

Equilibri di solubilità

1

Si definisce **SOLUZIONE** una miscela omogenea di due o più specie chimiche.

In una soluzione si distinguono un **solvente**, che è il componente in quantità maggiore presente nella soluzione, e tutti gli altri componenti che sono detti **soluti**.

Un componente di una soluzione che diventa **poco solubile**, forma un **precipitato** e si separa come **corpo di fondo**.

Analisi qualitativa = riconoscimento di una specie chimica

Nel caso di cationi e anioni inorganici, il riconoscimento è fatto provocando la reazione della specie in esame con un reattivo specifico per formare un precipitato facilmente identificabile considerate le condizioni sperimentali.

Analisi quantitativa = misura della quantità di una specie chimica presente in un prodotto, campione, ...

REAZIONI DI PRECIPITAZIONE

Reazioni in cui un prodotto si separa come corpo di fondo poco solubile

reazioni importanti in **chimica analitica qualitativa**

(molte prove di riconoscimento si basano sulla formazione di precipitati)

in chimica analitica quantitativa

(molti metodi gravimetrici sfruttano la formazione di composti poco solubili).

solido_(corpo di fondo) \rightleftharpoons **soluto**_(soluzione)

Se a una data quantità di solvente, a una certa temperatura, si aggiunge un eccesso di un soluto solido (più di quello che può solubilizzarsi), si stabilisce un equilibrio tra il soluto disciolto e il solido rimasto sul fondo del contenitore come residuo insolubile.

La concentrazione massima di soluto in un solvente a una determinata temperatura e pressione (quella atmosferica se non altrimenti specificato) è definita **solubilità del soluto.**

Una soluzione contenente una quantità di soluto pari alla sua solubilità, si dice **satura.**

Lo stato di saturazione è reso evidente dalla presenza di soluto rimasto in sospensione che si deposita sul fondo del recipiente e rimane insolubile, costituendo il c.d. **corpo di fondo.**

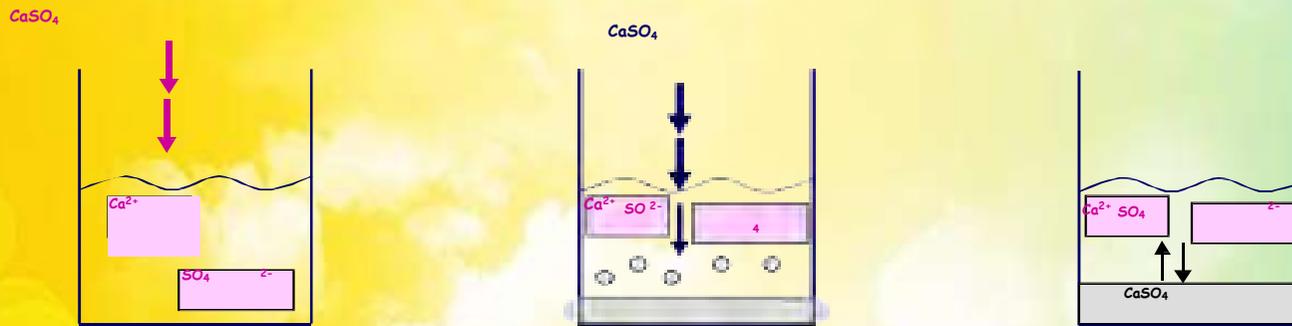
La solubilità è la concentrazione della soluzione satura ad una data temperatura.

Una soluzione che contiene disciolta una quantità di soluto **inferiore a quella di saturazione viene definita **insatura superiore** \lll **sovrasatura.****

Una soluzione insatura è in grado di solubilizzare altro soluto in aggiunta a quello entrato in soluzione.

Una soluzione sovrasatura può dare luogo alla precipitazione dell'eccesso di soluto se si modificano anche di poco le condizioni di equilibrio che si sono instaurate durante la sua preparazione (ad es. cambiando la temperatura o introducendo una ulteriore quantità anche minuscola di qualsiasi solido nella soluzione).

In una soluzione satura si instaura un equilibrio tra il sale precipitato (CaSO_4 solido) e gli ioni in soluzione (Ca^{2+} e SO_4^{2-}).



