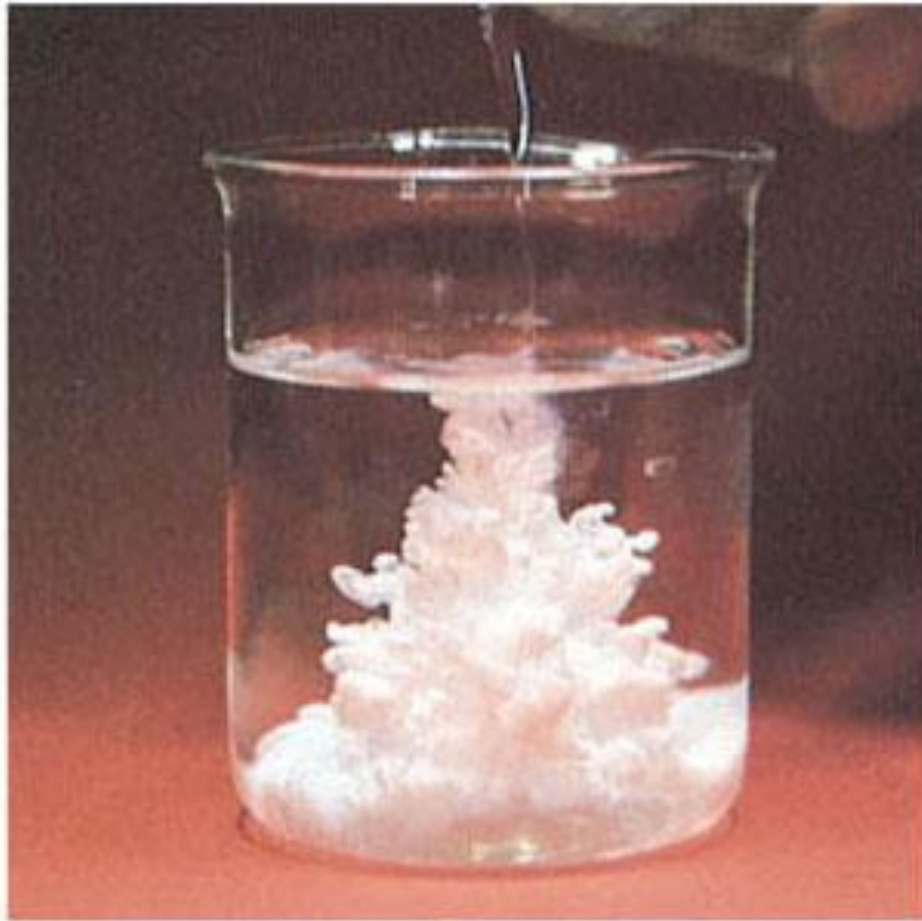


# **Solubilità dei sali**

## **Prodotto di solubilità**

**Aggiunta di una soluzione di NaCl ad una di  $\text{AgNO}_3$ :  
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  $10 \text{ g l}^{-1}$ 

es.: a  $25^\circ\text{C}$     $\text{AgClO}_4$     $5570 \text{ g l}^{-1}$    ( $\sim 27 \text{ mol l}^{-1}$ )
- un sale è detto **insolubile** se la sua solubilità è minore di  $0.1 \text{ g l}^{-1}$ 

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

# Solubilità

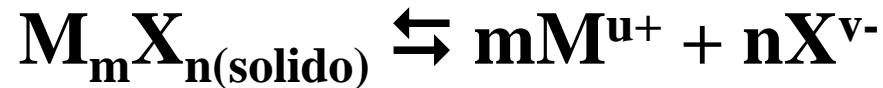
**Stabilite le condizioni di equilibrio di una soluzione satura (equilibrio dinamico tra sale indisciolto e sale in soluzione) la concentrazione del sale, che è la massima a quella temperatura, è definita **solubilità del sale****

*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  $1.6 \times 10^{-14}$ ,  
calcolarne la solubilità espressa in  $\text{g dm}^{-3}$

