

7. Sapendo che per Li_2CO_3 $K_{ps} = 1.7 \cdot 10^{-3}$ calcolare quante moli di Na_2CO_3 bisogna addizionare a 500 mL di soluzione satura di Li_2CO_3 per far si che la concentrazione dello ione Li^+ diventi uguale a $5.00 \cdot 10^{-2}$ M. Si assuma che l'aggiunta di sale solido non determini variazioni di volume.

L'espressione del K_{ps} per Li_2CO_3 è:

$$K_{ps} = [\text{Li}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}] = 1.7 \cdot 10^{-3}$$

In questa soluzione, ponendo $[\text{CO}_3^{2-}] = x$, si trova facilmente

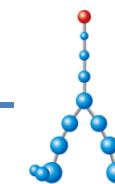
$$(2x)^2 x = 1.7 \cdot 10^{-3} ; x^3 = \frac{1.7 \cdot 10^{-3}}{4} \Rightarrow x = 7.52 \cdot 10^{-2}$$

Quindi la concentrazione di ione CO_3^{2-} in una soluzione satura di Li_2CO_3 è $7.52 \cdot 10^{-2}$ M; in 500 mL saranno presenti $0.5 \cdot 7.52 \cdot 10^{-2} = 3.76 \cdot 10^{-2}$ mol CO_3^{2-}

$$\text{Perché } [\text{Li}^+] = 5.00 \cdot 10^{-2} \text{ M, deve essere } [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[\text{Li}^+]^2} = \frac{1.7 \cdot 10^{-3}}{(5.00 \cdot 10^{-2})^2} = 0.68 \text{ M}$$

Per avere questa concentrazione, in 500 mL di soluzione devono essere presenti $0.5 \cdot 0.68 = 0.34$ mol CO_3^{2-}

Pertanto, sarà necessario aggiungere $0.34 - 3.76 \cdot 10^{-2} = 0.302$ mol Na_2CO_3 .



8. Unendo 50 mL di una soluzione di Ag_2SO_4 $1.80 \cdot 10^{-2}$ M a 50 mL di una soluzione di BaCl_2 $2.50 \cdot 10^{-2}$ M precipiteranno AgCl o/e BaSO_4 ? $K_{ps} \text{ AgCl} = 1.56 \cdot 10^{-10}$ e $K_{ps} \text{ BaSO}_4 = 1.08 \cdot 10^{-10}$. In caso di precipitazione calcolare le concentrazioni ioniche residue in soluzione.

Unendo le due soluzioni nei volumi prescritti le concentrazioni finali degli ioni diventano:

$$[\text{Ag}^+] = 1.80 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 9.00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 1.25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = 2.50 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

A questo punto si calcolino i quozienti di reazione dei sali poco solubili AgCl e BaSO_4 :

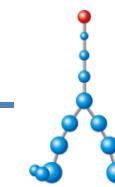
$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.80 \cdot 10^{-2} \cdot 2.50 \cdot 10^{-2} = 4.50 \cdot 10^{-4} \gg K_{ps}$$

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1.25 \cdot 10^{-2} \cdot 9.00 \cdot 10^{-3} = 1.12 \cdot 10^{-4} \gg K_{ps}$$

Poiché le solubilità di AgCl e BaSO_4 sono molte basse, in prima approssimazione si può considerare che la specie in difetto sia precipitata quantitativamente, e che in soluzione rimanga solo una piccola concentrazione regolata dal K_{ps} in presenza dell'eccesso di controione a comune.

Nel caso di AgCl , la specie in difetto è Ag^+ ; se si ipotizza che quest'ultimo precipiti quantitativamente come AgCl , la concentrazione di ioni Cl^- in soluzione si riduce a:

$$[\text{Cl}^-] = 2.50 \cdot 10^{-2} - 1.80 \cdot 10^{-2} = 7.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$



$$\text{Per AgCl } K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.56 \cdot 10^{-10}$$

da cui, ponendo $[\text{Ag}^+] = x$, si ricava la sua concentrazione residua in soluzione in presenza di ione Cl^- alla concentrazione $7.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$:

$$x(x + 7.0 \cdot 10^{-3}) = 1.56 \cdot 10^{-10}. \text{ Trascuriamo } x \text{ rispetto a } 7.0 \cdot 10^{-3} \text{ e troviamo}$$

$$x = \frac{1.56 \cdot 10^{-10}}{7.0 \cdot 10^{-3}} = 2.23 \cdot 10^{-8}, \text{ confermando che l'approssimazione era legittima.}$$

$$\text{Quindi } [\text{Ag}^+] = 2.2 \cdot 10^{-8} \text{ M, } [\text{Cl}^-] = 7.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Nel caso di BaSO_4 , la specie in difetto è SO_4^{2-} ; se si ipotizza che quell'ultimo precipiti quantitativamente come BaSO_4 , la concentrazione di ioni Ba^{2+} in soluzione si riduce a:

$$[\text{Ba}^{2+}] = 1.25 \cdot 10^{-2} - 9.0 \cdot 10^{-3} = 3.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

