8. PRECIPITAZIONE FRAZIONATA

Una specie chimica è precipitata quantitativamente quando la sua concentraz. in soluz. è

$$\leq 10^{-7}\ M$$

__Es.__ $\left\{\begin{array}{l} Cl^- \\ Br^- \\ I^- \end{array}\right.$ $10^{-1}\ M$ $+ AgNO_3$

$$K_{ps\,AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = 10^{-10}$$

$$K_{ps\,AgBr} = [Ag^+][Br^-] = 10^{-13}$$

$$K_{ps\,AgI} = [Ag^+][I^-] = 10^{-16}$$

AgI precipita per primo, controlliamo che $[Ag^+]$ necessaria per iniziare la precipitaz. non consente la precipitaz. degli altri alogenuri:

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps\,AgI}}{[I^-]} = \frac{10^{-16}}{10^{-1}} = 10^{-15}\ M$$

$$[Ag^+][Br^-] = 10^{-15} \cdot 10^{-1} = 10^{-16} \ll K_{ps\,AgBr}$$

$$[Ag^+][Cl^-] = 10^{-15} \cdot 10^{-1} = 10^{-16} \lll K_{ps\,AgCl}$$

Comincia a precipitare AgBr:

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps\,AgBr}}{[Br^-]} = \frac{10^{-13}}{10^{-1}} = 10^{-12}\ M$$

ma la precipitaz di AgI è completa?

$$[I^-] = \frac{Kps_{AgI}}{[Ag^+]} = \frac{10^{-16}}{10^{-12}} = 10^{-4}\,M$$

no! $> 10^{-7}\,M$

Proseguiamo con l'aggiunta di $AgNO_3$: precipita $AgCl$

$$[Ag^+] = \frac{10^{-10}}{[Cl^-]} = 10^{-9}\,M$$

$$[I^-] = \frac{Kps_{AgI}}{[Ag^+]} = \frac{10^{-16}}{10^{-9}} = 10^{-7}\,M$$ $AgI\downarrow$ completa

$$[Br^-] = \frac{Kps_{AgBr}}{[Ag^+]} = \frac{10^{-13}}{10^{-9}} = 10^{-4}\,M$$ $AgBr\downarrow$ non completa ($> 10^{-7}\,M$)

9. INTERCONVERSIONE DI SOSTANZE POCO SOLUBILI

Es. 1. $AgCl + I^- \rightarrow AgI + Cl^-$

$$\left.\begin{array}{l} AgCl \rightleftarrows Ag^+ + Cl^- \\ KI \rightarrow K^+ + I^- \end{array}\right\} Ag^+ + I^- \rightleftarrows AgI$$

$kps_{AgCl} = 10^{-10}$ $\quad s_{AgCl} = 10^{-5}\,M = [Ag^+] = [Cl^-]$

$\boxed{AgCl\ 10^{-3}M + KI\ 10^{-1}M:}$

$$\underset{kps = 10^{-10}}{AgCl} + I^- \rightarrow \underset{kps = 10^{-16}}{AgI} + Cl^-$$

$[Ag^+][I^-] = 10^{-5} \cdot 10^{-1} = 10^{-6} \gg 10^{-16}\ (kps)$

$[Ag^+]$ che rimane in soluzione sarà: $\quad [Cl^-] = 10^{-3}\,M$

$$[Ag^+] = \frac{kps_{AgI}}{[I^-]} = \frac{10^{-16}}{10^{-1}} = 10^{-15}\,M$$

$$[Ag^+][Cl^-] = 10^{-15} \cdot 10^{-3} = 10^{-18} \ll kps_{AgCl}$$

Es. 2. $BaSO_4 + CO_3^{-2} \rightleftarrows BaCO_3 + SO_4^{-2}$

$BaSO_4$: $Kps = 10^{-10}$, $s = 10^{-5}\,M$

$BaCO_3$: $kps = 10^{-8}$, $s = 10^{-4}\,M$

$$[Ba^{+2}] = \frac{Kps_{BaSO_4}}{[SO_4^{-2}]} \quad ; \quad [Ba^{+2}] = \frac{Kps_{BaCO_3}}{[CO_3^{-2}]}$$

$$\frac{Kps_{BaSO_4}}{[SO_4^{-2}]} = \frac{Kps_{BaCO_3}}{[CO_3^{-2}]}$$

$$\frac{[CO_3^{-2}]}{[SO_4^{-2}]} = \frac{Kps_{BaCO_3}}{Kps_{BaSO_4}} = \frac{10^{-8}}{10^{-10}} = \underline{\underline{100}}$$

Una concentrazione di $[CO_3^{-2}]$ 100 vv superiore a quella di SO_4^{-2} è facile da ottenere poiché in solut. satura

$$BaSO_4 \rightleftarrows Ba^{+2} + SO_4^{-2}$$

$$[SO_4^{-2}] = \sqrt{Kps_{BaSO_4}} = 10^{-5}\,M$$

è quindi sufficiente che sia $[CO_3^{-2}] \geq 10^{-3}\,M$

<u>Es. 3.</u>

$$2AgI + CO_3^{=} \rightleftarrows Ag_2CO_3 + 2I^-$$

$kps = 10^{-16}$ 　　　　　　　　$kps = 10^{-12}$

$s = 10^{-8}\,M$ 　　　　　　　　$s = 10^{-4}\,M$

$$\boxed{AgI\ 10^{-3}M + CO_3^{=}\ 1M}$$

$$[Ag^+] = [I^-] = s = 10^{-8}\,M$$

$$[Ag^+]^2[CO_3^{=}] = (10^{-8})^2 \cdot 1 = 10^{-16} < kps_{Ag_2CO_3}$$

Es. 4.

$$2\,AgI + S^{-2} \rightleftarrows Ag_2S + 2\,I^-$$

$K_{ps} = 10^{-16}$ $\qquad$ $K_{ps} = 10^{-51}$

$s = 10^{-8}M$ $\qquad$ $s = 10^{-17}\,M$

$$\boxed{AgI\ 10^{-3}\,M + H_2S\ 10^{-1}\,M\ (s.s.)\ e\ pH = 5}$$

$$AgI \rightleftarrows Ag^+ + I^-$$

$$+\frac{S^=}{2} \rightleftarrows \frac{1}{2}Ag_2S$$

$$H_2S \rightleftarrows 2H^+ + S^= \qquad K_{a_{1,2}} = \frac{[H^+]^2[S^{-2}]}{[H_2S]}$$

$$[S^{-2}] = \frac{K_{a_{1,2}} \cdot [H_2S]}{[H^+]^2} = \frac{10^{-20} \cdot 10^{-1}}{(10^{-5})^2} = 10^{-11}\,M \text{ a } pH = 5$$

$$[Ag^+]^2[S^{-2}] = (10^{-8})^2 \cdot 10^{-11} = 10^{-27} \gg K_{ps_{Ag_2S}}$$

calcoliamo la $[Ag^+]$ residua in soluzione:

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{K_{ps_{Ag_2S}}}{[S^=]}} = \sqrt{\frac{10^{-51}}{10^{-11}}} = 10^{-20}\,M$$

la $[I^-]$ in soluz. ora è $= 10^{-3}M$, quella iniz. di AgI:

$$[Ag^+][I^-] = 10^{-20} \cdot 10^{-3} = 10^{-23} \ll K_{ps_{AgI}}$$