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

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

Se  $x$  è la concentrazione degli ioni  $\text{Fe}^{2+}$  in soluzione,  
quella degli ioni  $\text{OH}^-$  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  $\text{CaCO}_3$  è  $9.0 \times 10^{-5}$  mol/l, determinare il prodotto di solubilità**

**Sapendo che la solubilità del  $\text{CaCO}_3$  è  $9.0 \times 10^{-5}$  mol/l, determinare il prodotto di solubilità**



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

Dato che da ogni mole di  $\text{CaCO}_3$  che si dissocia si formano una mole di ioni  $\text{Ca}^{2+}$  ed una di ioni  $\text{CO}_3^{2-}$  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  $1.2 \times 10^{-11}$ . Calcolare il pH di una soluzione satura di  $Mg(OH)_2$ .**

**La  $K_{ps}$  di  $Mg(OH)_2$  è  $1.2 \times 10^{-11}$ . 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<sup>-</sup> 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**

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

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

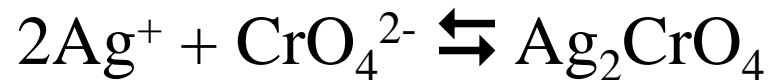
$$x = [\text{Ag}^+] = 2.8 \times 10^{-9}$$

**In acqua pura la solubilità sarebbe stata**

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

**50 cm<sup>3</sup> di una soluzione 0.110M di AgNO<sub>3</sub> sono aggiunti a 50 cm<sup>3</sup> di una soluzione 0.065M di K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Calcolare la concentrazione degli ioni in soluzione sapendo che la K<sub>ps</sub> di Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> è 1.9 x 10<sup>-12</sup>.**

Gli ioni in soluzione portano alla precipitazione di Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> dato il suo basso valore di K<sub>ps</sub>, secondo la reazione:



Le moli totali di Ag<sup>+</sup> e CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 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  $\text{Ag}^+$  ( $5.5 \cdot 10^{-3}$  mol) fanno precipitare  $5.5 \cdot 10^{-3}/2$  mol di  $\text{CrO}_4^{2-}$  nel **volume totale risultante di  $100 \text{ cm}^3$** .

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  $\text{Fe}^{3+}$  e di  $\text{Mg}^{2+}$ .  
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  $\text{Fe}^{3+}$  e di  $\text{Mg}^{2+}$ . 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  $\text{Fe}^{3+}$  e 0.025 M di  $\text{Mg}^{2+}$ . 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  $\text{Fe}^{3+}$  e  $0.025$  M di  $\text{Mg}^{2+}$ . 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:

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

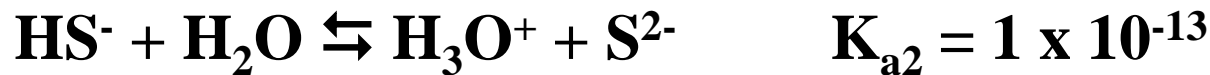
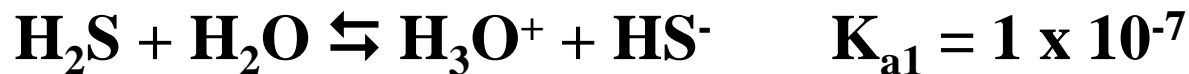
$$[\text{OH}^-] = 1.76 \cdot 10^{-10} \text{ cioè al pH} = 4.25$$

**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  $\text{Ni}^{2+}$  e di  $\text{Co}^{2+}$  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.  $K_{ps} \text{NiS} = 1.0 \cdot 10^{-22}$ ,  $K_{ps} \text{CoS} = 5.0 \cdot 10^{-22}$**

Una soluzione contenente 0.010 M di  $\text{Ni}^{2+}$  e di  $\text{Co}^{2+}$  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  $\text{Ni}^{2+}$  precipita come solfuro prima che inizi la precipitazione di  $\text{CoS}$ :

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

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

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

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

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

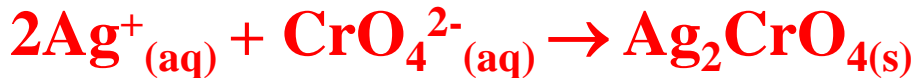
pari al 20% di quella iniziale quindi è impossibile separare qualitativamente i due ioni per precipitazione selettiva con solfuri

# Titolazioni per precipitazione (i cloruri secondo Mohr)

Questo metodo serve per determinare la concentrazione degli ioni cloruro in una soluzione attraverso una titolazione con il nitrato d'argento. Quando il nitrato d'argento viene aggiunto alla soluzione contenente cloruri si forma un precipitato bianco di cloruro di argento.

