

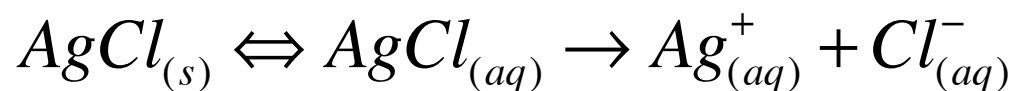
Equilibri di solubilità: premessa importante!

Quasi tutti i sali una volta disciolti in acqua si comportano come elettroliti forti e si dissociano completamente. Fanno eccezione solamente pochi sali fra cui sali di Zn, Cd, Hg e Pb.

Alcuni sali tuttavia, pur essendo elettroliti forti, sono poco dissociati in acqua. In questi casi, a soluzione satura, si stabilisce un equilibrio fra il corpo di fondo indisciolto e la parte di sale passata in soluzione.



Ricordando che i sali sono elettroliti forti l'equilibrio diventa:





Gli equilibri di solubilità sono equilibri eterogenei in quanto si stabiliscono tra due fasi: un solido e la soluzione satura dei suoi ioni.

Sono gli equilibri che coinvolgono le reazioni di dissoluzione di solidi ionici in acqua.

Se per esempio poniamo in acqua BaSO_4 , una parte del sale si scioglierà e si stabilirà un equilibrio tra il solido indisciolto (corpo di fondo) e la **soluzione satura** dei suoi ioni. La massima quantità di solido che si può sciogliere in acqua è detta solubilità.

