

# *Lezione 16. Equilibri Eterogenei*

## *Precipitazione ed equilibri di solubilità*

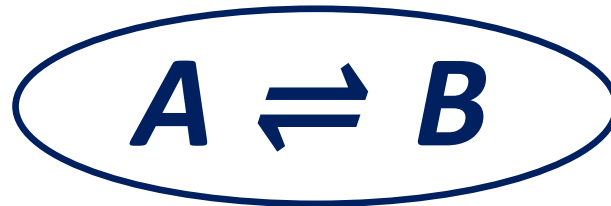
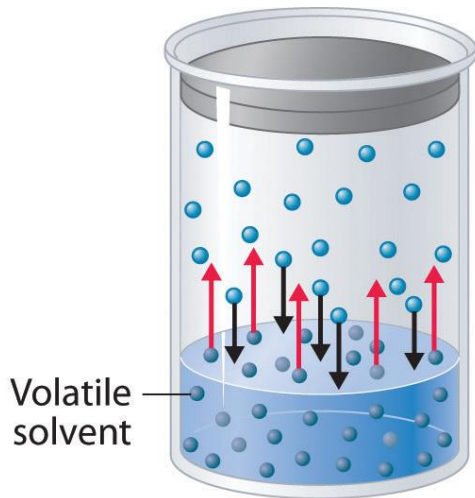


- *Costante del prodotto di solubilità*
- *Effetto dello ione comune e non comune sugli equilibri di solubilità*
- *Prodotto ionico*
- *Correlazione tra solubilità e  $K_{PS}$*
- *Analisi qualitativa dei cationi*

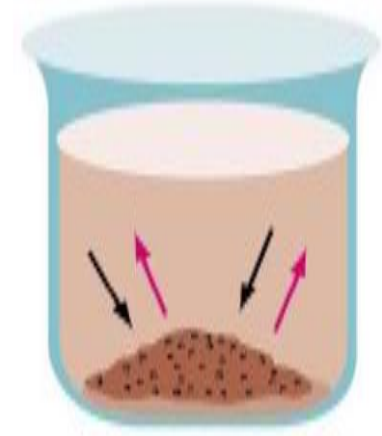
# Equilibri Eterogenei

*“Le specie chimiche in equilibrio fanno parte di due o più fasi”*

## a) Tensione di vapore



## b) Solubilità di un soluto



$$\Delta G = - RT \ln K$$

# Equilibri Eterogenei

*Quando si hanno all'equilibrio fasi gassose e fasi condensate (equilibrio eterogeneo) nell'espressione esplicita della  $K_{eq}$  non compaiono le concentrazioni e le pressioni delle fasi condensate poiché esse, **purché presenti**, hanno un'influenza costante sull'equilibrio della reazione*



# Equilibri Eterogenei

*La concentrazione di un solido o di un liquido puro è, per questi casi, indipendente dalla quantità di tale solido o liquido e quindi è costante durante la reazione*



$$K = \frac{[\text{CO}_{2(g)}][\text{CaO}_{(s)}]}{[\text{CaCO}_{3(s)}]}$$

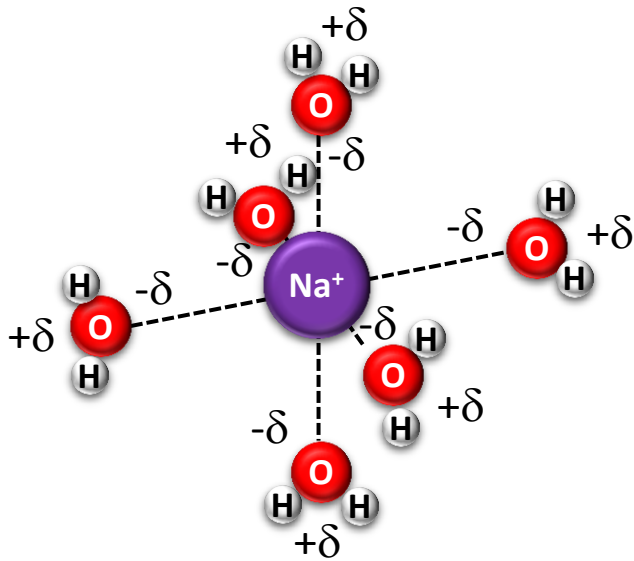
$$[\text{CO}_{2(g)}] = K \frac{[\text{CaCO}_{3(s)}]}{[\text{CaO}_{(s)}]} = K^1$$

