Equilibri di solubilità

I concetti dell'equilibrio chimico si possono applicare anche all'equilibrio tra il sale solido presente come precipitato e i suoi ioni in soluzione. Posso prevedere e calcolare la formazione di precipitati in base ai principi dell'equilibrio. L'approccio che descriveremo si applica a Sali poco solubili. Ci interessa valutare quantitativamente la solubilità dei Sali. L'equilibrio di dissoluzione è governato da ΔG.

Prodotto di solubilità, K_{ps}

Il prodotto di solubilità è la costante relativa all'equilibrio tra un solido presente come precipitato e la sua forma disciolta di un sale poco solubile. Lo indico con K_{ps}. L'espressione del prodotto di solubilità deriva direttamente dall'analisi dell'equilibrio. Supponiamo di considerare il sale poco solubile Bi_2S_3 e il suo equilibrio di solubilità:

$$Bi_2S_{3\,(s)} \rightleftarrows 2\,Bi^{3+}_{(aq)} + 3\,S^{2-}_{(aq)}$$

Il Bi_2S_3 è un sale poco solubile. Quando raggiungo la condizione di saturazione, ho un corpo di fondo rappresentato da Bi_2S_3 indisciolto e una certa concentrazione di ioni Bi^{3+} e S^{2-} in soluzione.
Dal punto di vista termodinamico, la costante che regola questo processo all'equilibrio posso scriverla come:

$$K_{ps} = \frac{a^2_{Bi^{3+}} \cdot a^3_{S^{2-}}}{a_{Bi_2S_3}}$$

Come è stato sottolineato in precedenza, l'attività delle specie solide è unitaria. Inoltre, se il sale è poco solubile posso sostituire l'attività con la concentrazione delle specie. La costante del prodotto di solubilità diventa quindi:

$$K_{ps} = [Bi^{3+}]^2{}_{eq} \cdot [S^{2-}]^3{}_{eq}$$

Il prodotto di solubilità è la costante relativa all'equilibrio tra un sale indisciolto e i suoi ioni nella soluzione satura.

Uno dei modi per determinare la K_{ps} di un sale consiste nel determinare la **solubilità molare**, cioè la molarità del composto in condizioni di saturazione. La solubilità molare viene espressa in moli/litro.

Ad esempio, data la solubilità molare di AgCl(s) come s = $1.3 \cdot 10^{-5}$ M, posso calcolare la K_{ps}.

$$\begin{array}{ccccc} & AgCl_{(s)} & \rightleftarrows & Ag^+_{(aq)} & + & Cl^-_{(aq)} \\ \text{eq} & & & \text{s} & & \text{s} \end{array}$$

$$K_{ps} = [Ag^+]_{eq} \cdot [Cl^-]_{eq} = s \cdot s = (1.3 \cdot 10^{-5}) \cdot (1.3 \cdot 10^{-5}) = 1.69 \cdot 10^{-10}$$

Allo stesso modo, posso ottenere la solubilità di una sale poco solubile a partire dal prodotto di solubilità. Ad esempio, valutiamo la solubilità del sale poco solubile Ag_2CO_3. Scrivo l'equilibrio di dissociazione

$$Ag_2CO_{3\,(s)} \;\rightleftarrows\; 2\,Ag^+_{(aq)} + \; CO^{2-}_{3\,(aq)}$$

Indicando con s la solubilità molare, posso scrivere che all'equilibrio:

$$Ag_2CO_{3\,(s)} \;\rightleftarrows\; 2\,Ag^+_{(aq)} + \; CO^{2-}_{3\,(aq)}$$

eq $\qquad\qquad\qquad\qquad$ 2 s $\qquad$ s

La K_{ps}, che nel caso specifico è uguale a $8.1 \cdot 10^{-12}$, può essere espressa come:

$$K_{ps} = [Ag^+]^2_{(aq)} \cdot [CO^{2-}_3]_{eq} = (2s)^2 \cdot s = 4\,s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = 2.01 \cdot 10^{-4}\ M$$

