Costante prodotto di solubilità

Mentre la dissociazione negli ioni è una reazione completa per tutti i sali, per alcuni sali la **dissoluzione** in acqua è una reazione di equilibrio:

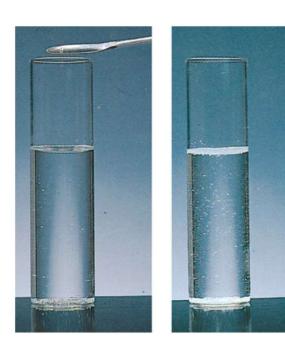
$$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons Ca_{(aq)}^{2+} + CO_{3(aq)}^{2-}$$

Sali di questo tipo vengono definiti poco solubili e per il processo di dissoluzione può essere definita una costante, chiamata **prodotto di solubilità**, ad una definita temperatura: $K_{PS} = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$

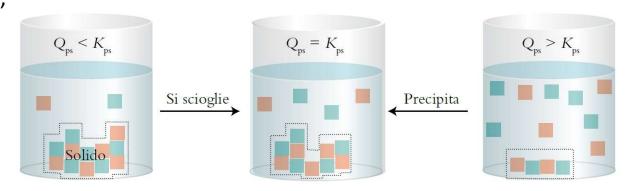
Come per tutti gli equilibri eterogenei, la costante non mostra il componente allo stato solido. Il valore della costante però è definito solo quando anche il reagente solido è presente nell'ambiente di reazione. Ovvero: la costante vale solo per le soluzioni sature, in cui è presente un corpo di fondo.

Esempio:

$$PbI_{2(s)} \rightleftharpoons Pb_{(aq)}^{2+} + 2I_{(aq)}^{-}$$
 $K_{PS} = [Pb^{2+}] \cdot [I^{-}]^{2}$



Come per tutti gli equilibri, il comportamento della soluzione dipende dal rapporto tra prodotto di solubilità e il quoziente di reazione.



- <u>Sali solubili</u>: sali di metalli alcalini (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) o sali di ammonio (NH_4^+) sono tra i sali più solubili. Sono solubili anche i sali contenenti anioni acetato (CH_3COO^-), nitrato (NO_3^-), clorato (ClO_3^-) e perclorato (ClO_4^-). Generalmente sono solubili anche i sali di cloruri e i bromuri, tranne composti contenenti ioni di atomi pesanti (Ag^+ , Pb^{2+} , ...).
- <u>Sali poco solubili</u>: sono poco solubili i sali di ioni solfuro (S^{2-}), carbonato (CO_3^{2-}), solfato (SO_4^{2-}) e cromato (CrO_4^{2-}). Sono poco solubili anche alcuni idrossidi (OH^-).

Qualche esempio:

$$Al(OH)_{3(s)} \rightleftharpoons Al_{(aq)}^{3+} + 3 OH_{(aq)}^{-}$$
 $K_{PS} = 1.3 \cdot 10^{-33} = [Al^{3+}][OH^{-}]^{3}$
 $MgF_{2(s)} \rightleftharpoons Mg_{(aq)}^{2+} + 2 F_{(aq)}^{-}$ $K_{PS} = 3.7 \cdot 10^{-8} = [Mg^{2+}][F^{-}]^{2}$
 $Mg_{3}(PO_{4})_{2(s)} \rightleftharpoons 3 Mg_{(aq)}^{2+} + 2 PO_{4(aq)}^{3-}$ $K_{PS} = 1 \cdot 10^{-25} = [Mg^{2+}]^{3}[PO_{4}^{3-}]^{2}$

Solubilità

La solubilità è definita come la quantità massima di soluto che può essere sciolta in una definita quantità di solvente. Può essere espressa come moli di soluto (unità di misura: mol/L) oppure come massa di soluto (g/L o mg/L).

Per un sale, la solubilità è legata al prodotto di solubilità, ma dipende anche dalla stechiometria del sale.

