

EQUILIBRIO CHIMICO



$$K_{\text{eq}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

K_{eq} è una costante che dipende esclusivamente dalla natura delle specie all'equilibrio e dalla temperatura

Equilibri omogenei:

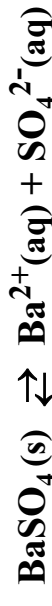
Tutte le specie chimiche in equilibrio costituiscono un'UNICA fase.

(es. equilibri in cui reagenti e prodotti sono gas oppure equilibri in cui reagenti e prodotti sono componenti di una soluzione)

Equilibri eterogenei:

Le specie chimiche all'equilibrio fanno parte di due o più fasi.

EQUILIBRI IN SOLUZIONI SATURE DI SALI POCO SOLUBILI



Equilibrio tra il sale indisciolto ed il sale in soluzione
 \Rightarrow SOLUZIONE SATURA

Solubilità (s): massima concentrazione del sale ottenibile ad una data temperatura.

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{BaSO}_4]}$$

$[\text{BaSO}_4(\text{s})]$ è costante

$$\Rightarrow [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = K_{\text{eq}} \cdot [\text{BaSO}_4] = K_{\text{ps}}$$

Prodotto di solubilità: $K_{\text{ps}} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$

K_{ps} può essere espresso in termini di solubilità (s):

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = s_{\text{BaSO}_4}$$

$$\Rightarrow K_{\text{ps}} = s^2$$

ESERCIZIO 1

La solubilità di BaF_2 in acqua è $1,30 \text{ g/dm}^3$. Calcolare il prodotto di solubilità.

Reazione di dissoluzione:



$$K_{\text{ps}} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = s_{\text{BaF}_2} ; [\text{F}^-] = 2s_{\text{BaF}_2}$$

$$\Rightarrow K_{\text{ps}} = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

Le concentrazioni che compaiono nell'espressione del K_{ps} sono concentrazioni molari.

$$s (\text{BaF}_2) = 1,30 \text{ g/dm}^3$$

$$\text{P.M.}_{\text{BaF}_2} = 175,4 \text{ g/mol}$$

$$s_{\text{BaF}_2} = \frac{1,30 \text{ g/dm}^3}{175,4 \text{ g/mol}} = 0,0074 \text{ mol/dm}^3$$

$$\Rightarrow K_{\text{ps}} = 4 \cdot (0,0074)^3 = 1,62 \cdot 10^{-6} (\text{mol/dm}^3)^3$$

ESERCIZIO 2

Il prodotto di solubilità di Fe(OH)_2 è $1,6 \cdot 10^{-14}$ a 25°C . Calcolare la solubilità in g/dm^3 dell'idrossido.

Reazione di dissoluzione:



$$K_{\text{ps}} = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = s_{\text{Fe(OH)}_2} ; [\text{OH}^-] = 2s_{\text{Fe(OH)}_2}$$

$$\Rightarrow K_{\text{ps}} = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{K_{\text{ps}}/4} = \sqrt[3]{1,6 \cdot 10^{-14} / 4} = 1,59 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{P.M.}_{\text{Fe(OH)}_2} = 89,85 \text{ g/mol}$$

$$s = 1,59 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 \cdot 89,85 \text{ g/mol} = 0,00143 \text{ g/dm}^3$$

ESERCIZIO 3

10g di solfato di argento sono sbattuti con acqua ed il volume portato a 1,0 dm³. Il residuo indissolto pesa 1,9g. Calcolare la K_{ps} del solfato di argento.

Reazione di dissoluzione:



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

$$[\text{Ag}^+] = 2s_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}; [\text{SO}_4^{2-}] = s_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}$$

$$\Rightarrow K_{ps} = (2s)^2 \cdot s = 4s^3$$

$$s_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = \frac{10\text{g} - 1,9\text{g}}{1\text{dm}^3} = 8,1 \text{ g/dm}^3$$

$$\text{P.M.}_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = 311,8 \text{ g/mol}$$

$$s_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = \frac{8,1 \text{ g/dm}^3}{311,8 \text{ g/mol}} = 0,026 \text{ mol/dm}^3$$

$$\Rightarrow K_{ps} = 4s^3 = 4 \cdot (0,026 \text{ mol/dm}^3)^3 = 7,0 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/dm}^3)^3$$

ESERCIZIO 4

Il prodotto di solubilità di Mg(OH)₂ è 1,2 · 10⁻¹¹ (mol/dm³)³. Calcolare il pOH di una soluzione satura di Mg(OH)₂.

