

Equilibri eterogenei e prodotto di solubilità

Solubilità e elettroliti

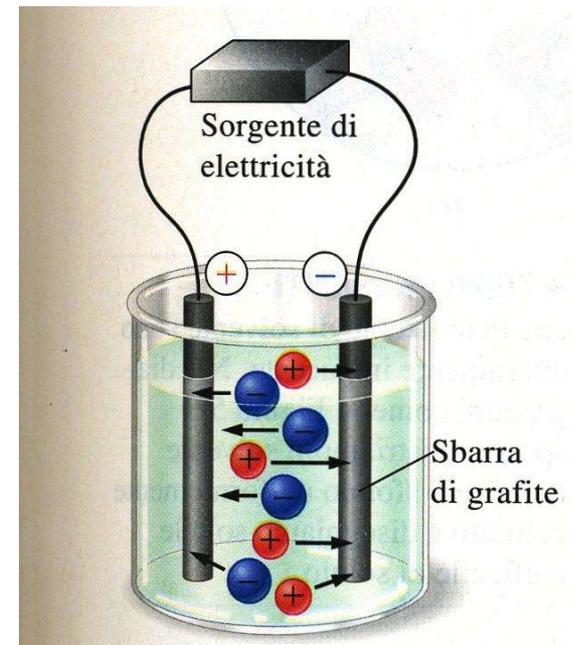
SOSTANZA SOLUBILE = si scioglie in misura apprezzabile in un determinato solvente

SOSTANZA INSOLUBILE = NON si scioglie in misura apprezzabile in un solvente

ELETTROLITI = Soluti che si dissociano in ioni in acqua rendendo la soluzione un buon conduttore di elettricità

Due bacchette di grafite, dette elettrodi, sono poste in soluzione. La sorgente di elettricità attira elettroni in una bacchetta e li spinge nell'altra generando su un elettrodo una carica negativa e sull'altro una carica positiva. In soluzione gli ioni positivi (cationi) e quelli negativi (anioni) sono attirati rispettivamente dall'elettrodo negativo e dall'elettrodo positivo.

La carica elettrica si sposta in soluzione grazie agli ioni.



Strong Electrolyte

Bulb is lit, showing solution conducts electricity well.

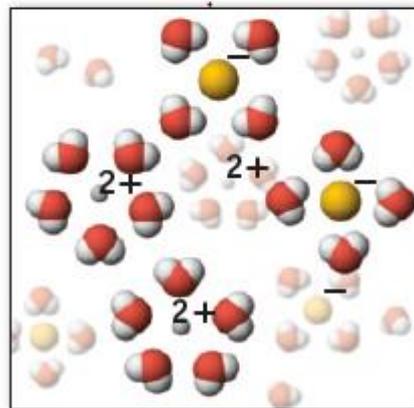


FIGURE 3.8a A strong electrolyte conducts electricity. CuCl_2 is completely dissociated into Cu^{2+} and Cl^- ions.

**si ionizza COMPLETAMENTE
in soluzione
e conduce BENE la corrente**

Weak Electrolyte

Bulb is dimly lit, showing solution conducts electricity poorly.

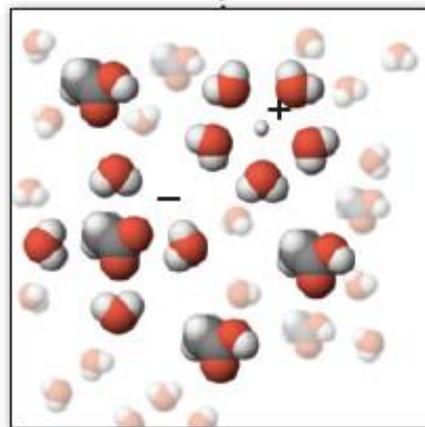


FIGURE 3.8C A weak electrolyte conducts electricity poorly because only a few ions are present in solution.

**si ionizza PARZIALMENTE
in soluzione
e conduce POCO la corrente**

Nonelectrolyte

Bulb is not lit, showing solution does not conduct.

