

15

Peso equivalente

Normalità

Titolazioni acido-base

Indicatori

Curve di titolazione

Solubilità e prodotto di solubilità

Effetto dello ione comune

EQUIVALENTI

Peso equivalente: di una sostanza la sua quantità in grammi che reagisce completamente con 1 g di idrogeno o con 8 g di ossigeno.

Si definisce *equivalente* o *grammoequivalente* di una sostanza la quantità in grammi corrispondente al peso equivalente.

Gli equivalenti o sono quantità in grammi delle diverse sostanze che reagiscono completamente tra loro.

Gli equivalenti reagiscono e si formano sempre in rapporto unitario (1 : 1).

Un composto può entrare in reazioni diverse con rapporti stechiometrici diversi, il peso equivalente non può essere dedotto a priori ma solo considerando il composto *nel contesto della reazione a cui partecipa* o per la quale deve essere usato.

Per un elettrolita (acido, base, sale) il **numero di equivalenza z** è uguale al numero di equivalenti del suo anione o del suo catione

$$\text{P.E.} = \frac{\text{P.M.}}{z}$$

$$n_{\text{eq}} (\text{eq}) = \frac{m (\text{g})}{\text{PE} (\text{g/eq})} = z (\text{eq}) \cdot n (\text{mol})$$

- ✓ Per un catione o un anione il numero di equivalenza z coincide con la sua carica.
- ✓ z è uguale al numero di elettroni ceduti o acquistati da una sostanza durante una reazione redox

Esempio \Rightarrow Calcolare il peso equivalente dei seguenti acidi o basi: a) perclorico; b) solforico; c) idrossido di zinco

a) $\text{HClO}_4 \rightarrow$ monovalente quindi $z = 1 \text{ eq/mol}$

$$\text{P.E.} = \text{P.M.}/z = 100.46 \text{ (g/mol)}/ 1(\text{eq/mol}) = 100.46 \text{ g/eq}$$

b) $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ divalente quindi $z = 2 \text{ eq/mol}$

$$\text{P.E.} = \text{P.M.}/z = 98.08 \text{ (g/mol)}/ 2(\text{eq/mol}) = 49.04 \text{ g/eq}$$

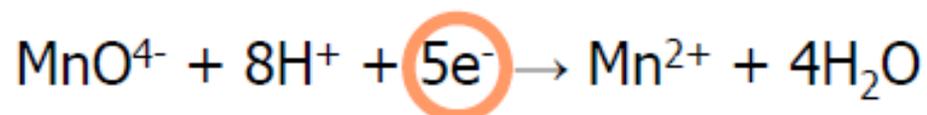
c) $\text{Zn(OH)}_2 \rightarrow$ divalente quindi $z = 2 \text{ eq/mol}$

$$\text{P.E.} = \text{P.M.}/z = 99.41 \text{ (g/mol)}/ 2(\text{eq/mol}) = 49.71 \text{ g/eq}$$

Reazione di neutralizzazione. Il peso equivalente è il peso in grammi di sostanza che cede una mole di H^+ se si tratta di un acido o acquista una mole di H^+ se si tratta di una base. $P.E. = P.M. \cdot n^\circ \text{ moli } H^+$ scambiati

Reazione di ossidoriduzione. Il peso equivalente è il peso in grammi di sostanza che acquista o cede una mole di elettroni.
 $P.E. = P.M. \cdot n^\circ \text{ moli } e^-$

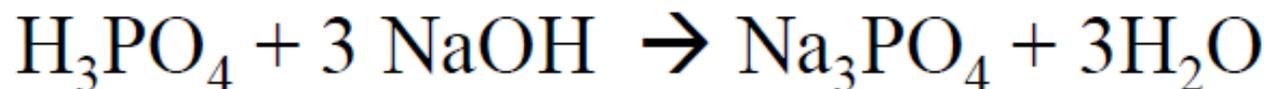
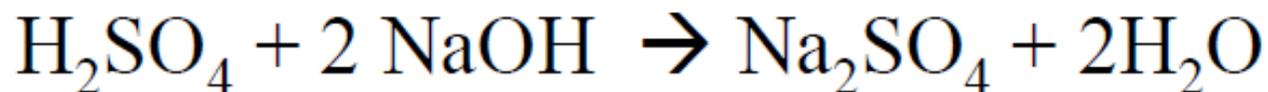
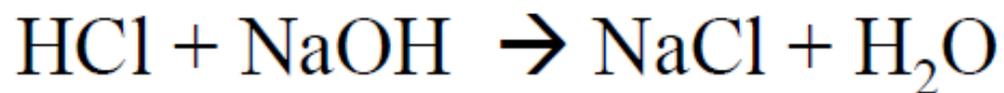
Esempio Calcolare il peso equivalente di KMnO_4 nella semireazione di riduzione in ambiente acido. Determinare, inoltre la normalità di una soluzione che contiene 0.02 moli di KMnO_4 in un litro.



$$\text{PE} (\text{KMnO}_4) = \text{PM} / 5 = 158 / 5 = 31.6 \text{ g/eq}$$

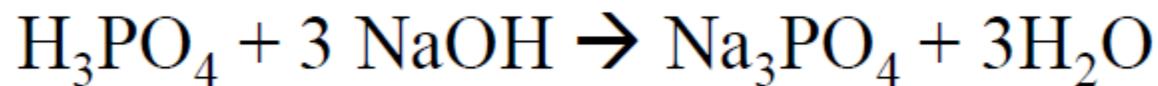
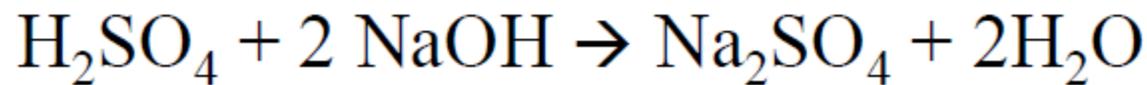
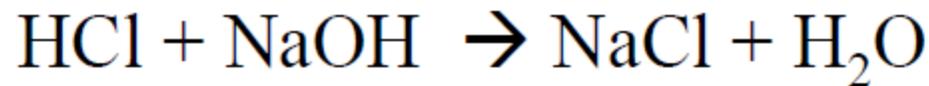
Poiché 0.02 moli su 1 l \rightarrow 0.02 M

$$N = zM = 5 \cdot 0.02 = 0.1$$



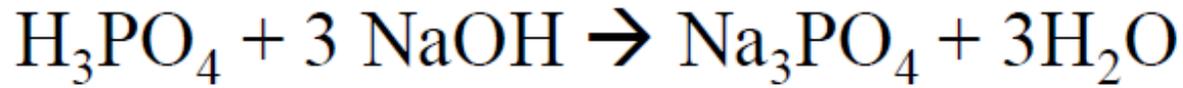
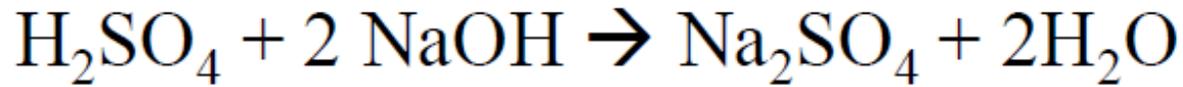
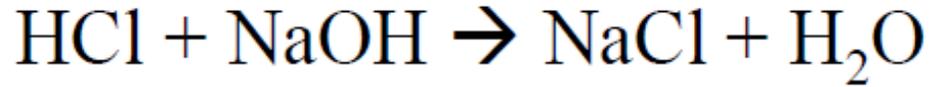
Nella reazione con idrossido di sodio

- 1 mole di H_2SO_4 è equivalente a 2 moli di HCl
- 1 mole di H_3PO_4 è equivalente a 3 moli di HCl



1 mole di H_2SO_4 contiene
2 equivalenti dell'acido

1 mole di H_3PO_4 contiene
3 equivalenti dell'acido



HCl

PM = PE = 36.5

H₂SO₄

PM = 98

PE = 49

H₃PO₄

PM = 98

PE = 32,66

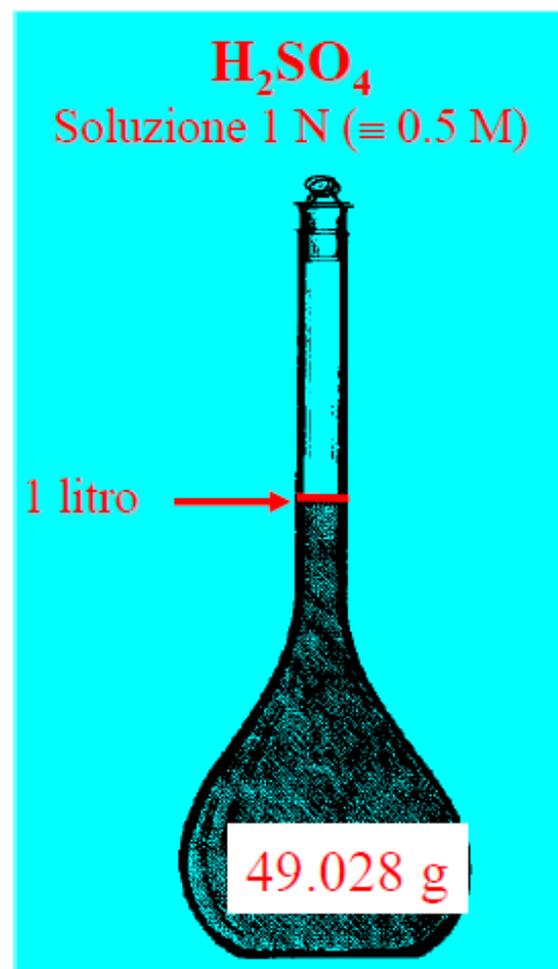
Dire che una soluzione di acido solforico è 1N significa che in un litro di soluzione è disciolto un equivalente dell'acido.