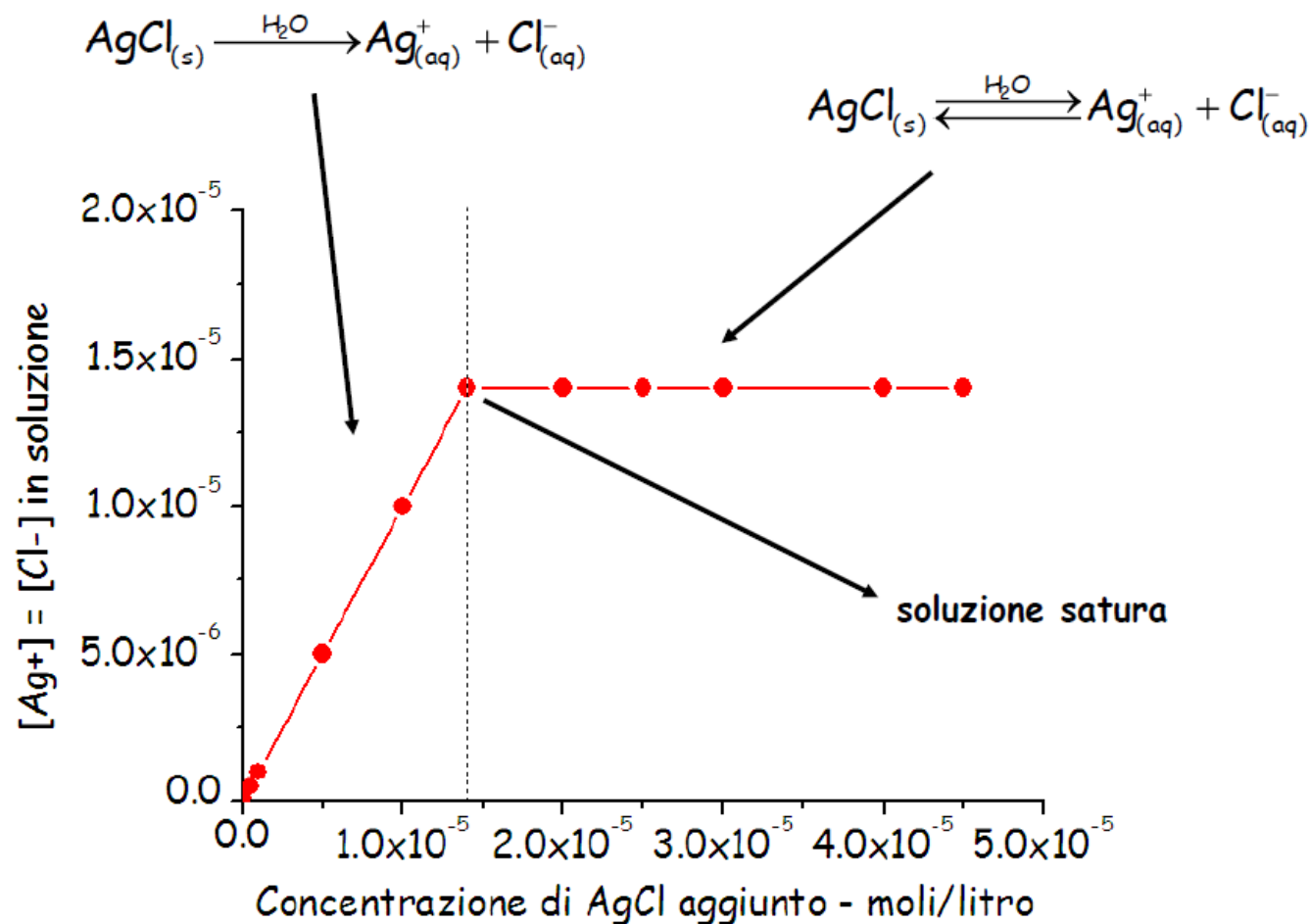


BaSO_4 è una costante (conc. di un solido nel solido) quindi:

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

$$K_{ps} = \text{prodotto di solubilità}$$

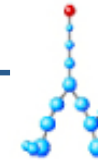
Ad una data temperatura K_{ps} ha un valore costante; se si diluisce la soluzione parte del corpo di fondo si scioglie.



Q = quoziente di solubilità. Prodotto della concentrazione degli ioni.

Quando $Q < K_{ps}$ (il prodotto della concentrazione degli ioni è inferiore al K_{ps}) la soluzione non è satura ed il composto non precipita.

Quando $Q = K_{ps}$ o $Q > K_{ps}$ il composto precipita.



Solubilità: massima quantità di sostanza che si scioglie in acqua ad una certa temperatura

Prodotto di solubilità: prodotto della concentrazione degli ioni di un composto in una soluzione satura.



Il prodotto di solubilità (K_{ps}) e la solubilità (s) sono correlati.

La solubilità di un composto dipende dalla temperatura e dalla composizione chimica della soluzione (pH, presenza di altre specie,...)

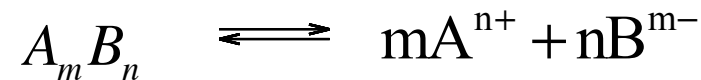
Il prodotto di solubilità, invece, è una costante di equilibrio e dipende solo dalla **temperatura**.

Si definisce solubile un prodotto per cui $s > 10^{-1}$ moli/litro.

Si definisce poco solubile un prodotto per cui $s < 10^{-3}$ moli/litro.

Si definisce insolubile un prodotto per cui $s < 10^{-5}$ moli/litro.

La relazione tra K_{ps} e s dipende dalla stechiometria del composto. Per un generico composto:



$$K_{ps} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n \quad \text{conc. degli ioni nella soluzione satura}$$

È possibile confrontare direttamente tra di loro i prodotti di solubilità di due o più sali solo se hanno la stessa stechiometria ed in questo caso il sale meno solubile sarà quello con il valore di K_{ps} inferiore.



