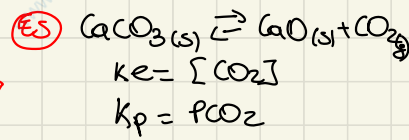


EQUILIBRI ETEROGENI E SOLUBILITÀ

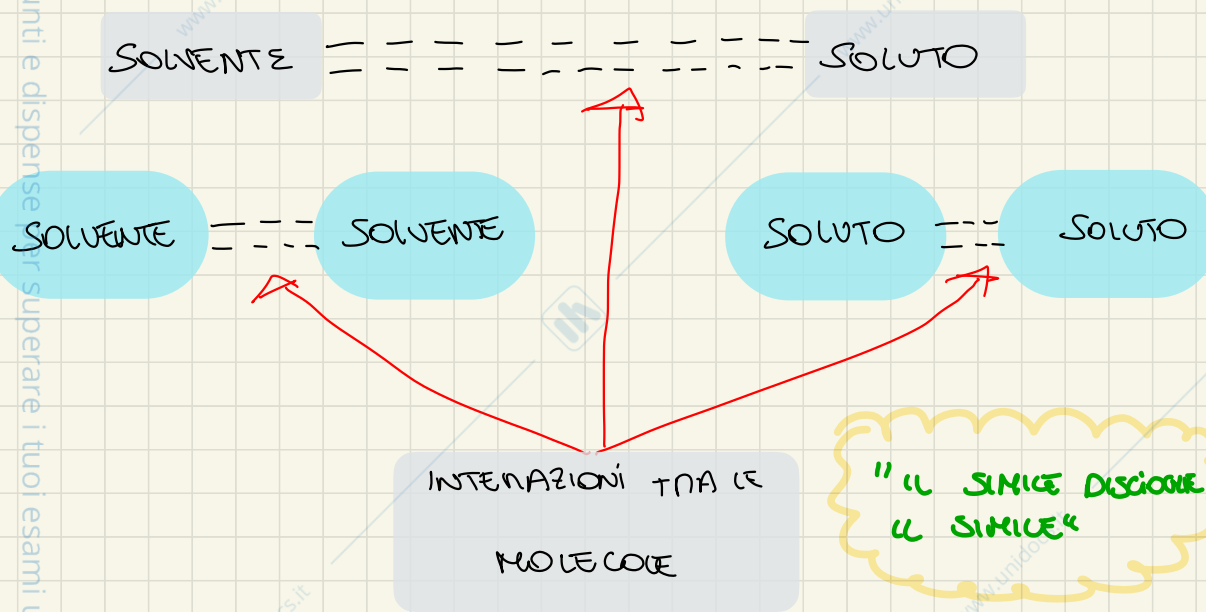
QUANDO SI HANNO ALL'EQUILIBRIO FASI GASSOSE E FASI CONDENSATE (**EQUILIBRIO ETEROGENO**) NELL'ESPRESSIONE DELLA K_{eq} NON COMPaiono LE CONCENTRAZIONI O LE PRESSIONI DELLE FASI CONDENSATE, POICHÈ HANNO INFLUENZA COSTANTE SULL'EQUILIBRIO DELLA REAZIONE.



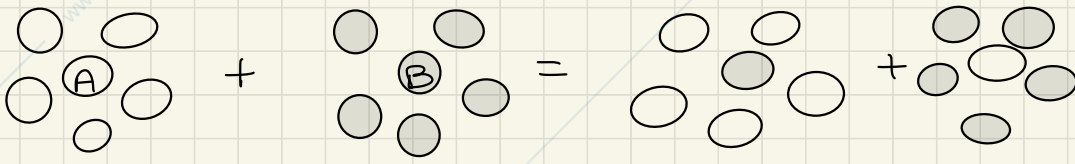
LA **SOLUBILITÀ** DI UN COMPONENTE DI UNA SOLUZIONE COINCIDE CON LA SUA CONCENTRAZIONE NELLA SOLUZIONE SATURA.

ESSA DIPENDE DALLA NATURA DEL SOLUTO E DEL SOLVENTE, DALLA TEMPERATURA E DALLA PRESSIONE

SI DICE **SATURA** UNA SOLUZIONE IN CUI IL COMPONENTE DISCIOLTO È IN EQUILIBRIO DINAMICO CON IL COMPONENTE INDISCIOLTO.



