**Effetto di equilibri competitivi sulla solubilità**

*La solubilità di un precipitato viene aumentata da soluti che competono per uno degli ioni del solido; l’esistenza di equilibri competitivi non altera né l’espressione né il valore numerico del* $K\_{ps}$ *(*effetto del pH).

**Metodo sistematico**

1. scrivere le equazioni bilanciate di tutti gli equilibri
2. scrivere le espressioni di tutte le costanti di equilibrio
3. scrivere le equazioni del bilancio di massa
4. scrivere le equazioni del bilancio di carica
5. verificare se il problema può esser risolto
6. eventualmente fare approssimazioni che vanno poi verificate

**Solubilità e pH**

*L’effetto del pH sulla solubilità dipende essenzialmente dal caso in cui OH- si comporti come ione a comune e dal caso che si instaurino equilibri collaterali*

* In generale per ***idrossidi*** *metallici*:

M(OH)2 ⇌ M2+ + 2OH- *Kps* = [M2+] . [OH-]2

 s 2s

H2O ⇌ H+ + OH- ( sol. acquosa) *Kw*= [H+] . [OH-]

[OH-] è uno ione a comune

*Kps* = [M2+] . [OH-]2

s = [M2+]

$s=\frac{K\_{ps}}{\left[OH^{-}\right]^{2}}$ ;

ma $\left[OH^{-}\right]=\frac{K\_{w}}{\left[H^{+}\right]}$

$ \left[OH^{-}\right]^{2}=\frac{Kw^{2}}{\left[H^{+}\right]^{2}}$ reciproco $\frac{1}{\left[OH^{-}\right]^{2}}=\frac{\left[H^{+}\right]^{2}}{Kw^{2}}$

$$s=\frac{K\_{ps}}{K\_{w}^{2}}\left[H^{+}\right]^{2}=10^{28 }K\_{ps}\left[H^{+}\right]^{2}$$

 *espressione che mette in relazione la solubilità con il pH*

pH ↑ [H+] ↓ s ↓ la solubilità decresce al crescere del pH

pH ↓ [H+] ↑ s ↑ la solubilità aumenta al diminuire del pH

il pH di precipitazione è dato da:

$\left[H^{+}\right]=K\_{w}\sqrt{\frac{\left[M^{2+}\right]}{K\_{ps}}}$**;** *in pratica OH- è ione a comune*

* Esempio:

M(OH)2 ⇌ M2+ + 2OH-

*Kps* = [M2+] . [OH-]2

pH = 12; [OH-] = 10-2

s = *Kps* /(10-2)2

*La solubilità dei composti poco solubili può variare notevolmente se varia l’****acidità*** *della soluzione.*

* *la solubilità dipende dal pH anche nel caso di un sale poco solubile MA di un acido debole HA*  (in generale anione con proprietà basiche o catione con proprietà acide)

 *Kps*

MA$ $⮀ M+ + A-  *la solubilità aumenta tanto*

 *+ 1/Ka più debole è l’acido*

 H+ ⮀ HA

$$K\_{a}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[A^{-}\right]}{\left[HA\right]}, \rightarrow \left[HA\right]=\frac{\left[H^{+}\right]\left[A^{-}\right]}{K\_{a}} $$

$$s=\left[M^{+}\right]=\left[A^{-}\right]+\left[HA\right]$$

$$s=\left[M^{+}\right]=\left[A^{-}\right]+\frac{\left[H^{+}\right]\left[A^{-}\right]}{K\_{a}}$$

$$s=\left[M^{+}\right]=\left[A^{-}\right]\left(1+\frac{\left[H^{+}\right]}{K\_{a}}\right)$$

 ⇓

$$\left[A^{-}\right]=\frac{S}{1+\frac{\left[H^{+}\right]}{K\_{a}}}$$

$$K\_{ps}=\left[M^{+}\right]∙\left[A^{-}\right]=\frac{s∙s}{1+\frac{\left[H^{+}\right]}{K\_{a}}}=\frac{s^{2}}{1+\frac{\left[H^{+}\right]}{K\_{a}}}$$

$$s^{2}=K\_{ps}∙\left(1+\frac{\left[H^{+}\right]}{K\_{a}}\right)=K\_{ps}+\left[H^{+}\right]∙\frac{K\_{ps}}{K\_{a}}$$

$$s=\sqrt{K\_{ps}∙\left(1+\frac{\left[H^{+}\right]}{K\_{a}}\right)}$$

*Quindi, in generale*, per un sale di formula generica MA derivante dall’acido debole HA, *la solubilità in funzione di [H+]* è data da:

$$s=\left[M^{+}\right]=\sqrt{Kps\left(1+\frac{\left[H^{+}\right]}{K\_{a}}\right)}$$