Acido solforico H_2SO_4

$$\begin{array}{rcl} \text{PM } \text{H}_2\text{SO}_4 : & 2 \times 1,008 & + \\ & 1 \times 32,064 & + \\ & 4 \times 15,994 & = \\ \hline & & 98,056 \end{array}$$

Essendo per H_2SO_4 : **PE = 1/2 PM**

In 1 litro di soluzione 1 N sono disciolti 49.028 g di acido solforico.



Titolazione acido-base

Una **titolazione acido-base** è un procedimento che permette di determinare la quantità di acido (o base) presente in una soluzione misurando il volume di una soluzione a concentrazione nota di base (o acido) necessario per raggiungere la neutralizzazione completa.

La soluzione di acido da titolare viene introdotta in un recipiente (una beuta) e la soluzione di base a concentrazione nota viene posta in una buretta graduata sopra il recipiente e aggiunta goccia a goccia fino alla neutralizzazione completa dell'acido. Dal volume di base aggiunto si risale immediatamente al numero di moli di base necessarie alla neutralizzazione

$$n_{\text{base}} = \text{volume} \times \text{concentrazione}$$

che, per un acido monoprotico coincide col numero di moli di acido incognito. Per capire quando si è raggiunta la neutralizzazione si aggiunge un indicatore con viraggio a $\text{pH} \approx 7$

-le concentrazioni delle soluzioni vengono espresse in normalità (N), ovvero come no. di equivalenti per unità di volume, in litri.

La normalità nasce proprio al fine pratico di rendere 1:1 il rapporto stechiometrico con cui titolante e sostanza da titolare reagiscono; in questo modo, due soluzioni con lo stesso titolo reagiscono nel rapporto volumetrico di 1:1.

Quando le specie contenute nelle due soluzioni sono un acido ed una base, si hanno le cosiddette titolazioni acido-base. In questo caso, detti:

V_A e V_B i volumi espressi in litri delle sostanze A e B

N_A e N_B le loro concentrazioni normali, gli equivalenti sono uguali a:

numero equivalenti di A = numero equivalenti di B

Se sono note tutte le grandezze tranne la concentrazione incognita della soluzione titolata si ottiene:

$$(1) \quad N_A = \frac{V_B \cdot N_B}{V_A}$$

Se l'acido e la base sono monoprotici (**), la molarità M è uguale alla normalità N ed il numero di moli n rappresenta anche il numero di equivalenti. Pertanto la (1) diventa:

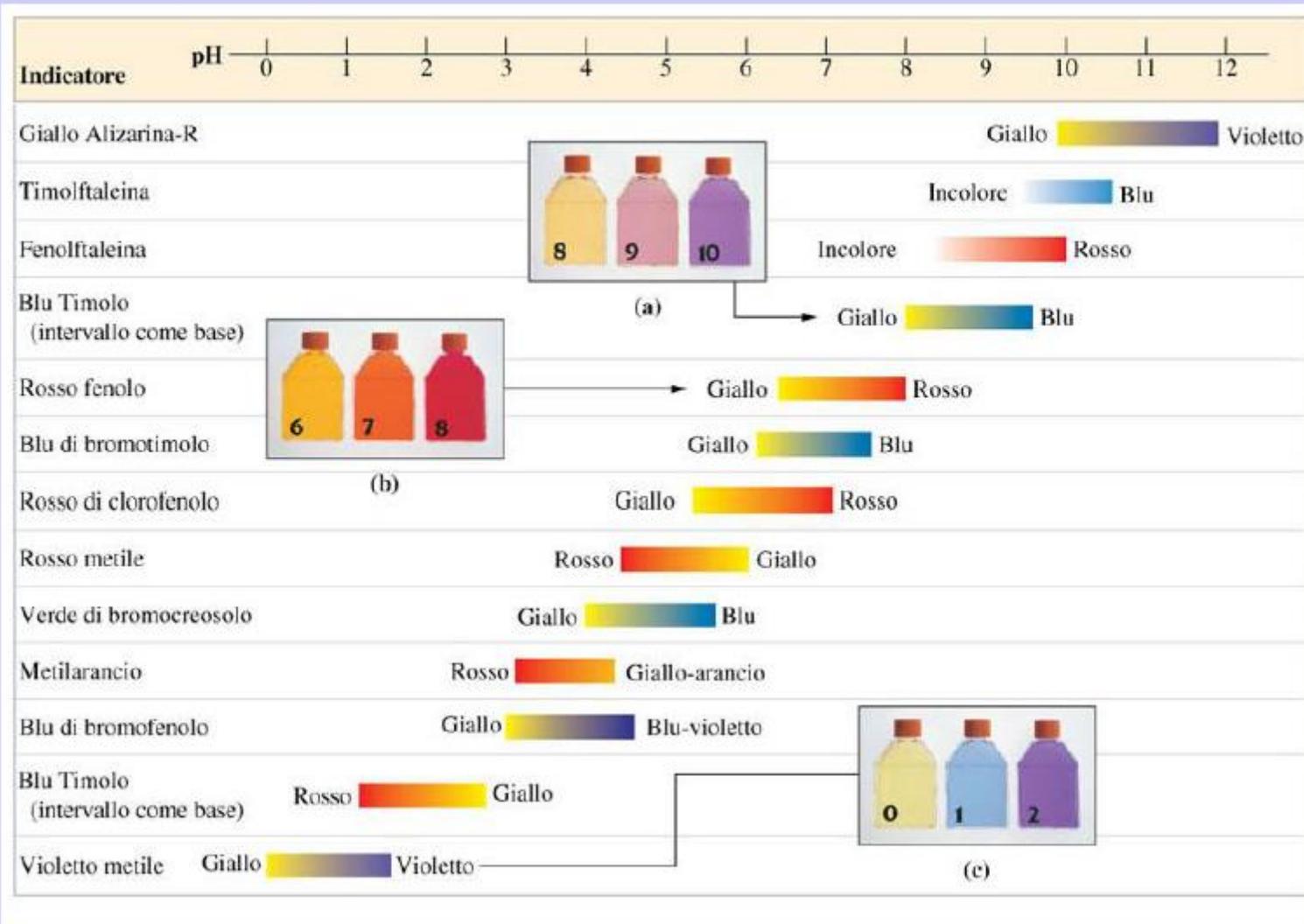
$$(2) \quad M_A = \frac{V_B \cdot M_B}{V_A}$$

Il rapporto $[HIn]/[In^-]$ determina il colore della soluzione e si possono avere tre casi limite

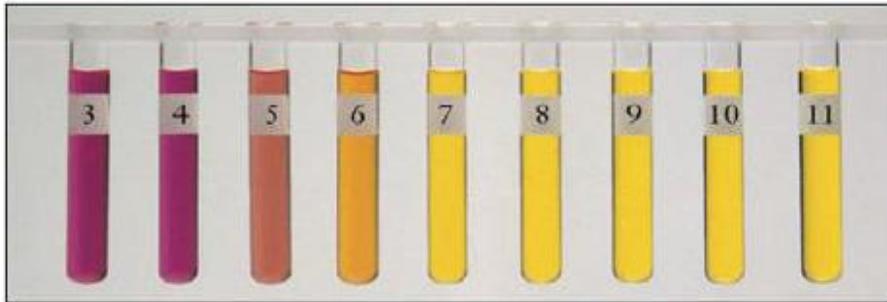
$[H_3O^+] \gg K_{In}$	$(pH < pK_{In})$	$\frac{[HIn]}{[In^-]} \gg 1$	Soluzione rossa
$[H_3O^+] \cong K_{In}$	$(pH \cong pK_{In})$	$\frac{[HIn]}{[In^-]} \cong 1$	Soluzione arancio (viraggio)
$[H_3O^+] \ll K_{In}$	$(pH > pK_{In})$	$\frac{[HIn]}{[In^-]} \ll 1$	Soluzione gialla

In generale ogni indicatore è caratterizzato da un valore di K_{In} : in una soluzione esso assumerà il colore della specie protonata HIn per $pH < pK_{In}$ mentre assumerà il colore della specie ionizzata In^- per $pH > pK_{In}$.

