

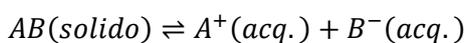
## Equilibri di precipitazione

- prodotto ionico (Pi): prodotto delle concentrazioni degli ioni provenienti dalla dissociazione del composto in soluzione  $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$
- prodotto di solubilità ( $K_{ps}$ ): prodotto delle concentrazioni degli ioni provenienti dalla dissociazione del composto in soluzione satura

La concentrazione del soluto nella soluzione satura è detta *solubilità (s)*, moli/litro, e rappresenta la massima concentrazione di uno ione in soluzione.

## Solubilità e prodotto di solubilità

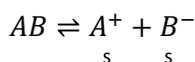
Nella condizione di equilibrio tra un composto scarsamente solubile ed i suoi ioni in soluzione si ha:



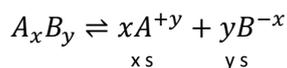
$$K_{eq} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

$$K_{ps} = [A^+] \cdot [B^-]$$

$A_x$  Il prodotto di solubilità è la  $K_{eq}$  della reazione per cui un sale poco solubile si scioglie liberando i suoi ioni, è definito esclusivamente in soluzioni sature (soluzioni contenenti un eccesso di solido non disciolto = corpo di fondo)



$$K_{ps} = [A^+] \cdot [B^-]; K_{ps} = s^2; \quad s = \sqrt{K_{ps}}$$



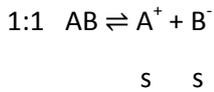
$$K_{ps} = [A^{+y}]^x \cdot [B^{-x}]^y; K_{ps} = (xs)^x \cdot (ys)^y; \quad s = \sqrt[x+y]{\frac{K_{ps}}{x^x \cdot y^y}}$$

- se il prodotto delle [ ] è maggiore del  $K_{ps}$  ci sarà precipitazione:  $[A^{+y}]^x \cdot [B^{-x}]^y > K_{ps} \downarrow$
- se il prodotto delle [ ] è minore del  $K_{ps}$  non ci sarà precipitazione:  $[A^{+y}]^x \cdot [B^{-x}]^y < K_{ps}$
- se il prodotto delle [ ] è uguale al  $K_{ps}$  ci sarà la solubilità massima:  $[A^{+y}]^x \cdot [B^{-x}]^y = K_{ps}$

## Effetto sulla solubilità dello ione a comune

L'aggiunta di ulteriore solido ad una soluzione satura non ha nessun effetto sull'equilibrio ma l'aggiunta di sostanze ioniche che liberano ioni che compaiono nell'espressione del  $K_{ps}$ , perturbano l'equilibrio del sistema. Applicazione del principio di *Le Chatelier*: un sale sarà meno solubile se uno dei suoi ioni costituenti è già presente in soluzione; *in generale, un composto poco solubile in acqua pura è ancora meno solubile in una soluzione contenente uno ione in comune con quelli del composto stesso.*

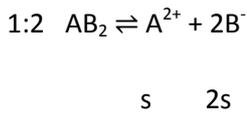
- **stechiometria e ione a comune**



$$K_{ps} = [A^+] \cdot [B^-]$$

$$s(H_2O) = \sqrt{K_{ps}}$$

$$s(IAC) = \frac{K_{ps}}{[IAC]}$$

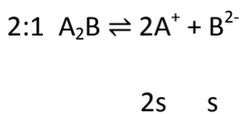


$$K_{ps} = [A^{2+}] \cdot [B^-]^2$$

$$s(H_2O) = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}}$$

$$s(A^{2+}) = \sqrt{\frac{K_{ps}}{4[IAC]}}$$

$$s(B^-) = \frac{K_{ps}}{[IAC]^2}$$

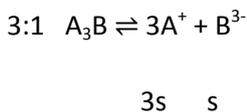


$$K_{ps} = [A^+]^2 \cdot [B^{2-}]$$

$$s(H_2O) = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}}$$

$$s(A^+) = \frac{K_{ps}}{[IAC]^2}$$

$$s(B^{2-}) = \sqrt{\frac{K_{ps}}{4[IAC]}}$$



$$K_{ps} = [A^+]^3 \cdot [B^{3-}] = (3s)^3 \cdot s = 27s^4$$

$$s(H_2O) = \sqrt[4]{\frac{K_{ps}}{27}}$$

$$s(A^+) = \frac{K_{ps}}{(10^{-1})^3}$$

$$s(B^{3-}) = \sqrt{\frac{K_{ps}}{27[IAC]}}$$

- **concentrazione:** *tanto più concentrato è lo ione e a comune tanto più diminuisce la solubilità*

