SOLUBILIZZAZIONE

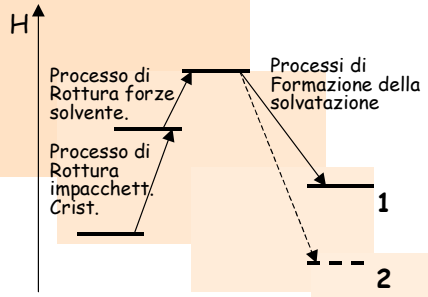
Simile scioglie il simile: **le molecole di sostanze diverse si mescolano intimamente nelle miscele se possiedono forze intermolecolari simili (soluzioni ideali). Anche se le forze intermolecolari non sono simili, si puo ottenere una soluzione ma la quantità di specie miscibile è piccola (sostanze poco solubili).**

Soluzioni liquide: consistono in un <u>solvente</u> liquido, ed uno o più <u>soluti</u> che possono essere solidi, liquidi o gas.

La solubilizzazione consiste di vari processi così riassumibili:

1. **Rottura delle forze intermolecolari del soluto**
2. **Rottura delle forze intermolecolari del solvente (per essere disponibili nella solvatazione)**
3. **Solvatazione delle molecole di soluto**

La reazione completa può essere quindi Esotermica (1) o endotermica(2) a seconda dei valori di ΔH dei diversi processi.



<u>Dipendenza della Solubilità dalla temperatura</u>

La solubilità varia con la temperatura in conseguenza del valore di ΔH di solubilizzazione.

Se $\Delta H_{solubil.} > 0$, la reazione è endotermica e quindi la solubilità aumenta con la temperatura
Se $\Delta H_{solubil.} < 0$, la reazione è esotermica e quindi la solubilità diminuisce con la temperatura.

Nel caso dei gas, non essendo presente il processo di rottura delle forze intermolecolari, la reazione di solubilizzazione è un processo <u>sempre esotermico</u> e quindi tutti i gas diminuiscono la solubilità all'aumentare della temperatura.

La solubilità di un gas dipende anche dalla pressione (parziale) del gas sulla soluzione:

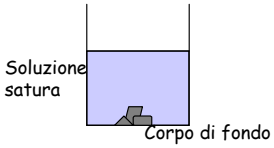
Legge di Henry: $S(g) = K_H \times P(g)$

La Costante di Henry (K_H) è la costante di equilibrio della reazione:

$$Specie_{(Gas)}\ (pressione) \rightleftharpoons Specie_{(Soluzione)}(concentrazione)$$

Solubilità dei solidi

Definizione: La <u>solubilità</u> (S) è la concentrazione massima che può possedere una specie chimica in soluzione.
La concentrazione massima si ha quando la soluzione è in presenza della stessa specie solida (corpo di fondo). In questo caso la soluzione viene detta "satura".



$$\text{zucchero(s)} \rightleftharpoons [\text{zucchero}]_{(soluz)}$$

$$K_{eq} = \frac{[\text{zucchero}]_{(soluz)}}{\text{zucchero(s)}} = [\text{zucchero}]_{(soluz)} = S$$ perché attività del solido = 1

Per i Sali si ha:

$$\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \underset{S}{\text{AgCl}_{(soluz)}} \rightarrow Ag^+ + Cl^-$$

$$K_{PS} = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{AgCl(s)} = [Ag^+][Cl^-]$$ perché attività del solido = 1

La costante di solubilità si chiama "Prodotto di Solubilità"

Equilibrio di solubilità

Equilibrio eterogeneo:

Es. $AgCl(s) \rightleftharpoons AgCl(sol) \rightarrow Ag^+ + Cl^-$

- $AgCl(s)$: Sale solido, Corpo di fondo
- $AgCl(sol)$: sale che passa in soluzione
- $Ag^+ + Cl^-$: Ioni derivanti dalla completa dissociazione del sale nei propri ioni

La solubilità (S), definita come concentrazione massima del sale è uguale a

$[AgCl]_{(sol)}$ ma questa non esiste come tale e quindi $S = [Ag^+] = [Cl^-]$

Per l'equilibrio $Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2\ OH^-$ si avrà quindi che $[Mg^{2+}] = S$ ma $[OH^-] = 2S$

$$K_{PS} = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{AgCl(s)} = [Ag^+][Cl^-] = S^2 \quad \text{da cui} \quad S = \sqrt{K_{PS}}$$

Per $Mg(OH)_2$

$$K_{PS} = \frac{[Mg^{2+}][OH^-]^2}{MgOH_2(s)} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 4S^3 \quad \text{da cui} \quad S = \sqrt[3]{K_{PS}/4}$$

Effetto dello ione comune

Es.

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

Se ad una soluzione satura di AgCl, si aggiunge del Cl^- cosa succede?

$$K_{PS} = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{AgCl(s)} = [Ag^+][Cl^-]$$

Poiché il prodotto di solubilità deve sempre valere il valore della KPS si avrà che all'aumentare di $[Cl^-]$ dovrà diminuire $[Ag^+]$ e questo si realizza con la precipitazione di AgCl.