Cambiando stechiometria:

MAx ⇌ M+x + xA-   $K\_{ps}=\left[M^{+x}\right]∙\left[A^{-}\right]^{x}$

 s xs

H+ + A- ⇌ HA $ K\_{a}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[A^{-}\right]}{\left[HA\right]}$

$x\left[M^{+x}\right]=\left[A^{-}\right]+\left[HA\right]$ *bilancio di massa*

 con

$$\left[HA\right]=\frac{\left[H^{+}\right]\left[A^{-}\right]}{K\_{a}}$$

$$x\left[M^{+x}\right]=\left[A^{-}\right]∙\left(1+\frac{\left[H^{+}\right]}{K\_{a}}\right)$$

$$K\_{ps}=\frac{s∙\left(xs\right)^{x}}{\left(1+\frac{\left[H^{+}\right]}{K\_{a}}\right)^{x}}$$

$$s=\sqrt[1+x]{\frac{K\_{ps}}{x^{x}}∙\left(1+\frac{\left[H^{+}\right]}{K\_{a}}\right)^{x}}$$

rappresentando graficamente la solubilità in funzione del pH:

$$s^{2}=K\_{ps}+\left[H^{+}\right]∙\frac{K\_{ps}}{K\_{a}}$$

$$⇑K\_{ps}$$

$$\frac{K\_{ps}}{K\_{a}}$$

si può quindi determinare sia $K\_{ps}$ che $K\_{a}$ da *misure sperimentali* di solubilità in soluzioni tampone a *pH noto*

**Calcolo della solubilità a pH fisso e noto**

* Esempio:
* Calcolare la solubilità di CaF2 a pH = 3

CaF2 ⇌ Ca2+ + 2F-

 s 2s

$$K\_{ps}=\left[Ca^{2+}\right]∙\left[F^{-}\right]^{2}=3,9∙10^{-11}$$

$K\_{ps}=$ s . (2s)2

F- + H+ ⇌ HF

$$K\_{a}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[F^{-}\right]}{\left[HF\right]}=6,7∙10^{-4}$$

$\left[H^{+}\right]+2\left[Ca^{2+}\right]=\left[F^{-}\right]$ *bilancio di carica* (non valido !!!!!!)

$$\left[F^{-}\right]\_{tot}=2s ma s = Ca^{2+}quindi \left[F^{-}\right]\_{tot}=2\left[Ca^{2+}\right]$$

$2\left[Ca^{2+}\right]=\left[F^{-}\right]+\left[HF\right] $*bilancio di massa*

 *2s = 2s*

$$pH=3; \left[H^{+}\right]=10^{-3} $$

dalla *Ka*:

$$\frac{\left[F^{-}\right]}{\left[HF\right]}=\frac{K\_{a}}{\left[H^{+}\right]}=\frac{6,7∙10^{-4}}{10^{-3}}=6,7∙10^{-1}$$

$$\left[HF\right]=\frac{\left[F^{-}\right]}{6,7∙10^{-1}}=1,5\left[F^{-}\right]$$

dal *bilancio di massa*:

$$2\left[Ca^{2+}\right]=\left[F^{-}\right]+\left[HF\right]= \left[F^{-}\right]+1,5\left[F^{-}\right]=2,5\left[F^{-}\right] $$

$$\left[F^{-}\right]=\frac{2}{2,5}\left[Ca^{2+}\right]=0,80\left[Ca^{2+}\right]$$

dalla $K\_{ps}$:

$$K\_{ps}=\left[Ca^{2+}\right]∙\left[F^{-}\right]^{2}=\left[Ca^{2+}\right]∙\left(0,80\left[Ca^{2+}\right]\right)^{2}=0,64\left[Ca^{2+}\right]^{3}$$

$\left[Ca^{2+}\right]=s=\sqrt[3]{\frac{K\_{ps}}{0,64}}=\sqrt[3]{\frac{3,9∙10^{-11}}{0,64} }=3,9∙10^{-4}M$**;** $\left(s\_{in H\_{2}O}=\sqrt[3]{\frac{K\_{ps}}{4}}=2,14∙10^{-4}M\right)$

In generale, dunque, la solubilità dei sali contenenti l'anione di un acido debole aumenta al diminuire del pH .