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

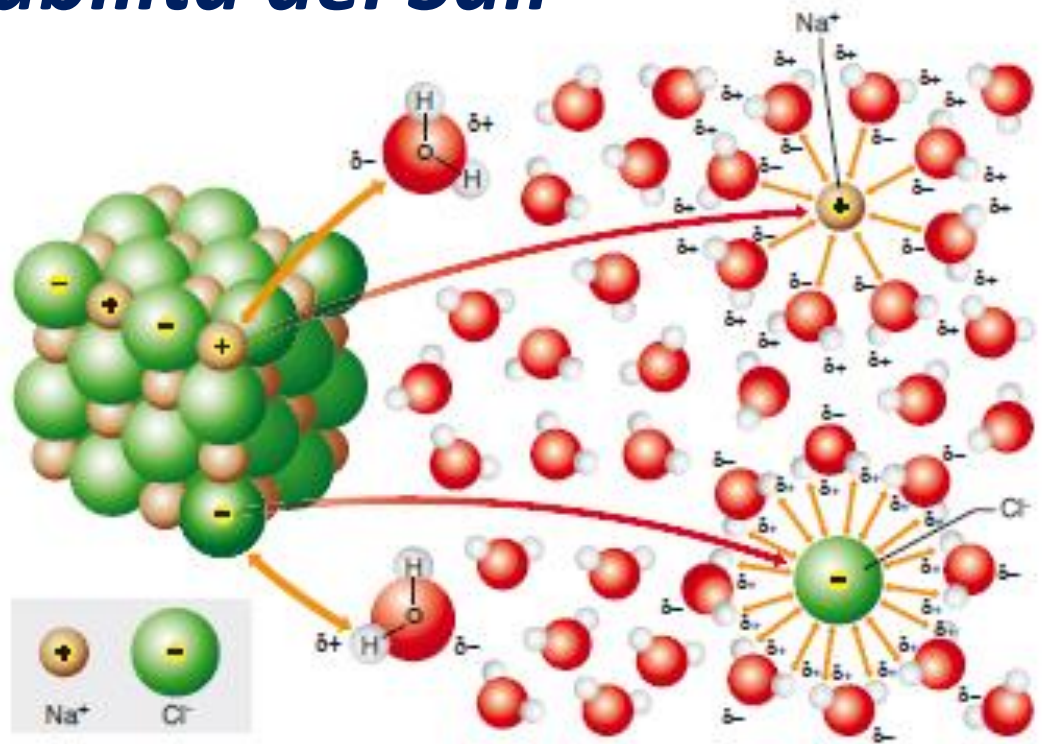
# ***Equilibrio Solido – Liquido***

*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 Sali



*ione solvatato*



**Solubilità in acqua di sali (grammi di soluto in 100 g di acqua) a 20 °C**

<i>NaF</i>	<i>12</i>	<i>CaF<sub>2</sub></i>	<i>0.0016</i>	<i>AlF<sub>3</sub></i>	<i>0.559</i>
<i>NaCl</i>	<i>36</i>	<i>CaCl<sub>2</sub></i>	<i>75</i>	<i>AlCl<sub>3</sub></i>	<i>70</i>
<i>NaBr</i>	<i>116</i>	<i>CaBr<sub>2</sub></i>	<i>142</i>	<i>BaSO<sub>4</sub></i>	<i>0.000246</i>
<i>NaI</i>	<i>184</i>	<i>CaI<sub>2</sub></i>	<i>209</i>	<i>AgCl</i>	<i>0.000091</i>

