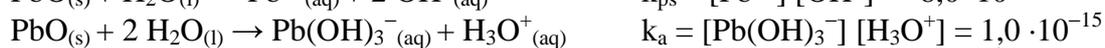


Problema 10 Amphoteric lead oxide

Gli equilibri riportati dal problema sono un tipico esempio di equilibri ionici in soluzione (la distinzione tra equilibri acido-base, di precipitazione e di complessazione è fatta solo per fini didattici).

Per comodità considereremo tali equilibri come equilibri di precipitazione, in quanto il problema richiama il concetto di solubilità. Continueremo a chiamare con k_a la costante del prodotto di solubilità del 2° equilibrio:



a) Un pH sufficientemente basso assicura la presenza di Pb esclusivamente nella forma Pb^{2+} :

$$[\text{Pb}^{2+}] \approx 0,01 \text{ M}$$

si può facilmente ricavare la concentrazione di OH^{-} alla quale avrà inizio la precipitazione di PbO :

$$[\text{OH}^{-}] = (k_{ps} / [\text{Pb}^{2+}])^{1/2} = 2,83 \cdot 10^{-7}$$

Supponendo che $K_w = 10^{-14}$ si può ricavare $[\text{H}_3\text{O}^{+}]$ e quindi il pH:

$$[\text{H}_3\text{O}^{+}] = K_w / [\text{OH}^{-}] = 3,53 \cdot 10^{-8} \quad \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^{+}] = 7,45$$

Verifichiamo l'assunzione fatta, ovvero che a tal valore di pH il piombo è presente esclusivamente come Pb^{2+} (vediamo quindi se $[\text{Pb}(\text{OH})_3^{-}]$ è trascurabile rispetto a $[\text{Pb}^{2+}]$):

$$[\text{Pb}(\text{OH})_3^{-}] = k_a / [\text{H}_3\text{O}^{+}] = 2,83 \cdot 10^{-8} \text{ (ipotesi verificata)}$$

b) Una completa ridissoluzione del PbO implica: $[\text{Pb}(\text{OH})_3^{-}] \approx 0,01 \text{ M}$;

si può facilmente ricavare la concentrazione di H_3O^{+} alla quale avrà fine la ridissoluzione di PbO :

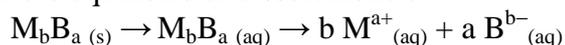
$$[\text{H}_3\text{O}^{+}] = (k_a / [\text{Pb}(\text{OH})_3^{-}]) = 10^{-13} \quad \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^{+}] = 13$$

Verifichiamo l'assunzione fatta, ovvero che a tal valore di pH il piombo è presente esclusivamente come $\text{Pb}(\text{OH})_3^{-}$ (vediamo quindi se $[\text{Pb}^{2+}]$ è trascurabile rispetto a $[\text{Pb}(\text{OH})_3^{-}]$):

$$[\text{Pb}^{2+}] = (k_{ps} / [\text{OH}^{-}]^2) = 8,0 \cdot 10^{-14} \text{ (ipotesi verificata)}$$

c) Negli equilibri di precipitazione spesso non è riportata una specie intermedia in quanto, avendo essa concentrazione costante a temperatura costante, viene inglobata nella costante termodinamica, anch'essa costante a T costante, per dare la più nota costante del prodotto di solubilità.

Infatti per un generico sale M_bB_a l'intero equilibrio di dissoluzione è:



Si definisce solubilità la concentrazione del soluto in soluzione in equilibrio con il corpo di fondo; essa può essere espressa in funzione del suo metallo (M) o del suo anione (B):

$$S_{\text{MbBa}} = [\text{M}_b\text{B}_a (aq)] + [\text{M}^{a+}_{(aq)}]$$

$$S_{\text{MbBa}} = [\text{M}_b\text{B}_a (aq)] + [\text{B}^{b-}_{(aq)}]$$

La $[\text{M}_b\text{B}_a (aq)]$ si definisce come solubilità intrinseca e rappresenta una frazione della solubilità totale.

Il termine intrinseca deriva dal fatto che per ogni soluto essa è funzione solo della temperatura e non è eliminabile nemmeno se aggiungiamo un fortissimo eccesso di catione o anione precipitante. Esprimendo la costante dell'equilibrio omogeneo in soluzione si ha:

$$K_e = [\text{M}^{a+}_{(aq)}]^b [\text{B}^{b-}_{(aq)}]^a / [\text{M}_b\text{B}_a (aq)]$$

Vista la sua costanza, $[\text{M}_b\text{B}_a (aq)]$ viene inglobata nella K_e ottenendo K_{ps} :

$$K_{ps} = K_e \cdot [\text{M}_b\text{B}_a (aq)] = [\text{M}^{a+}_{(aq)}]^b [\text{B}^{b-}_{(aq)}]^a$$

Essendo elettroliti forti la solubilità intrinseca spesso è trascurabile rispetto alle concentrazioni degli ioni per cui:

$$S_{\text{MbBa}} \approx [\text{M}^{a+}_{(aq)}]$$

$$S_{\text{MbBa}} \approx [\text{B}^{b-}_{(aq)}]$$

da cui si intuisce perché K_{ps} è detta costante del prodotto delle solubilità.