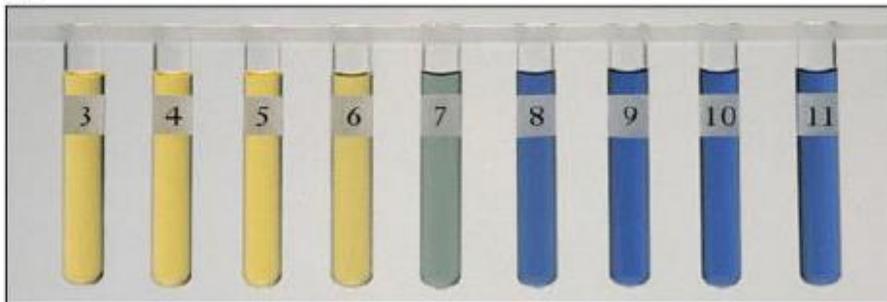
Principali indicatori acido-base



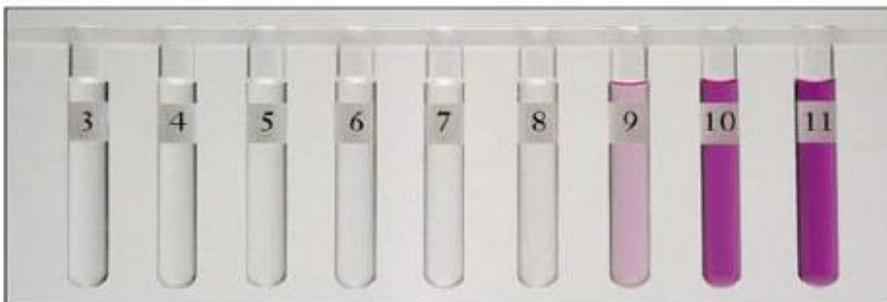
Variazioni di colore per alcuni indicatori:



(a)



(b)



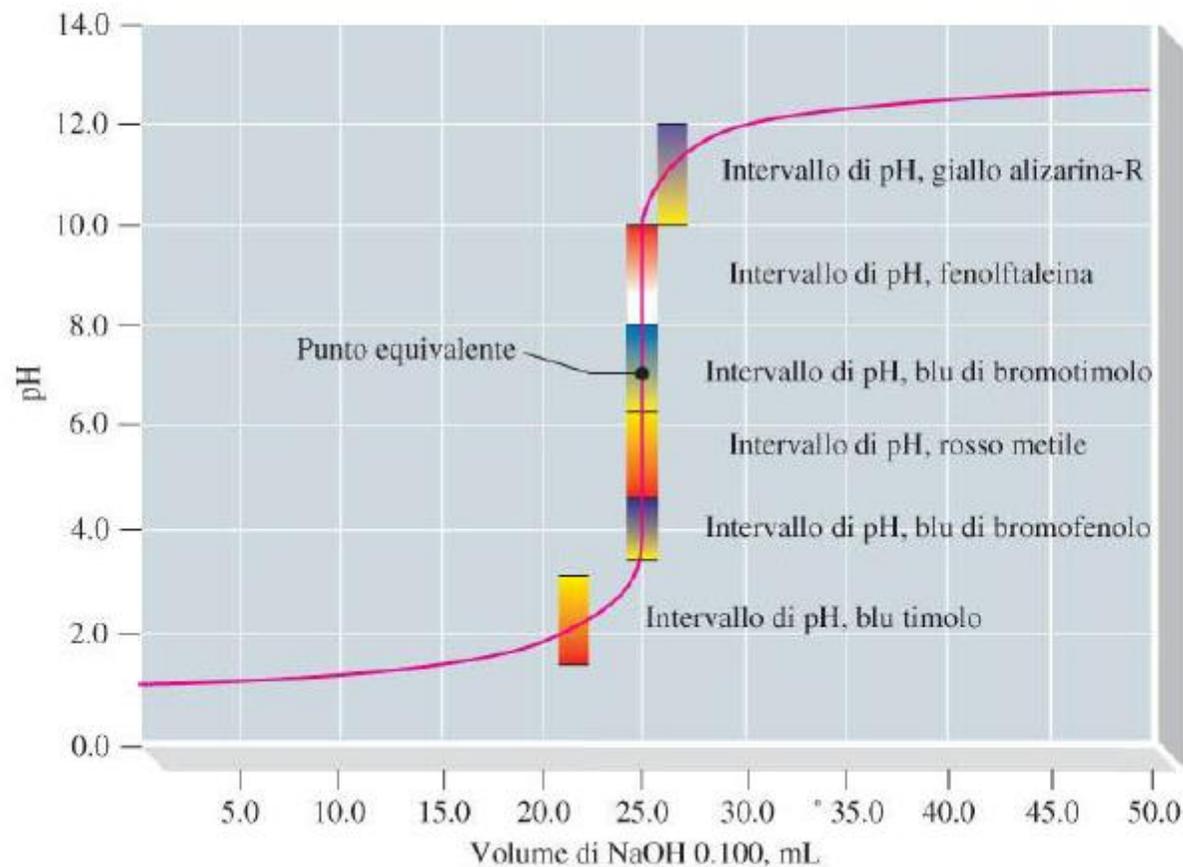
(c)

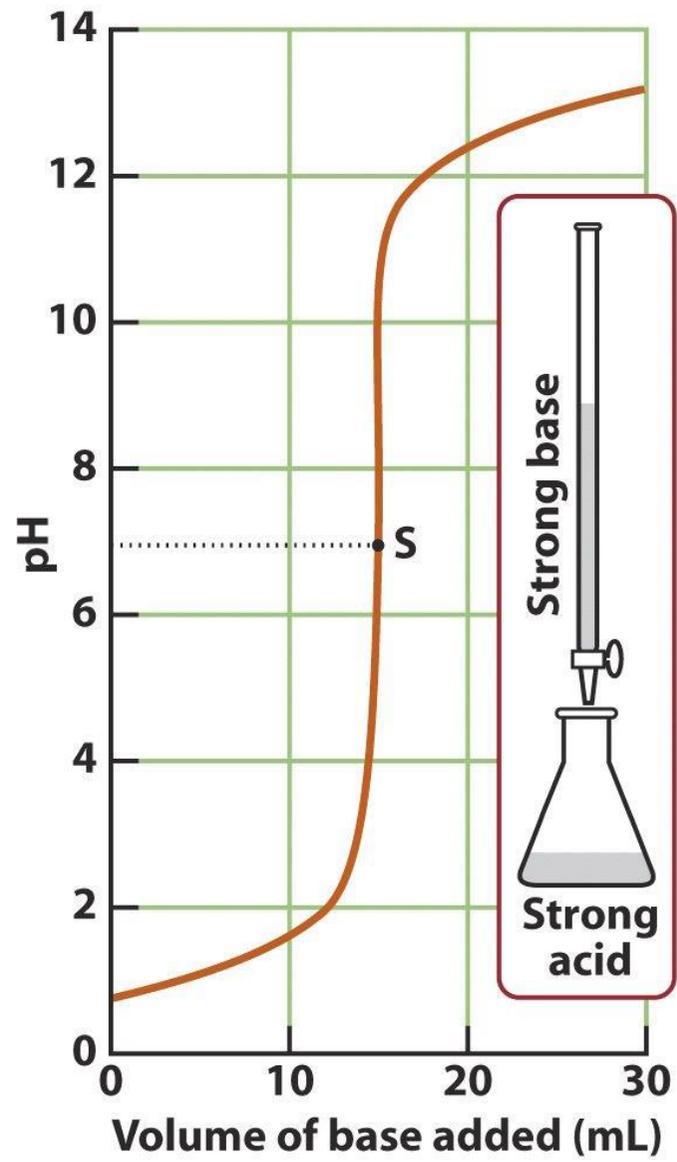
Metilarancio

Blu di bromotimolo

Fenolftaleina

Una **curva di titolazione acido-base** è un grafico in cui si riporta il pH di una soluzione di acido (o base) in funzione del volume di base (acido) aggiunta. Nella figura sotto è riportata la curva di titolazione di 25ml di HCl 0.1M con NaOH 0.1M





Il **punto di equivalenza** di una titolazione è il punto che corrisponde all'aggiunta di una quantità stechiometrica di base (o acido). Per una titolazione acido-base forti il punto di equivalenza sarà a $\text{pH}=7$.

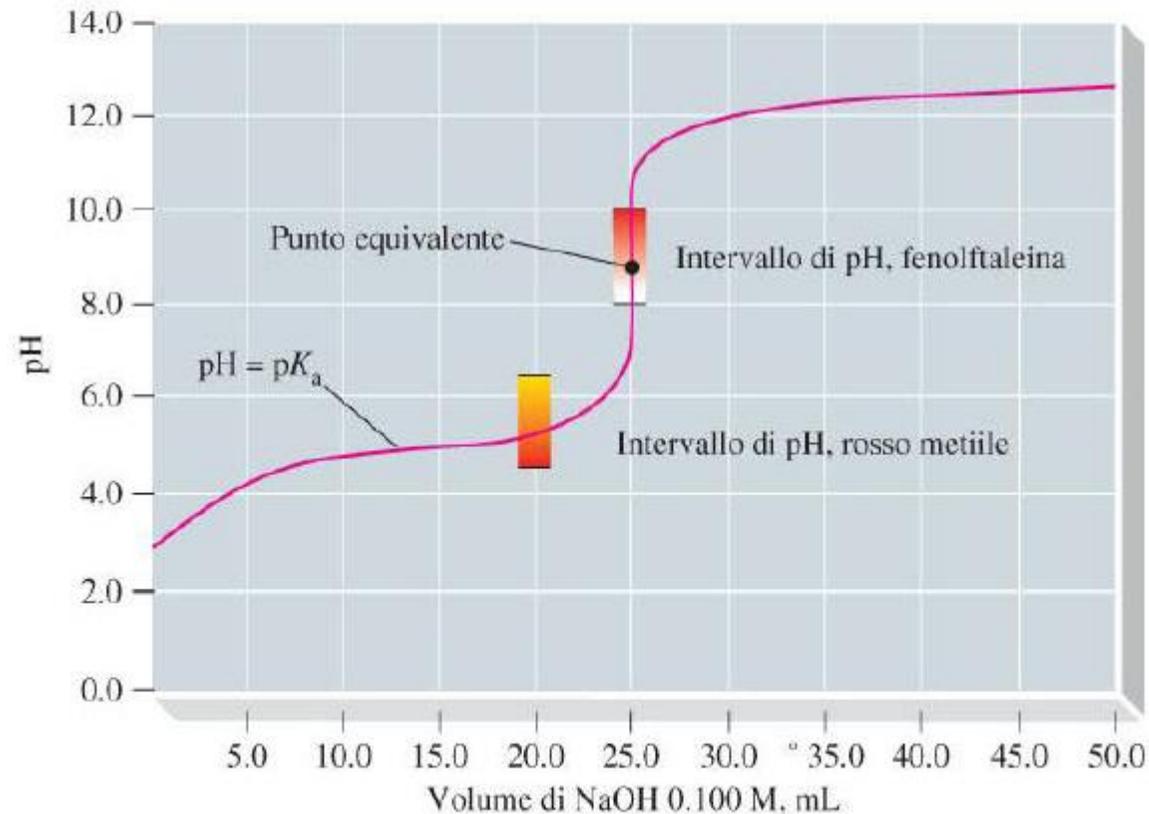
Il pH all'inizio della titolazione è il pH di una soluzione di HCl $0,1\text{M}$ e vale quindi $\text{pH}=-\log(0,1)=1$

