

Problemi su Equilibri di solubilità

1. 30 mg di $\text{Fe}(\text{OH})_3$ vengono posti in 200 mL di acqua e quindi vengono aggiunti 30 mg di FeCl_3 . ($K_{\text{PS}} = 4 \cdot 10^{-38}$)
Determinare la solubilità dell'idrossido in tale soluzione.
Determinare il pH al quale occorre portare la soluzione perché tutti i 30 mg passino in soluzione.

Soluzione:



ione comune Fe^{3+} :

$$30 \cdot 10^{-3} / \text{MM}_{\text{FeCl}_3} = n_{\text{Fe}^{3+}}$$

$$30 \cdot 10^{-3} / 162.20 = 1.85 \cdot 10^{-4} \text{ nFe}^{3+}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 1.85 \cdot 10^{-4} / 200 \cdot 10^{-3} = 0.92 \cdot 10^{-3}$$

$S = [\text{Fe}(\text{OH})_3]$ $K_{\text{PS}} = (S + [\text{Fe}^{3+}]) [3S]^3$ trascurando S come termine additivo:

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{PS}}}{27[\text{Fe}^{3+}]}} = 4 \cdot 10^{-38} / 27 \times 0.92 \cdot 10^{-3} = \sqrt[3]{4/2.48 \times 10^{-36}} = 1.17 \times 10^{-12}$$

Se i 30 mg di $\text{Fe}(\text{OH})_3$ passassero in soluzione $[\text{Fe}^{3+}]$ sarebbe : $(30 \cdot 10^{-3} / \text{MM}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}) / 200 \cdot 10^{-3} =$
 $= 30 \cdot 10^{-3} / 21.37 = 1.40 \cdot 10^{-3}$ + $0.92 \cdot 10^{-3}$ $[\text{Fe}^{3+}]$ aggiunto) = $2.32 \cdot 10^{-3}$.

e quindi perché tutto $\text{Fe}(\text{OH})_3$ rimanga in soluzione la $[\text{OH}^-]$ dovrà essere:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{K_{\text{PS}} / [\text{Fe}^{3+}]} = \sqrt[3]{4 \cdot 10^{-38} / 2.32 \cdot 10^{-3}} = \sqrt[3]{17.2 \cdot 10^{-36}} = 2.58 \cdot 10^{-12}$$

$$\text{pOH} = -\log 2.58 \cdot 10^{-12} = -0.41 + 12 = 11.59 \quad \text{pH} = 14 - 11.59 \quad \text{pH} = 2.41$$

2. 10g di Ag_2SO_4 sono posti in acqua ed il volume portato ad un litro. Restano 5.5 g di corpo di fondo. Calcolare la K_{PS} dell' Ag_2SO_4 .
Se alla soluzione filtrata del corpo di fondo vengono aggiunte 0.02 moli di NaCl , quanti grammi di AgCl precipitano come nuovo corpo di fondo?
 $K_{\text{PSAgCl}} = 1.8 \cdot 10^{-10}$.

Soluzione:

La solubilità di Ag_2SO_4 è determinata dal $n_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}$ che sono passate in soluzione:

$$S = (10 - 5.5) / \text{MM}_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = 4.5 / 311.81 = 0.0144$$

$$\text{Quindi: } K_{\text{PS}} = (2S)^2 \times S = 4S^3 = 4(3.0 \cdot 10^{-6}) = 1.2 \cdot 10^{-5}$$

Per vedere se, all'aggiunta di 0.02 moli di Cl^- , precipita AgCl bisogna verificare se

$$2S_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} \times 0.02 \text{ è maggiore di } K_{\text{PSAgCl}} \text{ o no. } 0.0288 \times 0.02 = 6 \cdot 10^{-4} > 1.8 \cdot 10^{-10} .$$

Effettivamente non possono stare in soluzione concentrazioni di specie appartenenti al prodotto di solubilità maggiori di quelle definite dal valore della K_{PS} !! In tali condizioni

$$S_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] = 1.8 \cdot 10^{-10} / 0.02 = 9 \cdot 10^{-9} \text{ ed il resto di } \text{Ag}^+ \text{ è precipitato come } \text{AgCl} !$$

n_{Ag^+} in soluzione inizialmente sono $2S_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = 0.0288$ mentre $n_{\text{Cl}^-} = 0.02$. Allora

$$\text{l'agente limitante è } \text{Cl}^- \text{ per cui l'AgCl precipitato sarà di: } (0.02 - 9 \cdot 10^{-9}) \times \text{MM}_{\text{AgCl}} = 0.02 \times 143.32 = 2.866 \text{ g}$$

