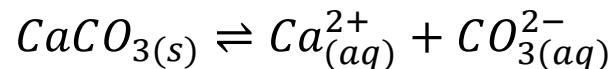


Costante prodotto di solubilità

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:

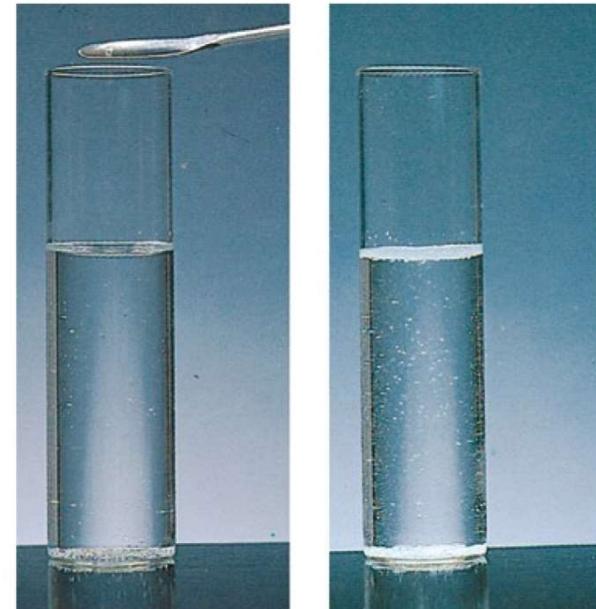
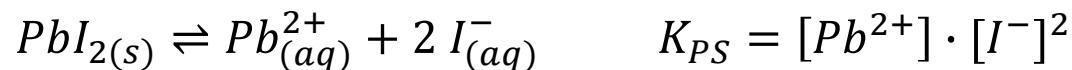


Sali di questo tipo vengono definiti poco solubili e per l'equilibrio di dissoluzione può essere definita una costante, chiamata **prodotto di solubilità**, ad una definita temperatura:

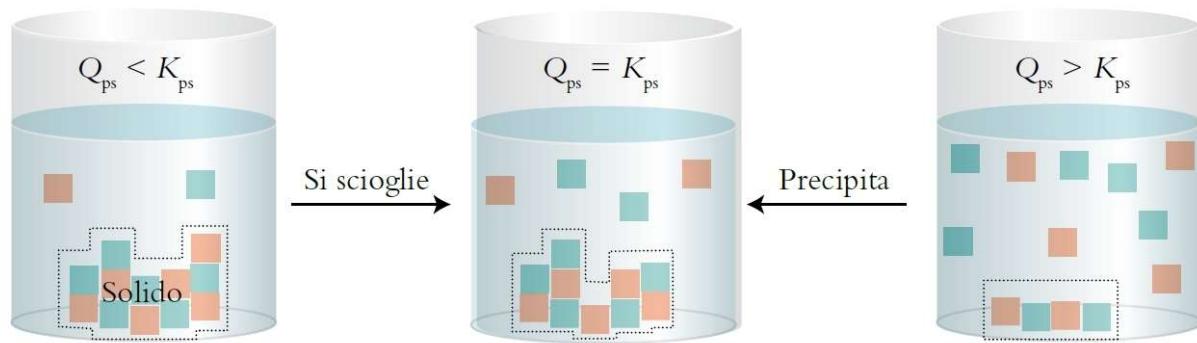
$$K_{PS} = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$$

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 saturate**, in cui è presente un corpo di fondo.

Esempio:



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



- Sali solubili: 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+} , ...).
- Sali poco solubili: sono poco solubili i sali di ioni sulfuro (S^{2-}), carbonato (CO_3^{2-}), sulfato (SO_4^{2-}) e cromato (CrO_4^{2-}). Sono poco solubili anche alcuni idrossidi (OH^-).