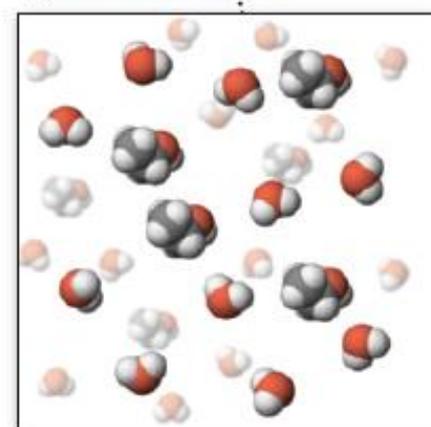


FIGURE 3.8B A nonelectrolyte does not conduct electricity because no ions are present in solution.

**NON si ionizza
in soluzione e
NON conduce la corrente**

Solubilità e reazioni di precipitazione

SOLUBILITA'

- **Soluzione satura** = soluzione contenente la massima quantità di soluto che il solvente è in grado di sciogliere a quella data temperatura.
- **Solubilità di un soluto in un solvente** = **concentrazione della soluzione satura** (viene di solito espressa in moli/l, ma si può trovare anche espressa in g/l o nelle altre forme in cui viene espressa la concentrazione).

SOLUBILITA' e DISSOCIAZIONE

Il fatto che un composto sia un elettrolita forte (cioè si ionizzi completamente in acqua) non deve essere confuso con la sua solubilità.

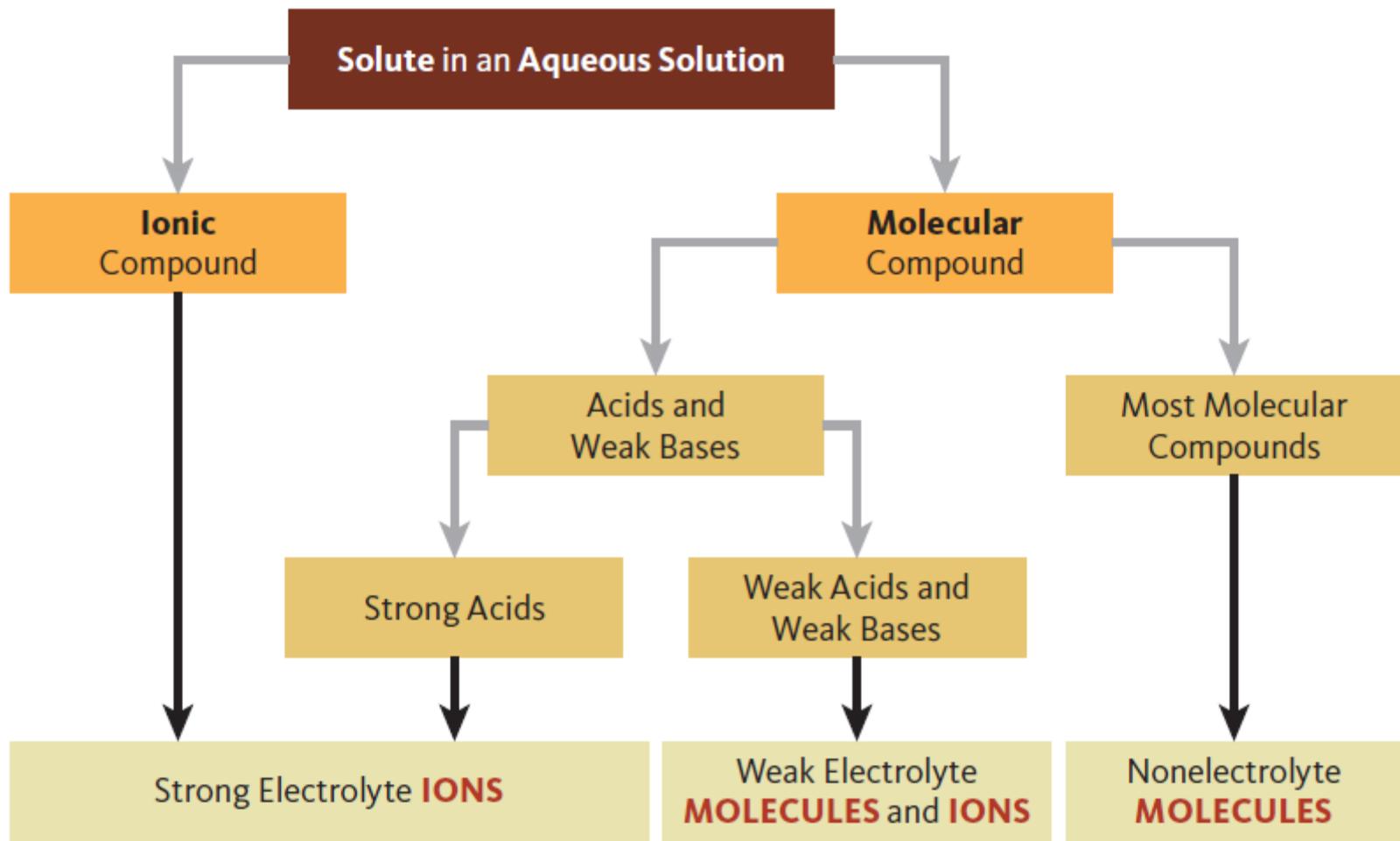
Un composto può essere poco solubile, ma dissociarsi completamente.

