Prodotto di solubilità

Solubilità, K_{ps}, previsione della precipitazione ed effetto dello ione comune. Con esempi svolti ed esercizi.

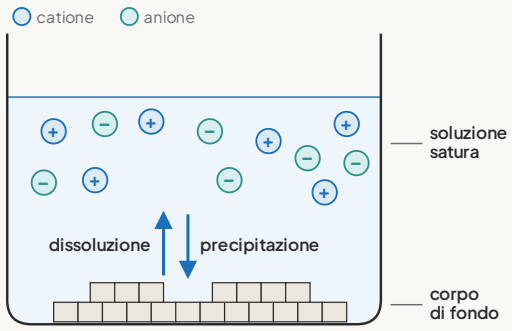
1 La soluzione satura è un equilibrio

Se aggiungi un sale poco solubile in acqua, dopo un po' il solido smette di sciogliersi: una parte resta sul fondo come **corpo di fondo**. La soluzione è **satura**.

Non significa che tutto si sia fermato. A livello microscopico avvengono due processi opposti, con la stessa velocità:

dissoluzione: ioni che lasciano il reticolo cristallino e passano in soluzione;
precipitazione: ioni in soluzione che tornano a far parte del solido.

È un **equilibrio dinamico** ed **eterogeneo**, perché coinvolge due fasi diverse: il solido e la soluzione acquosa.



In una soluzione satura il solido e gli ioni in soluzione sono in equilibrio dinamico: dissoluzione e precipitazione procedono alla stessa velocità.

DEFINIZIONE

Solubilità s

È la massima quantità di soluto che si può sciogliere in una data quantità di solvente, a una data temperatura. Si esprime di solito in mol/L (**solubilità molare**) oppure in g/L. Per passare dall'una all'altra moltiplichi per la massa molare M del sale:

$$s_{\text{g/L}} = s_{\text{mol/L}} \cdot M$$

2 Il prodotto di solubilità K_{ps}

Consideriamo un sale poco solubile generico $\mathrm{A}_a\mathrm{B}_b$, formato da cationi A^{m+} e anioni B^{n-}. L'equilibrio di solubilità è:

$$\mathrm{A}_a\mathrm{B}_b\,(\mathrm{s}) \rightleftharpoons \mathrm{a}\,\mathrm{A}^{m+}\,(\mathrm{aq}) + \mathrm{b}\,\mathrm{B}^{n-}\,(\mathrm{aq})$$

Scriviamo la costante di equilibrio. Nelle reazioni eterogenee la concentrazione dei solidi (e dei liquidi puri) non compare: resta costante e viene inglobata nella costante stessa. Quello che rimane è il prodotto delle concentrazioni degli ioni, ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico. Questa costante si chiama **prodotto di solubilità**.

FORMULA 1 · PRODOTTO DI SOLUBILITÀ

$$K_{ps} = \left[\mathrm{A}^{m+}\right]^{a} \cdot \left[\mathrm{B}^{n-}\right]^{b}$$

K_ps
Costante di equilibrio della dissoluzione. Dipende solo dalla temperatura: va sempre riferita a una T precisa (di solito 25 °C).

[ ]
Concentrazioni molari degli ioni nella soluzione satura, cioè all'equilibrio.

a, b
Coefficienti stechiometrici della dissociazione: diventano gli esponenti.

Puoi leggere il K_{ps} anche in un altro modo, molto utile negli esercizi: **è il valore massimo che il prodotto delle concentrazioni ioniche può raggiungere in soluzione, a quella temperatura.** Se le concentrazioni provano a superarlo, il sale precipita finché il prodotto non torna uguale a K_{ps}.

Ricorda: il K_{ps} si usa per i sali **poco solubili** (come AgCl, $\mathrm{BaSO_4}$, $\mathrm{CaF_2}$, $\mathrm{PbI_2}$). Per sali molto solubili come NaCl o KI non ha utilità pratica: le loro soluzioni sature sono così concentrate che questo modello semplice non le descrive bene.

3 Dal K_{ps} alla solubilità

Se il sale si scioglie in **acqua pura**, le concentrazioni degli ioni dipendono solo dalla solubilità s: per ogni s mol/L di $\mathrm{A_aB_b}$ che si sciolgono, in soluzione compaiono $a \cdot s$ mol/L di cationi e $b \cdot s$ mol/L di anioni.

Sale di tipo AB

Per esempio $\mathrm{AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-}$: si ha $[\mathrm{Ag^+}] = [\mathrm{Cl^-}] = s$, quindi

$$K_{ps} = s \cdot s = s^2 \qquad \Longrightarrow \qquad s = \sqrt{K_{ps}}$$

Sale di tipo AB_2

Per esempio $\mathrm{Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2\,OH^-}$: ogni unità di sale libera un $\mathrm{Mg^{2+}}$ e **due** $\mathrm{OH^-}$. Quindi $[\mathrm{Mg^{2+}}] = s$ e $[\mathrm{OH^-}] = 2s$:

$$K_{ps} = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 \qquad \Longrightarrow \qquad s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}}$$

Il coefficiente 2 compare due volte: moltiplica la concentrazione **e** diventa l'esponente. È qui che si sbaglia più spesso.

