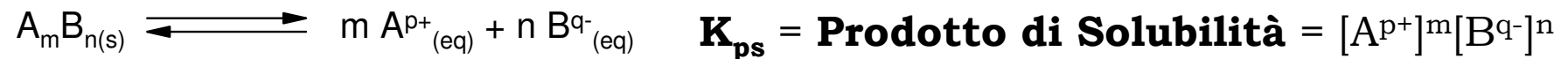


Equilibri di Solubilità (in Acqua)

SALI SOLUBILI: dissociano completamente in soluzione acquosa
(e.g. fluoruri, acetati, nitriti, nitrati ed i sali dei metalli alcalini)

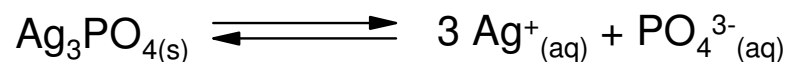
SALI POCO SOLUBILI: non dissociano completamente in soluzione acquosa e instaurano equilibri eterogenei del tipo



$$|n q^-| = |m p^+| \quad \text{per elettroneutralità}$$

SOLUBILITÀ: Si definisce *solubilità*, s , la **quantità massima** di sale $A_m B_n$ che può sciogliersi in un'unità di volume di soluzione, **in presenza di $A_m B_n$ solido come corpo di fondo.**

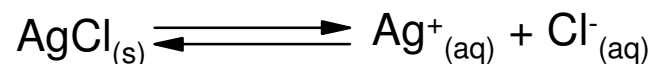
Es. 1: Scrivere le espressioni dei prodotti di solubilità per le seguenti dissoluzioni:



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^3[\text{PO}_4^{3-}]$$

Es. 2: Scrivere le espressioni di prodotto di solubilità e di solubilità per la seguente dissoluzione:



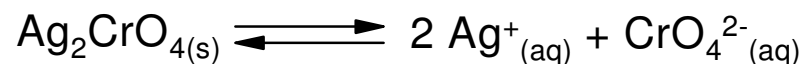
$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]^2 = 10^{-10} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}^2$$

$$s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] \quad \text{in presenza di corpo di fondo}$$

$$[\text{Ag}^+] = (K_S)^{1/2} = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$s(\text{AgCl}) = (K_S)^{1/2} = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Es. 3: Scrivere le espressioni di prodotto di solubilità e di solubilità per la seguente dissoluzione:



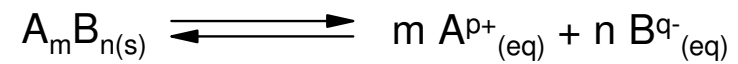
$$\mathbf{K_{ps}} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = [\text{Ag}^+]^2 ([\text{Ag}^+]/2) = 10^{-11.9} \text{ M}^3$$

$$\mathbf{s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)} = [\text{CrO}_4^{2-}] = [\text{Ag}^+]/2 \quad \text{in presenza di corpo di fondo}$$

$$[\text{Ag}^+] = (2 K_S)^{1/3} = 1,36 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]/2 = 6,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

In generale, all'equilibrio di dissoluzione



Sono associate $K_{ps} = [A^{q+}]^m [B^{p-}]^n$

$$s(A_n B_m) = 1/n [(n/m)^m K_S]^{1/(n+m)}$$

Da cui:

n	m	n+m	s
1	1	2	$1,00 \times 10^{-10}$
1	2	3	$1,37 \times 10^{-7}$
2	2	4	$5,00 \times 10^{-6}$
1	3	4	$4,39 \times 10^{-6}$
2	3	5	$3,92 \times 10^{-5}$

Complexità formula

Solubilità

Le pK_{ps} sono tipicamente comprese tra 3 e 100

Effetto dello Ione Comune sulla Solubilità

Es. 1: Calcolare la solubilità del cloruro di argento a) in acqua pura e b) in una soluzione acquosa di acido cloridrico 0,1 M, sapendo che $K_{ps} = 10^{-10} \text{ M}^2$.

a) In acqua pura ho il solo equilibrio di dissociazione: $\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-10} \text{ M}^2$$

$$s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = (K_{ps})^{1/2} = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

b) In HCl 0,1 M ho: $\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$ e $\text{HCl}_{(aq)} \rightarrow \text{H}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$

Aggiungo un prodotto dell'equilibrio, Cl^- : per il principio di Le Chatelier, l'equilibrio si sposterà verso i reagenti, ovvero AgCl si scioglierà meno. Verifichiamolo:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] ([\text{Cl}^-]_{\text{AgCl}} + [\text{Cl}^-]_{\text{HCl}}) \text{ M}^2$$

Poiché $[\text{Cl}^-]_{\text{AgCl}} < 10^{-5} \text{ M}$ e $[\text{Cl}^-]_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ M}$ trascuro in prima approx. $[\text{Cl}^-]_{\text{AgCl}}$

$$K_{ps} \sim [\text{Cl}^-]_{\text{HCl}}[\text{Ag}^+] = 0,1[\text{Ag}^+] \text{ M}^2$$

$$[\text{Ag}^+] = s(\text{AgCl})_{(\text{HCl } 0,1 \text{ M})} = K_{ps}/0,1 = 10^{-9} \text{ M}$$

E.g. 2: Calcolare la solubilità del nitrito di argento a) in acqua pura e b) in una soluzione acquosa di acido nitroso 0,01 M, sapendo che $K_{ps} = 10^{-3,8} \text{ M}^2$.

