

APPLICAZIONI DEI CALCOLI DI EQUILIBRIO A SISTEMI COMPLESSI

La risoluzione dei problemi inerenti gli equilibri in soluzione implica l'impostazione e risoluzione di un sistema di n equazioni in n incognite.

Generalmente, le incognite sono le concentrazioni delle specie presenti in soluzione, mentre le equazioni sono le espressioni delle costanti di equilibrio e dei bilanci di massa, di carica, protonico ed elettronico.

Nella migliore delle ipotesi, la risoluzione del sistema tal quale è alquanto tediosa oltre che inutile, visto che non è sempre necessario calcolare il valore di tutte le incognite.

L'identificazione delle incognite d'interesse deve essere fatta sulla base delle informazioni chimiche relative al sistema considerato:

- se il pH è acido, come nel caso di una soluzione di cloruro ammonico, può essere possibile trascurare la concentrazione di ioni idrossido rispetto a quella degli ioni idrogeno;
- la concentrazione degli ioni provenienti dalla dissoluzione di un sale poco solubile può essere trascurata rispetto a quella degli ioni di un sale molto solubile;
- ecc.

Naturalmente, il calcolo può portare a risultati erronei, anche se formalmente corretti, nel caso una o più specie siano trascurate *inconsapevolmente o incorrettamente*.

Possono essere trascurati uno o più termini di una somma o di una differenza, mai quelli di prodotti o quozienti.

Per trascurare una concentrazione rispetto ad un'altra è necessario definire *quantitativamente* il livello di concentrazione al di sotto del quale l'*approssimazione è accettabile*.

Il criterio d'approssimazione è funzione dell'errore di calcolo massimo accettabile, indicato talvolta con EMA.

Potremo così decidere, per esempio, che la specie A^- è trascurabile rispetto alla specie B^+ quando la sua concentrazione è minore del 10% di quella della specie B^+ (EMA = 10%).

Qual è il valore normale dell'EMA?

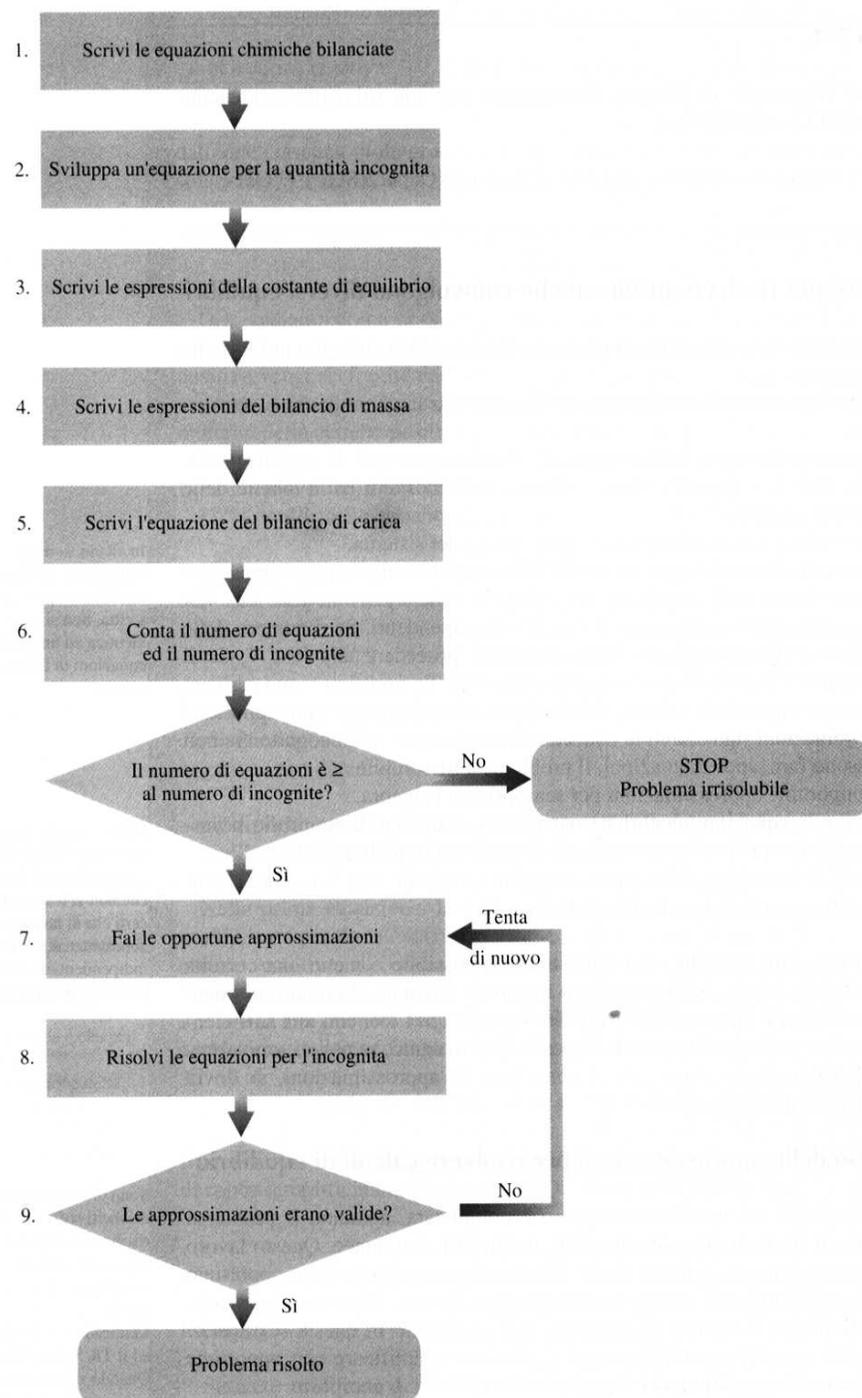
Una fonte d'incertezza inevitabile è quella del valore sperimentale delle costanti d'equilibrio, che spesso si aggira intorno al 5% - 10%. È pertanto *inutile* pretendere di svolgere i calcoli con maggiore precisione. A maggior ragione, questo vale nel caso in cui i calcoli vengano eseguiti considerando arbitrariamente uguali a uno i coefficienti di attività delle specie presenti, trascurando gli effetti della temperatura, ecc.

