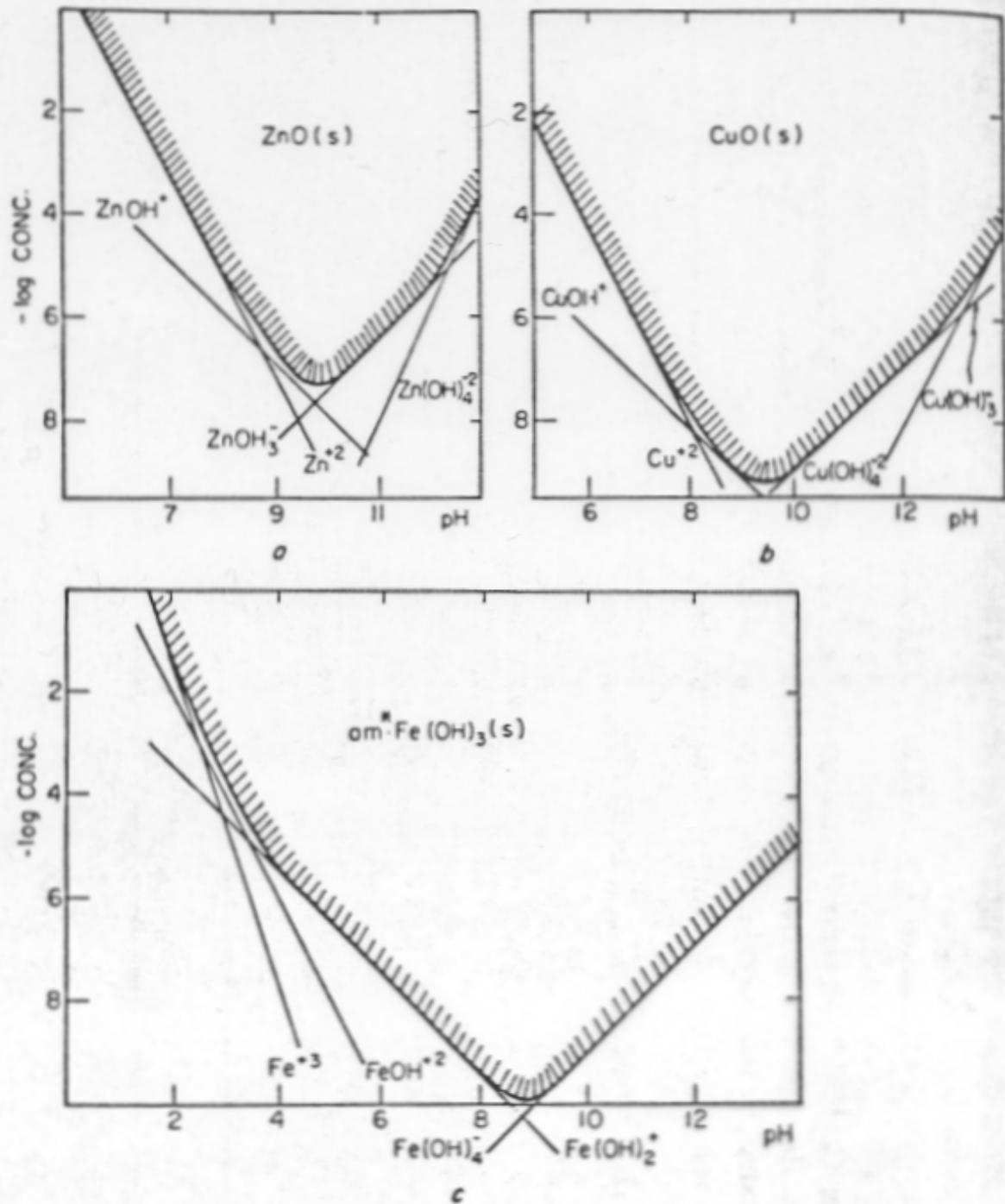
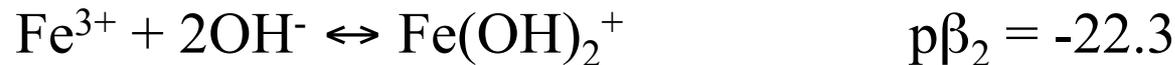
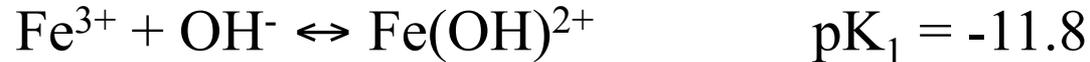
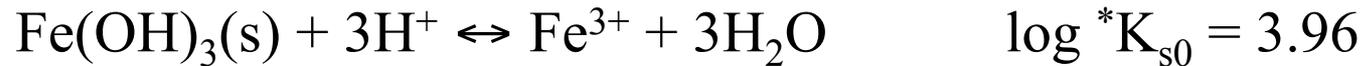


Figura 5.4 da Stumm e Morgan: Solubilità di Fe(OH)_3 amorfo, ZnO e CuO . La possibile presenza di specie polinucleari come $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ e $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ è trascurata.

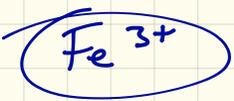
SOLUBILITA' DI UN IDROSSIDO IN ACQUA PURA

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



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

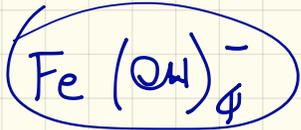
$$\text{Fe(OH)}_4^-; \quad \log [\text{Fe(OH)}_4^-] = \log {}^*K_{s4} + \text{pH} \quad \longrightarrow \rightarrow$$



$$*K_{s0} = \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{H}_2\text{O}]^3}{[\text{Fe}(\text{OH})_3] [\text{H}^+]^3}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = *K_{s0} \cdot [\text{H}^+]^3$$

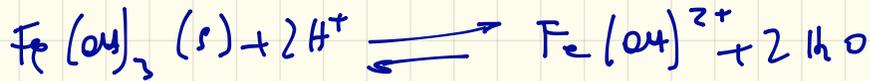
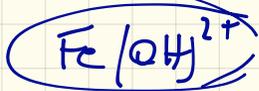
$$\lg [\text{Fe}^{3+}] = \lg *K_{s0} - 3 \text{pH}$$



$$*K_{s4} = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_4^-] [\text{H}^+]}{[\text{Fe}(\text{OH})_3] [\text{H}_2\text{O}]}$$

$$[\text{Fe}(\text{OH})_4^-] = \frac{*K_{s4}}{[\text{H}^+]}$$

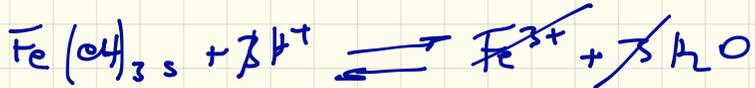
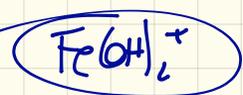
$$\lg [\text{Fe}(\text{OH})_4^-] = * \lg K_{s4} + \text{pH}$$



$$^*K_{s1} = \frac{[\text{Fe(OH)}^{2+}] \cancel{[\text{H}_2\text{O}]^2}}{[\text{Fe(OH)}_3]_s [\text{H}^+]^2}$$

$$[\text{Fe(OH)}^{2+}] = ^*K_{s1} \cdot [\text{H}^+]^2$$

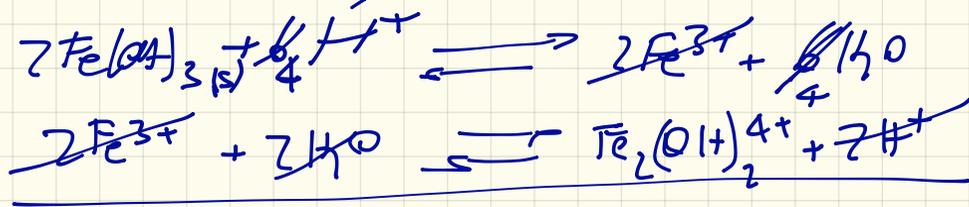
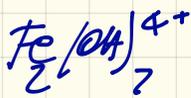
$$\lg [\text{Fe(OH)}^{2+}] = \lg ^*K_{s1} - 2 \text{pH}$$



$$*K_{s2} = \frac{[\text{Fe(OH)}_2^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Fe(OH)}_3] \cdot [\text{H}^+]}$$

$$[\text{Fe(OH)}_2^+] = *K_{s2} \cdot [\text{H}^+]$$

$$\lg [\text{Fe(OH)}_2^+] = \lg *K_{s2} - \text{pH}$$



$$K_{s22} = \frac{[\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}][\text{H}_2\text{O}]^4}{[\text{Fe}(\text{OH})_3]^2 \cdot [\text{H}^+]^4}$$

$$[\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}] = K_{s22} \cdot [\text{H}^+]^4$$

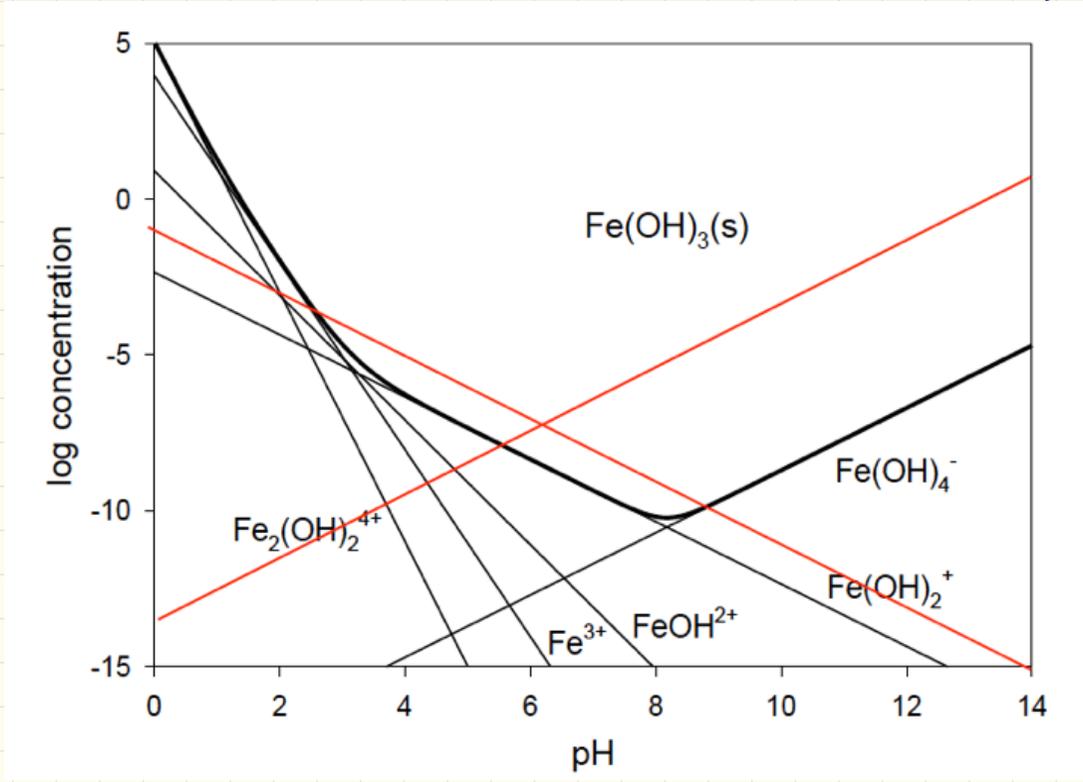
$$\lg [\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}] = \lg K_{s22} - 4\text{pH}$$

Possiamo rappresentare graficamente la concentrazione delle specie di Fe(III) in funzione del pH. La loro somma è la solubilità totale.

$$\lg[\text{Fe}^{3+}] = \lg^* K_{s1} - 3\text{pH}$$

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

$$\lg[\text{Fe}(\text{OH})_2^+] = \lg^* K_{s3} - 2\text{pH}$$



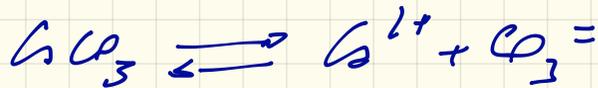
$$\lg[\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}] = \lg^* K_{s2} - 4\text{pH}$$

$$\lg[\text{Fe}(\text{OH})_2^+] = \lg^* K_{s3} - \text{pH}$$

SOLUBILITA' DEI CARBONATI

- In un sistema $\text{Me}^{2+}\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ **i carbonati sono spesso più stabili** dei corrispondenti ossidi o idrossidi. Quindi, nelle acque naturali la **concentrazione di alcuni metalli è controllata dalla solubilità dei carbonati.**
- Nel caso dei sistemi $\text{Me}^{3+}\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ **gli idrossidi sono in genere più stabili** dei corrispondenti carbonati e la **concentrazione di questi metalli è controllata dalla solubilità degli idrossidi.**
- L'equilibrio di solubilità di un carbonato può essere completamente definito *da tre variabili*, come ad esempio:
 - $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{Me}^{2+}]$ e $[\text{H}^+]$.
 - Alk , $[\text{Me}^{2+}]$ e $[\text{H}^+]$.
 - pCO_2 , $[\text{Me}^{2+}]$ e $[\text{H}^+]$,
 - pCO_2 , $[\text{Me}^{2+}]$ e $[\text{HCO}_3^-]$,

Premessa. Come varia la solubilità di CaCO_3 diminuendo il pH?



