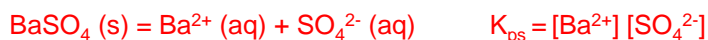


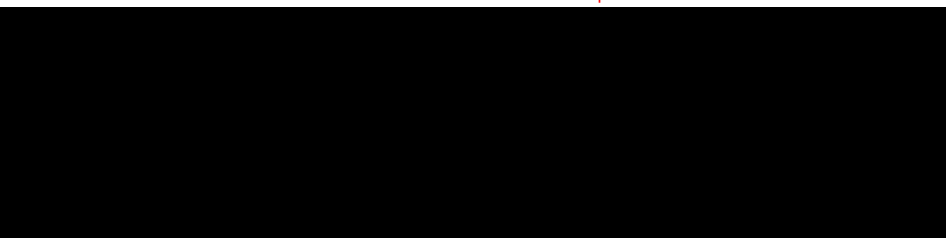
Equilibri di solubilità

Abbiamo visto che alcuni sali sono poco solubili. Abbiamo anche detto che la solubilità non va confusa con la dissociazione; quasi tutti i sali sono degli elettroliti forti, per cui anche i sali poco solubili sono completamente dissociati

Allora, l'equazione chimica che descrive la solubilizzazione di un sale, ad esempio BaSO_4 , può essere scritta nella forma:

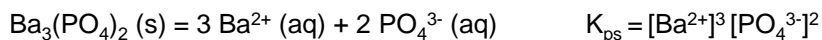
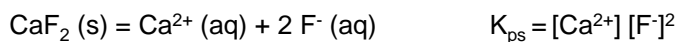
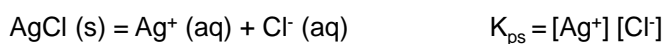


Anche per l'equilibrio di solubilità vale la legge dell'azione di massa nella sua forma usuale. La costante di equilibrio prende il nome di **prodotto di solubilità** e viene spesso indicata col simbolo K_{ps} .

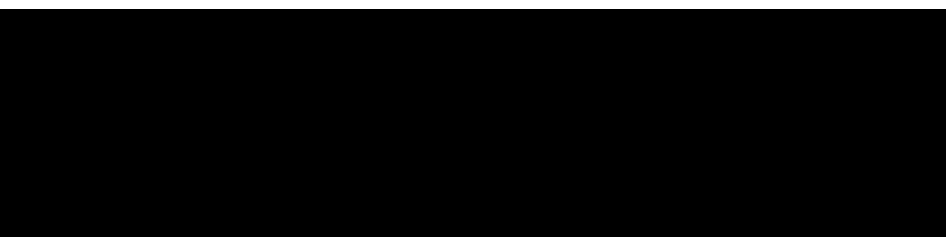


Equilibri di solubilità

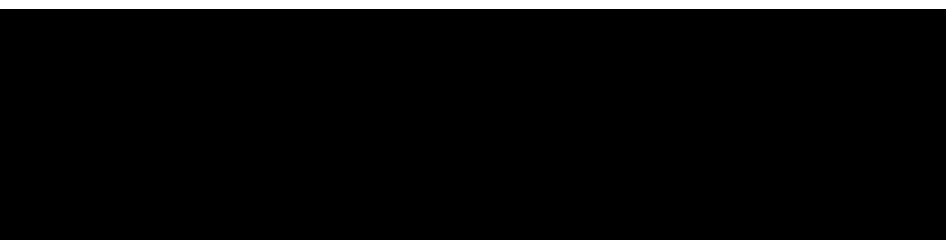
Esempi:



La concentrazione del solido puro è costante ed è inclusa nel valore di K_{ps} .