3. Un litro di una soluzione acquosa contiene 0.1 moli di Na_2SO_4 e 0.2 moli di NaF . Se si aggiunge lentamente una soluzione di BaCl_2 , quale anione precipita per primo, e quanti mg di esso rimangono in soluzione quando avrà inizio la precipitazione dell'altro anione?

Soluzione:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0.1 \quad [\text{F}^-] = 0.2$$

$$K_{PS} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1.1 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = K_{PS} / [\text{SO}_4^{2-}] = 1.1 \cdot 10^{-9}$$

$$K_{PS} = [\text{Ba}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 1.0 \cdot 10^{-6}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = K_{PS} / [\text{F}^-]^2 = 10^{-6} / 4 \cdot 10^{-2} = 2.5 \cdot 10^{-5}$$

Aggiungendo Ba^{2+} si raggiunge prima la solubilità di BaSO_4 .

Per conoscere quante moli del primo anione che precipita sono in soluzione quando inizia a precipitare il secondo, bisogna mettere il valore di $[\text{Ba}^{2+}] = 2.5 \cdot 10^{-5}$, quella che si ha quando inizia a precipitare il secondo sale BaF_2 , nel PS di BaSO_4 e ricavare così $[\text{SO}_4^{2-}] = K_{PS} / [\text{Ba}^{2+}] = 1.1 \cdot 10^{-10} / 2.5 \cdot 10^{-5} = 4.4 \cdot 10^{-6}$, da cui, visto che siamo in un litro di soluzione si ricavano i mg :

$$[\text{SO}_4^{2-}] \times \text{MM}_{\text{SO}_4^{2-}} = 4.4 \cdot 10^{-6} \times 96.06 = 4.23 \cdot 10^{-4} \times 10^3 = 0.423 \text{ mg}$$

4. Se ai 300 mL della soluzione tampone a pH = 9.1 si aggiungono 20 mL di una soluzione acquosa contenente 0.15g di $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ si ha formazione di $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($K_{PS} = 1.1 \cdot 10^{-36}$). Determinare quanti grammi di precipitato si ottengono.

Soluzione:

$\text{pOH} = 14 - 9.1 = 4.9$ $[\text{OH}^-] = 1.26 \cdot 10^{-5}$ Non sapendo la concentrazione del tampone, si deve considerare che dopo formazione e precipitazione di $\text{Fe}(\text{OH})_3$ il pH rimanga uguale!

$$n_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = 0.15 / \text{MM}_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = 0.15 / 400 = 3.75 \cdot 10^{-4}$$

$$n_{\text{Fe}^{3+}} = 2 \times 3.75 \cdot 10^{-4} = 7.5 \cdot 10^{-4} \quad [\text{Fe}^{3+}] = 7.5 \cdot 10^{-4} / 0.32 = 2.34 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{Essendo } K_{PS} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$$

e il prodotto $2.34 \cdot 10^{-3} \times (1.26 \cdot 10^{-5})^3 = 2.95 \cdot 10^{-18} > 1.1 \cdot 10^{-36}$ si avrà precipitazione di $\text{Fe}(\text{OH})_3$!!

Quanto Fe^{3+} rimane in soluzione?

$$[\text{Fe}^{3+}] = 1.1 \cdot 10^{-36} / (1.26 \cdot 10^{-5})^3 = 5.5 \cdot 10^{-22}$$

$$n_{\text{Fe}^{3+}} = 5.5 \cdot 10^{-22} \times 0.32 = 1.76 \cdot 10^{-22}$$

$$n_{\text{Fe}(\text{OH})_3 \text{ precipitate}} = 7.5 \cdot 10^{-4} - 1.76 \cdot 10^{-22} = 7.5 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{g}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 7.5 \cdot 10^{-4} \times 106.88 = 0.08 \text{ g}$$