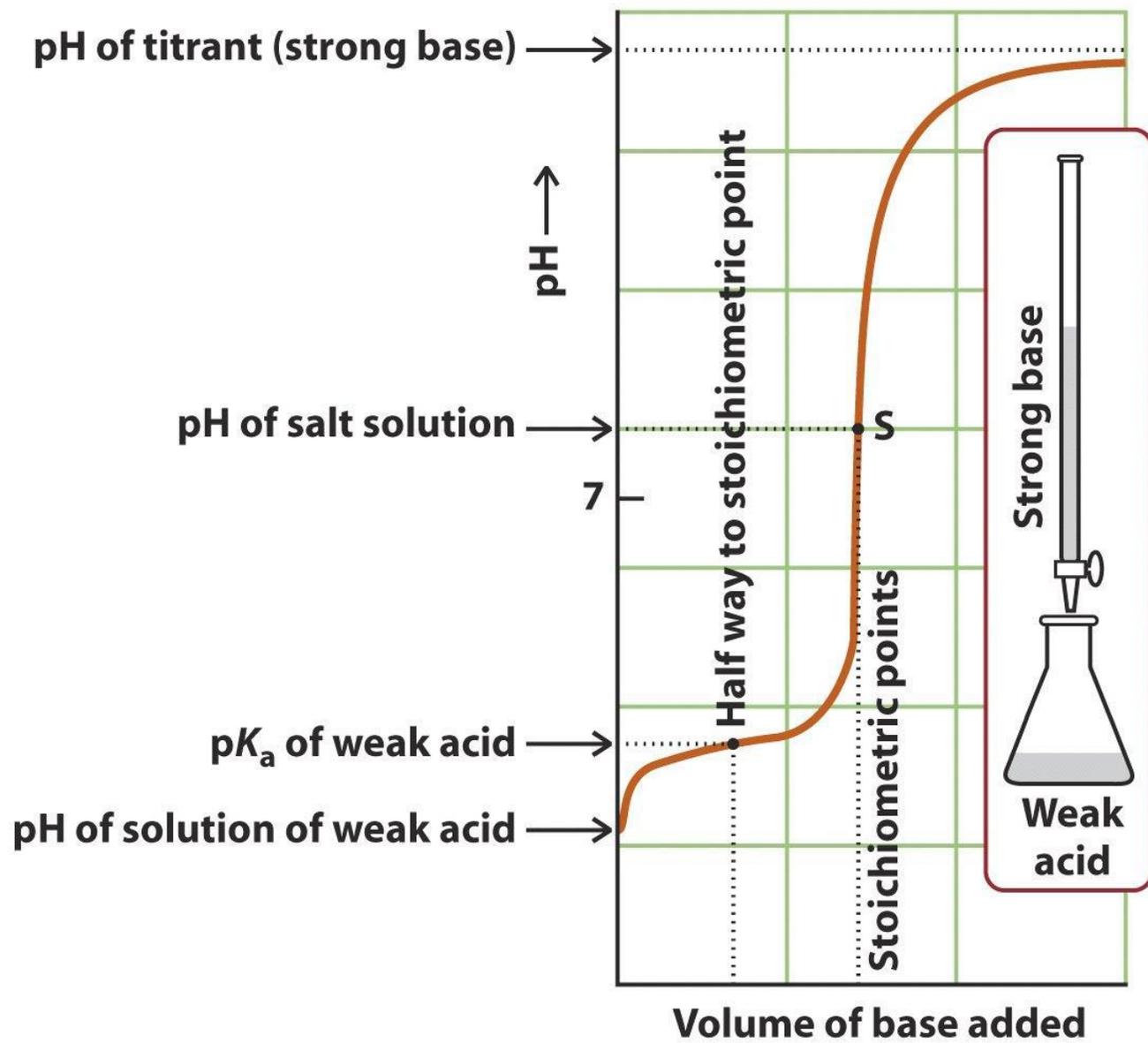
Durante la titolazione il pH si calcola tenendo conto che il numero di moli di base aggiunte neutralizzano lo stesso numero di moli di acido: il numero di moli di acido restanti viene diviso per il volume totale (che è aumentato rispetto al valore iniziale).

Queste considerazioni valgono anche per determinare il pH di una soluzione di un acido forte e di una base forte. Se il numero di moli di acido forte e di base forte è lo stesso la soluzione sarà neutra. Altrimenti la sostanza presente in quantità minore (come numero di moli) reagirà completamente per neutralizzare un uguale numero di moli dell'altro componente e le moli in eccesso di quest'ultimo determineranno il pH .

Titolazione acido debole con base forte

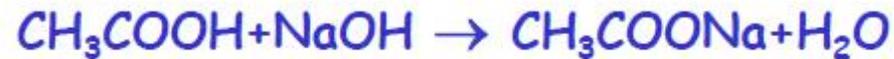
La curva di titolazione ha una forma diversa rispetto a quella per acido e base forti. Nella figura sotto è riportata la curva di titolazione di 25ml di CH_3COOH 0.1M con NaOH 0.1M





Il calcolo del pH a varie aggiunte è complicata dal fatto che il sale che si forma durante la titolazione può dare idrolisi.

Esempio - Titolazione di acido acetico 0,1 M con idrossido di sodio



La curva di titolazione può essere divisa in quattro parti e per ciascuna di esse si applica un diverso tipo di calcolo del pH



TITOLAZIONE ACIDO DEBOLE-BASE FORTE

In questo caso, al punto di equivalenza, il pH dovrà risultare alcalino poiché in soluzione avremo il sale di un acido debole che dà idrolisi

-Dato che il grado di idrolisi sarà diverso a seconda della forza dell'acido, l'indicatore deve essere scelto in funzione della K_a dell'acido debole da titolare.

Nel caso dell'acido acetico, il pH al punto di equivalenza potrà aggirarsi intorno a 8.3-8.9, a seconda della concentrazione dell'acido.

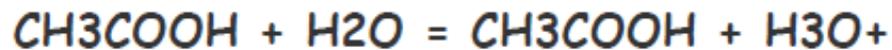
La fenolftaleina ha un intervallo di viraggio tra 8.3 e 10 ($pK_{In} = ca. 9.3$) e servirà benissimo al nostro scopo. Questo indicatore è incolore nella forma indissociata e rosso in quella dissociata.

Si misurano 20 ml di acido acetico, si aggiunge una goccia di una soluzione alcolica di fenolftaleina e si inizia la titolazione.

Dopo l'aggiunta di 1 ml di NaOH, la soluzione acquista, come già segnalato, proprietà tampone. Per effetto della reazione fra l'acido debole e la base forte, si forma una quantità stechiometrica di sale, ovvero della base coniugata dell'acido acetico:



L'equilibrio della coppia acido-base in soluzione è il seguente:



-In questa situazione, la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ è data semplicemente dall'equazione:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

-Che non è altro che la formula da usare per il calcolo del pH di una soluzione tampone.

Nel nostro caso, $[\text{H}^+] = K_a \times 0.0019/0.0001 = 3.42 \times 10^{-4}$, da cui $\text{pH} = 3.47$.

-il cosiddetto punto semiequivalenza. Quando il no. di equivalenti di base forte aggiunti è pari alla metà del no. di equivalenti iniziali dell'acido debole (10 ml di NaOH nel nostro caso), gli equivalenti di CH_3COOH rimasti e quelli di CH_3COO^- formati sono uguali.

-Tale situazione si indica come punto di semiequivalenza e nel caso delle titolazioni di acidi o basi deboli ha un significato speciale, poiché $\text{pH} = \text{pK}_a$ (oppure, $\text{pOH} = \text{pK}_b$, se si fosse trattato di una base debole).

In sintesi, al punto di semiequivalenza della nostra titolazione:
 $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ e $\text{pH} = \text{pK}_a$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_A \frac{[\text{acido debole}]}{[\text{base coniugata}]}$$

Titolazione di 50mL di HA 0.02 M ($K_a = 10^{-5}$) con NaOH 0.1 M

○ **All'inizio:**

All'inizio, prima dell'aggiunta di base, il pH è determinato dalla soluzione di HA 0.02M, acido debole, non completamente dissociato, secondo l'equilibrio



Per valori di $K_a \geq 10^{-5}$ è possibile considerare tutto l'acido presente in soluzione nella forma HA pertanto risulterà $C_a \cong [HA] = 0.02M$

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a} = 4.47 \cdot 10^{-4} M \qquad \text{pH}=3.35$$

○ **Prima dell'equivalenza:**

In soluzione sono presenti l'acido debole, HA e la sua base coniugata, A⁻. La reazione dell'acido con la base forte è quantitativa: si è formata una SOLUZIONE TAMPONE. In particolare a metà titolazione, cioè dopo l'aggiunta di 5 mL di NaOH 0.1 M:

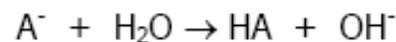
	HA	+	NaOH	→	NaA	+	H ₂ O
mmoli iniziali	1.0		0.5		/		/
mmoli finali	1.0-0.5		/		0.5		0.5

o **All'equivalenza:**

Dopo l'aggiunta di 10 mL di NaOH 0.1 M, siamo al punto di punto di equivalenza.

