Prodotto di solubilità ed effetto ione comune

1) Introduzione ed equilibri di solubilità

Quando un elettrolita poco solubile come il cloruro di argento (**AgCl**(s)) viene posto in acqua, si stabilisce un equilibrio eterogeneo tra la fase solida non dissociata e gli ioni solvatati in soluzione:

$$\mathbf{AgCl}(s) \rightleftarrows \mathbf{Ag^+(aq) + Cl^-}(aq)$$

La costante di equilibrio associata a questo processo è detta costante del prodotto di solubilità (K_{ps}). A una data temperatura (25 °C per AgCl, $K_{ps} = 1{,}77 \cdot 10^{-10}$), il prodotto delle concentrazioni molari degli ioni è costante al punto di saturazione.

In base al confronto tra il quoziente di reazione ionico $\mathbf{Q = [Ag^+][Cl^-]}$ e la costante $\mathbf{K_{ps}}$, una soluzione acquosa può trovarsi in tre distinti stati:

- **Soluzione insatura ($Q < K_{ps}$)**: la concentrazione di ioni è inferiore a quella di saturazione. La soluzione può sciogliere ulteriore AgCl senza formare corpo di fondo.
- **Soluzione satura all'equilibrio ($Q = K_{ps}$)**: la soluzione contiene la massima quantità possibile di ioni disciolti. La concentrazione prende il nome di solubilità molare (s).
- **Soluzione sovrasatura ($Q > K_{ps}$)**: la concentrazione ionica supera il limite di equilibrio. Il sistema reagisce facendo precipitare l'eccesso sotto forma di AgCl solido fino al ripristino di $Q = K_{ps}$.

