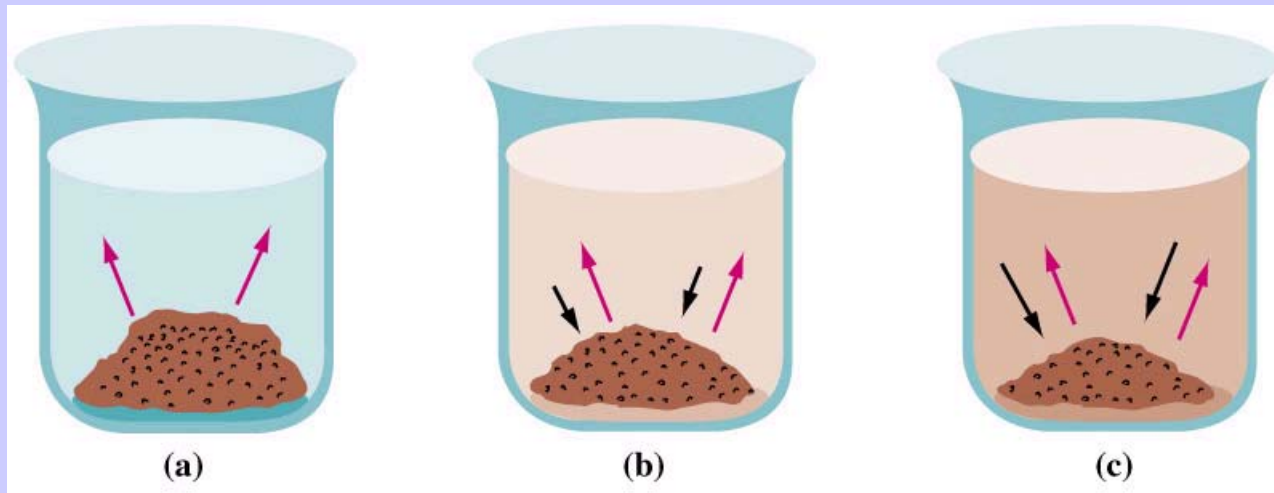


EQUILIBRI DI SOLUBILITA'

Solubilità

In generale solo una quantità finita di un solido si scioglie in un dato volume di solvente dando luogo ad una soluzione **satura**, cioè una soluzione in equilibrio con un eventuale solido in eccesso.



**Equilibrio
dinamico**

La concentrazione del soluto nella soluzione satura è detta **solubilità**. Ad esempio la solubilità di NaCl in acqua è di 36 g per 100 ml di acqua a 20°C o circa 6,15 M.

Molti composti ionici sono poco solubili o praticamente insolubili e instaurano un equilibrio (eterogeneo) con gli ioni costituenti nella soluzione satura.

Ad esempio per il cloruro di argento si ha:



cui corrisponde una costante di equilibrio K_{ps} , detta prodotto di solubilità:

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

Altri esempi di sali poco solubili sono:



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$$

Generalmente la **solubilità** è definita come il numero di moli di sale che si sciolgono per litro di soluzione.

Essa è indicata con **s** e può essere calcolata considerando la stechiometria dell'equilibrio di solubilità.

Ad esempio per i tre composti precedenti si ha:



$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] \quad \equiv \quad \text{moli di unità formula solubilizzate per litro di soluzione}$$



$$s = [\text{Pb}^{2+}] \quad s = [\text{I}^-]/2 \quad [\text{I}^-] = 2s$$



$$s = [\text{Ca}^{2+}]/3 \quad [\text{Ca}^{2+}] = 3s \quad s = [\text{PO}_4^{3-}]/2 \quad [\text{PO}_4^{3-}] = 2s$$

Calcolo del K_{ps} dalla solubilità - Calcolare il K_{ps} del PbI_2 sapendo che la sua solubilità è di $1,2 \times 10^{-3}$ mol/l



$$[Pb^{2+}] = s \quad [I^-] = 2s$$

$$K_{ps} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = s(2s)^2 = 4s^3$$

$$K_{ps} = 4s^3 = 4(1,2 \times 10^{-3})^3 = 6,9 \times 10^{-9}$$

Calcolo della solubilità dal K_{ps} - Calcolare la solubilità dell' $AgCl$ sapendo che il suo K_{ps} vale $1,8 \times 10^{-10}$