# Solubilità dei Sali

## Dimensioni degli ioni

*Cristalli costituiti da ioni piccoli che possono bene impacchettarsi sono in genere più insolubili di quelli costituiti da ioni più grandi*

***Esempio:** a parità di catione,  
 $F^-$  ed  $OH^-$  sono meno solubili di  $NO_3^-$  e  $ClO_4^-$*

## Carica totale dello ione

*Ioni con cariche elevate (es.:  $PO_4^{3-}$  e  $CO_3^{2-}$ ) interagiscono fortemente con i cationi ed i sali corrispondenti sono meno solubili di quelli con ioni a singola carica (es.:  $NO_3^-$  e  $ClO_4^-$ )*

# Solubilità di Sali in Acqua



## Dissoluzione di AgCl solido in H<sub>2</sub>O

All'equilibrio ( $T = 25^\circ \text{C}$ ), solo  $1.67 \cdot 10^{-5}$  moli di AgCl sono disciolti in 1 L di soluzione

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

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

# *Solubilità di Sali in Acqua*

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 2.8 \cdot 10^{-10} \text{ M}^2$$

*Prodotto di solubilità*

**$K_{PS}$  = Costante del Prodotto di Solubilità**

$$s = [Ag^+] = [Cl^-]$$

*s = solubilità di AgCl in acqua ovvero:*

***la concentrazione di  $Ag^+$  e  $Cl^-$  in una soluzione satura***

$$K_{ps} = s^2 \quad [Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{K_{ps}} = 1.7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

# Calcolo di $K_{ps}$

*Nelle condizioni di equilibrio della soluzione del sale poco solubile, l'equazione di dissoluzione è:*



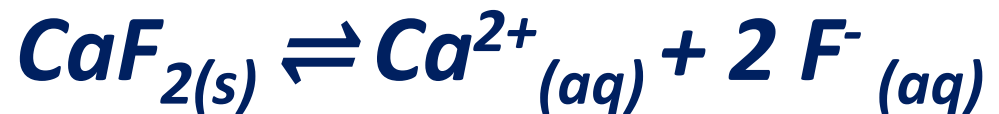
*La costante relativa a questo equilibrio è indicata con  $K_{ps}$  ed è data da:*

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

$$[M^{+y}] = zS; [X^{-z}] = yS;$$

$$K_{ps} = (zS)^z (yS)^y$$

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



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

$$z = 1, y = 2$$

$$K_{ps} = 1^1 \cdot 2^2 \cdot (s)^{2+1}$$

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

# Calcolo di $K_{ps}$

Composti di formula generica CA (AgCl)

$$s = [C^+] = [A^-]$$

$$K_{ps} = s^2$$

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

Composti di formula generica  $MA_2$  ( $PbCl_2$ )

$$[C^{++}] = s$$

$$[A^-] = 2s$$

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

$$s = \sqrt[3]{K_{ps}/4}$$

Composti di formula generica  $M_2A_3$  ( $Bi_2S_3$ )

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

$$[A^-] = 3s$$

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

$$s = \sqrt[5]{K_{ps}/108}$$

# ***Costante del Prodotto di Solubilità***

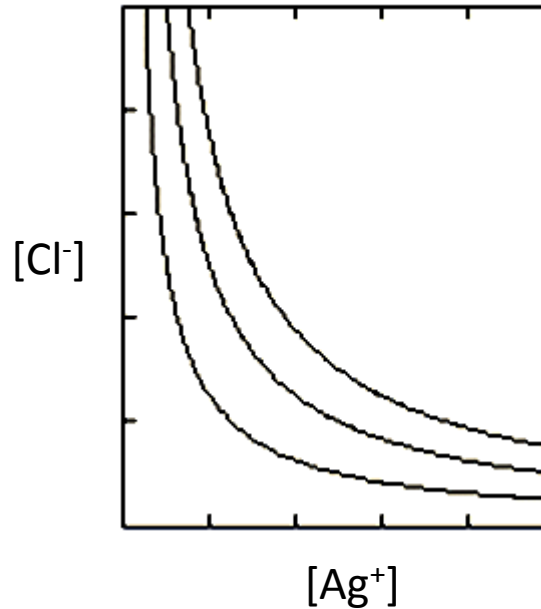
*Alcuni valori di  $K_{ps}$  a 25°C*

# $K_{ps}$ e Solubilità



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

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



$s$  = solubilità di AgCl in acqua ovvero:

**La concentrazione di Ag<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> in una soluzione satura**

$$K_{ps} = s^2$$

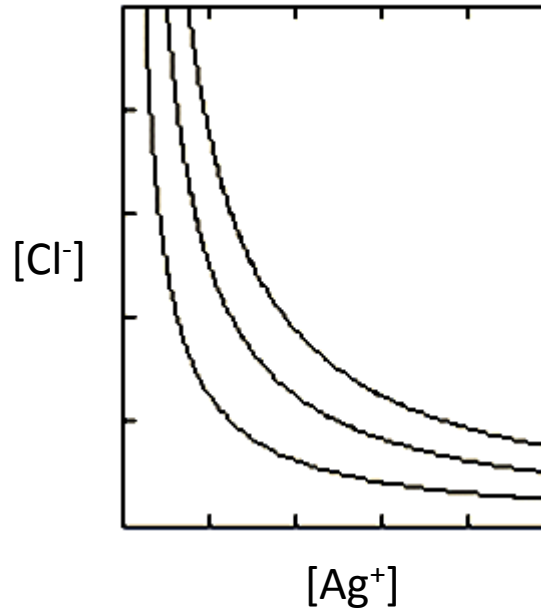
$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_{ps}}$$

# $K_{PS}$ e Solubilità



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

$$s = [Ag^+] = [Cl^-]$$



*Gli stati di equilibrio sono rappresentati graficamente da un'iperbole equilatera*

*Se AgCl puro si scioglie in acqua, il sistema raggiunge l'equilibrio (cioè un punto sull'iperbole) mediante una retta di **pendenza unitaria**. Infatti le concentrazioni dei due ioni aumentano **in egual misura** man mano che il AgCl si scioglie*