a) In acqua pura ho il solo equilibrio di dissociazione: $\text{AgNO}_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{NO}_2^-_{(aq)}$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{NO}_2^-] = 10^{-3,8} \text{ M}^2$$

$$s(\text{AgNO}_2) = [\text{Ag}^+] = [\text{NO}_2^-] = (K_{ps})^{1/2} = 0,0126 \text{ mol L}^{-1}$$

b) In soluzione acquosa di NO_2^- 0,01 M è come se aggiungessi un po' di un prodotto (NO_2^-) all'equilibrio di dissoluzione: per il principio di Le Chatelier, l'equilibrio si sposterà verso i reagenti, ovvero AgNO_2 si scioglierà meno. Verifichiamolo:

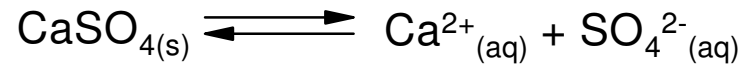
$$K_{ps} = 10^{-3,8} \text{ M}^2 = [\text{Ag}^+] ([\text{NO}_2^-]_{\text{AgNO}_2} + [\text{NO}_2^-]_{\text{NO}_2^-})$$

Poiché $[\text{NO}_2^-]_{\text{AgNO}_2} < 0,0126 \text{ M} \sim [\text{NO}_2^-]_{\text{NO}_2^-} = 0,01 \text{ M}$ non posso trascurare $[\text{NO}_2^-]_{\text{AgNO}_2}$

$$K_{ps} = x(x + 0,01) = 10^{-3,8} \text{ M}^2 \quad \text{con } x = [\text{Ag}^+] \text{ incognita di un'equazione di II grado}$$

$$x_1 < 0 \text{ (da scartare)} \quad \text{e} \quad x_2 = 0,0085 \text{ M}$$

Es. 3: Calcolare quale concentrazione deve avere una soluzione di Na_2SO_4 perché in essa la solubilità di CaSO_4 si riduca di 10 volte, sapendo che $K_{\text{ps}}(\text{CaSO}_4) = 2,4 \times 10^{-5} \text{ M}^2$.



a) In acqua pura:

$$s(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = (K_{\text{ps}})^{1/2} = 4,9 \times 10^{-3} \text{ M}$$

b) In soluzione acquosa di SO_4^{2-} si vuole che

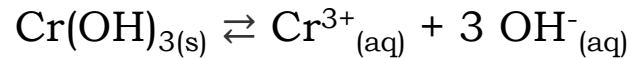
$$s(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}] = 4,9 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{CaSO}_4} + [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = [\text{Ca}^{2+}] + x$$

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 4,9 \times 10^{-4} (4,9 \times 10^{-4} + x) \text{ M}^2$$

$$x = 0,0485 \text{ M}$$

Es. 4: Calcolare la solubilità dell'idrossido di cromo(III) a) in acqua e b) in una soluzione tamponata a pH 10 sapendo che $K_{ps}[\text{Cr}(\text{OH})_3] = 1,0 \times 10^{-30} \text{ M}^4$.



a) In acqua pura:

$$K_{ps}[\text{Cr}(\text{OH})_3] = 1,0 \times 10^{-30} = [\text{Cr}^{3+}] \times [\text{OH}^-]^3 = [\text{Cr}^{3+}]^4 / 3$$

$$s[\text{Cr}(\text{OH})_3] = [\text{Cr}^{3+}] = (3 K_{ps})^{1/4} = 1,0 \times 10^{-7,5} \text{ M}$$

b) In soluzione acquosa tamponata a pH 10:

$$K_{ps} = 1,0 \times 10^{-30} = [\text{Cr}^{3+}] \times ([\text{OH}^-]_{\text{Cr}(\text{OH})_3} + [\text{OH}^-]_{\text{Soluz}})^3$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{Cr}(\text{OH})_3} = 3 \times [\text{Cr}^{3+}] = 3,0 \times 10^{-7,5} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{Soluz}} = K_w / [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} / 10^{-10} = 10^{-4} \text{ M}$$

$[\text{OH}^-]_{\text{Cr}(\text{OH})_3}$ è, in prima approssimazione, trascurabile.

$$s[\text{Cr}(\text{OH})_3] = [\text{Cr}^{3+}] = K_{ps} / (10^{-4})^3 = 10^{-30} / 10^{-12} = 10^{-18} \text{ M}$$

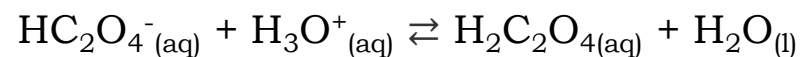
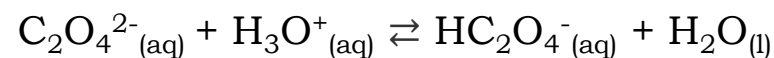
Effetto del pH sulla Solubilità

La solubilità dei sali poco solubili è influenzata dal pH nel caso in cui questo, attraverso una reazione di equilibrio competitiva rispetto alla reazione di dissoluzione del sale, fa variare la concentrazione di almeno uno degli ioni che compongono il sale stesso.

L'effetto del pH sulla solubilità può essere determinato mediante lo studio di equilibri multipli.

Consideriamo la dissoluzione $\text{SrC}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq})$

In ambiente acido, lo ione ossalato, base coniugata dello ione idrogenoossalato, tende a reagire con gli ioni H_3O^+ . Si instaurano gli equilibri:



che sottraggono ioni ossalato all'equilibrio di dissoluzione.

