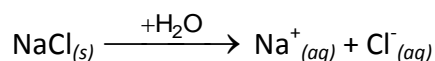
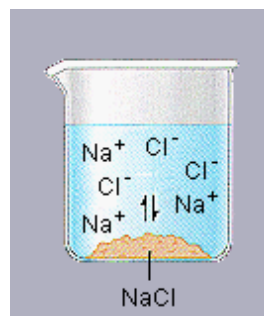
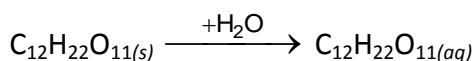
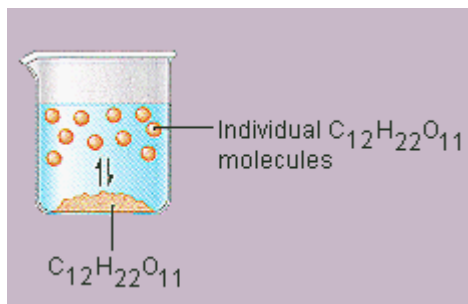


## SOLUBILITA' ED EQUILIBRI DI PRECIPITAZIONE

QUANDO I SOLIDI SI SCIOLGONO IN ACQUA, ESSI FORNISCONO LE “PARTICELLE ELEMENTARI” DI CUI SONO FORMATI.

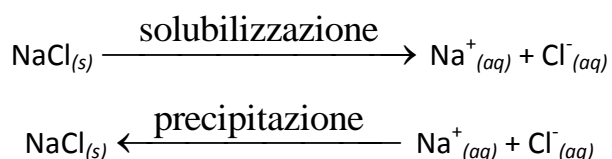
QUINDI *SOLIDI MOLECOLARI SI SCIOLGONO PER DARE MOLECOLE*, MENTRE *SOLIDI IONICI SI SCIOLGONO E SI DISSOCIANO PER DARE IONI*:



SE CONTINUIAMO AD AGGIUNGERE SOLIDO ALLA SOLUZIONE RAGGIUNGIAMO UN PUNTO IN CUI OGNI NUOVA AGGIUNTA NON PORTA AD UNA SOLUBILIZZAZIONE E IL SOLIDO RIMARRÀ COME TALE NEL SISTEMA.

LA RISULTANTE SOLUZIONE SI DICE **SATURA**; PERCHÉ CONTIENE LA MASSIMA CONCENTRAZIONE DI IONI CHE POSSONO COESISTERE CON IL SALE SOLIDO.

IN QUESTA CONDIZIONE SI INSTAURA UN EQUILIBRIO DINAMICO TRA LA REAZIONE DI DISSOCIAZIONE (SOLUBILIZZAZIONE) E LA REAZIONE DI ASSOCIAZIONE (PRECIPITAZIONE)



LA QUANTITÀ DI SALE CHE DEVE ESSERE AGGIUNTA AD UN CERTO VOLUME DI SOLVENTE PER DARE UNA SOLUZIONE SATURA SI CHIAMA **SOLUBILITÀ DEL SALE**.

**REGOLE GENERALI:**

- UN COMPOSTO È **SOLUBILE** SE SI SCIOLGIE IN ACQUA PER DARE UNA SOLUZIONE ALMENO **0.1 M**.
- UN COMPOSTO È **INSOLUBILE** SE SI SCIOLGIE IN ACQUA PER DARE UNA SOLUZIONE DI CONCENTRAZIONE INFERIORE A **0.001 M**.
- UN COMPOSTO È **PARZIALMENTE SOLUBILE** SE SI SCIOLGIE IN ACQUA PER DARE UNA SOLUZIONE DI CONCENTRAZIONE COMPRESA TRA I DUE PRECEDENTI ESTREMI.

**SALI SOLUBILI**

1. QUELLI CONTENENTI CATIONI  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  E  $\text{NH}_4^+$ .
2. QUELLI CONTENENTI NITRATI  $\text{NO}_3^-$ .
3. CLORURI ( $\text{Cl}^-$ ), BROMURI ( $\text{Br}^-$ ) E IODURI ( $\text{I}^-$ ) SONO GENERALMENTE SALI SOLUBILI AD ECCEZIONE DEGLI ALOGENURI DI  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  E  $\text{Cu}^+$ .
4. I SOLFATI ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) SONO GENERALMENTE SALI SOLUBILI AD ECCEZIONE DI  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$  E  $\text{PbSO}_4$ , CHE SONO INSOLUBILI, E  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  E  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , CHE SONO PARZIALMENTE SOLUBILI.