Il miscelamento di 2 soluzioni può portare alla formazione di un sale poco solubile, e:

- non si forma precipitato  $[A] \cdot [B] < K_{ps}$
- si forma precipitato + eccesso anione  $[B^-]$
- si forma precipitato + eccesso catione  $[A^+]$
- si forma precipitato nessun eccesso

### Effetto ione a comune: risoluzione per via grafica



$$K_{PS} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \text{ (ramo iperbole)}$$

per trasformare il ramo d'iperbole in una retta si usa la notazione logaritmica

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

$$\log[\text{Ba}^{2+}] = \log K_{PS} - \log[\text{SO}_4^{2-}] \Rightarrow \log[\text{Ba}^{2+}] = \log K_{PS} + p[\text{SO}_4^{2-}]$$

Si costruisce un grafico portando sull'asse delle ascisse il  $pB^-$  ( $p[\text{SO}_4^{2-}]$ ) e sull'asse delle ordinate il  $\log [A^+]$  o  $\log [B^-]$  ( $\log [\text{Ba}^{2+}]$  o  $\log [\text{SO}_4^{2-}]$ ).

**retta  $pB$  ( $p\text{SO}_4^{2-}$ ):** la retta è fissa per tutti gli anioni  $[B^-]$

retta  $\log C$  ( $[\text{Ba}^{2+}]$ )

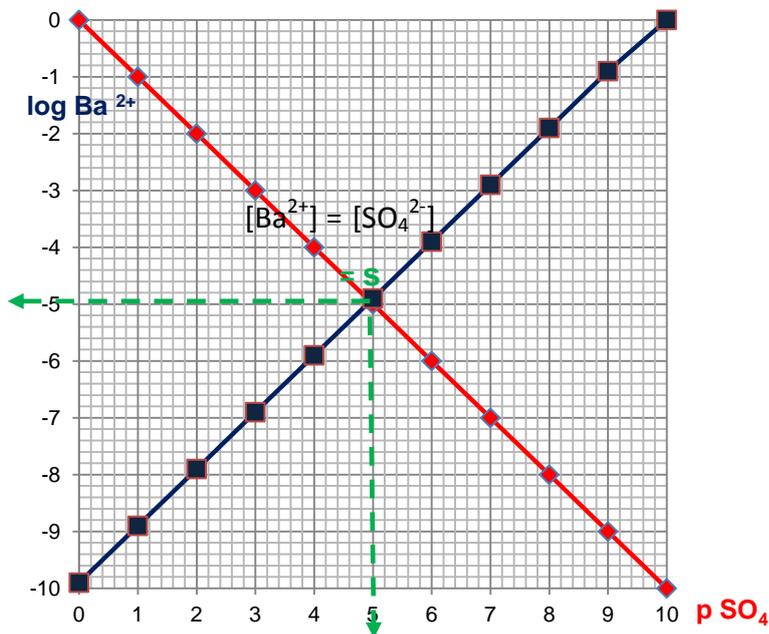
Si considera l'espressione  $\log[\text{Ba}^{2+}] = \log K_{PS} + p[\text{SO}_4^{2-}]$ ,  $K_{PS} = 1,1 \cdot 10^{-10}$

- $\text{H}_2\text{O}$ :