Esempio: Si calcoli la solubilità in acqua del fluoruro di magnesio, sapendo che il prodotto di solubilità di questo sale è pari a 3.7·10⁻⁸.

$$MgF_{2(s)} \rightleftharpoons Mg_{(aq)}^{2+} + 2F_{(aq)}^{-}$$

[]	$MgF_{2(s)}$	\Rightarrow $Mg^{2+}_{(aq)}$.	$+ 2 F_{(aq)}^-$
-1	solido	-	-
C	(-s)	+X	+2x
Ε	solido	X	2x

$$K_{PS} = [Mg^{2+}] \cdot [F^{-}]^{2}$$

Nella <u>soluzione satura</u>:

$$[Mg^{2+}]_{eq} = x$$
 $[F^-]_{eq} = 2x$

$$K_{PS} = x \cdot (2x)^2 = 4x^3$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{K_{PS}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{3.7 \cdot 10^{-8}}{4}} = 2.1 \cdot 10^{-3} \, mol/L = s$$
 in 1 L di acqua nella soluzione satura:

Quantità di sale sciolto solubilità!

Esempio: Calcolare quanto ioduro di piombo (II) deve essere solubilizzato in 1 L di acqua per ottenere una soluzione satura del sale, sapendo che $K_{PS}[PbI_2] = 7.1 \cdot 10^{-9}$.

[]	$PbI_{2(s)}$	$\Rightarrow Pb_{(aq)}^{2+}$	$+ 2I_{(aq)}^-$
-1	solido	-	-
C	(-s)	+X	+2x
Е	solido	X	+2x

Per 1 L di soluzione:
$$n_{Pb_2} = 1.2 \cdot 10^{-3} \ mol$$
 $MM_{PbI_2} = 461.0 \ g/mol$ $m_{Pb_2} = n \cdot MM = 0.56 \ g$ $S = 560 \ mg/L$

Esempio: Il prodotto di solubilità dell'argento cloruro è pari a $1.8\cdot10^{-10}$. Calcolare la solubilità in mg/L di questo sale.

[]	$AgCl_{(s)}$	$\Rightarrow Ag^+_{(aq)}$	$+ Cl_{(aq)}^-$
-1	solido	-	-
C	(-s)	+X	+X
Е	solido	X	X

$$K_{PS} = [Ag^{+}] \cdot [Cl^{-}]$$
 $K_{PS} = x \cdot x = x^{2} = 1.8 \cdot 10^{-10}$
 $x = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-10}} = 1.3 \cdot 10^{-5} \, mol/L = s$
 $MM_{AgCl} = 143.32 \, g/mol$
 $S = s \cdot MM_{AgCl}$
 $= 1.3 \cdot 10^{-5} \, mol/L \cdot 143.32 \, g/mol$
 $= 1.9 \cdot 10^{-3} \, g/L = 1.9 \, mg/L$

Esempio: Calcolare il prodotto di solubilità del solfato di calcio, sapendo che la massima quantità del sale che può essere sciolta in 100 mL di acqua a 25°C è 0.20 g.

[]	$CaSO_{4(s)}$	$\Rightarrow Ca_{(aq)}^{2+}$	$+ SO_{4(aq)}^{2-}$
1	solido	-	-
C	(-s)	+X	+X
Е	solido	X	X

$$K_{PS} = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$$
 $S = 0.20 \ g/100 \ mL = 2.0 \ g/L$
 $MM = 136.15 \ g/mol$
 $s = \frac{S}{MM} = 1.5 \cdot 10^{-2} \ mol/L = x$
 $K_{PS} = x^2 = 2.2 \cdot 10^{-4}$

Esempio: L'idrossido di magnesio è un solido poco solubile in acqua. Una sua soluzione satura a 25°C ha un pH pari a 10.52. Calcolare il prodotto di solubilità del sale.

[]	$Mg(OH)_{2(s)}$	$\Rightarrow Mg^{2+}_{(aq)} +$	- 2 OH _(aq)
-1	solido	-	$[OH^-]_w$
C	(-s)	+X	+2x
Е	solido	X	≈2x

$$K_{PS} = [Mg^{2+}] \cdot [OH^{-}]^{2}$$
 $pH = 10.52$ $pOH = 3.48$
 $[OH^{-}] = 10^{-pOH} = 3.3 \cdot 10^{-4} M = 2x$
 $x = 1.7 \cdot 10^{-4}$
 $K_{PS} = x \cdot (2x)^{2} = 4x^{3} = 1.8 \cdot 10^{-1}$

Effetto dello ione comune

Se alla soluzione di un sale poco solubile viene aggiunta una soluzione che contiene ioni comuni con il sale poco solubile, la solubilità del sale diminuisce.