* Calcolare la solubilità di AgCN in una soluzione il cui pH = 7

AgCN ⇌ Ag+ + CN-

 + H+ ⇌ HCN

$$K\_{ps}=\left[Ag^{+}\right]∙\left[CN^{-}\right]=1,6∙10^{-14}$$

s s

$$K\_{a}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[CN^{-}\right]}{\left[HCN\right]}=4∙10^{-10}$$

$$s=\left[Ag^{+}\right]=\left[CN^{-}\right]+\left[HCN\right]=\left[CN^{-}\right]+\frac{\left[H^{+}\right]\left[CN^{-}\right]}{K\_{a}}$$

$$s=\left[Ag^{+}\right]=\left[CN^{-}\right]∙\left(1+\frac{\left[H^{+}\right]}{K\_{a}}\right)$$

$$\left[Ag^{+}\right]=\frac{K\_{ps}}{\left[Ag^{+}\right]}∙\left(1+\frac{\left[H^{+}\right]}{K\_{a}}\right)$$

ma $\left[Ag^{+}\right]=s$

$$s^{2}=K\_{ps}∙\left(1+\frac{\left[H^{+}\right]}{K\_{a}}\right)=1,6∙10^{-14}∙\left(1+\frac{10^{-7}}{4∙10^{-10}}\right)$$

$$s=\sqrt{K\_{ps}\left(1+\frac{\left[H^{+}\right]}{K\_{a}}\right)}=\sqrt{1,6∙10^{-14}∙\left(1+\frac{10^{-7}}{4∙10^{-10}}\right)}=2,0∙10^{-6}M$$

* **calcolo della solubilità a pH variabile**
* Esempio: Calcolare la solubilità in H2O di PbCO3

PbCO3 ⇌ Pb2+ + CO32-

 s s

1. $K\_{ps}=\left[Pb^{2+}\right]\left[CO\_{3}^{2-}\right]=1,6∙10^{-13}$

CO32- + H2O ⇌ HCO3- + OH-

1. $K\_{b2}=\frac{K\_{w}}{K\_{2}}=\frac{\left[HCO\_{3}^{-}\right]\left[OH^{-}\right]}{\left[CO\_{3}^{2-}\right]}=\frac{10^{-14}}{4,4∙10^{-11}}=2,3∙10^{-4}$

HCO3- + H2O ⇌ H2CO3 + OH-

1. $K\_{b1}=\frac{K\_{w}}{K\_{1}}=\frac{\left[H\_{2}CO\_{3}\right]\left[OH^{-}\right]}{\left[HCO\_{3}^{-}\right]}=\frac{10^{-14}}{4,6∙10^{-7}}=2,2∙10^{-8}$
2. $K\_{w}=\left[H^{+}\right]∙\left[OH^{-}\right]=10^{-14}$
3. $\left[Pb^{2+}\right]=\left[CO\_{3}^{2-}\right]+\left[HCO\_{3}^{-}\right]+\left[H\_{2}CO\_{3}\right]$ *bilancio di massa*

 1 2 3 4

1. $2\left[Pb^{2+}\right]+\left[H^{+}\right]=2\left[CO\_{3}^{2-}\right]+\left[HCO\_{3}^{-}\right]+\left[OH^{-}\right]$ *bilancio di carica*

 5 6

*6 equazioni* e *6 incognite*

*approssimazioni:*

1. $\left[H^{+}\right]\ll 2\left[Pb^{2+}\right]$; nella 6, il pH sarà basico
2. $\left[HCO\_{3}^{-}\right]\gg \left[H\_{2}CO\_{3}\right]$; dalla 2 e 3; $\frac{K\_{b2}}{K\_{b1}}≅10000$

5. diventa: $\left[Pb^{2+}\right]=\left[CO\_{3}^{2-}\right]+\left[HCO\_{3}^{-}\right]$

6. diventa:$ 2\left[Pb^{2+}\right]=2\left[CO\_{3}^{2-}\right]+\left[HCO\_{3}^{-}\right]+\left[OH^{-}\right]$

6. – (2 x 5.):

$2\left[Pb^{2+}\right]-2\left[Pb^{2+}\right]=2\left[CO\_{3}^{2-}\right]+\left[HCO\_{3}^{-}\right]+\left[OH^{-}\right]-2\left[CO\_{3}^{2-}\right]-2\left[HCO\_{3}^{-}\right] $→ $\left[HCO\_{3}^{-}\right]=\left[OH^{-}\right]$

2. diventa:

$$\frac{\left[HCO\_{3}^{-}\right]^{2}}{\left[CO\_{3}^{2-}\right]}=\frac{K\_{w}}{K\_{2}}$$

$$\left[HCO\_{3}^{-}\right]=\sqrt{\frac{K\_{w}}{K\_{2}}∙\left[CO\_{3}^{2-}\right]}$$