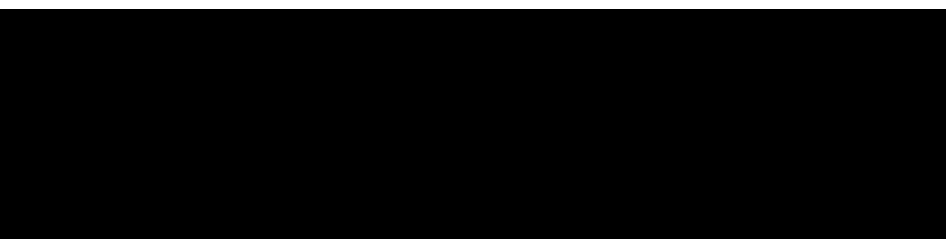
Equilibri di solubilità



Equilibri di solubilità

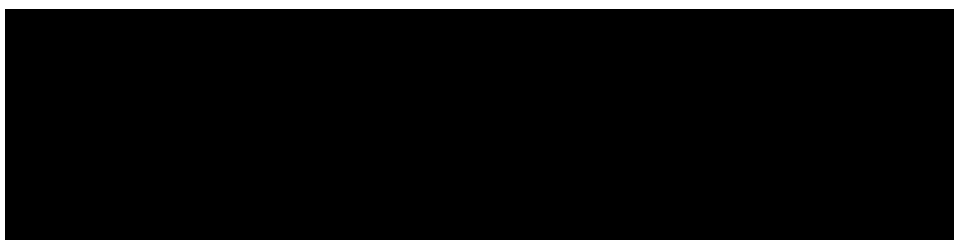
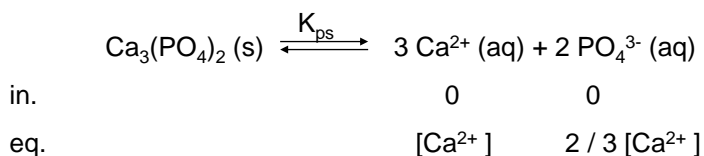
La legge dell'azione di massa vale solo quando un processo chimico si trova in condizioni di equilibrio: la dissoluzione di un soluto in un solvente raggiunge l'equilibrio quando la velocità di dissoluzione viene uguagliata da quella di riaggregazione. In tali condizioni, la quantità di soluto disciolto è massima e la soluzione si dice satura. Se ne conclude che l'espressione del prodotto di solubilità è valida **solo in condizioni di saturazione**.

Ricordiamo che una condizione sufficiente per poter dire che una soluzione è satura è che sia presente del soluto indisciolto (il cosiddetto **corpo di fondo**).



Equilibri di solubilità

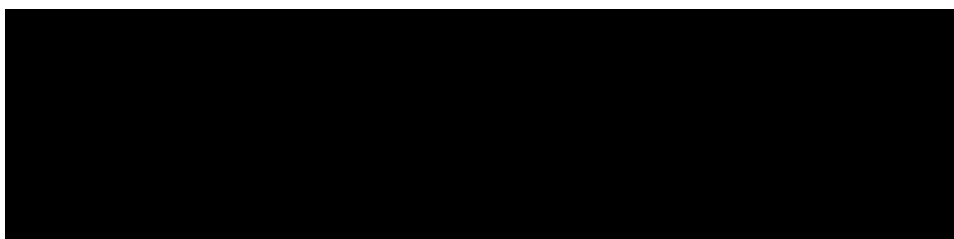
Gli equilibri di solubilità si trattano nel modo usuale. Ad esempio, quali saranno le concentrazioni di equilibrio degli ioni Ca^{2+} e degli ioni PO_4^{3-} in una soluzione satura di $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ottenuta aggiungendo sufficiente solido in acqua, sapendo che il K_{ps} del sale vale 1.0×10^{-25} ?



Equilibri di solubilità

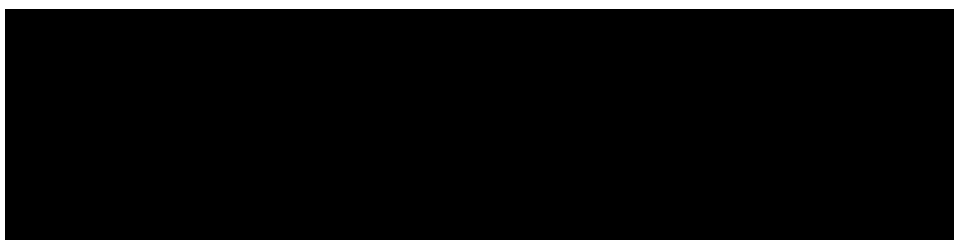
La direzione in cui si muove un equilibrio di solubilità a partire da una certa condizione iniziale si discute, come abbiamo già visto in generale, sulla base del quoziente di reazione.