Per il principio di Le Chatelier, se sottraggo un prodotto a una reazione all'equilibrio, questa si sposta verso i prodotti. La solubilità di SrC_2O_4 aumenta al diminuire del pH fino ad avere, per valori di pH molto bassi, la completa solubilizzazione del sale.

Per determinare in modo quantitativo come il pH influenza la solubilità di SrC_2O_4 , è necessario ricavare l'espressione della solubilità in funzione del pH mediante uno studio di equilibri multipli.

Consideriamo la dissoluzione $\text{AgCN}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{CN}^-_{(aq)}$ con $K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{CN}^-]$

In soluzione acida, lo ione CN^- , base coniugata dell'acido debole HCN, reagisce con lo ione H_3O^+ per dare l'acido HCN e la base coniugata di H_3O^+ ovvero H_2O :



Per il principio di Le Chatelier, la solubilità di AgCN aumenta al diminuire del pH fino ad avere, per valori di pH molto bassi, la completa solubilizzazione del sale.

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{CN}^-] + [\text{HCN}]$$

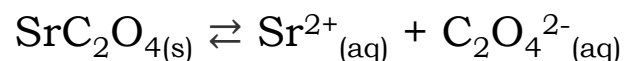
$$[\text{CN}^-] = K_{ps}/[\text{Ag}^+]$$

$$[\text{HCN}] = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]/K_a = ([\text{H}_3\text{O}^+] K_{ps})/(K_a[\text{Ag}^+])$$

$$[\text{Ag}^+] = K_{\text{ps}}/[\text{Ag}^+] + ([\text{H}_3\text{O}^+] K_{\text{ps}})/(K_{\text{a}}[\text{Ag}^+])$$

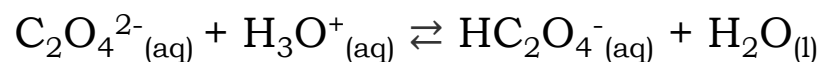
$$[\text{Ag}^+]^2 = K_{\text{ps}} + (K_{\text{ps}} [\text{H}_3\text{O}^+])/K_{\text{a}} = K_{\text{ps}} (1 + [\text{H}_3\text{O}^+]/K_{\text{a}})$$

$$s = [\text{Ag}^+] = \{K_{\text{ps}} (1 + [\text{H}_3\text{O}^+]/K_{\text{a}})\}^{1/2}$$

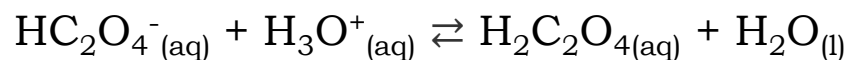


$$K_{\text{ps}} = [\text{Sr}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

In soluzione acquosa acida:



$$K_{\text{b2}} = 1/K_{\text{a2}} = [\text{HC}_2\text{O}_4^-]/[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]$$



$$K_{\text{b1}} = 1/K_{\text{a1}} = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]/[\text{HC}_2\text{O}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$s = [\text{Sr}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = K_{\text{ps}} / [\text{Sr}^{2+}]$$

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]/K_{\text{a2}} = (K_{\text{ps}} [\text{H}_3\text{O}^+]) / (K_{\text{a2}} [\text{Sr}^{2+}])$$

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = [\text{HC}_2\text{O}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]/K_{a1} = (K_{ps} [\text{H}_3\text{O}^+]^2)/(K_{a1} K_{a2} [\text{Sr}^{2+}])$$

$$[\text{Sr}^{2+}] = K_{ps} / [\text{Sr}^{2+}] + (K_{ps} [\text{H}_3\text{O}^+]) / (K_{a2} [\text{Sr}^{2+}]) + (K_{ps} [\text{H}_3\text{O}^+]^2) / (K_{a1} K_{a2} [\text{Sr}^{2+}])$$

$$\begin{aligned} [\text{Sr}^{2+}]^2 &= K_{ps} + (K_{ps} [\text{H}_3\text{O}^+]) / K_{a2} + (K_{ps} [\text{H}_3\text{O}^+]^2) / (K_{a1} K_{a2}) = \\ &= K_{ps} [1 + [\text{H}_3\text{O}^+] / K_{a2} + [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / (K_{a1} K_{a2})] \end{aligned}$$

$$s = [\text{Sr}^{2+}] = \{K_{ps} [1 + [\text{H}_3\text{O}^+] / K_{a2} + [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / (K_{a1} K_{a2})]\}^{1/2}$$

Consideriamo la dissoluzione $\text{CaCO}_3 (s) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + \text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$ con $K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$

In soluzione acquosa acida:



$$s = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_{ps} / [\text{Ca}^{2+}]$$

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]/K_{a2} = (K_{ps} [\text{H}_3\text{O}^+])/(K_{a2} [\text{Ca}^{2+}])$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]/K_{a1} = (K_{ps} [\text{H}_3\text{O}^+]^2)/(K_{a1} K_{a2} [\text{Ca}^{2+}])$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = K_{ps} / [\text{Ca}^{2+}] + (K_{ps} [\text{H}_3\text{O}^+])/(K_{a2} [\text{Ca}^{2+}]) + (K_{ps} [\text{H}_3\text{O}^+]^2)/(K_{a1} K_{a2} [\text{Ca}^{2+}])$$