Reazione di dissoluzione:



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

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{[\text{OH}^-]^2}{2} \Rightarrow K_{ps} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]^2}{2} = 1,2 \cdot 10^{-11}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{2 \cdot K_{ps}} = \sqrt[3]{2 \cdot 1,2 \cdot 10^{-11}} = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 2,9 \cdot 10^{-4} = 3,54$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,54 = 10,46$$

ESERCIZIO 5

Una soluzione satura di Ca(OH)_2 ha $\text{pH} = 12,35$. Calcolare la solubilità ed il prodotto di solubilità dell'idrossido.

Reazione di dissoluzione:



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

$$\text{pH} = 12,35 \Rightarrow \text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 12,35 = 1,65$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-1,65} = 0,0224 \text{ mol/l}$$

$$[\text{OH}^-] = 2s \Rightarrow s = \frac{0,0224}{2} = 0,0112 \text{ mol/l}$$

$$\text{P.M.}_{\text{Ca(OH)}_2} = 74,08 \text{ g/mol}$$

$$s = 0,0112 \text{ mol/l} \cdot 74,08 \text{ g/mol} = 0,83 \text{ g/l}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{[\text{OH}^-]}{2} = 0,0112 \text{ mol/l}$$

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 0,0112 \cdot (0,0224)^2 = 5,62 \cdot 10^{-6}$$

SOLUBILITA' IN PRESENZA DI UNO IONE IN COMUNE



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,6 \cdot 10^{-10}$$

Se a questa soluzione aggiungiamo una piccola quantità di AgNO_3 (sale solubile) la solubilità di AgCl diminuisce notevolmente



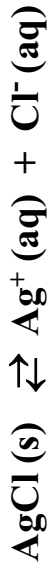
EFFETTO DELLO IONE IN COMUNE

Il prodotto di solubilità deve risultare soddisfatto in qualunque soluzione che contenga ioni Ag^+ e Cl^- , da qualsiasi composto essi provengano.

Per il principio di Le Chatelier, la solubilità di un sale diminuisce in una soluzione che contenga uno ione a comune con il sale.

ESEMPIO

Calcolare la solubilità di AgCl in una soluzione 0,01M di AgNO₃. $K_{ps} = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,6 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{totale}} = [\text{Ag}^+]_{\text{AgNO}_3} + [\text{Ag}^+]_{\text{AgCl}}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{AgNO}_3} = 0,01 \text{ M} \quad (\text{AgNO}_3 \text{ sale molto solubile})$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{AgCl}} = s_{\text{AgCl}} \quad (\text{trascurabile})$$

$$\Rightarrow [\text{Ag}^+]_{\text{totale}} \approx [\text{Ag}^+]_{\text{AgNO}_3} = 0,01 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = s_{\text{AgCl}}$$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 0,01 \cdot s_{\text{AgCl}} = 1,6 \cdot 10^{-10}$$

$$s_{\text{AgCl}} = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{0,01} = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

ESERCIZIO 6

Quanti grammi di Ag₂SO₄ si sciolgono in 1dm³ di acqua pura ed in 1dm³ di una soluzione 0,420M di Na₂SO₄?
 $K_{ps}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 7,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^3/\text{l}^3$

Reazione di dissoluzione:



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 7,0 \cdot 10^{-5}$$

1) 1 dm³ H₂O pura

$$[\text{SO}_4^{2-}] = s \quad ; \quad [\text{Ag}^+] = 2s$$

$$K_{ps}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 = 7,0 \cdot 10^{-5}$$

$$\Rightarrow s_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = \sqrt[3]{7,0 \cdot 10^{-5} / 4} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$\text{P.M.}_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = 312 \text{ g/mol}$$

$$s_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \cdot 312 \text{ g/mol} = 8,1 \text{ g/l}$$

