

Ilario Amboni

# La chimica

i saperi da sapere

estensione web



**editrice san marco**

# 19

## PRODOTTO DI SOLUBILITÀ

### CONOSCENZE:

- 1 Introduzione
- 2 Solubilità e prodotto di solubilità

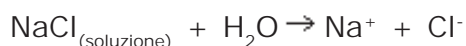
---
- 2.1 La costante del prodotto di solubilità
- 3 Previsione di solubilità

### COMPETENZE:

- Saper definire il concetto di solubilità
- Saper calcolare la costante del prodotto di solubilità
- Saper descrivere i fattori che influenzano la solubilità di un sale

# PRODOTTO DI SOLUBILITÀ

Se consideriamo il glucosio  $C_6H_{12}O_6$  e il cloruro di sodio  $NaCl$ , possiamo affermare che entrambi sono facilmente solubili in acqua, ma presentano una differenza; infatti, mentre le molecole del glucosio (sciolto in acqua) rimangono tali e quali, quelle del cloruro di sodio si dissociano, secondo la seguente reazione:



Significa, cioè, che il cloruro di sodio  $NaCl$  si scinde negli ioni  $Na^+$  e  $Cl^-$  che lo formano.

Per questo comportamento il cloruro di sodio  $NaCl$  viene classificato come un **elettrolita forte** in quanto in acqua si dissocia completamente (cfr libro a pag. 218).

Come mai sentiamo dire che tutti i sali sono elettroliti forti, anche se esistono sali che si sciolgono pochissimo in acqua? Per rispondere a questa domanda proponiamo un altro esempio: un sale come il cloruro d'argento  $AgCl$ , che in acqua si scioglie pochissimo (0,00089 g/L a 10 °C), per quanto piccola sia la quantità di  $AgCl$  che si scioglie, essa risulta completamente dissociata; ecco perché il cloruro d'argento è definito anch'esso un elettrolita forte.

La **solubilità** di un sale in acqua espressa in g/L o in moli/L, come abbiamo visto, indica la massima quantità di sale che si scioglie in 1 L di  $H_2O$  ad una data temperatura.

## IN PRATICA

Consideriamo il sale solfato di potassio  $K_2SO_4$ . Per calcolare la sua solubilità a 25 °C si procede in questo modo:

- pesare esattamente 15 g di  $K_2SO_4$ ;
- prelevare con una pipetta tarata 100 mL di  $H_2O$  e metterla in un becher da 250 mL;
- versare il sale  $K_2SO_4$  nel becher e con una bacchetta di vetro agitare la miscela acqua-sale per qualche minuto, evitando la fuoriuscita di schizzi di soluzione. Nel becher dove abbiamo sciolto i 15 g di  $K_2SO_4$  in 100 mL di acqua, anche dopo lunga agitazione, si presenta sul fondo del sale non disciolto. La soluzione così ottenuta si dice **satura**;
- pesare un filtro e annotare la sua massa;
- a questo punto filtrare la soluzione;

## 1

## INTRODUZIONE

- usare la soluzione satura che abbiamo filtrato per recuperare il sale depositato lungo le pareti del becher;
- porre il filtro con dentro il sale su un vetrino d'orologio e farlo asciugare in stufa a 105 °C per 30 minuti;
- aspettare che il vetrino d'orologio si sia raffreddato e pesarlo.

Alla fine di tutti questi passaggi, si riportano i seguenti dati:

- volume soluzione: 100 mL
- massa di  $K_2SO_4$ : 15,35 g
- massa del filtro di carta: 0,75 g
- massa del sale filtrato + filtro: 4,10 g

Poi si procede a calcolare la solubilità; essa si trova facendo il rapporto tra la massa del soluto disciolto e il volume di solvente utilizzato.

$$\text{Solubilità } \frac{\text{g}}{\text{L}} = \frac{\text{massa soluto}}{\text{volume solvente}} (\text{L})$$

Nel nostro esempio:

$$\frac{15,35 \text{ g} - (4,05 \text{ g} - 0,75 \text{ g})}{0,100 \text{ L}} = 120,50 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

Come conclusione, possiamo dire che la solubilità del  $K_2SO_4$  in acqua (cioè la massima quantità di sale solubile in un dato solvente ad una data temperatura) è 120,50 g/L.