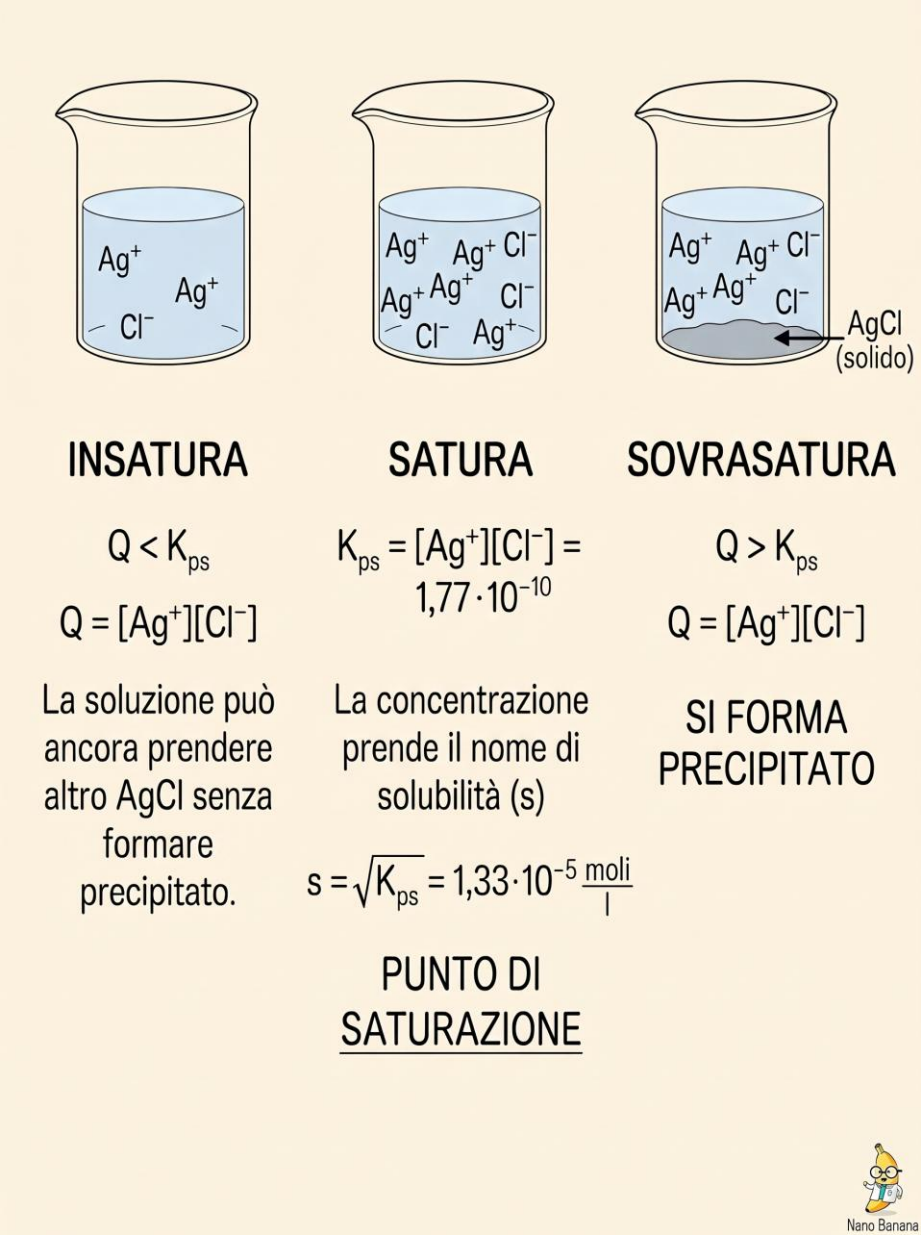


Figura 1: Rappresentazione schematica dei tre stati di una soluzione di AgCl (insatura, satura, sovrasatura).

2) Analisi quantitativa di AgCl e Tabella ICE

Per calcolare quantitativamente la solubilità molare (**s**) di AgCl in acqua pura, si costruisce la tabella delle concentrazioni al progredire dell'equilibrio (tabella ICE - Inizio, Cambiamento, Equilibrio), o tabella IVF (Inizio, Variazione, Fine).

Stato del sistema	$AgCl(s)$	$Ag^+(aq)$	$Cl^-(aq)$
I (Inizio)	s	0	0
V (Variazione)	-s	+s	+s
F (Fine)	0	s	s

Sostituendo le concentrazioni di equilibrio nell'espressione del prodotto di solubilità:

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = s \cdot s = s^2$$

$$s = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{(1{,}77 \cdot 10^{-10})} = 1{,}33 \cdot 10^{-5}\ mol/L$$

EUREKA! – Equivalenza tra moli e solubilità per volume di 1 litro

Un dubbio frequente negli studenti riguarda l'inserimento diretto della solubilità molare (**s**) nella riga delle variazioni della tabella ICE. Poiché la solubilità è definita come **s = n / V** (moli disciolte per litro di soluzione), ponendo convenzionalmente un volume di soluzione pari esattamente a **V = 1 Litro**, si ottiene la relazione numerica diretta:

Solubilità molare s (mol/L) = numero di moli n (mol) / 1 (L) = n (mol)

Pertanto, assumendo V = 1 L, è lecito e concettualmente corretto utilizzare la variabile **s** sia per indicare le moli che variano sia per esprimere la concentrazione molare finale all'equilibrio $[Ag^+] = [Cl^-] = s$.

3) Derivazione del prodotto di solubilità

Applicando la legge dell'azione di massa, possiamo scrivere la costante di equilibrio (K) per questa reazione:

$$\mathbf{K = [Ag^+][Cl^-] / [AgCl]}$$

A questo punto c'è una considerazione fondamentale da fare: la concentrazione di un solido puro come [AgCl] è costante. Questo perché la sua "concentrazione" (espressa come moli / volume) è direttamente

proporzionale alla sua densità (grammi / volume), che è una proprietà intrinseca del materiale solido e non varia!

Pertanto i chimici la inglobano nella costante K, ovvero possiamo moltiplicare la costante K per la concentrazione del solido, isolando i termini variabili (gli ioni) e ottenendo una nuova costante:

$$[AgCl] \cdot K = [Ag^+][Cl^-]$$

Il termine combinato $[AgCl] \cdot K$ prende il nome di Prodotto di Solubilità (Kps). L'equazione finale, che descrive l'equilibrio, diventa quindi:

$$Kps = [Ag^+][Cl^-]$$

N.B.: i Kps dei vari sali sono definiti ad una determinata temperatura. Se varia la temperatura, varia anche il prodotto di solubilità dell'equilibrio in questione. Per questo motivo, le tabelle dei Kps riportano sempre la temperatura di riferimento (solitamente 25°C).

4) Teoria dell'effetto dello ione comune

L'**effetto dello ione comune** consiste nella riduzione della solubilità di un sale poco solubile provocata dalla presenza in soluzione di un secondo elettrolita forte e molto solubile che condivide uno degli stessi ioni.

Regola fondamentale per la misura della solubilità: In presenza di uno ione comune, la solubilità molare (**s**) del sale poco solubile **è determinata unicamente dalla concentrazione dell'altro ione**, ovvero quello che proviene esclusivamente dalla dissociazione del sale poco solubile.