Stechiometria 1:1

$$K_{ps} = S \cdot S = S^2$$

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

Stechiometria 2:1 o 1:2

$$K_{ps} = (2S)^2 \cdot S = 4S^3$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}}$$

Stechiometria 3:1 o 1:3

$$K_{ps} = (3S)^3 \cdot S = 27S^4$$

$$S = \sqrt[4]{\frac{K_{ps}}{27}}$$

Esempio1:

$$K_{ps}^{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$K_{ps}^{AgBr} = 5,0 \cdot 10^{-13}$$

$$K_{ps}^{AgI} = 8,3 \cdot 10^{-17}$$

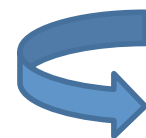


$$S^{AgCl} > S^{AgBr} > S^{AgI}$$

Esempio2:

$$K_{ps}^{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$K_{ps}^{Ag_3PO_4} = 27 \cdot 10^{-20}$$

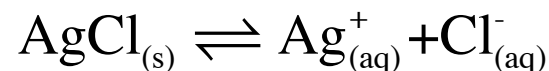
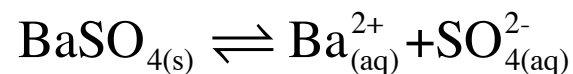


$$S^{AgCl} = S^{Ag_3PO_4} = 10^{-5} \text{ moli/L}$$

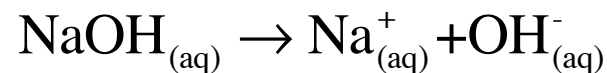
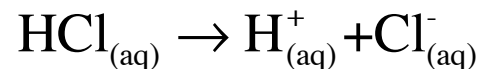


Gli equilibri e le reazioni complete!

Quando siamo in presenza di sali insolubili abbiamo sempre un prodotto di solubilità (Kps) e quindi un equilibrio: \rightleftharpoons



Quando abbiamo un sale solubile o un acido o base forte la reazione va a completamento, non abbiamo un equilibrio: \rightarrow





Gli equilibri e le reazioni complete!

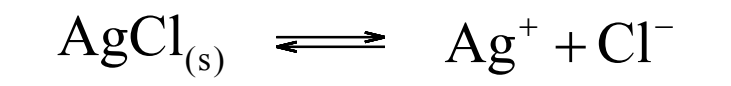
La formazione di un precipitato, per quanto spostata verso la formazione del precipitato stesso, è sempre associata ad un equilibrio.

Le reazioni acido/base oppure le reazioni in cui uno dei prodotti è in forma gassosa sono invece reazioni complete





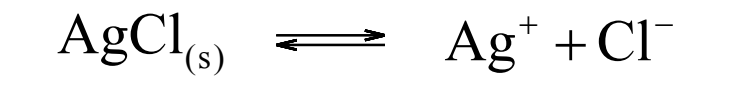
La solubilità di un sale diminuisce se nella soluzione satura è presente uno **ione in comune** con quelli del sale disciolto: applicazione del principio di Le Chatelier.



Concentrazione iniziale	solido	0	0
Concentrazione finale	solido	x	x

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = x^2 = 1,8 \times 10^{-10} \quad x = 1,34 \times 10^{-5} \text{ mol / L}$$

Per esempio la solubilità di AgCl diminuisce in presenza di NaCl 0,030M perché aumenta la concentrazione di Cl⁻.



Concentrazione iniziale	solido	0	0,030
Concentrazione finale	solido	x	x+0,030

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = x(\text{trascurabile} + 0,030) = x0,030 = 1,8 \times 10^{-10} \quad x = 6 \times 10^{-9} \text{ mol / L}$$

ESERCIZIO 1

A 25.0 mL di una soluzione 0.300 M di BaCl_2 sono addizionati 30.0 mL di una soluzione 0.200 M di Na_2CrO_4 . Sapendo che BaCrO_4 è un sale poco solubile ($K_{\text{ps}} = 2.4 \cdot 10^{-10}$), trovare quanti grammi di BaCrO_4 precipitano e quali sono le concentrazioni che rimangono in soluzione rispettivamente di ioni Ba^{2+} e CrO_4^{2-} .