Il quadro completo

TIPO DI SALE	ESEMPI	K_{ps} IN FUNZIONE DI s	SOLUBILITÀ s
AB	$AgCl$, $AgBr$, $BaSO_4$	s^2	$\sqrt{K_{ps}}$
AB_2 o A_2B	CaF_2, PbI_2, $Mg(OH)_2$, Ag_2CrO_4	$4s^3$	$\sqrt[3]{K_{ps}/4}$
AB_3 o A_3B	$Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, Ag_3PO_4	$27s^4$	$\sqrt[4]{K_{ps}/27}$
A_3B_2	$Ca_3(PO_4)_2$	$108s^5$	$\sqrt[5]{K_{ps}/108}$
A_aB_b	caso generale	$a^a\,b^b\,s^{a+b}$	$\sqrt[a+b]{\dfrac{K_{ps}}{a^a b^b}}$

Non serve imparare la tabella a memoria: basta saper ricavare ogni riga dalla Formula 1, come abbiamo fatto sopra.

ERRORE COMUNE

Confrontare i K_{ps} di sali di tipo diverso

$K_{ps}(AgCl) = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$ e $K_{ps}(Ag_2CrO_4) = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$. Quale dei due è più solubile?

SBAGLIATO Ag_2CrO_4 ha il K_{ps} più piccolo, quindi è meno solubile.

CORRETTO $s(AgCl) = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$ M, $s(Ag_2CrO_4) = 6{,}5 \cdot 10^{-5}$ M: il cromato è circa 5 volte **più** solubile.

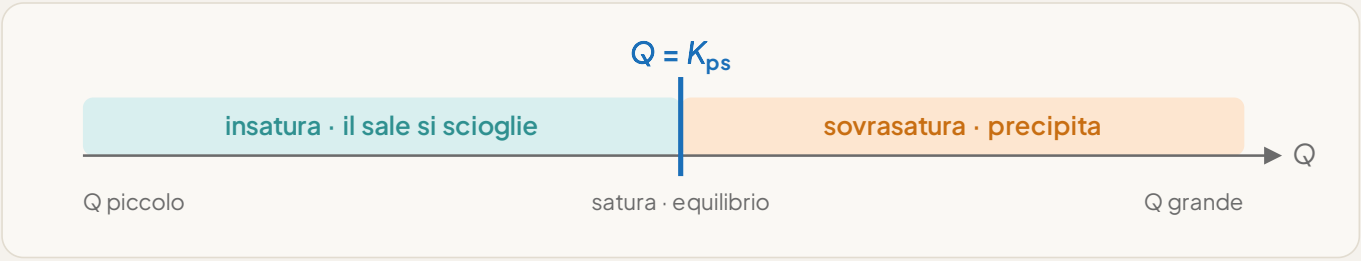
La regola "K_{ps} più piccolo, sale meno solubile" vale solo tra sali dello **stesso tipo** (AB con AB, AB_2 con AB_2). Se i tipi sono diversi, calcola s e confronta quella.

4 Si forma un precipitato? Il prodotto ionico Q

Quando mescoli due soluzioni, le concentrazioni degli ioni non sono necessariamente quelle di equilibrio. Calcoliamo allora il **prodotto ionico** Q: stessa espressione del K_{ps}, ma con le concentrazioni effettivamente presenti in quel momento.

$$Q = [\mathrm{A}^{m+}]^{a}_{\text{attuale}} \cdot [\mathrm{B}^{n-}]^{b}_{\text{attuale}}$$

Il confronto tra Q e K_{ps} ti dice cosa succede:



$Q < K_{ps}$
Soluzione insatura: nessun precipitato. Si può sciogliere altro sale.

$Q = K_{ps}$
Soluzione satura: il sistema è già all'equilibrio.

$Q > K_{ps}$
Soluzione sovrasatura: il sale precipita finché Q non scende a K_{ps}.

Attenzione ai volumi. Quando mescoli due soluzioni il volume totale aumenta e ogni ione si diluisce. Prima di calcolare Q trova le nuove concentrazioni:

$$c_{\text{dopo}} = c_{\text{prima}} \cdot \frac{V_{\text{soluzione}}}{V_{\text{totale}}}$$

Con **volumi uguali** ogni concentrazione si dimezza.