IL PROCESSO DI DISSOLUZIONE DI UNA SOSTANZA IN UN'ALTRA COMPONDE, DAL PUNTO DI VISTA ENERGETICO, ALLA SOSTITUZIONE DI INTERAZIONI TRA MOLECOLE UGUALI CON INTERAZIONI TRA MOLECOLE DIVERSE.



SE LE INTERAZIONI A--A, B--B e A--B SONO IDENTICHE, NON SI HA LA VARIAZIONE DI ENERGIA INTERNA, NON VI SONO EFFETTI TERMICI E I VOLUMI SONO ADDITIVI.

CRISTALLI COSTITUITI DA IONI PICCOLI CHE POSSONO BENE IMPACCHETTARSI SONO IN GENERE PIÙ INSOLUBILI DI QUELLI COSTITUITI DA IONI PIÙ GRANDI.

⇒ (ES) A PARITÀ DI CARICHE F^- e OH^- SONO MENO SOLUBILI DI NO_3^- e CO_3^{2-} .

IONI CON CARICHE ELEVATE QUALI PO_4^{3-} e CO_3^{2-} INTERAGISCONO FORTEMENTE CON I CATIONI E I SALI CORISPONDENTI SONO MENO SOLUBILI DI QUELLI CON IONI A SINGOLA CARICA.

SOLIDO-LIQUIDO: LA MISCIABILITÀ È LIMITATA A CONCENTRAZIONI DEFINITE

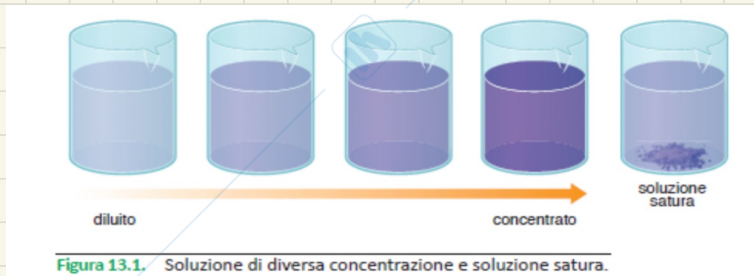
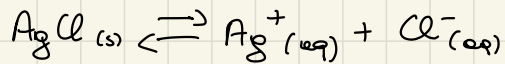


Figura 13.1. Soluzione di diversa concentrazione e soluzione satura.

LA SOLUBILITÀ DI UN COMPONENTE DI UNA SOLUZIONE È LA CONCENTRAZIONE DEL COMPONENTE IN SOLUZIONE IN EQUILIBRIO CON IL COMPONENTE ALLO STATO PURO.

SOLUBILITÀ DEI SAU IN ACQUA.

DISSOLUZIONE DI AgCl SOLIDO IN H_2O

- All' **EQUILIBRIO** ($T = 25^\circ\text{C}$) SOLO $1,67 \cdot 10^{-5}$ MOL DI AgCl SONO DISIOLTI IN 1 LITRO DI SOLUZIONE

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]} \rightarrow \text{COSTANTE}$$

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

COSTANTE DEL PRODOTTO DI SOLUBILITÀ

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 2,8 \cdot 10^{-10} \text{ M}^2$$

PRODOTTO DI SOLUBILITÀ

IN ACQUA PURA:

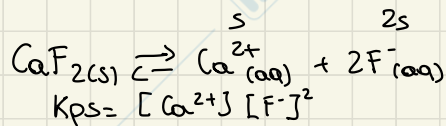
$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s \rightarrow \text{SOLUBILITÀ DI } \text{AgCl} \text{ IN ACQUA}$$

OVVERO

- CONCENTRAZIONE DI Ag^+ E Cl^- IN UNA SOLUZIONE SATURA

$$K_{ps} = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_{ps}}$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_{ps}} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$



$$K_{ps} = s(2s)^2 = 4s^3$$

$$[\text{F}^-] = 2[\text{Ca}^{2+}] \text{ in acqua pura}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] \rightarrow [\text{F}^-] = 2s$$

$$K_{ps} = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

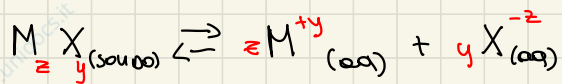
LA SOLUBILITÀ DI CaF_2 IN ACQUA È $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

$$\rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

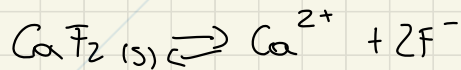
$$[\text{F}^-] = 2 \cdot 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$= 7,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