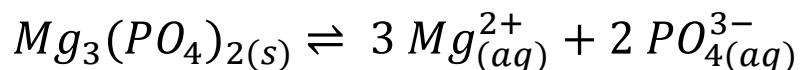
Qualche esempio:



$$K_{PS} = 1.3 \cdot 10^{-33} = [Al^{3+}][OH^-]^3$$



$$K_{PS} = 3.7 \cdot 10^{-8} = [Mg^{2+}][F^-]^2$$



$$K_{PS} = 1 \cdot 10^{-25} = [Mg^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$$

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 $3.7 \cdot 10^{-8}$.



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

[]	$MgF_{2(s)} \rightleftharpoons Mg^{2+}_{(aq)} + 2 F^-_{(aq)}$		
I	solido	-	-
C	$(-s)$	$+x$	$+2x$
E	solido	x	$2x$

$$x = \sqrt[3]{\frac{K_{PS}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{3.7 \cdot 10^{-8}}{4}} = 2.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} = s$$

Nella soluzione satura:

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

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

Quantità di sale sciolto
in 1 L di acqua nella
soluzione satura:
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 $K_{PS}[PbI_2] = 7.1 \cdot 10^{-9}$.

[]	$PbI_{2(s)} \rightleftharpoons Pb^{2+}_{(aq)} + 2 I^-_{(aq)}$		
I	solido	-	-
C	(-s)	+x	+2x
E	solido	x	2x

$$K_{PS} = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2$$

$$K_{PS} = x \cdot (2x)^2 = 4x^3 = 7.1 \cdot 10^{-9}$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{7.1 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} = s$$

Per 1 L di soluzione: $n_{PbI_2} = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ $MM_{PbI_2} = 461.0 \text{ g/mol}$

$$m_{PbI_2} = n \cdot MM = 0.56 \text{ g} \quad S = 560 \text{ mg/L}$$

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

[]	$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$		
I	solido	-	-
C	(-s)	+x	+x
E	solido	x	x

$$K_{PS} = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$$

$$K_{PS} = x \cdot x = x^2 = 1.8 \cdot 10^{-10}$$

$$x = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-10}} = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} = s$$

$$MM_{AgCl} = 143.32 \text{ g/mol}$$

$$S = s \cdot MM_{AgCl}$$

$$= 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot 143.32 \text{ g/mol}$$

$$= 1.9 \cdot 10^{-3} \text{ g/L} = 1.9 \text{ mg/L}$$

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.

[]	$CaSO_4(s) \rightleftharpoons Ca_{(aq)}^{2+} + SO_{4(aq)}^{2-}$		
I	solido	-	-
C	(-s)	+x	+x
E	solido	x	x

$$K_{PS} = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$$

$$S = 0.20 \text{ g}/100 \text{ mL} = 2.0 \text{ g/L}$$

$$MM = 136.15 \text{ g/mol}$$

$$s = \frac{S}{MM} = 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} = x$$

$$K_{PS} = x^2 = 2.2 \cdot 10^{-4}$$

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.

[]	$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg_{(aq)}^{2+} + 2 OH_{(aq)}^-$		
I	solido	-	$[OH^-]_w$
C	(-s)	+x	+2x
E	solido	x	$\approx 2x$

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

$$pH = 10.52 \quad pOH = 3.48$$

$$[OH^-] = 10^{-pO} = 3.3 \cdot 10^{-4} \text{ M} = 2x$$

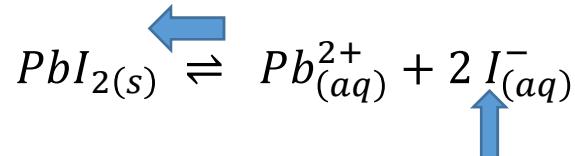
$$x = 1.7 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{PS} = x \cdot (2x)^2 = 4x^3 = 1.8 \cdot 10^{-1}$$

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 PbNO₃. Si osserva la precipitazione di PbI₂, un solido giallo.



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 $1.8 \cdot 10^{-10}$. Calcolare la solubilità dello stesso sale in una soluzione 0.10 M di cloruro di potassio.

