

Effetto di equilibri competitivi sulla solubilità

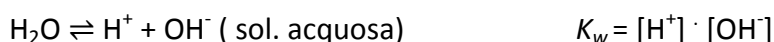
La solubilità di un precipitato viene aumentata da soluti che competono per uno degli ioni del solido; l'esistenza di equilibri competitivi non altera né l'espressione né il valore numerico del K_{ps} (effetto del pH).

Metodo sistematico

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**:



$[OH^-]$ è uno ione a comune

$$K_{ps} = [M^{2+}] \cdot [OH^-]^2$$

$$s = [M^{2+}]$$

$$K_{ps} = s \cdot (2s + [OH^-])^2$$
$$K_{ps} = s \cdot [OH^-]^2$$

$$s = \frac{K_{ps}}{[OH^-]^2};$$

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

$$[OH^-]^2 = \frac{K_w^2}{[H^+]^2} \text{ reciproco } \frac{1}{[OH^-]^2} = \frac{[H^+]^2}{K_w^2}$$

$$s = \frac{K_{ps}}{K_w^2} [H^+]^2 = 10^{28} K_{ps} [H^+]^2$$

espressione che mette in relazione la solubilità con il pH

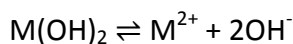
pH \uparrow $[H^+] \downarrow$ $s \downarrow$ la solubilità decresce al crescere del pH

pH \downarrow $[H^+] \uparrow$ $s \uparrow$ la solubilità aumenta al diminuire del pH

il pH di precipitazione è dato da:

$$[H^+] = K_w \sqrt{\frac{[M^{2+}]}{K_{ps}}}; \text{ in pratica } OH^- \text{ è ione a comune}$$

➤ Esempio:



$$K_{ps} = [M^{2+}] \cdot [OH^-]^2$$

$$\text{pH} = 12; [\text{OH}^-] = 10^{-2}$$

$$s = K_{ps} / (10^{-2})^2$$

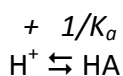
La solubilità dei composti poco solubili può variare notevolmente se varia l'**acidità** della soluzione.

- 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)

K_{ps}



la solubilità aumenta tanto



più debole è l'acido

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}, \quad \rightarrow \quad [\text{HA}] = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{K_a}$$

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

$$s = [\text{M}^+] = [\text{A}^-] + \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{K_a}$$

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

$$[\text{A}^-] = \frac{s}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}}$$

$$K_{ps} = [\text{M}^+] \cdot [\text{A}^-] = \frac{s \cdot s}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}} = \frac{s^2}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}}$$

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

$$s = \sqrt{K_{ps} \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right)}$$

Cambiando stechiometria:



$$K_{ps} = [\text{M}^{+x}] \cdot [\text{A}^-]^x$$

s xs



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

$$x[\text{M}^{+x}] = [\text{A}^-] + [\text{HA}]$$

bilancio di massa

con

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

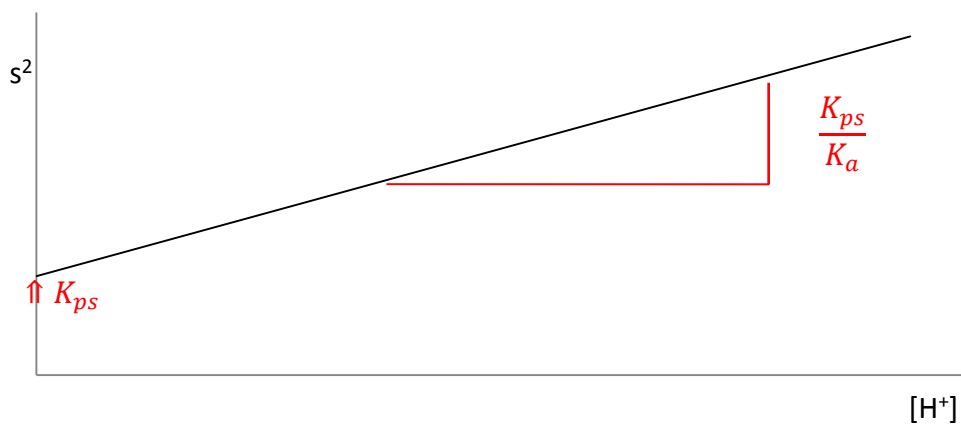
$$x[M^{+x}] = [A^-] \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right)$$

$$K_{ps} = \frac{s \cdot (xs)^x}{\left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right)^x}$$

$$s = \sqrt[1+x]{\frac{K_{ps}}{x^x} \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right)^x}$$

rappresentando graficamente la solubilità in funzione del pH:

$$s^2 = K_{ps} + [H^+] \cdot \frac{K_{ps}}{K_a}$$



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:

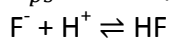
- Calcolare la solubilità di CaF_2 a $\text{pH} = 3$



$$s \quad 2s$$

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = 3,9 \cdot 10^{-11}$$

$$K_{ps} = s \cdot (2s)^2$$



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = 6,7 \cdot 10^{-4}$$

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

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

$$2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{F}^-] + [\text{HF}] \quad \text{bilancio di massa}$$

$$2s = 2s$$

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

dalla K_a :

$$\frac{[F^-]}{[HF]} = \frac{K_a}{[H^+]} = \frac{6,7 \cdot 10^{-4}}{10^{-3}} = 6,7 \cdot 10^{-1}$$

