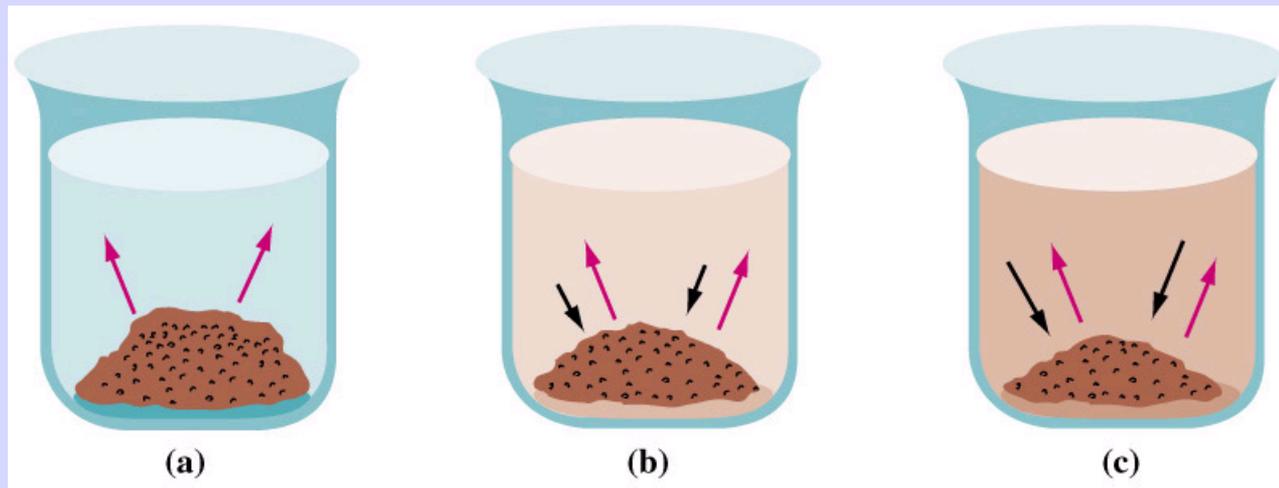


# EQUILIBRI DI SOLUBILITA'

# 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  $\text{CaF}_2$  sapendo che il suo  $K_{ps}$  vale  $3,4 \times 10^{-11}$



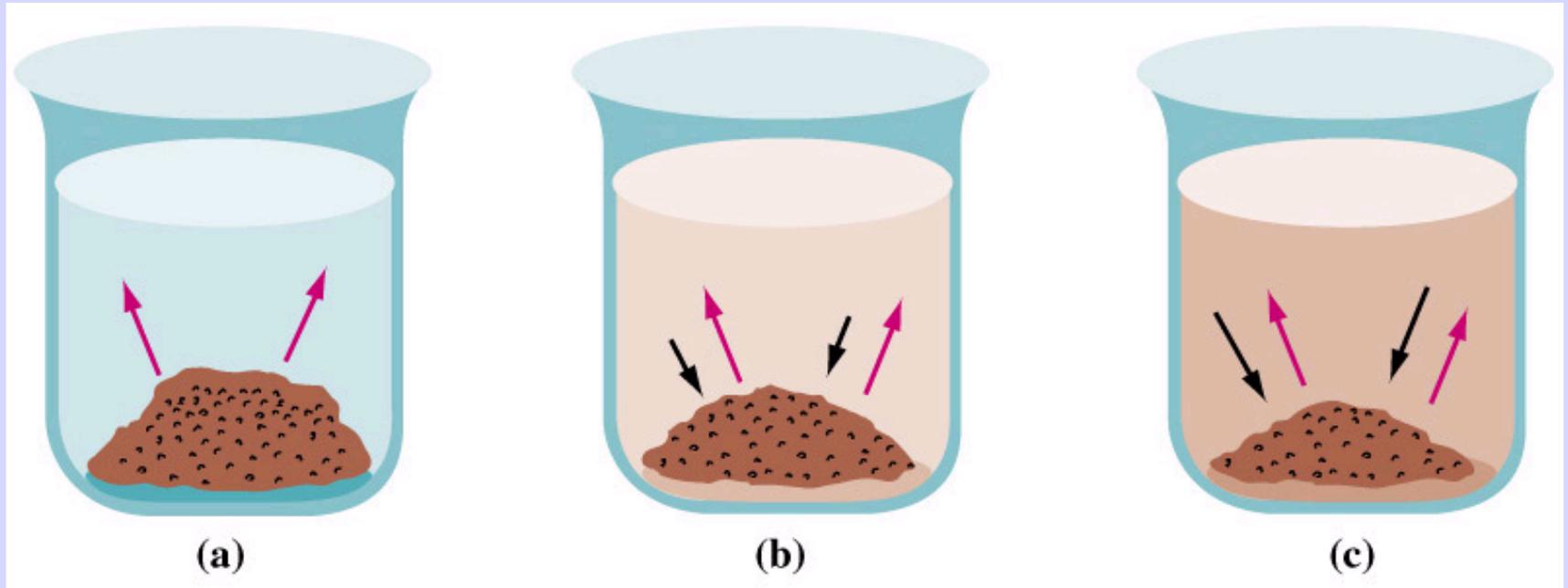
Concentraz. iniziali	-	0	0
Variation. concentraz.	-	+x	+2x
Concentraz. Equilibrio	-	x	2x