NUOVE CONDIZIONI DI EQUILIBRIO DELLA SOLUZIONE DEL SALE POCO SOLUBILE, L'EQUAZIONE DI DISSOLUZIONE È:



$$K_{ps} = [M^{+y}]^x [X^{-z}]^y$$



$$[M^{+y}] = xS; [X^{-z}] = yS \Rightarrow$$

$$K_{ps} = 1^x \cdot 2^y (S)^{x+y}$$

$$K_{ps} = (xS)^x (yS)^y$$

$$K_{ps} = 4S^3$$

$$K_{ps} = x^x y^y (S)^{x+y}$$

• COMPOSTI DI FORMULA GENERALE CA (AgCl)

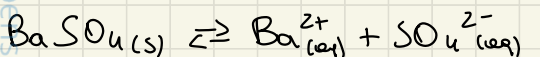
$$S = [C^{+}] = [A^{-}] \quad K_{ps} = S^2 \quad S = \sqrt{K_{ps}}$$

• COMPOSTI DI FORMULA GENERALE MA₂ (PbCl₂)

$$[C^{2+}] = S \quad [A^{-}] = 2S \quad K_{ps} = S \cdot (2S)^2 \quad S = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}}$$

• COMPOSTI DI FORMULA GENERALE M₂A₃ (Bi₂S₃)

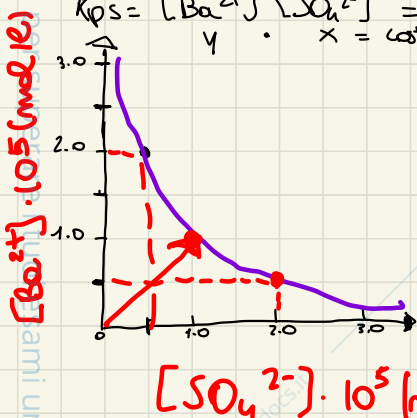
$$[C^{2+}] = 2S \quad [A^{-}] = 3S \quad K_{ps} = (2S)^2 \cdot (3S)^3 \quad S = \sqrt[5]{\frac{K_{ps}}{108}}$$



GLI STATI DI EQUILIBRIO SONO RAPPRESENTATI DA UN'IPERBOLE EQUILATERA.

$$K_{ps} = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-10} M^2$$

$y \cdot x = costante$



SE $BaSO_4$ POCO È SCIOLO IN ACQUA, IL SISTEMA RAGGIUNGE L'EQUILIBRIO (CIOÈ UN PUNTO SULL'IPERBOLE) MEDIANTE UNA LINEA DI PENDENZA UNITARIA. INFATTI LE CONCENTRAZIONI DEI DUE IONI AUMENTANO IN EGUAL MISURA MAN MANO CHE $BaSO_4$ SI SCIOGLIE.
 $[Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] = 10 \cdot 10^{-5} M$

PRECIPITAZIONE

PER FARE CONSIDERAZIONI CIRCA LA PRECIPITAZIONE, BISOGNA TENERE CONTO DI DUE FATTORI: IL QUOZIENTE DI REAZIONE Q (Q_{ps} , DETTO **PRODOTTO IONICO**) E LA K_{ps} . IL CRITERIO PER DETERMINARE SE GLI IONI PRESENTI IN SOLUZIONE DANNANO UN PRECIPITATO RICHIEDE UN CONFRONTO TRA **PRODOTTO IONICO** E K_{ps} .

- SE $Q_{ps} > K_{ps}$ SI DOVEREBBE AVERE PRECIPITAZIONE FINCHÉ $Q_{ps} = K_{ps}$ (SOLUZIONE SOVRASATURATA)
- SE $Q_{ps} < K_{ps}$ NON SI HA PRECIPITAZIONE (SOLUZIONE INSATURATA)
- SE $Q_{ps} = K_{ps}$ LA SOLUZIONE È ESATTAMENTE SATURA

NB: PRIMA DI APPLICARE IL CRITERIO PER LA PRECIPITAZIONE BISOGNA TENERE CONTO DI TUTTE LE POSSIBILI DILUZIONI AVVENUTE.