[]	$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag_{(aq)}^+ + Cl_{(aq)}^-$		
I	solido	-	0.10 M
C	(-s')	+x	+x
E	solido	x	$0.10+x \approx 0.10$



Approssimazione! Sale poco solubile:

$$x \ll 0.10 \text{ M}$$

$$K_{PS} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 0.10x = 1.8 \cdot 10^{-10}$$

$$x = 1.8 \cdot 10^{-9} \text{ M} = s'$$

Esempio: Calcolare la solubilità (in g/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.

[]	$PbSO_4(s)$	$\rightleftharpoons Pb_{(aq)}^{2+} + SO_{4(aq)}^{2-}$	
I	solido	-	-
C	(-s)	+x	+x
E	solido	x	x

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

$$x = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} = s$$

$$MM_{PbSO_4} = 303.3 \text{ g/mol}$$

$$\begin{aligned} S &= s \cdot MM = 3.9 \cdot 10^{-3} \text{ g/L} \\ &= 3.9 \cdot 10^{-4} \text{ g/100 mL} \end{aligned}$$



[]	$PbSO_4(s)$	$\rightleftharpoons Pb_{(aq)}^{2+} + SO_{4(aq)}^{2-}$	
I	solido	-	0.200
C	(-s')	+x	+x
E	solido	x	≈ 0.200

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

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

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

$$x = 8 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L} = s'$$

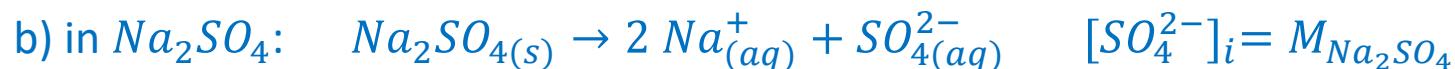
$$S' = s' \cdot MM = 2.4 \cdot 10^{-5} \text{ g/L}$$

$$= 2.4 \cdot 10^{-6} \text{ g/100 mL}$$

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 $1.80 \cdot 10^{-7}$.

[]	$BaSO_4(s)$	$\rightleftharpoons Ba_{(aq)}^{2+} + SO_{4(aq)}^{2-}$	
I	solido	-	-
C	(-s)	+x	+x
E	solido	x	x

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



[]	$BaSO_4(s)$	$\rightleftharpoons Ba_{(aq)}^{2+} + SO_{4(aq)}^{2-}$	
I	solido	-	$M_{Na_2SO_4}$
C	(-s)	+x	+x
E	solido	x	$M_{Na_2SO_4} + x$

$$\begin{aligned} [Ba^{2+}]_{eq} &= 1.80 \cdot 10^{-7} M = x \\ K_{PS} &= x \cdot (M_{Na_2SO_4} + x) = 1.08 \cdot 10^{-10} \\ M_{Na_2SO_4} &= \frac{1.08 \cdot 10^{-10}}{1.80 \cdot 10^{-7}} - 1.80 \cdot 10^{-7} \\ &= 6.00 \cdot 10^{-4} M \end{aligned}$$

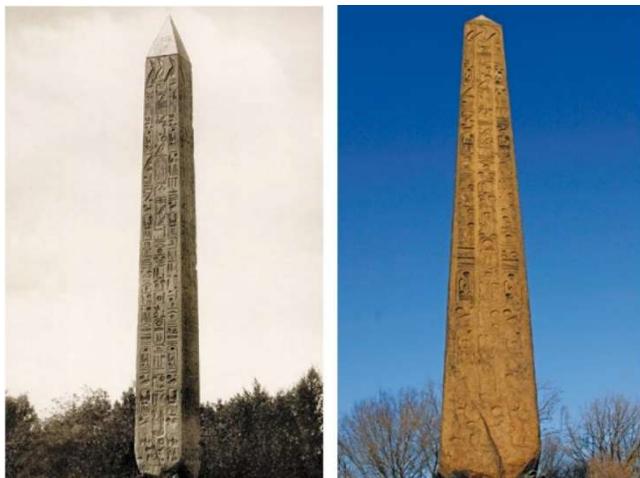
$$V = 1.00 \text{ L} \quad n_{Na_2SO_4} = M \cdot V = 6.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$MM_{Na_2SO_4} = 142.05 \text{ g/mol} \quad m = n \cdot MM = 0.0852 \text{ g}$$