**SALI INSOLUBILI**

1. I SOLFURI ( $\text{S}^{2-}$ ) SONO GENERALMENTE INSOLUBILI AD ECCEZIONE DI  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{MgS}$ ,  $\text{CaS}$ ,  $\text{SrS}$  E  $\text{BaS}$ .
2. GLI OSSIDI ( $\text{O}^{2-}$ ) SONO GENERALMENTE INSOLUBILI AD ECCEZIONE DI  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SrO}$  E  $\text{BaO}$  (SOLUBILI) E  $\text{CaO}$  (PARZIALMENTE SOLUBILE).
3. GLI IDROSSIDI ( $\text{OH}^-$ ) SONO GENERALMENTE INSOLUBILI AD ECCEZIONE DI  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  E  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , CHE SONO SOLUBILI, E  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , CHE È PARZIALMENTE SOLUBILE.
4. I CROMATI ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) SONO GENERALMENTE INSOLUBILI AD ECCEZIONE DI  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  E  $\text{MgCrO}_4$ .
5. I FOSFATI ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) ED I CARBONATI ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) SONO GENERALMENTE INSOLUBILI AD ECCEZIONE DEI SALI DI  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  E  $\text{NH}_4^+$ .

PER UN SALE INSOLUBILE (ES: AgCl) SI INSTAURA IL SEGUENTE EQUILIBRIO:



CARATTERIZZATO DA UNA COSTANTE DI EQUILIBRIO:

$$K_{\text{eq}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

AgCl È SOLIDO PER CUI NON COMPARE NELL'ESPRESSIONE DELLA K

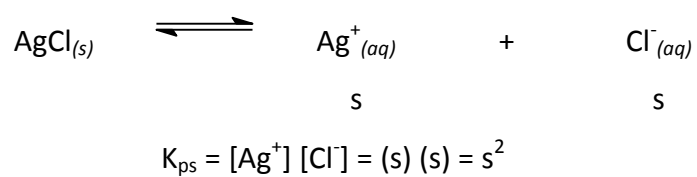
QUESTA COSTANTE VA SOTTO IL NOME DI **PRODOTTO DI SOLUBILITÀ**,  $K_{\text{ps}}$ .

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

CIÒ SIGNIFICA CHE, AD UNA DATA TEMPERATURA, IL PRODOTTO DELLE CONCENTRAZIONI ALL'EQUILIBRIO DEGLI IONI IN CUI SI DISSOCIA UN SALE, ELEVATE AL PROPRIO COEFFICIENTE STECHIOMETRICO, È COSTANTE.

QUANDO IL PRODOTTO DELLE CONCENTRAZIONI DEGLI IONI IN SOLUZIONE, ELEVATE AL PROPRIO COEFFICIENTE STECHIOMETRICO, EGUALGIA O SUPERA IL VALORE DEL PRODOTTO DI SOLUBILITÀ IL SALE PRECIPITA, SE È INFERIORE NO.

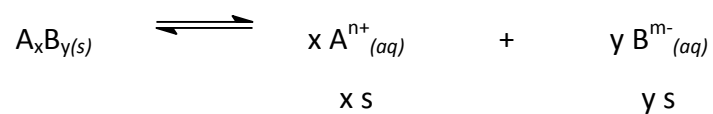
SE DEFINIAMO CON S LA CONCENTRAZIONE MOLARE DEGLI IONI CHE SI DISSOCIANO DA **AgCl**:



LA **SOLUBILITÀ** S DEL SALE **AgCl** SARÀ QUINDI:

$$s = \sqrt{K_{ps}}$$

Per un generico sale di stechiometria  $A_xB_y$

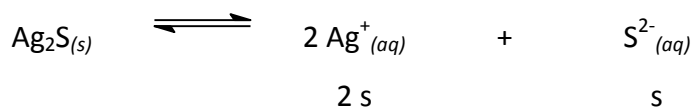


$$K_{ps} = [A^{n+}]^x [B^{m-}]^y = (x s)^x (y s)^y = x^x y^y s^{x+y}$$

$$s = \sqrt[x+y]{\frac{K_{ps}}{x^x y^y}}$$

**ESEMPIO**

Calcolare la solubilità del sale  $\text{Ag}_2\text{S}$  ( $K_{ps} = 6.3 \times 10^{-50}$ )