Riconsiderando il sistema di n equazioni in n incognite, si ammetta di poter trascurare m incognite sulla base del valore dell'EMA.

Una volta risolto il sistema ridotto di $(n-m)$ equazioni in $(n-m)$ incognite, è comunque necessario calcolare anche le m concentrazioni trascurate per ipotesi, e verificare la correttezza delle approssimazioni fatte. Se necessario, si deve risolvere nuovamente il sistema considerando anche tutte le specie che la verifica ha indicato come non trascurabili.

Infine, si deve comunque verificare criticamente la correttezza delle soluzioni trovate alla luce del loro significato chimico: per esempio, non possono esistere concentrazioni negative o maggiori di quella analitica, il pH di una soluzione contenente specie acide non può essere maggiore di 7 (a 25°C) mentre quello di un sale di acido e base forti non può essere diverso da sette (sempre a 25°C), ecc.

BISOGNA SEMPRE VERIFICARE L'ASSENZA DI ERRORI GROSSOLANI.



Esempi

❖ Spiegare l'effetto del pH sulla solubilità dei sali degli ac. deboli e impostare il sistema di equazioni utile al calcolo della solubilità.

Consideriamo un sale di ac. debole, l'acetato di argento, indicato qui di seguito con AgA. La reazione di dissociazione è



Ma lo ione acetato, a pH sufficientemente acidi, può acquistare un idrogenione



Tanto minore è il pH, tanto più l'equilibrio 2 è spostato verso destra. La solubilità può aumentare significativamente (Le Chatelier!).

Quindi la solubilità dei sali di acidi o basi deboli è influenzata dal pH.



Le incognite sono 6, ovvero le concentrazioni di Ag^+ , H^+ , OH^- , HA e A^- e la solubilità S . Il sistema è:

{	$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$	prodotto ionico dell'acqua
	$K_a = [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}]$	costante acida di HA/A^-
	$K_s = [\text{Ag}^+][\text{A}^-]$	prodotto di solubilità
	$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = S$	bilancio di massa della coppia coniugata
	$[\text{Ag}^+] = S$	bilancio di massa dell'argento
	$[\text{H}^+] + [\text{HA}] = [\text{OH}^-]$	bilancio protonico

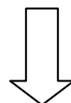
Bastano pochi passaggi:



$$[\text{A}^-] = \frac{K_a \cdot S}{K_a + [\text{H}^+]}$$

$$K_s = S \cdot [\text{A}^-]$$

$$S^2 = K_s \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right)$$



$$S^2 = K_s \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right)$$

Come si può semplificare il calcolo?

Il pH è \ll di pK_a ?

$$S^2 = K_s \cdot \left(\cancel{1} + \frac{[H^+]}{K_a} \right)$$

$$S^2 = K_s \cdot \frac{[H^+]}{K_a}$$

Il pH è \gg di pK_a ?

$$S^2 = K_s \cdot \left(1 + \frac{\cancel{[H^+]}}{\cancel{K_a}} \right)$$

$$S^2 = K_s$$

Esempi

❖ Calcolare la solubilità del cianuro di argento a pH = 4,0 (EMA: 5%).

Il K_s del sale è $2,2 \cdot 10^{-16}$.

La K_a è $6,2 \cdot 10^{-10}$.

In assenza di effetto-pH la solubilità sarebbe S

Ma se $\text{pH} < \text{p}K_a$,
allora $[\text{H}^+] \gg K_a$, e allora
la solubilità è S_{corr}

$$S := \sqrt{2,2 \cdot 10^{-16}} \quad S = 1,483 \cdot 10^{-8}$$

$$S_{\text{corr}} := \sqrt{\frac{2,2 \cdot 10^{-16} \cdot 10^{-4}}{6,2 \cdot 10^{-10}}} \quad S_{\text{corr}} = 5,957 \cdot 10^{-6}$$

La solubilità è aumentata.

$$\frac{S_{\text{corr}}}{S} = 401,61$$