



Corso di CHIMICA

Lezione 16

*La chimica in soluzione
acquosa (II):
equilibri di solubilità, K_{ps}*

info: claudio.gerbaldi@polito.it





Sommario della lezione



Le **sostanze ioniche** disciolte in acqua **si dissociano** in ioni. Alcune **sostanze covalenti** polari reagiscono con l'acqua formando degli ioni: **si ionizzano**. Queste sostanze sono dette **elettroliti**, forti o deboli a seconda dell'entità della loro trasformazione in ioni.

In questa lezione, vengono discusse in termini di equilibrio la **solubilità** di un composto ionico e le condizioni della sua precipitazione.

1. Che cos'è la solubilità (in H_2O)
2. Equilibri di solubilità (di sostanze poco solubili, soluzioni ideali): Q_{ps} e K_{ps}
3. La reazione inversa della solubilizzazione: la precipitazione
4. Fattori che influenzano la solubilità di una sostanza (in H_2O): temperatura, ione comune, pH





Equilibri di solubilità

Alcuni sali sono **facilmente solubili** in H_2O (ad es. NaCl , KNO_3), **altri** si sciolgono così poco che vengono comunemente **considerati insolubili** (ad es. CaCO_3). Quindi, c'è un **limite alla quantità di soluto che può essere solubilizzato in un determinato solvente.**

Tale quantità dipende dalla **natura chimica di soluto e solvente** (*forze intermolecolari*) e dalla **temperatura** (*in genere, ma ci sono delle eccezioni, la solubilità dei sali in acqua aumenta all'aumentare della T*).

La massima quantità (concentrazione) di sostanza che è possibile dissolvere nell'unità di volume di soluzione ad una data T è detta **SOLUBILITA'** della sostanza.

SOLUZIONE SATURA: è una soluzione in cui è stata sciolta la massima quantità possibile di un dato soluto ad una certa temperatura.

Un'ulteriore aggiunta di sostanza si deposita (non si scioglie più), sul fondo del recipiente che contiene la soluzione satura, come **corpo di fondo** o **PRECIPITATO**.

In presenza del corpo di fondo, si stabilisce un **equilibrio dinamico all'interfaccia tra il precipitato solido e la soluzione satura** (**EQUILIBRIO ETEROGENEO**).



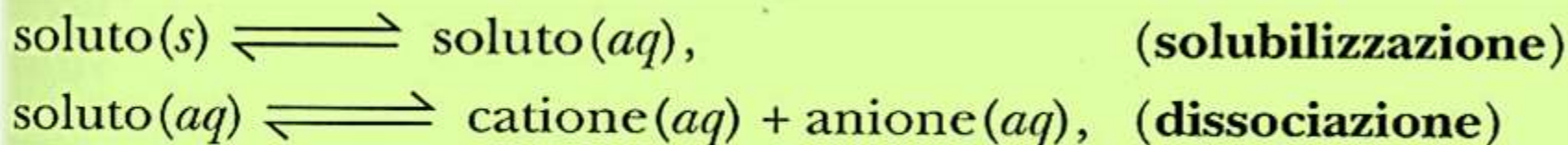


Equilibri di solubilità

Se il corpo di fondo è un **NON ELETTROLITA** non c'è dissociazione ionica e l'equilibrio si scrive:



Se il corpo di fondo è un **ELETTROLITA** avviene **dissociazione ionica** e l'equilibrio si scrive come somma delle due reazioni:



Poiché la dissociazione non è completa allora si esprime l'equilibrio di solubilità di un elettrolita con l'equazione:





Elettroliti solubili e poco solubili

Esistono **elettroliti più o meno solubili**: per quelli **più solubili**, l'**equilibrio** sarà più spostato a **destra**, per quelli **meno solubili** sarà più spostato a **sinistra**.

**COSA SIGNIFICA CHE
COMPOSTI DIVERSI
HANNO DIVERSA
SOLUBILITA' IN H₂O?**



$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, BaCl_2 , BaSO_4



$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$



AgNO_3 , AgCl , AgOH



$(\text{NH}_4)_2\text{S}$, CdS , Sb_2S_3 , PbS



NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Come si vede nella figura a sinistra, quantità ampiamente variabili di composti chimici si possono sciogliere in 1 L di H₂O a 20 ° C.