Se poniamo un sale poco solubile in acqua pura, le concentrazioni iniziali degli ioni in soluzione sono nulle e quindi il quoziente di reazione vale zero: il solido si scioglierà producendo ioni fino a che il quoziente di reazione passa da 0 al valore di K_{ps} . Il sistema raggiunge così l'equilibrio e la soluzione è satura.



Equilibri di solubilità

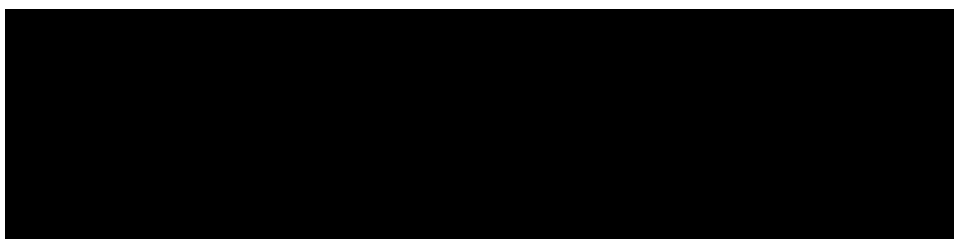
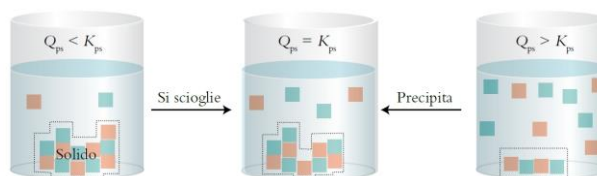
Se la quantità di solido posto in acqua non è sufficiente a produrre le concentrazioni ioniche prescritte dalla legge dell'azione di massa, il quoziente di reazione non riesce a crescere fino al valore dovuto e il sistema non raggiunge l'equilibrio perché il solido viene completamente consumato. La soluzione si dice insatura e la legge dell'azione di massa non vale.



Equilibri di solubilità

Se invece di porre il sale poco solubile in acqua, partiamo dai suoi ioni (ad esempio mescolando due soluzioni ciascuna contenente uno ione costituente il sale poco solubile), bisogna valutare il quoziente di reazione iniziale, Q_{ps} .

Figura 6J.1 La grandezza relativa del quoziente di solubilità, Q_{ps} , e del prodotto di solubilità, K_{ps} , serve a stabilire se un sale sia destinato a disciogliersi (a sinistra) o a precipitare (a destra). Q_{ps} è minore di K_{ps} quando le concentrazioni degli ioni sono basse (a sinistra); Q_{ps} è maggiore di K_{ps} quando le concentrazioni degli ioni sono elevate (a destra).



Equilibri di solubilità

$$Q_{ps} > K_{ps}$$

La soluzione è **soprasatura**. Il quoziente di reazione è troppo grande: precipiterà un po' di solido facendo diminuire le concentrazioni ioniche fino a che si arriva all'equilibrio ($Q_{ps} = K_{ps}$).

$$Q_{ps} = K_{ps}$$

La soluzione è satura. Il sistema è già all'equilibrio.

$$Q_{ps} < K_{ps}$$

La soluzione è insatura. Il sistema non è all'equilibrio e il quoziente di reazione è troppo piccolo. Tuttavia, siccome non c'è solido indisciolto che possa aumentare le concentrazioni ioniche, il sistema non ha modo di raggiungere l'equilibrio e la legge dell'azione di massa non è applicabile.

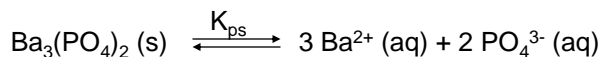
Equilibri di solubilità

La solubilità di un sale (poco) solubile è definita come la massima quantità del sale che si può sciogliere in una data quantità di solvente. Ciò equivale a dire che la solubilità coincide con la concentrazione di sale sciolto in una sua soluzione satura.