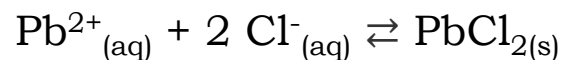
$$[\text{Ca}^{2+}]^2 = K_{ps} + (K_{ps} [\text{H}_3\text{O}^+])/K_{a2} + (K_{ps} [\text{H}_3\text{O}^+]^2)/(K_{a1} K_{a2}) =$$

$$= K_{ps} [1 + [\text{H}_3\text{O}^+]/K_{a2} + [\text{H}_3\text{O}^+]^2/(K_{a1} K_{a2})]$$

$$s = [\text{Ca}^{2+}] = \{K_{ps} [1 + [\text{H}_3\text{O}^+]/K_{a2} + [\text{H}_3\text{O}^+]^2/(K_{a1} K_{a2})]\}^{1/2}$$

Precipitazione di Sali Poco Solubili

Es. 1: Verificare se si ha formazione di precipitato mescolando 500 mL di nitrato di Pb(II) 0,010 M con 500 mL di HCl 0,01 M, sapendo che $K_{ps}(\text{PbCl}_2) = 1,17 \times 10^{-5} \text{ M}^3$.



$$\text{mmol}(\text{Pb}^{2+}) = 0,010 \times 500 = 5,00 \text{ mmol}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 5,00/1000 = 5,00 \times 10^{-3} \text{ M}$$

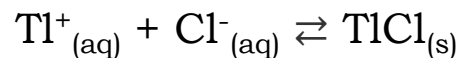
$$\text{mmol}(\text{Cl}^{-}) = 0,010 \times 500 = 5,00 \text{ mmol}$$

$$[\text{Cl}^{-}] = 5,00/1000 = 5,00 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$Q_{ps}(\text{PbCl}_2) = [\text{Pb}^{2+}] \times [\text{Cl}^{-}]^2 = 5,00 \times 10^{-3} \times 25,00 \times 10^{-6} = 125,0 \times 10^{-9} = 1,25 \times 10^{-11} < K_{ps}(\text{PbCl}_2)$$

NON precipita PbCl_2 .

Es. 2: Verificare se si ha formazione di precipitato mescolando 100 mL di HCl a pH 0,30 con 100 mL di TlNO_3 0,020 M, sapendo che $K_{\text{ps}}(\text{TlCl}) = 1,0 \times 10^{-4} \text{ M}^2$.



$$\text{mmol}(\text{Tl}^+) = 0,020 \times 100 = 2,0 \text{ mmol}$$

$$[\text{Tl}^+] = 2,0/200 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{i}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{i}} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-0,3} = 0,50 \text{ M}$$

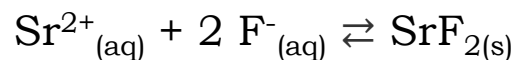
$$\text{mmol}(\text{Cl}^-) = 0,50 \times 100 = 5,00 \text{ mmol}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{f}} = 5,00/200 = 2,5 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$Q_{\text{ps}}(\text{TlCl}) = [\text{Tl}^+] \times [\text{Cl}^-] = 1,0 \times 10^{-2} \times 2,5 \times 10^{-2} = 2,5 \times 10^{-2} > K_{\text{ps}}(\text{TlCl})$$

Precipita TlCl .

Es. 3: Calcolare le concentrazioni finali degli ioni presenti in una soluzione ottenuta mescolando $1,50 \times 10^{-2}$ moli di $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ e $3,0 \times 10^{-3}$ moli di NaF in una quantità d'acqua tale che il volume finale sia pari a 0,200 L, nota $K_{\text{ps}}(\text{SrF}_2) = 7,9 \times 10^{-10} \text{ M}^3$.



Gli ioni sodio e nitrato sono “ioni spettatori”. F^- è l'agente limitante della reazione di precipitazione di $\text{SrF}_{2(\text{s})}$. Pertanto:

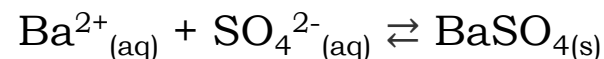
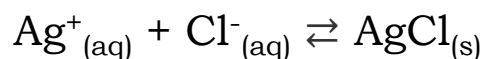
Ione	Moli iniziali	Variazione per precip	Moli dopo precip	Moli dopo dissoluz.	Concentrazione, M
Sr^{2+}	0,0150	- 0,0015	0,0135	$0,0135 + x/2^{(*)}$	0,068
NO_3^-	0,0300	nessuna	0,0300	0,0300	0,150
Na^+	0,0030	nessuna	0,0030	0,0030	0,015
F^-	0,0030	- 0,0030	-	x	[F^-]

(*) Trascuro, in prima approssimazione, x.

$$K_{\text{ps}} = 7,9 \times 10^{-10} = [\text{Sr}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = (0,0675) \times [\text{F}^-]^2$$

$$[\text{F}^-] = [(7,9 \times 10^{-10}) / (6,75 \times 10^{-2})]^{1/2} = (1,17 \times 10^{-8})^{1/2} = 1,08 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Es. 4: Si supponga di mescolare 25,0 mL di BaCl₂ 0,012 M con 50,0 mL di Ag₂SO₄ 0,010 M. Calcolare la concentrazione finale degli ioni in soluzione, sapendo che $K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,7 \times 10^{-10} \text{ M}^2$ e $K_{ps}(\text{BaSO}_4) = 1,5 \times 10^{-9} \text{ M}^2$.