Esempio: AgCl è un sale molto poco solubile in acqua, ma il poco composto che si scioglie, si dissocia completamente secondo:



Un composto può essere molto solubile, ma dissociarsi solo parzialmente.

Esempio: CH₃COOH è molto solubile in acqua, ma solo il 5% circa si dissocia.



| Soluble compounds | | | | Insoluble compounds | |
|--|---|---|--|---|--|
| <p>Almost all salts of Na^+, K^+, NH_4^+</p> <p>Salts of nitrate, NO_3^- chlorate, ClO_3^- perchlorate, ClO_4^- acetate, CH_3CO_2^-</p> | <p>Almost all salts of Cl^-, Br^-, I^-</p> <p>Exceptions (not soluble) Halides of Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}</p> | <p>Salts containing F^-</p> <p>Exceptions (not soluble) Fluorides of Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}</p> | <p>Salts of sulfate, SO_4^{2-}</p> <p>Exceptions (not soluble) Sulfates of Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Ag^+</p> | <p>Most salts of carbonate, CO_3^{2-} phosphate, PO_4^{3-} oxalate, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ chromate, CrO_4^{2-} sulfide, S^{2-}</p> <p>Exceptions (soluble) Salts of NH_4^+ and the alkali metal cations</p> | <p>Most metal hydroxides and oxides</p> <p>Exceptions (soluble) Alkali metal hydroxides and $\text{Ba}(\text{OH})_2$ and $\text{Sr}(\text{OH})_2$</p> |

Silver compounds



AgNO_3 AgCl AgOH

(a) Nitrates are generally soluble, as are chlorides (exceptions include AgCl). Hydroxides are generally not soluble.

Sulfides



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

(b) Sulfides are generally not soluble (exceptions include salts with NH_4^+ and Na^+).

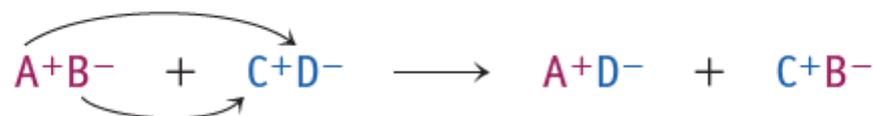
Hydroxides



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

(c) Hydroxides are generally not soluble, except when the cation is a Group 1A metal (or Sr^{2+} or Ba^{2+}).

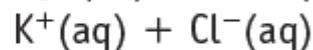
As you learn about these reactions, it will be useful to look for patterns that can help you to predict the reaction products. You will notice that precipitation, acid–base, and many gas-forming (but not oxidation–reduction) reactions are **exchange reactions** (sometimes called double displacement, double replacement, or metathesis reactions) in which *the ions of the reactants exchange partners*.



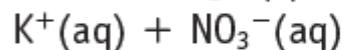
For example, aqueous solutions of silver nitrate and potassium chloride react to produce solid silver chloride and aqueous potassium nitrate (Figure 3.11).