Concentraz. iniziali - 0 0

Variatz. concentraz. - +x +x

Concentraz. Equilibrio - x x

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = x \cdot x = x^2$$

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

$$x = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,8 \times 10^{-10}} = 1,4 \times 10^{-5}$$

$$s = x = 1,4 \times 10^{-5}$$

Calcolo della solubilità dal K_{ps} - Calcolare la solubilità del CaF_2 sapendo che il suo K_{ps} vale $3,4 \times 10^{-11}$



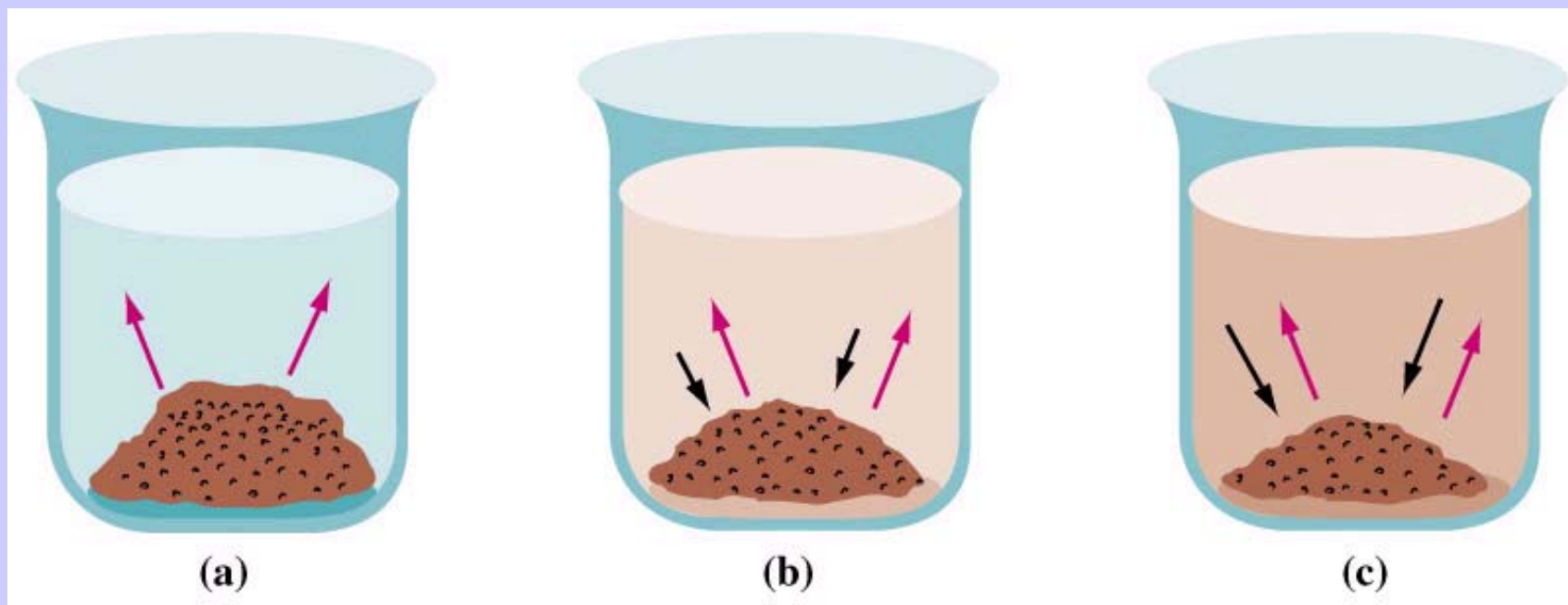
| | | | |
|------------------------|---|----|-----|
| Concentraz. iniziali | - | 0 | 0 |
| Variatz. concentraz. | - | +x | +2x |
| Concentraz. Equilibrio | - | x | 2x |

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2 = x(2x)^2 = 4x^3$$

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

$$x = \sqrt[3]{K_{ps}/4} = \sqrt[3]{3,4 \times 10^{-11} / 4} = 2,0 \times 10^{-4}$$

L'aggiunta di ulteriore solido ad una soluzione satura non ha nessun effetto sull'equilibrio (K_{ps} non dipende dalla concentrazione del solido).