Precipitazione di un sale poco solubile

Se invece di porre un sale poco solubile in acqua, partiamo dai suoi ioni, ad esempio mescolando due soluzioni ciascuna contenente uno ione costituente il sale poco solubile, posso valutare l'eventuale precipitazione del sale poco solubile a partire dalla concentrazione degli ioni.
Per far questo devo calcolare il quoziente di reazione, Q_{ps}. Prendiamo l'equilibrio di solubilità generico:

$$A_x B_{y\,(s)} \;\rightleftarrows\; x\, A^{y-}_{(aq)} + y\, B^{x-}_{(aq)}$$

$$Q_{ps} = [A^{y-}]^x \cdot [B^{x-}]^y$$

Se Qps > Kps, allora ho la precipitazione del sale poco solubile (soluzione soprasatura); avrò una precipitazione di sale poco solubile fino a raggiungere un equilibrio con $Q_{ps} = K_{ps}$.
Se Qps < Kps, allora non ho la precipitazione del sale poco solubile, la soluzione non è satura
Se Qps = Kps, il sistema è all'equilibrio

Se in soluzione ci sono 2 ioni diversi che possono precipitare formando un sale poco solubile, allora precipiterà prima il sale con K_{ps} più basso.

Effetto dello ione a comune

Gli equilibri di solubilità, come qualsiasi altro tipo di equilibrio chimico, reagiscono alle perturbazioni perturbazioni esterne secondo il principio di Le Chatelier.
In particolare, per quanto riguarda le concentrazioni ioniche in soluzione, l'equilibrio di dissoluzione si sposterà verso sinistra o verso destra a seconda che la concentrazione di uno o entrambi gli ioni generati dal sale poco solubile venga aumentata o diminuita, rispettivamente.
Sulla base di ciò, ad esempio, si può prevedere che la solubilità di un sale poco solubile in una soluzione contenente già una certa concentrazione di uno o entrambi gli ioni costituenti sarà inferiore alla solubilità in acqua pura. Questo effetto viene spesso chiamato effetto dello ione comune.

La presenza di uno ione a comune altera notevolmente la solubilità di un sale poco solubile. Ad esempio, la solubilità di AgCl(s) in acqua pura è di 1.3·10-5. Se vogliamo calcolare al solubilità in una soluzione che contiene NaCl 0.1 M avrò:

$$AgCl_{(s)} \rightleftarrows Ag^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$$

eq s s+0.1

Dal momento che AgCl è un sale poco solubile, s+0.1 ≈ 0.1. Allora la solubilità sarà

$$K_{ps} = [Ag^{+}]_{eq} \cdot [Cl^{-}]_{eq} = s \cdot 0.1 \quad \Longrightarrow \quad s = \frac{K_{ps}}{0.1} = \frac{1.69 \cdot 10^{-10}}{0.1} = 1.69 \cdot 10^{-9} M$$

In acqua $s = 1.3 \cdot 10^{-5}$M

Effetto del pH

La solubilità di molti composti ionici è influenzata dal pH della soluzione. In generale, il pH influenza la solubilità di un composto ionico quando uno o entrambi gli ioni che lo costituiscono possono reagire con H_3O^+ o OH^-. Molti idrossidi sono poco solubili ($Mg(OH)_2$, $Cd(OH)_2$, $Zn(OH)_2$). L'influenza del pH sulla solubilità di questi composti è riconducibile all'effetto dello ione comune: chiaramente, per il principio di Le Chatelier, la solubilità di questi idrossidi aumenta al diminuire del pH.

Ad esempio, la solubilità dell'idrossido di magnesio è minore a pH basico che a pH neutro per effetto del principio di Le Chatelier.

$$Mg(OH)_{2\,(s)} \rightleftarrows Mg^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$$