Nell'esempio in figura: una soluzione di KI viene aggiunta ad una soluzione satura di $PbNO_3$. Si osserva la precipitazione di PbI_2 , un solido giallo.

$$PbI_{2(s)} \rightleftharpoons Pb_{(aq)}^{2+} + 2I_{(aq)}^{-}$$

Anche se la solubilità varia, il prodotto di solubilità del sale rimane costante!



Esempio: Il prodotto di solubilità dell'argento cloruro in acqua pura è pari a 1.8·10⁻¹⁰. Calcolare la solubilità dello stesso sale in una soluzione 0.10 M di cloruro di potassio.

[]	$AgCl_{(s)}$	$\Rightarrow Ag^+_{(aq)}$	$+ Cl_{(aq)}^-$
-1	solido	-	0.10 M
C	(-s')	+X	+X
Е	solido	Х	0.10+x≈0.10

$$KCl_{(s)}
ightharpoonup K_{(aq)}^{+} + Cl_{(aq)}^{-}$$
 $[Cl^{-}]_{i} = M_{KCl}$

Approssimazione! Sale poco solubile:

 $x \ll 0.10 M$
 $K_{PS} = [Ag^{+}] \cdot [Cl^{-}] = 0.10x = 1.8 \cdot 10^{-10}$
 $x = 1.8 \cdot 10^{-9} M = s'$

Esempio: Calcolare la solubilità (in q/100 mL) del solfato di piombo (II) (a) in acqua e (b) in una soluzione 0.200 M di solfato di sodio. Il prodotto di solubilità del solfato di piombo (II) è pari a $1.6 \cdot 10^{-8}$ a 25° C.

[]	$PbSO_{4(s)}$	$\Rightarrow Pb_{(aq)}^{2+}$	$+ SO_{4(aq)}^{2-}$
-1	solido	-	-
C	(-s)	+X	+X
Е	solido	Х	X

a)
$$K_{PS} = [Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = x^2 = 1.6 \cdot 10^{-8}$$

 $x = 1.3 \cdot 10^{-5} \, mol/L = s$
 $MM_{PbSO_4} = 303.3 \, g/mol$
 $S = s \cdot MM = 3.9 \cdot 10^{-3} \, g/L$
 $= 3.9 \cdot 10^{-4} \, g/100 \, mL$

b) in
$$Na_2SO_4$$
: $Na_2SO_{4(S)} \rightarrow 2 Na_{(aq)}^+ + SO_{4(aq)}^{2-}$ $[SO_4^{2-}]_i = M_{Na_2SO_4} = 0.200 M$

П	$PbSO_{4(s)}$	$\Rightarrow Pb_{(aq)}^{2+}$	$+ SO_{4(aq)}^{2-}$
1	solido	-	0.200
С	(-s')	+x	+X
Е	solido	X	≈0.200

$$K_{PS} = [Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = x \cdot 0.200 =$$

$$= 1.6 \cdot 10^{-8}$$

$$x = 3.2 \cdot 10^{-9} \, mol/L = s'$$

$$S' = s' \cdot MM = 9.7 \cdot 10^{-7} \, g/L$$

$$= 0.7 \cdot 10^{-8} \, s/100 \, mL$$

$$x < 1.3 \cdot 10^{-5} \ll 0.200$$

$$x < 1.3 \cdot 10^{-5} \ll 0.200 = 9.7 \cdot 10^{-8} \, g/100 \, mL$$

Esempio: Sapendo che il prodotto di solubilità del solfato di bario è $1.08 \cdot 10^{-10}$ calcolare (a) la concentrazione degli ioni bario nella soluzione satura e (b) quanto solfato di sodio è necessario aggiungere ad 1.00 L di soluzione satura per ottenere una concentrazione di Ba^{2+} di $1.80 \cdot 10^{-7}$.