L'aggiunta di sostanze ioniche che liberano gli ioni che compaiono nell'espressione del K_{ps} , perturbano l'equilibrio del sistema.

Effetto dello ione comune

Consideriamo ora la solubilità di un sale poco solubile in una soluzione contenente uno dei due ioni implicati nell'equilibrio di solubilità, ad esempio, di $\text{AgCl}(s)$ in una soluzione di NaCl .



In base al principio di Le Chatelier, l'equilibrio viene spostato verso sinistra dalla presenza di Cl^- per cui possiamo prevedere che la solubilità in NaCl sia inferiore a quella dell'acqua pura. Calcoliamo ad esempio la solubilità di AgBrO_3 , per il quale $K_{ps} = 5,8 \times 10^{-5}$, in una soluzione di NaBrO_3 0,10M.

In soluzione l' NaBrO_3 si dissocia completamente



per cui la soluzione è 0,10 M in BrO_3^- che uno ione in comune con l' AgBrO_3 :



1) Aggiungendo il sale poco solubile a $\text{NaBrO}_3(\text{aq})$:



| | | | |
|------------------------|---|----|--------|
| Concentraz. iniziali | - | 0 | 0,10 |
| Variatz. concentraz. | - | +x | +x |
| <hr/> | | | |
| Concentraz. Equilibrio | - | x | 0,10+x |

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+][\text{BrO}_3^-] = x \cdot (0,10 + x)$$

Si noti che x è molto piccolo per cui $0,10 + x \approx 0,10$

$$K_{\text{ps}} = x \cdot 0,10 \quad x = \frac{K_{\text{ps}}}{0,10} = \frac{5,8 \times 10^{-5}}{0,10} = 5,8 \times 10^{-4}$$

$$s = x = 5,8 \times 10^{-4}$$

Si noti che la solubilità è inferiore a quella in acqua pura:

$$x = \sqrt{K_{\text{ps}}} = \sqrt{5,8 \times 10^{-5}} = 7,6 \times 10^{-3}$$

2) Aggiungendo $\text{NaBrO}_3(\text{aq})$ al sale poco solubile:



| | | | |
|------------------------|---|--------------------------|--------------------------------|
| Concentraz. iniziali | - | $(K_{ps})^{1/2}$ | $0,1 + (K_{ps})^{1/2}$ |
| Variatz. concentraz. | - | $-x$ | $-x$ |
| Concentraz. Equilibrio | - | $7,6 \times 10^{-3} - x$ | $0,1 - 7,6 \times 10^{-3} - x$ |

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{BrO}_3^-]$$

x è molto piccolo per cui $0,1 - 7,6 \times 10^{-3} - x \approx 0,10$

$$K_{ps} = (7,6 \times 10^{-3} - x) \cdot 0,10 \quad x = 7,02 \times 10^{-3}$$

$$s = (7,6 \times 10^{-3} - 7,6 \times 10^{-3}) = 5,8 \times 10^{-4}$$

Lo stesso valore ottenuto nel calcolo precedente

Effetto del pH sulla solubilità

Nel caso in cui l'anione che partecipa ad un equilibrio di solubilità è la base coniugata di un acido debole, essa può essere protonata dagli ioni H^+ e di conseguenza la solubilità del sale poco solubile sarà influenzata dal pH.

Consideriamo ad esempio l'equilibrio di solubilità del CaF_2 :



Lo ione fluoruro, F^- , è la base coniugata dell'acido fluoridrico che è un acido debole e reagisce quindi con gli ioni idrogeno per ridare l'acido coniugato:



Tale reazione è molto spostata verso destra poiché la sua costante è molto grande:

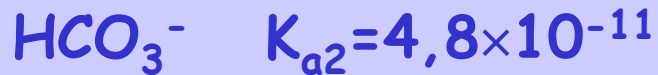
$$K=1 / K_a = 1/(6,8 \times 10^{-4}) = 1,4 \times 10^3$$

Lo ione fluoruro è quindi sottratto all'equilibrio di solubilità e, per il principio di Le Chatelier, tale equilibrio è spostato verso destra cioè verso la dissoluzione di altro CaF_2

Di conseguenza il fluoruro di calcio è più solubile in soluzione acida che in acqua: la solubilità aumenta al diminuire del pH.