Se il pH diminuisce

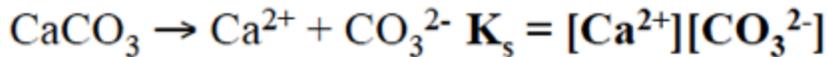


Ovvero aumentando il pH l'equilibrio si sposta verso destra con formazione di CO_2
Acido acetico (aceto) con il calcare

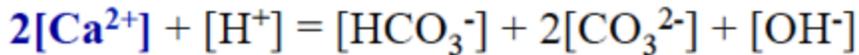
- Il più semplice processo di formazione di carbonati si ha per precipitazione da acqua dolce ed è generalmente **controllato dalla perdita di CO₂ per fotosintesi**.
- In acqua dolce non è possibile in genere una elevata sovrasaturazione di carbonato. La fase che precipita è usualmente calcite, la fase polimorfa di CaCO₃ caratterizzata dalla più bassa solubilità. In acqua marina la cinetica di precipitazione è complicata da una più elevata concentrazione di Mg²⁺ ed è più facile la precipitazione di forme metastabili (aragonite, dolomite ecc.)
- Nel trattare equilibri eterogenei per il sistema Me²⁺-H₂O-CO₂ si considerano due modelli:
 - sistemi chiusi all'atmosfera
 - sistemi aperti all'atmosfera, e che quindi considerano la presenza di CO₂ in fase gassosa.

SISTEMA APERTO $\text{CaCO}_3(\text{s}) - \text{CO}_2(\text{g}) - \text{H}_2\text{O}$

- L'interazione della CO_2 con i carbonati, principalmente CaCO_3 è di fondamentale importanza per la regolazione della composizione delle acque naturali. E' quindi importante determinare la composizione di un'acqua *in equilibrio con CaCO_3 solido e CO_2 gassosa con P_{CO_2} costante*
- Per determinare tale composizione è sufficiente aggiungere alle equazioni già considerate per il carbonio inorganico in un sistema aperto l'equilibrio governato dal prodotto di solubilità di CaCO_3

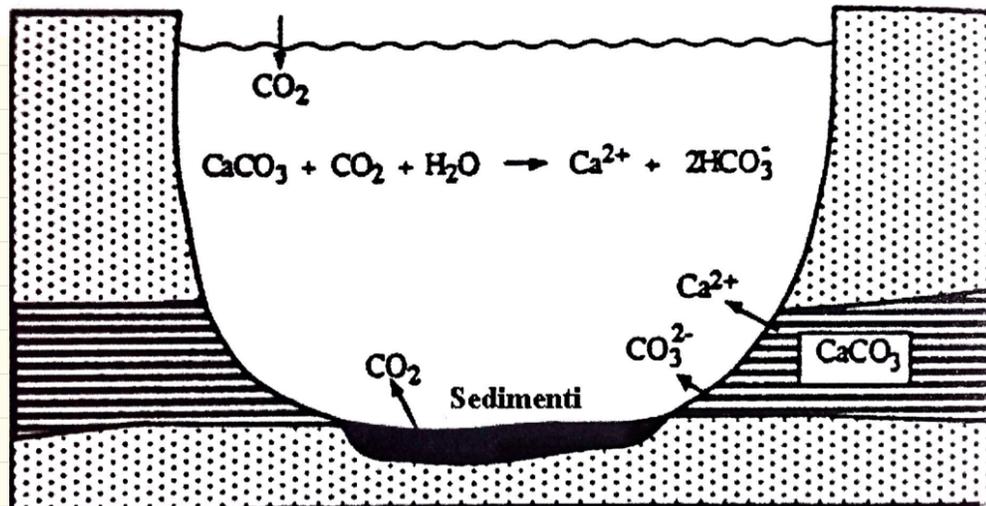


e modificare l'equaz. per il bilancio di carica aggiungendo lo ione Ca^{2+}



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 :



ALCALINITÀ: SISTEMA APERTO (senza CO_2 atmosfera)

Senza CO_2

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

SISTEMA APERTO) $[\text{HCO}_3^*] = K_H \cdot P_{\text{CO}_2}$ letta orizzontale

$$\lg [\text{HCO}_3^*] = \lg K_H + \lg P_{\text{CO}_2} = -1,5 + (-3,5) = -5$$

$$[\text{HCO}_3^-] \quad K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^*]} \quad [\text{HCO}_3^-] = \frac{K_{a1} [\text{HCO}_3^*]}{[\text{H}^+]}$$

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

$$\lg [\text{HCO}_3^-] = \lg K_{a1} + \lg K_H + \lg P_{\text{CO}_2} + \text{pH} = -6,3 - 1,5 - 3,5 + \text{pH} = 11,3 + \text{pH}$$

q + m x

$$[\text{CO}_3^{2-}] \quad K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2} [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]} \left(\frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} \cdot K_H P_{\text{CO}_2} \right) = \frac{K_{a2} K_{a1} K_H P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2} = [\text{CO}_3^{2-}]$$

q + m x

$$\lg [\text{CO}_3^{2-}] = \lg K_{a2} + \lg K_{a1} + \lg K_H + \lg P_{\text{CO}_2} + 2\text{pH} = -10,3 - 6,3 - 5 + 2\text{pH} = -21,6 + 2\text{pH}$$

Meismo prefico eq (in funzione del pH per il sistema
 aperto soluzione $\underbrace{[CO_2] + [CO_3^{2-}] + [CO_3^-]}_{\text{più costante}} / [CO_3^{2-}]$ dobbiamo riproporre $[CO_3^{2-}]$

Ricordiamo che $K_s = [CO_3^{2-}][CO_3^-]$

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

$K_H \cdot P_{CO_2}$

possiamo calcolare $[CO_3^-]$ come già visto nel caso prima

$$K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[H^+]^2 [CO_3^{2-}]}{[CO_2]_{eq}} \Rightarrow [CO_3^{2-}] = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [CO_2]_{eq}}{[H^+]^2}$$

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

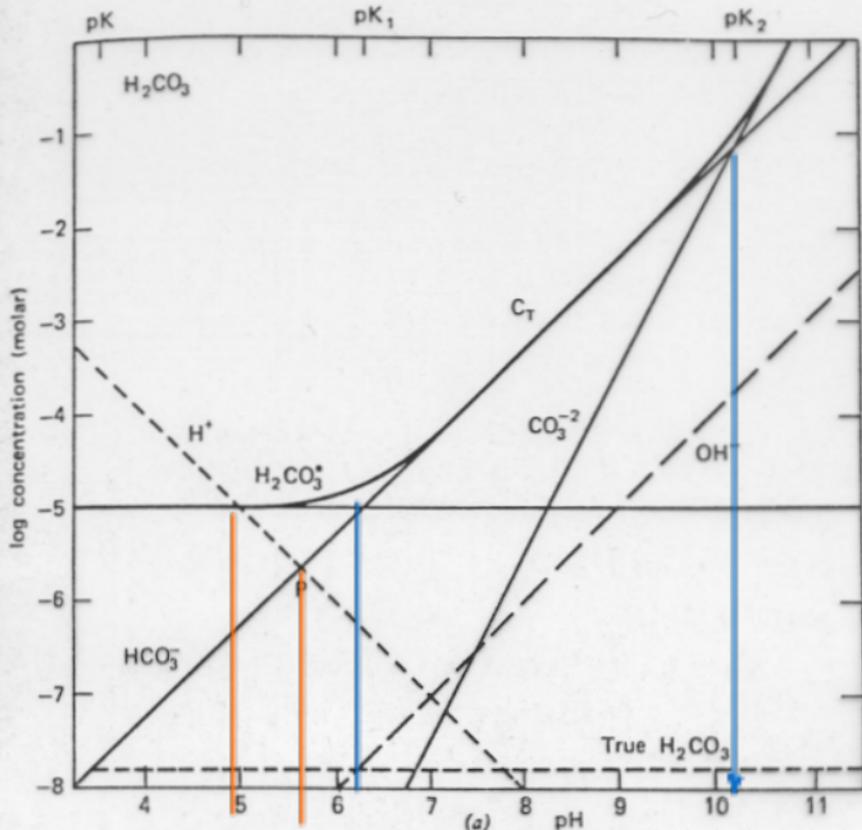
$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_5}{[CO_3^{2-}]} \implies [CO_3^{2-}] = \frac{K_5}{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_H \cdot P_{CO_2}} [H^+]^2$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_5 [H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_H \cdot P_{CO_2}}$$

$$\lg [CO_3^{2-}] = \underbrace{\lg K_5 - \lg K_{a1} - \lg K_{a2} - \lg K_H - \lg P_{CO_2}}_{= -2 \text{ pH}} - 2 \text{ pH}$$

ora possiamo avere il profilo $\lg [CO_3^{2-}]$ in funzione del pH

Diagramma logC – pH sistema aperto



$T = 25^\circ\text{C}$ e $P = 1 \text{ atm.}$
 $p\text{CO}_2 = 10^{-3.5} \text{ atm.}$
 $p\text{KH} = 1.5$
 $p\text{Ka}_1 = 6.3$
 $p\text{Ka}_2 = 10.25$

punto P $\Rightarrow -\lg [H^+] = -\lg [HCO_3^-]$
 $= 5,65$

$\lg [CO_2] = -\lg [H_2CO_3^*] = -\lg [H^+] = 5$

EQUILIBRIO CON I CARBONATI

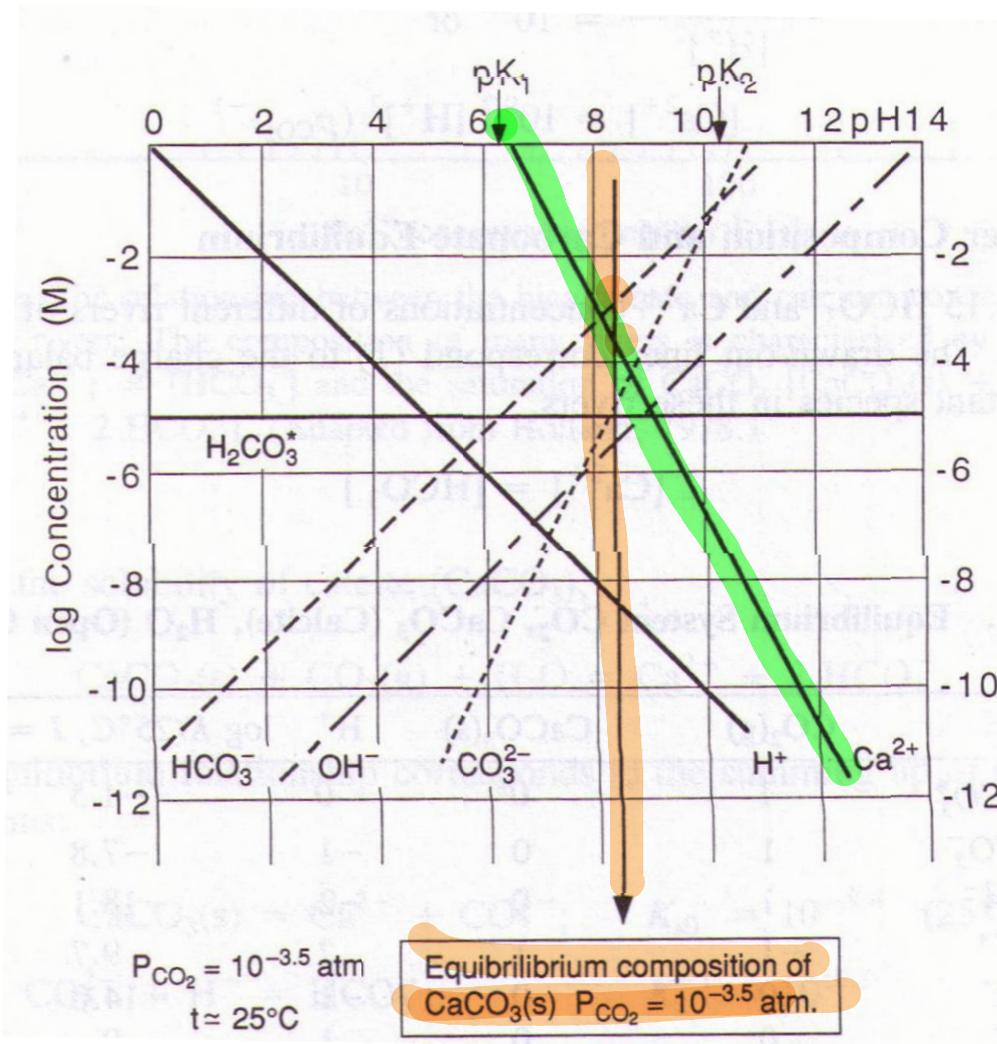


Figura 4.14 da Stumm & Morgan:
 diagramma logC-pH di una
 soluzione di $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}/$
 Ca^{2+} in un sistema aperto.