5. A 100 mL di una soluzione 0.1 M di NH_3 vengono aggiunti 50 mL di una soluzione 0.05 M di NH_4Cl . Stabilire il valore del pH dopo l'aggiunta.
Se nella soluzione suddetta (150 mL) vengono introdotti 3 grammi di MgSO_4 , precipita $\text{Mg}(\text{OH})_2$?
Determinare il pH che deve avere la soluzione affinché l' Mg^{2+} non precipiti come idrossido.

$$K_b\text{NH}_3 = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{ps}\text{Mg}(\text{OH})_2 = 1.2 \cdot 10^{-11}$$

Soluzione:

Dopo l'aggiunta la soluzione è costituita dalla base ammoniacale e dall'acido coniugato NH_4^+ ed è pertanto una soluzione tampone.

$$\text{Quindi il pH} = \text{pKa} - \log(2.5 \cdot 10^{-3}/10^{-2}) = 9.24 - \log 0.25 = 9.84 \quad \text{pOH} = 14 - 9.84 = 4.16$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-4.16} = 3.46 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Se } \text{MM}_{\text{MgSO}_4} = 120.37 \text{ uma} \quad n_{\text{MgSO}_4} = 3/120.37 = 0.025$$

$$\text{La sua solubilità nella soluzione dovrebbe essere: } S = [\text{Mg}^{2+}] = 0.025/0.150 = 0.166$$

Posto questo valore nel prodotto di solubilità insieme alla $[\text{OH}^-]$ si ha:

$$[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 0.166 \times (3.46 \cdot 10^{-5})^2 = 1.99 \times 10^{-10} \quad \text{valore maggiore di}$$

$$K_{ps}\text{Mg}(\text{OH})_2 = 1.2 \cdot 10^{-11} \quad \text{per cui siamo in condizioni di sovrassaturazione e } \text{Mg}(\text{OH})_2 \text{ precipiterà!}$$

Perché non precipiti $\text{Mg}(\text{OH})_2$ deve essere:

$$[\text{OH}^-]^2 = 1.2 \cdot 10^{-11}/0.166 = 7.23 \cdot 10^{-11}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{7.23 \cdot 10^{-11}} = 8.5 \cdot 10^{-6} \quad \text{pOH} = 6 - 0.93 = 5.07 \quad \text{pH} = 8.93 \text{ di poco inferiore a } 9.84.$$

Pertanto al pH della soluzione tampone la solubilità sarà minore e precipiterà l'idrossido.

6. 10g di K_2CrO_4 e 20g di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ vengono mescolati in un litro di acqua. Determinare la solubilità del cromato di piombo nella soluzione risultante. ($K_{ps}\text{PbCrO}_4$ a 25°C è 10^{-13} M^2).

Soluzione:

$$\text{MM}_{\text{K}_2\text{CrO}_4} = 194.20$$

$$n_{\text{K}_2\text{CrO}_4} = 10/194.2 = 5.15 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{MMPb}(\text{NO}_3)_2 = 331.21$$

$$n_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = 20/331.21 = 6.04 \cdot 10^{-2}$$

CrO_4^{2-} è l'agente limitante, per cui precipitano $n_{\text{PbCrO}_4} = 5.15 \cdot 10^{-2}$ e rimangono in soluzione, in eccesso, $n_{\text{Pb}^{2+}} = (6.04 - 5.15) \cdot 10^{-2} = 8.9 \cdot 10^{-3}$

Deve valere quindi in questa soluzione che, indipendente dalla quantità di precipitato, il prodotto $[\text{Pb}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] = 2.8 \cdot 10^{-13}$. chiamando $S = [\text{CrO}_4^{2-}]$ sarà $[\text{Pb}^{2+}] = (S + 8.9 \cdot 10^{-3})$ e, trascurando S come termine additivo, si avrà che

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 2.8 \cdot 10^{-13}/8.9 \cdot 10^{-3} = 3.12 \cdot 10^{-11}.$$

Quindi, nella soluzione la Solubilità $S = 3.12 \cdot 10^{-11}$.

7. Calcolare la quantità in mg di Na_2S necessaria ad iniziare la precipitazione di ZnS da un litro di una soluzione che contiene 10^{-2} moli di $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ed una mole di NH_3 libera (non complessata).

$$K_{\text{PSZnS}} = 1.2 \cdot 10^{-23}; \quad K_{\text{instZn}(\text{NH}_3)_4^{2+}} = 3 \cdot 10^{-10}.$$

Da tali valori dedurre quali quantità sono trascurabili come termini addittivi.