Poiché la MMR del  $K_2SO_4$  è 174,25 g/mol possiamo anche dire che la solubilità del  $K_2SO_4$  è:

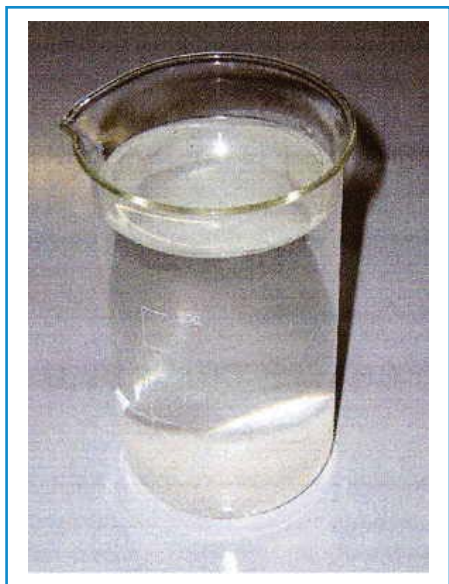
$$\frac{120,50 \frac{\text{g}}{\text{L}}}{174,25 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,6915 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Nella soluzione analizzata sopra, in presenza del sale solido come **corpo di fondo** (sale non disciolto) si stabilisce il seguente equilibrio:  $K_2SO_{4(s)} \rightleftharpoons 2K^+ + SO_4^{2-}$

Nell'immagine è rappresentato un corpo di fondo (lo strato bianco che si vede sul fondo del becher), che si verifica quando si supera il livello di **solubilità** di un soluto (in questo caso cloruro di sodio) in un solvente (acqua), allora il primo **precipita** sul fondo del recipiente e non si scioglie più.

In genere la solubilità si esprime in termini di grammi per litro, ma può essere anche espressa in termini di **molarità** (moli di soluto per litro di soluzione).

Tra i gas si ha sempre la completa miscibilità, ma per liquidi e solidi la solubilità dipende dalla temperatura, dalla pressione e dalla natura delle due sostanze.

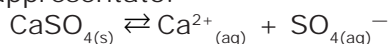


Come abbiamo visto nell'esperimento precedente, se sciogliamo quantità successive di un sale nella stessa quantità di solvente, compiamo una **reazione di dissoluzione**.

Come abbiamo potuto constatare, per quanto la sostanza in acqua sia solubile, ad un certo punto si raggiunge una condizione di equilibrio in cui il soluto (sale) non si scioglie più in acqua e si deposita come corpo di fondo sul fondo del becher. In queste condizioni abbiamo preparato una soluzione satura. **La concentrazione di soluto in una soluzione satura si dice solubilità: S (mol/L).**

### Esempio

Consideriamo una soluzione acquosa satura di solfato di calcio  $\text{CaSO}_4$ ; quest'ultimo è un sale, un elettrolita forte, poco solubile, in questo caso, poiché si è in presenza di sale indissolto si realizza l'equilibrio, così rappresentato:



La **costante del prodotto di solubilità ( $K_{ps}$ )** rappresenta la costante di equilibrio che si instaura tra un soluto solido (in questo caso solfato di calcio) e i suoi ioni in una soluzione satura, cioè nella dissoluzione di composti ionici poco solubili.

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

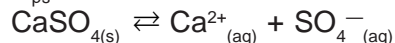
$K_{ps}$  è costante a temperatura costante.

Se indichiamo con S (mol/L) la concentrazione di un soluto in una soluzione satura, nel caso del solfato di calcio si ha  $S = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{-}]$  e pertanto  $K_{ps} = S \cdot S = S^2$ .

## ESERCIZIO

### ● SVOLGIAMO INSIEME

La solubilità in acqua del  $\text{CaSO}_4$  a 25 °C è 0,20 g/100 mL. Calcolare la  $K_{ps}$ .



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

Calcoliamo la solubilità S in mol/L

$$\text{MMCaSO}_4 = 1 \cdot 40,078 + 1 \cdot 32,066 + 4 \cdot 15,9994 = 136,14 \text{ g/mol}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{-}] = S = \frac{0,20 \text{ g}}{136,14 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,015 \text{ M}$$

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{-}] = 0,015 \text{ mol/L} \cdot 0,015 \text{ mol/L} = 2,25 \cdot 10^{-4}$$

Il  $\text{CaSO}_4$  è poco solubile.

## 2

### SOLUBILITÀ E PRODOTTO DI SOLUBILITÀ

#### 2.1

### LA COSTANTE DEL PRODOTTO DI SOLUBILITÀ

È importante fare molta attenzione nel confrontare la solubilità di sali poco solubili.

Ad esempio, prendendo come esempio due sali, si può dire che:

$S(1) > S(2)$  quando  $K_{ps(1)} > K_{ps(2)}$  solo se i due sali 1 e 2 hanno la stessa **stechiometria** (cfr libro a pag. 130).

Ad esempio, consideriamo il cloruro di argento ( $\text{AgCl}$ ) e il solfato di argento ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ).

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

$$\text{Ag}_2\text{SO}_4 \quad K_{ps} = 2,4 \cdot 10^{-12}$$

quindi,  $K_{ps} \text{ AgCl} > K_{ps} \text{ Ag}_2\text{SO}_4$

ma essendo la stechiometria dei due sali differente si ha:

$$S_{\text{AgCl}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$S_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = 8,4 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{con } S_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} > S_{\text{AgCl}}$$

### 3

## PREVISIONE DI SOLUBILITÀ

Illustriamo questo concetto con un esempio.

Consideriamo una soluzione acquosa in cui  $[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-3}$  (mol/L). Se operiamo in modo tale che  $[\text{SO}_4^{2-}]$  assuma il valore di  $10^{-4}$  mol/L, si avrà la precipitazione del  $\text{CaSO}_4$ ?

Per rispondere a questa domanda dobbiamo conoscere:

- 1) il valore del  $K_{ps(\text{CaSO}_4)} = 2,25 \cdot 10^{-4}$ ;
- 2) calcolare  $Q_{ps}$ , che assume la stessa espressione di  $K_{ps}$ , pertanto, in questo caso,  $Q_{ps(\text{CaSO}_4)} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-3} \cdot 10^{-4} = 10^{-7}$  e poiché  $Q_{ps(\text{CaSO}_4)} < K_{ps(\text{CaSO}_4)}$ , infatti  $10^{-7} < 2,25 \cdot 10^{-4}$ , non si ha precipitazione poiché il valore di  $K_{ps}$  non è stato raggiunto.

Generalizzando, possiamo affermare che:

- se  $Q_{(ps)} < K_{ps}$  allora non si ha precipitazione;
- se  $Q_{(ps)} = K_{ps}$  allora si ha equilibrio;
- se  $Q_{(ps)} > K_{ps}$  allora si ha precipitazione poiché  $K_{ps}$  è il massimo valore possibile di  $Q_{ps}$ .

Riportiamo, qui di seguito, i molti fattori che influenzano la solubilità di un sale.

- 1) Presenza di uno ione comune.
- 2) Effetto "sale" (presenza di uno ione non a comune).
- 3) Variazione del solvente.
- 4) Variazione della temperatura.
- 5) Dimensione di cristalli.

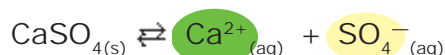
- 6) Spostamento dell'equilibrio per via chimica (effetto del pH, formazione di complessi, reazioni redox).

### Effetto della presenza di uno ione comune

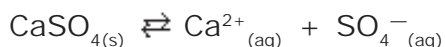
Per comprendere questo effetto ricordiamo il principio di Le Châtelier che enunciava: "quando un sistema è all'equilibrio e viene sottoposto ad una variazione dei parametri (temperatura, pressione, concentrazione dei reagenti) che definiscono l'equilibrio, il sistema reagisce in modo da compensare la variazione che è stata operata raggiungendo un nuovo stato di equilibrio" (cfr libro a pag. 207).

Nel caso precedentemente preso in esame, la solubilità di un sale poco solubile diminuisce quando si aggiunge alla soluzione un soluto che fornisce uno ione comune.

Ad esempio prendiamo in esame:



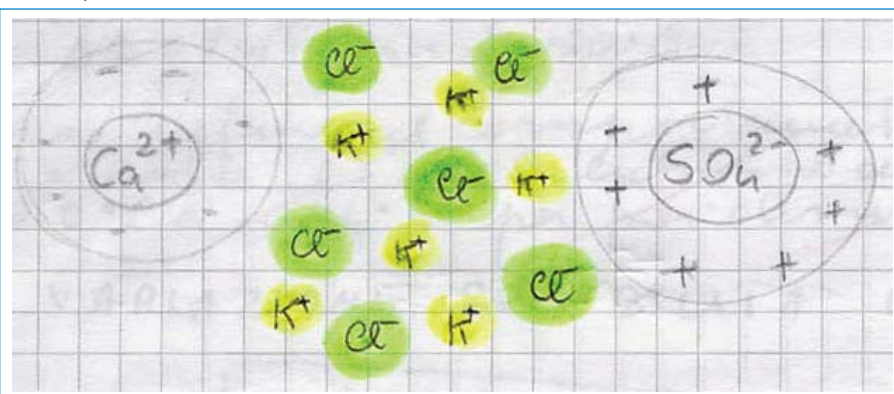
Aggiungendo un soluto avente uno ione in comune con  $\text{CaSO}_4$ , ad esempio  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , l'eccesso di uno dei due ioni provoca lo spostamento a sinistra dell'equilibrio di solubilità, con il risultato che si forma più  $\text{CaSO}_4$  solido, in questo modo si ha un abbassamento della solubilità.



