

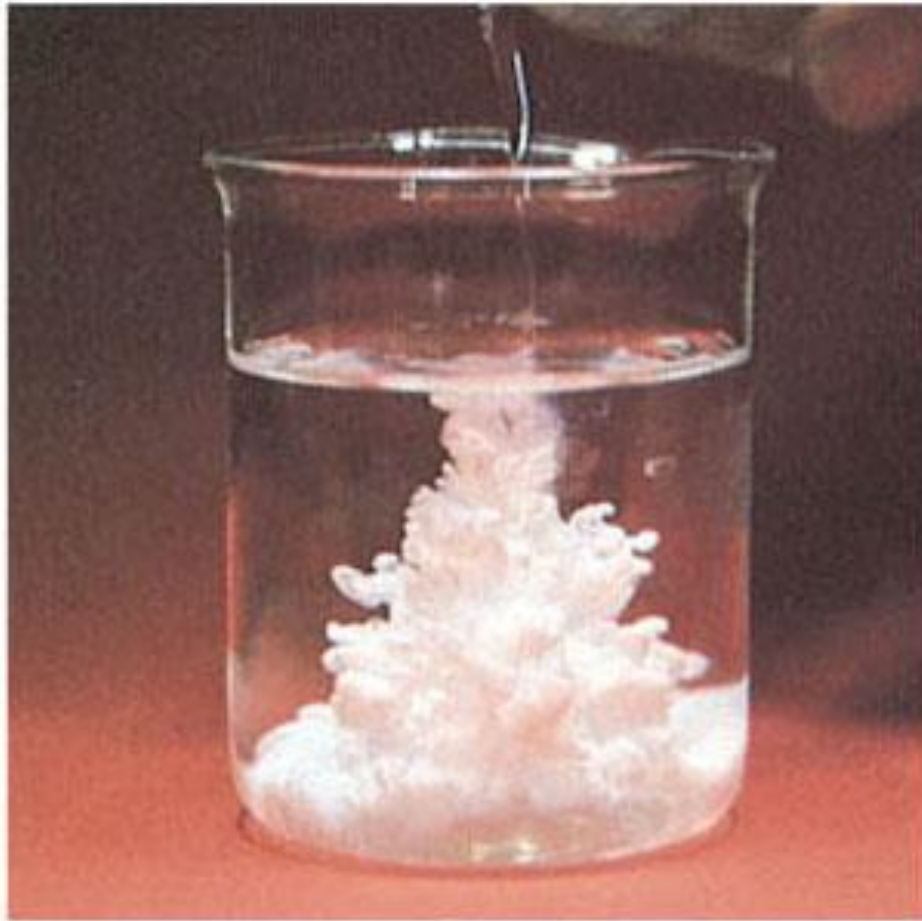
Programma

Misure ed Unità di misura. Incertezza della misura. Cifre significative. Notazione scientifica. Atomo e peso atomico. Composti, molecole e ioni. Formula molecolare e peso molecolare. Mole e massa molare. Formula chimica: empirica e molecolare. Nomenclatura dei composti inorganici. Equazioni chimiche. Bilanciamento delle equazioni chimiche. Calcolo stechiometrico delle quantità molari e delle masse. Reagente limitante. Resa di reazione. Soluzioni e loro concentrazione. Leggi dei gas ideali (cenni). Equilibrio chimico gassoso ed in soluzione acquosa. Legge di azione di massa. Principio di Le Chatelier e quoziente di reazione Acidi e Basi. Equilibri Acido-Base: autoprotolisi dell'acqua; pH; idrolisi di sali; soluzioni tampone; titolazioni acido-base (cenni). **Equilibrio di solubilità: solubilità e prodotto di solubilità; previsione di precipitazione; effetto dello ione in comune, del pH, della temperatura.** Reazioni di ossidoriduzione e loro bilanciamento. Elettrochimica: bilanciamento delle reazioni redox con il metodo delle semireazioni; serie elettrochimica; celle galvaniche.