$$\text{mmol}(\text{Ba}^{2+}) = 0,012 \times 25 = 0,3 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol}(\text{Cl}^-) = 2 \times 0,012 \times 25 = 0,6 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol}(\text{Ag}^+) = 2 \times 0,010 \times 50 = 1,0 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol}(\text{SO}_4^{2-}) = 0,010 \times 50 = 0,5 \text{ mmol}$$

Ione	mmol iniziali	Variazione per precip	mmol dopo precip	mmol dopo dissoluz.	Concentrazione, M
Ba ²⁺	0,3	-0,3	0	x	[Ba ²⁺]
Cl ⁻	0,6	-0,6	0	y	[Cl ⁻]
Ag ⁺	1,0	-0,6	0,4	0,4+y ^(*)	5,3×10 ⁻³
SO ₄ ²⁻	0,5	-0,3	0,2	0,2+x ^(*)	2,7×10 ⁻³

(*) Trascuro, in prima approssimazione, x e y.

$$K_{ps}(\text{BaSO}_4) = 1,5 \times 10^{-9} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Ba}^{2+}] \times 2,7 \times 10^{-3}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 1,5 \times 10^{-9} \times 2,7 \times 10^3 = 4,1 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,7 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = [\text{Cl}^-] \times 5,3 \times 10^{-3}$$

$$[\text{Cl}^-] = 1,5 \times 10^{-9} \times 5,3 \times 10^3 = 8,0 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Es. 5: Una soluzione è ottenuta mescolando 0,10 L di NaCl 0,12 M, 0,20 L di NaBr 0,14 M e 0,30 L di AgNO₃ 0,10 M. Calcolare le concentrazioni degli ioni in soluzione, noti $K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,7 \times 10^{-10} \text{ M}^2$; $K_{ps}(\text{AgBr}) = 5,0 \times 10^{-13} \text{ M}^2$.

$$\text{mol}(\text{Ag}^+) = \text{mol}(\text{NO}_3^-) = 0,30 \times 0,10 = 0,030 \text{ mol}$$

$$\text{mol}(\text{Na}^+) = \text{mol}(\text{Cl}^-) = 0,10 \times 0,12 = 0,012 \text{ mol}$$

$$\text{mol}(\text{Na}^+) = \text{mol}(\text{Br}^-) = 0,20 \times 0,14 = 0,028 \text{ mol}$$

$$\text{moli}(\text{Na}^+)_{\text{TOT}} = 0,012 + 0,028 = 0,040 \text{ mol}$$

Lo ione nitrato e lo ione sodio sono “ioni spettatori”.

Lo ione argento è coinvolto in due equilibri: poiché $K_{ps}(\text{AgBr}) < K_{ps}(\text{AgCl})$, AgBr precipita per primo. Lo ione bromuro è l'agente limitante e si consuma completamente a dare 0,028 moli di AgBr. Restano $0,030 - 0,028 = 0,002$ moli di Ag⁺.

Le 0,002 moli di Ag⁺ restanti reagiscono con Cl⁻ per dare 0,002 moli di AgCl. restano $0,012 - 0,002 = 0,010$ di Cl⁻.

Ione	Moli Iniziali	Variazione dopo precip	Moli dopo precip	Moli dopo dissoluz	Concentrazione, M
Ag ⁺	0,030	- 0,030	0	x+y	[Ag ⁺]
NO ₃ ⁻	0,030	nessuna	0,030	0,030	0,050
Na ⁺	0,040	nessuna	0,040	0,040	0,067
Br ⁻	0,028	- 0,028	0	x	[Br ⁻]
Cl ⁻	0,012	0,002	0,010	0,010+y ^(*)	0,017

(*) Trascuro, in prima approssimazione, y.

$$[\text{Ag}^+] = K_{ps}(\text{AgCl})/[\text{Cl}^-] = 1,7 \times 10^{-10} / 1,7 \times 10^{-2} = 1,0 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Conoscendo la concentrazione di Ag⁺ possiamo calcolare quella di Br⁻:

$$[\text{Br}^-] = K_{ps}(\text{AgCl})/[\text{Ag}^+] = 5,0 \times 10^{-13} / 1,0 \times 10^{-8} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Ioni Complessi

Si definiscono **complessi** quei composti in cui uno ione metallico (M^{n+}) è legato (o coordinato) a un numero di molecole o di ioni mono- o poliatomici (detti leganti, spesso simboleggiati con L) in numero superiore allo stato di ossidazione dello ione metallico. In modo del tutto generico, la formula di un complesso è del tipo $[ML_m]^{x+}$. Il legame tra lo ione metallico e il legante è di tipo covalente, ed è più correttamente descrivibile come un legame dativo, ove il legante mette in compartecipazione un doppietto elettronico. È un'interazione acido-base di Lewis.

