Document addicional Tema: Solubilitat i Complexació

Efecte de la formació de compostos de coordinació en la solubilitat

Si tenim un precipitat en equilibri amb una dissolució saturada de la mateixa substància recordem que a l'equilibri:

$$A_x B_{y(s)} \leftrightarrows x A^{-q}_{(aq)} + y B^{+p}_{(aq)}$$

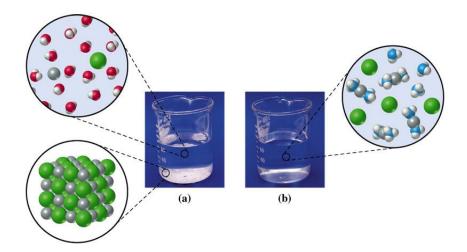
Si a aquesta dissolució hi afegim un agent complexant L que pot formar un complex [BLn] (amb la càrrega que sigui) el catió formarà un complex segons:

$$B + nL \leftrightarrows BL_n$$

De manera que la concentració del catió que quedarà en dissolució amb el complex dependrà del valor de la constant d'aquest (constant d'inestabilitat o de formació β).

Però si el precipitat coexisteix en equilibri amb el complex dissolt és precís que la concentració del catió satisfaci les condicions dels dos equilibris de manera simultània. De manera que si un cop format el complex, la concentració del catió és inferior a la requerida pel K_{ps} es dissoldrà part del precipitat.

Pot passar que, si s'ha afegit suficient L, la concentració del catió no pugui mai arribar a satisfer el K_{ps}, de manera que la dissolució del precipitat sigui total. Aquest és el cas que es mostra en la figura a continuació. Quan s'afegeix NH₃(aq) de concentració moderada a una dissolució saturada de clorur de plata en contacte amb AgCl(s) sense dissoldre, el sòlid es dissol. La clau d'aquest procés de dissolució es que els ions Ag⁺ del AgCl es combina amb molècules d'amoníac per a formar ions [Ag(NH₃)₂]⁺, que juntament amb els ions clorur romanen en dissolució com el compost soluble [Ag(NH₃)₂]Cl.



La concentració d'equilibri de $Ag^+(aq)$ es manté tant baixa que el producte iònic $[Ag^+][Cl^-]$ no assoleix el valor de K_{ps} i el clorur de plata roman en dissolució.

Un procediment similar s'utilitza per tal d'eliminar l'emulsió d'halur de plata d'una pel·lícula fotogràfica exposada després de que s'hagi revelat. En aquest cas, l'agent utilitzat per a formar el complex és l'ió tiosulfat, $S_2O_3^2$:

$$Ag^{+}(aq) + 2 S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow Ag(S_2O_3)_2^{3-}(aq)$$

Per tal de tractar quantitativament la formació de complex notem que la formació del complex i la dissolució de la sal estan ambdues en equilibri, per tant escriurem:

$$AgCl(s) \leftrightarrows Ag^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$$
 $K_{ps} = [Ag^{+}][Cl^{-}]$

$$Ag^{+}(aq) + 2 NH_3(aq) \leftrightarrows Ag(NH_3)_2^{+}$$
 $K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^{+}]}{[Ag^{+}][NH_3]^2}$

Anem a veure com es resoldria un cas d'aquests. Per exemple voldríem calcular la solubilitat molar del clorur de plata en NH₃(aq) 0,10M donat el $K_{ps}=1,6 \times 10^{-10}$ per el clorur de plata i $K_f=1,6 \times 10^7$ per al complex de ions Ag^+ i amoníac $Ag(NH_3)_2^+$. Generalment aquests problemes es resolen escrivint l'equació química per a l'equilibri entre el solut sòlid i el complex en solució com la suma de les equacions per a la solubilitat i l'equilibri de formació del complex. La constant d'equilibri per l'equilibri total és per tant el producte de les constants d'equilibri pels dos processos.

$$AgCl(s) \leftrightarrows Ag^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$$
 $K_{ps} = [Ag^{+}][Cl^{-}] = 1,6 \times 10^{-10}$

$$Ag^{+}(aq) + 2 NH_3(aq) \leftrightarrows Ag(NH_3)_2^{+}$$
 $K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^{+}]}{[Ag^{+}][NH_3]^2} = 1,6x10^7$

$$AgCl(s) + 2 NH_3(aq) \leftrightarrows Ag(NH_3)_2^+ + Cl^-(aq)$$
 $K = K_{ps} \times K_f = 2,6 \times 10^{-3}$

Amb aquest nou procés en equilibri podem establir un quadre d'equilibri i resoldre'l per les concentracions d'equilibri dels ions en solució:

$$K = \frac{[Ag(NH_3)_2^+][Cl^-]}{[NH_3]^2} = \frac{x^2}{(0.10 - 2x)^2} = 2.6x10^{-3}$$

Si fem l'arrel quadrada de tota l'expressió tenim:

$$\frac{x}{(0,10-2x)} = 5,1x10^{-2}$$

D'on fàcilment es pot resoldre que $x = 4.6 \times 10^{-3}$.

Per tant en conseqüència tenim que la solubilitat molar del clorur de plat en amoníac 0.10 M és $4.6 \times 10^{-3} \text{ M}$, més de $100 \text{ vegades la solubilitat molar del clorur de plata en aigua pura <math>(1.3 \times 10^{-5} \text{ M})$.

Exercici: Calculeu la solubilitat molar de l'hidròxid de ferro(III) $(K_{ps} = 4x10^{-38})$ en una dissolució d'oxalat sòdic $(Na_2C_2O_4)$ 0,10 M, sabent que β $([Fe(C_2O_4)_3]^{3-}) = 2 x 10^{20}$. Resposta: $4.15 \times 10^{-6} \ mol \cdot L^{-1}$

Exercici: Quan KCN (PM = 65 g.mol⁻¹) cal addicionar a un litre de dissolució per solubilitzar completament 10^{-3} mols de AgI? (K_{ps} (AgI) = $1.5 \times 10^{-16} / \beta$ ([Ag(CN)₂]⁻) = 7.94×10^{20}). *Resposta:* 0.13 g