[]	$BaSO_{4(s)}$	$\Rightarrow Ba_{(aq)}^{2+}$	$+ SO_{4(aq)}^{2-}$
1	solido	-	-
C	(-s)	+X	+X
Е	solido	X	X

a)
$$K_{PS} = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 1.08 \cdot 10^{-1}$$
 $K_{PS} = x^2 = 1.08 \cdot 10^{-10}$
 $x = 1.04 \cdot 10^{-5} \ mol/L = [Ba^{2+}]$

b) in
$$Na_2SO_4$$
: $Na_2SO_{4(s)} \rightarrow 2 Na_{(aq)}^+ + SO_{4(aq)}^{2-}$ $[SO_4^{2-}]_i = M_{Na_2SO_4}$

[]	$BaSO_{4(s)}$	$\Rightarrow Ba_{(aq)}^{2+}$	$+ SO_{4(aq)}^{2-}$
-1	solido	-	$M_{Na_2SO_4}$
C	(-s)	+X	+X
Е	solido	X	$\approx M_{Na_2SO_4}$

$$[Ba^{2+}]_{eq} = 1.80 \cdot 10^{-7} M = x$$

$$K_{PS} = x \cdot M_{Na_2SO_4} = 1.08 \cdot 10^{-10}$$

$$M_{Na_2SO_4} = \frac{1.08 \cdot 10^{-10}}{1.80 \cdot 10^{-7}} = 6.00 \cdot 10^{-4} M$$

$$V = 1.00 L$$
 $n_{Na_2SO_4} = M \cdot V = 6.00 \cdot 10^{-4} mol$ $MM_{Na_2SO_4} = 142.05 \ g/mol$ $m = n \cdot MM = 0.0852 \ g$

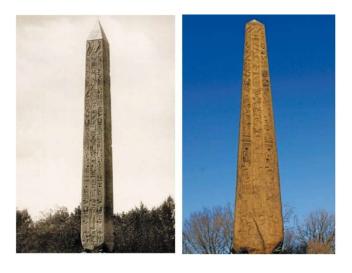
Effetto del pH sulla solubilità

Il pH ha un effetto sulla solubilità di composti in cui l'anione o il catione hanno proprietà acide o basiche. L'effetto dipende dalle proprietà dello ione e dalla direzione della variazione di pH. Il risultato può essere previsto applicando il principio di Le Châtelier alle equazioni chimiche coinvolte: dissoluzione del sale e idrolisi.

Ad esempio: MgF_2 (K_{PS} = 6.4·10⁻⁹) si dissocia in Mg^{2+} e F^- , che è la base debole di HF (K_a = 6.7·10⁻⁴). <u>Al diminuire del pH</u>, la solubilità di MgF_2 aumenta:

$$MgF_{2(s)} \rightleftharpoons Mg_{(aq)}^{2+} + 2F_{(aq)}^{-}$$

$$F_{(aq)}^{-} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HF_{(aq)} + OH_{(aq)}^{-}$$



Un altro esempio dell'effetto che le variazioni di pH possono avere sulla solubilità dei composti è dato dall'obelisco di Cleopatra che si trova a Central Park a New York: mentre nel deserto l'obelisco si è conservato intatto per 3000 anni, le piogge acide di New York hanno rovinato i geroglifici perchè hanno solubilizzato il granito rosso.

Esempio: Calcolare la concentrazione dell'idrossido di ferro (III) in una soluzione acquosa contenente un sistema tampone (a) a pH 3.00 oppure (b) a pH 8.00. Il prodotto di solubilità dell'idrossido di ferro (III) è $1.1\cdot10^{-36}$ a 25° C.

a) in soluzione tampone a pH 3.00: $[H_3O^+] = costante = 10^{-pH} = 1.0 \cdot 10^{-3} M$