Vediamo qualche esempio:

$Al(OH)_3$: Al(III), 3 OH^- NON è un complesso: triidrossido di alluminio

$[Al(OH)_4]^-$: Al(III), 4 OH^- È un complesso: tetraidrossoalluminato

$FeCl_3$: Fe(III), 3 Cl^- NON è un complesso: tricloruro di ferro

$[FeCl_6]^{3-}$: Fe(III), 6 Cl^- È un complesso: esacloroferrato

$[Ag(NH_3)_2]^+$: Ag(I), 2 NH_3 È un complesso: diamminoargento(I)

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$: Cu(II), 4 NH_3 È un complesso: tetramminorame(II)

La geometria descritta dai leganti attorno al centro metallico dipende dal numero di leganti, ovvero:

2 leganti: geometria lineare

3 leganti: geometria trigonale planare

4 leganti: geometria tetraedrica o planare quadrata

5 leganti: geometria bpiramidale trigonale

6 leganti: geometria ottaedrica

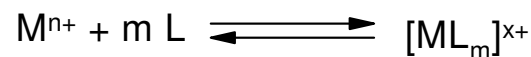
Vediamo qualche esempio:

$[\text{FeCl}_6]^{3-}$: geometria ottaedrica

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$: geometria lineare

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$: geometria planare quadrata (nei corsi futuri comprenderete il perché)

La reazione di formazione dei complessi è una reazione all'equilibrio, del tipo:

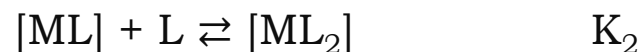


A cui è associata la costante di formazione (o di stabilità)

$$K_f = [ML_m]^{x+} / [M^{n+}][L]^m$$

Generalmente, le costanti di formazione sono alte.

Posso definire delle costanti di formazione parziali:



.....



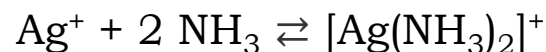
$$K_f = K_1 \times K_2 \times \dots \times K_m$$

All'equilibrio inverso $[ML_m]^{x+} \rightleftharpoons M^{n+} + m L$

Si associa la costante di dissociazione (o instabilità)

$$K_d = 1/K_f = [M^{n+}][L]^m / [ML_m]^{x+}$$

Es. 1: Una soluzione è 0,1 M in ammoniaca. Calcolare la concentrazione dell'ammoniaca all'equilibrio quando si aggiungono 10^{-2} moli di nitrato di argento (AgNO_3), sapendo che K_f di $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 10^{20} \text{ M}^{-2}$.



In 1 L di soluzione, ho 10^{-2} moli di Ag^+ e 0,1 moli di NH_3 . Ag^+ è l'agente limitante:

	Ag⁺	NH₃	[Ag(NH₃)₂]⁺
Stato iniziale	0,01	0,1	-
Variazione per complessazione	-0,01	-0,02	+0,01
Dopo complessazione	0	0,08	0,01
Variazione per decomplessazione	+x	+2x	-x
Dopo decomplessazione	x	0,08+2x ^(*)	0,01-x ^(*)

^(*) Trascuro, in prima approssimazione, x.

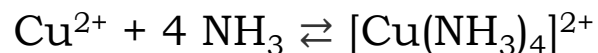
$$K_f = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ / ([\text{NH}_3]^2 \times [\text{Ag}^+])$$

$$10^{20} = 0,01 / ((0,08)^2 \times x)$$

$$x = [\text{Ag}^+] = 0,01 / ((0,08)^2 \times 10^{20}) = 1,56 \times 10^{-20} \text{ M}$$

Praticamente tutto lo ione $\text{Ag}(\text{I})$ viene complessato.

Es. 2: Una soluzione è 0,02 M in Cu(II). Calcolare la concentrazione di tale ione quando, a 1 L di tale soluzione si aggiunge 1 L di ammoniaca 10^{-1} M, sapendo che K_f di $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 10^{16} \text{ M}^{-4}$.



In 1 L di soluzione, ho 0,02 moli di Cu^{2+} e 0,1 moli di NH_3 . Cu^{2+} è l'agente limitante:

	Cu^{2+}	NH_3	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
Stato iniziale	0,02	0,1	-
Variazione per complessazione	-0,02	-0,02	+0,02
Dopo complessazione	0	0,02	0,02
Variazione per decomplessazione	+x	+4x	-x
Dopo decomplessazione	x	$0,02+4x^{(*)}$	$0,02-x^{(*)}$

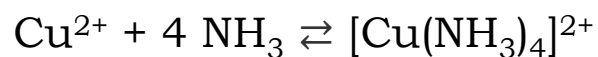
(*) Trascuro, in prima approssimazione, x.

$$K_f = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / ([\text{NH}_3]^4 \times x)$$

$$10^{16} = 0,02 / ((0,02)^4 \times x)$$

$$x = [\text{Cu}^{2+}] = 0,02 / ((0,02)^6 \times 10^{16}) = 10^{-10} \text{ M}$$

Es. 3: Dato 1 L di una soluzione 0,01 M in Cu(II), calcolare quanta ammoniaca devo aggiungere perché la concentrazione dello ione Cu(II) diminuisca sino a 10^{-6} M, sapendo che K_f di $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 10^{16} \text{ M}^{-4}$.



	Cu²⁺	NH₃	[Cu(NH₃)₄]²⁺
Moli iniziali	0,01	x	-
Variazione per complessazione	-0,01	-0,04	+0,01
Moli dopo complessazione	10^{-6}	x-0,04	0,01
Concentrazione finale, M	10^{-6}	x-0,04	0,01

(*) Trascurato, in prima approssimazione, x.

$$K_f = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / ([\text{NH}_3]^4 \times [\text{Cu}^{2+}])$$

$$10^{16} = 0,01 / ((x-0,04)^4 \times 10^{-6})$$

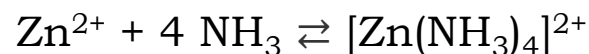
$$(x-0,04)^4 = 10^{-2} / (10^{16} \times 10^{-6}) = 10^{-2} / 10^{10}$$

$$(x-0,04)^4 = 10^{-12}$$

$$x - 0,04 = 10^{-3}$$

$$x = 0,041 \quad \rightarrow$$

Es. 4: Una soluzione è $2,0 \times 10^{-2}$ M in nitrato di zinco (ZnNO_3) e $8,4 \times 10^{-2}$ M in ammoniaca. Calcolare la concentrazione dello ione Zn(II) all'equilibrio, sapendo che K_f di $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^+ = 2,9 \times 10^9 \text{ M}^{-4}$.