	HA	+	NaOH	→	NaA	+	H ₂ O
mmoli iniziali	1.0		1.0		/		/
mmoli finali	/		/		1.0		1.0

Alla fine della reazione, tutto HA è stato neutralizzato, la reazione con la base forte è stata quantitativa e ha prodotto una equivalente quantità di NaA. La soluzione contiene soltanto NaA che è il sale costituito dalla base coniugata dell'acido debole. Questo sale in acqua si dissocia completamente negli ioni Na⁺ e A⁻; ma la base A⁻ dell'acido debole HA è forte, pertanto immediatamente reagisce con l'acqua ripristinando (all'equilibrio) tanto acido HA e liberando ioni OH⁻ quanto gli viene imposto dalla IDROLISI BASICA:



La soluzione pertanto sarà basica e la concentrazione di OH⁻ si ricava ricordando che la K_b della base coniugata è data da K_w/K_a quindi

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot C_s} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{10^{-5}} \cdot \frac{0.01}{0.2}} = 7.07 \cdot 10^{-6} \quad \text{pH}=8.61$$

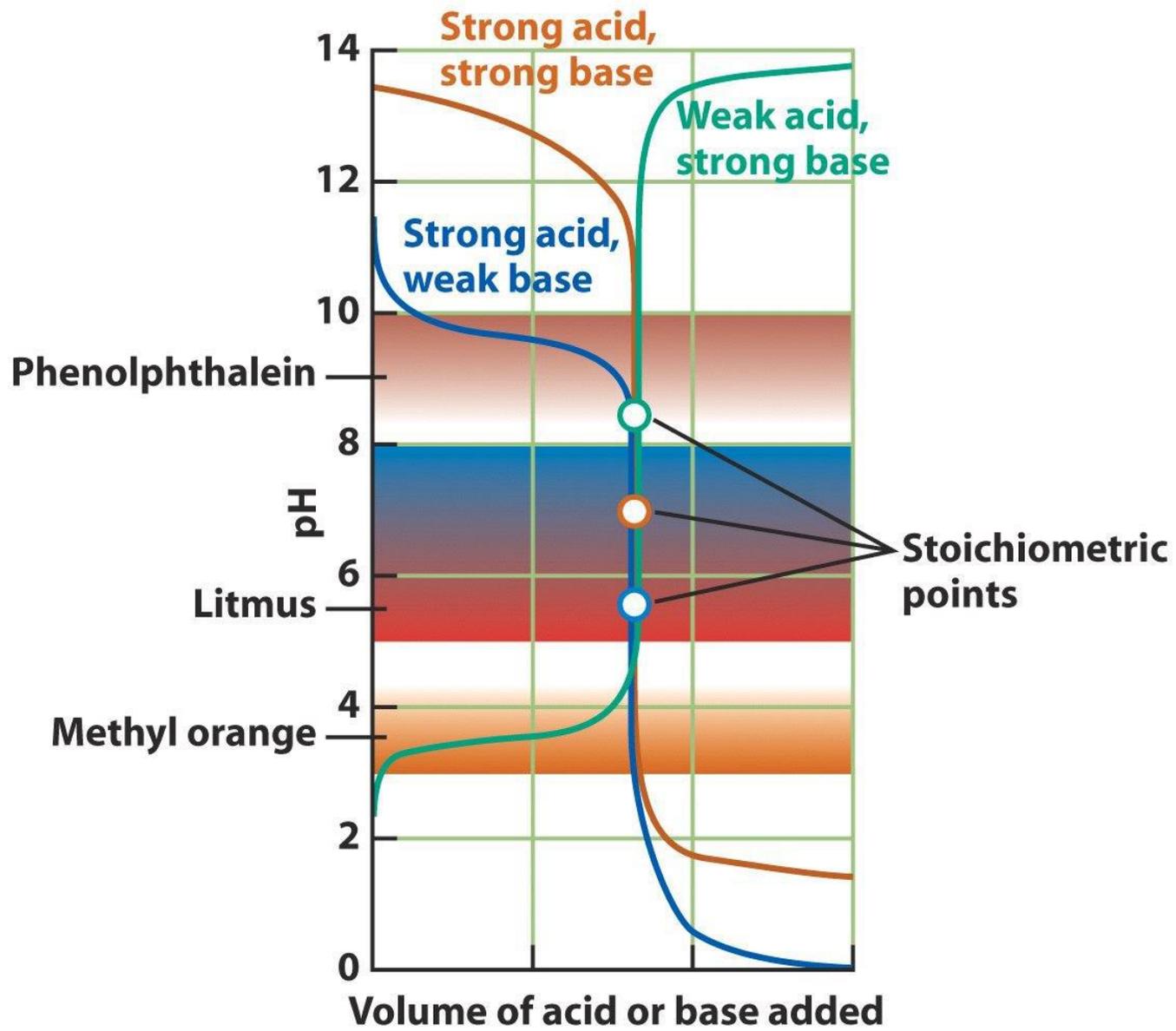
Dopo l'equivalenza:

Dopo l'aggiunta, ad esempio, di 12 mL di NaOH 0.1 M, cioè oltre il punto di equivalenza, a determinare il pH della soluzione è NaOH in eccesso.

$$\text{Quindi } [\text{NaOH}]_{\text{eccesso}} = [\text{OH}^-] = (12-10)\text{mL} \cdot 0.1\text{M} / (50+12)\text{mL} = 3.23 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 3.23 \cdot 10^{-3} = 2.49;$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = \mathbf{11.51}.$$



A) Calcolare la molarità di una soluzione di $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 25,5 mL della quale sono completamente neutralizzati da 1,5 g di una soluzione al 38% (p/p) di HCl, avente densità 1,19 g/mL.

Calcoliamo la normalità della soluzione acida

In 100 g di soluzione vi sono 38 g di HCl che corrispondono a

$$n_{\text{equiv}} = \frac{W}{P_{\text{equiv}}} = \frac{W}{Pm/n_{\text{H}^+}} = \frac{38}{36,5/1} = 1,04 \text{ equivalenti}$$

$$N_B = \frac{n_{\text{equiv}}}{V_{\text{soluz}}} = \frac{n_{\text{equiv}}}{W_{\text{soluz}}/d} = \frac{1,04}{0,100/1,19} = 1,24 \text{ eq/l}$$

La condizione di equivalenza è $N_A V_A = N_B V_B$ da cui

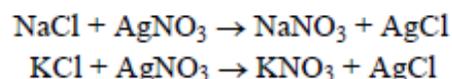
$$N_B = \frac{N_A V_A}{V_B} = \frac{N_A \cdot W_A/d}{V_B} = \frac{1,24 \cdot 0,015/1,19}{0,0255} = 0,613 \text{ eq/l}$$

Calcoliamo ora la molarità della soluzione basica

$$M_{\text{Ba}(\text{OH})_2} = \frac{N_{\text{Ba}(\text{OH})_2}}{n_{\text{OH}^-}} = \frac{0,613}{2} = 3,06 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$$

B) Per titolare 0,4 g di una miscela di NaCl e KCl vengono consumati 57,5 mL di una soluzione 0,1 N di AgNO₃. Calcolare la percentuale dei due cloruri nella miscela.

Le reazioni che avvengono sono le seguenti



Indichiamo ora con X₁ i grammi di NaCl e con X₂ i grammi di KCl, per cui

$$X_1 + X_2 = 0,4$$

Calcoliamo ora quanti grammi di AgNO₃ sono contenuti in 57,5 mL di soluzione 0,1 N. Sapendo che la normalità è uguale a

$$N = \frac{n_{\text{equiv}}}{V} = \frac{W/P_{\text{equiv}}}{V} = \frac{W}{P_{\text{equiv}} \cdot V} = \frac{W}{\frac{Pm}{n_+} \cdot V} = \frac{W \cdot n_+}{Pm \cdot V}$$

dove n₊ è il numero di cariche positive che si liberano dalla dissociazione del sale
il peso in grammi W sarà pari a

$$W = \frac{N \cdot V \cdot Pm}{n_+} = \frac{0,1 \cdot 0,0575 \cdot 170}{1} = 0,9775 \text{ g}$$

Indichiamo ora con Y₁ la quantità in grammi di AgNO₃ che reagisce con X₁ grammi di NaCl e indichiamo con Y₂ la quantità in grammi di AgNO₃ che reagisce con X₂ grammi di KCl, tale che

$$Y_1 + Y_2 = 0,9775$$

Potremo infine scrivere le seguenti proporzioni

$$Pm_{NaCl} : Pm_{AgNO_3} = X_1 : Y_1$$

$$Pm_{KCl} : Pm_{AgNO_3} = X_2 : Y_2$$

esplicitando Y_1 ed Y_2 e sommando membro a membro, otteniamo un'equazione nelle due variabili X_1 e X_2

$$Y_1 = \frac{Pm_{AgNO_3} \cdot X_1}{Pm_{NaCl}} = \frac{170 \cdot X_1}{58,45} \qquad Y_2 = \frac{Pm_{AgNO_3} \cdot X_2}{Pm_{KCl}} = \frac{170 \cdot X_2}{74,56}$$

$$Y_1 + Y_2 = \frac{170 \cdot X_1}{58,45} + \frac{170 \cdot X_2}{74,56} = 0,9775$$