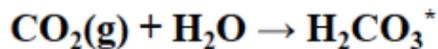
Per un sistema costituito da H_2O
 in equilibrio con $\text{CO}_2(\text{g})$ e $\text{CaCO}_3(\text{s})$
 si ha:

pH = 8.3; $[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = 10^{-5} \text{ M}$
 $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-3}$; $[\text{CO}_3^{2-}] = 1.6 \times 10^{-5}$
 $[\text{Ca}^{2+}] = 5 \times 10^{-4}$

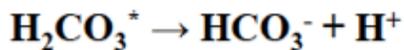
Il bilancio di carica si semplifica a **$2[\text{Ca}^{2+}] \approx [\text{HCO}_3^-]$**

SISTEMI APERTI: $\text{CaCO}_3(\text{s})\text{-CO}_2(\text{g})\text{-H}_2\text{O}$

- Poiché il sistema è aperto all'atmosfera, $[\text{Ca}^{2+}] \neq C_T$; quest'ultimo infatti dipende anche dalla CO_2 che si discioglie.
- Per calcolare la composizione di un'acqua contemporaneamente in equilibrio con CaCO_3 solido e CO_2 gassosa si considerano le sette specie $\text{CO}_2(\text{g})$, H_2CO_3^* , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Ca^{2+} , H^+ , OH^- , a cui sono associate le corrispondenti equazioni:

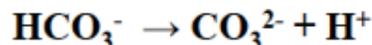


$$K_H = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{P_{\text{CO}_2}} \Rightarrow [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = K_H P_{\text{CO}_2}$$

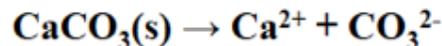


$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} \Rightarrow [\text{HCO}_3^-] = \frac{K_{a1}[\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{[\text{H}^+]} \Rightarrow [\text{HCO}_3^-] = \frac{K_{a1}K_H P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]}$$

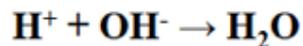
SISTEMI APERTI: $\text{CaCO}_3(\text{s})-\text{CO}_2(\text{g})-\text{H}_2\text{O}$



$$K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2}[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} \Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2}K_{a1}K_H P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$



$$K_{s0} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{s0}}{[\text{CO}_3^{2-}]} \Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{s0}[\text{H}^+]^2}{K_{a2}K_{a1}K_H P_{\text{CO}_2}}$$



$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

Bilancio di carica

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

SISTEMI APERTI: $\text{CaCO}_3(\text{s})\text{-CO}_2(\text{g})\text{-H}_2\text{O}$

Sostituendo le espressioni delle concentrazioni ricavate dalle costanti di equilibrio nel bilancio di carica:

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

$$\frac{2K_{s0}[\text{H}^+]^2}{K_{a2}K_{a1}K_{HP\text{CO}_2}} + [\text{H}^+] = \frac{K_{a1}K_{HP\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]} + \frac{2K_{a2}K_{a1}K_{HP\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

si ottiene un'equazione di quarto grado nella variabile $[\text{H}^+]$ che può risolta con metodi numerici. Si noti che **il bilancio di carica può essere semplificato** scrivendo la reazione di dissoluzione della calcite in una soluzione contenente CO_2 come:



e assumendo quindi che le specie $[\text{Ca}^{2+}]$ e $[\text{HCO}_3^-]$ siano le sole rilevanti nel bilancio di carica :

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

SISTEMI APERTI: $\text{CaCO}_3(\text{s})\text{-CO}_2(\text{g})\text{-H}_2\text{O}$

Sostituendo le espressioni delle concentrazioni ricavate dalle costanti di equilibrio nel bilancio di carica semplificato:

$$2[\text{Ca}^{2+}] \approx [\text{HCO}_3^-] \Rightarrow \frac{2K_{s0}[\text{H}^+]^2}{K_{a2}K_{a1}K_H P_{\text{CO}_2}} = \frac{K_{a1}K_H P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+]^3 = \frac{K_{a2}(K_{a1}K_H P_{\text{CO}_2})^2}{2K_{s0}} \Rightarrow [\text{H}^+] = K' P_{\text{CO}_2}^{2/3}$$

dove: $K' = \frac{K_{a2}^{1/3} K_{a1}^{2/3} K_H^{2/3}}{(2K_{s0})^{1/3}}$

Risolviendo per $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$ atm si ottiene:

$\text{pH} = 8.4$, $[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = 10^{-5}$ M; $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-3}$; $[\text{CO}_3^{2-}] = 1.6 \cdot 10^{-5}$; $[\text{Ca}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4}$

8.3

SISTEMI APERTI: $\text{CaCO}_3(\text{s})\text{-CO}_2(\text{g})\text{-H}_2\text{O}$

Sostituendo l'espressione ricavata in precedenza per $[\text{H}^+]$;

$$[\text{H}^+] = K' p_{\text{CO}_2}^{2/3}$$

nel bilancio di carica semplificato è possibile determinare la dipendenza di $[\text{Ca}^{2+}]$ dalla pressione parziale di CO_2 :

$$2[\text{Ca}^{2+}] \approx [\text{HCO}_3^-] \Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] \approx \frac{K_{a1} K_H p_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]} \Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] \approx \frac{K_{a1} K_H p_{\text{CO}_2}}{2K' p_{\text{CO}_2}^{2/3}}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] \approx \frac{K_{a1} K_H}{2K'} p_{\text{CO}_2}^{1/3} \Rightarrow \boxed{[\text{Ca}^{2+}] \approx K'' p_{\text{CO}_2}^{1/3}} \quad K' = \frac{K_{a2}^{1/3} K_{a1}^{2/3} K_H^{2/3}}{(2K_{s0})^{1/3}}$$

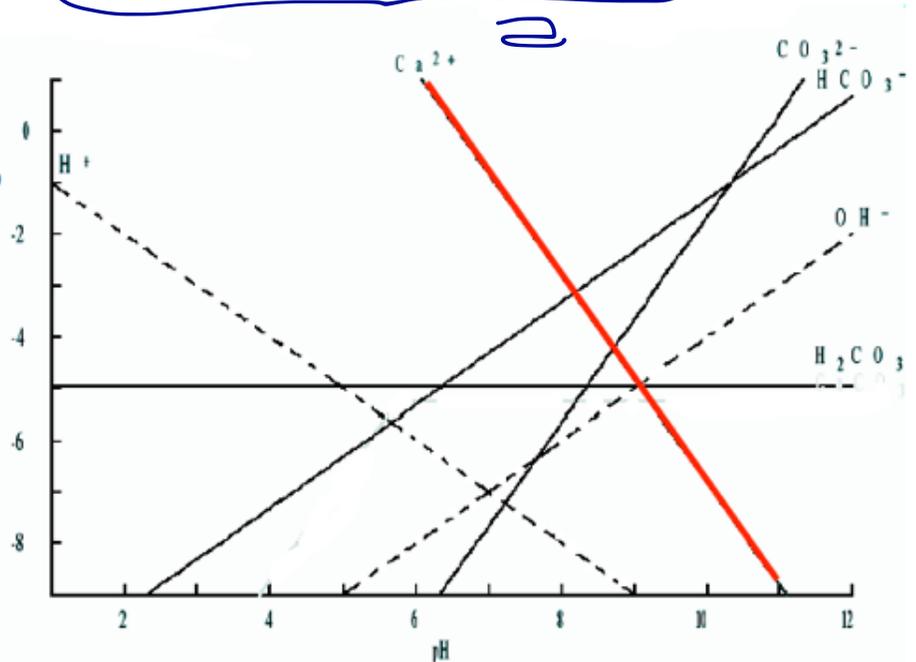
dove:
$$K'' = 0.63 \frac{K_H^{1/3} K_{a1}^{1/3} (K_{s0})^{1/3}}{K_{a2}^{1/3}}$$

Diagramma $\log[Ca^{2+}] - pH$ per un sistema aperto

- Considerando l'espressione: $[Ca^{2+}] = \frac{K_{s0}[H^+]^2}{K_{a2}K_{a1}K_H P_{CO_2}}$ in forma logaritmica:

$$\text{Log}[Ca^{2+}] = \text{log}K_{s0} - \text{log}(K_{a1}K_{a2}K_{HP_{CO_2}}) - 2pH$$

è possibile diagrammare $\log[Ca^{2+}]$ in funzione del pH per un sistema aperto
 ovvero diminuendo pH (acido) aumento concentrazione di Ca^{2+}



Possiamo notare alcuni aspetti:

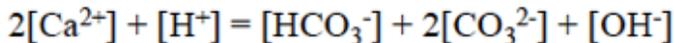
Diminuendo il pH (aumentare acidità)
aumenta l' $\delta^{18}O$ (aumenta la $[HCO_3^-]$)
aumenta la $[Ca^{2+}]$

ovvero la CO_2 mostra un effetto solvente
su $CaCO_3$.

Il Ca^{2+} come esempio di M^{2+}

SOLUZIONE GRAFICA

- Partendo dal bilancio di carica:



e assumendo che i termini $[H^+]$, $[OH^-]$ e $[CO_3^{2-}]$ siano trascurabili, e il bilancio di carica si semplifica come:

Ricordiamo: $[H_2CO_3] = 10^{-5} M$

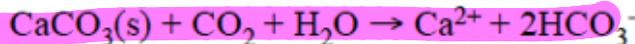
$[CO_3^{2-}] = 1.6 \cdot 10^{-5}$

$[Ca^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4} M$

$[HCO_3^-] = 10^{-2} M$ pH 8.4



In questi termini il processo di dissoluzione della calcite può essere riscritto come:



da cui indicando con $\uparrow K_{ps0}$ la corrispondente costante di equilibrio

che corrisponde a quella determinata precedentemente

$$\uparrow K_{ps0} = \frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-]^2}{P_{CO_2}} \approx \frac{4[Ca^{2+}]^3}{P_{CO_2}}$$

$$[Ca^{2+}] \approx 0.63 \uparrow K_{ps0}^{1/3} P_{CO_2}^{1/3}$$

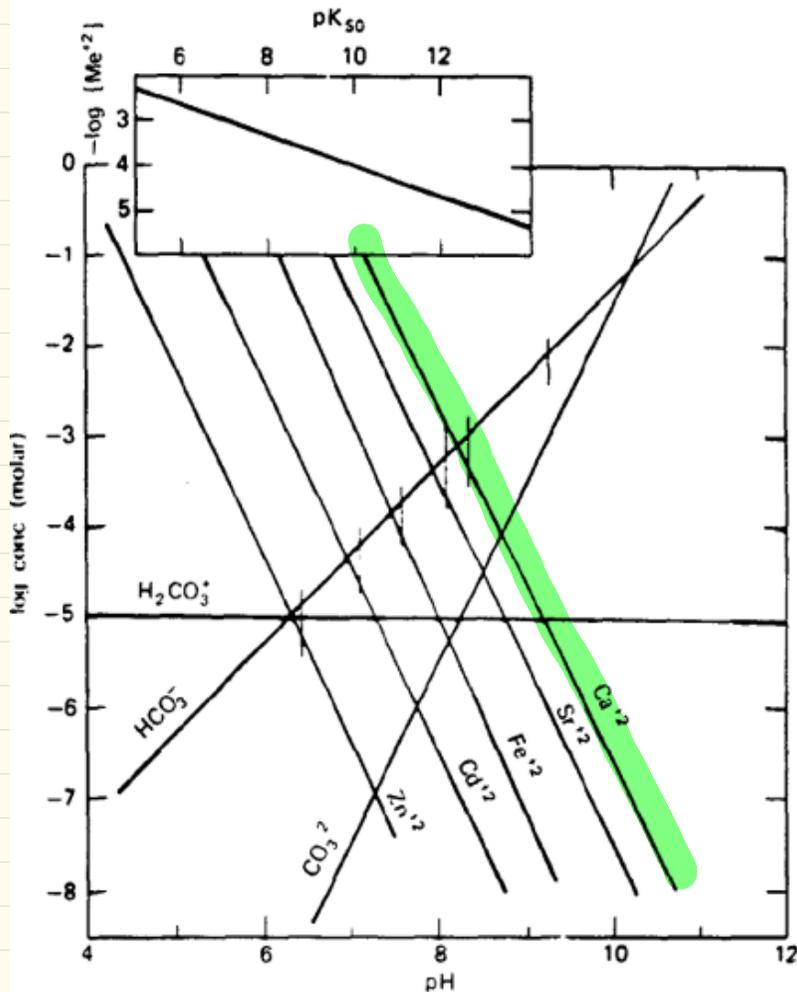


Figura 5.7 da Stumm & Morgan. Solubilità di $\text{MeCO}_3(\text{s})$ in funzione del pH e con $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$ atm. Se non è aggiunto un eccesso di acidi o basi la composizione di equilibrio della soluzione è data dalle linee verticali.