In 1 L di soluzione, ho $2,0 \times 10^{-2}$ moli di Zn^{2+} e $8,4 \times 10^{-2}$ moli di NH_3 . Zn^{2+} è l'agente limitante e si consuma tutto, a dare $2,0 \times 10^{-2}$ moli di complesso:

	Zn²⁺	NH₃	[Zn(NH₃)₄]²⁺
Moli iniziali	0,020	0,084	-
Variazione per complessazione	-0,020	-0,080	+0,020
Moli dopo complessazione	-	0,004	0,020
Variazione per decomplessazione	+x	+4x	-x
Moli dopo decomplessazione	x	0,004+4x ^(*)	0,020-x ^(*)

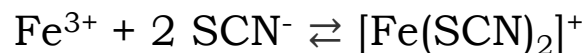
(*) Trascurato, in prima approssimazione, x.

$$K_f = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^+]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

$$2,9 \times 10^9 = 0,020 / x \times (0,004)^4$$

$$x = 2,0 \times 10^{-2} \times 2,9 \times 10^{-9} / 4 \times 10^{-12} = 5,8 \times 10^{-11} / 256 \times 10^{-12} = 0,023 \text{ mol}$$

Es. 5: Determinare la frazione di ferro(III) presente in una soluzione inizialmente 0,10 M di Fe^{3+} e 1,0 M di SCN^- , sapendo che $K_f([\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+) = 2,3 \times 10^3 \text{ M}^{-2}$.



In 1 L di soluzione, ho 0,1 moli di Fe^{3+} e 1,0 moli di SCN^- . Fe^{3+} è l'agente limitante e si consuma tutto, a dare 0,1 moli di complesso:

	Fe^{3+}	SCN^-	$[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$
Moli iniziali	0,1	1,0	-
Variazione per complessazione	-0,1	-0,2	+0,1
Moli dopo complessazione	-	0,8	0,1
Variazione per decomplessazione	+x	+2x	-x
Moli dopo decomplessazione	x	0,8+2x ^(*)	0,1-x ^(*)

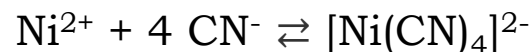
$$K_f = 2,3 \times 10^3 = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_2^+]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]^2} = \frac{0,1}{x \times (0,8)^2}$$

$$x = 10^{-1} \times 2,3 \times 10^{-3} / 6,4 \times 10^{-1}$$

$$x = [\text{Fe}^{3+}] = 3,6 \times 10^{-4} \text{ M}$$

^(*) Trascuro, in prima approssimazione, x.

Es. 6: Vengono mescolati 120 mL di una soluzione 0,150 M di cianuro di potassio (KCN) con 270 mL di una soluzione 0,014 M di nitrato di nickel(II) ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$). Calcolare la concentrazione di nickel(II), sapendo che $K_f = 1,0 \times 10^{31} \text{ M}^{-4}$.



$$\text{mmol}(\text{CN}^-) = 0,150 \times 120 = 18,0 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol}(\text{Ni}^{2+}) = 0,014 \times 270 = 3,78 \text{ mmol}$$

	Ni^{2+}	CN^-	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
mmol iniziali	3,78	18,0	-
Variazione per complessazione	-3,78	-15,12	+3,78
mmol dopo complessazione	0	2,88	3,78
Variazione per decomplessazione	+x	+4x ^(*)	-x ^(*)
Concentrazione, M	y	0,007	0,010

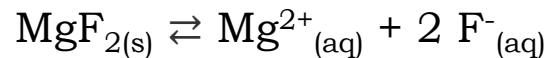
$$K_f = 1,0 \times 10^{31} = \frac{[\text{Ni}(\text{SCN})_4^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{CN}^-]^4} = \frac{(0,010)}{y \times (0,007)^4}$$

$$y = 10^{-2} \times 10^{-31} / 2401 \times 10^{-12}$$

$$y = [\text{Ni}^{2+}] = 4,2 \times 10^{-25} \text{ M}$$

(*) Trascuro, in prima approssimazione, x.

E.g. 1: Calcolare la solubilità del fluoruro di magnesio (MgF_2) a) in acqua pura e b) in una soluzione 0,50 M di fluoruro di sodio (NaF), sapendo che $K_{\text{ps}}(\text{MgF}_2) = 7,42 \times 10^{-11} \text{ M}^3$.



a) In acqua pura:

$$K_{\text{ps}}(\text{MgF}_2) = 7,42 \times 10^{-11} = [\text{Mg}^{2+}] \times [\text{F}^-]^2 = [\text{Mg}^{2+}]^3$$

$$s(\text{MgF}_2) = [\text{Mg}^{2+}] = (K_{\text{ps}})^{1/3} = 7,42 \times 10^{-3,7} \text{ M}$$

b) In soluzione acquosa 0,50 M di fluoruro di sodio:

$$K_{\text{ps}} = 7,42 \times 10^{-11} = [\text{Mg}^{2+}] ([\text{F}^-]_{\text{MgF}_2} + [\text{F}^-]_{\text{NaF}})^2$$