# Criteri per la Precipitazione: il Prodotto Ionico



*supponiamo di avere:*

$$K_{PS} = [\text{Ag}^+] [\text{I}^-] = 8.5 \times 10^{-17}$$

$$[\text{Ag}^+] = 0.010 \text{ M}; [\text{I}^-] = 0.015 \text{ M}$$

**Q** (quoziente di reazione negli equilibri chimici)  
è ora definito come **prodotto ionico** ( $Q_{PS}$ )

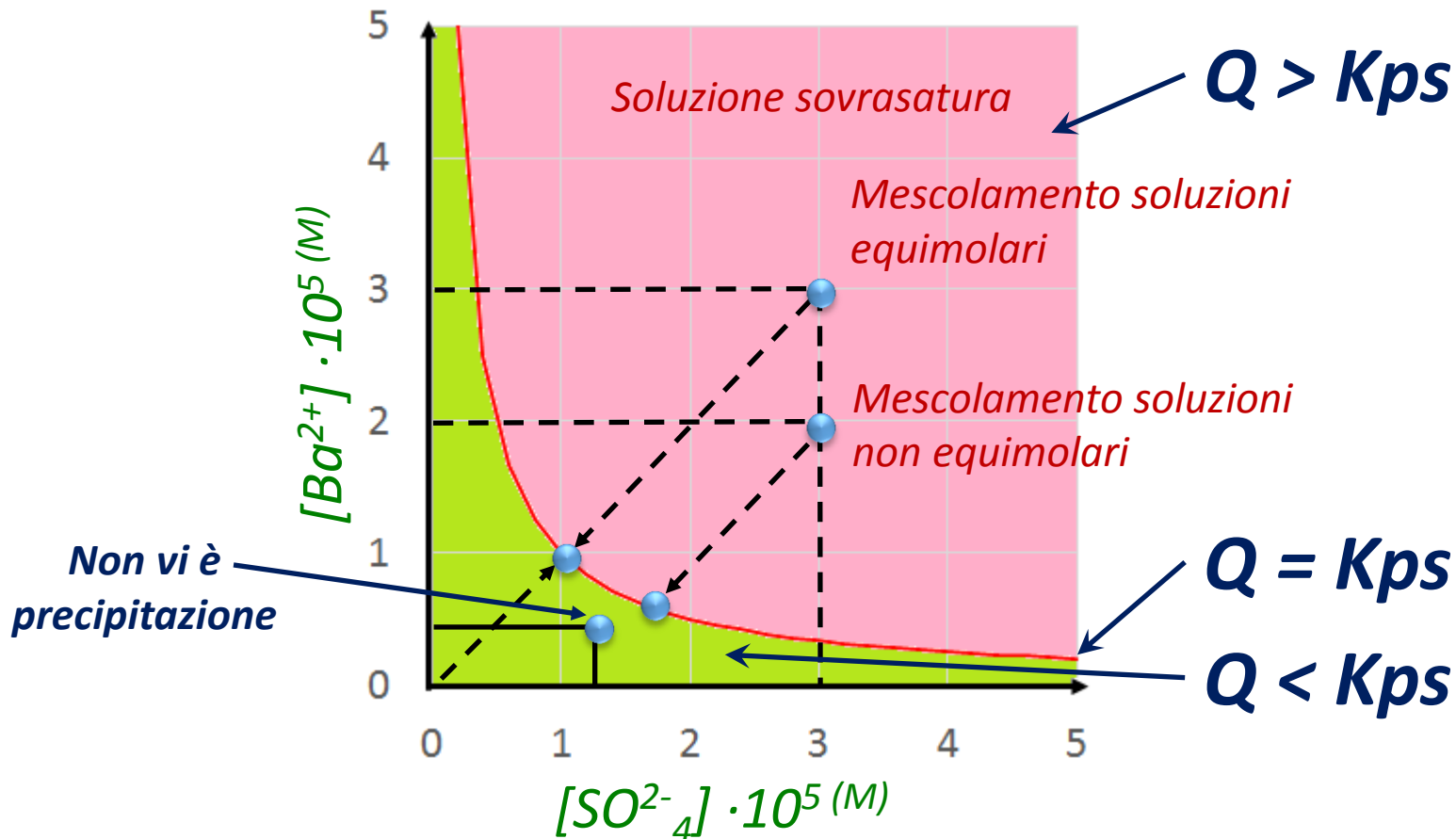
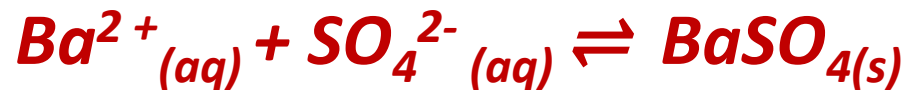
$$Q_{PS} = [\text{Ag}^+]_{\text{iniz.}} [\text{I}^-]_{\text{iniz.}} = 0.010 \times 0.015 = 1.5 \times 10^{-4} > K_{PS}$$

Soluzione  
**Sovrassatura**  
(precipitazione di AgI)



- **Soluzione sovrassatura** se  $Q_{PS} > K_{PS}$
- **Soluzione satura** se  $Q_{PS} = K_{PS}$
- **Soluzione insatura** se  $Q_{PS} < K_{PS}$