EQUILIBRIO CON I CARBONATI

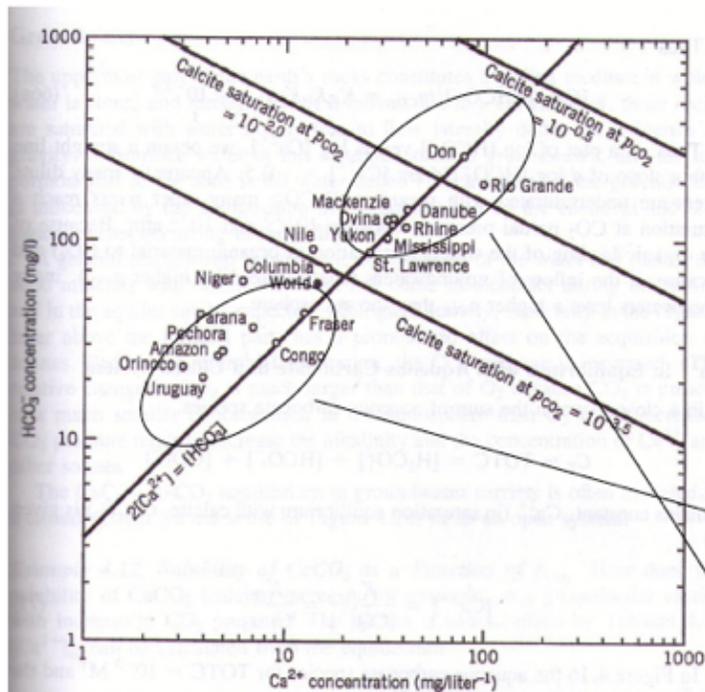


Figura 4.15 da Stumm & Morgan:
Correlazione tra la conc. di HCO_3^-
e Ca^{2+} in alcuni tra i maggiori fiumi
nel mondo.

- 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}).

SISTEMI CHIUSI ALL'ATMOSFERA

Es. ACQUE SOTTERRANEE

- Verranno considerati tre modelli rappresentativi;
 - a) Solubilità di CaCO_3 per un valore di C_T costante al variare del pH. Il modello è utile per determinare dai dati analitici di pH, $[\text{Ca}^{2+}]$, e C_T (o Alk), se un'acqua è sovrasatura o sottosatura rispetto alla fase solida del carbonato.
 - b) Solubilità di CaCO_3 in acqua pura.
 - c) Solubilità di CaCO_3 con l'aggiunta di un acido o una base.

Si ricorda (lezione 3 slide10) che per un sistema chiuso le concentrazioni di $[H_2CO_3^*]$, $[HCO_3^-]$ e $[CO_3^{2-}]$ e le corrispondenti frazioni molari (α_0 , α_1 , α_2) sono funzioni di $[H^+]$ attraverso le seguenti equazioni

- Concentrazioni**

$$[H_2CO_3^*] = \frac{C_T}{1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2}}$$

$$[HCO_3^-] = \frac{C_T}{\frac{[H^+]}{K_{a1}} + 1 + \frac{K_{a2}}{[H^+]}}$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{C_T}{\frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1}$$

- Frazioni molari**

$$\alpha_0 \equiv \frac{[H_2CO_3^*]}{C_T} = \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1K_2}{[H^+]^2} \right)^{-1}$$

$$\alpha_1 \equiv \frac{[HCO_3^-]}{C_T} = \left(1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[H^+]} \right)^{-1}$$

$$\alpha_2 \equiv \frac{[CO_3^{2-}]}{C_T} = \left(1 + \frac{[H^+]^2}{K_1K_2} + \frac{[H^+]}{K_2} \right)^{-1}$$

SISTEMA CHIUSO

Soluzione grafica; diagramma $\log C_T - \text{pH}$ per un sistema chiuso contenente $\text{CO}_2 / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$

- Concentrazioni

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = \frac{C_T}{1 + \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2}}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{C_T}{\frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} + 1 + \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]}}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{C_T}{\frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + 1}$$

- Frazioni molari

$$\alpha_0 \equiv \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{C_T} = \left(1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1K_2}{[\text{H}^+]^2} \right)^{-1}$$

$$\alpha_1 \equiv \frac{[\text{HCO}_3^-]}{C_T} = \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[\text{H}^+]} \right)^{-1}$$

$$\alpha_2 \equiv \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C_T} = \left(1 + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1K_2} + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} \right)^{-1}$$

→ GIÀ RICORDATO

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$$

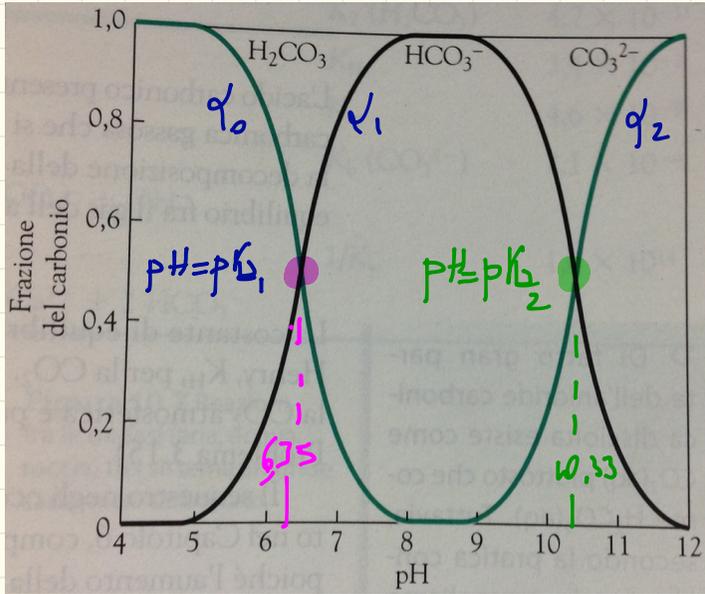


Diagramma α -pH per H_2CO_3

$$\Rightarrow \text{pH} < \text{p}K_{a1} \quad \alpha_0 \approx 1$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_{a1} \quad \alpha_0 = \alpha_1$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) \quad \alpha_1$$

raggiunge il valore massimo

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} \quad \alpha_1 = \alpha_2$$

$$\text{pH} > \text{p}K_{a2} \quad \alpha_2 \approx 1$$

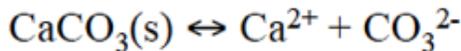
Da questi dati, possiamo avere evidenza che:

α_1 ovvero la specie HCO_3^- è la specie predominante nell'intervallo di pH della maggior parte delle H_2O .

Non è necessario conoscere C_T !!! solo pH

SISTEMI CHIUSI ALL'ATMOSFERA

a) Solubilità di CaCO_3 per un valore di C_T costante al variare del pH.



$$K_{s0} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = K_{s0}/[\text{CO}_3^{2-}] = K_{s0}/(C_T \alpha_2)$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C_T}$$
$$[\text{CO}_3^{2-}] = \alpha_2 \cdot C_T$$

- Sostituendo ad α_2 l'espressione in funzione di $[\text{H}^+]$ si ottiene un'equaz. in cui la solubilità è funzione di $[\text{H}^+]$ e C_T :

$$\alpha_2 \equiv \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C_T} = \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)^{-1} \Rightarrow$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{s0}}{C_T} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)$$

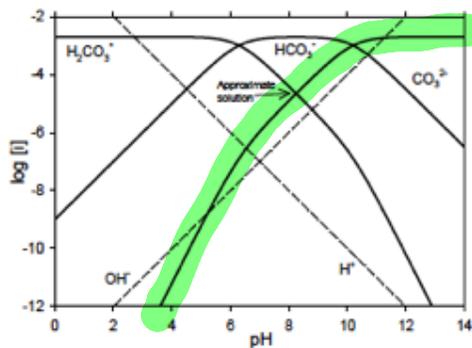
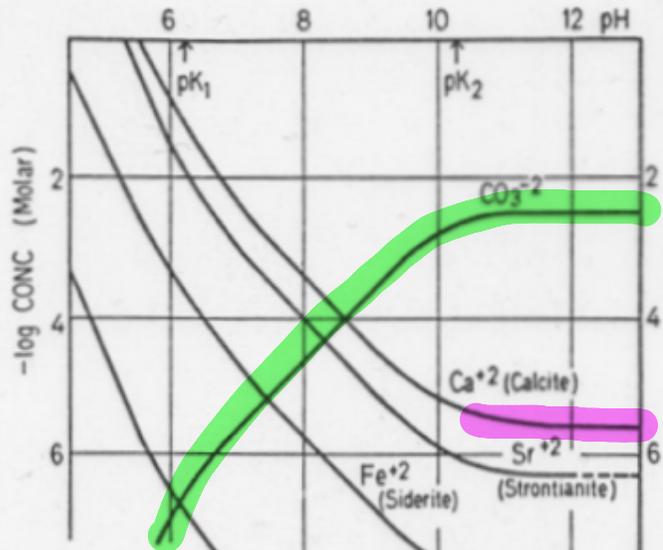


Figura 5.5 da Stumm & Morgan: Solubilità di carbonati in un sistema chiuso con C_T costante = 3×10^{-3} M. Il diagramma dà la massima solubilità di Me^{2+} in funzione del pH.

su $[\text{CO}_3^{2-}] p_i^2$
costante
Per il $[\text{Ca}^{2+}]$

- L'equazione precedente può essere rappresentata graficamente come $\log[Ca^{2+}]$ in funzione del pH.
- se $pH > pK_2$, $\alpha_2 \approx 1.0$ e $C_T \approx [CO_3^{2-}]$. La solubilità è controllata dall'equazione $[Ca^{2+}] = K_{s0}/[CO_3^{2-}] = K_{s0}/C_T$ ed è indipendente dal pH.

$$[H_2CO_3^*] = \frac{C_T}{1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2}}$$

$$[HCO_3^-] = \frac{C_T}{\frac{[H^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[H^+]}}$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{C_T}{\frac{[H^+]^2}{K_1 \cdot K_2} + \frac{[H^+]}{K_2} + 1}$$

$$\alpha_0 = \frac{[H_2CO_3^*]}{C_T} = \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \right)^{-1}$$

$$\alpha_1 = \frac{[HCO_3^-]}{C_T} = \left(1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[H^+]} \right)^{-1}$$

$$\alpha_2 = \frac{[CO_3^{2-}]}{C_T} = \left(\frac{[H^+]^2}{K_1 \cdot K_2} + \frac{[H^+]}{K_2} + 1 \right)^{-1}$$

Se $pH \gg pK_2$ (pH basico)
 $[H^+]$ piccolo molto $\Rightarrow [CO_3^{2-}] \approx C_T$
 ed $\alpha_2 \approx 1$

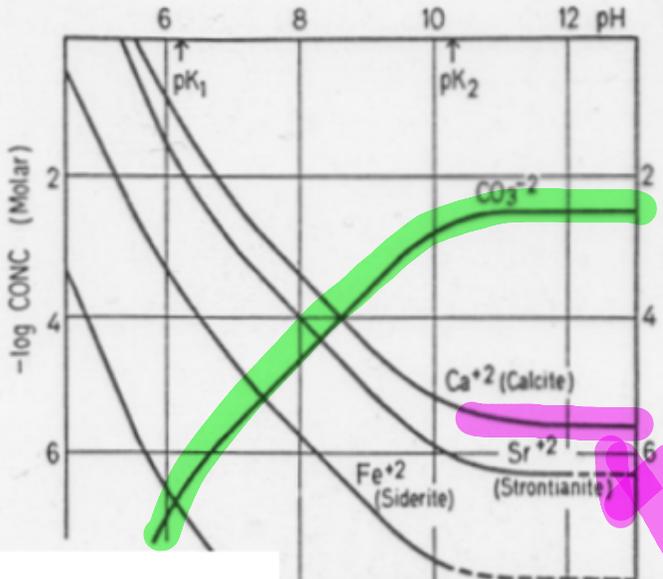
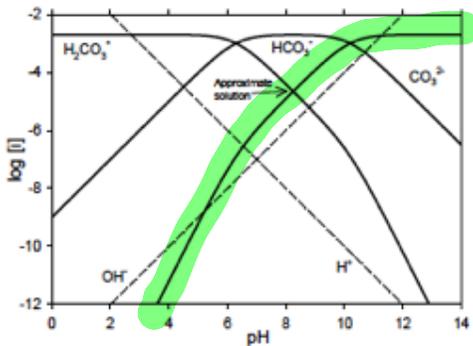


Figura 5.5 da Stumm & Morgan: Solubilità di carbonati in un sistema chiuso con C_T costante = 3×10^{-3} M. Il diagramma dà la massima solubilità di Me^{2+} in funzione del pH.