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 ($K_{PS} = 6.4 \cdot 10^{-9}$) si dissocia in Mg^{2+} e F^- , che è la base debole di HF ($K_a = 6.7 \cdot 10^{-4}$). Al diminuire del pH, la solubilità di MgF_2 aumenta:



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 perché 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 $1.1 \cdot 10^{-36}$ a 25°C.

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

[]	$Fe(OH)_{3(s)} \rightleftharpoons Fe_{(aq)}^{3+} + 3 OH_{(aq)}^-$		
I	solido	-	$1.0 \cdot 10^{-11}$
C	(-s')	+x	$+3x$
E	solido	x	$1.0 \cdot 10^{-11}$

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

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = 1.0 \cdot 10^{-11} M$$

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

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

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

[]	$Fe(OH)_{3(s)} \rightleftharpoons Fe_{(aq)}^{3+} + 3 OH_{(aq)}^-$		
I	solido	-	$1.0 \cdot 10^{-6}$
C	(-s'')	+x	$+3x$
E	solido	x	$1.0 \cdot 10^{-6}$

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

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

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

$$x = 1.1 \cdot 10^{-18} M = s''$$

$$s''(\text{pH} = 8) \ll s'(\text{pH} = 3)$$

Esempio: Calcolare il pH di una soluzione satura di Fe(OH)_2 . Per l'idrossido ferroso, $K_{PS} = 1.64 \cdot 10^{-14}$.

[]	$\text{Fe(OH)}_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(aq)}^{2+} + 2 \text{OH}_{(aq)}^-$		
I	solido	-	$[\text{OH}^-]_w$
C	(-s)	+x	+2x
E	solido	x	$\approx 2x$

$$K_{PS} = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 1.64 \cdot 10^{-1}$$

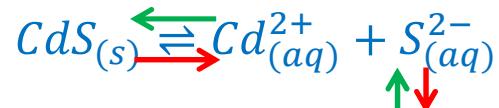
$$K_{PS} = x \cdot (2x)^2 = 4x^3 = 1.64 \cdot 10^{-14}$$

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

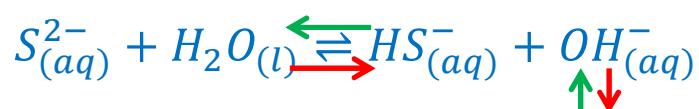
$$[\text{OH}^-] = 2x = 3.20 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$pOH = 4.495 \quad pH = 9.505$$

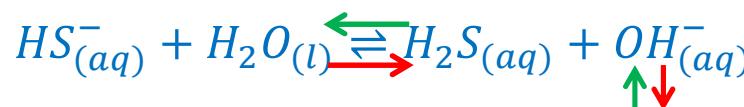
Esempio: Valutare in modo qualitativo se la solubilità del solfuro di cadmio ($K_{PS} = 8.0 \cdot 10^{-28}$) è maggiore in una soluzione tampone a pH 3.00 o a pH 8.00. Per H_2S : $K_{a1} = 1.0 \cdot 10^{-7}$, $K_{a2} = 1.3 \cdot 10^{-13}$.



$$K_{PS} = [\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = 8.0 \cdot 10^{-2}$$



$$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{[\text{HS}^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{S}^{2-}]} = 7.7 \cdot 10^{-2}$$



$$K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{[\text{H}_2\text{S}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HS}^-]} = 1.0 \cdot 10^{-7}$$