Siccome in una soluzione satura vale la legge dell'azione di massa, la solubilità può essere facilmente calcolata se il prodotto di solubilità è noto: infatti le concentrazioni ioniche sono in relazione con la concentrazione di sale disciolto tramite la stechiometria della reazione di dissoluzione.

Esempio

Sapendo che per $Ba_3(PO_4)_2$ si ha 1.3×10^{-29} , calcolare la solubilità di $Ba_3(PO_4)_2$.

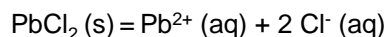


Equilibri di solubilità

Naturalmente, anche l'inverso è vero: cioè, dalla misura sperimentale della solubilità si può ricavare il prodotto di solubilità.

Esempio

Sapendo che in una soluzione satura di PbCl_2 si ha $[\text{Pb}^{2+}] = 1.62 \times 10^{-2} \text{ M}$, calcolare K_{ps} per PbCl_2 .



$$K_{\text{ps}} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^{-}]^2$$

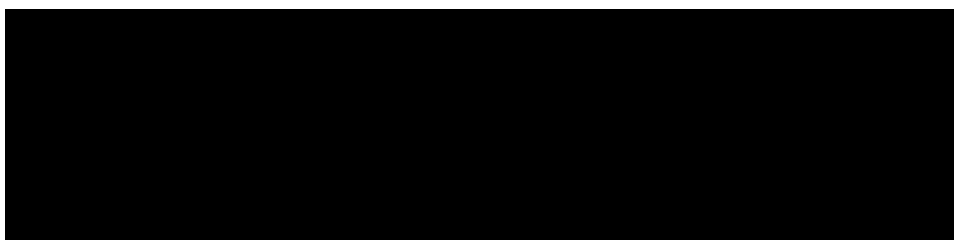
Equilibri di solubilità

Tipo di sali	Ioni coinvolti e proprietà
Sali solubili	Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ formano sali solubili con tutti gli anioni.
	Lo ione nitrato NO_3^- forma sali solubili con tutti i cationi.
	Gli alogeni, Cl^- , Br^- , I^- , formano in generale sali solubili. Fanno eccezione gli alogenuri di Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Ag^+ e Cu^+ . Pertanto, ZnCl_2 è solubile, mentre AgCl non lo è.
	Lo ione solfato SO_4^{2-} forma in generale sali solubili. Fra le eccezioni ricordiamo BaSO_4 , SrSO_4 e PbSO_4 , che sono insolubili, e Ag_2SO_4 , CaSO_4 e Hg_2SO_4 , che sono debolmente solubili.
Sali insolubili	Lo ione acetato CH_3COO^- forma sali solubili con tutti i cationi a eccezione di Ag^+ , perciò l'acetato d'argento CH_3COOAg è insolubile.
	I solfuri (S^{2-}) sono insolubili con quasi tutti i cationi; sono invece solubili Na_2S , K_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ e anche MgS , CaS , SrS , BaS .
	Gli ossidi (O^{2-}) sono insolubili con quasi tutti i cationi; fanno eccezione Na_2O , K_2O , SrO , BaO , che sono solubili, e anche CaO , debolmente solubile.
	Gli idrossidi (OH^-) sono insolubili con quasi tutti i cationi; fanno eccezione NaOH , KOH , $\text{Sr}(\text{OH})_2$ e $\text{Ba}(\text{OH})_2$, che sono solubili, e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, debolmente solubile.
	I cromati (CrO_4^{2-}) sono insolubili con quasi tutti i cationi; sono invece solubili Na_2CrO_4 , K_2CrO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ e MgCrO_4 .
	I fosfati (PO_4^{3-}) e i carbonati (CO_3^{2-}) sono insolubili con quasi tutti i cationi; sono solubili i fosfati e carbonati di Na^+ , K^+ e NH_4^+ .

Equilibri di solubilità: Ione comune

Gli equilibri di solubilità, come qualsiasi altro tipo di equilibrio chimico, reagiscono alle perturbazioni esterne in accordo con il principio di Le Chatelier.

In particolare, per quanto riguarda le concentrazioni ioniche in soluzione, l'equilibrio di dissoluzione si sposterà verso sinistra o verso destra a seconda che la concentrazione di uno o entrambi gli ioni generati dal sale poco solubile venga aumentata o diminuita, rispettivamente.

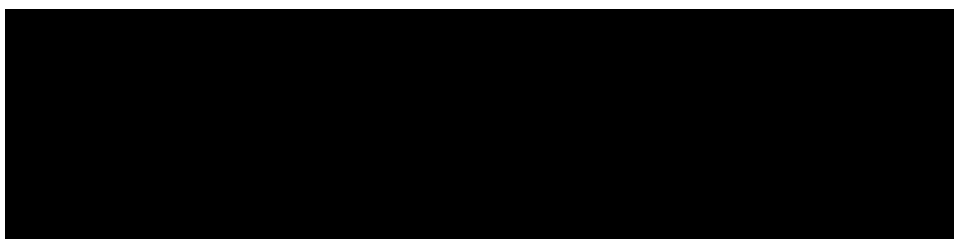


Equilibri di solubilità: Ione comune

Sulla base di ciò, ad esempio, si può prevedere che la solubilità di un sale poco solubile in una soluzione contenente già una certa concentrazione di uno o entrambi gli ioni costituenti sarà inferiore alla solubilità in acqua pura. Questo effetto viene spesso chiamato **effetto dello ione comune**.

Esempio:

Confrontare la solubilità di AgCl ($K_{ps} = 1.8 \times 10^{-10}$) in acqua pura e in una soluzione 0.1 M di NaCl .

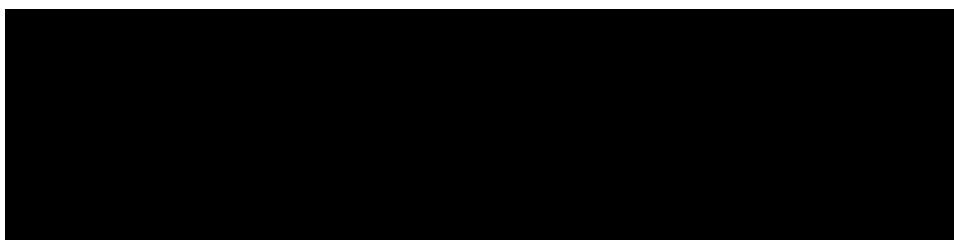


Solubilità e pH

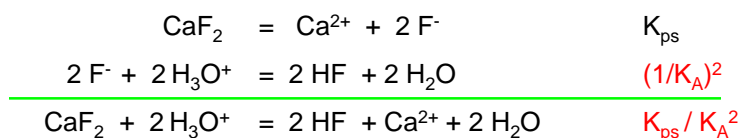
La solubilità di molti composti ionici è influenzata dal pH della soluzione. In generale, il pH influenza la solubilità di un composto ionico quando uno o entrambi gli ioni che lo costituiscono possono reagire con H_3O^+ o OH^- .

Molti idrossidi sono poco solubili. L'influenza del pH sulla solubilità di questi composti è riconducibile all'effetto dello ione comune: chiaramente, per il principio di Le Chatelier, la solubilità di questi idrossidi aumenta al diminuire del pH.

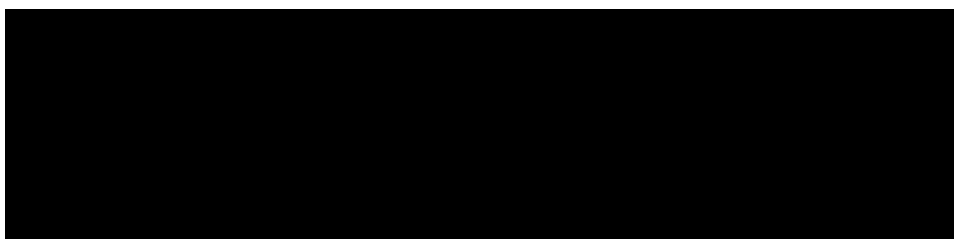
Molti sali contengono come anione la base coniugata di un acido debole (acetati, solfuri, carbonati, fosfati): la loro solubilità è influenzata dal pH in quanto l'anione reagisce con gli ioni idronio.