Quest'ultima relazione, assieme alla relazione

$$X_1 + X_2 = 0,4$$

Forma un sistema di due equazioni nelle incognite X_1 e X_2 che, risolto, ci fornisce i seguenti risultati

$$X_1 = 0,104 \text{ g} \qquad X_2 = 0,296 \text{ g}$$

Le percentuali dei due sali sono perciò

$$\frac{0,104}{0,4} \cdot 100 = 26,1\% \text{ di NaCl} \qquad \text{e} \qquad \frac{0,296}{0,4} \cdot 100 = 73,9\% \text{ di KCl}$$



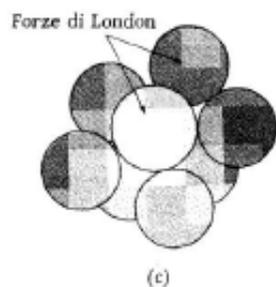
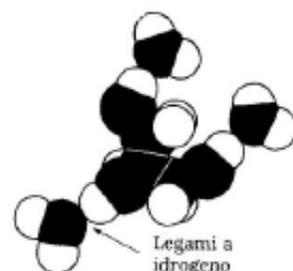
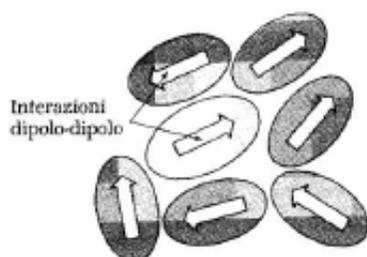
Saturazione e solubilità

- quando il solvente ha dissolto tutto il soluto possibile ed una parte resta non disciolta la soluzione è detta **satura**
- una soluzione satura è una soluzione in cui il soluto disciolto è in **equilibrio dinamico** con quello indisciolto
- Una soluzione satura rappresenta il limite della capacità del soluto a sciogliersi in una data quantità di solvente, è quindi una **misura naturale della solubilità del soluto**
- dipendono dalla **natura del solvente**, dalla **temperatura** e, per i gas, dalla **pressione**

Dipendenza della solubilità dal soluto

- Data, ad esempio, la loro notevole solubilità, molti **nitrati** si ritrovano raramente nei depositi minerali.
- La bassa solubilità di molti **fosfati** è un vantaggio per lo scheletro degli animali e dell'uomo dato che le ossa sono in gran parte costituite da fosfato di calcio
- gli **idrogeno-fosfati** sono più solubili dei fosfati
- gli **idrogeno-carbonati** (bicarbonati, HCO_3^-) sono più solubili dei carbonati.

Dipendenza della solubilità dalla natura del solvente



- la dipendenza della solubilità di una sostanza dalla natura chimica del solvente può essere riassunta con la regola che “**il simile scioglie il simile**”
- un liquido polare come **l'acqua** è un solvente molto migliore di uno apolare (tipo il benzene) per **composti ionici e polari**
- liquidi non polari quali benzene e tetracloroetilene (C_2Cl_4) sono solventi migliori per i composti apolari

Molti composti ionici sono poco solubili o praticamente insolubili e instaurano un equilibrio con gli ioni costituenti nella soluzione satura.

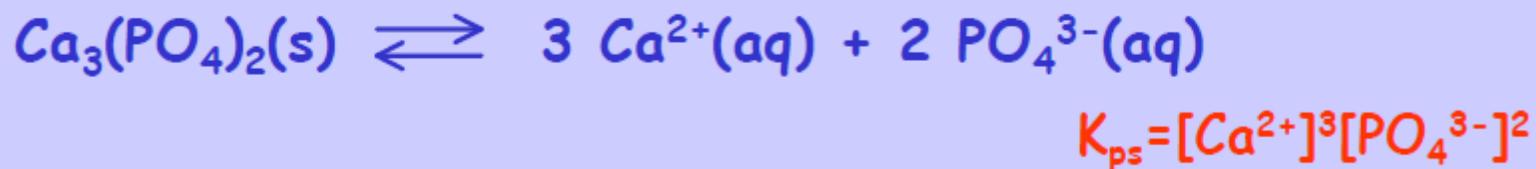
Ad esempio per il cloruro di argento si ha:



cui corrisponde una costante di equilibrio K_{ps} , detta prodotto di solubilità:

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

Altri esempi di sali poco solubili sono:



Si intende con **solubilità** il numero di moli di sale che si sciolgono per litro di soluzione per dare una soluzione satura.

Essa è indicata con **s** ed è legata alle concentrazione dei vari ioni in cui si dissocia il sale dai coefficienti stechiometrici.

Ad esempio per i tre composti precedenti si ha:



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



$$s = [\text{Pb}^{2+}] \quad s = [\text{I}^-]/2 \quad [\text{I}^-] = 2s$$



$$s = [\text{Ca}^{2+}]/3 \quad [\text{Ca}^{2+}] = 3s \quad s = [\text{PO}_4^{3-}]/2 \quad [\text{PO}_4^{3-}] = 2s$$

Calcolo del K_{ps} dalla solubilità - Calcolare il K_{ps} del PbI_2 sapendo che la sua solubilità è di $1,2 \times 10^{-3}$ mol/l



$$[Pb^{2+}] = s \quad [I^{-}] = 2s$$

$$K_{ps} = [Pb^{2+}][I^{-}]^2 = s(2s)^2 = 4s^3$$

$$K_{ps} = 4s^3 = 4(1,2 \times 10^{-3})^3 = 6,9 \times 10^{-9}$$

Calcolo della solubilità dal K_{ps} - Calcolare la solubilità dell' $AgCl$ sapendo che il suo K_{ps} vale $1,8 \times 10^{-10}$



Concentraz. iniziali - 0 0

Variation. concentraz. - +x +x

Concentraz. Equilibrio - x x

$$K_{ps} = [Ag^{+}][Cl^{-}] = x \cdot x = x^2$$

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

$$x = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,8 \times 10^{-10}} = 1,4 \times 10^{-5}$$

$$s = x = 1,4 \times 10^{-5}$$

Calcolo della solubilità dal K_{ps} - Calcolare la solubilità del CaF_2 sapendo che il suo K_{ps} vale $3,4 \times 10^{-11}$

	$\text{CaF}_2(\text{s})$	\rightleftharpoons	$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$	$+$	$2\text{F}^{-}(\text{aq})$
Concentraz. iniziali	-		0		0
Variation. concentraz.	-		+x		+2x
Concentraz. Equilibrio	-		x		2x

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2 = x(2x)^2 = 4x^3$$

$$x = \sqrt[3]{K_{ps}/4}$$

$$x = \sqrt[3]{K_{ps}/4} = \sqrt[3]{3,4 \times 10^{-11}/4} = 2,0 \times 10^{-4}$$

Effetto dello ione comune

Consideriamo ora la solubilità di un sale poco solubile in una soluzione contenente uno dei due ioni implicati nell'equilibrio di solubilità, ad esempio, di $\text{AgCl}(s)$ in una soluzione di NaCl .



In base al principio di Le Chatelier, l'equilibrio viene spostato verso sinistra dalla presenza di Cl^- per cui possiamo prevedere che la solubilità in NaCl sia inferiore a quella dell'acqua pura. Calcoliamo ad esempio la solubilità di AgBrO_3 , per il quale $K_{ps} = 5,8 \times 10^{-5}$, in una soluzione di NaBrO_3 0,10M.

In soluzione l' NaBrO_3 si dissocia completamente



per cui la soluzione è 0,10 M in BrO_3^- che uno ione in comune con l' AgBrO_3 :



Le concentrazioni all'equilibrio vanno calcolate da:

	$\text{AgBrO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{BrO}_3^-(\text{aq})$		
Concentraz. iniziali	-	0	0,10
Variatz. concentraz.	-	+x	+x
<hr/>			
Concentraz. Equilibrio	-	x	0,10+x

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{BrO}_3^-] = x \cdot (0,10 + x)$$

Si noti che x è molto piccolo per cui $0,10 + x \approx 0,10$

$$K_{ps} = x \cdot 0,10 \quad x = \frac{K_{ps}}{0,10} = \frac{5,8 \times 10^{-5}}{0,10} = 5,8 \times 10^{-4}$$

$$s = x = 5,8 \times 10^{-4}$$

Si noti che la solubilità è inferiore a quella in acqua pura:

$$x = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{5,8 \times 10^{-5}} = 7,6 \times 10^{-3}$$

Precipitazione

Consideriamo due soluzioni di sali solubili contenenti ciascuna uno dei due ioni che partecipano ad un equilibrio di solubilità di un sale poco solubile.