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = (2\text{ s})^2 (\text{s}) = 4\text{ s}^3$$

$$\text{s} = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = 2.5 \times 10^{-17} \text{ M}$$

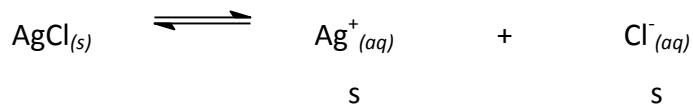
**ATTENZIONE:** IN GENERALE PER DECIDERE SE UN SALE È PIÙ O MENO SOLUBILE DI UN ALTRO SI DEVONO CONFRONTARE DIRETTAMENTE LE SOLUBILITÀ, NON I VALORI DEI  $K_{ps}$ . QUESTI ULTIMI POSSONO ESSERE UTILIZZATI SOLO SE I DUE SALI HANNO LA STESSA STECHIOMETRIA.

**EFFETTO DELLO IONE COMUNE**

LA SOLUBILITÀ DI UN SALE PUÒ ESSERE NOTEVOLMENTE MODIFICATA PER *EFFETTO DELLO IONE COMUNE*.

IMMAGINIAMO DI AVERE UNA SOLUZIONE SATURA DI  $\text{AgCl}$ . SE A QUESTA SOLUZIONE AGGIUNGIAMO UNA CERTA QUANTITÀ DI UN ALTRO CLORURO SOLUBILE, PER ESEMPIO  $\text{NaCl}$ , L'EQUILIBRIO DI DISSOCIAZIONE DELL' $\text{AgCl}$  RETROCEDE E LA SUA SOLUBILITÀ DIMINUISCE.

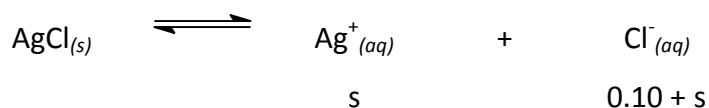
IN ASSENZA DI  $\text{NaCl}$ , LA SOLUBILITÀ DEL SALE  $\text{AgCl}$  ( $K_{ps} = 1.8 \times 10^{-10}$ ) SARÀ:



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = (\text{s}) (\text{s}) = \text{s}^2$$

$$\text{s} = \sqrt{K_{ps}} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

IN PRESENZA DI UNA CONCENTRAZIONE **0.10 M** DI **NaCl**, LA SOLUBILITÀ DEL SALE **AgCl** DIVENTERÀ:



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = (s) (0.10 + s) = 1.8 \times 10^{-10}$$

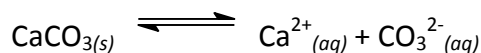
**ASSUMENDO CHE S SIA TRASCURABILE RISPETTO A 0.1**

$$s \approx \frac{K_{ps}}{0.10} = 1.8 \times 10^{-9} \text{ M}$$

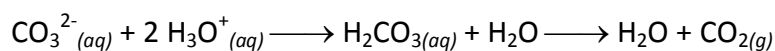
CIOÈ LA SOLUBILITÀ DI **AgCl** DIMINUISCE DI CIRCA QUATTRO ORDINI DI GRANDEZZA A SEGUITO DELL'AGGIUNTA DI **NaCl**!

UN EFFETTO SIMILE PUÒ ESSERE SFRUTTATO PER AUMENTARE LA SOLUBILITÀ DI UN SALE.

Es:



SE ACIDIFICHIAMO LA SOLUZIONE CONTENENTE IL CARBONATO:



IL GAS **CO<sub>2</sub>** CHE SI FORMA SI ALLONTANA DALL'AMBIENTE DI REAZIONE. DI CONSEGUENZA L'EQUILIBRIO DI DISSOCIAZIONE DEL CARBONATO VIENE AD ESSERE SPOSTATO VERSO DESTRA E LA SUA SOLUBILITÀ AUMENTA.