...come si può prevedere se si forma un precipitato ?



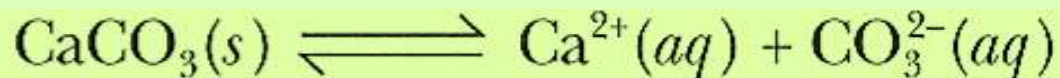
Equilibri di solubilità

Le **regole per gli equilibri valgono** anche per la solubilità **se la solubilità è MOLTO BASSA**: in questo caso la **SOLUZIONE** si può considerare **PRATICAMENTE IDEALE**.

Quindi, quando si parla di **equilibri di solubilità** ci si riferisce a **sostanze poco solubili** (solubilità **0.1 - 10 g per 1 L** di soluzione) o **insolubili** (solubilità **< 0.1 g/L**).

Composti del genere sono, ad es., gli **ossidi, idrossidi, carbonati, solfati, solfuri...**

Consideriamo, ad es., il seguente equilibrio:



la costante di equilibrio per questo processo è:

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

A tale espressione si dà il nome di **PRODOTTO DI SOLUBILITA'**: **prodotto delle concentrazioni molari degli ioni partecipanti ad un equilibrio eterogeneo di solubilità, ognuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico. E' costante se la T è costante.**

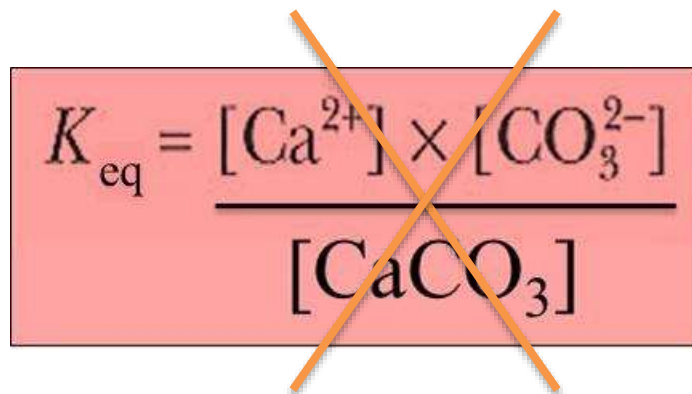




Equilibri di solubilità

Poiché CaCO_3 è poco solubile in H_2O , la **$[\text{CaCO}_3]$ solido** è da considerarsi **praticamente costante** e viene **inclusa nel K_{ps}** .

Il motivo per cui non viene usata come costante di equilibrio la K_{eq} :



dipende dal fatto che **la quantità di sale in equilibrio con gli ioni in soluzione ha un'influenza costante sull'equilibrio: il sale** infatti non è in soluzione, ma **è presente come corpo di fondo solido**. Questa quantità costante viene inglobata nella K_{eq} e si ottiene la K_{ps} .





Prodotto di solubilità a 25 ° C di alcuni elettroliti

Specie	K_{ps}	Specie	K_{ps}
AgCl	1.6×10^{-10}	PbF ₂	3.6×10^{-8}
AgBr	7.7×10^{-13}	PbCO ₃	3.3×10^{-14}
AgI	1.5×10^{-16}	PbSO ₄	1.1×10^{-8}
Ag ₂ CrO ₄	1.9×10^{-12}	PbCrO ₄	1.8×10^{-14}
CaF ₂	3.9×10^{-11}	MgCO ₃	4.0×10^{-5}
CaCO ₃	8.7×10^{-9}	Mg(OH) ₂	1.2×10^{-11}
CaSO ₄	2.4×10^{-5}	Al(OH) ₃	3.7×10^{-15}
BaF ₂	1.7×10^{-6}	Fe(OH) ₂	1.6×10^{-14}
BaSO ₄	1.1×10^{-10}	Fe(OH) ₃	1.1×10^{-36}
BaCrO ₄	2.1×10^{-10}	Zn(OH) ₂	4.5×10^{-17}





Prodotto ionico (Q_{ps}) e prodotto di solubilità (K_{ps})