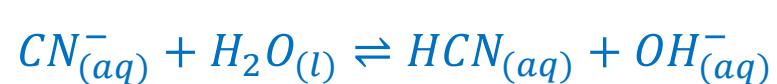
pH = 3.00 $[\text{H}_3\text{O}^+] \uparrow$ $[\text{OH}^-] \downarrow$ $s \uparrow$

pH = 8.00 $[\text{H}_3\text{O}^+] \downarrow$ $[\text{OH}^-] \uparrow$ $s \downarrow$

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: $K_a = 6.2 \cdot 10^{-10}$)



$$K_{PS} = [Ag^+] \cdot [CN^-] = 1.2 \cdot 10^{-16}$$



$$K_b = \frac{[HCN] \cdot [OH^-]}{[CN^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1.2 \cdot 10^{-10}} = 1.6 \cdot 10^{-5}$$

[]	$AgCN_{(s)} \rightleftharpoons Ag_{(aq)}^+ + CN_{(aq)}^-$		
I	solido	-	-
C	(-s')	+x	+x
E	solido	x	x-y

[]	$CN_{(aq)}^- + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HCN_{(aq)} + OH_{(aq)}^-$			
I	x		-	$[OH^-]_{cost}$
C	-y		+y	+y
E	x-y		y	$[OH^-]_{cost}$

$$K_{PS} = x \cdot (x - y) = 1.2 \cdot 10^{-16}$$

$$K_b = \frac{y \cdot [OH^-]_{cost}}{x-y} = 1.6 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = 9.00 \Rightarrow pOH = 14 - pH = 5.00$$

$$[OH^-]_{cost} = 1.0 \cdot 10^{-5}$$

$$\begin{cases} x \cdot (x - y) = 1.2 \cdot 10^{-16} \\ \frac{y \cdot 1.0 \cdot 10^{-5}}{x-y} = 1.6 \cdot 10^{-5} \end{cases}$$

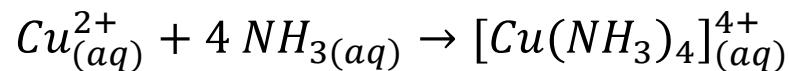
$$x = 1.8 \cdot 10^{-8} \quad y = 1.1 \cdot 10^{-8}$$

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

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 Cu²⁺ si formano ioni complessi [Cu(NH₃)₄]²⁺



Il legame tra lo ione e il legante è un legame covalente di coordinazione, 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.

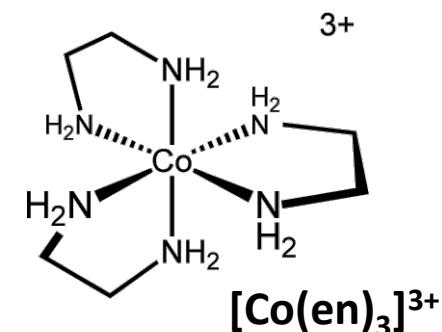
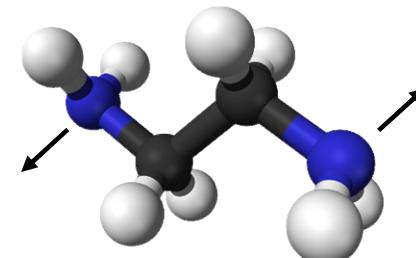
I complessi di coordinazione spesso presentano colori accesi e intensi.



Leganti

I leganti hanno proprietà diverse a seconda di:

1. **Carica del legante:** ci sono leganti neutri come H_2O , NH_3 e CO , oppure leganti 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 leganti monodentati (= con un solo atomo legato al metallo) come H_2O , NH_3 e CO , oppure leganti polidentati (= con più atomi direttamente legati al metallo) come $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, etilendiammina (o en).
4. I leganti polidentati possono essere chelanti (= formano più legami con lo stesso ione metallico) oppure a ponte (= legano 2 ioni metallici).