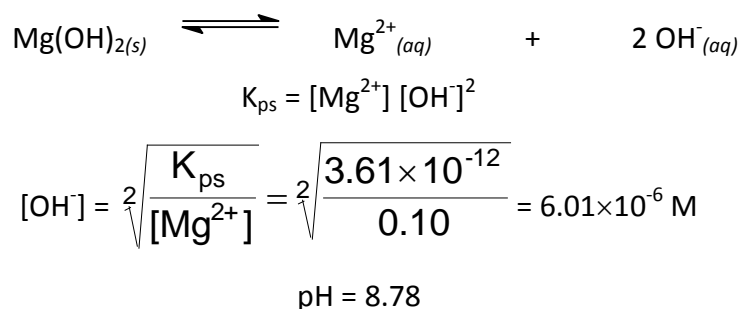
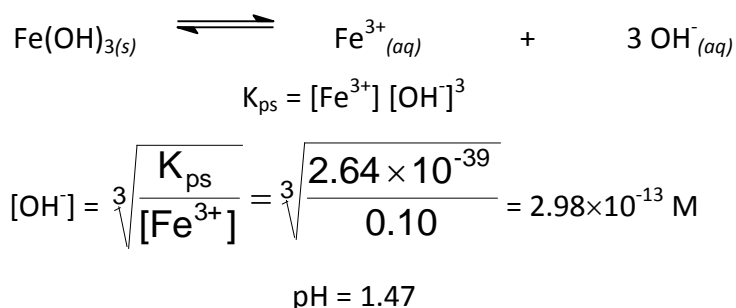
L'EFFETTO DELLO IONE IN COMUNE OPPURE L'EFFETTO DEL **pH** SULLA SOLUBILITÀ DI UN SALE SONO ENTRAMBI ESEMPI DELL'APPLICAZIONE DEL PRINCIPIO DI LE CHATELIER.

## PRECIPITAZIONE FRAZIONATA

SI È VISTO CHE QUANDO IL PRODOTTO DELLE CONCENTRAZIONI DEGLI IONI IN SOLUZIONE, ELEVATE AL PROPRIO COEFFICIENTE STECHIOMETRICO, EGUALGIA O SUPERA IL VALORE DEL PRODOTTO DI SOLUBILITÀ IL SALE PRECIPITA. E' POSSIBILE QUINDI SFRUTTARE LA DIVERSA SOLUBILITÀ DEI SALI PER SEPARARE MISCELE DI IONI.

SUPPONIAMO DI AVERE IN SOLUZIONE DEGLI IONI  $\text{Fe}^{3+}$  E  $\text{Mg}^{2+}$  IN CONCENTRAZIONE 0.10 M. I RISPETTIVI IDROSSIDI SONO PIUTTOSTO INSOLUBILI  $\text{Fe}(\text{OH})_3$   $K_{ps} = 2.64 \times 10^{-39}$ ;  $\text{Mg}(\text{OH})_2$   $K_{ps} = 3.61 \times 10^{-12}$ .

QUALE CONCENTRAZIONE DI IONI  $\text{OH}^-$  SARÀ NECESSARIA PER LA LORO PRECIPITAZIONE DA UNA SOLUZIONE IN CUI  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Mg}^{2+}] = 0.1 \text{ M}$  ?



A PARITÀ DI CONCENTRAZIONE DEGLI IONI METALLICI,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  PRECIPITA A pH 1.47 (È UN IDROSSIDO ESTREMAMENTE INSOLUBILE PER CUI NECESSITA DI UNA BASSISSIMA CONCENTRAZIONE DI IONI  $\text{OH}^-$  PER PRECIPITARE), MENTRE A QUESTO VALORE DI pH  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  RESTA IN SOLUZIONE.

INFATTI QUANDO LA CONCENTRAZIONE DI  $\text{OH}^-$  È TALE DA FAR PRECIPITARE IL **Fe(III)**, IL PRODOTTO IONICO DEL  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  È MOLTO INFERIORE AL SUO  $K_{ps}$ .

$$[\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 0.10 \times (2.98 \times 10^{-13})^2 = 8.88 \times 10^{-27} < K_{ps} \Rightarrow \text{Mg(OH)}_2 \text{ non precipita}$$

**QUINDI  $\text{Mg(OH)}_2$  NECESSITA DI UNA CONCENTRAZIONE PIÙ ALTA DI IONI  $\text{OH}^-$  E PRECIPITA SOLO A pH 8.78.**

$$[\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 0.10 \times (6.01 \times 10^{-6})^2 = 3.61 \times 10^{-12} = K_{ps} \Rightarrow \text{Mg(OH)}_2 \text{ precipita}$$