2) 1 dm³ Na₂SO₄ 0,420M

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 7,0 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{totale}} = [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}$$

$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,420 \text{ M}$ (Na_2SO_4 è un sale molto solubile)

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = s_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} \text{ (trascurabile)}$$

$$\Rightarrow [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{totale}} \approx [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$$

$$[\text{Ag}^+] = 2 s_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}$$

$$K_{\text{ps}}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 0,420 \cdot (2s)^2 = 7,0 \cdot 10^{-5}$$

$$\Rightarrow s = \sqrt{\frac{7,0 \cdot 10^{-5}}{4 \cdot 0,420}}$$

$$s = 0,0064 \text{ mol/l} \cdot 312 \text{ g/mol} = 2,01 \text{ g/l}$$

ESERCIZIO 7

Calcolare quanto solfato di calcio si scioglie in $0,500 \text{ dm}^3$ di una soluzione $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ di CaCl_2 .

$$K_{\text{ps}}(\text{CaSO}_4) = 2,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$



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

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{totale}} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{CaCl}_2} + [\text{Ca}^{2+}]_{\text{CaSO}_4}$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{CaCl}_2} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{CaSO}_4} = s_{\text{CaSO}_4}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = s_{\text{CaSO}_4}$$

$$\Rightarrow K_{\text{ps}}(\text{CaSO}_4) = (1,0 \cdot 10^{-3} + s_{\text{CaSO}_4}) \cdot s_{\text{CaSO}_4} = 2,35 \cdot 10^{-5}$$

$$s_{\text{CaSO}_4}^2 + 1,0 \cdot 10^{-3} s_{\text{CaSO}_4} - 2,35 \cdot 10^{-5} = 0$$

Risolvendo l'equazione di II grado:

$$s_{\text{CaSO}_4} = 4,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

In 0,500 dm³:

$$n_{\text{CaSO}_4} = 4,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \cdot 0,500 \text{ l} = 2,18 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{massa}_{\text{CaSO}_4} = 2,18 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 136,68 \text{ g/mol} = 0,298 \text{ g}$$

ESERCIZIO 8

Calcolare la massima concentrazione dello ione Fe³⁺ che può stare in soluzione a pH 4,4.

$$K_{\text{ps Fe(OH)}_3} = 1,1 \cdot 10^{-36} \text{ mol}^4/\text{l}^4$$



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

$$\text{pH} = 4,4 \Rightarrow \text{pOH} = 14 - 4,4 = 9,6$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-9,6} = 2,51 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$$

$$1,1 \cdot 10^{-36} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot (2,51 \cdot 10^{-10})^3$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{1,1 \cdot 10^{-36}}{(2,51 \cdot 10^{-10})^3} = 6,96 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

ESERCIZIO 9

Calcolare il massimo valore di pH di una soluzione 0,14M di FeSO_4 a cui non si ha ancora precipitazione di Fe(OH)_2 . La solubilità dell'idrossido di ferro è $1,43 \cdot 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}$



$$K_{\text{ps Fe(OH)}_2} = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 4 \cdot (s_{\text{Fe(OH)}_2})^3$$

$$s_{\text{Fe(OH)}_2} = 1,43 \cdot 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}$$

$$\text{P.M. Fe(OH)}_2 = 89,85 \text{ g/mol}$$

$$s_{\text{Fe(OH)}_2} = \frac{1,43 \cdot 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}}{89,85 \text{ g/mol}} = 1,59 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$\Rightarrow K_{\text{ps Fe(OH)}_2} = 4 \cdot (1,59 \cdot 10^{-5})^3 = 1,61 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^3/\text{l}^3$$

$$1,61 \cdot 10^{-14} = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 0,14 \cdot [\text{OH}^-]^2$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{1,61 \cdot 10^{-14}}{0,14}} = 3,39 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 3,39 \cdot 10^{-7} = 6,47$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 6,47 = 7,53$$