Come per tutti gli altri sistemi in equilibrio che abbiamo finora considerato, anche gli equilibri di solubilità possono essere espressi da un **QUOZIENTE DI REAZIONE** (Q_{ps}). Considerando l'equilibrio visto in precedenza:



Come nel caso precedente, si combina la concentrazione costante del solido con il valore di Q e la si elimina. Questa operazione dà l'espressione del **PRODOTTO IONICO**, Q_{ps} :

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

All'equilibrio

$$Q_{ps} \equiv K_{ps}$$





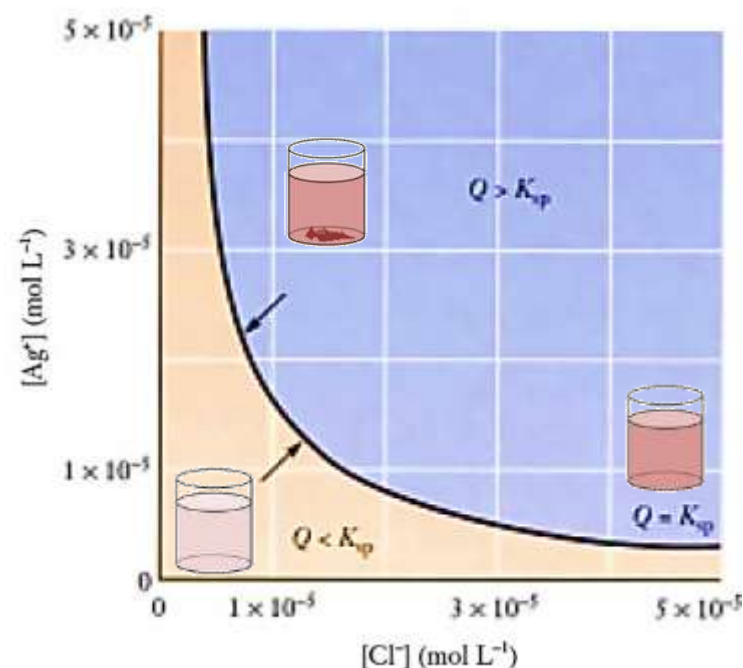
Che cos'è la precipitazione (in H_2O)

In un **equilibrio di solubilità**, la **solubilizzazione** è il **processo diretto**, mentre la **precipitazione** quello **inverso**. Quando il sistema non è all'equilibrio, il prodotto delle concentrazioni degli ioni è dato dal quoziente di reazione (Q_{ps}).

PRECIPITAZIONE \rightleftharpoons SOLUBILIZZAZIONE

Dal **confronto tra il valore di Q_{ps} e quello di K_{ps}** , si può capire se prevale il processo diretto o quello inverso:

- **$Q_{ps} < K_{ps}$: la soluzione non è satura; prevale dunque il processo diretto** e non si nota altro fenomeno a parte la solubilizzazione del composto.
- **La solubilizzazione continua finché $Q_{ps} = K_{ps}$** : a questo punto **la soluzione è satura \rightarrow equilibrio**, non si notano variazioni macroscopiche.
- Se, invece, **$Q_{ps} > K_{ps}$: la soluzione è sovrasatura; prevale allora il processo inverso** e si osserva la **precipitazione del composto** finché la soluzione non torna satura ($Q_{ps} = K_{ps}$).





Che cos'è la precipitazione (in H_2O)

Quanto appena detto si può riassumere dicendo che **in un equilibrio di solubilità si ha precipitazione ogni volta che il prodotto della concentrazione degli ioni eccede il K_{ps}** .

Si dà il nome di **PRECIPITAZIONE** alla deposizione come corpo di fondo di un composto ionico solido.

Precipitazione di $AgNO_3$



K_{ps} di un elettrolita è il prodotto della concentrazioni degli ioni presenti all'equilibrio in una soluzione satura. Quindi, **le concentrazioni dell'anione e del catione sono inversamente proporzionali:** se una di queste cresce, l'altra deve diminuire affinché il prodotto resti costante. Ciò permette di valutare se esistono le condizioni per la precipitazione di un certo elettrolita poco solubile.