Tale effetto è tanto maggiore quanto più debole è l'acido coniugato dell'anione implicato nell'equilibrio di solubilità. Infatti più debole è tale acido e più spostata a destra è la reazione dell'anione con H^+ per ridare l'acido ($K=1/K_a$)

L'aumento della solubilità con l'acidità è ad esempio molto maggiore per i carbonati che per i solfati, in accordo con le costanti acide dei loro rispettivi acidi coniugati:



Particolarmente elevato è l'aumento di solubilità con l'acidità di idrossidi poco solubili in cui l'anione è l' OH^- che reagisce con H^+ per dare l'acido coniugato H_2O che è particolarmente debole con



Precipitazione

Consideriamo due soluzioni di sali solubili contenenti ciascuna uno dei due ioni che partecipano ad un equilibrio di solubilità di un sale poco solubile.

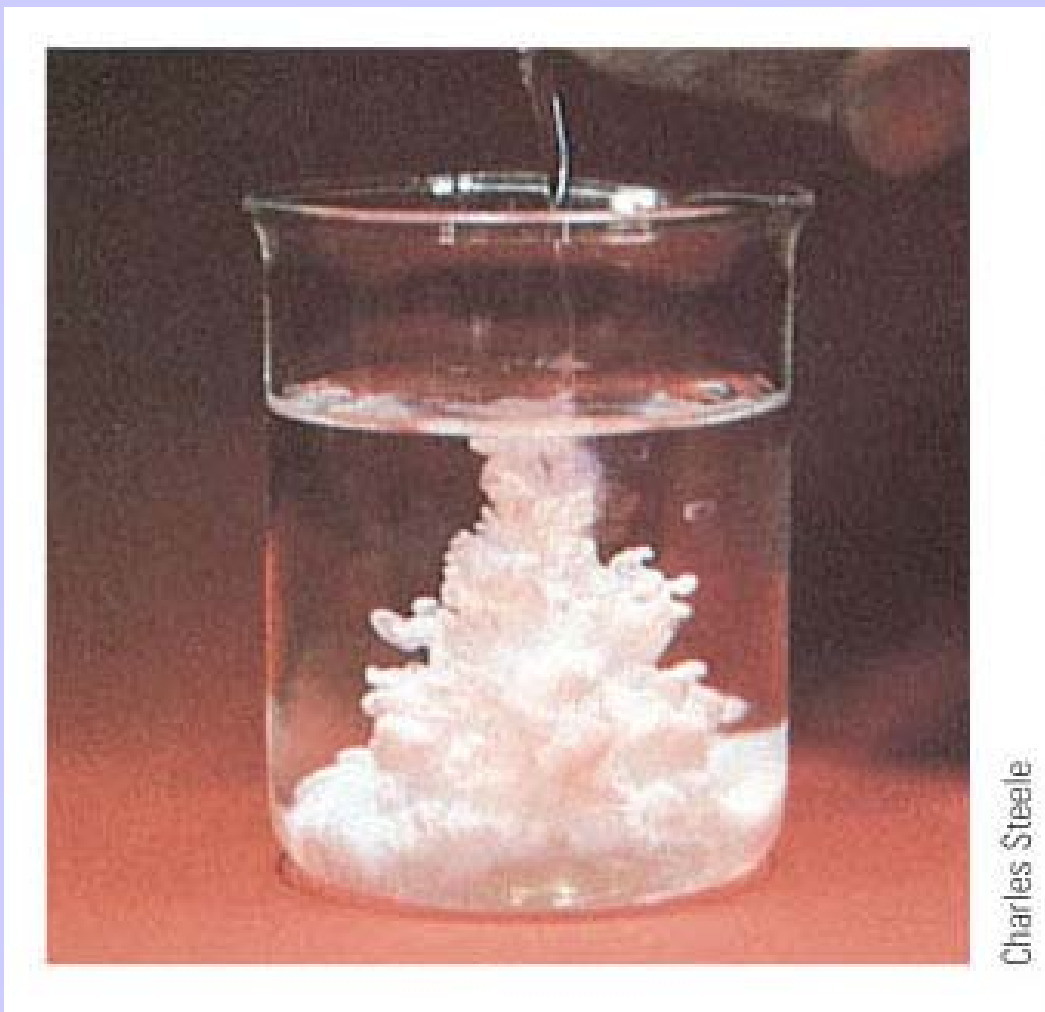
Prendiamo ad esempio una soluzione di AgNO_3 (che è solubile e dissocia negli ioni Ag^+ e NO_3^-) ed una di NaCl (che è solubile e dissocia negli ioni Na^+ e Cl^-): se le mescoliamo abbiamo nella soluzione risultante la presenza degli ioni Ag^+ e Cl^- che partecipano all'equilibrio di solubilità:



Se le concentrazioni $[\text{Ag}^+]$ e $[\text{Cl}^-]$ subito dopo il mescolamento sono sufficientemente elevate si ha formazione immediata nel corpo della soluzione di AgCl solido: la soluzione diventa improvvisamente torbida per la presenza di particelle di AgCl in sospensione e solo dopo un certo tempo il solido si deposita sul fondo lasciando in soluzione concentrazioni $[\text{Ag}^+]$ e $[\text{Cl}^-]$ compatibili con l'equilibrio.

Tale fenomeno è noto come **precipitazione**.

Esempio: aggiunta di una soluzione di NaCl ad una di AgNO_3 .



Per determinare se si ha o no precipitazione in seguito al mescolamento delle due soluzioni, si fa uso del criterio generale per determinare in che direzione procede una reazione per raggiungere l'equilibrio a partire da concentrazioni iniziali note di reagenti e prodotti:

Se $Q_c > K_c$ la reazione procede verso sinistra

Se $Q_c < K_c$ la reazione procede verso destra

Se $Q_c = K_c$ la reazione è all'equilibrio

Nel caso di equilibri di solubilità, K_c corrisponde al prodotto di solubilità K_{ps} e Q_c corrisponde al prodotto ionico che ha la stessa espressione del K_{ps} ma le concentrazioni dei due ioni non sono quelle all'equilibrio ma quelle della soluzione subito dopo il dal mescolamento. Ad esempio per la solubilità di AgCl:

$$K_{ps} = [Ag^+]_{eq}[Cl^-]_{eq} \quad Q_c = [Ag^+]_0[Cl^-]_0$$

Questa situazione corrisponde a mescolare i due prodotti della reazione di equilibrio di solubilità e determinare in che direzione si sposta la reazione per raggiungere l'equilibrio. Ad esempio per l'equilibrio di solubilità:



poiché solo uno spostamento a sinistra di tale reazione corrisponde alla formazione di AgCl(s) cioè alla precipitazione, si deriva immediatamente il seguente criterio:

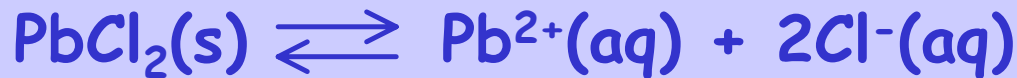
Se $Q_c > K_{ps}$ si ha precipitazione

Se $Q_c \leq K_c$ non si ha precipitazione

Le concentrazioni da inserire in Q_c sono quelle dopo il mescolamento e si ottengono a partire da quelle delle due soluzioni mescolate tenendo conto della diluizione.

Esempio - Se mescoliamo 1,0 litri di una soluzione 0,10 M di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e 1,0 litri di una soluzione 0,20 M di NaCl , si avrà precipitazione di PbCl_2 ? ($K_{ps}=1,6 \times 10^{-5}$)

Poiché il PbCl_2 dissocia secondo l'equazione:



i due ioni da considerare nelle due soluzioni sono Pb^{2+} e Cl^{-}

Il $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ è solubile e dissocia completamente negli ioni Pb^{2+} e NO_3^{-} per cui nella prima soluzione $[\text{Pb}^{2+}]=0,10 \text{ M}$.

Analogamente nella seconda soluzione $[\text{Cl}^{-}]=0,20 \text{ M}$.

Per prima cosa calcoliamo le concentrazioni di questi due ioni nella soluzione risultante dopo il mescolamento.