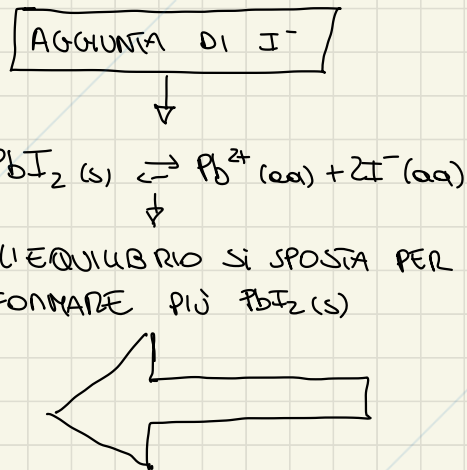
LA PRECIPITAZIONE SI CONSIDERA COMPLETA SOLO SE LA QUANTITÀ DI SOLUTO CHE RESTA IN SOLUZIONE È MOLTO PICCOLA. UNA REGOLA ARBITRARIA CONSISTE NEL CONSIDERARE LA PRECIPITAZIONE COMPLETA SE PRECIPITA IL 99,99% O PIÙ DELLO IONE CONSIDERATO, LASCIANDONE IN SOLUZIONE MENO DELLO 0,1%.

PRECIPITAZIONE FRAZIONATA.

È UNA TECNICA IN CUI DUE O PIÙ IONI IN SOLUZIONE, TUTTI IN GRADO DI ESSERE PRECIPITATI DALLO STESSO REAGENTE, VENGONO SEPARATI USANDO QUEL REAGENTE: UNO IONE VIENE PRECIPITATO, MENTRE L'ALTRO RESTA IN SOLUZIONE. LA CONDIZIONE PRIMARIA PERCHÉ UNA PRECIPITAZIONE FRAZIONATA AVVENGA CON SUCCESSO È CHE ESISTA UNA DIFFERENZA DI SOLUBILITÀ SIGNIFICATIVA TRA LE SOSTANZE DA SEPARARE. IL PUNTO CHIAVE DELLA TECNICA CONSISTE NELLA LENTA AGGIUNTA, AD ESEMPIO TRAMITE UNA BURETTA, DI UNA SOLUZIONE CONCENTRATA DEL REAGENTE PRECIPITANTE ALLA SOLUZIONE DA CUI SI VUOLE OTTENERE LA PRECIPITAZIONE.

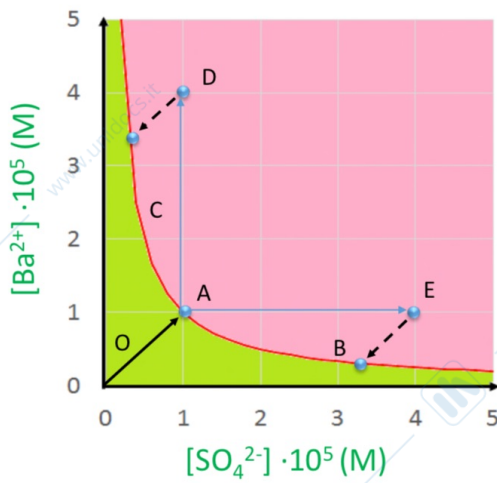
EFFETTO IONE COMUNE.

NEUE SOLUZIONI SATURE GLI IONI PROVENGONO DA UN'UNICA FONTE, IL SOLIDO SOLIDO PUÒ, SUPPONIAMO AD ESEMPIO DI AGGIUNGERE AD UNA SOLUZIONE SATURA DI PbI_2 UN'IONE COMUNE, PROVENIENTE DA $KI(aq)$. IL PRINCIPIO DI LE CHATELIER CI DICE CHE UNA MISCELA ALL'EQUILIBRIO RISPONDE AD UN FORZATO AUMENTO DELLA CONCENTRAZIONE DI UNO DEI SUOI REAGENTI SPOSTANDO L'EQUILIBRIO NELLA DIREZIONE IN CUI QUEL DATO REAGENTE VIENE CONSUMATO. NELL'EQUILIBRIO DI SOLUBILITÀ DELLO IODURO DI PIOMBO, SE SI AGGIUNGE I^- , VIENE FAVORITA LA REAZIONE INVERSA, PORTANDO AD UN NUOVO EQUILIBRIO.