Reactants



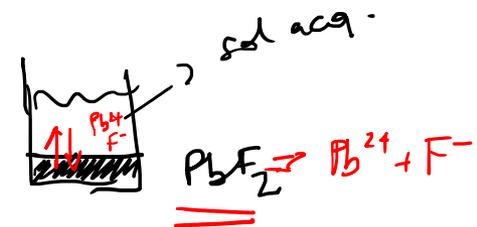
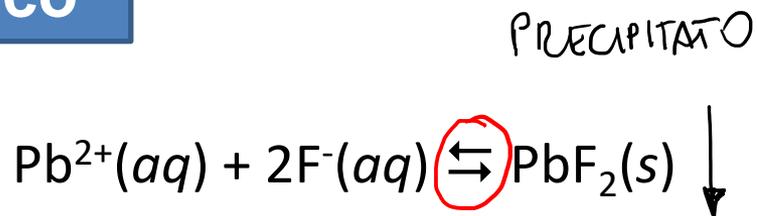
Products



This particular reaction is an example of a **precipitation reaction**, because the reaction produces a **precipitate**, a water-insoluble solid product. The reactants in such reactions are generally water-soluble ionic compounds. If the cation from one reactant can form an insoluble compound with the anion from the other reactant, precipitation occurs when they are mixed.

prodotto ionico

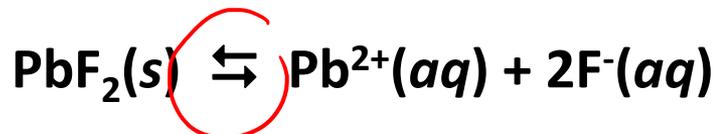
PRECIPITAZIONE
↕
SOLUBILITÀ
(SATURAZIONE)



Tutti i composti cosiddetti “insolubili” sono in realtà **leggermente** solubili in soluzione acquosa.

Assumiamo che la piccola quantità di composto disciolta sia completamente dissociata.

Per un composto poco solubile esiste un **equilibrio** tra il **soluto solido** e gli **ioni acquosi**.



$$Q_c = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{F}^{-}]^2}{[\text{PbF}_2]}$$
$$Q_{ps} = Q_c[\text{PbF}_2] = [\text{Pb}^{2+}][\text{F}^{-}]^2$$

Solido, la cui **concentrazione** nella fase solida è **costante**

dove Q_{ps} è il **prodotto ionico** per un composto ionico poco solubile.

Prodotto di solubilità

Per ogni composto ionico poco solubile M_pX_q costituito dagli ioni M^{n+} e X^{z-} ,

$$Q_{ps} = [M^{n+}]^p [X^{z-}]^q$$

Quando la soluzione è satura,

il sistema è in equilibrio e $Q_{ps} = K_{ps}$, la **costante prodotto di solubilità**.

Il valore di Q_{ps} di un sale indica quanto la dissoluzione procede verso l'equilibrio (saturazione della soluzione).

$Q_{ps} = K_{ps} \rightarrow$ la **soluzione è satura e non avvengono variazioni**.

$Q_{ps} > K_{ps} \rightarrow$ **si forma un precipitato** fino a quando la soluzione è satura.

$Q_{ps} < K_{ps} \rightarrow$ la **soluzione è insatura e non si forma precipitato**.



$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{F}^{-}]^2 \quad T = 25^{\circ}\text{C}$$

Il prodotto di solubilità di un generico sale è dato quindi dal prodotto delle concentrazioni molari (mol L^{-1}) delle specie ioniche in cui si dissocia, ciascuna elevata al coefficiente stechiometrico con cui compare nell'equazione di dissociazione



In altre parole, il K_{ps} esprime i limiti delle concentrazioni ioniche oltre le quali esso precipita e al di sotto delle quali esso resta in soluzione