Se il soluto M_bB_a dissolvendosi in concentrazione $S_{M_bB_a}$ libera $M^{a+}_{(aq)}$ e $B^{b+}_{(aq)}$ in concentrazione rispettivamente $b \cdot S$ e $a \cdot S$ (così come espresso dalla stechiometria del soluto), allora possiamo affermare:

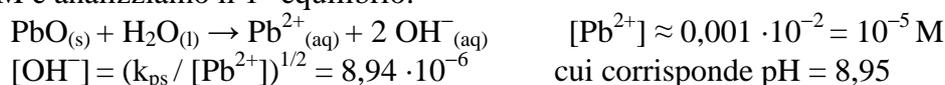
$$K_{ps} = [M^{a+}_{(aq)}]^b [B^{b+}_{(aq)}]^a = (b S)^b \cdot (a S)^a = b^b \cdot a^a \cdot S^{(a+b)} \quad \text{da cui} \quad S = \sqrt[a+b]{\frac{K_{ps}}{b^b a^a}}$$

Nell'esercizio in esame, trascurando la solubilità intrinseca, la solubilità di PbO in funzione di Pb è:

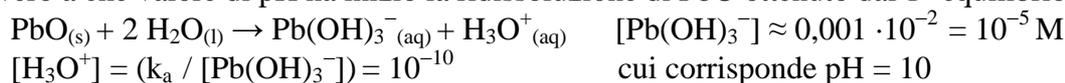
$$S_{PbO} = [Pb^{2+}] + [Pb(OH)_3^-] = (k_{ps} / [OH^-]^2) + k_a / [H_3O^+]$$

Notiamo che all'aumentare del pH diminuisce $[Pb^{2+}]$ e aumenta $[Pb(OH)_3^-]$. Possiamo allora chiederci se, quando inizia a formarsi $Pb(OH)_3^-$, tutto il Pb^{2+} è precipitato come PbO: per verificare ciò dobbiamo vedere se il pH cui inizia la ridissoluzione di PbO è maggiore del pH in cui tutto il Pb^{2+} è stato precipitato.

Considereremo la reazione quantitativa se il 99,9% della specie reagente è stata convertita nel prodotto desiderato (ovvero il reagente all'equilibrio è lo 0,1% di quello iniziale). Supponiamo che sia $C_{Pb} = 10^{-2} M$ e analizziamo il 1° equilibrio:



Supponiamo adesso di essere in condizioni di basicità sufficienti da avere Pb esclusivamente come $Pb(OH)_3^-$ ($C_{Pb} = 10^{-2} M$): vogliamo sapere a che valore di pH ha fine la precipitazione di PbO dal 2° equilibrio (ovvero a che valore di pH ha inizio la ridissoluzione di PbO ottenuto dal 1° equilibrio):



Possiamo affermare quindi che quando inizia la ridissoluzione di PbO (a pH = 10) tutto il Pb^{2+} è precipitato (fine precipitazione a pH = 8,95).

Questo ci permette di calcolare la solubilità di PbO in modo differenziato:

$$S'_{PbO} = \sqrt[1+2]{\frac{K_{ps}}{2^2 1^1}} \quad S'_{PbO} = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} \quad \text{per soluzioni con pH} < 8,95$$

$$S''_{PbO} = \sqrt[1+1]{\frac{K_a}{1^1 1^1}} \quad S''_{PbO} = \sqrt{K_a} \quad \text{per soluzioni con pH} < 10$$

Per $8,95 < \text{pH} < 10$ la solubilità è espressa dall'equazione generale:

$$S_{PbO} = [Pb^{2+}] + [Pb(OH)_3^-] = (k_{ps} / [OH^-]^2) + k_a / [H_3O^+]$$

d) La solubilità minima è raggiunta al valore di pH di 9,40, corrispondente approssimativamente alla media tra i valori di pH di 8,95 e 10.