In generale l'aggiunta di uno ione comune quindi diminuisce la solubilità del sale

SOLUBILITA' in funzione del pH

La specie $Mg(OH)_2$ ha una $K_{PS} = 1.8\ 10^{-11}$ la sua solubilità sarà:

$$S = \sqrt[3]{K_{PS}/4} = \sqrt[3]{1.8\ 10^{-11}/4} = \sqrt[3]{4.5\ 10^{-12}} = 1.65 \times 10^{-4}$$

Se mettiamo $Mg(OH)_2$ in una soluzione tamponata a pH = 6 quanto vale la sua solubilità?

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2\ OH^-$$

$K_{PS} = 1.8\ 10^{-11} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$ $\qquad S = [Mg(OH)_2] = [Mg^{2+}]$

A pH = 6 $[OH^-] = 10^{-8}$ per cui $S = 1.8\ 10^{-11}/10^{-16} = 1.8\ 10^5$

A pH = 5 $S = 1.8\ 10^7$, etc. etc.

Sostanza che cambia solubilità in funzione del pH !!!!

Tutti i Sali che possiedono ioni a carattere acido o basico subiscono l'influenza del pH imposto dall'esterno.

SOLUBILITA' in funzione del pH

Ogni sale poco solubile, costituito da ioni con carattere acido o basico, può essere portato in soluzione per aggiunta di un una base forte od acido forte e la reazione è quantitativa.
Fanno eccezione i Sali così poco solubili che per essere portati in soluzione necessitano di concentrazioni di H_3O^+ o OH^- irraggiungibili.

Se mettiamo HgS in H_2O quanto vale la sua solubilità?

$$HgS(s) \rightleftharpoons Hg^{2+} + S^{2-}$$

$K_{PS} = 4\ 10^{-53} = [Hg^{2+}][S^{2-}]$ $\quad S = [Hg^{2+}] = 2\ 10^{-26.5}$

Perché S sia 10^{-2} $[S^{2-}]$ deve valere 4.10^{-51} per cui

Considerando $Ka_{1,2(H_2S)} = 10^{-20}$ di $H_2S + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + 2H_3O^+$

$Ka = [S^{2-}][H_3O^+]^2/[H_2S]$ da cui $[H_3O^+] = \sqrt{Ka\ [H_2S]/[S^{2-}]} = \sqrt{10^{-22}/4.10^{-51}} = 5.10^{19}$

valore irraggiungibile

Formazione delle stalattiti e stalagmiti di calcare ($CaCO_3$)

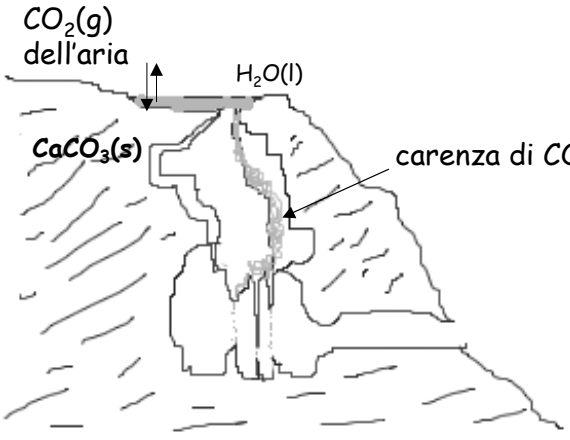
Equilibri:

$$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(sol) + H_2O$$

$$H_2CO_3$$

$$H^+ + HCO_3^-$$

$$CO_3^{2-} + H^+$$



All'esterno

All'interno della grotta

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$$

$$(Ca(HCO_3)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2HCO_3^-)$$

La carenza di CO_2 fa diminuire la solubilità del $CaCO_3$

Equilibrio di Formazione di Complessi (di coordinazione)

$$Ag^+ + 2NH_3 \leftrightarrow Ag(NH_3)_2^+$$

$$K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+]\,[NH_3]^2}$$ Costante di Formazione

$$K_{inst} = \frac{[Ag^+]\,[NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}$$ Costante di Instabilità

La quantità di complesso in soluzione dipende dal valore della K_f. Più grande è la K_f maggiore è la quantità di complesso!

Se si vuole aumentare ancora la concentrazione di $Ag(NH_3)_2^+$ si può aggiungere ammoniaca

Solubilità è complessazione

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \qquad K_{ps} = 1.8\ 10^{-10}$$

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ \qquad K_f = 1.6\ 10^7$$

$$K_{ps} = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{AgCl(s)} = [Ag^+][Cl^-]$$

$$K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+]\,[NH_3]^2}$$

I due equilibri contengono la stessa specie Ag^+ e uno è spostato a sinistra e l'altro a destra.

Vince l'uno o l'altro in funzione delle concentrazioni delle specie NH_3 e Cl^- in soluzione.