# Precipitazione per Mescolamento



$$K_{ps} = [\text{SO}_4^{2-}] [\text{Ba}^{2+}] = 1.0 \cdot 10^{-10} \text{ M}^2$$

$$x \cdot y = 10^{-10} \text{ M}^2$$

# Equilibrio in Presenza di uno Ione Comune



$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

Solubilità in una soluzione di  $\text{SO}_4^{2-}$

	$C_{\text{iniziali}} \text{ (M)}$	$C_{\text{equilibrio}} \text{ (M)}$
$[\text{Ba}^{2+}]$	0	s
$[\text{SO}_4^{2-}]$	$C_0$	$C_0 + s$

$$K_{ps} = s \cdot (C_0 + s)$$

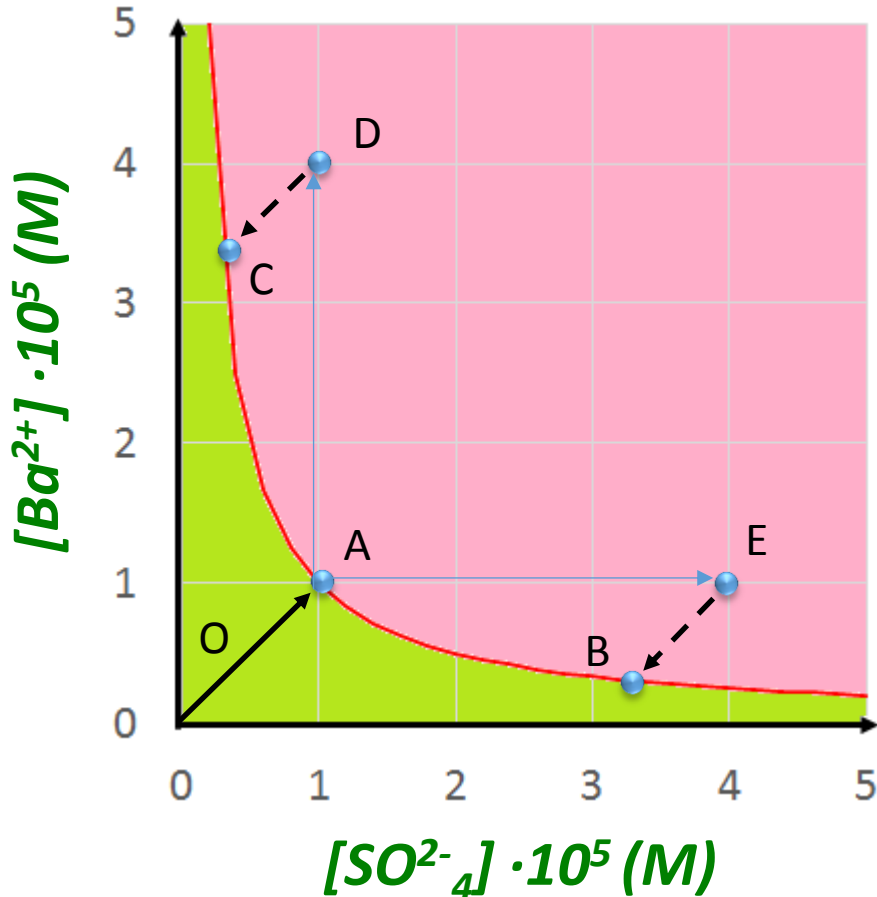
$$\text{Se } s \ll C_0 \text{ allora } s = K_{ps} / C_0$$

# *Effetto dello Ione Comune*

◀ FIGURA 18-1  
**L'effetto ione comune negli equilibri di solubilità**  
(a) Una soluzione satura di piombo(II) ioduro, trasparente, da cui è stato filtrato via l'eccesso di soluto non disciolto;  
(b) aggiungendo un piccolo volume di una soluzione concentrata di KI (contenente lo ione comune  $I^-$ ), precipita una piccola quantità di  $PbI_2$ . Lo ione comune riduce la solubilità del sale poco solubile.