П	$Fe(OH)_{3(s)}$	$_{)} otag Fe^{3+}_{(aq)} +$	$-30H_{(aq)}^{-}$
1	solido	-	1.0·10 ⁻¹¹
С	(-s')	+X	+3x
Е	solido	Х	1.0.10-11

$$K_{PS} = [Fe^{3+}] \cdot [OH^{-}]^{3} = 1.1 \cdot 10^{-36}$$

$$[OH^{-}] = \frac{K_{w}}{[H_{3}O^{+}]} = 1.0 \cdot 10^{-11} M$$

$$K_{PS} = x \cdot (1.0 \cdot 10^{-11})^{3} = 1.1 \cdot 10^{-36}$$

$$x = 1.1 \cdot 10^{-3} M = s'$$

b) in soluzione tampone a pH 8.00: $[H_3O^+] = costante = 10^{-pH} = 1.0 \cdot 10^{-8} M$

П	$Fe(OH)_{3(s)}$	$_{)} eq Fe_{(aq)}^{3+} +$	$-3OH_{(aq)}^{-}$
1	solido	-	1.0·10 ⁻⁶
С	(-s'')	+x	+3x
Е	solido	X	1.0.10-6

$$[OH^{-}] = 1.0 \cdot 10^{-6} M$$

$$K_{PS} = [Fe^{3+}] \cdot [OH^{-}]^{3} = 1.1 \cdot 10^{-3}$$

$$K_{PS} = x \cdot (1.0 \cdot 10^{-6})^{3} = 1.1 \cdot 10^{-36}$$

$$x = 1.1 \cdot 10^{-1} M = s''$$

$$s''(pH=8) \ll s'(pH=3)$$

Esempio: Calcolare il pH di una soluzione satura di Fe(OH)₂. Per l'idrossido ferroso, $K_{PS} = 1.64 \cdot 10^{-14}$.

П	$Fe(OH)_{2(s)}$	$_{)} \rightleftharpoons Fe_{(aq)}^{2+} +$	- 2 OH _(aq)
-1	solido	-	$[OH^-]_w$
C	(-s)	+X	+2x
Е	solido	Х	≈2x

$$K_{PS} = [Fe^{2+}] \cdot [OH^{-}]^{2} = 1.64 \cdot 10^{-14}$$

$$K_{PS} = x \cdot (2x)^{2} = 4x^{3} = 1.64 \cdot 10^{-14}$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{1.64 \cdot 10^{-14}}{4}} = 1.60 \cdot 10^{-5}$$

$$[OH^{-}] = 2x = 3.20 \cdot 10^{-5} \, mol/L$$

$$pOH = 4.495 \qquad pH = 9.505$$

Esempio: Valutare in modo qualitativo se la solubilità del solfuro di cadmio (K_{PS} = $8.0 \cdot 10^{-28}$) è maggiore in una soluzione tampone a pH 3.00 o a pH 8.00. Per H_2 S: K_{a1} = $1.0 \cdot 10^{-7}$, K_{a2} = $1.3 \cdot 10^{-13}$.

$$CdS_{(s)} \stackrel{\rightleftharpoons}{\rightleftharpoons} Cd_{(aq)}^{2+} + S_{(aq)}^{2-} \qquad K_{PS} = [Cd^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 8.0 \cdot 10^{-2}$$

$$S_{(aq)}^{2-} + H_2O_{(l)} \stackrel{\rightleftharpoons}{\rightleftharpoons} HS_{(aq)}^{-} + OH_{(aq)}^{-} \qquad K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{[HS^{-}] \cdot [OH^{-}]}{[S^{2-}]} = 7.7 \cdot 10^{-2}$$

$$HS_{(aq)}^{-} + H_2O_{(l)} \stackrel{\rightleftharpoons}{\rightleftharpoons} H_2S_{(aq)} + OH_{(aq)}^{-} \qquad K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{[H_2S] \cdot [OH^{-}]}{[HS^{-}]} = 1.0 \cdot 10^{-7}$$

$$pH = 3.00 \qquad [H_3O^{+}] \uparrow \qquad [OH^{-}] \downarrow \qquad s \uparrow$$

$$pH = 8.00 \qquad [H_3O^{+}] \downarrow \qquad [OH^{-}] \uparrow \qquad s \downarrow$$