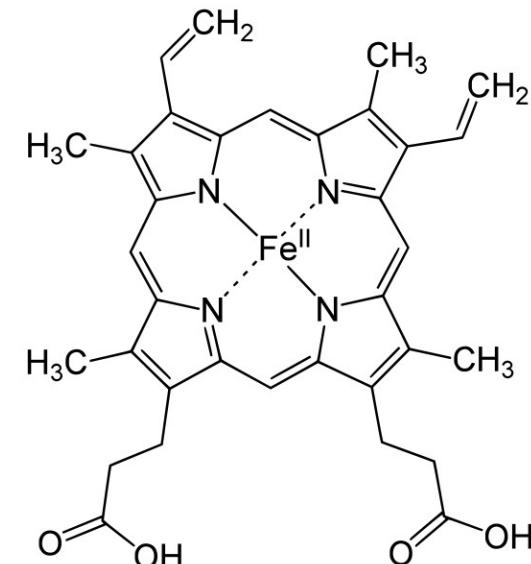
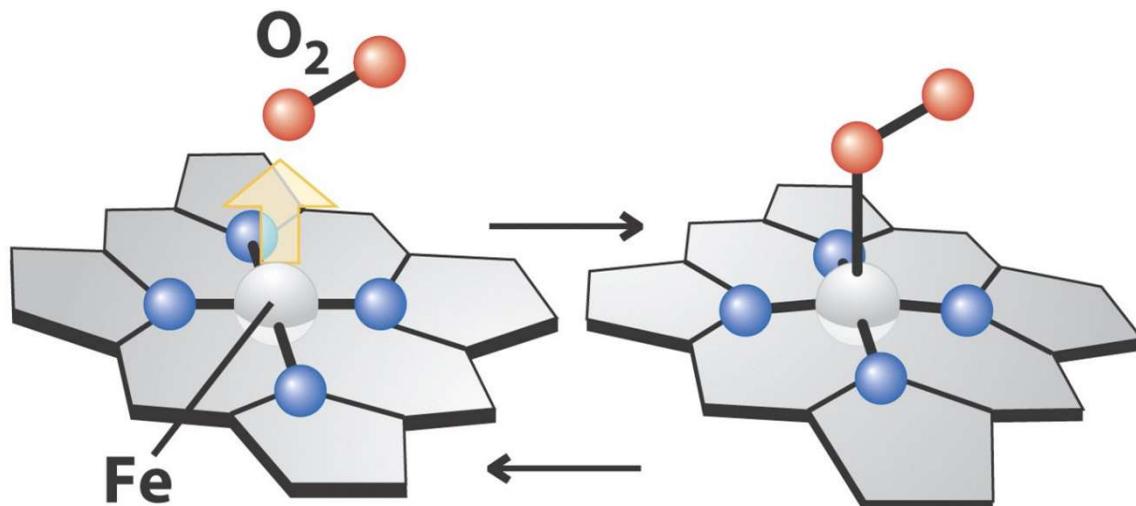


Leganti macrociclici

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:

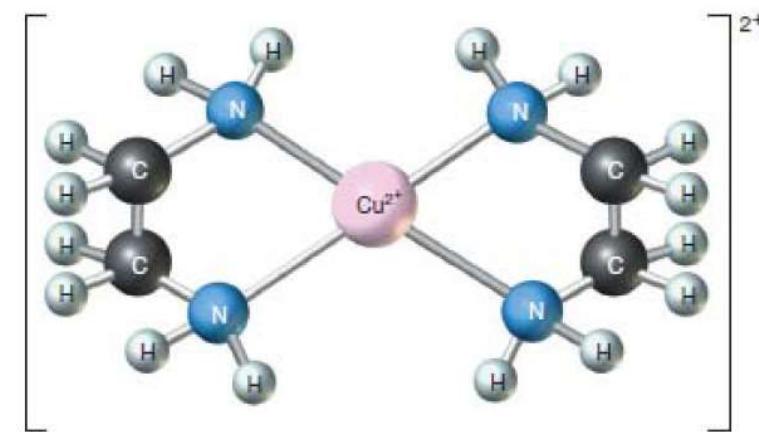
- *Per leganti monodentati*, è il numero di leganti legati al metallo
- *Per leganti polidentati*, è il numero di atomi del legante che si legano al metallo.