I volumi delle due soluzioni mescolate sono $V_1=V_2=1,0$ litri e quindi dopo il mescolamento il volume finale è:

$$V_{\text{fin}} = V_1 + V_2 = 1,0 + 1,0 = 2,0 \text{ litri}$$

Nella soluzione iniziale di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ la concentrazione degli ioni Pb^{2+} è 0,10M e quindi ci sono 0,10 moli di tale ione. Dopo il mescolamento, lo stesso numero di moli è diluito nel volume finale di 2,0 litri e quindi la sua concentrazione sarà:

$$[\text{Pb}^{2+}] = 0,1 / 2,0 = 0,05 \text{ M}$$

Analogamente la concentrazione degli ioni Cl^- dopo il mescolamento sarà:

$$[\text{Cl}^-] = 0,2 / 2,0 = 0,1 \text{ M}$$

Si calcola Q_c per la reazione di equilibrio di solubilità:

$$Q_c = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = (0,05)(0,10)^2 = 5,0 \times 10^{-4}$$

E lo si confronta con il valore dato $K_{ps} = 1,6 \times 10^{-5}$.

Piochè $Q_c > K_{ps}$, la reazione è spostata verso sinistra e quindi si ha la precipitazione di PbCl_2 .

Man mano che PbCl_2 precipita le concentrazioni di Pb^{2+} e Cl^- diminuiscono fino a che il loro prodotto ionico diventa uguale a K_{ps} e la precipitazione si arresta.

Può essere interessante stabilire quanto dello ione Pb^{2+} inizialmente presente rimane in soluzione dopo la precipitazione e quanto invece è precipitato come PbCl_2 . Siccome Pb^{2+} e Cl^- sono stati mescolati in quantità stechiometriche nessuno dei due è in eccesso e si ha $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Cl}^-] = x$ e quindi all'equilibrio

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = (x)(2x)^2 = 4x^3$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = \sqrt[3]{K_{ps}/4} = \sqrt[3]{1,6 \times 10^{-5}/4} = 1,6 \times 10^{-2}$$

che corrisponde ad un numero di moli pari a:

$$[\text{Pb}^{2+}] \times V_{fin} = 1,6 \times 10^{-2} \times 2 = 0,032$$

Le moli di Pb^{2+} inizialmente presenti erano 0,1 per cui ne sono precipitate:

$$0,1 - 0,032 = 0,068 \quad \text{cioè il} \quad \frac{0,068}{0,10} \times 100 = 68\%$$

Precipitazione frazionata

È una tecnica per separare due o più ioni da una soluzione tramite l'aggiunta di un reagente che ne fa precipitare prima uno poi un altro e così via.

Supponiamo di avere una soluzione di Ba^{2+} 0,10M e Sr^{2+} 0,10M e di aggiungere lentamente una soluzione concentrata di cromato di potassio, K_2CrO_4 . Sia il BaCrO_4 che il SrCrO_4 sono poco solubili e possono precipitare:



Poiché K_{ps} è più piccolo per BaCrO_4 , si ha prima la precipitazione di questo sale e solo dopo che la maggior parte del Ba^{2+} è precipitato inizia a precipitare anche il SrCrO_4 che ha un K_{ps} maggiore.

È possibile determinare le concentrazioni dello ione CrO_4^{2-} alla quale i due ioni iniziano a precipitare.

Il bario precipita quando:

$$[\text{Ba}^{2+}] [\text{CrO}_4^{2-}]^2 = 1,2 \times 10^{-10}$$

$$(0,10) [\text{CrO}_4^{2-}]^2 = 1,2 \times 10^{-10}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{1,2 \times 10^{-10}}{0,10} = 1,2 \times 10^{-9}$$

mentre lo stronzio precipita quando:

$$[\text{Sr}^{2+}] [\text{CrO}_4^{2-}]^2 = 3,5 \times 10^{-5}$$

$$(0,10) [\text{CrO}_4^{2-}]^2 = 3,5 \times 10^{-5}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{3,5 \times 10^{-5}}{0,10} = 3,5 \times 10^{-4}$$

Quindi aggiungendo una soluzione di K_2CrO_4 alla soluzione 0,10M dei due ioni, il BaCrO_4 comincia a precipitare per primo quando la concentrazione dello ione cromato raggiunge il valore $1,2 \times 10^{-9}$; quando la concentrazione del cromato raggiunge $3,5 \times 10^{-4}$ comincia a precipitare anche il SrCrO_4 .