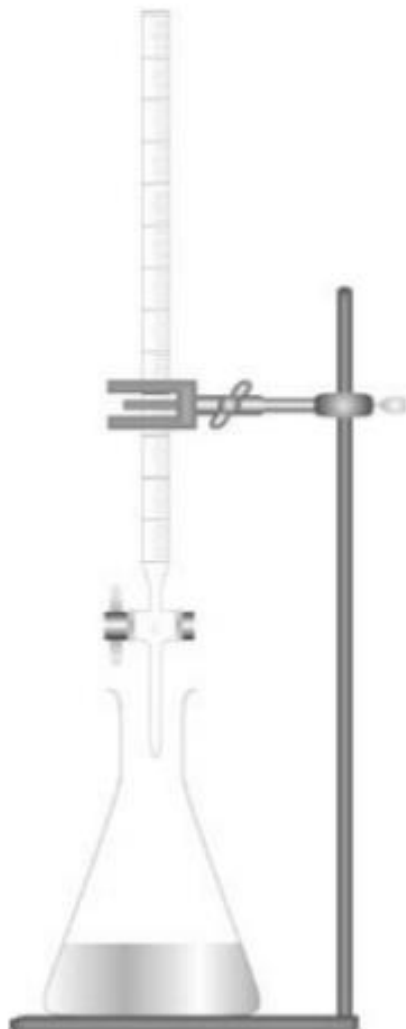


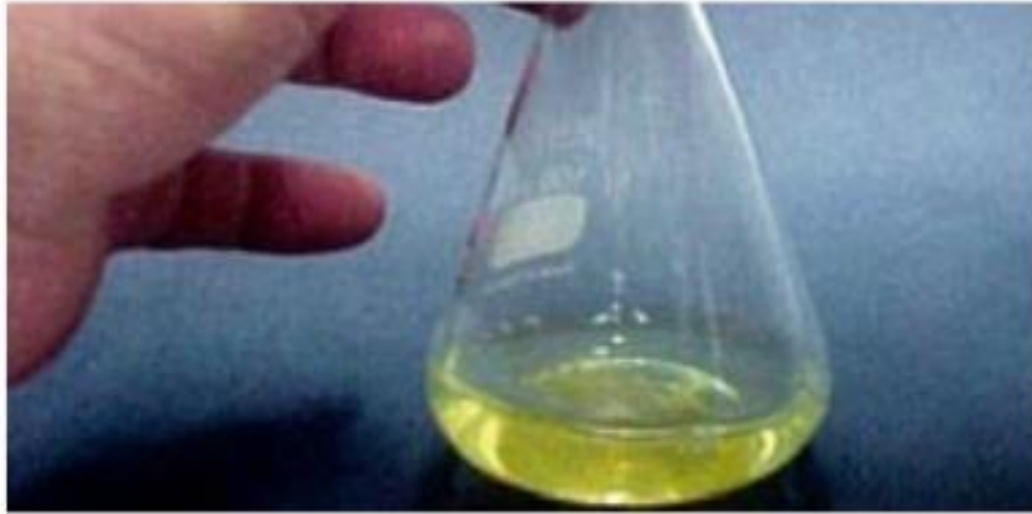
Il punto finale della titolazione si raggiunge quando tutti gli ioni cloruro sono precipitati. A questo punto gli ioni argento in eccesso reagiscono con gli ioni cromato dell'indicatore cromato di potassio e formano un precipitato rosso-bruno di cromato di argento.