5 diventa \*:

$$ \left[Pb^{2+}\right]=\left[CO\_{3}^{2-}\right]+\sqrt{\frac{K\_{w}}{K\_{2}}∙\left[CO\_{3}^{2-}\right]}$$

da 1:

$$\left[CO\_{3}^{2-}\right]=\frac{K\_{ps}}{\left[Pb^{2+}\right]}$$

sostituire in 5\*:

$$\left[Pb^{2+}\right]=\frac{K\_{ps}}{\left[Pb^{2+}\right]}+\sqrt{\frac{K\_{w}}{K\_{2}}∙\frac{K\_{ps}}{\left[Pb^{2+}\right]}}$$

moltiplicare per $\left[Pb^{2+}\right]$:

$$\left[Pb^{2+}\right]^{2}-\sqrt{\frac{K\_{w}}{K\_{2}}∙K\_{ps}∙\left[Pb^{2+}\right]}-K\_{ps}=0$$

inserire i valori delle *K*:

$$\left[Pb^{2+}\right]^{2}-6,1∙10^{-9}\left[Pb^{2+}\right]^{^{1}/\_{2}}-1,6∙10^{-13}=0$$

*applicazione del metodo iterativo*

[s in H2O = [Pb+2] = 4 . 10-7 (senza equilibri collaterali)]

$$\left[Pb^{2+}\right]=\sqrt{6,1∙10^{-9}∙6,32∙10^{-4}+1,6∙10^{-13}}=\sqrt{40,18∙10^{-13}}=2∙10^{-6}$$

$$\left[Pb^{2+}\right]=\sqrt{6,1∙10^{-9}∙1,42∙10^{-3}+1,6∙10^{-13}}=\sqrt{8,8∙10^{-12}}=2,97∙10^{-6}$$

$$\left[Pb^{2+}\right]=\sqrt{6,1∙10^{-9}∙1,72∙10^{-3}+1,6∙10^{-13}}=\sqrt{10,66∙10^{-12}}=3,27∙10^{-6}$$

$$\left[Pb^{2+}\right]=\sqrt{6,1∙10^{-9}∙1,81∙10^{-3}+1,6∙10^{-13}}=\sqrt{11,18∙10^{-12}}=3,34∙10^{-6}$$

$$\left[Pb^{2+}\right]=\sqrt{6,1∙10^{-9}∙1,83∙10^{-3}+1,6∙10^{-13}}=\sqrt{11,32∙10^{-12}}=3,36∙10^{-6}$$

$$\left[Pb^{2+}\right]=\sqrt{6,1∙10^{-9}∙1,83∙10^{-3}+1,6∙10^{-13}}=\sqrt{11,34∙10^{-12}}=3,37∙10^{-6}$$

$\left[Pb^{2+}\right]=\sqrt{6,1∙10^{-9}∙1,83∙10^{-3}+1,6∙10^{-13}}=\sqrt{11,35∙10^{-12}}=3,37∙10^{-6}$ M

*verifica delle approssimazioni*

$$\left[CO\_{3}^{2-}\right]=\frac{K\_{ps}}{\left[Pb^{2+}\right]}=\frac{1,6∙10^{-13}}{3,37∙10^{-6}}=4,75∙10^{-8} M$$

$$\left[HCO\_{3}^{-}\right]=\left[Pb^{2+}\right]-\left[CO\_{3}^{2-}\right]=3,37∙10^{-6}-4,75∙10^{-8}≅3,37∙10^{-6}M$$

$$\left[OH^{-}\right]=\left[HCO\_{3}^{-}\right]=3,37∙10^{-6}M$$

$$\left[H\_{2}CO\_{3}\right]=\frac{K\_{w}}{K\_{1}}∙\frac{\left[HCO\_{3}^{-}\right]}{\left[OH^{-}\right]}=2,2∙10^{-8}M$$

$\left[H\_{2}CO\_{3}\right]\ll \left[HCO\_{3}^{-}\right]$

 *vero !!!!!!!!*

$$\left[H^{+}\right]=\frac{K\_{w}}{\left[OH^{-}\right]}=2,97∙10^{-9}M$$

$$\left[H^{+}\right]\ll 2\left[Pb^{2+}\right]$$

*vero !!!!!!!!*

**Precipitazione completa:** analiticamente, [sostanza] nella soluzione non è superiore a 10-3 – 10-6 moli/l; è favorita da un moderato eccesso di reattivo precipitante.