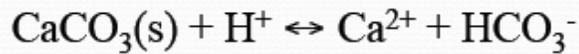
$$[\text{M}^{2+}] = \frac{K_{s0}}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

$$m_2 [\text{CO}_3^{2-}] \approx C_T$$

$$[\text{M}^{2+}] = \frac{K_{s0}}{C_T}$$

$$\lg [\text{M}^{2+}] = \lg K_{s0} - \lg C_T$$

• Se $pK_1 < pH < pK_2$, $\alpha_1 \approx 1.0$ e $C_T \approx [HCO_3^-]$



$$\log^* K_{s0} = \log \left(\frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-]}{[H^+]} \right)$$

$$\log^* K_{s0} = \log [Ca^{2+}] + \log C_T - pH$$

$$\log [Ca^{2+}] = \log^* K_{s0} - \log C_T - pH$$

la curva di $\log [Ca^{2+}]$ vs. pH sarà una linea retta con pendenza -1.

$$[HCO_3^-] = \frac{C_T}{\frac{[H^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[H^+]}}$$

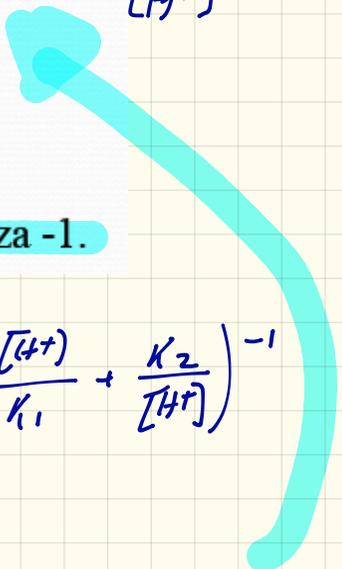
$$\alpha_1 = \frac{[HCO_3^-]}{C_T} = \left(1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[H^+]} \right)^{-1}$$

Se $pK_1 < pH < pK_2$
allora $\alpha_1 \approx 1$



$$C_T \approx [HCO_3^-]$$

$pK_1 = 6,3$
 $pK_2 = 10,25$
 $\alpha_1 = \frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-]}{[H^+]}$



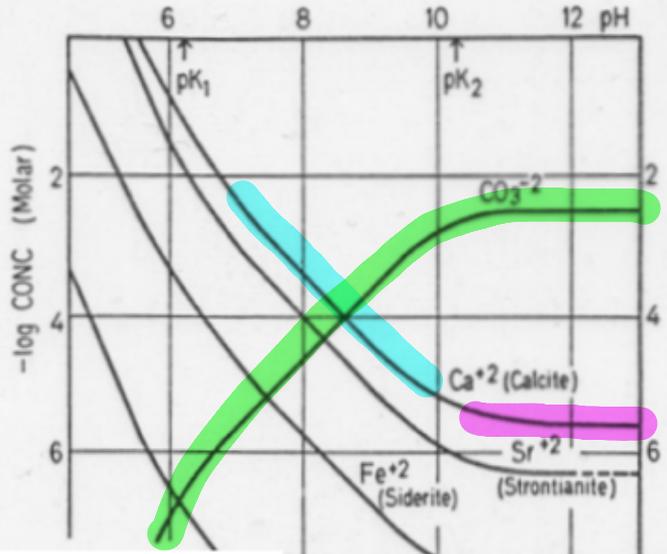
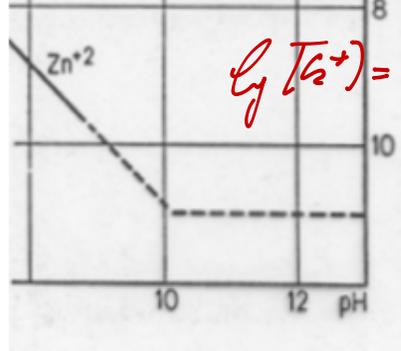
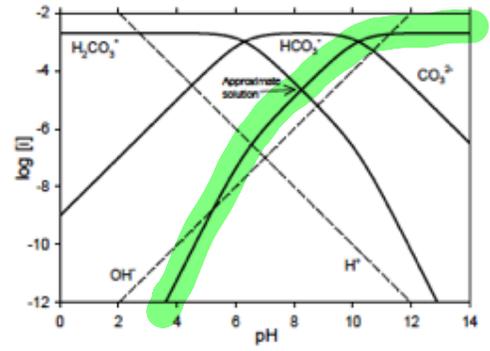
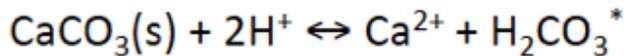


Figura 5.5 da Stumm & Morgan: Solubilità di carbonati in un sistema chiuso con C_T costante = 3×10^{-3} M. Il diagramma dà la massima solubilità di Me^{2+} in funzione del pH.



$$\log [Me^{2+}] = \log K_s - \log C_T - pH$$

- Se $\text{pH} < \text{p}K_1 < \text{p}K_2$, $\alpha_0 \approx 1.0$ e $C_T \approx [\text{H}_2\text{CO}_3^*]$



$$\log K_s = \log \left(\frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{[\text{H}^+]^2} \right)$$

$$K_s = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{[\text{H}^+]^2}$$

$$\log K_s = \log [\text{Ca}^{2+}] + \log C_T + 2\text{pH}$$

$$\log [\text{Ca}^{2+}] = \log K_s - \log C_T - 2\text{pH}$$

la curva di $\log [\text{Ca}^{2+}]$ vs. pH sarà una linea retta con pendenza -2.

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = \frac{C_T}{1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[\text{H}^+]^2}} \quad \alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{C_T} = \left(1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[\text{H}^+]^2} \right)^{-1}$$

pH acido $[\text{H}^+]$ elevata $\Rightarrow \alpha_0 \approx 1$ e $[\text{H}_2\text{CO}_3^*] \approx C_T$

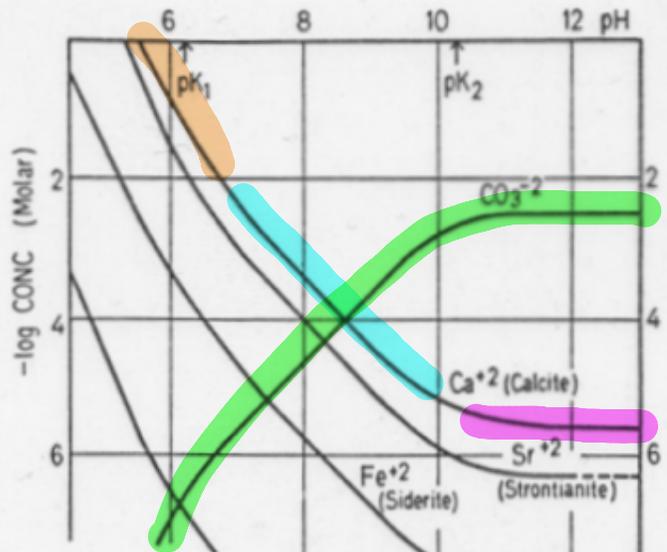
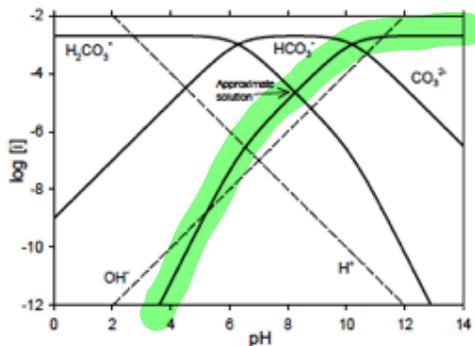
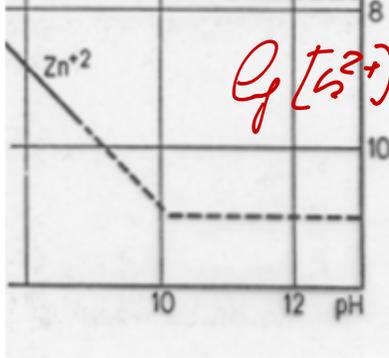


Figura 5.5 da Stumm & Morgan: Solubilità di carbonati in un sistema chiuso con C_T costante = 3×10^{-3} M. Il diagramma dà la massima solubilità di Me^{2+} in funzione del pH.



$$\log [C^{2+}] = \log K - \log C_T - 2\text{pH}$$



SISTEMI CHIUSI ALL'ATMOSFERA

b) Solubilità di CaCO_3 in acqua pura.

- Specie: Ca^{2+} , H_2CO_3^* , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , OH^-
- Espressioni delle costanti di equilibrio:

$$pK_{a1}, pK_{a2}, pK_{s0}, pK_w$$

- Bilancio di massa (dalla stechiometria):

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

- Bilancio di carica:

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

- Dal prodotto di solubilità si ha:

$$[\text{Ca}^{2+}] = K_{s0} / [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = C_T \alpha_2; \quad [\text{HCO}_3^-] = C_T \alpha_1; \quad [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = C_T \alpha_0$$

$[Ca^{2+}] = K_{s0}/(\alpha_2 C_T)$, ma poiché in questo caso $[Ca^{2+}] = C_T$ sostituendo:

$$[Ca^{2+}] = K_{s0}/(\alpha_2 [Ca^{2+}]) \Rightarrow [Ca^{2+}]^2 = K_{s0}/\alpha_2 \Rightarrow [Ca^{2+}] = C_T = (K_{s0}/\alpha_2)^{1/2}$$

$$[CO_3^{2-}] = C_T \alpha_2 = \alpha_2 (K_{s0}/\alpha_2)^{1/2};$$

$$[HCO_3^-] = C_T \alpha_1 = \alpha_1 (K_{s0}/\alpha_2)^{1/2}$$

$$[H_2CO_3^*] = C_T \alpha_0 = \alpha_0 (K_{s0}/\alpha_2)^{1/2}$$

Sostituendo le espressioni evidenziate nel bilancio di carica

$$2[Ca^{2+}] + [H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$$
$$2(K_{s0}/\alpha_2)^{1/2} + [H^+] = \alpha_1 (K_{s0}/\alpha_2)^{1/2} + 2\alpha_2 (K_{s0}/\alpha_2)^{1/2} + K_w/[H^+]$$

$$(K_{s0}/\alpha_2)^{1/2}(2 - \alpha_1 - 2\alpha_2) + [H^+] - K_w/[H^+] = 0$$

e risolvendo numericamente quest'ultima equazione

$$pH = 9.9; \quad [Ca^{2+}] = 1.3 \cdot 10^{-4}; \quad [HCO_3^-] = 8.9 \cdot 10^{-5};$$

$$[CO_3^{2-}] = 4.0 \cdot 10^{-5}; \quad [Alk] = 2.4 \cdot 10^{-4}; \quad [OH^-] = 7.9 \cdot 10^{-5}$$

Di pensare la pH e C_T

ALCALINITA'; SISTEMA CHIUSO

- Per un sistema con un eccesso di un acido o una base forte il bilancio di carica diventa:

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

- Riarrangiando e sostituendo le frazioni molari si ottiene:

$$[\text{Alk}] = C_T(\alpha_1 + 2\alpha_2) + K_w/[\text{H}^+] - [\text{H}^+]$$

- In questo caso è possibile determinare l'alcalinità del sistema conoscendo C_T e pH. In generale, la composizione del sistema è definita fissando due tra le variabili, C_T , pH e $[\text{Alk}]$.
- Noto il valore di alcalinità e C_T si può determinare, usando metodi grafici, il pH della soluzione usando questa equazione.