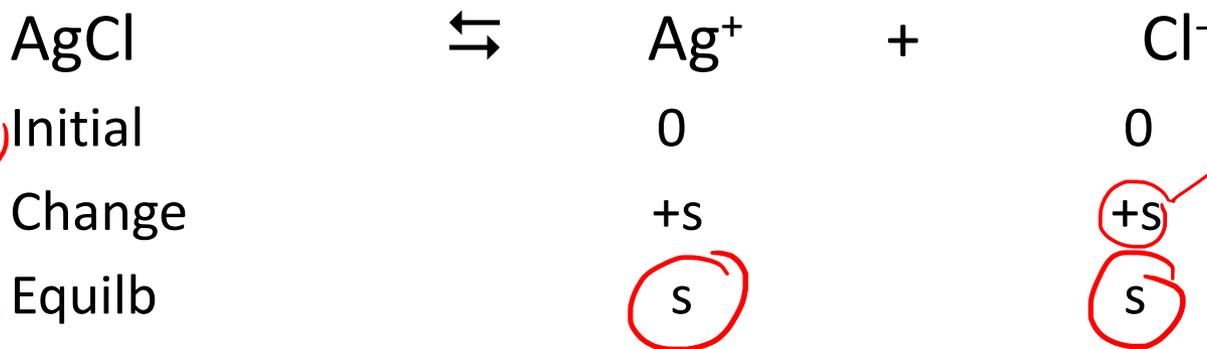
Più basso è K_{ps} più il composto è poco solubile

K_{ps} DIPENDE DALLA TEMPERATURA

Prodotto di solubilità ed esercizi

- Calcolare la solubilità in acqua di AgCl

K_{ps} → PRECIPITAZIONE
 K_{ps} ↔ SOLUBILITÀ
 K_{ps} → DISSOCIAZIONE



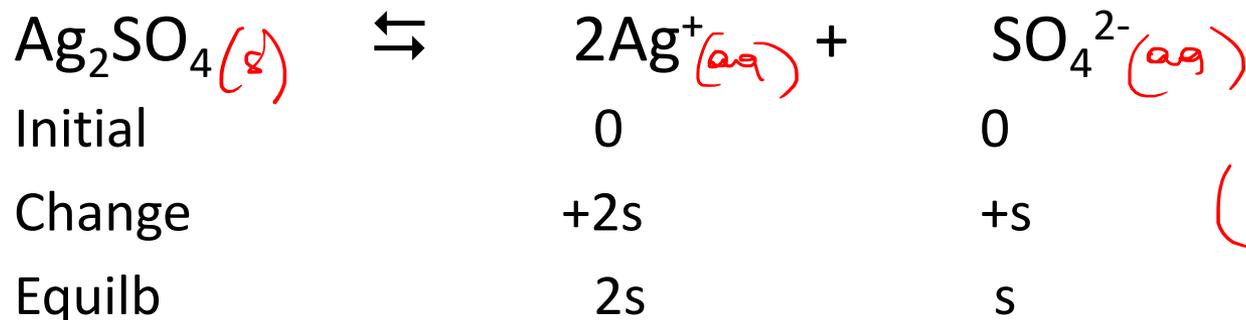
SOLUBILITÀ

~~$Q_c = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]}$~~

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = s^2 = 1.6 \times 10^{-10}$$

$$s = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol AgCl /L (solubilità)}$$

Calcolare la solubilità in acqua di Ag_2SO_4 ($K_{ps} = 1.4 \times 10^{-5}$)