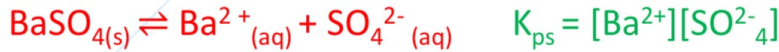
L'AGGIUNTA DELLO IONE COMUNE HA SPOSTATO L'EQUILIBRIO DI UN SOLA IONE LEGGERMENTE SOLUBILE VERSO IL COMPOSTO INDISSOLTO, FORMANDO PIÙ PRECIPITATO. IN TAL MODO LA SOLUBILITÀ DEL COMPOSTO VIENE RIDOTTA.

LA SOLUBILITÀ DI UN COMPOSTO IONICO POCO SOLUBILE SI ABBASSA IN PRESENZA DI UN SECONDO SOLIDO CHE FORNISCE UNO IONE COMUNE.



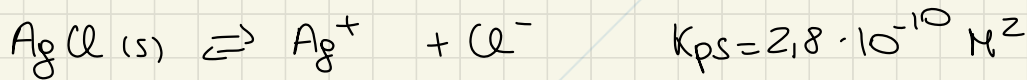
- 1) AO solubilizzazione di $BaSO_4$ in acqua pura
- 2) AE aggiunta di ioni SO_4^{2-}
- 3) EB ristabilirsi dell'equilibrio di solubilità
- 4) AD aggiunta di ioni di Ba^{2+}
- 5) DC ristabilirsi dell'equilibrio di solubilità

L'aggiunta di uno ione comune diminuisce la solubilità del sale.



ESEMPI PRATICI

- CALCOLARE LA SOLUBILITÀ DI $AgCl$ IN ACQUA PURA E IN UNA S. 0,10 M DI HCl .



a) IN ACQUA PURA

$$[Ag^+] = s = [Cl^-] \quad s^2 = K_{ps} \Rightarrow s = \sqrt{K_{ps}}$$

$$s = 1,7 \cdot 10^{-5} M$$

b) IN 0,10 M HCl

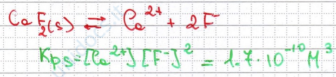
$$[Cl^-] = Cl^- \text{ da } AgCl + Cl^- \text{ da } HCl$$

$$[Cl^-] = (s)_{trase.} + 0,10 M \approx 0,10 M$$

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[Cl^-]} = \frac{2,8 \cdot 10^{-10} M^2}{0,10 M} = 2,8 \cdot 10^{-9} M \quad s = 2,8 \cdot 10^{-9} M$$

Calcolare la solubilità di CaF_2

- in acqua pura
- in una soluzione 0.10M di $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
- in una soluzione 0.10M di NaF



- a) in acqua pura : $[\text{F}^-] = 2[\text{Ca}^{2+}]$

$$[\text{Ca}^{2+}] = s \quad ; \quad [\text{F}^-] = 2s$$

$$K_{ps} = 4s^3$$

$$s = \left(\frac{K_{ps}}{4}\right)^{1/3} = \left(\frac{1.7 \cdot 10^{-10}}{4}\right)^{1/3} = 3.5 \cdot 10^{-4} \text{M}$$

- b) in 0.10M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$



$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}]_{(\text{da } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2)} + [\text{Ca}^{2+}]_{(\text{da } \text{CaF}_2)}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.10 + s \approx 0.10$$

$$[\text{F}^-] = \sqrt{\frac{K_{ps}}{[\text{Ca}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1.7 \cdot 10^{-10} \text{M}^3}{0.10 \text{M}}} = 4.1 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

$$s = \frac{1}{2} [\text{F}^-] = 2.0 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

- c) in 0.10M NaF



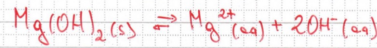
$$[\text{F}^-] = [\text{F}^-]_{(\text{da } \text{NaF})} + [\text{F}^-]_{(\text{da } \text{CaF}_2)}$$

$$[\text{F}^-] = 0.10 + 2s \approx 0.10$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[\text{F}^-]^2} = \frac{1.7 \cdot 10^{-10} \text{M}^3}{(0.10 \text{M})^2}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = s = 1.7 \cdot 10^{-8} \text{M}$$

Calcolare la solubilità di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in una soluzione tampone a $\text{pH} = 12$



$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.8 \cdot 10^{-11} \text{M}^3$$

$$\text{pH} = 12 \quad \text{pOH} = 14 - 12 = 2$$

$$[\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-2}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{1.8 \cdot 10^{-11}}{(1.0 \cdot 10^{-2})^2} = 1.8 \cdot 10^{-7} \text{M}$$

$$s = 1.8 \cdot 10^{-7} \text{M}$$

LIMITI DEL CONCETTO DI K_{ps} .