Ricordi uno che

$$\alpha_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{C_T}$$
$$\alpha_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C_T}$$

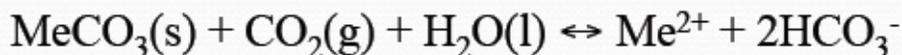
$$[\text{Alk}] = \alpha_1 \cdot C_T + (\alpha_2 \cdot C_T) \cdot 2 + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+]$$
$$\Rightarrow C_T(\alpha_1 + 2\alpha_2) + K_w/[\text{H}^+] - [\text{H}^+]$$

MISCELAZIONE DI ACQUE SOTTERRANEE

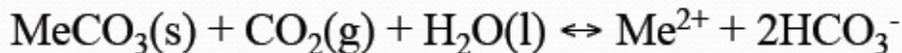
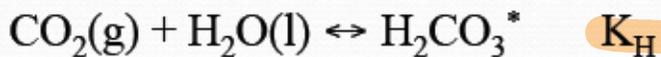
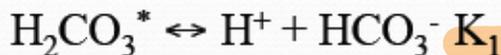
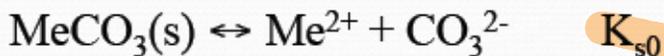
- **Esempio 5.** Si hanno due acque sotterranee (AS) in equilibrio con una riserva di CO_2 con $p_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$ atm.
 - AS I è in equilibrio con una formazione contenente siderite (FeCO_3) e non calcite.
 - AS II è in equilibrio con una formazione contenente solo calcite e non siderite. AS I e AS II sono miscelate in uguali proporzioni.
- 1) Calcolare $[\text{Me}^{2+}]$, $[\text{HCO}_3^-]$ e $[\text{H}^+]$ per ciascuna delle due acque.
 - 2) Calcolare la composizione della miscela.
 - 3) La miscela è stabile rispetto alla precipitazione di FeCO_3 ?

1) Calcolo di $[Me^{2+}]$, $[HCO_3^-]$ e $[H^+]$ per ciascuna delle due acque.

- E' possibile derivare $\dagger K_{ps0}$ per la reazione:



sommando le seguenti reazioni:



$$\dagger K_{ps0} = K_{so} K_1 K_H / K_2$$

Il bilancio di carica è approssimato come: $2[Me^{2+}] \approx [HCO_3^-]$

$${}^{\dagger}K_{ps0} = \frac{[Me^{2+}][HCO_3^-]^2}{p_{CO_2}} \approx \frac{4[Me^{2+}]^3}{p_{CO_2}}$$
$$[Me^{2+}] \approx 0.63 {}^{\dagger}K_{ps0}^{1/3} p_{CO_2}^{1/3}$$

AS I (siderite):

$$\log {}^{\dagger}K_{ps0} = \log K_{s0} + \log K_1 + \log K_H - \log K_2$$

$$\log {}^{\dagger}K_{ps0} = -10.24 - 6.3 - 1.5 - (-10.3) = -7.74$$

$$[Fe^{2+}] = 0.63(10^{-7.74})^{1/3}(10^{-2})^{1/3} = 10^{-3.45} \text{ M}$$

$$[HCO_3^-] \approx 2[Fe^{2+}] = 2(10^{-3.45}) = 10^{-3.15} \text{ M}$$

$$\frac{1}{K_1} = \frac{[H_2CO_3^*]}{[HCO_3^-][H^+]}$$

$$\rightarrow [H_2CO_3^*] = K_H p_{CO_2}$$

$$\frac{1}{K_1} = \frac{K_H p_{CO_2}}{[HCO_3^-][H^+]}$$

$$[H^+] = \frac{K_1 K_H p_{CO_2}}{[HCO_3^-]}$$

$$pK_{s0}(FeCO_3) \\ 10,24$$

$$[H^+] = (10^{-6.3})(10^{-1.5})(10^{-2})/10^{-3.15} = 10^{-6.65} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 6.65$$

$$pK_{r_0}(\text{CO}_2) = 8.42$$

AS II (calcite):

$$\log {}^{\dagger}K_{ps0} = -8.42 - 6.3 - 1.5 - (-10.3) = -5.92$$

$$[Ca^{2+}] = 10^{-2.84} \text{ M}; [HCO_3^-] = 10^{-2.54} \text{ M}; \text{pH} = 7.26$$

2) Calcolare la composizione della miscela

$[Ca^{2+}]$, $[Fe^{2+}]$ e $[HCO_3^-]$ nella miscela possono essere calcolati usando le equazioni:

$$[Ca^{2+}]_{\text{mix}} = ([Ca^{2+}]_I + [Ca^{2+}]_{II})/2 = (10^{-2.84} + 0)/2 = 10^{-2.54} \text{ M}$$

$$[Fe^{2+}]_{\text{mix}} = ([Fe^{2+}]_I + [Fe^{2+}]_{II})/2 = (0 + 10^{-3.45})/2 = 10^{-3.75} \text{ M}$$

$$[HCO_3^-]_{\text{mix}} = ([HCO_3^-]_I + [HCO_3^-]_{II})/2 = (10^{-2.54} + 10^{-3.15})/2 = 10^{-2.75} \text{ M}$$

$$[H^+] = \frac{K_1 K_H p_{CO_2}}{[HCO_3^-]}$$

$$\text{pH} = 7.04$$

RIASSUNTO DEI RISULTATI

	$\log [\text{Ca}^{2+}]$	$\log [\text{Fe}^{2+}]$	$\log [\text{HCO}_3^-]$	pH
AS-I	---	-3.45	-3.15	6.65
AS-II	-2.84	---	-2.54	7.26
Miscela	-3.11	-3.75	-2.75	7.04

3) La miscela è stabile rispetto alla precipitazione di FeCO_3 ?



(IAP) Rispetto alle concentrazioni per la siderite

$$\text{IAP} = [\text{Fe}^{2+}][\text{HCO}_3^-]/[\text{H}^+]$$

$$= (10^{-3.75})(10^{-2.75})/(10^{-7.04}) = 10^{0.54}$$

$$\Omega = 10^{0.54}/10^{0.06} = 3.02$$

Indice di saturazione
 $\Omega = \text{IAP} / K_{s1}$

Quindi la siderite dovrebbe precipitare!



STABILITA' RELATIVA DI IDROSSIDI E CARBONATI

- In presenza di carbonati e idrossidi è importante capire quale fase *controlla la solubilità*. La regola generale è che la fase meno solubile è la più stabile e quindi controlla la solubilità.

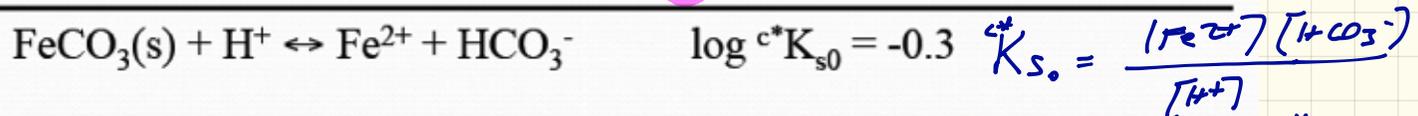
- **Esempio 6.** Determinare quale tra FeCO_3 o Fe(OH)_2 controlla la solubilità di Fe(II) in un'acqua in condizione anossiche con $[\text{Alk}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{pH} = 6.8$. (Si consideri $P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$)

$$K_{s0}(\text{Fe(OH)}_2) = 10^{-14.7}$$

$$K_{s0}(\text{FeCO}_3) = 10^{-10.4}$$

Non è possibile confrontare i valori di K_{s0} direttamente. Infatti le unità di misura sono diverse ed inoltre la solubilità relativa dipende anche da pH, p_{CO_2} , etc. Quindi $Fe(OH)_2$ non è necessariamente più solubile di $FeCO_3$. E' necessario calcolare quale fase sia più solubile per un dato insieme di P, T, pH, C_T , etc.

L'equilibrio di solubilità di $FeCO_3(s)$ è dato da:



$$\log [Fe^{2+}] = \log c^*K_{s0} - pH - \log [HCO_3^-] \quad [Fe^{2+}] = \frac{c^*K_{s0} \cdot [H^+]}{[HCO_3^-]}$$

A questo pH $[Fe^{2+}] \approx [Fe(II)]_T$ e $[HCO_3^-] \approx [Alk]$

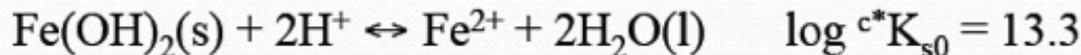
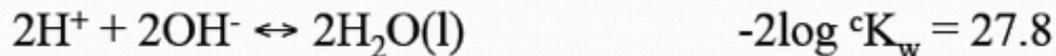
$$\log [Fe(II)]_T = -0.3 - 6.8 + 4 = -3.10$$

$\hookrightarrow FeCO_3 \quad p_4 = 6.8$

6.8

10^{-4}

- L'equilibrio di solubilità di $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ è dato da:



$$K_{s0} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} \Rightarrow [\text{Fe}^{2+}] = K_{s0} \cdot [\text{H}^+]^2$$

$$K_{s0} \text{ Fe}(\text{OH})_2 = 10^{-14.5}$$

$$\log [\text{Fe}^{2+}] = \log {}^cK_{s0} - 2\text{pH}$$

$$K_{s0} \text{ FeCO}_3 = 10^{-19.4}$$

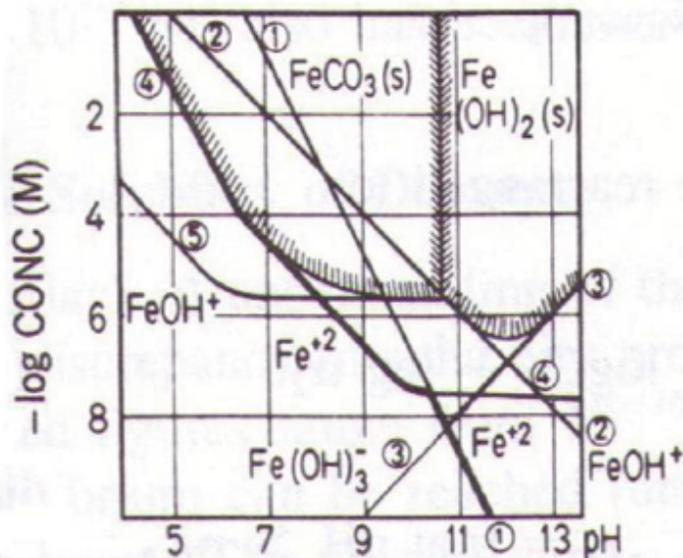
$$\log [\text{Fe}(\text{II})]_{\text{T}} = 13.3 - 2(6.8) = -0.30$$



- Di conseguenza anche se $\text{FeCO}_3(\text{s})$ ha il prodotto di solubilità maggiore di $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$, in queste specifiche condizioni $\text{FeCO}_3(\text{s})$ è meno solubile di $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$; quindi $\text{FeCO}_3(\text{s})$ è la fase più stabile e che controlla la solubilità del $\text{Fe}(\text{II})$.

DIAGRAMMI DI SOLUBILITA'

- Per un sistema chiuso all'atmosfera il diagramma $-\log[M]$ -pH può essere costruito semplicemente dalla sovrapposizione dei diagrammi di solubilità relativi a $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e FeCO_3 . In questo caso il diagramma che si ottiene è valido per un dato valore di C_T



$$C_T = 10^{-3} \text{ M}$$

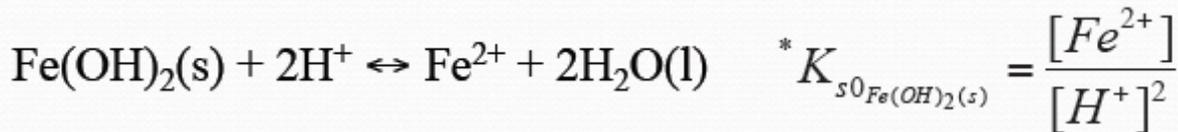
DIAGRAMMI DI PREDOMINANZA

- Un **diagramma di predominanza** è un grafico con due variabili che mostra le fasi stabili e la solubilità in un sistema solido-soluzione.
- Per **sistemi chiusi** all'atmosfera si può costruire un diagramma C_T -pH per un dato *valore della conc. Totale dello ione metallico in soluzione.*
- Per **sistemi aperti** all'atmosfera si può costruire un diagramma pCO_2 -pH per un dato *valore della concentraz. totale dello ione metallico in soluzione.*

DIAGRAMMI DI PREDOMINANZA

- Per un sistema aperto all'atmosfera il diagramma $\log p_{\text{CO}_2}$ -pH può essere costruito definendo i confini di stabilità in funzione del pH delle diverse forme.
- **Esempio 7.** Determinare il diagramma di stabilità di Fe(II) a contatto con una fase gassosa con $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$ e sapendo che $\text{Fe}_T = 10^{-4}$.