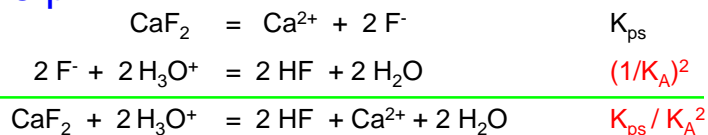
Solubilità e pH



In base al principio di Le Chatelier, il sale si scioglie in misura maggiore per cercare di compensare il consumo di anione causato dalla reazione con gli ioni idronio. In generale, dunque, la solubilità dei sali contenenti l'anione di un acido debole aumenta al diminuire del pH .



Solubilità e pH



HA acido debole K_{A} = piccola

$(1/K_{\text{A}})^2$ = molto grande

Equilibrio spostato a destra

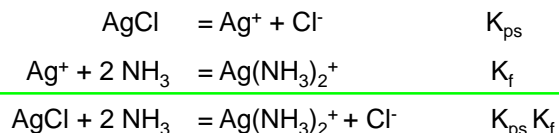
Esempio:

Confrontare la solubilità di CaF_2 in acqua pura e in una soluzione tampone a $\text{pH} = 1$. Per CaF_2 si ha $K_{\text{ps}} = 3.9 \times 10^{-11}$, per HF si ha $K_{\text{A}} = 6.8 \times 10^{-4}$.

Solubilità e complessazione

Quando il catione di un sale è un acido di Lewis, esso può reagire con delle basi (di Lewis) presenti in soluzione per dare un complesso acido base. Tale reazione consuma il catione e quindi sposta l'equilibrio di solubilità verso destra.

Ad esempio, la solubilità di AgCl è maggiore in presenza di ammoniaca, a causa della formazione del complesso argento diamminico:



Confrontare la solubilità di AgCl in acqua pura e in una soluzione contenente NH_3 0.150 M. Per AgCl si ha $K_{\text{ps}} = 1.8 \times 10^{-10}$, per $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ si ha $K_{\text{f}} = 1/K_{\text{inst}} = 6.0 \times 10^8$.

Precipitazione frazionata

La precipitazione di un composto poco solubile può essere impiegata per separare diversi ioni presenti nella stessa soluzione tramite l'aggiunta di un composto, detto **agente precipitante**.

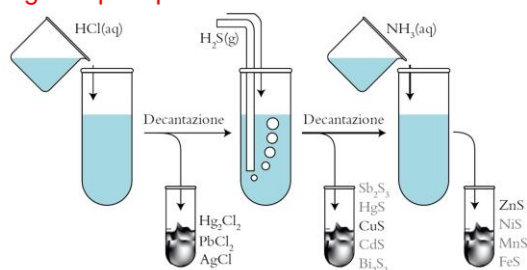


Figura 6J.4 Parte di un semplice schema di analisi qualitativa applicato per separare alcuni cationi. In un primo momento si separano tre cationi sotto forma di cloruri insolubili. In un secondo tempo si eliminano i cationi che formano solfuri insolubili facendoli precipitare a pH basso; infine i cationi residui sono fatti precipitare come solfuri, ma a pH più alto.

Precipitazione frazionata

La precipitazione può dirsi completa quando la concentrazione residua dello ione da precipitare risulta inferiore a 10^{-6} M, cioè inferiore alla concentrazione rilevabile tramite le comuni tecniche di analisi chimica.

Quando ad una soluzione contenente due ioni viene aggiunto l'agente precipitante goccia a goccia, inizia la precipitazione del sale meno solubile. Man mano che l'aggiunta continua, la concentrazione del primo ione diminuisce e quella dell'agente precipitante aumenta. Ad un certo punto, verrà soddisfatta la condizione di precipitazione del secondo ione.

La separazione dei due ioni si ritiene possibile se, nelle condizioni in cui inizia a precipitare il secondo ione, la precipitazione del primo ione è completa.

Esempio:

Verificare se sia possibile separare per precipitazione gli ioni Fe^{3+} e Ni^{2+} come idrossidi poco solubili, quando entrambi gli ioni sono presenti in soluzione 0.010 M. Per Fe(OH)_3 , $K_{ps} = 6.3 \times 10^{-38}$, per Ni(OH)_2 $K_{ps} = 2.8 \times 10^{-16}$.