SE SI VUOLE SCRIVERE L'ESPRESSIONE DELLA K_{ps} PER COMPOSTI MODERATAMENTE O MOLTO SOLUBILI, CI È BISOGNO CHE LA K_{ps} SIA BASATA SULLE ATTIVITÀ ANZICHÈ SULLE CONCENTRAZIONI DEGLI IONI, POICHÈ NELLE SOLUZIONI CON ALTE CONCENTRAZIONI IONICHE, ATTIVITÀ E CONCENTRAZIONI NON SONO UGUALI. SE NON È POSSIBILE USARE LA MOLALITÀ AL POSTO DELL'ATTIVITÀ, MOLTA DELLA SEMPLICITÀ DEL CONCETTO DI K_{ps} È PERSA. COSÌ I VALORI DELLA K_{ps} SONO LIMITATI A SOLTI MOLTO SOLUBILI (ESSENZIALMENTE INSOLUBILI), USANDO LE MOLALITÀ AL POSTO DELLE ATTIVITÀ.

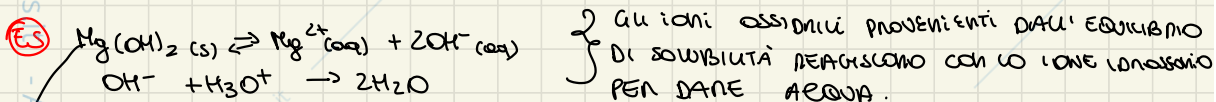
• **EFFETTO IONE DIVERSO (EFFETTO SALI)**: L'EFFETTO DEGLI IONI NON COMUNI NON È COSÌ SIGNIFICATIVO COME L'EFFETTO DELL'IONE COMUNE. INOLTRE, QUESTI IONI TENDONO AD AUMENTARE AUTOSOLTO CHE DIMINUISCE LA SOLUBILITÀ DI UN SOLUTO. ALL'AUMENTARE DELLA CONCENTRAZIONE IONICA TOTALE DI UNA SOLUZIONE LE ATTRAZIONI INTERIONICHE DIVENTANO SEMPRE PIÙ IMPORTANTI. LE ATTIVITÀ (CONCENTRAZIONI EFFICACI) DIVENTANO PIÙ PICCOLE DELLE CONCENTRAZIONI STECHIOMETRICHE O MISURATE. PER GLI IONI COINVOLTI NEL PROCESSO DI SOLUBILIZZAZIONE CIÒ SIGNIFICA CHE IN SOLUZIONE SI DEVONO AVERE CONCENTRAZIONI PIÙ ALTE RINVA CHE SI STABILISCA L'EQUILIBRIO: LA SOLUBILITÀ AUMENTA. QUESTO EFFETTO VIENE DETTO **EFFETTO SALI**, E A CAUSA SUA, IL VALORE NUMERICO DELLA K_{ps} BASATO SULLE MOLALITÀ VARIERÀ A SECONDA DELL'ATMOSFERA IONICA. NORMALMENTE I VALORI TABULATI DI K_{ps} SONO BASATI SULLE ATTIVITÀ ANZICHÈ SULLA MOLALITÀ PER EVITARE IL PROBLEMA DELL'EFFETTO SALI.

• **DISSOCIAZIONE INCOMPLETA DEL SOLUTO IN IONI**: NELLA RISOLUZIONE DI PROBLEMI CHE COINVOLGONO VALORI DI K_{ps} , ABBIAMO ASSUNTO CHE TUTTO IL SOLUTO DISSOLTO COMPARA IN SOLUZIONE SOTTO FORMA DI CATIONI E ANIONI SEPARATI, MA TALE ASSUNZIONE SPES- SO NON È VALIDA. IL SOLUTO POTREBBE NON ESSERE IONICO AL 100% E PASSARE IN SOLUZIONE IN PARTE IN FORMA MOLECOLARE. OPPURE, ALCUNI IONI POTREBBERO LEGARSI IN **COPPIE IONICHE** (FORMATE DA DUE IONI DI SEGNO OPPOSTO LEGATI DALL'ATTRAZIONE ELETTROSTATICA). LA PRESENZA DI CATIONI E ANIONI COME COPPIE IONICHE RIDUCE LE CONCENTRAZIONI DEGLI IONI PROVENIENTI DALLA SOLUBILIZZAZIONE DEL SOLUTO. IL GRADO DI FORMAZIONE DI COPPIE IONICHE AUMENTA ALL'AUMENTARE DELL'ATTRAZIONE ELETTROSTATICA TRA CATIONE E ANIONE. LA FORMAZIONE DI COPPIE IONICHE È PIÙ PROBABILE QUANDO CATIONI E ANIONI HANNO CARICHE MULTIPLE.