# Titolazioni per precipitazione (i cloruri secondo Mohr)

Il metodo di Mohr può essere utilizzato per determinare la concentrazione degli ioni cloruro nelle acque, nei farmaci...





Prima dell'aggiunta del nitrato d'argento la soluzione è di colore giallo per la presenza dell'indicatore cromato di potassio.

**Il punto finale della titolazione è identificato dalla presenza di un precipitato di colore rosso-bruno**



Beuta a sinistra: prima del punto finale della titolazione l'aggiunta di ioni  $\text{Ag}^+$  porta alla formazione di un precipitato di cloruro d'argento. La soluzione diventa torbida.

Beuta centrale: al punto finale della titolazione tutti gli ioni cloruro sono precipitati. Il leggero eccesso di  $\text{Ag}^+$  precipita come cromato d'argento dando un leggero colore rosso-bruno alla soluzione.

Beuta a destra: se si continua l'aggiunta di  $\text{Ag}^+$  oltre il punto finale si osserva un'ulteriore precipitazione di cromato di argento e la soluzione diventa più scura.

**N.B. La titolazione deve essere bloccata quando si osserva la prima comparsa di colore rosso-bruno.**

# Titolazioni per precipitazione (i cloruri secondo Mohr)

Il metodo di Mohr può essere utilizzato solo in un intervallo di pH compreso tra 6.5 e 9.0; se il pH è inferiore a 6.5, gli ioni cromato reagiscono con gli ioni  $H^+$  per formare  $HCrO_4^-$ . Questo causa un rallentamento della precipitazione del cromato di argento e porta ad un errore in eccesso. Se il pH è superiore a 9.0, l'argento precipita come  $AgOH$  che è più insolubile del cloruro d'argento, portando di nuovo ad un errore per eccesso.

# I cloruri nelle acque

Numerosi cloruri si trovano in natura come minerali. Oltre al cloruro di sodio  $\text{NaCl}$ , nell'acqua ne sono presenti molti altri tra cui i cloruri di alluminio ( $\text{AlCl}_3$ ), calcio ( $\text{CaCl}_2$ ) e potassio ( $\text{KCl}$ ). Lo ione cloruro costituisce lo 0,045% della crosta terrestre, mentre l'acqua di mare contiene 19,4 g Cl/L. Quindi, la presenza di cloruri nell'acqua ha generalmente origine minerale, poiché le acque se ne arricchiscono durante il passaggio attraverso le rocce sedimentarie. Tuttavia i cloruri possono avere **anche origine organica** e in tal caso hanno elevate concentrazioni e sono indicatori di inquinamento provocato da scarichi civili e industriali o pratiche zootecniche.

# I cloruri nelle acque

**Non ci sono studi che dimostrano la tossicità dei cloruri.** Tuttavia il DLgs 31/2001 stabilisce la concentrazione massima di cloruri nell'acqua potabile pari a 250 mg/L. Alte concentrazioni di cloruri, anche al di sotto del limite, possano conferire all'acqua un **odore sgradevole** e un sapore salino, aumentano la conducibilità elettrica delle acque e conseguentemente il residuo fisso.

# I cloruri nelle acque

**Il cloro**, inoltre, **viene utilizzato nel trattamento delle acque** a scopo potabile per la loro disinfezione, grazie all'elevata capacità ossidante. Il processo normalmente effettuato dagli enti di gestione è **la clorazione**, cioè l'aggiunta di ipoclorito di sodio ( $\text{NaClO}$ ) all'acqua; le proprietà di disinfezione dell'ipoclorito si basano sullo sviluppo di acido ipocloridrico e ossigeno. Questi due composti sono in grado di uccidere i microrganismi danneggiandone le membrane protettive. L'efficacia della disinfezione avviene preferibilmente quando il pH è compreso fra 5.5 e 7.5. La concentrazione di ipoclorito di sodio viene determinata come cloro residuo libero e secondo la normativa italiana non può superare il valore di 0,2 milligrammi per litro, parametro monitorato dai gestori.