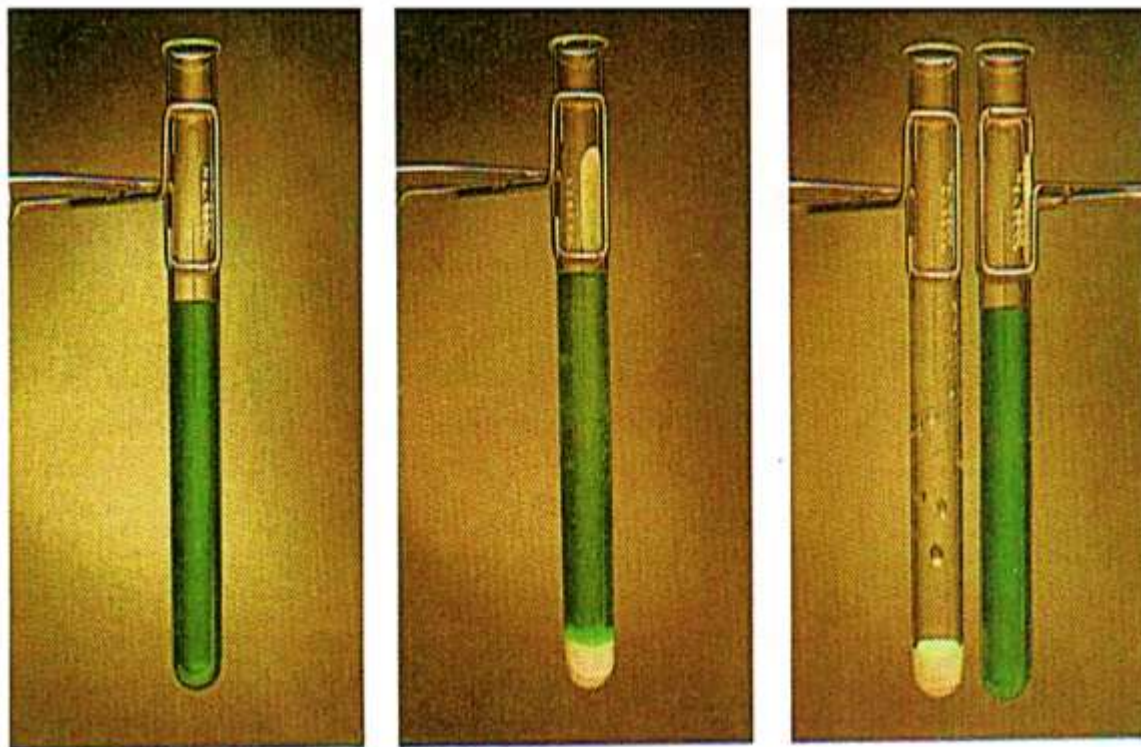




Precipitazione di un composto ionico da una soluzione

Mescolando soluzioni contenenti ioni diversi, è possibile prevedere se si formerà oppure no un precipitato se si conoscono le concentrazioni degli ioni in soluzione ed il prodotto di solubilità dei composti. Questo è fondamentale, ad esempio per:

Separazione degli ioni sulla base della diversa solubilità (precipitazione frazionata)



- La soluzione contenente i nitrati di Ag^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} (lo ione Ni^{2+} in soluzione ha un colore verde pallido, mentre gli altri sono incolori).
- Viene aggiunto HCl in quantità sufficiente a precipitare completamente AgCl e PbCl_2 , entrambi solidi (bianchi).
- La soluzione verde, contenente ora solo Cd^{2+} e Ni^{2+} , viene travasata in un'altra provetta, lasciando il precipitato bianco di AgCl e PbCl_2 in quella precedente.





Precipitazione frazionata

Se **2 cationi** formano **sali poco solubili** con uno **stesso anione**, il sale meno solubile precipiterà per primo, quando una soluzione che contiene entrambi i cationi viene trattata con il medesimo reattivo precipitante. Più in generale, si può dire che **precipiterà per primo il sale che necessita della minore concentrazione di reattivo precipitante per raggiungere le condizioni di saturazione.**

Con il termine **PRECIPITAZIONE FRAZIONATA** si intende esattamente che la **precipitazione del sale meno solubile** (quello che precipita per primo) **sia completa prima che inizi a precipitare il secondo sale** (quello più solubile).