$$K_{\text{ps}} \text{ BaCrO}_4 = 2.4 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{PM BaCrO}_4 = 253.37 \text{ g/mol}$$

svolgimento

- Determinare il n moli di BaCrO_4 (calcolo n mol Ba^{2+} e CrO_4^{2-} ed individuazione dello ione in difetto);
- Calcolo g BaCrO_4 che precipitano;
- Calcolo $[\text{Ba}^{2+}]$ in soluzione;
- Calcolo $[\text{CrO}_4^{2-}]$ in soluzione;

1a) A 25.0 mL di una soluzione 0.300 M di BaCl_2 sono addizionati 30.0 mL di una soluzione 0.200 M di Na_2CrO_4 . Sapendo che BaCrO_4 è un sale poco solubile ($K_{\text{ps}} = 2.4 \cdot 10^{-10}$), trovare quanti grammi di BaCrO_4 precipitano e quali sono le concentrazioni che rimangono in soluzione rispettivamente di ioni Ba^{2+} e CrO_4^{2-} .

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] = 2.4 \cdot 10^{-10}$$

mol Ba^{2+} in 55.0 mL soluzione: $0.300 \cdot 0.025 = 7.5 \cdot 10^{-3}$ mol

mol CrO_4^{2-} in 55.0 mL soluzione: $0.200 \cdot 0.030 = 6.0 \cdot 10^{-3}$ mol

Quindi la specie CrO_4^{2-} è in difetto, e in prima approssimazione si può presumere che precipiti quantitativamente in presenza di un eccesso di ioni Ba^{2+} .

La quantità in grammi di BaCrO_4 precipitato quindi è pari a:

g BaCrO_4 precipitato: $6.0 \cdot 10^{-3} \cdot (137.34 + 51.996 + 4 \cdot 15.9994) = 1.52$ g

In soluzione quindi rimarranno $7.5 \cdot 10^{-3} - 6.0 \cdot 10^{-3} = 1.5 \cdot 10^{-3}$ mol Ba^{2+} , pari a una concentrazione in 55.0 mL di soluzione:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{1.5 \cdot 10^{-3}}{0.055} = 0.0273 \text{ M}$$

Dall'espressione del K_{ps} si ricava facilmente la concentrazione di ioni CrO_4^{2-} che rimangono in soluzione:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{ps}}}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{2.4 \cdot 10^{-10}}{0.0273} = 8.80 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

ESERCIZIO 2

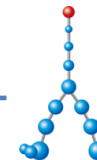
1a) Calcolare la solubilità in g/L dell'idrossido ferrico sapendo che il suo K_{ps} è $1.1 \cdot 10^{-36}$.

Pesi atomici: ferro, 55.847; ossigeno, 15.9994; idrogeno, 1.0097.

1b) Calcolare a quale pH inizia la precipitazione dell'idrossido ferrico da una soluzione $2.50 \cdot 10^{-2}$ M di FeCl_3 .

svolgimento

- Individuazione della stechiometria cui sottostà l'equilibrio di solubilità di $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e calcolo della solubilità;
- Trasformare il valore di s in g/L;
- Calcolo della concentrazione di $[\text{OH}^-]$ nel momento in cui inizia la precipitazione di $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mediante il valore di K_{ps} ;
- Calcolo il valore di $[\text{H}^+]$ mediante K_w ;
- Trasformo il valore di $[\text{H}^+]$ in pH.



1a) Calcolare la solubilità in g/L dell'idrossido ferrico sapendo che il suo K_{ps} è $1.1 \cdot 10^{-36}$.
Pesi atomici: ferro, 55.847; ossigeno, 15.9994; idrogeno, 1.0097.