ESERCIZIO 10

Calcolare la solubilità di Mg(OH)_2 in una soluzione tamponata a pH = 8,10, sapendo che la sua solubilità in acqua pura è $4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}$.



$$K_{\text{ps}} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 4 \cdot (s_{\text{Mg(OH)}_2})^3$$

$$\text{P.M. Mg(OH)}_2 = 58,31 \text{ g/mol}$$

$$s_{\text{Mg(OH)}_2} = \frac{4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}}{58,31 \text{ g/mol}} = 8,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$K_{\text{ps}} = 4 \cdot (s_{\text{Mg(OH)}_2})^3 = 4 \cdot (8,4 \cdot 10^{-5})^3 = 2,37 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{l}^3$$

$$\text{pH} = 8,10 \Rightarrow \text{pOH} = 14 - 8,1 = 5,9$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-5,9} = 1,26 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{totale}} = [\text{OH}^-]_{\text{pH } 8,10} + 2s_{\text{Mg(OH)}_2}$$

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

$$K_{\text{ps}} = (1,26 \cdot 10^{-6})^2 \cdot s_{\text{Mg(OH)}_2} = 2,37 \cdot 10^{-12}$$

$$s_{\text{Mg(OH)}_2} = \frac{2,37 \cdot 10^{-12}}{(1,26 \cdot 10^{-6})^2} = 1,49 \text{ mol dm}^{-3}$$

ESERCIZIO 11

Calcolare la solubilità dell'idrossido di magnesio in una Soluzione $1,0 \cdot 10^{-3}$ M di NaOH.

$$K_{ps} \text{Mg(OH)}_2 = 1,8 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3/\text{l}^3$$



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

$$[\text{OH}^-]_{\text{totale}} = [\text{OH}^-]_{\text{NaOH}} + [\text{OH}^-]_{\text{Mg(OH)}_2}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{NaOH}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{Mg(OH)}_2} = 2s_{\text{Mg(OH)}_2} \quad (\text{trascurabile})$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{totale}} \cong 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

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

$$K_{ps} = (1,0 \cdot 10^{-3})^2 \cdot s_{\text{Mg(OH)}_2} = 1,8 \cdot 10^{-11}$$

$$s_{\text{Mg(OH)}_2} = \frac{1,8 \cdot 10^{-11}}{(1,0 \cdot 10^{-3})^2} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

ESERCIZI

- Calcolare la concentrazione dello ione Mn^{2+} alla quale inizia a precipitare Mn(OH)_2 da una soluzione a pH 10,5.
 $K_{ps}(\text{Mn(OH)}_2) = 2,0 \cdot 10^{-13}$ (R.: $2,0 \cdot 10^{-6}$)
- Calcolare la concentrazione minima dello ione Ca^{2+} a cui inizia la precipitazione di CaSO_4 da una soluzione $1,0 \cdot 10^{-3}$ M di Na_2SO_4 . La solubilità di CaSO_4 in acqua è $0,660 \text{ g dm}^{-3}$.
(R.: $2,35 \cdot 10^{-2}$)
- Calcolare la concentrazione dello ione Pb^{2+} in una soluzione satura di $\text{Pb(IO}_3)_2$ ed in una soluzione satura di iodato di piombo contenente anche $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ di KIO_3 .
 $K_{ps} \text{Pb(IO}_3)_2 = 3,2 \cdot 10^{-13}$ (R.: $4,31 \cdot 10^{-5}$)
- $1,00 \text{ g}$ di PbI_2 sono portati in soluzione nella minima quantità di acqua. Calcolare il volume della soluzione satura finale. $K_{ps} \text{PbI}_2 = 8,3 \cdot 10^{-9}$ (R.: $1,70 \text{ dm}^3$)
- Calcolare la massa di CdSO_4 che si può sciogliere in 100 cm^3 di una soluzione tamponata a pH = 8,55.
 $K_{ps} \text{Cd(OH)}_2 = 2,0 \cdot 10^{-14}$ (R.: $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ g}$)