1) Confine $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})/\text{Fe}^{2+}$

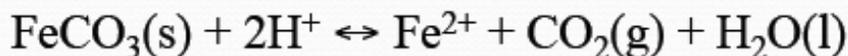


$$\log {}^*K_{s0_{\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})}} - 2\text{pH} + \text{pFe} = 0$$

$$12.85 - 2\text{pH} + 4 = 0$$

$$\text{pH} = 8.43$$

2) Confine $\text{FeCO}_3(\text{s})/\text{Fe}^{2+}$

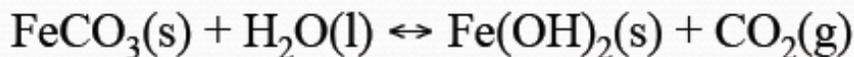


$$*K_{ps0_{\text{FeCO}_3(\text{s})}} = \frac{p_{\text{CO}_2} [\text{Fe}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2}$$

$$\log p_{\text{CO}_2} = \log *K_{ps0_{\text{FeCO}_3(\text{s})}} - 2\text{pH} + \text{pFe} = 7.40 - 2\text{pH} + 4$$

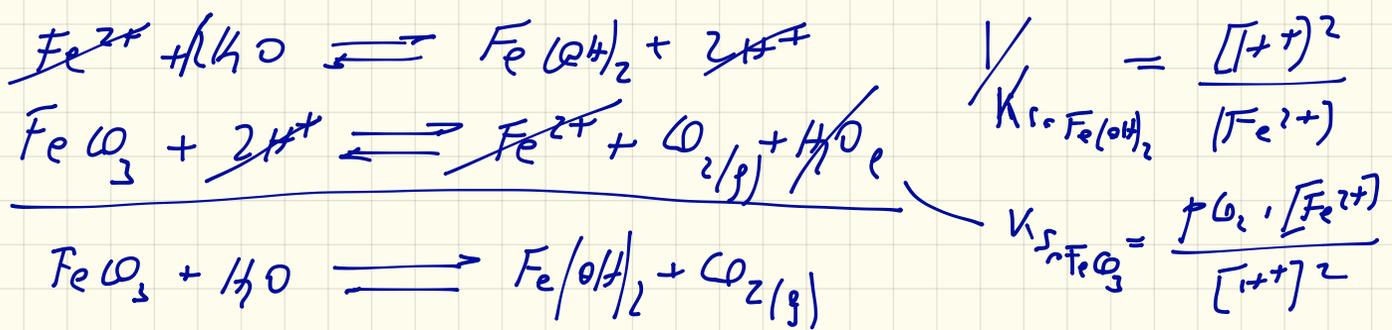
$$\log p_{\text{CO}_2} = \frac{11.90}{11.40} - 2\text{pH}$$

3) Confine $\text{FeCO}_3(\text{s})/\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$



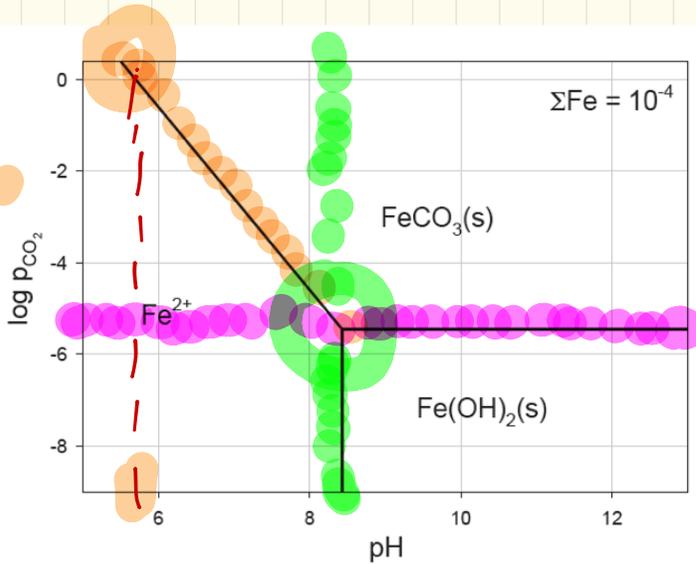
$$K = \frac{*K_{ps0_{\text{FeCO}_3}}}{*K_{s0_{\text{Fe}(\text{OH})_2}} = p_{\text{CO}_2} = \frac{10^{7.4}}{10^{12.85}}$$

$$\log p_{\text{CO}_2} = -5.45$$



$$K = \frac{K_{s_2, \text{Fe}\omega_3}}{K_{s_0, \text{Fe}(\text{OH})_2}} = \frac{p(\text{CO}_2) \cdot [\text{Fe}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} \cdot \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\begin{aligned}
 & \approx p(\text{CO}_2) = \frac{10^{-7,4}}{10^{-12,85}} \\
 \lg p(\text{CO}_2) &= -5,45
 \end{aligned}$$



$Fe_T = 10^{-4}$; $p\omega_2 = 10^{-3.5}$
 Calc line $Fe(OH)_2(s) / Fe^{2+}$

$\lg *K_{s0} Fe(OH)_2 - 2pH + pFe = 0$

$pH = 8,43$

Calc line $FeCO_3(s) / Fe^{2+}$

$\lg p\omega_2 = -5,45$

Calc line $FeCO_3(s) / Fe^{2+}$

$\lg p\omega_2 = \lg *K_{s0}(FeCO_3) - 2pH + pFe$

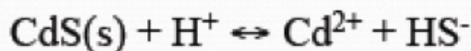
$\lg p\omega_2 = 11,40 - 2pH$

Se pH 5,80 $\lg p\omega_2 = 0$

SOLUBILITA' DEI SOLFURI

- Esempio 8.** Determinare la solubilità di $\alpha\text{-CdS}$ e di CdCO_3 in una soluzione a $\text{pH} = 8.5$ in cui è presente rispettivamente H_2S con $p_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{-4}$ atm e CO_2 con $p_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$ atm (25°C , $I = 1 \text{ mol L}^{-1}$).

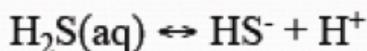
Si hanno i seguenti dati termodinamici:



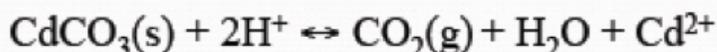
$$\log^{c^*} K_{\text{ps}}(\text{CdS}) = -14.36$$



$$\log^c K_{\text{H}}(\text{H}_2\text{S}) = -1.05$$



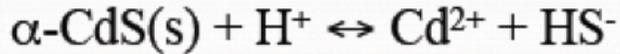
$$\log^c K_1(\text{H}_2\text{S}) = -7.01$$



$$\log^{c^*} K_{\text{ps}}(\text{CdCO}_3) = 6.44$$

Si assume inoltre che i solfuri, gli idrossidi e i carbonati non formino complessi

Solubilità di CdS



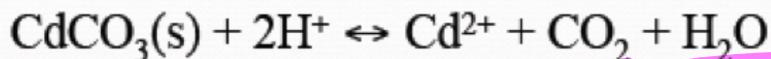
$$c^* K_{ps} = \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{HS}^-]}{[\text{H}^+]} \Rightarrow [\text{Cd}^{2+}] = \frac{c^* K_{ps} [\text{H}^+]}{[\text{HS}^-]}$$

$$K_H = \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{P_{\text{H}_2\text{S}}} \Rightarrow [\text{H}_2\text{S}] = K_H P_{\text{H}_2\text{S}}$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]} \Rightarrow [\text{HS}^-] = \frac{K_{a1}[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_{a1}K_H P_{\text{H}_2\text{S}}}{[\text{H}^+]} = [\text{HS}^-]$$

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{c^* K_{ps} [\text{H}^+]^2}{K_{a1} K_H P_{\text{H}_2\text{S}}} = \frac{10^{-14.36} (10^{-8.50})^2}{10^{-7.01} 10^{-1.05} 10^{-4.0}} = 10^{-19.31} \text{ M}$$

Solubilità di CdCO_3



$${}^{c^*}K_{ps} = \frac{[\text{Cd}^{2+}] p_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2} \Rightarrow [\text{Cd}^{2+}] = \frac{{}^{c^*}K_{ps} [\text{H}^+]^2}{p_{\text{CO}_2}}$$

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{10^{6.44} (10^{-8.5})^2}{10^{-2}} = 10^{-8.56}$$

DIAGRAMMA DI PREDOMINANZA PER I SOLFURI

- **Esempio 9.** Costruire un **diagramma di predominanza** per il sistema **Cd^{2+} - H_2S - CO_2 - H_2O** per un sistema in cui **$p_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$ atm** e **$[\text{Cd}^{2+}] = 10^{-4}$**

Sono necessari i seguenti dati termodinamici in aggiunta a quelli dati precedentemente

$$\log {}^cK_{\text{psO}}(\text{CdS}) = -5.8; \quad \log {}^cK_{\text{psO}}(\text{CdCO}_3) = 6.44$$

$$\log {}^cK_1(\text{H}_2\text{CO}_3^*) = -6.04; \quad \log {}^cK_2(\text{HCO}_3^-) = -9.57$$

$$\log {}^cK_{\text{H}}(\text{CO}_2) = -1.51$$

- **Nel diagramma si mettera in relazione $\log (p_{\text{CO}_2}/p_{\text{H}_2\text{S}})$ vs. pH.**

- **confine CdCO₃/CdS**



$$\log K = \log ({}^cK_{\text{ps0}}(\text{CdCO}_3)/{}^cK_{\text{ps0}}(\text{CdS}))$$

$$= 6.44 - (-5.8) = 12.24 = \log (p_{\text{CO}_2}/p_{\text{H}_2\text{S}})$$

- **confine CdS/Cd²⁺**

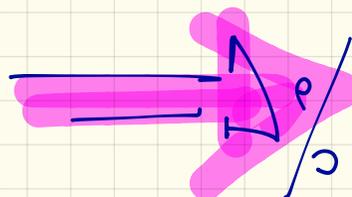


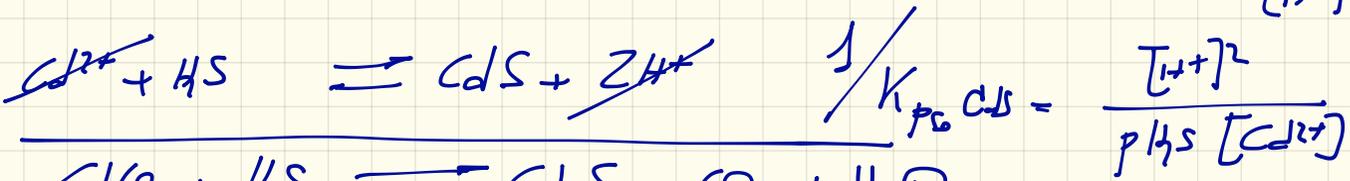
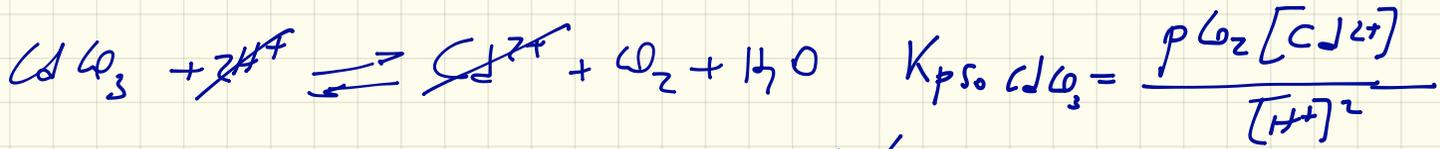
$${}^cK_{\text{ps0}} = \frac{[\text{Cd}^{2+}]p_{\text{H}_2\text{S}(\text{g})}}{[\text{H}^+]^2} = 10^{-5.8}$$

$$\log {}^cK_{\text{ps0}} = -5.8 = \log [\text{Cd}^{2+}] + \log p_{\text{H}_2\text{S}} + 2\text{pH}$$

assumendo $[\text{Cd}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

$$-1.8 = \log p_{\text{H}_2\text{S}} + 2\text{pH}$$





$$K = \frac{K_{p\text{SO CdCO}_3}}{K_{p\text{SO CdS}}} = \frac{p_{\text{CO}_2} [\text{Cd}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} \cdot \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Cd}^{2+}] \cdot p_{\text{HS}}}$$

$$= \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{H}_2\text{S}}}$$

$$\text{eg } K = \text{eg } \frac{K_{p\text{SO CdCO}_3}}{K_{p\text{SO CdS}}} = 6.44 - (5.8) = 11.24$$