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

$$[\text{Fe}^{3+}] = x$$

$$[\text{OH}^-] = 3x$$

$$K_{ps} = x(3x)^3 = 27x^4 = 1.1 \cdot 10^{-36}$$

$$x = \left(\frac{1.1 \cdot 10^{-36}}{27} \right)^{\frac{1}{4}} = 4.49 \cdot 10^{-10}$$

La solubilità di $\text{Fe}(\text{OH})_3$ è $4.49 \cdot 10^{-10}$ mol/L, pari a

$$4.49 \cdot 10^{-10} \cdot [55.847 + 3 \cdot (15.9994 + 1.0079)] = 4.80 \cdot 10^{-8} \text{ g/L}$$



1b) Calcolare a quale pH inizia la precipitazione dell'idrossido ferrico da una soluzione $2.50 \cdot 10^{-2}$ M di FeCl_3 .



$$K_{\text{PS}} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 1.1 \cdot 10^{-36}$$

$$[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 1.1 \cdot 10^{-36}$$

$$2.50 \cdot 10^{-2} [\text{OH}^-]^3 = 1.1 \cdot 10^{-36}$$

$$[\text{OH}^-] = \left(\frac{1.1 \cdot 10^{-36}}{2.50 \cdot 10^{-2}} \right)^{\frac{1}{3}} = 3.53 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{3.53 \cdot 10^{-12}} = 2.83 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Il pH a cui inizia la precipitazione di $\text{Fe}(\text{OH})_3$ è:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 2.55$$

ESERCIZIO 3

Quanti grammi di iodato di lantanio (III) si scioglieranno in 250.0 mL di acqua? E in 250 mL di iodato di litio 0.050 M? (K_{PS} : $1.0 \cdot 10^{-11}$. Pes atomici: ossigeno, 15.9994; iodio, 126.9045; lantanio, 138.9055).

svolgimento

- Individuazione della stechiometria cui sottostà l'equilibrio di solubilità di $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ e calcolo della solubilità (s);
- Calcolo n mol sciolte in 250 mL e conversione in g;
- Calcolo della s di $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ in presenza di $\text{Li}(\text{IO}_3)$ 0.05M;
- Calcolo n mol di $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ in 250 mL e conversione in g;



1b) Quanti grammi di iodato di lantanio, $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ si scioglieranno in 250.0 mL di acqua? E in 250.0 mL di iodato di litio 0.050 M? (K_{ps} : $1.0 \cdot 10^{-11}$. Pesi atomici: ossigeno, 15.9994; iodio, 126.9045; lantanio, 138.9055).

L'espressione del K_{ps} di $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ è:

$$K_{\text{ps}} = [\text{La}^{3+}][\text{IO}_3^-]^3 = 1.0 \cdot 10^{-11}$$

Ponendo $[\text{La}^{3+}] = x$ e sostituendo nell'espressione di K_{ps} si trova che la solubilità in mol/L è:

$$x(3x)^3 = 1.0 \cdot 10^{-11} \Rightarrow 27x^4 = 1.0 \cdot 10^{-11}$$

$$x = \sqrt[4]{\frac{1.0 \cdot 10^{-11}}{27}} = 7.80 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Pertanto la solubilità in g in 250 mL di acqua è:

$$7.80 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{250}{1000} \cdot (138.9055 + 3 \cdot (126.9045 + 3 \cdot 15.9994)) = 0.129 \text{ g/250 mL}$$

La solubilità in mol/L di $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ in presenza di LiIO_3 0.050 M è:

$$x(3x + 0.050)^3 = 1.0 \cdot 10^{-11}$$



Poiché la solubilità in acqua di $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ è bassa e sarà ancora minore in presenza di uno ione a comune, possiamo in prima approssimazione trascurare $3x$ rispetto a 0.050 e semplificare così notevolmente la risoluzione:

$$(0.050)^3 x = 1.0 \cdot 10^{-11} \Rightarrow x = \frac{1.0 \cdot 10^{-11}}{(0.050)^3} = 8.00 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