5 L'effetto dello ione comune

Cosa succede se sciogli AgCl non in acqua pura ma in una soluzione che contiene già ioni Cl^-, per esempio NaCl? Lo ione Cl^- è **comune** al sale e alla soluzione. Per il principio di Le Châtelier, l'aumento di $[\text{Cl}^-]$ sposta l'equilibrio $\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ verso sinistra, cioè verso il solido.

La presenza di uno ione comune diminuisce la solubilità del sale. Il K_{ps} non cambia (dipende solo dalla temperatura): cambia come si ripartisce tra le concentrazioni dei due ioni. Lo vediamo con i numeri nell'Esempio 4.

IN SINTESI

1. Una soluzione satura è un equilibrio dinamico eterogeneo tra il solido e i suoi ioni.
2. K_{ps} è il prodotto delle concentrazioni ioniche all'equilibrio, ciascuna elevata al suo coefficiente. Dipende solo dalla temperatura.
3. In acqua pura: tipo AB $\Rightarrow K_{ps} = s^2$; tipo AB_2 o A_2B $\Rightarrow K_{ps} = 4s^3$.
4. Confronta i K_{ps} solo tra sali dello stesso tipo; altrimenti confronta le solubilità s.
5. Per prevedere la precipitazione calcola Q (dopo aver corretto le concentrazioni per la diluizione) e confrontalo con K_{ps}.
6. Uno ione comune riduce la solubilità del sale.

6 Esempi svolti

ESEMPIO 1 · SALE DI TIPO AB

Solubilità del cloruro d'argento

A 25 °C il prodotto di solubilità di AgCl è $K_{ps} = 1{,}80 \cdot 10^{-10}$. Calcola la solubilità in mol/L e in g/L ($M_{\mathrm{AgCl}} = 143{,}3$ g/mol).

01 Scriviamo l'equilibrio e le concentrazioni in funzione di s:

$$\mathrm{AgCl\,(s)} \rightleftharpoons \mathrm{Ag^+\,(aq)} + \mathrm{Cl^-\,(aq)} \qquad [\mathrm{Ag^+}] = [\mathrm{Cl^-}] = s$$

02 Impostiamo il K_{ps} e ricaviamo s:

$$K_{ps}(\mathrm{AgCl}) = [\mathrm{Ag^+}] \cdot [\mathrm{Cl^-}] = s^2 \quad \Rightarrow \quad s = \sqrt{1{,}80 \cdot 10^{-10}} = 1{,}34 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{mol/L}$$

03 Convertiamo in g/L:

$$s_{\,\mathrm{g/L}} = 1{,}34 \cdot 10^{-5} \cdot 143{,}3 = 1{,}92 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{g/L}$$

In un litro d'acqua a 25 °C si sciolgono appena 1,9 mg di AgCl.

ESEMPIO 2 · SALE DI TIPO $\mathrm{AB_2}$

Solubilità dell'idrossido di magnesio

A 25 °C $K_{ps}(\mathrm{Mg(OH)_2}) = 5{,}6 \cdot 10^{-12}$. Calcola la solubilità molare e la concentrazione di $\mathrm{OH^-}$ nella soluzione satura.

01 Equilibrio e concentrazioni: ogni $\mathrm{Mg(OH)_2}$ che si scioglie libera un $\mathrm{Mg^{2+}}$ e due $\mathrm{OH^-}$.

$$\mathrm{Mg(OH)_2\,(s)} \rightleftharpoons \mathrm{Mg^{2+}\,(aq)} + 2\,\mathrm{OH^-\,(aq)} \qquad [\mathrm{Mg^{2+}}] = s, \quad [\mathrm{OH^-}] = 2s$$

02 Impostiamo il K_{ps}:

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

03 Ricaviamo s e poi $[\mathrm{OH^-}]$:

$$s = \sqrt[3]{\frac{5{,}6 \cdot 10^{-12}}{4}} = \sqrt[3]{1{,}4 \cdot 10^{-12}} = 1{,}12 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{mol/L}$$

$$[\mathrm{OH^-}] = 2s = 2{,}24 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{M}$$

$s = 1{,}1 \cdot 10^{-4}$ mol/L, che coincide con $[\mathrm{Mg^{2+}}]$; la concentrazione di $\mathrm{OH^-}$ è il doppio.

ESEMPIO 3 · PREVISIONE DELLA PRECIPITAZIONE

Si forma ioduro di piombo?

Mescoli volumi uguali di $\mathrm{Pb(NO_3)_2}$ 0,20 M e di KI 0,20 M. A 25 °C $K_{ps}(\mathrm{PbI_2}) = 1{,}4 \cdot 10^{-8}$. Si forma un precipitato di $\mathrm{PbI_2}$?