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.

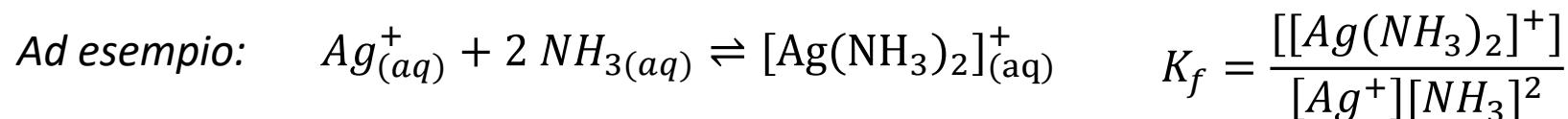
La geometria del complesso dipende dal numero di coordinazione e dalla proprietà di legante e metallo:

- 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** .



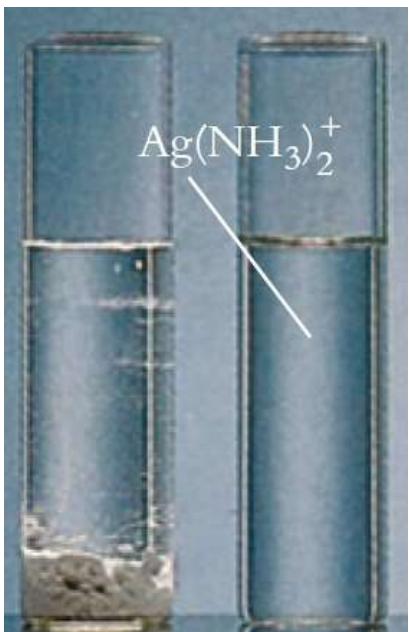
Le costanti di formazione hanno generalmente valori alti:

TABLE 11.5 Formation Constants in Water at 25°C

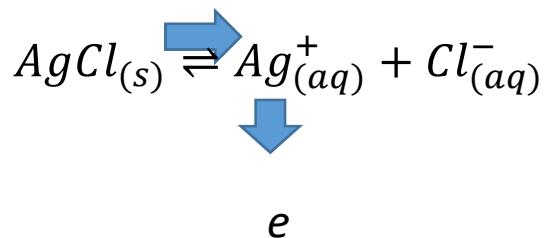
Equilibrium	K_f
$\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + 2 \text{CN}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-_{(\text{aq})}$	5.6×10^8
$\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + 2 \text{NH}_3_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+_{(\text{aq})}$	1.6×10^7
$\text{Au}^+_{(\text{aq})} + 2 \text{CN}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Au}(\text{CN})_2^-_{(\text{aq})}$	2.0×10^{38}
$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 4 \text{NH}_3_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}_{(\text{aq})}$	1.2×10^{13}
$\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})} + 4 \text{Cl}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{HgCl}_4^{2-}_{(\text{aq})}$	1.2×10^5
$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + 6 \text{CN}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}_{(\text{aq})}$	7.7×10^{36}
$\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} + 6 \text{NH}_3_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}_{(\text{aq})}$	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 NH₃, grazie alla formazione di [Ag(NH₃)₂]⁺:



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 mol di AgNO_3 viene sciolta in 1.00 L di NH_3 1.00 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 ? ($K_{ps} = 1.8 \cdot 10^{-10}$)



$$[\text{NH}_3] = 1.00 \text{ M} \quad n_{\text{NH}_3,i} = M \cdot V = 1.00 \text{ mol}$$

$$n_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 0.10 \text{ mol} \quad [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] = 0.10 \text{ mol/L}$$

$$n_{\text{NH}_3,\text{res}} = n_{\text{NH}_3,i} - 2 n_{\text{Ag}^+} = 0.80 \text{ mol} \quad [\text{NH}_3]_f = 0.80 \text{ mol/L}$$