### Effetto "sale" presenza di uno ione non a comune

Questo effetto si manifesta quando ad una soluzione contenente un sale poco solubile si aggiunge un altro sale (molto solubile) non avente ioni in comune con il sale stesso.

#### Esempio



Gli ioni  $\text{K}^+$  e  $\text{Cl}^-$  frapponendosi tra gli ioni  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  impediscono la formazione di  $\text{CaSO}_4$  solido e pertanto la sua solubilità aumenta. L'effetto "sale" è quantitativamente più piccolo dell'effetto ione comune.

### Effetto di solventi non acquosi

La solubilità di un sale diminuisce se l'acqua viene anche parzialmente sostituita con un solvente non acquoso.

L'acqua deve il suo potere solvente alla sua elevata costante dielettrica ( $\epsilon \approx 80$ ) (un liquido con elevata costante dielettrica ha una grande capacità di tenere separate cariche opposte). Se si aggiunge ad una soluzione acquosa satura di  $\text{CaSO}_4$  dell'acetone ( $\epsilon = 20$ ), si osserva la precipitazione di altro solfato di calcio.

### Effetto della temperatura

In generale aumentando la temperatura aumenta la solubilità di un sale.

In alcuni casi l'aumento è molto marcato come nel caso del nitrato di potassio che a 0 °C ha una solubilità di ~15 g/100 g  $\text{H}_2\text{O}$  mentre a 60 °C la solubilità è di ~110 g/100 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

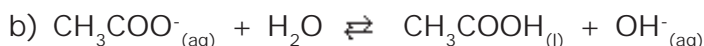
La solubilità del cloruro di sodio  $\text{NaCl}$ , invece, aumenta di poco con l'aumentare della temperatura, passando da ~35 g/100 g  $\text{H}_2\text{O}$  a 0 °C a 40 g/100 g  $\text{H}_2\text{O}$  a 100 °C.

### Effetto del pH sulla solubilità

Consideriamo l'acetato di argento  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  che in acqua è poco solubile (1,02 g in 100 mL).



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$



$$K_i = [\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{OH}^-] / [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$$\begin{aligned} &= K_w/K_a \\ &= 1,00 \cdot 10^{-14} / 1,8 \cdot 10^{-5} \\ &= 5,56 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

In soluzione acquosa sono presenti entrambi gli equilibri rappresentati in a) e b).

Se aggiungiamo un acido forte la  $[\text{H}^+]$  aumenta e l'equilibrio (b) si sposta a destra, poiché vengono sottratti gli ioni  $\text{OH}^-$  che reagiscono con  $\text{H}^+$ .

Così facendo si sottraggono dall'equilibrio (a) ioni acetati, poiché diventano  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e, così, per il principio di Le Châtelier, l'equilibrio (a) si sposterà a destra per ripristinare gli ioni  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  sottratti, in questo modo l'acetato di argento si scioglie in quantità maggiore.

In definitiva la solubilità dell'acetato di argento aumenta al diminuire del pH.



Questo comportamento si può generalizzare osservando che: "se un sale generico deriva da un generico acido debole, minore è il pH maggiore è la solubilità del sale".

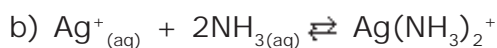
### Formazione di ioni complessi

Consideriamo un sale poco solubile come l'argento cloruro AgCl in acqua è presente l'equilibrio:



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

In presenza di un agente complessante come l' $\text{NH}_3$ , capace di legarsi allo ione  $\text{Ag}^+$  secondo l'equilibrio:



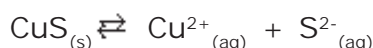
$$K_f = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] / [\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2 = 1,6 \cdot 10^7$$

la solubilità del sale AgCl aumenta in presenza di  $\text{NH}_{3(aq)}$ .

La formazione del complesso  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  fa in realtà spostare l'equilibrio di solubilità (a) verso destra causando la dissoluzione completa del sale.

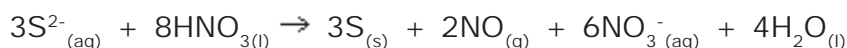
### Effetto di un ossidante sulla solubilità

Consideriamo il solfuro rameico, un sale solubile pochissimo, infatti,



$$K_{ps} = [\text{Cu}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = 10^{-44}$$

Se aggiungiamo  $\text{HNO}_3$  alla soluzione satura di CuS si ha:



Questa reazione sottrae così  $\text{S}^{2-}_{(aq)}$  al primo equilibrio che, per il principio di Le Châtelier, devono essere ripristinati e ciò è possibile solo se CuS si scioglie, così come in realtà avviene.