Esempio: Calcolare la solubilità del cianuro di argento ($K_{PS} = 1.2 \cdot 10^{-16}$) in una soluzione tampone a pH 9.00. (Per HCN: $K_a = 6.2 \cdot 10^{-10}$)

$$AgCN_{(s)} \rightleftharpoons Ag^{+}_{(aq)} + CN^{-}_{(aq)}$$
 $K_{PS} = [Ag^{+}] \cdot [CN^{-}] = 1.2 \cdot 10^{-16}$ $CN^{-}_{(aq)} + H_{2}O_{(l)} \rightleftharpoons HCN_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)}$ $K_{b} = \frac{[HCN] \cdot [OH^{-}]}{[CN^{-}]} = \frac{K_{w}}{K_{a}} = \frac{10^{-1}}{1.2 \cdot 10^{-10}} = 1.6 \cdot 10^{-5}$

[]	$AgCN_{(s)}$	$\Rightarrow Ag^+_{(aq)}$	$+ CN_{(aq)}^-$	[]	$CN^{(aq)}$ +	$H_2O_{(l)}$	$ \Rightarrow HCN_{(aq)} $	$(aq) + OH^{(aq)}$
-1	solido	-	-	-1	Х		-	$[OH^-]_{cost}$
С	(-s')	+X	+X	C	-y		+y	+y
Е	solido	X	х-у	Е	х-у		У	$[OH^-]_{cost}$

$$K_{PS} = x \cdot (x - y) = 1.2 \cdot 10^{-16}$$
 $K_b = \frac{y \cdot [OH^-]_{cost}}{x - y} = 1.6 \cdot 10^{-5}$ $pH = 9.00 \Rightarrow pOH = 14 - pH = 5.00$ $[OH^-]_{cost} = 1.0 \cdot 10^{-5}$ $(x \cdot (x - y)) = 1.2 \cdot 10^{-1}$

$$\begin{cases} x \cdot (x - y) = 1.2 \cdot 10^{-1} \\ \frac{y \cdot 1.0 \cdot 10^{-5}}{x - y} = 1.6 \cdot 10^{-5} \end{cases} \qquad x = 1.8 \cdot 10^{-8} \qquad y = 1.1 \cdot 10^{-8}$$

$$s = x = 1.8 \cdot 10^{-8} \mod / L$$

Composti di coordinazione

Gli ioni metallici formano composti di coordinazione (o complessi) in cui lo ione si lega con due o più molecole o ioni detti leganti.

Esempio: in presenza di ammoniaca, in una soluzione contenente ioni Cu^{2+} si formano ioni complessi $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

$$Cu_{(aq)}^{2+} + 4 NH_{3(aq)} \rightarrow [Cu(NH_3)_4]_{(aq)}^{4+}$$

Il legame tra lo ione e il legante è un legame covalente più o meno polare. I leganti sono basi di Lewis, gli ioni metallici si comportano da acidi di Lewis.

I metalli dei gruppi di transizione formano una grande varietà di complessi con leganti diversi. I metalli dei gruppi principali hanno scarsa tendenza a formare complessi.

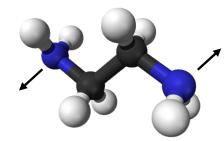
I complessi di coordinazione spesso presentano colori accesi e intensi.



Leganti

I leganti hanno proprietà diverse a seconda di:

- **1. Carica** del legante: ci sono <u>leganti neutri</u> come H₂O, NH₃ e CO, oppure <u>leganti</u> anionici come OH⁻, CN⁻ o Cl⁻.
- **2. Atomo donatore**: è l'atomo direttamente legato al metallo. Sono spesso atomi donatori gli atomi elettronegativi come O, N e Cl, ma anche quelli meno elettronegativi come C.
- 3. Numero di atomi legati al metallo: ci sono <u>leganti</u> monodentati (= con un solo atomo legato al metallo) come H₂O, NH₃ e CO, oppure <u>leganti polidentati</u> (= con più atomi direttamente legati al metallo) come NH₂CH₂CH₂NH₂, etilendiammina (o en).
- 4. I leganti polidentati possono essere <u>chelanti</u> (= formano più legami con lo stesso ione metallico) oppure <u>a ponte</u> (= legano 2 ioni metallici).