Soluzione:

Poiché nella soluzione iniziale all'equilibrio deve valere che

$$K_{\text{inst}} = [\text{Zn}^{2+}] [\text{NH}_3]^4 / [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 3 \cdot 10^{-10} \quad \text{si può ricavare la concentrazione di } \text{Zn}^{2+}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = 3 \cdot 10^{-10} \times 10^{-2} / 14 = 3 \cdot 10^{-12}$$

In queste condizioni perché possa instaurarsi l'equilibrio di solubilità per il sale ZnS deve valere la $K_{\text{PSZnS}} = 1.2 \cdot 10^{-23} = [\text{Zn}^{2+}] [\text{S}^{2-}]$ e se $[\text{Zn}^{2+}] = 3 \cdot 10^{-12}$ deve essere che

$$[\text{S}^{2-}] = 1.2 \cdot 10^{-23} / 3 \cdot 10^{-12} = 4 \cdot 10^{-12}.$$

Pertanto perché inizi a precipitare ZnS in un litro di soluzione bisogna aggiungere $4 \cdot 10^{-12}$ moli di S^{2-} come Na_2S .

$$g_{\text{Na}_2\text{S}} = 4 \cdot 10^{-12} \times \text{MM}_{\text{Na}_2\text{S}} = 3.12 \cdot 10^{-10} \text{g}$$

8. 0.0237g di un alogenuro di sodio vennero posti in 30 mL di acqua e titolati con una soluzione 10^{-2}M di AgNO_3 ponendo come indicatore 1 mL di una soluzione 10^{-2}M di K_2CrO_4 . Il viraggio, ovvero la comparsa del precipitato rosso di Ag_2CrO_4 avviene dopo l'aggiunta di 23 mL della soluzione di AgNO_3 .

Determinare quale è l'alogenuro titolato e la sua concentrazione iniziale. Determinare inoltre la concentrazione dell'alogenuro rimasto in soluzione quando inizia a comparire il precipitato rosso.

Discutere se la scelta dell'indicatore è accettabile.

Soluzione:

Quando si aggiungono 23 mL della soluzione di AgNO_3 si aggiungono $2.3 \cdot 10^{-4}$ moli di Ag^+ e quindi si titolano tutti i 0.0237g di alogenuro di sodio. Allora, noti il peso e le moli si avrà:

$$\text{MM}_{\text{NaX}} = 0.0237 / 2.3 \cdot 10^{-4} = 102.89 \quad \text{MAX} = 102.89 - 22.99 = 79.9, \text{ che è la massa}$$

$$\text{atomica del Bromo. Inoltre } [\text{Ag}^+]_{\text{iniziale}} = 2.3 \cdot 10^{-4} / 30 \cdot 10^{-3} = 7.67 \cdot 10^{-3}.$$

All'aggiunta di $n\text{K}_2\text{CrO}_4 = 10^{-2} / 10^3 = 10^{-5}$ $[\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-5} / 54 \times 10^{-3} = 1.85 \cdot 10^{-4}$ per cui il precipitato rosso si avrà quando vale il $K_{\text{PS}} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 1.7 \cdot 10^{-12}$ cioè quando

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{1.7 \cdot 10^{-12} / 1.85 \cdot 10^{-4}} = 9.59 \cdot 10^{-5}$$

Tale concentrazione si verificherà in soluzione quando la $[\text{Br}^-]$ arriverà ad essere:

$$[\text{Br}^-] = 3.5 \cdot 10^{-13} / 9.59 \cdot 10^{-5} = 3.65 \cdot 10^{-9}.$$

Ciò significa che la comparsa del precipitato rosso, indice di raggiungimento del P.E., si ha quando la concentrazione di Br^- , lasciato libero dalla precipitazione di AgBr , è molto piccola e quindi si possono titolare anche soluzioni con concentrazioni inferiori alle millimolari senza fare errori non trascurabili.