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

$$s \quad s \quad = s^2;$$

$$s = \sqrt{K_{PS}} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

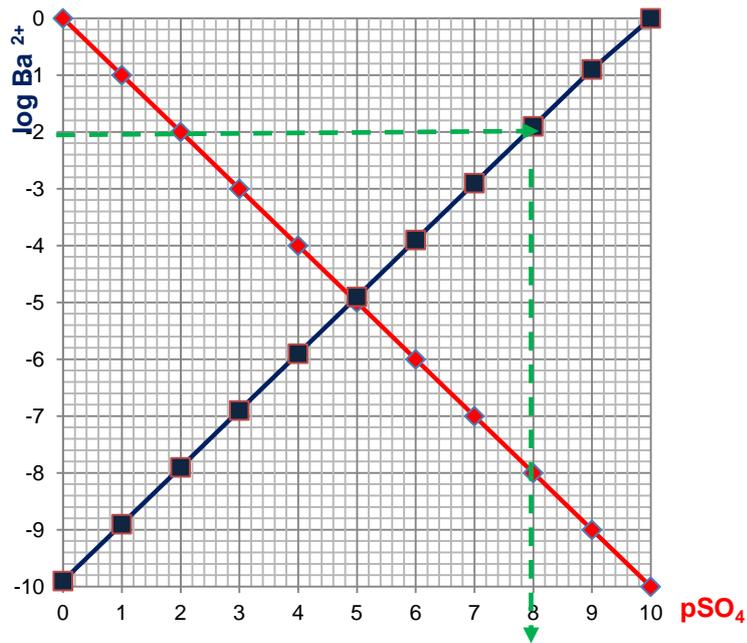


$s = \text{solubilità in H}_2\text{O} = 1,05 \cdot 10^{-5}$

- $[\text{Ba}^{2+}] = 10^{-2} \text{M}$  trascurabile

$$K_{PS} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = (s + 10^{-2}) \cdot s$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = s = \frac{K_{PS}}{10^{-2}} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{10^{-2}} = 1,1 \cdot 10^{-8} \text{M}$$

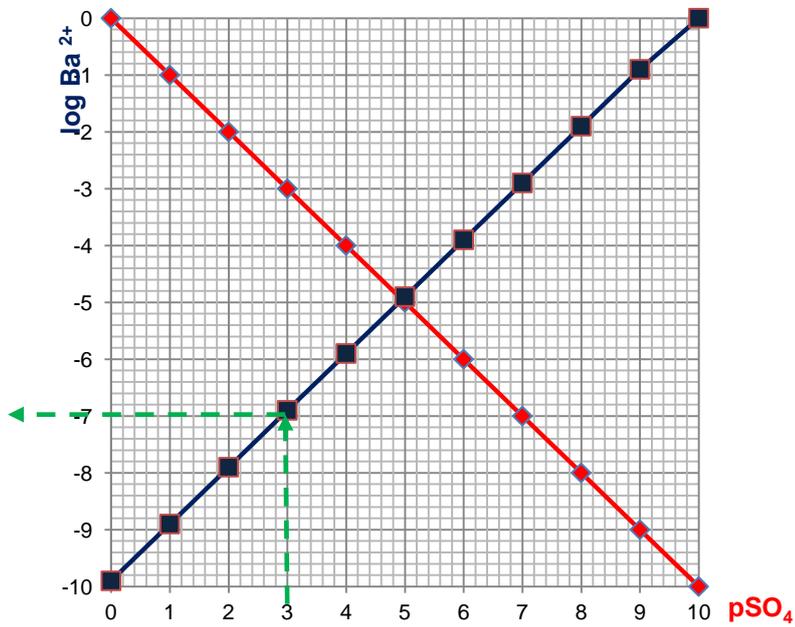


$s$  = solubilità in presenza dello ione comune  $[\text{Ba}^{++}] = 1,01 \cdot 10^{-8}$

- $[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-3} \text{ M}$

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = s \cdot (s + 10^{-3})$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = s = \frac{K_{ps}}{10^{-3}} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{10^{-3}} = 1,1 \cdot 10^{-7}$$



$s$  = solubilità in presenza dello ione comune  $[\text{SO}_4^{2-}] = 1,01 \cdot 10^{-7}$