Tuttavia per disegnare il diagramma di $\log(p_{\text{CO}_2}/p_{\text{H}_2\text{S}})$ vs. pH, è necessario sottrarre $\log p_{\text{CO}_2}$ da entrambi i lati

dell'equazione ottenendo:

$$-1.8 - \log p_{\text{CO}_2} = \log p_{\text{H}_2\text{S}} - \log p_{\text{CO}_2} + 2\text{pH}$$

ma poichè $\log p_{\text{CO}_2} = -3.5$ si ha

$$1.7 = \log(p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{CO}_2}) + 2\text{pH} \Rightarrow \log(p_{\text{CO}_2}/p_{\text{H}_2\text{S}}) = 2\text{pH} - 1.7$$

Alora $-1.8 = \log p_{\text{H}_2\text{S}} + 2\text{pH}$

• Confine $\text{CdCO}_3/\text{Cd}^{2+}$

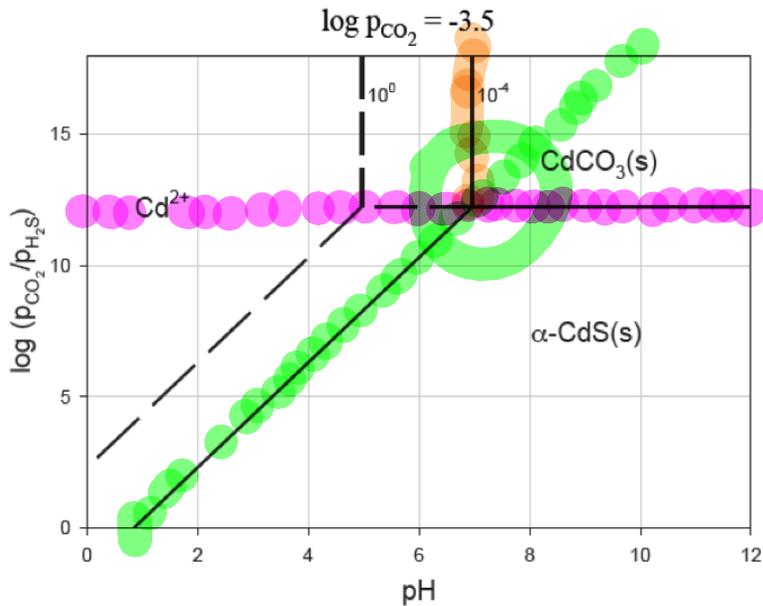


$${}^{c^*}K_{\text{ps}0} = \frac{[\text{Cd}^{2+}]p_{\text{CO}_2(\text{g})}}{[\text{H}^+]^2} = 10^{6.44}$$

$$\log {}^{c^*}K_{\text{ps}0} = 6.44 = \log [\text{Cd}^{2+}] + \log p_{\text{CO}_2} + 2\text{pH}$$

Quindi $[\text{Cd}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5} \text{ atm}$

$$6.44 = -4 - 3.5 + 2\text{pH} \Rightarrow \text{pH} = 6.97$$



Carline $CdCO_3/CdS$

$$\lg \left(\frac{p_{CO_2}}{p_{H_2S}} \right) = 12.24$$

Carline CdS/Cd^{2+}

$$\lg \left(\frac{p_{CO_2}}{p_{H_2S}} \right) = 2pH - 1.7$$

$$p_{CO_2} = 0.85$$

$$\lg \left(\frac{p_{CO_2}}{p_{H_2S}} \right) = 0$$

Carline $CdCO_3/Cd^{2+}$

$$pH = 6.97$$

FOSFATI – STABILITA' RELATIVE DI CALCITE E APATITE

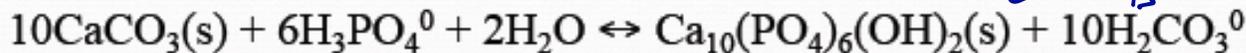
- Per calcolare il **diagramma di predominanza** dobbiamo considerare la **distribuzione dei fosfati e dei carbonati in funzione del pH**. Si possono **scrivere le reazioni in termini di specie predominante al pH di interesse**. *(modo di procedere)*
- Scegliamo **$\log P_T$** (dove P_T è la **concentrazione totale di fosfato**) e il **pH** come **assi del diagramma**.
- Assumiamo **$C_T = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$** e che **Ca è conservato nella fase solida**.

$$C_T = \text{concentrazione totale di Ca e P, ecc.} \\ = 10^{-4} \text{ M}$$

$P_T = \text{concentrazione totale fosforo}$

$\text{pH} < \text{pK}_1(\text{fosfato}) < \text{pK}_1(\text{carbonato})$

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3^0]^{10}}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]^6}$$

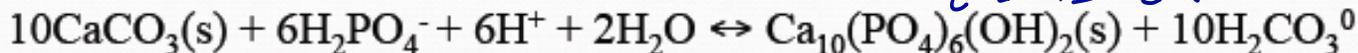


$$\log K = 39.5 = 10 \log [\text{H}_2\text{CO}_3^0] - 6 \log [\text{H}_3\text{PO}_4^0]$$

$$39.5 = 10(-4) - 6 \log P_T \Rightarrow \log P_T = -13.25$$

$\text{pK}_1(\text{fosfato}) < \text{pH} < \text{pK}_1(\text{carbonato})$

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3^0]^{10}}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]^6 [\text{H}^+]^6}$$



$$\log K = 52.1 = 10 \log [\text{H}_2\text{CO}_3^0] - 6 \log [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 6\text{pH}$$

$$52.1 = 10(-4) - 6 \log P_T + 6\text{pH} \Rightarrow \log P_T = \text{pH} - 15.35$$

$\text{pK}_1(\text{carbonato}) < \text{pH} < \text{pK}_2(\text{fosfato})$

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3^0]^{10} [\text{H}^+]^4}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]^6}$$

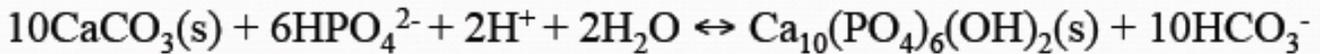


$$-10.9 = 10 \log [\text{HCO}_3^-] - 6 \log [\text{H}_2\text{PO}_4^-] - 4\text{pH}$$

$$\log P_T = -4/6\text{pH} - 4.85$$

• $pK_2(\text{phosphate}) < \text{pH} < pK_2(\text{carbonate})$

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-]^{10}}{[\text{HPO}_4^{2-}]^6 [\text{H}^+]^2}$$

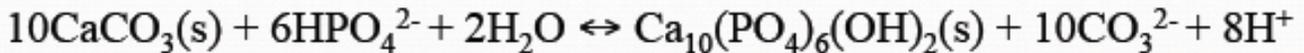


$$32.3 = 10\log [\text{HCO}_3^-] - 6\log [\text{HPO}_4^{2-}] + 2\text{pH}$$

$$\log P_T = 1/3\text{pH} - 12.05$$

• $pK_2(\text{carbonate}) < \text{pH} < pK_3(\text{phosphate})$

$$K = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]^{10} [\text{H}^+]^8}{[\text{HPO}_4^{2-}]^6}$$

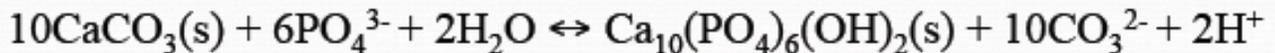


$$-70.2 = 10\log [\text{CO}_3^{2-}] - 6\log [\text{HPO}_4^{2-}] - 8\text{pH}$$

$$\log P_T = -4/3\text{pH} + 5.03$$

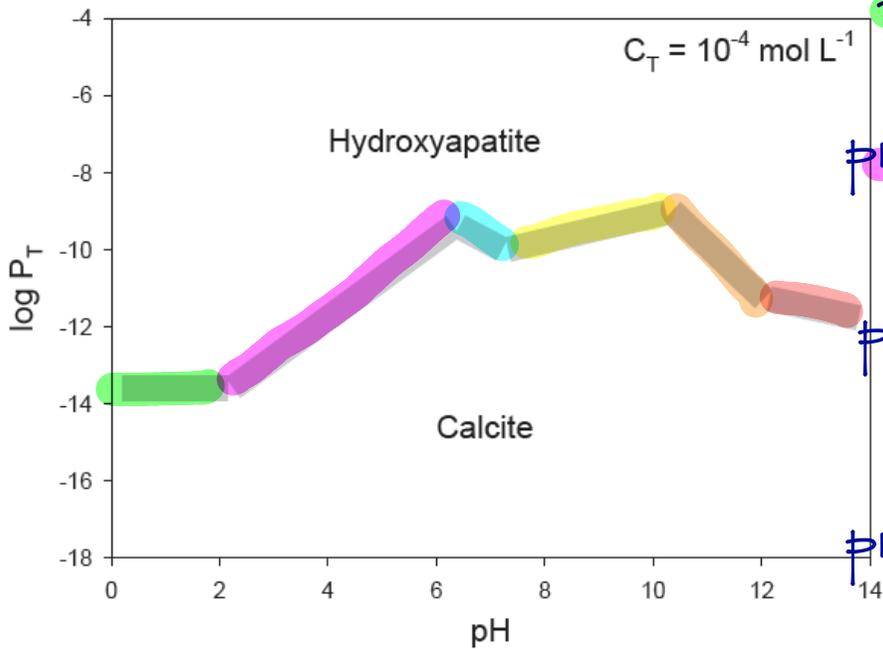
• $pK_3(\text{phosphate}) < \text{pH}$

$$K_1 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]^{10} [\text{H}^+]^2}{[\text{PO}_4^{3-}]^6}$$



$$1.80 = 10\log [\text{CO}_3^{2-}] - 6\log [\text{PO}_4^{3-}] - 2\text{pH}$$

$$\log P_T = -1/3\text{pH} - 6.97$$



$pH < pK_1(\text{Lithio}) < pK_1(\text{Carbonato})$

$\lg P_T = -13,25$

$pK_1(\text{Lithio}) < pH < pK_1(\text{Carbonato})$

$\lg P_T = pH - 15,35$

$pK_1(\text{Carbonato}) < pH < pK_2(\text{Lithio})$

$\lg P_T = -\frac{4}{6} pH - 4,85$

$pK_2(\text{Lithio}) < pH < pK_2(\text{Carbonato})$

$\lg P_T = \frac{1}{3} pH - 12,05$

$pK_2(\text{Carbonato}) < pH < pK_3(\text{Lithio})$

$\lg P_T = -\frac{4}{3} pH + 5,03$

$pK_3(\text{Lithio}) < pH$

$\lg P_T = -\frac{1}{3} pH - 6,97$

SISTEMI CHIUSI ALL'ATMOSFERA

c) Solubilità di CaCO_3 con l'aggiunta di un acido o una base.

- Le equazioni da considerare sono quelle viste in precedenza per il caso (b), l'unica differenza è nel bilancio di carica che si riscrive:

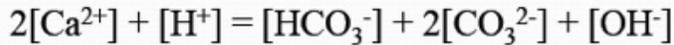
$$C_A - C_B = (K_{s0}/\alpha_2)^{1/2}(2 - \alpha_1 - 2\alpha_2) + [\text{H}^+] - K_w/[\text{H}^+]$$

- Usando questa equazione è possibile calcolare la quantità di acido o base necessaria per modificare di un dato valore il pH di una soluzione a contatto con la fase solida CaCO_3 .
- Per un dato valore di pH la solubilità è sempre data dall'equazione:

$$[\text{Ca}^{2+}] = C_T = (K_{s0}/\alpha_2)^{1/2}$$

SOLUZIONE GRAFICA PER LA SOLUBILITA' DELLA CALCITE IN ACQUA PURA

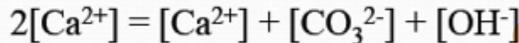
- Partendo dal bilancio di carica:



- Poichè la calcite è una base, $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}^+]$ e $[\text{H}_2\text{CO}_3^*] \approx 0$ quindi il bilancio di massa si semplifica come:



e sostituendo nel bilancio di carica:



- Per la calcite, $[\text{CO}_3^{2-}]$ è quasi trascurabile, ma è completamente trascurabile per altri carbonati più insolubili. Quindi:

