

Fr. Natalino Prof. Dott. Cesare De Rossi

CHIMICA 4

PRODOTTO

DI

SOLUBILITA'

a)- Breve sintesi teorica

b)- N° 8 Esercizi debitamente svolti

## a) Breve sintesi teorica sul Prodotto di Solubilità

- 1- Un elettrolita è un composto che posto in soluzione acquosa, a causa del potere dielettrico dell'acqua, si ionizza, cioè la parte positiva si stacca da quella negativa. Considero un elettrolita AB che messo in soluzione acquosa, si dissocia nei suoi ioni (=cationi e anioni):



N.B.- Ogni volta che incontri  $\leftarrow \text{-----} \rightarrow$  devi interpretarla come una doppia freccia che va dal reagente ai prodotti di reazione e viceversa :



- 2- La legge di azione di massa, ci consente di calcolare la costante di ionizzazione  $K_i$  e si formula come segue:  
 “La costante di ionizzazione  $K_i$  è uguale al prodotto della concentrazione degli ioni che si formano  $[A^+][B^-]$ , diviso per la concentrazione dell'elettrolita messo a ionizzare  $[AB]$ ”.

Quindi, considerando la reazione scritta sopra, per la “Legge di azione di massa” avrò:

$$K_i = [A^+][B^-] / [AB]$$

- 3- Se la soluzione è “satura” (cioè che non possa sciogliere altro) la concentrazione di  $[AB]$  indissociato sarà “costante”; quindi  $[AB]$  sarà conglobata in  $K$  e formerà una nuova costante  $K_s$  detta “costante di solubilità” o meglio ancora “Prodotto di Solubilità o  $K_s$ ”:

$$K_i = [A^+][B^-] / [AB]$$

$$K * [AB] = [A^+][B^-] = K_s = \text{Prodotto di Solubilità}$$

- 4- Il  $K_s$ , o Prodotto di Solubilità, come tutte le costanti di equilibrio, sarà solo funzione della temperatura.

- 5- Per un generico elettrolita che si dissocia  $A_m B_n$ , secondo l'equazione, avremo:



- 6- Applicando la “Legge di azione di massa”, avrò, naturalmente in soluzione satura:

$$K_s = K * [A_m B_n] = [A^+]^m * [B^-]^n$$

Ovviamente l'espressione non cambia anche se gli ioni hanno più di una carica elettrica  
 Da essa ho:

$$[A^+]^m = mS \quad \text{e} \quad [B^-]^n = nS$$

da cui avrò anche in interpretazione matematica:

$$K_s = [A^+]^m * [B^-]^n = (mS)^m * (nS)^n = m^m S^m * n^n S^n = m^m n^n S^{m+n} \text{ moli/litro} = M/l$$

Dalla quale posso calcolare sia il  $K_s$  conoscendo  $S$  e sia  $S$  conoscendo il  $K_s$  : cioè:

$$S_{M/l} = \sqrt[m+n]{K_s / m^m n^n} \quad \text{e quindi} \quad Sg/l = S_{M/l} * PM$$

Sapendo che  $S_{M/l}$  = Solubilità espressa in moli per litro. e  $Sg/l$  = Solubilità espressa in grammi per litro.

N° 8

ESERCITAZIONI

DEBITAMENTE SVOLTE

SUL

PRODOTTO DI SOLUBILITA'

### Prodotto di Solubilità n° 1

Calcolare il Prodotto di Solubilità dell'idrossido ferroso (P.M. = 89,8) sapendo che la sua solubilità è  $1,4 \cdot 10^{-3}$  g. / litro.

#### Soluzione

a)- Partendo dalla Solubilità in grammi / litro  $S_{g/l}$  determino la Solubilità in moli / litro  $S_{M/l}$

$$S_{M/l} = S_{g/l} / PM = 1,4 \cdot 10^{-3} / 89,8 = 1,56 \cdot 10^{-5} \text{ M/l}$$

b)- Dato che  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  in soluzione acquosa è totalmente dissociato ho:



c)- Dalla dissociazione scritta sopra risulta evidentemente:

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{2+}] &= S = 1,56 \cdot 10^{-5} \\ [\text{OH}^-] &= 2S = 2 \cdot 1,56 \cdot 10^{-5} = 3,12 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

d)- Il Prodotto di Solubilità  $K_s$  sarà:

$$\begin{aligned} K_{s(\text{Fe}(\text{OH})_2)} &= [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = S \cdot 4S^2 = 4S^3 \\ &= 4 \cdot (1,56 \cdot 10^{-5})^3 = 4 \cdot (3,80 \cdot 10^{-15}) \\ &= 15,2 \cdot 10^{-15} = 1,52 \cdot 10^{-14} \end{aligned}$$

#### Risposta

Il Prodotto di Solubilità di  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  è:  $K_{s(\text{Fe}(\text{OH})_2)} = 1,52 \cdot 10^{-14}$ .

### Prodotto di Solubilità n° 2

Calcolare la Solubilità dell'idrossido ferroso  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  in una soluzione 0,1 M di NaOH con  $K_s = 1,52 \cdot 10^{-14}$ .

#### Soluzione

L'idrossido ferroso e l'NaOH sono entrambi dissociabili perché elettroliti forti (N.B.- Tutti i sali sono elettroliti forti):



N.B.- Se ad una soluzione di un elettrolita poco solubile si aggiunge una sostanza che ha uno ione uguale ad uno degli ioni dell'elettrolita, la solubilità di questo, naturalmente diminuisce. Al posto di  $[\text{OH}^-]$  nell' $\text{Fe}(\text{OH})_2$  si potrà mettere la concentrazione di  $[\text{OH}^-]$  dell'NaOH, trascurando la  $[\text{OH}^-]$ , molto esigua dovuta all' $\text{Fe}(\text{OH})_2$  disciolto.

In base a quanto detto, ho:

$$\begin{aligned} K_{s(\text{Fe}(\text{OH})_2)} &= [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 && \text{da cui ho:} \\ [\text{Fe}^{2+}] &= K_{s(\text{Fe}(\text{OH})_2)} / [\text{OH}^-]^2 = 1,52 \cdot 10^{-14} / [0,1]^2 = 1,52 \cdot 10^{-12} \text{ M / l} \\ [\text{Fe}(\text{OH})_2] &= 1,52 \cdot 10^{-12} \text{ M/l} \end{aligned}$$

b)- Determino la Solubilità in g/l:

$$S_{g/l} = S_{M/l} \cdot PM = 1,52 \cdot 10^{-12} \cdot 89,8 = 1,36 \cdot 10^{-10}$$

#### Risposta

In un litro di soluzione 0,1M di NaOH si possono sciogliere solo  $1,52 \cdot 10^{-12}$  Moli di  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  pari a  $1,36 \cdot 10^{-10}$  g / l.

### Prodotto di Solubilità n° 3

Alla temperatura di 25°C il solfato di argento  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  si scioglie in acqua pura in ragione di g. 8 per litro. Calcolare il  $K_s$  del sale alla temperatura data. ( $\text{PM}_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = 311,74$  u.m.a. (=unità di massa atomica)).

#### Soluzione

a)- Il solfato di argento  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  in soluzione acquosa si dissocia:



b)- Applicando la legge di = „Azione di massa“ calcolo il  $K_s$ :

$$\begin{aligned} &= K \cdot [\text{Ag}_2\text{SO}_4] = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^-] \quad \text{ma essendo} \\ &[\text{Ag}^+]^2 = 2S \quad \text{e} \quad [\text{SO}_4^-] = S \\ &K_{s(\text{Ag}_2\text{SO}_4)} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^-] \\ &= (2S)^2 \cdot S = 4S^3 \text{ M / l} \end{aligned}$$

$$\text{PM in grammi} = \text{PM in u.m.a.} \cdot 6,02257 \cdot 10^{+23} \cdot 1,65980 \cdot 10^{-24} \cdot 311,74 = \text{g. } 311,82$$

c)- Ed ora calcolo il Prodotto di Solubilità:

$$S_{\text{M/l}} = S_{\text{g/l}}; \text{PM} \cdot 8 / 311,82 = 2,57 \cdot 10^{-2} \text{ M / l}$$

d)- Ed ora calcolo il Prodotto di Solubilità:

$$\begin{aligned} K_s &= 4S^3 \text{ M / l} = 4 \cdot (2,57 \cdot 10^{-2})^3 \\ &= 4 \cdot (1,69 \cdot 10^{-5}) = 6,75 \cdot 10^{-5} \text{ N / l} \end{aligned}$$

#### Risposta

Il  $K_s$  di  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  a 25°C è:  $K_{s(\text{Ag}_2\text{SO}_4)} = 6,75 \cdot 10^{-5}$

### Prodotto di Solubilità n° 4

Il Prodotto di Solubilità a 25°C dell'idrossido ferrico  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  è:

$$K_{s(\text{Fe}(\text{OH})_3)} = 1,1 \cdot 10^{-36} \quad (\text{PM}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 106,85 \text{ u.m.a.}).$$

Calcolare alla stessa temperatura la Solubilità dell'elettrolita in grammi litro.

#### Soluzione

a)- L'idrossido ferrico, essendo un elettrolita, si dissocia:



b)- Applicando la « Legge di azione di massa », calcolo il  $K_s$  :

$$\begin{aligned} K_{s[\text{Fe}(\text{OH})_3]} &= K \cdot [\text{Fe}(\text{OH})_3] = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 \quad \text{dalla quale ho:} \\ [\text{Fe}^{3+}] &= S \quad [\text{OH}^-] = 3S \quad \text{quindi:} \\ K_{s[\text{Fe}(\text{OH})_3]} &= [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 \\ &= S \cdot (3S)^3 = S \cdot 27S^3 \\ &= 27S^4 \text{ M/l} \end{aligned}$$

c)- Ed ora calcolo la solubilità in moli / litro e quindi in grammi / litro:

$$\begin{aligned} K_{s[\text{Fe}(\text{OH})_3]} &= 27S^4 \\ S_{(\text{M/l})} &= \sqrt[4]{K_s / 27} = \sqrt[4]{1,1 \cdot 10^{-36} / 27} = \sqrt[4]{4,07 \cdot 10^{-38}} = 4,49 \cdot 10^{-10} \\ \text{PM} &= 106,85 \text{ u.m.a.} = \text{g. } 106,85 \cdot 1,661 \cdot 10^{-24} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = \text{g. } 106,88 \\ S_{(\text{g/l})} &= S_{(\text{M/l})} \text{PM} = 4,49 \cdot 10^{-10} \cdot 106,88 = 4,80 \cdot 10^{-8} \text{ g./ l} \end{aligned}$$

#### Risposta

La Solubilità in g./l. a 25°C di  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  è:  $S_{(\text{g./l.})[\text{Fe}(\text{OH})_3]} = 4,80 \cdot 10^{-8}$

Prodotto di Solubilità n° 5

Prevedere se si forma un precipitato di  $\text{CaSO}_4$  ( $K_s=2 \cdot 10^{-4}$ ) mescolando ml. 100 di una soluzione 0,1M di ioni  $\text{Ca}^{2+}$  con ml. 100 di una soluzione 0,2M di ioni  $\text{SO}_4^{2-}$

Soluzione.

N.B.- Miscelando due soluzioni contenenti gli ioni di un elettrolita “*si forma il precipitato solo se il prodotto delle concentrazioni molari dei suoi ioni, contenute nelle due soluzioni separate, supera il valore numerico del suo Prodotto di Solubilità*”.

1)- Determino la concentrazione degli ioni nelle soluzioni iniziali:

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,1 \text{ M} \quad C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,2 \text{ M}$$

2)- Determino la concentrazione degli ioni dopo la miscela:

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = (0,1 \cdot 100) / 200 = 5 \cdot 10^{-2} \quad C_{\text{SO}_4^{2-}} = (0,2 \cdot 100) / 200 = 0,1 \text{ M}$$

3)- Determino il Prodotto della concentrazione degli ioni dopo la miscela:

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}} = 5 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 5 \cdot 10^{-3}$$

4)- Visto che:

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} > K_{s\text{CaSO}_4} = 2 \cdot 10^{-4}$$

Ne consegue che miscelando le due soluzioni in esame si forma un precipitato di  $\text{CaSO}_4$ :



Risposta

Dato che il prodotto degli ioni  $[\text{Ca}^{2+}]$  e  $[\text{SO}_4^{2-}]$  è maggiore del  $K_{s(\text{CaSO}_4)}$  si formerà un precipitato di  $\text{CaSO}_4$ .

Prodotto di Solubilità n° 6

Quale deve essere il pH di una soluzione acquosa sovrastante il *corpo di fondo* formato da un precipitato di  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ? ( $K_{s[\text{Fe}(\text{OH})_3]} = 1,1 \cdot 10^{-36}$ )

Soluzione

N.B.- Un elettrolita è completamente *precipitato*, cioè è completamente come *corpo di fondo* quando la concentrazione di uno qualsiasi dei suoi ioni è *nulla* o è *minor di  $1 \cdot 10^{-6}$* , cioè la sua presenza in soluzione è *irrilevante*; è possibile prevedere l'*ottimum di pH* per la precipitazione, sia dei solfuri dei metalli quando le soluzioni acquose che li contengono vengono saturate con  $\text{H}_2\text{S}$ , sia dei cationi metallici allo stato di idrossidi, quando le soluzioni acquose che li contengono vengono saturate con ammoniaca.

1)- L'idrossido ferrico in soluzione acquosa è dissociato:



2)- Determino, pertanto, il Prodotto di Solubilità dell'elettrolita  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ :

$$K_{s[\text{Fe}(\text{OH})_3]} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3$$

3)- Determino, pertanto, dal Prodotto di Solubilità, la  $[\text{OH}^-]$ :

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{K_{s[\text{Fe}(\text{OH})_3]} / [\text{Fe}^{3+}]}$$

Secondo quanto detto nel N.B. considero  $[\text{Fe}^{3+}] = 1 \cdot 10^{-6}$  ed ho:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{K_{s[\text{Fe}(\text{OH})_3]} / [\text{Fe}^{3+}]} = \sqrt[3]{1,1 \cdot 10^{-36} / 1 \cdot 10^{-6}} = \sqrt[3]{1,1 \cdot 10^{-30}} = 1,03 \cdot 10^{-10}$$

4)- Ed ora determino il pH ottimale:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pKw} - \text{pOH} = \text{pKw} - (-\log[\text{OH}^-]) = \text{pKw} + \log[\text{OH}^-] = \\ &= \text{pKw} + \log[\sqrt[3]{1,1 \cdot 10^{-36}} / 1 \cdot 10^{-6}] = \\ &= \text{pKw} + \log[\sqrt[3]{1,1 \cdot 10^{-30}}] = 14 + \log 1,03 \cdot 10^{-10} = \\ &= 14 - 9,99 = 4,01 \end{aligned}$$

Risposta

Affinché gli ioni  $\text{Fe}^{3+}$  contenuti in soluzione, precipitino quantitativamente (= tutti) allo stato di  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  insolubile, è necessario che la soluzione sovrastante il precipitato abbia almeno un  $\text{pH} = 4,01$ .

### Prodotto di Solubilità n° 7

Quale deve essere il pH massimo di una soluzione 0,1M in ioni  $\text{Zn}^{2+}$  affinché non precipiti l'elettrolita  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ?

Soluzione

1)- Scrivo la reazione di dissociazione dell'elettrolita  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ :



2)- Determino il Prodotto di Solubilità:

$$K_s(\text{Zn}(\text{OH})_2) = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

3)- Dalla formula del  $K_s(\text{Zn}(\text{OH})_2)$  ricavo la  $[\text{OH}^-]$ :

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_s(\text{Zn}(\text{OH})_2) / [\text{Zn}^{2+}]}$$

ed ora sostituisco i dati  $[\text{Zn}^{2+}] = 0,2\text{M}$ :

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \sqrt{K_s(\text{Zn}(\text{OH})_2) / [\text{Zn}^{2+}]} \\ &= \sqrt{1,2 \cdot 10^{-17} / 0,1} \\ &= \sqrt{1,20 \cdot 10^{-16}} = 1,10 \cdot 10^{-8} \end{aligned}$$

4)- Ed ora calcolo il pH massimo:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pKw} - \text{pOH} = \text{pKw} - (-\log[\text{OH}^-]) = \text{pKw} + \log[\text{OH}^-] \\ &= \text{pKw} + \log \sqrt{1,2 \cdot 10^{-17} / 0,1} \\ &= \text{pKw} + \log \sqrt{1,20 \cdot 10^{-16}} = 14 + \log 1,10 \cdot 10^{-8} \\ &= 14 - 7,96 = 6,04 \end{aligned}$$

Risposta

Affinché gli ioni zinco  $\text{Zn}^{2+}$ , contenuti in soluzione, non precipitino allo stato di idrossido ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ) insolubile, il pH non deve superare 6,04.

### Prodotto di Solubilità n° 8

Sapendo che in una soluzione acquosa satura di  $\text{H}_2\text{S}$ , la concentrazione dell'acido è uguale a 0,1M, calcolare il pH di precipitazione del solfuro di zinco  $\text{ZnS}$  da una soluzione 0,1M in ioni  $\text{Zn}^{2+}$  che viene saturata con  $\text{H}_2\text{S}$ .

$$(K_s(\text{ZnS}) = 1,10 \cdot 10^{-23}) \quad (K_a(\text{H}_2\text{S}) = 1,00 \cdot 10^{-21}).$$

Soluzione

1)- Affinché tutti gli ioni  $\text{Zn}^{2+}$  precipitino come solfuro insolubile  $\text{ZnS}$ , la loro concentrazione nella soluzione sovrastante deve essere almeno uguale a  $1 \cdot 10^{-6}\text{M}$ . Pertanto calcolo il Prodotto di Solubilità:

$$K_s(\text{ZnS}) = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}]$$

2)- Calcolo la  $[S^{2-}]$  necessaria per questa precipitazione:

$$[S^{2-}] = K_{s(ZnS)} / [Zn^{2+}]$$

e dato che per le condizioni cui sopra  $[Zn^{2+}] = 1 \cdot 10^{-6}$  ho:

$$= [S^{2-}] = K_{s(ZnS)} / [Zn^{2+}] \\ = 1,00 \cdot 10^{-23} / 1,00 \cdot 10^{-6} = 1,00 \cdot 10^{-17} M$$

3)- Poiché nella soluzione esistente l'equilibrio globale di dissociazione di  $H_2S$ :



Dalla quale ho:

$$K_{a(H_2S \text{ tot.})} = [H^+]^2 \cdot [S^{2-}] / [H_2S]$$

Dalla quale si ricava  $[H^+]$

$$[H^+] = \sqrt{K_{a(H_2S \text{ tot.})} \cdot [H_2S] / [S^{2-}]}$$

sapendo che  $K_{a(H_2S \text{ tot.})} = 1,00 \cdot 10^{-21}$ ;  $[H_2S] = \text{satura} = 0,1M$   $[S^{2-}] = 1,00 \cdot 10^{-17}$  come ottenuto

$$[H^+] = \sqrt{K_{a(H_2S \text{ tot.})} \cdot [H_2S] / [S^{2-}]} \\ = \sqrt{1,00 \cdot 10^{-21} \cdot 0,1 / 1,00 \cdot 10^{-17}} = 3,16 \cdot 10^{-3}.$$

4)- Ed ora determino il pH massimo:

$$pH = -\log[H^+] = -\log \sqrt{1,00 \cdot 10^{-21} \cdot 0,1 / 1,00 \cdot 10^{-17}} = -\log \sqrt{1,00 \cdot 10^{-5}} \\ = -\log 3,16 \cdot 10^{-3} = pH \ 2,50.$$

**Risposta**

**Il minimo valore di pH affinché gli ioni  $Zn^{2+}$  precipitino completamente come  $ZnS$  è uguale a:  
pH=2,50**