Solubilità dei sali

Prodotto di solubilità

**Aggiunta di una soluzione di NaCl ad una di AgNO₃:
formazione di un precipitato -AgCl-**



Charles Steele

Solubilità dei sali

- **solubilità**: quantità massima di soluto che si può sciogliere in una determinata quantità o volume di solvente
- **soluzione satura**: soluzione **in equilibrio** nella quale il soluto ha raggiunto la sua solubilità massima ed è presente anche come corpo di fondo
- un sale è detto **solubile** se la sua solubilità è maggiore di 10 g l^{-1}

es.: a 25°C AgClO_4 5570 g l^{-1} ($\sim 27 \text{ mol l}^{-1}$)
- un sale è detto **insolubile** se la sua solubilità è minore di 0.1 g l^{-1}

es.: a 25°C AgCl 0.0018 g l^{-1} ($1.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$)

Solubilità

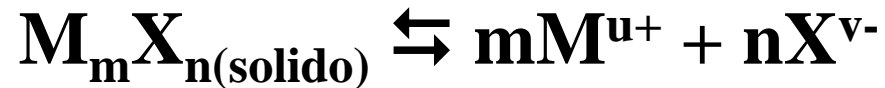
Stabilite le condizioni di equilibrio di una soluzione satura (equilibrio dinamico tra sale indisciolto e sale in soluzione) la concentrazione del sale, che è la massima a quella temperatura, è definita **solubilità del sale**

Si tratta di un equilibrio eterogeneo

Per definizione la **solubilità** è la concentrazione di una soluzione satura. Massima quantità di soluto che si può sciogliere in 100 g di un dato solvente ad una data temperatura.

Prodotto di solubilità (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:

$$K_{ps} = [M^{u+}]^m [X^{v-}]^n$$

La costante è indipendente dalla quantità della fase solida purché essa sia presente

Esempi di calcolo

Sapendo che K_{ps} del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ è 1.6×10^{-14} ,
calcolarne la solubilità espressa in g dm^{-3}

**Sapendo che K_{ps} del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ è 1.6×10^{-14} ,
calcolarne la solubilità espressa in g dm^{-3}**

$$K_{ps} = [\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

Se x è la concentrazione degli ioni Fe^{2+} in soluzione,
quella degli ioni OH^- risulterà $2x$, quindi posso
scrivere:

$$K_{ps} = [\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = x(2x)^2 = 1.6 \times 10^{-14}$$

$$x = 1.6 \times 10^{-5}$$

la solubilità risulterà:

$$1.6 \times 10^{-5} \times 89.87 = 1.438 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}$$

Sapendo che la solubilità del CaCO_3 è 9.0×10^{-5} mol/l, determinare il prodotto di solubilità

Sapendo che la solubilità del CaCO_3 è 9.0×10^{-5} mol/l, determinare il prodotto di solubilità



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

Dato che da ogni mole di CaCO_3 che si dissocia si formano una mole di ioni Ca^{2+} ed una di ioni CO_3^{2-} avrò:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = (9.0 \cdot 10^{-5})^2 = 8.1 \cdot 10^{-9}$$

La K_{ps} di $Mg(OH)_2$ è 1.2×10^{-11} . Calcolare il pH di una soluzione satura di $Mg(OH)_2$.

La K_{ps} di $Mg(OH)_2$ è 1.2×10^{-11} . Calcolare il pH di una soluzione satura di $Mg(OH)_2$.



$$K_{ps} = [Mg^{2+}] [OH^-]^2$$

Per ogni molecola di sale disciolto si formano uno ione Mg^{2+} e due ioni OH^- . Se x è la $[OH^-]$ nella soluzione satura di idrossido di magnesio posso scrivere:

$$K_{ps} = (x/2) x^2 = 1.2 \cdot 10^{-11}$$

$$x = 2.9 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ e } pOH = 3.54$$

$$pH = 10.46$$

Fattori che influenzano la solubilità di un sale

- effetto dello ione comune
- pH
- formazione di complessi

Effetto dello ione a comune

Poiché il valore del K_{ps} dipende solo dalla temperatura, **il prodotto di solubilità deve risultare soddisfatto in qualunque soluzione che contenga ioni M^{u+} e X^{v-} , da qualunque composto essi provengano.**

Dal **principio di Le Chatelier** si può quindi prevedere che la solubilità di un sale diminuisca in una soluzione contenente uno **ione a comune** con il sale.