9. Calcolare la solubilità di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in (a) acqua; (b) soluz. MgCl_2 0.03 M; (c) soluz. KOH (aq) 0.08 M, (d) in tampone a $\text{pH} = 6$.

$$K_{\text{ps}} = 1.9 \cdot 10^{-13}$$

Soluzione:



$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{PS}}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{47.5 \cdot 10^{-15}}{4}} = 3.62 \cdot 10^{-5}$$

b) $S = \sqrt{\frac{K_{\text{PS}}}{4[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1.9 \cdot 10^{-13}}{0.12}} = 8.66 \cdot 10^{-7}$

c) $S = K_{\text{PS}} / (0.08)^2 = 1.9 \cdot 10^{-13} / 6.4 \cdot 10^{-3} = 2.97 \cdot 10^{-11}$

d) $\text{pOH} = 14 - 6 = 8 \quad [\text{OH}^-] = 10^{-8}$
 $S = K_{\text{PS}} / (10^{-8})^2 = 1.9 \cdot 10^{-13} / 10^{-16} = 1.9 \cdot 10^3$

10. Un litro di una soluzione acquosa contiene 0.1 moli di Na_2SO_4 e 0.2 moli di NaF .

Se si aggiunge lentamente una soluzione di BaCl_2 , quale anione precipita per primo, e quanti mg di esso rimangono in soluzione quando avrà inizio la precipitazione dell'altro anione?

$K_{\text{PSBaSO}_4} = 1.1 \cdot 10^{-10}$, $K_{\text{PSBaF}_2} = 1.0 \cdot 10^{-6}$.

Soluzione:

$[\text{SO}_4^{2-}] = 0.1 \quad [\text{F}^-] = 0.2$

$K_{\text{PS}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1.1 \cdot 10^{-10}$

$[\text{Ba}^{2+}] = K_{\text{PS}} / [\text{SO}_4^{2-}] = 1.1 \cdot 10^{-9}$

$K_{\text{PS}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 1.0 \cdot 10^{-6}$

$[\text{Ba}^{2+}] = K_{\text{PS}} / [\text{F}^-]^2 = 10^{-6} / 4 = 2.5 \cdot 10^{-5}$

Aggiungendo Ba^{2+} si raggiunge prima la solubilità di BaSO_4

$[\text{SO}_4^{2-}] = K_{\text{PS}} / [\text{Ba}^{2+}] = 1.1 \cdot 10^{-10} / 2.5 \cdot 10^{-5} = 4.4 \cdot 10^{-6}$ dove $[\text{Ba}^{2+}]$ è la concentrazione quando comincia a precipitare BaF_2 .

$[\text{SO}_4^{2-}] \times M_{\text{MSO}_4^{2-}} = 4.4 \cdot 10^{-6} \times 96.06 = 4.23 \cdot 10^{-4} \times 10^3 = 0.423 \text{ mg}$

11. Solubilità in funzione del pH. Quali dei seguenti solidi passano in soluzione in ambiente acido, quali in ambiente basico? Quali sono quelli che hanno una solubilità indipendente dal pH?

(a) MgCO_3 ; (b) CdS ; (c) NaNO_3 ; (e) $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Soluzione:

1. MgCO_3 si dissocia in soluzione in Mg^{2+} e CO_3^{2-}

essendo CO_3^{2-} la base coniugata di HCO_3^- la sua concentrazione in soluzione dipenderà dal pH ed in particolare diminuirà al diminuire del pH al quale si viene a trovare in soluzione.

L'equilibrio di solubilità $\text{MgCO}_3(\text{s}) = \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ si sposterà sempre più verso destra, aumentando così la concentrazione di Mg^{2+} , ovvero la solubilità di MgCO_3 , al diminuire del pH.

2. CdS è un sale poco solubile che si dissocia in soluzione in Cd^{2+} e S^{2-} . Mentre Cd^{2+} non produce idrolisi, S^{2-} è la base coniugata di HS^- e pertanto vale lo stesso discorso fatto con CO_3^{2-} . Quindi CdS aumenta la sua solubilità al diminuire del pH.

3. NaNO_3 è un sale molto solubile i cui ioni non producono idrolisi in soluzione. La sua solubilità non dipende dal pH.

4. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ è un idrossido poco solubile che sottostà all'equilibrio di solubilità:
 $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) = \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$. Pertanto aumenterà la sua solubilità all'aggiunta di H_3O^+ perché esso consumerà OH^- in soluzione e quindi sposterà l'equilibrio verso destra rispettando il Principio di Lechatelier.