Pertanto la solubilità in g di $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ in 250 mL LiIO_3 0.050 M è:

$$8.00 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{250}{1000} \cdot (138.9055 + 3 \cdot (126.9045 + 3 \cdot 15.9994)) = 1.33 \cdot 10^{-5} \text{ g/250 mL}$$

ESERCIZIO 4

Calcolare il K_{ps} del fosfato di calcio tribasico, sapendo che la sua solubilità in acqua è di $2.14 \cdot 10^{-6}$ M. Qual è la solubilità del fosfato di calcio tribasico in una soluzione di sodio fosfato tribasico 1.0 M?

svolgimento

- Individuazione della stechiometria dell'equilibrio di solubilità;
- Calcolo concentrazioni $[\text{Ca}^{2+}]$ e $[\text{PO}_4^{3-}]$ all'equilibrio tenendo conto del valore di s ;
- Calcolo K_{ps} del Ca_3PO_4 ;
- Calcolo della solubilità di Ca_3PO_4 in presenza di Na_3PO_4 1.0 M.



1c) Calcolare il K_{ps} del fosfato di calcio tribasico, sapendo che la sua solubilità in acqua è di $2.14 \cdot 10^{-6}$ M. Qual è la solubilità del fosfato di calcio tribasico in una soluzione di sodio fosfato tribasico 1.0 M?

La reazione di dissociazione di $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in soluzione è:



L'espressione del K_{ps} di $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ è:

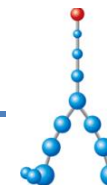
$$[\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = K_{ps}$$

Poiché la solubilità di $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ è $2.14 \cdot 10^{-6}$ M, le concentrazioni all'equilibrio sono:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 3 \cdot 2.14 \cdot 10^{-6} = 6.42 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2 \cdot 2.14 \cdot 10^{-6} = 4.28 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{Quindi } K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (6.42 \cdot 10^{-6})^3 (4.28 \cdot 10^{-6})^2 = 4.85 \cdot 10^{-27}$$

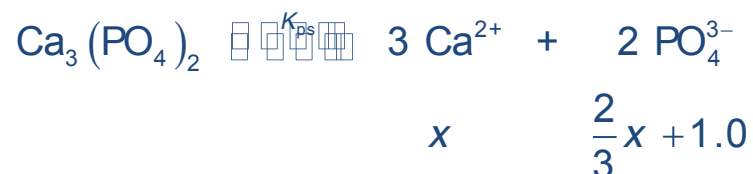


La reazione di dissociazione di $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in soluzione è:



L'espressione del K_{ps} di $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ è:

La solubilità di $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in presenza di sodio fosfato 1.0 M, ponendo $[\text{Ca}^{2+}] = x$, è:



Sostituendo nell'espressione del K_{ps} :

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = x^3 \left(\frac{2}{3}x + 1.0 \right)^2$$

Poiché il valore di x sarà certamente molto piccolo, in prima approssimazione lo consideriamo trascurabile rispetto a 1.0 e risolviamo:

$$x^3 = K_{ps} \Rightarrow x = \sqrt[3]{K_{ps}} = \sqrt[3]{4.85 \cdot 10^{-27}} = 1.69 \cdot 10^{-9}$$

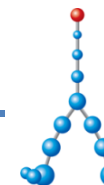
da cui la solubilità di $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ è $\frac{1}{3} \cdot 1.69 \cdot 10^{-9} = 5.64 \cdot 10^{-10} \text{ M}$

ESERCIZIO 5

Ad una soluzione preparata sciogliendo 0.386 g di NaI in 100.0 mL di acqua vengono aggiunti 14.0 mL di una soluzione di AgNO_3 0.200 M. Quanti grammi di AgI precipitano? Calcolare la concentrazione di ione ioduro e argento che rimangono in soluzione. $\text{PA}(\text{Ag}) = 107.8682$; $\text{PA}(\text{Na}) = 22.9898$; $\text{PA}(\text{I}) = 126.9045$; $K_{\text{ps}}(\text{AgI}) = 8.3 \cdot 10^{-17}$

svolgimento

- Calcolo n moli di Ag^+ e I^- ;
- Calcolo g di AgI che precipitano assumendo che che AgI precipiti quantitativamente;
- Calcolo $[\text{Ag}^+]$ e $[\text{I}^-]$ che rimangono in soluzione.