**Si determini la solubilità di AgCl in una soluzione
0.10 M in NaCl. $K_{ps} 2.8 \times 10^{-10}$**

Si determini la solubilità di AgCl in una soluzione 0.10 M in NaCl.

La concentrazione totale di Cl⁻ in soluzione sarà data da 0.10 M più quella che deriva dalla solubilizzazione di AgCl. Se $x = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$ derivanti dal sale

$$K_{ps} = 2.8 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = x(x+0.10)$$

$$2.8 \times 10^{-10} \approx x(0.10)$$

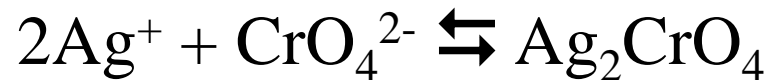
$$x = [\text{Ag}^+] = 2.8 \times 10^{-9}$$

In acqua pura la solubilità sarebbe stata

$$[\text{Ag}^+] = 1.6 \times 10^{-5}$$

50 cm³ di una soluzione 0.110M di AgNO₃ sono aggiunti a 50 cm³ di una soluzione 0.065M di K₂CrO₄. Calcolare la concentrazione degli ioni in soluzione sapendo che la K_{ps} di Ag₂CrO₄ è 1.9 x 10⁻¹².

Gli ioni in soluzione portano alla precipitazione di Ag₂CrO₄ dato il suo basso valore di K_{ps}, secondo la reazione:



Le moli totali di Ag⁺ e CrO₄²⁻ sono:

$$0.110 \times 50 \times 10^{-3} = 5.5 \times 10^{-3} \text{ mol di Ag}^+$$

$$0.065 \times 50 \times 10^{-3} = 3.25 \times 10^{-3} \text{ mol di CrO}_4^{2-}$$

Se tutto il cromato di argento precipita ho che tutte le mol di Ag^+ ($5.5 \cdot 10^{-3}$ mol) fanno precipitare $5.5 \cdot 10^{-3}/2$ mol di CrO_4^{2-} nel **volume totale risultante di 100 cm^3** .

Tuttavia per soddisfare l'equilibrio di solubilità la $[\text{Ag}^+]$ che rimarrà in soluzione sarà x e la concentrazione di cromato sarà quindi data da:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = ((3.25 \cdot 10^{-3} - 2.75 \cdot 10^{-3})\text{mol}/0.1\text{dm}^3) + x/2$$

$$K_{\text{ps}} = (5.0 \cdot 10^{-3} + x/2) x^2 = 1.9 \cdot 10^{-12}$$

Trascurando $x/2$ rispetto a $5.0 \cdot 10^{-3}$ si ottiene:

$$x = [\text{Ag}^+] = 2.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{quindi } [\text{CrO}_4^{2-}] = 1.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

L'approssimazione fatta è corretta

Ridiscioglimento di precipitati attraverso variazioni di pH

Se nell'equazione del prodotto di solubilità sono presenti ioni H^+ , OH^- o in generale ioni la cui concentrazione dipende dal pH (come S^{2-} , CH_3COO^- , ...)
la solubilità del composto varia col pH e quindi può essere controllata.