Chiaramente, **non è sempre possibile** ottenere una precipitazione frazionata di due **sali**; tutto infatti dipende dalla concentrazione iniziale delle due specie ioniche in soluzione, dai loro rispettivi valori di K_{ps} e dalla loro stechiometria (numero di ioni prodotti).





Relazione tra K_{ps} e solubilità

Il **PRODOTTO DI SOLUBILITA'** e la **SOLUBILITA'** sono **grandezze** tra loro **correlate**.

In una soluzione satura di CaCO_3 , la solubilità coincide con il numero di moli di CaCO_3 passati in soluzione per litro di soluzione ed il rapporto stechiometrico tra **solubilità**, $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ è **1:1:1**. In questo esempio si considera che l'idrolisi del carbonato non sia rilevante; altrimenti la concentrazione di CO_3^{2-} sarebbe inferiore a quella di Ca^{2+} . Dunque, se si indica con **S** la **SOLUBILITÀ**, si può affermare che:

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

D'altra parte, la $[\text{Ca}^{2+}]$ e la $[\text{CO}_3^{2-}]$ in una soluzione satura sono quelle che **appaiono nell'espressione del prodotto di solubilità**; in questo modo:

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

Pertanto, si può scrivere che:

$$K_{ps} = S \times S, \text{ ovvero } S = \sqrt{K_{ps}}$$

SOLO x composti
contenenti lo stesso
numero di ioni:

$$> K_{ps} = > S$$





Relazione tra K_{ps} e S : solubilità relative

Il **valore di K_{ps}** di un determinato sale fornisce **informazioni sulla sua solubilità**; è comunque necessario stare attenti quando si utilizzino i valori di K_{ps} per predire le solubilità relative di un gruppo di sali.

Possiamo avere **2 CASI**:

A) I Sali producono lo stesso numero di ioni:



Ognuno sciogliendosi produce 2 ioni:

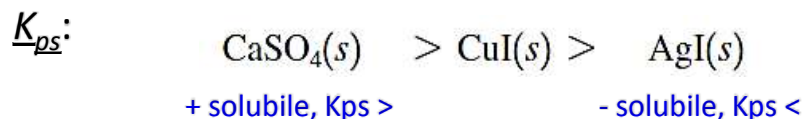


$$K_{sp} = [\text{cation}][\text{anion}]$$

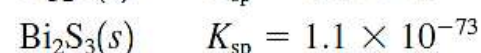
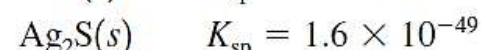
$$[\text{Cation}] = S \quad K_{sp} = [\text{cation}][\text{anion}] = x^2$$

$$[\text{Anion}] = S \quad S = \sqrt{K_{sp}} = \text{solubility}$$

Qui si paragonano le S confrontando direttamente

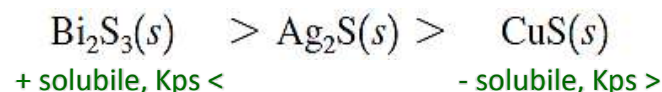


B) I Sali producono un numero diverso di ioni:



Poiché ognuno sciogliendosi produce un numero diverso di ioni, i valori di K_{ps} non sono direttamente confrontabili per determinare le solubilità relative (vedi tabella):

Salt	K_{sp}	Calculated Solubility (mol/L)
CuS	8.5×10^{-45}	9.2×10^{-23}
Ag_2S	1.6×10^{-49}	3.4×10^{-17}
Bi_2S_3	1.1×10^{-73}	1.0×10^{-15}





Relazione tra K_{ps} e S a $25^{\circ}C$ per alcuni composti

Di conseguenza, **le solubilità relative (S)** si possono ottenere dal **confronto diretto** dei valori di K_{ps} solo per sali che producono lo stesso numero totale di ioni:

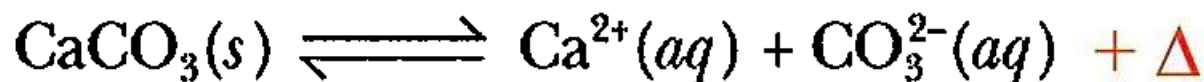
Numero di ioni	Formula	Catione:Anione	K_{ps}	Solubilità (M)
2	$MgCO_3$	1:1	$3,5 \times 10^{-8}$	$1,9 \times 10^{-4}$
2	$PbSO_4$	1:1	$1,6 \times 10^{-8}$	$1,3 \times 10^{-4}$
2	$BaCrO_4$	1:1	$2,1 \times 10^{-10}$	$1,4 \times 10^{-5}$
3	$Ca(OH)_2$	1:2	$6,5 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-2}$
3	BaF_2	1:2	$1,5 \times 10^{-6}$	$7,2 \times 10^{-3}$
3	CaF_2	1:2	$3,2 \times 10^{-11}$	$2,0 \times 10^{-4}$
3	Ag_2CrO_4	2:1	$2,6 \times 10^{-12}$	$8,7 \times 10^{-5}$





Effetto della T sulla solubilità

La temperatura influisce in maniera talvolta sensibile sulla solubilità delle varie sostanze. Infatti, anche durante la solubilizzazione avvengono degli scambi termici. La reazione di **solubilizzazione di CaCO_3** andrebbe scritta così:

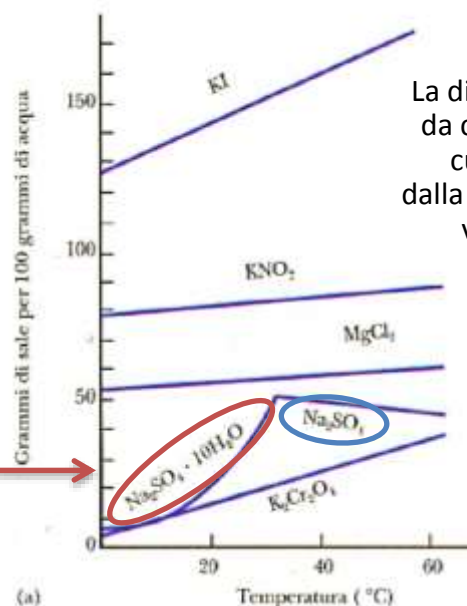


Dato che il **calore** figura tra i **prodotti della reazione**, questo è un **processo esotermico**. Come stabilito dal **principio di Le Chatelier**, esso è dunque **favorito da un abbassamento della T** . **L'opposto** accade per una **reazione endotermica**.

Nell' **86 % circa degli elettroliti**, la **solubilizzazione** è un **processo endotermico**, per cui **S aumenta all'aumentare di T** .

CaCO_3 è una della **eccezioni** più notevoli.

La **relazione tra S e T non è sempre rigorosamente lineare** (un esempio è costituito dai sali idrati, vedi a dx $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, perché si tratta di composti diversi...)



La diversa altezza da cui iniziano le curve dipende dalla solubilità dei vari composti



FIGURA 35-7

(a) Solubilità in funzione della temperatura per alcuni elettroliti. Si noti il comportamento di Na_2SO_4 , con una marcata discontinuità a 32 °C. (b) Aragonite (CaCO_3).



Effetto dello ione comune sulla solubilità

La **solubilità** può essere influenzata dalla presenza di altre **sostanze in soluzione**. Ciò è **evidente** quando la sostanza estranea ha degli **IONI IN COMUNE** con l'elettrolita che si vuole solubilizzare. La presenza di un eccesso di uno o più degli ioni che si liberano dalla dissociazione dell'elettrolita corrisponde all'aggiunta di un prodotto della reazione. In tal caso, $Q_{ps} > K_{ps}$. Pertanto, nell'equilibrio di solubilità **prevale la reazione di precipitazione**.

Figura 19.10 L'effetto dello ione a comune sulla solubilità. Quando uno ione a comune viene aggiunto a una soluzione satura di un composto ionico, la solubilità diminuisce e ulteriore composto precipita. **A.** Il cromato di piombo(II), un sale poco solubile, forma una soluzione acquosa satura. **B.** Quando si aggiunge una soluzione di Na_2CrO_4 , la quantità di $\text{PbCrO}_4(\text{s})$ aumenta, indicando una minore solubilità in presenza dello ione a comune, CrO_4^{2-} .