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

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

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

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  $\text{NaCl}$ .



In base al principio di Le Chatelier, l'equilibrio viene spostato verso sinistra dalla presenza di  $\text{Cl}^-$  per cui possiamo prevedere che la solubilità in  $\text{NaCl}$  sia inferiore a quella dell'acqua pura. Calcoliamo ad esempio la solubilità di  $\text{AgBrO}_3$ , per il quale  $K_{ps} = 5,8 \times 10^{-5}$ , in una soluzione di  $\text{NaBrO}_3$  0,10M.

In soluzione l' $\text{NaBrO}_3$  si dissocia completamente



per cui la soluzione è 0,10 M in  $\text{BrO}_3^-$  che uno ione in comune con l'  $\text{AgBrO}_3$ :



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  $0,10 + (7,6 \times 10^{-3} - x) \approx 0,10$

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

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

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:

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

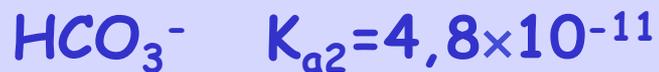
Lo ione fluoruro è quindi sottratto all'equilibrio di solubilità e, per il principio di Le Chatelier, tale equilibrio è spostato verso destra cioè verso la dissoluzione di altro  $CaF_2$

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

$$K_a=K_w=1,0 \times 10^{-14}$$

## 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.

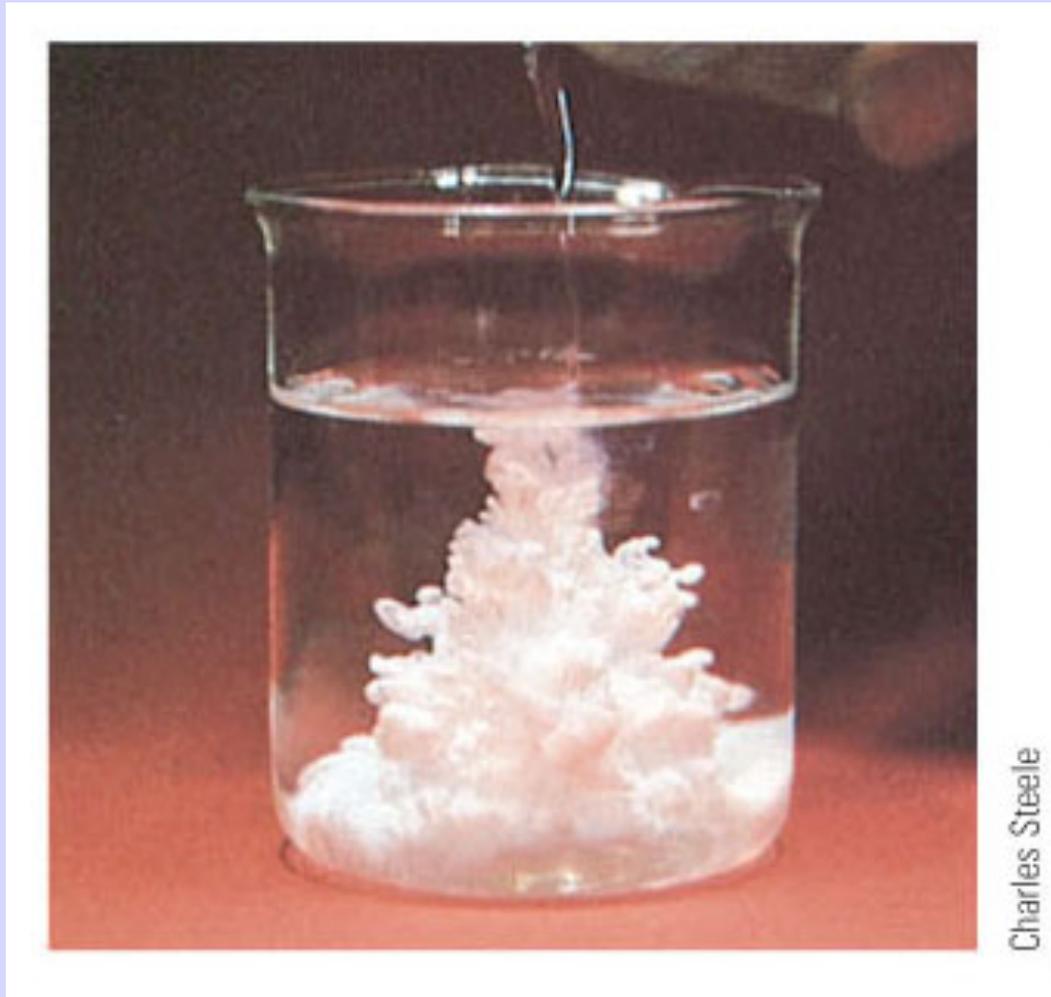
Prendiamo ad esempio una soluzione di  $\text{AgNO}_3$  (che è solubile e dissocia negli ioni  $\text{Ag}^+$  e  $\text{NO}_3^-$ ) ed una di  $\text{NaCl}$  (che è solubile e dissocia negli ioni  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ ): se le mescoliamo abbiamo nella soluzione risultante la presenza degli ioni  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cl}^-$  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  $\text{AgCl}$  solido: la soluzione diventa improvvisamente torbida per la presenza di particelle di  $\text{AgCl}$  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  $\text{NaCl}$  ad una di  $\text{AgNO}_3$ .



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  $\text{AgCl}(s)$  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  $\text{NaCl}$ , si avrà precipitazione di  $\text{PbCl}_2$ ? ( $K_{ps}=1,6 \times 10^{-5}$ )

Poiché il  $\text{PbCl}_2$  dissocia secondo l'equazione:



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

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

Analogamente nella seconda soluzione  $[\text{Cl}^{-}]=0,20$  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  $\text{Pb}^{2+}$  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  $\text{Cl}^-$  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  $\text{PbCl}_2$ .

Man mano che  $\text{PbCl}_2$  precipita le concentrazioni di  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$  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  $\text{Pb}^{2+}$  inizialmente presente rimane in soluzione dopo la precipitazione e quanto invece è precipitato come  $\text{PbCl}_2$ . Siccome  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$  sono stati mescolati in quantità stechiometriche nessuno dei due è in eccesso e si ha  $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Cl}^-]/2 = x$  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  $\text{Pb}^{2+}$  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

E' 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  $\text{Ba}^{2+}$  0,10M e  $\text{Ag}^+$  0,10M e di aggiungere lentamente una soluzione concentrata di cromato di potassio,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Sia il  $\text{BaCrO}_4$  che il  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  sono poco solubili e possono precipitare:



E' possibile determinare le concentrazioni dello ione  $\text{CrO}_4^{2-}$  alla quale i due ioni iniziano a precipitare.

**Il bario precipita quando:**

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

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

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

**mentre l'argento precipita quando:**

$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,7 \times 10^{-12}$$

$$(0,010) [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,7 \times 10^{-12}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{1,7 \times 10^{-12}}{0,010} = 1,7 \times 10^{-10} < 1,2 \times 10^{-9}$$

**Quindi aggiungendo una soluzione di  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  alla soluzione 0,10M dei due ioni,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  comincia a precipitare per primo quando la concentrazione dello ione cromato raggiunge il valore  $1,7 \times 10^{-10}$  ; quando la concentrazione del cromato raggiunge  $1,2 \times 10^{-9}$  comincia a precipitare anche  $\text{BaCrO}_4$ .**