1c) Ad una soluzione preparata sciogliendo 0.386 g di NaI in 100.0 mL di acqua vengono aggiunti 14.0 mL di una soluzione di AgNO_3 0.200 M. Quanti grammi di AgI precipitano? È possibile ridisciogliere il precipitato mediante l'aggiunta di qualche reattivo? Calcolare la concentrazione di ione ioduro che rimane in soluzione. $\text{PA}(\text{Ag}) = 107.8682$; $\text{PA}(\text{Na}) = 22.9898$; $\text{PA}(\text{I}) = 126.9045$; $K_{\text{ps}}(\text{AgI}) = 8.3 \cdot 10^{-17}$.

Innanzitutto occorre calcolare il numero di mmol di Ag^+ e I^- :

$$\text{mmol Ag}^+: 0.200 \cdot 14.0 = 2.800 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol I}^-: \frac{0.386}{22.9898 + 126.9045} \cdot 1000 = 2.575 \text{ mmol}$$

Pertanto, la specie in difetto è I^- . Poiché AgI è un sale poco solubile, I^- precipiterà quantitativamente, formando $2.575 \cdot 10^{-3} \cdot (107.8682 + 126.9045) = 0.605 \text{ g AgI}$

La concentrazione di ione Ag^+ rimasta in soluzione è invece:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{2.800 - 2.575}{100.0 + 14.0} = 1.972 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

mentre quella di I^- si ricava dall'espressione del K_{ps} :

$$[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = K_{\text{ps}} \Rightarrow [\text{I}^-] = \frac{K_{\text{ps}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{8.3 \cdot 10^{-17}}{1.972 \cdot 10^{-3}} = 4.2 \cdot 10^{-14} \text{ M}$$

ESERCIZIO 6

Una soluzione contiene ioni Ba^{2+} alla concentrazione 0.1M, nella soluzione si introduce CO_2 0.1M.

- a) A quale pH inizia a precipitare BaCO_3 ? ($K_{ps} = 7 \cdot 10^{-9}$)
- b) Qual è la concentrazione residua del Ba^{2+} se la soluzione è portata a pH 6.5?

$$K_1 = 4.30 \cdot 10^{-7} \quad K_2 = 5.61 \cdot 10^{-11}$$

svolgimento

- Calcoliamo $[\text{CO}_3^{2-}]$ dalla K_{ps} ;
 - Calcoliamo $[\text{H}^+]$ dall'equazione $k_1 * k_2$;
 - Calcolo del valore di pH da $[\text{H}^+]$
-
- Calcoliamo $[\text{H}^+]$ dal valore di pH;
 - Calcolo del valore $[\text{CO}_3^{2-}]$ dall'equazione $k_1 * k_2$;
 - Calcoliamo $[\text{Ba}^{2+}]$ dal valore di K_{ps} .

ESERCIZIO 7

Sapendo che per Li_2CO_3 $K_{ps} = 1,7 \times 10^{-3}$, calcolare quanti grammi di Na_2CO_3 bisogna aggiungere a 850 mL di soluzione satura di Li_2CO_3 per far sì che la concentrazione dello ione Li^+ diventi uguale a 0,15 M. Si assuma che l'aggiunta di sale solido non determini variazioni di volume.

ESERCIZIO 8

Calcolare la solubilità molare di Ca(OH)_2 in una soluzione 0.0750 M di Ba(OH)_2 sapendo che la K_{ps} di $\text{Ca(OH)}_2 = 4,68 \cdot 10^{-6}$.