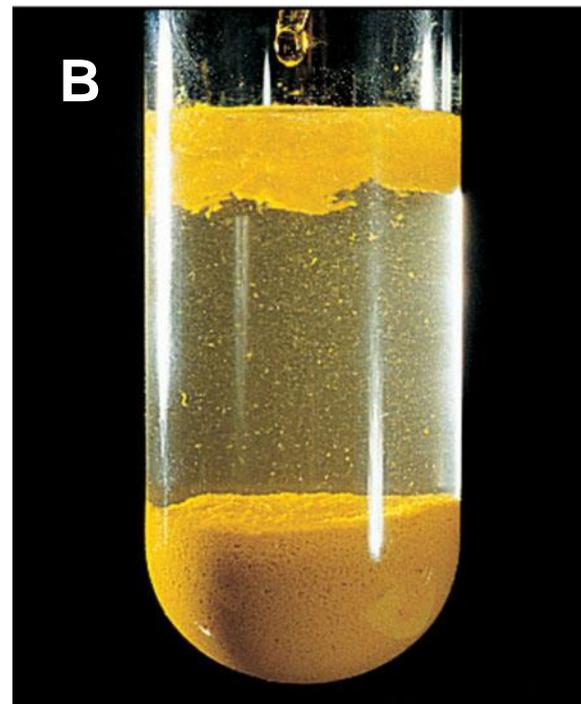
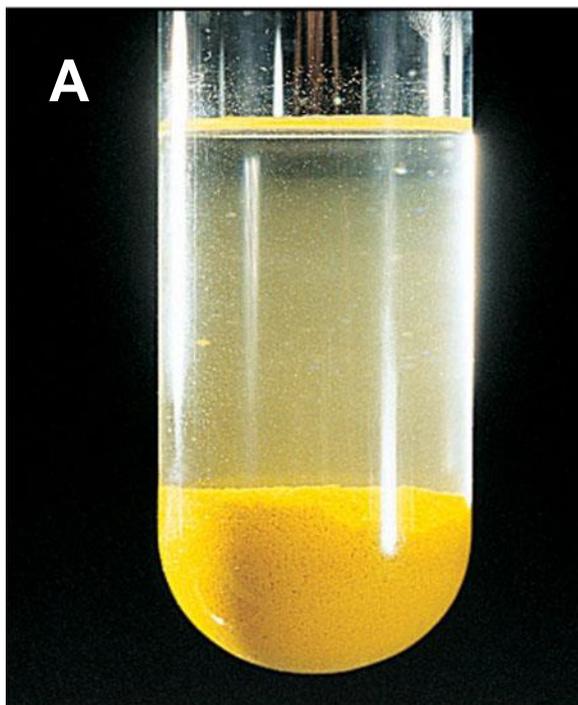
$(K_{ps}) = \frac{[\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{Ag}_2\text{SO}_4]}$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}] = (2s)^2 (s) = 4s^3 = 1.4 \times 10^{-5}$$

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

$s = 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol Ag}_2\text{SO}_4 / \text{L (solubilità)}$

Effetto ione comune



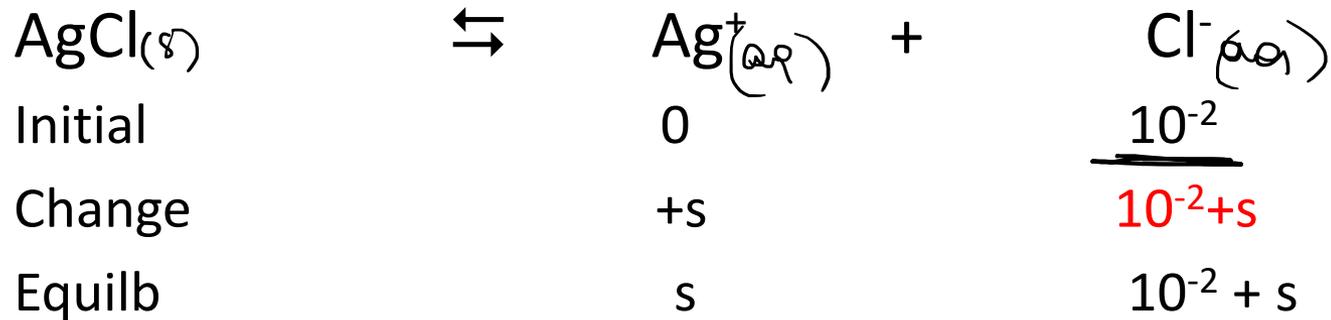
$$K_{eq} = \frac{[Pb^{2+}][CrO_4^{2-}]}{[PbCrO_4]}$$



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 $PbCrO_4(s)$ aumenta, indicando una minore solubilità in presenza dello ione a comune, CrO_4^{2-} .