---

# Effetto dello Ione Comune



- 1) AO solubilizzazione di  $\text{BaSO}_4$  in acqua
- 2) AE aggiunta di ioni  $\text{SO}_4^{2-}$
- 3) EB ripristino dell'equilibrio di solubilità
- 4) AD aggiunta di ioni di  $\text{Ba}^{2+}$
- 5) DC ripristino dell'equilibrio di solubilità

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

**Calcolare la solubilità di AgCl in a) acqua pura e  
b) in una soluzione 0.10 M di HCl**



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 2.8 \cdot 10^{-10} \text{ M}^2$$

**a)  $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = s$**  *in acqua pura*

$$s^2 = K_{ps}, \text{ da cui } s = \sqrt{K_{ps}} = 1.7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

**b) in 0.10 M HCl**



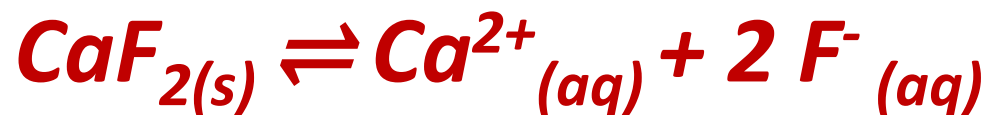
$$[\text{Cl}^-]_{\text{tot}} = [\text{Cl}^-]_{(\text{da HCl})} + [\text{Cl}^-]_{(\text{da AgCl})}$$

**Calcolare la solubilità di AgCl in a) acqua pura e  
b) in una soluzione 0.10 M di HCl**

$$\begin{aligned} \mathbf{b) [Cl^-]_{tot} &= [Cl^-]_{(da\ HCl)} + [Cl^-]_{(da\ AgCl)} =} \\ &= (0.10 + s) \text{ M} \approx 0.10 \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Quindi } \mathbf{[Ag^+] &= K_{ps} / [Cl^-] =} \\ &= 2.8 \cdot 10^{-10} \text{ M}^2 / 0.10 \text{ M} = \\ &= \mathbf{2.8 \cdot 10^{-9} \text{ M}} \end{aligned}$$

**Calcolare la solubilità di  $\text{CaF}_2$  in a) acqua pura, b) in una soluzione 0.10 M di  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e c) in una soluzione 0.10 M di  $\text{NaF}$**



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

**a) acqua pura:**

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

$$K_{ps} = 4s^3, \text{ da cui } s = (K_{ps}/4)^{1/3} = 3.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

**Calcolare la solubilità di  $\text{CaF}_2$  in a) acqua pura, b) in una soluzione 0.10 M di  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , c) in una soluzione 0.10 M di NaF**

**b) in una soluzione 0.10 M di  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ :**



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

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{tot}} = (0.10 + s) \text{ M} \approx 0.10 \text{ M}$$

$$[\text{F}^-]^2 = K_{ps} / [\text{Ca}^{2+}] \text{ da cui } [\text{F}^-] = 2.0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

**Calcolare la solubilità di  $\text{CaF}_2$  in a) acqua pura, b) in una soluzione 0.10 M di  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , c) in una soluzione 0.10 M di NaF**

**c) in una soluzione 0.10 M di NaF:**



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

$$[\text{F}^-]_{\text{tot}} = (0.10 + 2s) \text{ M} \approx 0.10 \text{ M}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = K_{ps} / [\text{F}^-]^2 \text{ da cui } [\text{Ca}^{2+}] = 1.7 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

# Effetto dello Ione **Non** Comune (Effetto Sale)

Ioni diversi tendono ad **umentare** piuttosto che a **diminuire** la solubilità di un soluto

*Es.: L'aggiunta di  $\text{CrO}_4^{2-}$  **diminuisce** la solubilità del  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  (effetto dello ione comune),  
mentre l'aggiunta di  $\text{NO}_3^-$  ne **umenta** la solubilità (**effetto sale**)*

# Precipitazione Frazionata (o Selettiva)

*Tecnica in cui due o più ioni in soluzione possono essere **selettivamente** precipitati utilizzando **uno stesso reagente**, con cui tali ioni formano sali caratterizzati da **solubilità molto differenti** (valori molto differenti di  $K_{PS}$ )*