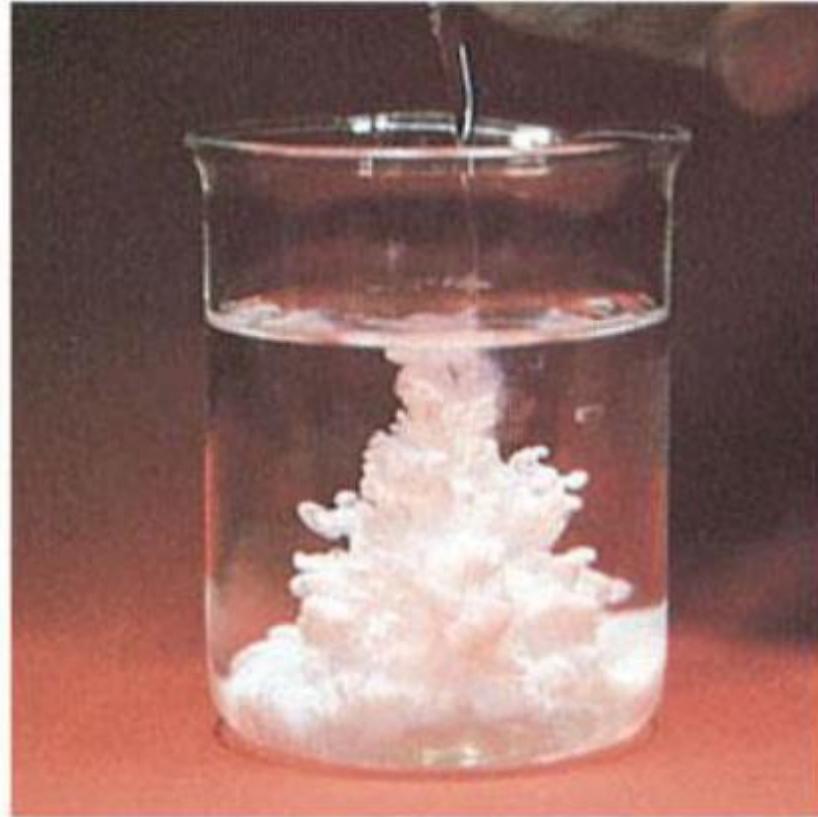
Prendiamo ad esempio una soluzione di AgNO_3 (che è solubile e dissocia negli ioni Ag^+ e NO_3^-) ed una di NaCl (che è solubile e dissocia negli ioni Na^+ e Cl^-): se le mescoliamo abbiamo nella soluzione risultante la presenza degli ioni Ag^+ e Cl^- che partecipano all'equilibrio di solubilità:



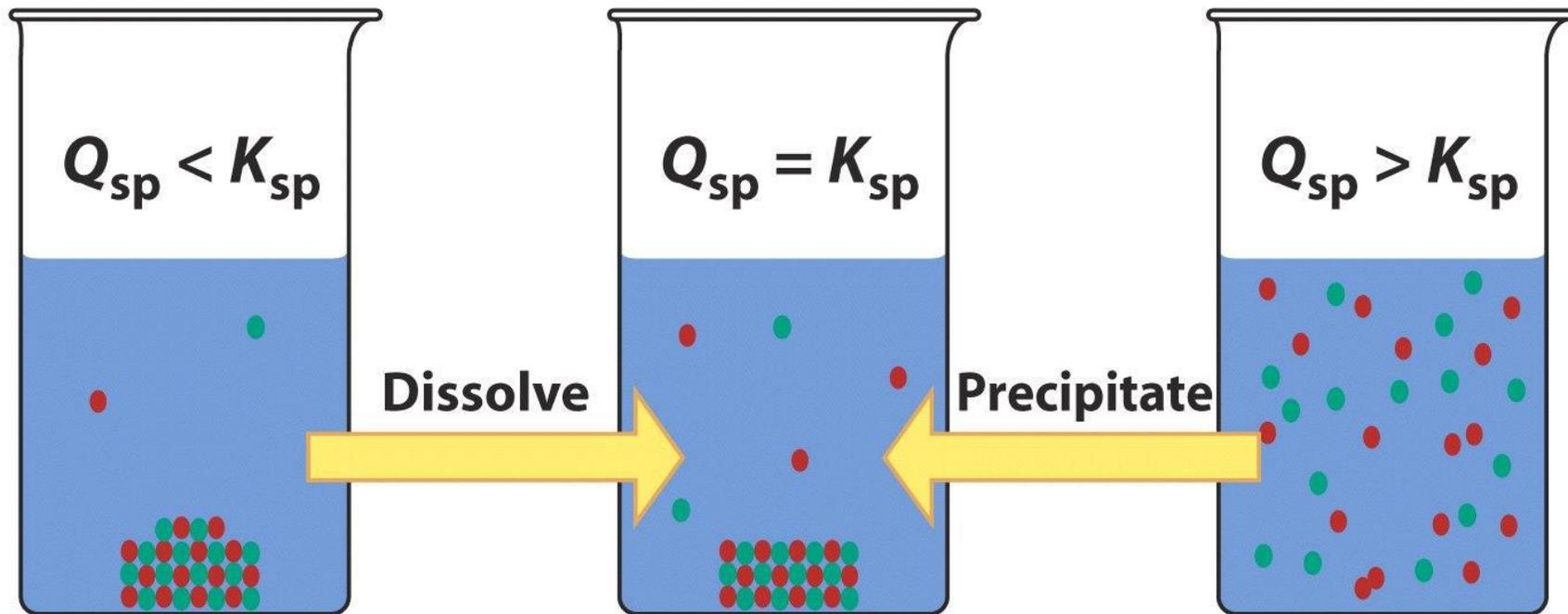
Se le concentrazioni $[\text{Ag}^+]$ e $[\text{Cl}^-]$ subito dopo il mescolamento sono sufficientemente elevate si ha formazione immediata nel corpo della soluzione di AgCl solido: la soluzione diventa improvvisamente torbida per la presenza di particelle di AgCl in sospensione e solo dopo un certo tempo il solido si deposita sul fondo lasciando in soluzione concentrazioni $[\text{Ag}^+]$ e $[\text{Cl}^-]$ compatibili con l'equilibrio.

Tale fenomeno è noto come **precipitazione**.

Esempio: aggiunta di una soluzione di NaCl ad una di AgNO_3 .



Charles Steele



Per determinare se si ha o no precipitazione in seguito al mescolamento delle due soluzioni, si fa uso del criterio generale per determinare in che direzione procede una reazione per raggiungere l'equilibrio a partire da concentrazioni iniziali note di reagenti e prodotti:

Se $Q_C > K_C$ la reazione procede verso sinistra

Se $Q_C < K_C$ la reazione procede verso destra

Se $Q_C = K_C$ la reazione è all'equilibrio

Nel caso di equilibri di solubilità, K_c corrisponde al prodotto di solubilità K_{ps} e Q_c corrisponde al prodotto ionico che ha la stessa espressione del K_{ps} ma le concentrazioni dei due ioni non sono quelle all'equilibrio ma quelle della soluzione subito dopo il dal mescolamento. Ad esempio per la solubilità di AgCl:

$$K_{ps} = [Ag^+]_{eq}[Cl^-]_{eq} \quad Q_C = [Ag^+]_0[Cl^-]_0$$

Questa situazione corrisponde a mescolare i due prodotti della reazione di equilibrio di solubilità e determinare in che direzione si sposta la reazione per raggiungere l'equilibrio. Ad esempio per l'equilibrio di solubilità:



poiché solo uno spostamento a sinistra di tale reazione corrisponde alla formazione di $\text{AgCl}(s)$ cioè alla precipitazione, si deriva immediatamente il seguente criterio:

Se $Q_c > K_{ps}$ si ha precipitazione

Se $Q_c \leq K_c$ non si ha precipitazione

Le concentrazioni da inserire in Q_c sono quelle dopo il mescolamento e si ottengono a partire da quelle delle due soluzioni mescolate tenendo conto della diluizione.

Esempio - Se mescoliamo 1,0 litri di una soluzione 0,10 M di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e 1,0 litri di una soluzione 0,20 M di NaCl , si avrà precipitazione di PbCl_2 ? ($K_{ps}=1,6 \times 10^{-5}$)

Poiché il PbCl_2 dissocia secondo l'equazione:



i due ioni da considerare nelle due soluzioni sono Pb^{2+} e Cl^{-}

Il $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ è solubile e dissocia completamente negli ioni Pb^{2+} e NO_3^{-} per cui nella prima soluzione $[\text{Pb}^{2+}]=0,10 \text{ M}$.

Analogamente nella seconda soluzione $[\text{Cl}^{-}]=0,20 \text{ M}$.

Per prima cosa calcoliamo le concentrazioni di questi due ioni nella soluzione risultante dopo il mescolamento.

I volumi delle due soluzioni mescolate sono $V_1=V_2=1,0$ litri e quindi dopo il mescolamento il volume finale è:

$$V_{\text{fin}} = V_1 + V_2 = 1,0 + 1,0 = 2,0 \text{ litri}$$

Nella soluzione iniziale di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ la concentrazione degli ioni Pb^{2+} è $0,10\text{M}$ e quindi ci sono $0,10$ moli di tale ione. Dopo il mescolamento, lo stesso numero di moli è diluito nel volume finale di $2,0$ litri e quindi la sua concentrazione sarà:

$$[\text{Pb}^{2+}] = 0,1 / 2,0 = 0,05 \text{ M}$$

Analogamente la concentrazione degli ioni Cl^- dopo il mescolamento sarà:

$$[\text{Cl}^-] = 0,2 / 2,0 = 0,1 \text{ M}$$

Si calcola Q_c per la reazione di equilibrio di solubilità:

$$Q_c = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = (0,05)(0,10)^2 = 5,0 \times 10^{-4}$$

E lo si confronta con il valore dato $K_{ps} = 1,6 \times 10^{-5}$.

Poichè $Q_c > K_{ps}$, la reazione è spostata verso sinistra e quindi si ha la precipitazione di PbCl_2 .

Man mano che PbCl_2 precipita le concentrazioni di Pb^{2+} e Cl^- diminuiscono fino a che il loro prodotto ionico diventa uguale a K_{ps} e la precipitazione si arresta.