Calcolare il pH a cui inizia la precipitazione dell'idrossido ferrico, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ da una soluzione 0.025 M di sale ferrico. K_{ps} di $\text{Fe}(\text{OH})_3 = 1.1 \cdot 10^{-36}$

Calcolare il pH a cui inizia la precipitazione dell'idrossido ferrico, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ da una soluzione 0.025 M di sale ferrico. K_{ps} di $\text{Fe}(\text{OH})_3 = 1.1 \cdot 10^{-36}$

La soluzione del sale contiene $[\text{Fe}^{3+}] = 0.025 \text{ M}$ quindi:

$$K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 0.025 [\text{OH}^-]^3$$

$$\text{Da cui } [\text{OH}^-] = 3.5 \cdot 10^{-12}$$

$$\text{e } \text{pH} = 2.54$$

**Una soluzione acida contiene 0.025 M di Fe^{3+} e di Mg^{2+} .
Gradatamente si innalza il pH per aggiunta di una base.
Determinare quale idrossido precipita per primo e la sua
concentrazione in soluzione quando inizia a precipitare
l'altro. $K_{ps} \text{Mg}(\text{OH})_2 = 1.1 \cdot 10^{-11}$ $K_{ps} \text{Fe}(\text{OH})_3 = 1.1 \cdot 10^{-36}$**

**Una soluzione acida contiene 0.025 M di Fe^{3+} e di Mg^{2+} .
Gradatamente si innalza il pH per aggiunta di una base.
Determinare quale idrossido precipita per primo e la sua
concentrazione in soluzione quando inizia a precipitare
l'altro. $K_{ps} \text{Mg}(\text{OH})_2 = 1.1 \cdot 10^{-11}$ $K_{ps} \text{Fe}(\text{OH})_3 = 1.1 \cdot 10^{-36}$**

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ inizia a precipitare alla $[\text{OH}^-]$ data da:

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 0.025 \times [\text{OH}^-]^2 = 1.1 \cdot 10^{-11}$$

$$[\text{OH}^-] = 2.1 \cdot 10^{-5} \text{ cioè al pH} = 9.32$$

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ inizia a precipitare alla $[\text{OH}^-]$ data da:

$$K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 0.025 \times [\text{OH}^-]^3 = 1.1 \cdot 10^{-36}$$

$$[\text{OH}^-] = 3.53 \cdot 10^{-12} \text{ cioè al pH} = 2.54$$

Precipita per primo $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Quando inizia a precipitare $\text{Mg}(\text{OH})_2$ la $[\text{OH}^-]$ è pari a $2.1 \cdot 10^{-5}$ quindi a tale concentrazione di idrossido ho che la $[\text{Fe}^{3+}]$ è data da:

$$K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = [\text{Fe}^{3+}] \times (2.1 \cdot 10^{-5})^3 = 1.1 \cdot 10^{-36}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 1.1 \cdot 10^{-36} / (2.1 \cdot 10^{-5})^3 = 1.2 \cdot 10^{-22} \text{ M}$$

La $[\text{Fe}^{3+}]$ è quindi trascurabile rispetto alla quantità iniziale (0.025 M)

cioè al pH di 9.32 tutto $\text{Fe}(\text{OH})_3$ è precipitato quantitativamente

Una soluzione acida contiene $2 \cdot 10^{-7}$ M di Fe^{3+} e 0.025 M di Mg^{2+} . Gradatamente si innalza il pH per aggiunta di una base. Determinare quale idrossido precipita per primo

Una soluzione acida contiene $2 \cdot 10^{-7}$ M di Fe^{3+} e 0.025 M di Mg^{2+} . Gradatamente si innalza il pH per aggiunta di una base. Determinare quale idrossido precipita per primo

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ inizia a precipitare alla $[\text{OH}^-]$ data da:

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 0.025 \times [\text{OH}^-]^2 = 1.1 \cdot 10^{-11}$$

$$[\text{OH}^-] = 2.1 \cdot 10^{-5} \text{ cioè al pH} = 9.32$$

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ inizia a precipitare alla $[\text{OH}^-]$ data da:

$$K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 2 \cdot 10^{-7} \times [\text{OH}^-]^3 = 1.1 \cdot 10^{-36}$$