Si può ricavare quindi la concentrazione delle altre specie in soluzione:

$$[H_3O^+] = 10^{-9,4} = 3,98 \cdot 10^{-10}$$

$$[OH^-] = k_w / [H_3O^+] = 2,51 \cdot 10^{-5}$$

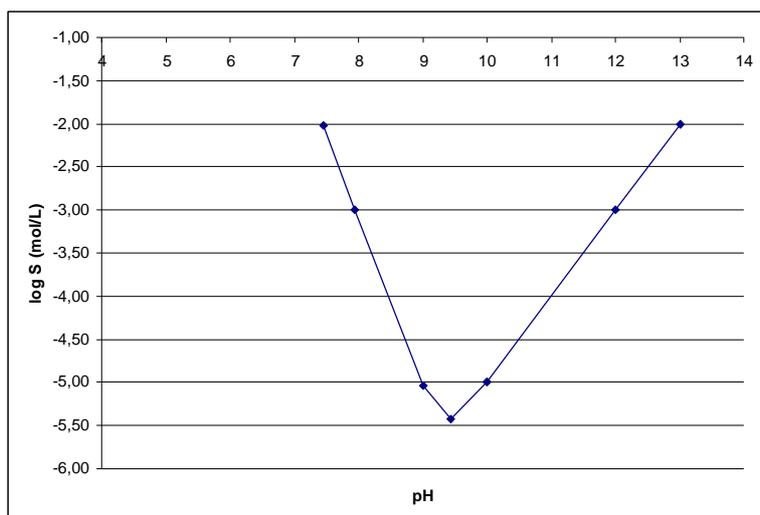
$$[Pb^{2+}] = (k_{ps} / [OH^-]^2) = 1,27 \cdot 10^{-6}$$

$$[Pb(OH)_3^-] = k_a / [H_3O^+] = 2,51 \cdot 10^{-6}$$

$$S_{PbO} = [Pb^{2+}] + [Pb(OH)_3^-] = 3,78 \cdot 10^{-6}$$

e) Riportando la solubilità di PbO in funzione del pH si ottiene un andamento simile a una parabola con concavità verso l'alto: gli alti valori di solubilità si hanno a pH sufficientemente acidi o basici tali che è presente rispettivamente solo $[Pb^{2+}]$ e $[Pb(OH)_3^-]$.

Gli estremi del range di pH in cui $S_{PbO} \leq 10^{-3}$ ($\log S \geq -3$) si possono estrapolare graficamente semplicemente vedendo a quale valore di pH la retta della solubilità voluta ($S_{PbO} = 10^{-3}$ quindi $\log S = -3$) interseca la funzione.



Log S	pH
-2,02	7,46
-3,00	7,95
-5,05	9,0
-5,42	9,44
-5,00	10,0
-3,00	12,0
-2,00	13,0

Se non vogliamo avvalerci del metodo grafico possiamo sfruttare quanto dimostrato al punto c: quando inizia la ridissoluzione di PbO tutto il Pb^{2+} è precipitato.

Questo ci permette di affermare che a pH sufficientemente acido (estremo inferiore del range) l'unica specie presente è $[\text{Pb}^{2+}]$ ovvero $[\text{Pb}^{2+}] \approx S_{\text{PbO}} = 10^{-3}$, mentre a pH sufficientemente basico (estremo superiore del range) l'unica specie presente è $[\text{Pb}(\text{OH})_3^-]$ cioè $[\text{Pb}(\text{OH})_3^-] \approx S_{\text{PbO}} = 10^{-3}$. Calcoliamo l'estremo inferiore del range: essendo la solubilità ridotta rispetto all'inizio precipitazione ($10^{-3} < 10^{-2}$) ci aspettiamo un valore di pH più alto di 7,45:

$$[\text{OH}^-] = (k_{\text{ps}}/[\text{Pb}^{2+}])^{1/2} = 8,94 \cdot 10^{-7}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = k_{\text{w}}/[\text{OH}^-] = 1,12 \cdot 10^{-8} \quad \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \mathbf{7,95} \quad (\text{come previsto})$$

Verifichiamo l'assunzione fatta, ovvero $[\text{Pb}^{2+}] \approx S_{\text{PbO}} = 10^{-3}$:

$$[\text{Pb}(\text{OH})_3^-] = k_{\text{a}}/[\text{H}_3\text{O}^+] = 8,91 \cdot 10^{-8} \quad (\text{trascurabile rispetto a } [\text{Pb}^{2+}])$$

Calcoliamo l'estremo superiore del range: essendo la solubilità minore rispetto a fine ridissoluzione ($10^{-3} < 10^{-2}$) ci aspettiamo un valore di pH più basso di 13:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (k_{\text{a}}/[\text{Pb}(\text{OH})_3^-]) = 10^{-12} \quad \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \mathbf{12,0} \quad (\text{come previsto})$$

Verifichiamo l'assunzione fatta, ovvero che $[\text{Pb}(\text{OH})_3^-] \approx S_{\text{PbO}} = 10^{-3}$:

$$[\text{Pb}^{2+}] = (k_{\text{ps}}/[\text{OH}^-]^2) = 8,0 \cdot 10^{-12} \quad (\text{trascurabile rispetto a } [\text{Pb}(\text{OH})_3^-])$$

Quindi affinché $S_{\text{PbO}} \leq 10^{-3}$ deve succedere che: **7,95 < pH < 12,0**

Soluzione proposta da

Valerio Fasano

ex allievo dell' ITIS "Luigi Dell' Erba" di Castellana Grotte