- Calcolare la solubilità di AgCl in una soluzione di $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ M}$



$$K_{ps} = (s) \cdot (10^{-2} + s)$$

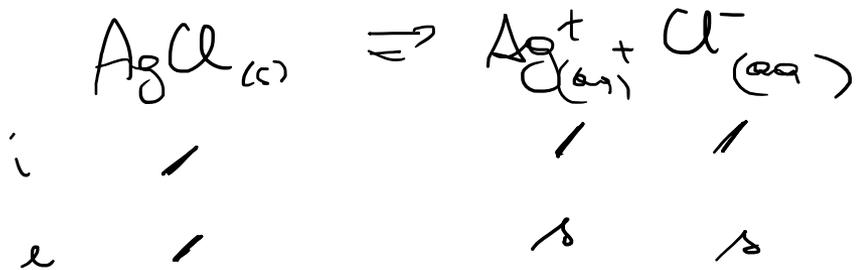
$10^{-2} \gg s$ (in H_2O) e quindi

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s (10^{-2} + s) = s (10^{-2}) = 1.6 \times 10^{-10}$$

Cl⁻ ione comune

$$s = 1.6 \times 10^{-8} \text{ mol AgCl / L (solubilità in NaCl)}$$

Forte diminuzione della solubilità (incremento precipitazione)

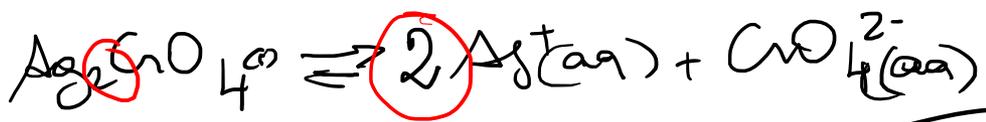


$$K_{ps} = 1.82 \cdot 10^{-10}$$

$$s = ?$$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s \cdot s = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1.82 \cdot 10^{-10}}$$

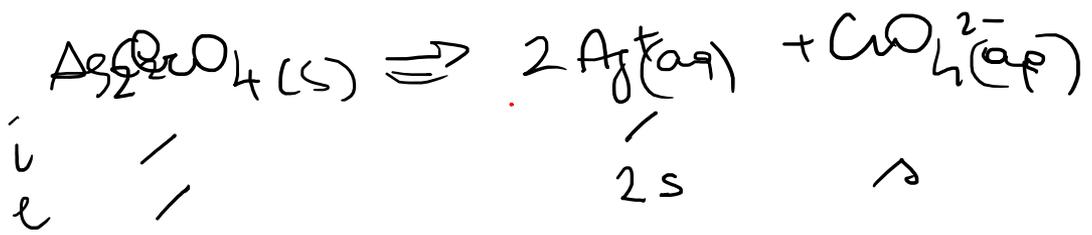
$s = 1.35 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ solubilità di AgCl in H_2O pura a 25°C



$$K_{ps} = 1.1 \cdot 10^{-12}$$

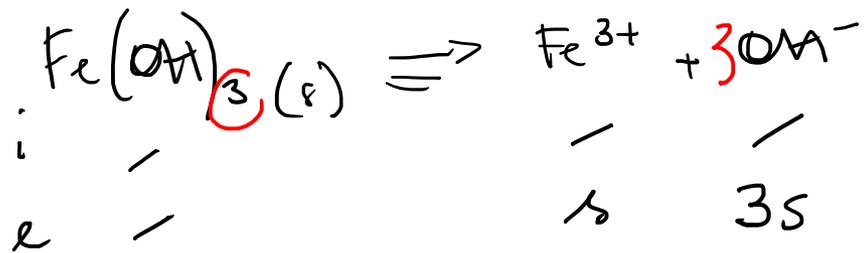
$$s = ?$$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (2s)^2 (s) = 4s^3$$



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

$$s = 6.5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$



$$K_{ps} = 1.5 \cdot 10^{-36}$$

$$T = 25^\circ\text{C}$$

$$s = ?$$

$$K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = s \cdot (3s)^3 = 27s^4 = K_{ps}$$

$$s = \sqrt[4]{\frac{1.5 \cdot 10^{-36}}{27}} = 4.9 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$