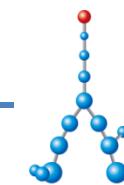
$$\text{Per BaSO}_4 \quad K_{\text{ps}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1.08 \cdot 10^{-10}$$

da cui, ponendo $[\text{SO}_4^{2-}] = x$, si ricava la sua concentrazione residua in soluzione in presenza di ione Ba^{2+} alla concentrazione $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$:

$$x(x + 3.5 \cdot 10^{-3}) = 1.08 \cdot 10^{-10}. \text{ Trascuriamo } x \text{ rispetto a } 3.5 \cdot 10^{-3} \text{ e troviamo}$$

$$x = \frac{1.08 \cdot 10^{-10}}{3.5 \cdot 10^{-3}} = 3.09 \cdot 10^{-8}, \text{ confermando che l'approssimazione era legittima.}$$

$$\text{Quindi } [\text{SO}_4^{2-}] = 3.1 \cdot 10^{-8} \text{ M, } [\text{Ba}^{2+}] = 3.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$



9. Una soluzione viene preparata sciogliendo AgNO_3 e NaCl in acqua. Alla soluzione vengono addizionati 40.0 mL di una soluzione di NH_3 3.8 M ed il volume della soluzione viene portato a 100.0 mL con acqua per avere le concentrazioni finali di 1.50×10^{-2} per AgNO_3 e 8.0×10^{-2} di NaCl . Sapendo che $K_{\text{ps}} \text{ AgCl} = 1.56 \cdot 10^{-10}$ e che $K_{\text{inst}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 6.0 \cdot 10^{-8}$ dire se precipita AgCl .

L'espressione di K_{inst} , riferita all'equilibrio



è la seguente:

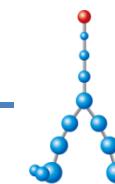
$$K_{\text{inst}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = 6.0 \cdot 10^{-8}$$

Sapendo che la concentrazione formale di ione Ag^+ presente nei 100 mL di soluzione indipendentemente dal fatto che si trovi in forma libera o complessata, è 0.0150 M e che la concentrazione di ammoniaca

$$\text{è } F_{\text{NH}_3} = \frac{3.8 \cdot 40 - 2 \cdot 0.0150}{100} = 1.49 \text{ M, ponendo } [\text{Ag}^+] = x, \text{ mediante l'espressione}$$

di K_{inst} è possibile trovare x , ossia la concentrazione di ione Ag^+ libero in soluzione:

$$K_{\text{inst}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = \frac{x(1.49 + 2x)^2}{0.0150 - x}$$



Per semplificare la risoluzione, poiché è lecito aspettarsi che il valore di x sia molto più piccolo di 1.49 e di 0.0150, possiamo trascurare x a numeratore e denominatore:

$$\frac{x(1.49 + 2x)^2}{0.0150 - x} \approx \frac{x(1.49)^2}{0.0150} = 6.0 \cdot 10^{-8}$$

$$x = \frac{0.0150 \cdot 6.0 \cdot 10^{-8}}{(1.49)^2} = 4.05 \cdot 10^{-10}$$

Poiché $2 \cdot 4.05 \cdot 10^{-10} \ll 0.0150$ (e quindi anche di 1.49), l'approssimazione era pienamente legittima.

Sapendo che $[\text{Ag}^+] = 4.05 \cdot 10^{-10} \text{ M}$ e $[\text{Cl}^-] = 8.0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, è possibile calcolare il quoziente di reazione per AgCl in modo da scoprire se avviene precipitazione:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 4.05 \cdot 10^{-10} \cdot 8.0 \cdot 10^{-2} = 3.24 \cdot 10^{-11}$$

Poiché il quoziente di reazione è inferiore al K_{ps} di AgCl ($1.56 \cdot 10^{-10}$),

AgCl non precipita.