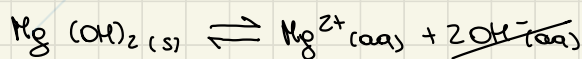
• **EQUILIBRI SINCRANEI:** LA REAZIONE REVERSIBILE TRA IL SOLIDO ED I SUOI IONI IN SOLUZIONE AQUEOSA NON È MAI L'UNICO PROCESSO CHE AVVIENE. ALTRI PROCESSI DI EQUILIBRIO POSSONO COMPRENDERE REAZIONI TRA IONI DEL SOLIDO E ALTRE SPECIE IN SOLUZIONE. CALCOLI BASATI SULLA K_{ps} POSSONO ESSERE IN ERRORE SE NON TENGONO PRESENTI ANCHE GLI ALTRI PROCESSI DI EQUILIBRIO.

SOLUBILITÀ E PH.

LA SOLUBILITÀ DI UN SOLIDO POCO SOLUBILE È INFLUENZATA DAL PH SE L'ANIONE È OH^- O DERIVA DA UN ACIDO DEBOLLE. LA SOLUBILITÀ AUMENTA ALL'ABBASSARSI DEL PH O DIMINUISCE QUANDO IL PH AUMENTA. CIÒ PUÒ ESSERE COMPRESO FACENDO RIFERIMENTO AL PRINCIPIO DI LE CHATELIER.

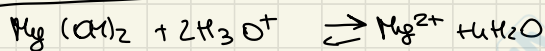
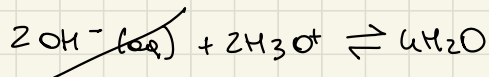


LE CHATELIER → PROCEDE VERSO DESTRA: SI SCIOGLIE $Mg(OH)_2$ PER RI-PRESTARE GLI IONI OH^- . L'EQUAZIONE NETTA SI OTTIENE:



$$K_{ps} = 1,8 \cdot 10^{-11}$$

$$K' = 1/K_w^2 = 1 \cdot 10^{28}$$



$$K = K_{ps} / K_w^2 = 1,8 \cdot 10^{-11} \times 1 \cdot 10^{28} = 1,8 \cdot 10^{17}$$

IL GRANDE VALORE DI K INDICA CHE IN SOLUZIONE ACIDA REAGIRÀ UNA MAGGIOR QUANTITÀ DI $Mg(OH)_2$ CHE IN ACQUA PURA.

EQUILIBRI CHE COMPLICANO IONI COMPLESSI

UNO **IONE COMPLESSO** È UNO IONE POLIATOMICO COMPOSTO DA UNO IONE METALLICO CENTRALE LEGATO A DUE O PIÙ MOLECOLE O IONI DETTI **LEGANTI**. LA FORMAZIONE DI UNO IONE COMPLESSO È UN PROCESSO DI EQUILIBRIO CON UNA COSTANTE DI EQUILIBRIO DETTA **COSTANTE DI FORMAZIONE, K_f** . IN GENERALE, SE ESSA È GRANDE, LA CONCENTRAZIONE DELL'IONE METALLICO NON COMPLESSATO ALL'EQUILIBRIO CON LO IONE COMPLESSO SARÀ MOLTO PICCOLA. LA FORMAZIONE DI IONI COMPLESSI PUÒ RENDERE CERTI MATERIALI INSOLUBILI PIUTTOSTO SOLUBILI IN OPPORTUNE SOLUZIONI ACQUOSE, COME AGCl IN $NH_3(aq)$. UNO IONE COMPLESSO PUÒ ESSERE O UN CATIONE O UN ANIONE, A SECONDA DELL'IONE METALLICO CENTRALE E DEI LEGANTI. QUANDO UNO IONE COMPLESSO ED UNO IONE DI CARICA OPPOSTA SI COMBINANO, SI CREA UN **COMPOSTO DI COORDINAZIONE**.