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

dal bilancio di massa:

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

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

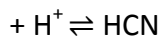
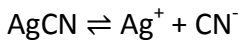
dalla K_{ps} :

$$K_{ps} = [Ca^{2+}] \cdot [F^-]^2 = [Ca^{2+}] \cdot (0,80[Ca^{2+}])^2 = 0,64[Ca^{2+}]^3$$

$$[Ca^{2+}] = s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{0,64}} = \sqrt[3]{\frac{3,9 \cdot 10^{-11}}{0,64}} = 3,9 \cdot 10^{-4} M; \quad \left(s_{in H_2O} = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = 2,14 \cdot 10^{-4} M \right)$$

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



$$K_{ps} = [Ag^+] \cdot [CN^-] = 1,6 \cdot 10^{-14}$$

s s

$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} = 4 \cdot 10^{-10}$$

$$s = [Ag^+] = [CN^-] + [HCN] = [CN^-] + \frac{[H^+][CN^-]}{K_a}$$

$$s = [Ag^+] = [CN^-] \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right)$$

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[Ag^+]} \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right)$$

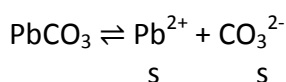
ma $[Ag^+] = s$

$$s^2 = K_{ps} \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right) = 1,6 \cdot 10^{-14} \cdot \left(1 + \frac{10^{-7}}{4 \cdot 10^{-10}} \right)$$

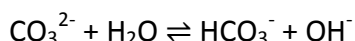
$$s = \sqrt{K_{ps} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right)} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-14} \cdot \left(1 + \frac{10^{-7}}{4 \cdot 10^{-10}} \right)} = 2,0 \cdot 10^{-6} M$$

- **calcolo della solubilità a pH variabile**

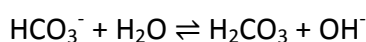
- Esempio: Calcolare la solubilità in H₂O di PbCO₃



$$1. K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 1,6 \cdot 10^{-13}$$



$$2. K_{b2} = \frac{K_w}{K_2} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{10^{-14}}{4,4 \cdot 10^{-11}} = 2,3 \cdot 10^{-4}$$



$$3. K_{b1} = \frac{K_w}{K_1} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{10^{-14}}{4,6 \cdot 10^{-7}} = 2,2 \cdot 10^{-8}$$

$$4. K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$5. [\text{Pb}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad \text{bilancio di massa}$$

$$\quad \quad \quad \underset{1}{\quad} \quad \quad \underset{2}{\quad} \underset{3}{\quad} \quad \quad \underset{4}{\quad}$$

$$6. 2[\text{Pb}^{2+}] + [\text{H}^+] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] \quad \text{bilancio di carica}$$

$$\quad \quad \quad \underset{5}{\quad}$$

$$\quad \quad \quad \underset{6}{\quad}$$

6 equazioni e 6 incognite

approssimazioni:

I. $[\text{H}^+] \ll 2[\text{Pb}^{2+}]$; nella 6, il pH sarà basico

II. $[\text{HCO}_3^-] \gg [\text{H}_2\text{CO}_3]$; dalla 2 e 3; $\frac{K_{b2}}{K_{b1}} \cong 10000$

5. diventa: $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$

6. diventa: $2[\text{Pb}^{2+}] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-]$

6. - (2 x 5.):

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

2. diventa:

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_w}{K_2}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_2} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}$$

5 diventa *:

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + \sqrt{\frac{K_w}{K_2} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}$$

da 1:

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

sostituire in 5*:

$$[Pb^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[Pb^{2+}]} + \sqrt{\frac{K_w}{K_2} \cdot \frac{K_{ps}}{[Pb^{2+}]}}$$

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

$$[Pb^{2+}]^2 - \sqrt{\frac{K_w}{K_2} \cdot K_{ps} \cdot [Pb^{2+}]} - K_{ps} = 0$$

inserire i valori delle K:

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

applicazione del metodo iterativo

[s in H₂O = [Pb²⁺] = 4 · 10⁻⁷ (senza equilibri collaterali)]

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

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

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

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

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

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

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

verifica delle approssimazioni

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[Pb^{2+}]} = \frac{1,6 \cdot 10^{-13}}{3,37 \cdot 10^{-6}} = 4,75 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$[HCO_3^-] = [Pb^{2+}] - [CO_3^{2-}] = 3,37 \cdot 10^{-6} - 4,75 \cdot 10^{-8} \cong 3,37 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$[OH^-] = [HCO_3^-] = 3,37 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$[H_2CO_3] = \frac{K_w}{K_1} \cdot \frac{[HCO_3^-]}{[OH^-]} = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$[H_2CO_3] \ll [HCO_3^-]$$

vero !!!!!!!

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = 2,97 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

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

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.