2-

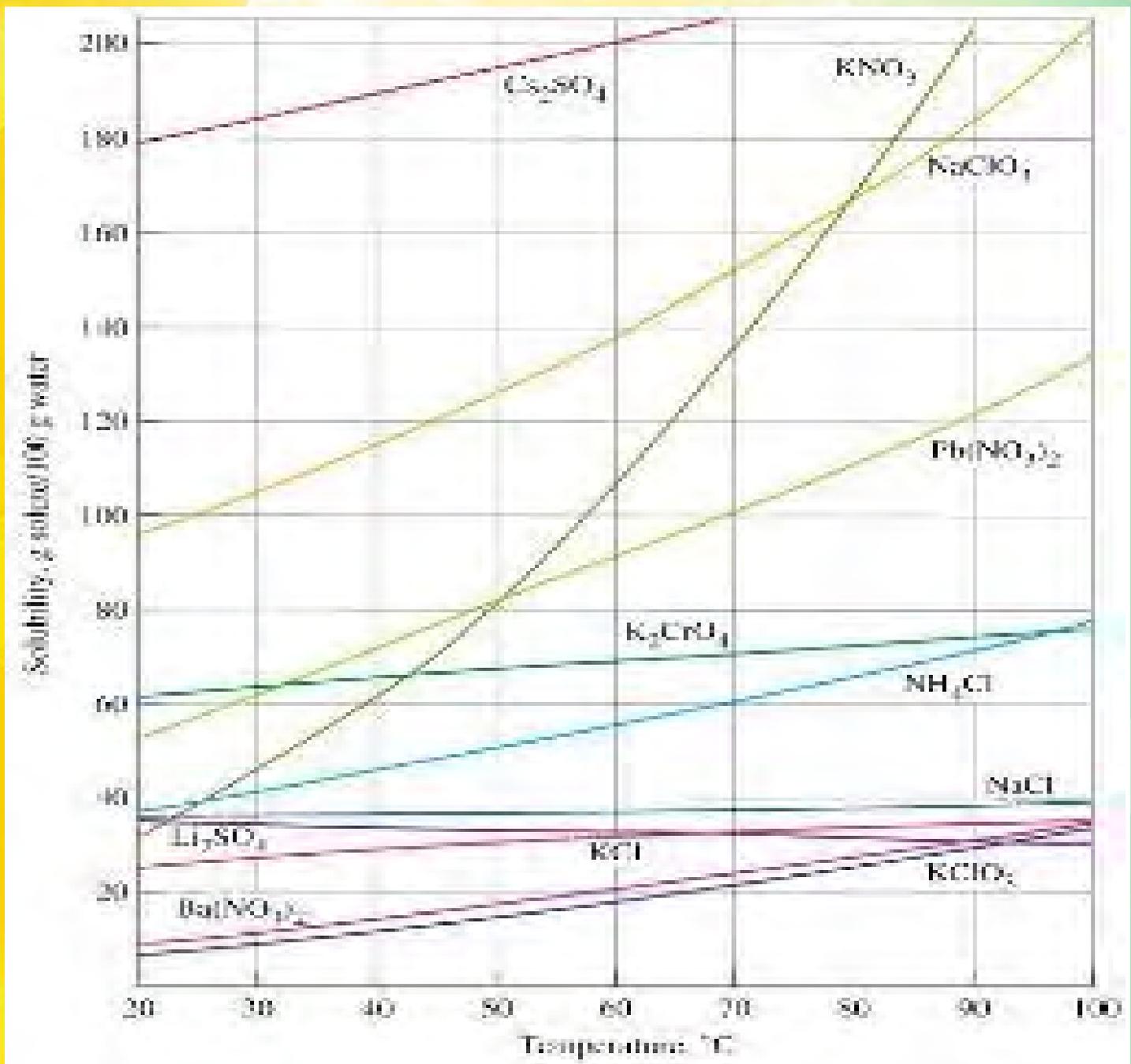
La costante (per ogni valore di temperatura) che descrive l'equilibrio esistente dal momento della formazione della soluzione satura si chiama **PRODOTTO di SOLUBILITÀ**

SOLUBILITA'

La solubilità di una specie chimica in un dato solvente a una determinata temperatura è il numero di moli di quella specie disciolte in un litro di soluzione satura di quel solvente a quella temperatura.

Solubilità di X = $s(X) = [X]$ espressa in moli/Litro

La solubilità di una specie chimica (espressa in moli/litro) è la quantità massima di soluto che può entrare in soluzione in un solvente ad una data temperatura





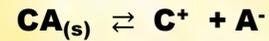
$$K_{ps} = [C] \cdot [A]$$

L'equilibrio eterogeneo è descritto dalla costante K_{ps} definita prodotto di solubilità

La solubilità s di un composto ionico in soluzione

acquosa è legata alla costante del prodotto di solubilità.

Calcoli di solubilità per sali di tipo CA composizione equimolare (1:1) negli ioni costituenti



$$K_s = K_{eq} \cdot [CA] = [C^+] \cdot [A^-]$$

$$[C^+] = [A^-] = s$$

$$K_s = s \cdot s = s^2 \quad \text{e} \quad K_s = s^2$$

La concentrazione del solido è omessa dalla costante di equilibrio poiché il solido si trova allo stato standard.

Esempio 1- Calcolare la solubilità di AgCl ($K_s 10^{-10}$)

L'equilibrio di interesse è



$$K_s = K_{eq} \cdot [AgCl] = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = s^2 \cdot 10^{-10} = s^2 \cdot 10^{-5} \text{ moli /L} = s \quad \text{Quindi all'equilibrio}$$

$$[Ag^+] = [Cl^-] = 10^{-5} \text{ moli /L}$$



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

Anche questi sono equilibri, e rispettano il principio di Le Chatelier!

⇒ **Se diminuisce la concentrazione degli ioni Ca^{2+} e SO_4^{2-} (ad es. perché si diluisce la soluzione) parte del precipitato va in soluzione.**

⇒ **Se aumenta la concentrazione degli ioni Ca^{2+} e SO_4^{2-} (perché si concentra la soluzione, ad es. per ebollizione) aumenta la quantità del precipitato.**

Esempio 3 - Calcolare la solubilità dell'idrossido di magnesio; $K_s = 10^{-10}$.

L'equilibrio di interesse è $\text{Mg(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$

$s = [\text{Mg}^{2+}]$ ma $[\text{OH}^-] = 2 \cdot s$

$K_s = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = s \cdot (2 \cdot s)^2 = 4 \cdot s^3$

$s = (K_s/4)^{1/3} = (10^{-10}/4)^{1/3} = 6.3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $[\text{Mg}^{2+}] = 6.3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

$[\text{OH}^-] = 2 \cdot 6.3 \cdot 10^{-4} = 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Prodotto di solubilità (K_{ps})

All'equilibrio l'equazione di dissoluzione di un sale poco

solubile è: $C_xA_y(\text{solido}) \rightleftharpoons xC^{y+} + yA^{x-}$

La costante relativa a questo equilibrio è indicata con K_{ps} (prodotto di solubilità), è la costante di equilibrio della reazione in cui un sale libera in soluzione i suoi ioni

costituenti: $K_{ps} = [C^{y+}]^x \cdot [A^{x-}]^y$

K_s è indipendente dalla quantità del corpo di fondo, ma questo deve essere presente perché valga la relazione.

Ordinare per solubilità crescente (dal min al max) i sali seguenti:

AgCl		$K_{ps} = 10^{-10}$		$s = 10^{-5}$	2. secondo meno solubile
AgI		$K_{ps} = 10^{-16}$		$s = 10^{-8}$	1. meno solubile dei tre
CuCl		$K_{ps} = 10^{-6}$		$s = 10^{-3}$	3. più solubile dei tre

AgCl		$K_{ps} = 10^{-10}$		$s = 10^{-5}$
Ag ₂ CO ₃		$K_{ps} = 10^{-12}$		$s = 10^{-4}$

Bi ₂ S ₃		$K_{ps} = 10^{-72}$		$s = 10^{-15}$
HgS		$K_{ps} = 10^{-54}$		$s = 10^{-27}$

L'aggiunta di elettroliti ad una soluzione satura di un sale qualsiasi, fa aumentare la forza ionica della soluzione.

I coefficienti di attività γ degli ioni prodotti per dissociazione del sale poco solubile inizialmente presente diminuiscono, e quindi l'attività degli ioni stessi ed il prodotto delle concentrazioni ioniche diminuiscono.

La soluzione non è più satura \Rightarrow aumenta solubilità del sale.

K_s è costante e quindi se γ diminuisce deve aumentare la concentrazione degli ioni in soluzione, e di conseguenza aumenta la solubilità del sale inizialmente presente.

$$K_s = [Ba^{2+}] \cdot \gamma_{Ba^{2+}} \cdot [SO_4^{2-}] \cdot \gamma_{SO_4^{2-}}$$

Soluzioni di più elettroliti

gli elettroliti possiedono uno ione comune



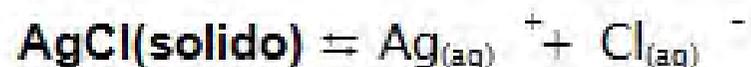
(principio di LeChâtelier)

EFFETTO IONE COMUNE



La solubilità di un sale diminuisce se uno dei suoi ioni costituenti è già presente o è aggiunto nella soluzione

Negli equilibri eterogenei delle reazioni di dissoluzione o di precipitazione, l'aggiunta di uno ione comune alla soluzione di un composto poco solubile fa diminuire la solubilità di questo ultimo



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

$$K_s = s^2 = 10^{-10}$$

$$s = 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Se si aggiunge NaCl 0.01M alla soluzione cosa succederà ? $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^{+} + \text{Cl}^{-}$

Aumenta la concentrazione totale di ioni cloruro.

$$[\text{Cl}^{-}]_{\text{totale iniziale}} = 0.01 \text{ M}$$

$$K_s = [\text{Ag}^{+}] \cdot [\text{Cl}^{-}] = 10^{-10}$$

$$K_s = s \cdot (s+x) = s \cdot (s + 0.01)$$

se $0.01 \gg s$ posso semplificare i calcoli e ottengo

$$K_s = s \cdot 0.01 = 10^{-10} \text{ da cui si ricava } \quad \quad \quad \mathbf{s = 10^{-8} \text{ M}}$$