01 Reazione completa e reazione ionica netta, cioè senza gli **ioni spettatori** $\mathrm{K^+}$ e $\mathrm{NO_3^-}$, che non partecipano:

$$\mathrm{Pb(NO_3)_2\,(aq) + 2\,KI\,(aq) \longrightarrow PbI_2\,(s) + 2\,KNO_3\,(aq)}$$

$$\mathrm{Pb^{2+}\,(aq) + 2\,I^-\,(aq) \rightleftharpoons PbI_2\,(s)}$$

02 Concentrazioni dopo il mescolamento: i volumi sono uguali, quindi ognuna si dimezza.

$$[\mathrm{Pb^{2+}}] = \frac{0{,}20}{2} = 0{,}10\ \mathrm{M} \qquad [\mathrm{I^-}] = \frac{0{,}20}{2} = 0{,}10\ \mathrm{M}$$

03 Calcoliamo il prodotto ionico (l'esponente 2 viene dal coefficiente di $\mathrm{I^-}$) e confrontiamolo con il K_{ps}:

$$Q = [\mathrm{Pb^{2+}}] \cdot [\mathrm{I^-}]^2 = 0{,}10 \cdot (0{,}10)^2 = 1{,}0 \cdot 10^{-3} \gg 1{,}4 \cdot 10^{-8}$$

$Q > K_{ps}$: si forma un precipitato giallo di $\mathrm{PbI_2}$.

ESEMPIO 4 · EFFETTO DELLO IONE COMUNE

AgCl in una soluzione di NaCl

Calcola la solubilità di AgCl ($K_{ps} = 1{,}80 \cdot 10^{-10}$) in una soluzione di NaCl 0,10 M e confrontala con quella in acqua pura (Esempio 1).

01 NaCl è completamente dissociato, quindi fornisce già $0{,}10$ M di $\mathrm{Cl^-}$. Se si sciolgono s mol/L di AgCl:

$$[\mathrm{Ag^+}] = s \qquad [\mathrm{Cl^-}] = 0{,}10 + s$$

02 Dato che s sarà piccolissima rispetto a $0{,}10$, possiamo approssimare $0{,}10 + s \approx 0{,}10$:

$$K_{ps} = s \cdot 0{,}10 \quad \Rightarrow \quad s = \frac{1{,}80 \cdot 10^{-10}}{0{,}10} = 1{,}8 \cdot 10^{-9}\ \mathrm{mol/L}$$

03 Controlliamo l'approssimazione: $1{,}8 \cdot 10^{-9}$ è davvero trascurabile rispetto a $0{,}10$. Confrontiamo con l'acqua pura:

$$\frac{1{,}34 \cdot 10^{-5}}{1{,}8 \cdot 10^{-9}} \approx 7\,400$$

In NaCl 0,10 M la solubilità di AgCl è circa 7 400 volte più bassa che in acqua pura.

7 Esercizi

ESERCIZIO 1 ★☆☆

Solfato di bario

A 25 °C $K_{ps}(\mathrm{BaSO_4}) = 1{,}1 \cdot 10^{-10}$. Calcola la solubilità in mol/L e in g/L ($M_{\mathrm{BaSO_4}} = 233{,}4$ g/mol).

Che tipo di sale è? Segui l'Esempio 1.

SOLUZIONE

ESERCIZIO 2 ★★☆

Fluoruro di calcio

A 25 °C $K_{ps}(\mathrm{CaF_2}) = 3{,}9 \cdot 10^{-11}$. Calcola la solubilità molare e la concentrazione di $\mathrm{F^-}$ nella soluzione satura.

Quanti ioni fluoruro libera ogni unità di sale?

SOLUZIONE

ESERCIZIO 3 ★★☆

Precipita il cloruro d'argento?

Mescoli 50 mL di $\mathrm{AgNO_3}$ $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ M con 50 mL di NaCl $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ M. Si forma un precipitato di AgCl? ($K_{ps} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$)

Prima delle concentrazioni, pensa al volume totale.

SOLUZIONE

ESERCIZIO 4 ★★★

Cromato d'argento e ione comune

Calcola la solubilità di Ag_2CrO_4 ($K_{ps} = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$) in una soluzione di $AgNO_3$ 0,010 M e confrontala con quella in acqua pura.

Lo ione comune è Ag^+, e nel K_{ps} compare al quadrato.

SOLUZIONE

RISULTATI

1. $s = 1{,}0 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $s = 2{,}4 \cdot 10^{-3}$ g/L.
2. $s = 2{,}1 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $[F^-] = 2s = 4{,}3 \cdot 10^{-4}$ M.
3. Dopo il mescolamento $[Ag^+] = [Cl^-] = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ M, quindi $Q = 1{,}0 \cdot 10^{-8} > K_{ps}$: sì, precipita.
4. $K_{ps} = (0{,}010)^2 \cdot s \Rightarrow s = 1{,}1 \cdot 10^{-8}$ mol/L. In acqua pura $s = 6{,}5 \cdot 10^{-5}$ mol/L: circa 6 000 volte di più.