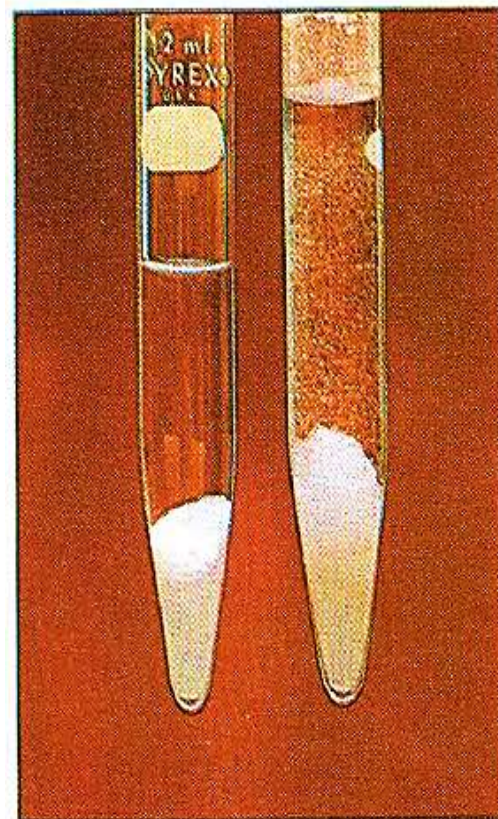
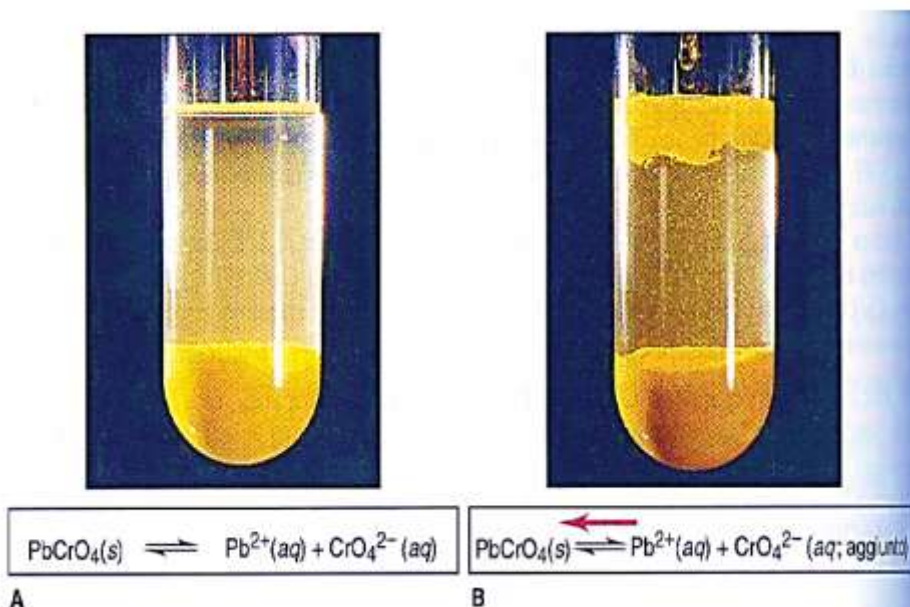


FIGURA 35-8

Aggiungendo ad una soluzione satura (sinistra) una soluzione contenente uno ione in comune si forma ulteriore precipitato (destra).





Effetto del pH sulla solubilità

La concentrazione di ioni idronio (H_3O^+) può avere un effetto molto rilevante sulla solubilità di un composto ionico:

- Se il composto contiene l'**anione** (base coniugata) di un **acido debole** (= base forte), l'**aggiunta di H_3O^+** (da un acido forte) **aumenterà la solubilità** del composto. In questo modo, l'effetto complessivo dell'aggiunta di H_3O^+ è di spostare l'equilibrio verso destra e altro composto si scioglie.
- Al contrario, **aggiungendo H_3O^+** ad una soluzione satura di un composto contenente l'anione (base coniugata) di un **acido forte** (= base debole), **non si ha alcun effetto sulla posizione dell'equilibrio**.



Figura 19.11 Saggio per la presenza di carbonato. Quando un minerale che contiene ioni carbonato viene trattato con un acido forte, gli ioni H_3O^+ aggiunti spostano la posizione dell'equilibrio di solubilità del carbonato. Altro carbonato si scioglie e l'acido carbonico che si forma si dissocia in acqua e CO_2 gassoso.