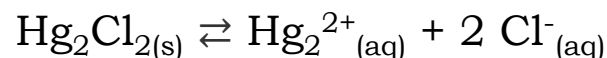
$$[\text{F}^-]_{\text{MgF}_2} = 2 \times [\text{Mg}^{2+}] = 1,48 \times 10^{-6,5} \text{ M}$$

$$[\text{F}^-]_{\text{NaF}} = 0,5 \text{ M}$$

$[\text{F}^-]_{\text{MgF}_2}$ è, in prima approssimazione, trascurabile.

$$s(\text{MgF}_2) = [\text{Mg}^{2+}] = K_{\text{ps}} / (5,0 \times 10^{-1})^2 = 7,42 \times 10^{-11} / 5,0 \times 10^{-2} = 1,48 \times 10^{-9} \text{ M}$$

E.g. 2: Calcolare la solubilità di Hg_2Cl_2 a) in acqua pura e b) in soluzione acquosa di HCl a pH 3,0 sapendo che $K_{\text{ps}}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 1,45 \times 10^{-18} \text{ M}^4$.



a) In acqua pura:

$$K_{\text{ps}}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 1,45 \times 10^{-18} = [\text{Hg}_2^{2+}] \times [\text{Cl}^-]^2 = [\text{Hg}_2^{2+}]^3$$

$$s(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = [\text{Hg}_2^{2+}] = (K_{\text{ps}})^{1/3} = 1,45 \times 10^{-6} \text{ M}$$

b) In soluzione acquosa di HCl a pH 3:

$$K_{\text{ps}} = 1,45 \times 10^{-18} = [\text{Hg}_2^{2+}] \times ([\text{Cl}^-]_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} + [\text{Cl}^-]_{\text{HCl}})^2$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 2 \times [\text{Hg}_2^{2+}] = 2,90 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{HCl}} = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3} \text{ M}$$

$[\text{Cl}^-]_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}$ è, in prima approssimazione, trascurabile.

$$s(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = [\text{Hg}_2^{2+}] = K_{\text{ps}} / (10^{-3})^2 = 1,45 \times 10^{-18} / 10^{-6} = 1,45 \times 10^{-12} \text{ M}$$

E.g. 3: Calcolare la concentrazione degli ioni argento(I) e cromato presenti in una soluzione acquosa satura di cromato di argento, sapendo che $K_{ps}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,3 \times 10^{-12} \text{ M}^2$.



$$K_{ps}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,3 \times 10^{-12} = [\text{CrO}_4^{2-}] \times [\text{Ag}^+]^2 = x \times (2x)^2$$

$$x = (1,3 \times 10^{-12} / 4)^{1/3} = 6,9 \times 10^{-5}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 6,9 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+] = 2 \times 6,9 \times 10^{-5} \text{ M} = 1,4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

E.g. 4: Calcolare la massa di ioni Mg^{2+} che restano in soluzione dopo aver aggiunto, a 50 mL di una soluzione acquosa 0,2 M di solfato di magnesio, 60 mL di una soluzione acquosa 0,2 M di ossalato di sodio, sapendo che $K_{ps}(\text{MgC}_2\text{O}_4) = 8,6 \times 10^{-5} \text{ M}^2$.

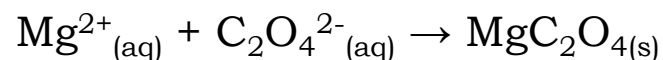
Gli ioni sodio e solfato sono ioni spettatori.

$$[\text{Mg}^{2+}]_{\text{new}} = n(\text{Mg}^{2+})/V_{\text{soluz}} = M(\text{MgSO}_4) \times V(\text{MgSO}_4)/V_{\text{soluz}} = 50 \times 0,2 / 110 = 9,1 \times 10^{-2} \text{ M}$$

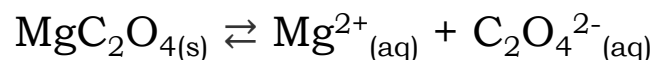
$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{new}} = n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})/V_{\text{soluz}} = M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \times V(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)/V_{\text{soluz}} = 60 \times 0,2 / 110 = 1,1 \times 10^{-1} \text{ M}$$

$$Q_{\text{ps}} = [\text{Mg}^{2+}]_{\text{new}} \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{new}} = 9,1 \times 10^{-2} \times 1,1 \times 10^{-1} = 10,01 \times 10^{-1} > K_{\text{ps}}$$

Precipita ossalato di magnesio:



Dopo la precipitazione, si instaura l'equilibrio di dissoluzione:



	Mg²⁺	C₂O₄²⁻
mmol iniziali	10	12
Variazione per precipitazione	-10	-10
mmol dopo precipitazione	-	2
Variazione per dissoluzione	+x	+x
mmol finali	x	2 + x
Concentrazione finale, M	x/110	(2 + x)/110

$$K_{ps} = 1,3 \times 10^{-12} = [\text{Mg}^{2+}]_{\text{fin}} \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{fin}} = x(2 + x)/110^2$$

$$x = 8,6 \times 10^{-5}$$

$$[\text{Mg}^{2+}]_{\text{fin}} = 8,6 \times 10^{-5} / 110 \text{ M}$$