### Effetto della stechiometria: risoluzione per via grafica



$$\log [A^+] = \log K_{ps} + pB$$

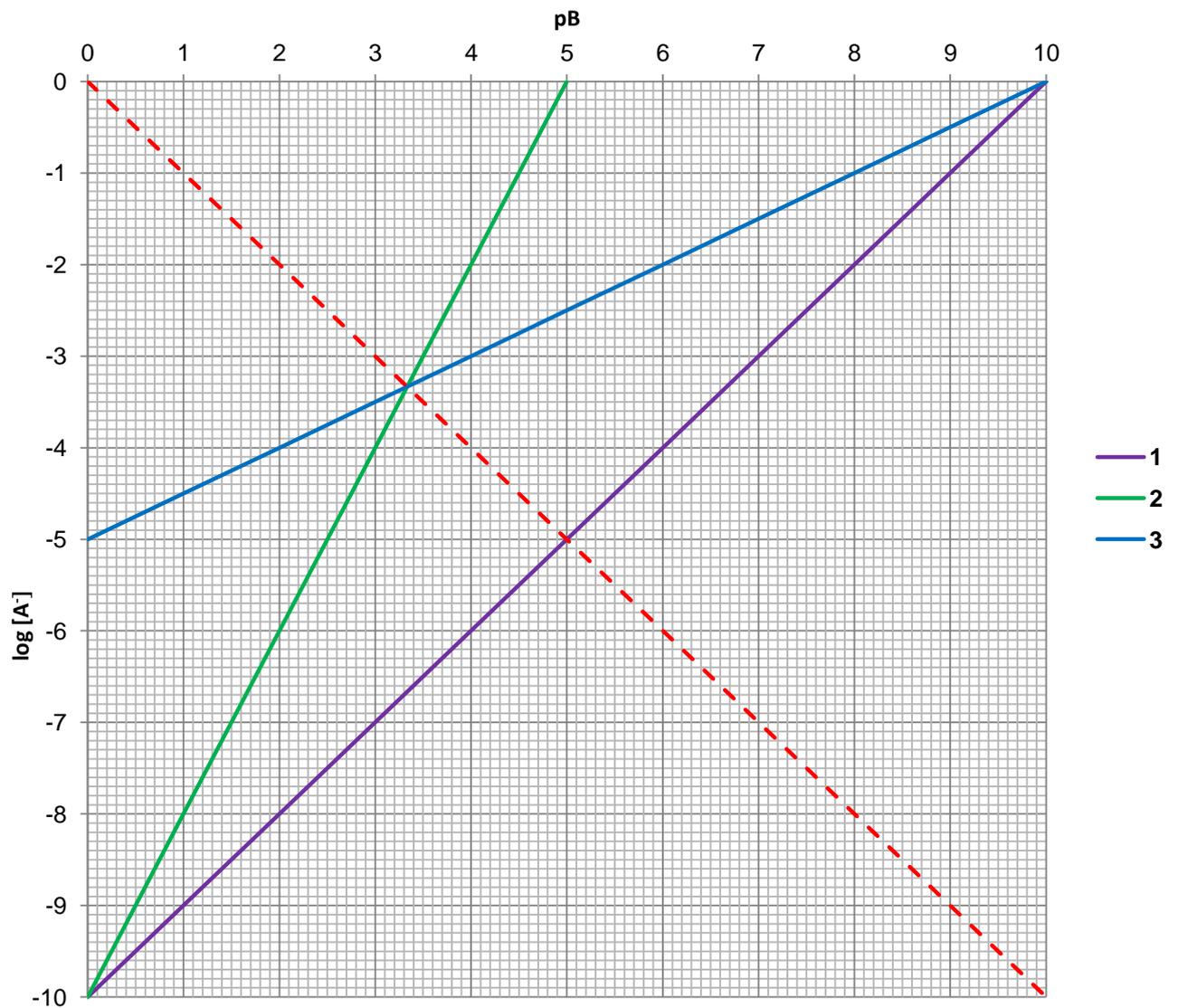


$$\log [A^{2+}] = \log K_{ps} + 2pB$$



$$\log [A^+] = 1/2 \log K_{ps} + 1/2 pB$$

$$K_{ps} = 10^{-10}$$



1.  $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$
2.  $AB_2 \rightleftharpoons A^{2+} + 2B^-$
3.  $A_2B \rightleftharpoons 2A^+ + B^{2-}$