[]	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_{(aq)}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}_{(aq)}^+ + 2 \text{NH}_{3(aq)}$		
I	0.10 mol/L	-	0.80 mol/L
C	$-x$	$+x$	$+2x$
E	≈ 0.10	x	≈ 0.80

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



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

Per quantificare gli ioni Ag^+ liberi in soluzione, considero l'equilibrio di dissociazione del complesso, con costante: $K = \frac{1}{K_f} = 6.2 \cdot 10^{-8}$

$$K = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = \frac{x(0.8)^2}{0.1}$$

Precipitazione frazionata

La precipitazione frazionata è una tecnica che permette di separare ioni diversi in una soluzione. Questa tecnica è basata sulle differenti costanti di prodotto di solubilità tra sali che hanno uno ione in comune.

In una soluzione contenente diversi ioni con carica dello stesso segno, si aggiunge una soluzione contenente uno ione di carica opposta (controione). Questo forma sali con gli ioni della soluzione, ciascuno dei quali ha una diversa K_{ps} .

All'aggiunta del controione comincia la precipitazione del sale meno solubile. Se i valori di K_{ps} sono sufficientemente diversi, nel momento in cui inizia la precipitazione dello ione successivo, la concentrazione del primo in soluzione è trascurabile.

Esempio:

(a) una soluzione contenente Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} e Hg_2^{2+} viene trattata con HCl . Precipitano Hg_2Cl_2 ($K_{ps} = 1.3 \cdot 10^{-18}$), $AgCl$ ($K_{ps} = 1.6 \cdot 10^{-10}$) e $PbCl_2$ ($K_{ps} = 1.6 \cdot 10^{-5}$).

(b) Dopo aver filtrato il solido, la soluzione viene trattata con una minima quantità di H_2S . Precipita CuS ($K_{ps} = 4.0 \cdot 10^{-26}$), ma Zn^{2+} rimane in soluzione (per ZnS : $K_{ps} = 1.6 \cdot 10^{-23}$).



(a)

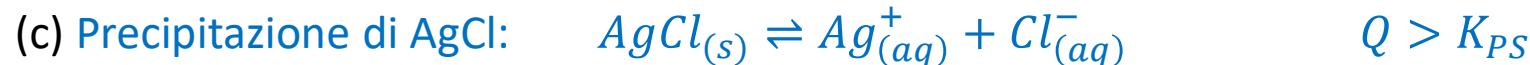
Esempio: Ad una soluzione contenente ioni cloruro e ioni bromuro, ciascuno in concentrazione 0.15 M, si aggiunge lentamente nitrato d'argento. Sapendo che i valori dei prodotti di solubilità per AgBr e AgCl sono $3.5 \cdot 10^{-13}$ e $1.6 \cdot 10^{-10}$ rispettivamente, valutare: (a) quale dei due anioni precipita prima; (b) qual è la concentrazione di nitrato d'argento necessaria a far precipitare il primo anione; (c) qual è la concentrazione in soluzione del primo anione quando inizia la precipitazione del secondo.



$$K_{PS,\text{AgBr}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-] = 3.5 \cdot 10^{-13} \quad [\text{Br}^-] = 0.15 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ag}^+]_{sat.} = \frac{K_{PS,\text{AgBr}}}{[\text{Br}^-]} = \frac{3.5 \cdot 10^{-13}}{0.15} = 2.3 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

Il primo anione che precipita è Br, come sale AgBr, perchè ha una K_{ps} più bassa.



$$K_{PS,\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1.6 \cdot 10^{-10} \quad [\text{Cl}^-] = 0.15 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ag}^+]_{sat.} = \frac{K_{PS,\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1.6 \cdot 10^{-10}}{0.15} = 1.1 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$



$$[\text{Br}^-]_{residuo} = \frac{K_{PS,\text{AgBr}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{3.5 \cdot 10^{-13}}{1.1 \cdot 10^{-9}} = 3.2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$