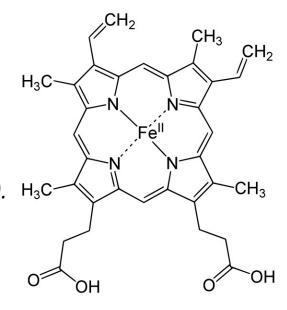


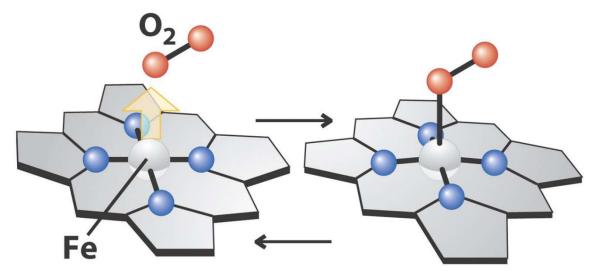
Leganti macrociclici

I leganti macrociclici sono leganti con un elevato numero di atomi che si legano ad uno ione metallico. Sono importanti dal punto di vista biologico.

Ad esempio: il gruppo eme, gruppo prostetico dell'emoglobina, è un legante macrociclico.

Lo ione ferro presente nell'emoglobina è coordinato a 4 atomi di azoto del gruppo eme (4) e un atomo di azoto di un'amminoacido (istidina) della proteina (emoglobina) (1).





Inoltre, lega una molecola di ossigeno O_2 per trasportarla dai polmoni ai tessuti **(1)**.

Numero di coordinazione: 6

Numero di coordinazione e geometria del complesso

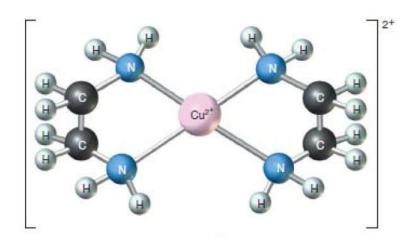
Il numero di coordinazione (NC) è:

- Per leganti monodentati, è il numero di leganti legati al metallo
- Per leganti polidentati, è il numero di atomi del legante che si legano al metallo.

Esempio: per il complesso $[Cu(en)_2]^{2+}$, il numero di coordinazione è 4.

Per i metalli di transizione, si trovano complessi con numeri di coordinazione da 2 a 8.

La **geometria del complesso** dipende dal numero di coordinazione e dalla proprietà di legante e metallo:



- NC 2: complessi lineari
- NC 3 (raro): complessi trigonali planari
- NC 4: complessi tetraedrici oppure planari quadrati
- NC 5: complessi a bipiramide trigonale oppure a piramide a base quadrata
- NC 6: complessi ottaedrici
- NC 7 (raro): varie geometrie, tra cui bipiramide pentagonale
- NC 8 (complessi di lantanidi): varie geometrie, tra cui cubica

Costanti di formazione di complessi

La formazione dei complessi di coordinazione è una reazione reversibile, regolata dalla costante di formazione K_f .

Ad esempio:
$$Ag_{(aq)}^+ + 2NH_{3(aq)} \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]_{(aq)}^+ \qquad K_f = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

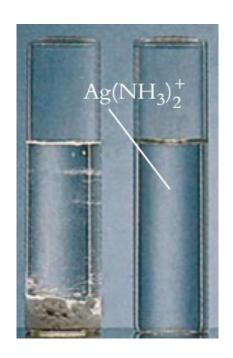
Le costanti di formazione hanno generalmente valori alti:

TABLE 11.5 Formation Constants in Water at 25°C

Equilibrium	$K_{ m f}$
$Ag^{+}(aq) + 2 CN^{-}(aq) \Longrightarrow Ag(CN)_{2}^{-}(aq)$	5.6×10^{8}
$Ag^+(aq) + 2 NH_3(aq) \Longrightarrow Ag(NH_3)_2^+(aq)$	1.6×10^{7}
$Au^+(aq) + 2 CN^-(aq) \Longrightarrow Au(CN)_2^-(aq)$	2.0×10^{38}
$Cu^{2+}(aq) + 4 NH_3(aq) \Longrightarrow Cu(NH_3)_4^{2+}(aq)$	1.2×10^{13}
$Hg^{2+}(aq) + 4 Cl^{-}(aq) \Longrightarrow HgCl_4^{2-}(aq)$	1.2×10^{5}
$Fe^{2+}(aq) + 6 CN^{-}(aq) \Longrightarrow Fe(CN)_6^{4-}(aq)$	7.7×10^{36}
$Ni^{2+}(aq) + 6 NH_3(aq) \Longrightarrow Ni(NH_3)_6^{2+}(aq)$	5.6×10^{8}

Equilibri con ioni complessi

La formazione di complessi sottrae ioni metallici all'equilibrio di dissoluzione del sale, favorendo la reazione di dissoluzione.



Nella figura: il sale poco solubile AgCl, può essere portato in soluzione per aggiunta di NH_3 , grazie alla formazione di $[Ag(NH_3)_2]^+$:

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

$$Ag_{(aq)}^{+} + 2NH_{3(aq)} \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]_{(aq)}^{+} \qquad K_f \gg 1$$

L'elevata costante di formazione del complesso contribuisce a «sequestrare» gli ioni metallici dalla soluzione e solubilizzare il precipitato.

Esempio: Una quantità pari a $0.10 \text{ mol di } \text{AgNO}_3 \text{ viene sciolta in } 1.00 \text{ L di } \text{NH}_3 1.00 \text{ M. Si}$ forma lo ione complesso $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, con costante di formazione pari a $1.6 \cdot 10^7$. Se a questa soluzione si aggiungono 0.010 mol di NaCl, avviene la precipitazione di AgCl? $(\text{Kps} = 1.8 \cdot 10^{-10})$

$$AgNO_{3(s)} o Ag^{+}_{(aq)} + NO^{-}_{3(aq)}$$
 $n_{AgNO_{3}} = n_{Ag^{+}} = 0.10 \ mol$ $V = 1.00 \ L$ $Ag^{+}_{(aq)} + 2 \ NH_{3(aq)} o [Ag(NH_{3})_{2}]^{+}_{(aq)}$ Consiero la reazione completa $(K_{f} \gg 1)$ $[NH_{3}] = 1.00 \ M$ $n_{NH_{3},i} = M \cdot V = 1.00 \ mol$ $[Ag(NH_{3})_{2}]^{+} = 0.10 \ mol$ $[Ag(NH_{3})_{2}]^{+} = 0.10 \ mol/L$ $n_{NH_{3},res} = n_{NH_{3},i} - 2 \ n_{Ag^{+}} = 0.80 \ mol$ $[NH_{3}]_{f} = 0.80 \ mol/L$

П	$[Ag(NH_3)_2]_{(aq)}^+ \rightleftharpoons Ag_{(aq)}^+ + 2NH_{3(aq)}$					
1	0.10 mol/L	-	0.80 mol/L			
С	-X	+X	+2x			
Е	≈0.10	X	≈0.80			

Per quantificare gli ioni Ag⁺ liberi in soluzione, considero l'equilibrio di dissociazione del complesso, con costante: $K = \frac{1}{K_f} = 6.2 \cdot 10^{-8}$ $K = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[[Ag(NH_3)_2]^+]} = \frac{x(0.8)^2}{0.1}$

$$[Ag^{+}] = 9.7 \cdot 10^{-9} \ mol/L$$

$$NaCl_{(s)} \rightarrow Na^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)} \qquad n_{NaCl} = 0.010 \ mol = n_{Cl} - [Cl^{-}] = 0.010 \ mol/L$$

$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)} \qquad Q = [Ag^{+}] \cdot [Cl^{-}] = 9.7 \cdot 10^{-11}$$

$$K_{PS} = 1.8 \cdot 10^{-10} \qquad Q < K_{PS} \quad \text{Non si forma un precipitato!}$$