*Es.: soluzione di  $\text{CrO}_4^{2-}$  e  $\text{Br}^-$  sono precipitati selettivamente con  $\text{AgNO}_3$ , per formare  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ( $K_{PS} = 1 \times 10^{-12} \text{ M}^3$ ) e  $\text{AgBr}$  ( $K_{PS} = 5 \times 10^{-13} \text{ M}^2$ )*

# Solubilità e pH

**Calcolare la solubilità del  $Mg(OH)_2$   
in una soluzione tampone a  $pH = 12$**



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

$$pH = 12 \text{ quindi } pOH = 2$$

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

$$[Mg^{2+}] = s = K_{ps} / [OH^{-}]^2 = 1.8 \cdot 10^{-7} M$$

# Formazione di Complessi



# Costanti di Formazione di Complessi

Ione complesso	Reazione di equilibrio <sup>b</sup>	K <sub>f</sub>
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	Co <sup>3+</sup> + 6 NH <sub>3</sub> ⇌ [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	4.5 × 10 <sup>33</sup>
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup> + 4 NH <sub>3</sub> ⇌ [Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	1.1 × 10 <sup>13</sup>
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	Fe <sup>2+</sup> + 6 CN <sup>-</sup> ⇌ [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	1 × 10 <sup>37</sup>
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	Fe <sup>3+</sup> + 6 CN <sup>-</sup> ⇌ [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	1 × 10 <sup>42</sup>
[Pb(OH) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	Pb <sup>2+</sup> + 3 OH <sup>-</sup> ⇌ [Pb(OH) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	3.8 × 10 <sup>14</sup>
[PbCl <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	Pb <sup>2+</sup> + 3 Cl <sup>-</sup> ⇌ [PbCl <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	2.4 × 10 <sup>1</sup>
[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup> + 2 NH <sub>3</sub> ⇌ [Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	1.6 × 10 <sup>7</sup>
[Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	Ag <sup>+</sup> + 2 CN <sup>-</sup> ⇌ [Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	5.6 × 10 <sup>18</sup>
[Ag(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>3-</sup>	Ag <sup>+</sup> + 2 S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ⇌ [Ag(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>3-</sup>	1.7 × 10 <sup>13</sup>
[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup> + 4 NH <sub>3</sub> ⇌ [Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	4.1 × 10 <sup>8</sup>
[Zn(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Zn <sup>2+</sup> + 4 CN <sup>-</sup> ⇌ [Zn(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>
[Zn(OH) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Zn <sup>2+</sup> + 4 OH <sup>-</sup> ⇌ [Zn(OH) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	4.6 × 10 <sup>17</sup>

<sup>a</sup>Una tabulazione più completa è riportata nell'Appendice D.

<sup>b</sup>Quelle tabulate qui sono reazioni di formazione *totali* e le corrispondenti costanti di formazione totali. Nella Sezione 24-8 descriveremo la formazione di ioni complessi *per stadi* e introdurremo le costanti di formazione dei singoli stadi.

# Analisi Qualitativa dei Cationi

Determinazione del **numero** e **tipo** di ioni presenti in un campione incognito

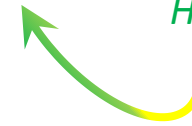
i cationi sono  
suddivisi in **5 gruppi**:



Per ottenere i **cloruri insolubili**



$H_2S$  in ambiente acido  
(per far precipitare i  
**solfori meno solubili**)



$H_2S$  in ambiente basico  
(per far precipitare i  
**solfori più solubili**)



per ottenere i  
**carbonati  
insolubili**



**Tutti gli altri metalli  
sono solubili**

# Cationi del Gruppo 1

Gruppo dei cationi che formano cloruri insolubili:  $Pb^{2+}$ ,  $Hg_2^{2+}$ ,  $Ag^+$

$$K_{PS} (PbCl_2) = 1.6 \times 10^{-5}$$
$$K_{PS} (AgCl) = 1.8 \times 10^{-10}$$
$$K_{PS} (Hg_2Cl_2) = 1.3 \times 10^{-18}$$