Consideriamo ad esempio AgCl solido immerso in una soluzione di nitrato di argento ($AgNO_3$) a concentrazione iniziale **c = 0,0100 mol/L**. Il nitrato di argento si dissocia completamente (perché è un elettrolita forte):

$$\mathbf{AgNO_3(aq) \rightarrow Ag^+(aq) + NO_3^-}(aq)$$

All'equilibrio, lo ione Ag^+ proviene sia da $AgNO_3$ che da AgCl, per cui $[Ag^+] = c + s$. Lo ione Cl^- proviene invece unicamente da AgCl, per cui $[Cl^-] = s$. Sostituendo nel prodotto di solubilità:

$$\mathbf{K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = (c + s) \cdot s}$$

Poiché la solubilità **s** è estremamente piccola rispetto alla concentrazione iniziale **c** (ovvero $s << c$), è lecita l'approssimazione **$c + s \approx c = 0{,}0100$ mol/L**. Si ricava quindi:

$$\mathbf{s = K_{ps} / c = (1{,}77 \cdot 10^{-10}) / 0{,}0100 = 1{,}78 \cdot 10^{-8}\ mol/L}$$

Confrontando i due valori: la solubilità di AgCl crolla da **$1{,}33 \cdot 10^{-5}$** mol/L in acqua pura a **$1{,}78 \cdot 10^{-8}$** mol/L in $AgNO_3$ 0,0100 M (una riduzione di tre ordini di grandezza!).

5) Esercizi guida

Esempio 5.1: solubilità di BaSO4 in presenza di Na_2SO4

Calcolare la solubilità molare del solfato di bario ($BaSO_4$, $K_{ps} = 1{,}1 \cdot 10^{-10}$) in

a) acqua pura

b) in una soluzione 0,001 M di Na_2SO_4.

Risoluzione:

a) In acqua pura: $s = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{(1,1 \cdot 10^{-10})} =$ **$1,05 \cdot 10^{-5}$ mol/L (circa 10^{-5} mol/L).**

b) In Na_2SO_4 0,001 M: lo ione comune è SO_4^{2-} a concentrazione $c = 10^{-3}$ M. Trascurando s rispetto a c, la solubilità è resa unicamente da $[Ba^{2+}]$: **$s = K_{ps} / [SO_4^{2-}] = (1,1 \cdot 10^{-10}) / 10^{-3} = 1,1 \cdot 10^{-7}$ mol/L (circa 10^{-7} mol/L).**

La presenza dello ione comune diminuisce la solubilità di ben 100 volte!

Esempio 5.2: equilibri simultanei di TlCl e AgCl

In una soluzione satura di due sali poco solubili aventi lo ione cloruro in comune (TlCl, $K'_s = 1,9 \cdot 10^{-4}$; AgCl, $K''_s = 1,8 \cdot 10^{-10}$), determinare la concentrazione di equilibrio di ciascuna specie ionica.

Risoluzione:

Il bilancio di carica (elettroneutralità della soluzione) impone:

$$\mathbf{[Cl^-] = [Tl^+] + [Ag^+]}$$

Esprimendo i cationi in funzione dei rispettivi prodotti di solubilità:

$$\mathbf{[Tl^+] = K'_s / [Cl^-], \quad [Ag^+] = K''_s / [Cl^-]}$$

Sostituendo nell'equazione di elettroneutralità:

$$\mathbf{[Cl^-] = (K'_s + K''_s) / [Cl^-] \quad \Rightarrow \quad [Cl^-]^2 = K'_s + K''_s}$$

Poiché K''_s $(1,8 \cdot 10^{-10})$ è del tutto trascurabile rispetto a K'_s $(1,9 \cdot 10^{-4})$:

$$\mathbf{[Cl^-] = \sqrt{K'_s} = \sqrt{(1,9 \cdot 10^{-4})} = 0,0138 \text{ M} \approx 0,014 \text{ mol/L}}$$

$$[Tl^+] \approx 0{,}014 \text{ mol/L}$$
$$[Ag^+] = K''_s / [Cl^-] = (1{,}8 \cdot 10^{-10}) / 0{,}0138 = 1{,}3 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

6) Sintesi delle condizioni di precipitazione

La tabella seguente riassume le condizioni necessarie e sufficienti per prevedere la formazione o meno di un precipitato solido al mescolamento di soluzioni elettrolitiche:

Condizione Matematica	Prodotto Ionico Q vs Kps	Stato del Sistema	Esito Fisico Osservabile
Q < Kps	[A+][B-] < Kps	**Soluzione Insatura**	Nessun precipitato, altro soluto può sciogliersi
Q = Kps	[A+][B-] = Kps	**Soluzione Satura**	Punto di saturazione all'equilibrio
Q > Kps	[A+][B-] > Kps	**Soluzione Sovrasatura**	Formazione immediata del precipitato solido