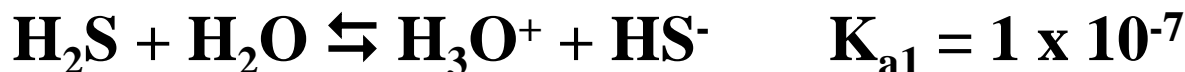
$$[\text{OH}^-] = 1.76 \cdot 10^{-10} \text{ cioè al pH} = 4.25$$

Precipita per primo $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ma la differenza del pH a cui iniziano le due precipitazioni è significativamente ridotta

Solfuri di metalli bivalenti

$$K_{ps} = [M^{2+}] [S^{2-}]$$

$[S^{2-}]$ dipende da H^+ perché S^{2-} è una base.



$$[S^{2-}] = K_{a1} K_{a2} [H_2S]/[H^+]^2 = 1.1 \cdot 10^{-20} [H_2S]/[H^+]^2$$

Facendo gorgogliare H_2S in acqua si ottiene una soluzione satura in H_2S che ha una concentrazione di 0.1 M.

Quindi $[S^{2-}] = 1.1 \cdot 10^{-21}/[H^+]^2$ e la concentrazione di M^{2+} può essere controllata variando il pH della soluzione.

Una soluzione contenente 0.010 M di Ni²⁺ e di Co²⁺ viene saturata con H₂S_(g). Determinare quale solfuro precipita per primo a quale pH, e se è possibile precipitare selettivamente, controllata, i due solfuri. K_{ps} NiS = 1.0 10⁻²², K_{ps} CoS = 5.0 10⁻²²

Una soluzione contenente 0.010 M di Ni^{2+} e di Co^{2+} viene saturata con $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$. Determinare quale solfuro precipita per primo a quale pH, e se è possibile precipitare selettivamente, controllata, i due solfuri. $K_{ps} \text{NiS} = 1.0 \cdot 10^{-22}$, $K_{ps} \text{CoS} = 5.0 \cdot 10^{-22}$

Essendo $K_{ps}(\text{NiS}) < K_{ps}(\text{CoS})$ ed essendo uguali le concentrazioni iniziali degli ioni bivalenti, **NiS precipiterà per primo** quando la $[\text{S}^{2-}]$ è:

$$K_{ps} = [\text{Ni}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = 0.010 \times [\text{S}^{2-}] = 1.0 \cdot 10^{-22}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 1.0 \cdot 10^{-20} \text{ M}$$

La $[S^{2-}]$ è dipendente dal pH:

$$K = K_{a1} \times K_{a2} = 1.1 \cdot 10^{-20} = [H^+]^2 [S^{2-}] / [H_2S]$$

$$[S^{2-}] = 1.1 \cdot 10^{-20} [H_2S] / [H^+]^2$$

La soluzione è saturata con H_2S abbiamo, quindi, $[H_2S] = 0.1$ M, da cui la $[H^+]$ corrispondente alla $[S^{2-}]$ a cui inizia a precipitare NiS risulta:

$$[H^+]^2 = 1.1 \cdot 10^{-20} \times 0.1 / 1.0 \cdot 10^{-20} = 3.3 \cdot 10^{-1} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 0.48$$

Vediamo ora se tutto il Ni^{2+} precipita come solfuro prima che inizi la precipitazione di CoS :

$$K_{ps} = [\text{Co}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = 0.010 \times [\text{S}^{2-}] = 5.0 \cdot 10^{-22}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 5.0 \cdot 10^{-20} \text{ M}$$

La precipitazione di CoS inizia quando $[\text{S}^{2-}] = 5.0 \cdot 10^{-20} \text{ M}$, a tale concentrazione di solfuro il Ni^{2+} ancora in soluzione è:

$$K_{ps} = [\text{Ni}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = [\text{Ni}^{2+}] \times 5.0 \cdot 10^{-20} = 1.0 \cdot 10^{-22}$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = 2.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

pari al 20% di quella iniziale quindi è impossibile separare qualitativamente i due ioni per precipitazione selettiva con solfuri