Può essere interessante stabilire quanto dello ione Pb^{2+} inizialmente presente rimane in soluzione dopo la precipitazione e quanto invece è precipitato come PbCl_2 . Siccome Pb^{2+} e Cl^- sono stati mescolati in quantità stechiometriche nessuno dei due è in eccesso e si ha $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Cl}^-] = x$ e quindi all'equilibrio

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = (x)(2x)^2 = 4x^3$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = \sqrt[3]{K_{ps}/4} = \sqrt[3]{1,6 \times 10^{-5}/4} = 1,6 \times 10^{-2}$$

che corrisponde ad un numero di moli pari a:

$$[\text{Pb}^{2+}] \times V_{fin} = 1,6 \times 10^{-2} \times 2 = 0,032$$

Le moli di Pb^{2+} inizialmente presenti erano 0,1 per cui ne sono precipitate:

$$0,1 - 0,032 = 0,068 \quad \text{cioè il} \quad \frac{0,068}{0,10} \times 100 = 68\%$$

Effetto del pH sulla solubilità

Nel caso in cui l'anione che partecipa ad un equilibrio di solubilità è la base coniugata di un acido debole, essa può essere protonata dagli ioni H^+ e di conseguenza la solubilità del sale poco solubile sarà influenzata dal pH.

Consideriamo ad esempio l'equilibrio di solubilità del CaF_2 :



Lo ione fluoruro, F^- , è la base coniugata dell'acido fluoridrico che è un acido debole e reagisce quindi con gli ioni idrogeno per ridare l'acido coniugato:



Tale reazione è molto spostata verso destra poiché la sua costante è molto grande:

$$K = 1 / K_a = 1 / (6,8 \times 10^{-4}) = 1,4 \times 10^3$$

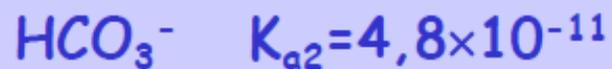
Lo ione fluoruro è quindi sottratto all'equilibrio di solubilità e, per il principio di Le Chatelier, tale equilibrio è spostato verso destra cioè verso la dissoluzione di altro CaF_2

Di conseguenza il fluoruro di calcio è più solubile in soluzione acida che in acqua: la solubilità aumenta al diminuire del pH.

Tale effetto è tanto maggiore quanto più debole è l'acido coniugato dell'anione implicato nell'equilibrio di solubilità.

Infatti più debole è tale acido e più spostata a destra è la reazione dell'anione con H^+ per ridare l'acido ($K=1/K_a$)

L'aumento della solubilità con l'acidità è ad esempio molto maggiore per i carbonati che per i solfati, in accordo con le costanti acide dei loro rispettivi acidi coniugati:



Particolarmente elevato è l'aumento di solubilità con l'acidità di idrossidi poco solubili in cui l'anione è l' OH^- che reagisce con H^+ per dare l'acido coniugato H_2O che è particolarmente debole con

$$K_a=K_w=1,0 \times 10^{-14}$$

effetto dell'acidità sugli equilibri di solubilità



$$K_{ps} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$$

$$pH = 7; pH < 7; pH > 7$$

$$K_{psMg(OH)_2} = x \times (2x + 10^{-1})^2 = 1,8 \times 10^{-11}$$

$$pH = 13 \quad x = \frac{1,8 \times 10^{-11}}{10^{-2}} = 1,8 \times 10^{-9}$$

$$K_{psMg(OH)_2} = x \times (2x)^2 = 1,8 \times 10^{-11}$$

$$pH = 7 \quad x = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = 1,7 \times 10^{-4}$$

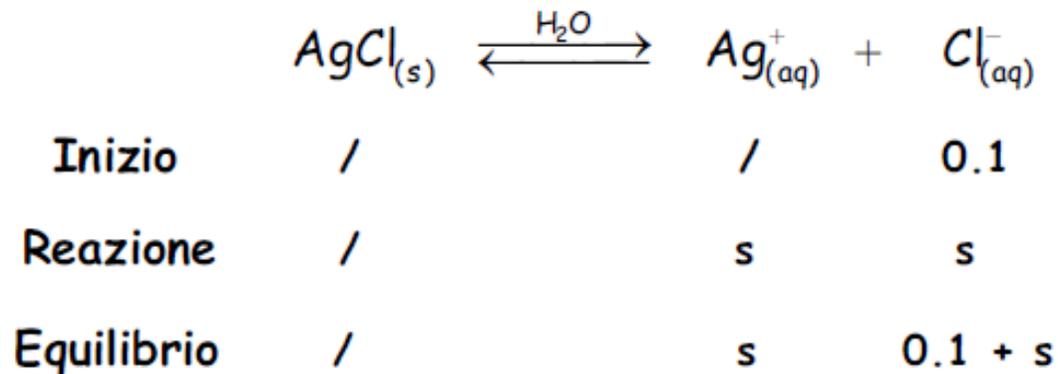
$$K_{psMg(OH)_2} = x \times (2 \cdot 10^{-13})^2 = 1,8 \times 10^{-11}$$

$$pH = 1 \quad x = \frac{1,8 \times 10^{-11}}{(2 \cdot 10^{-13})^2} = 4,5 \times 10^{14} \quad ??$$



▲ Latte di magnesia, una sospensione acquosa di $Mg(OH)_2(s)$.

Esempio: calcolare la solubilità di AgCl in una soluzione 0.1 M di NaCl.



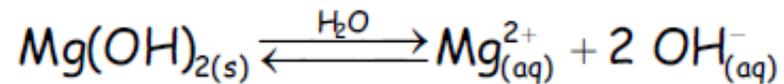
$$K_{ps}^{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = (s) \times (0.1 + s) = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$s = \frac{K_{ps}^{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.1} = 1.8 \times 10^{-9} \text{ mol/litro}$$

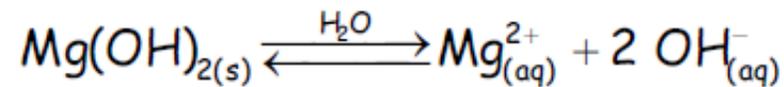
La solubilità in presenza di NaCl è diminuita di quasi 10000 volte

Esercizio: Calcolare il K_{ps} dell'idrossido di magnesio(II), sapendo che il pH della sua soluzione satura vale 10.45.

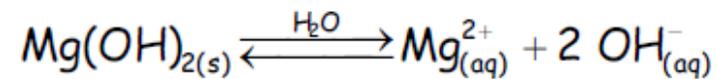
L'equilibrio di dissoluzione è il seguente:



In acqua pura (cioè in assenza di ioni in comune) le concentrazioni all'equilibrio sono le seguenti:



Inizio	/	/	/
Reazione	/	s	2 s
Equilibrio	/	s	2 s



Inizio	/	/	/
Reazione	/	s	2 s
Equilibrio	/	s	2 s

Il pH della soluzione satura (10.45) è definito dalla concentrazione degli ioni OH^- nella soluzione satura.

$$\text{pH} = 10.45 \quad \text{pOH} = 14 - 10.45 = 3.55 \quad [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 2.82 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Per calcolare il K_{ps} devo conoscere anche la concentrazione degli ioni Mg^{2+} nella soluzione satura:

$$K_{\text{ps}}^{\text{Mg(OH)}_2} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{[\text{OH}^-]}{2} = \frac{2.82 \times 10^{-4}}{2} = 1.41 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$K_{\text{ps}}^{\text{Mg(OH)}_2} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 1.41 \times 10^{-4} \times (2.82 \times 10^{-4})^2 = 1.12 \times 10^{-11}$$

Prodotto di solubilità di alcune sostanze a 298 K

$[\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$	$5,0 \cdot 10^{-13}$	$[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$	$1,1 \cdot 10^{-36}$
$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$	$2,8 \cdot 10^{-10}$	$[\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}]$	$1,5 \cdot 10^{-18}$
$[\text{Ag}^+][\text{I}^-]$	$8,5 \cdot 10^{-17}$	$[\text{Hg}^{2+}][\text{S}^{2-}]$	$1,0 \cdot 10^{-50}$
$[\text{Ag}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]$	$8,2 \cdot 10^{-12}$	$[\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$	$2,6 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]$	$1,2 \cdot 10^{-12}$	$[\text{Mg}^{2+}][\text{F}^-]^2$	$7,0 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{2-}]$	$1,5 \cdot 10^{-49}$	$[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$	$1,2 \cdot 10^{-11}$
$[\text{Ag}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}]$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$[\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]^2$	$2,0 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Mn}^{2+}][\text{S}^{2-}]$	$8,0 \cdot 10^{-14}$
$[\text{Ba}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}]$	$8,5 \cdot 10^{-11}$	$[\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]^2$	$1,6 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$[\text{Ni}^{2+}][\text{S}^{2-}]$	$1,0 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$[\text{Pb}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$	$1,5 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$[\text{Pb}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}]$	$2,0 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2$	$3,2 \cdot 10^{-11}$	$[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
$[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2$	$8,3 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Pb}^{2+}][\text{S}^{2-}]$	$1,0 \cdot 10^{-29}$
$[\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}]$	$6,0 \cdot 10^{-27}$	$[\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$	$1,3 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Co}^{2+}][\text{S}^{2-}]$	$5,0 \cdot 10^{-22}$	$[\text{Sn}^{2+}][\text{OH}^-]^2$	$1,0 \cdot 10^{-18}$
$[\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}]$	$4,0 \cdot 10^{-36}$	$[\text{Sn}^{2+}][\text{S}^{2-}]$	$1,0 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2$	$1,6 \cdot 10^{-14}$	$[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}]$	$1,0 \cdot 10^{-20}$