

EQUILIBRI DI PRECIPITAZIONE

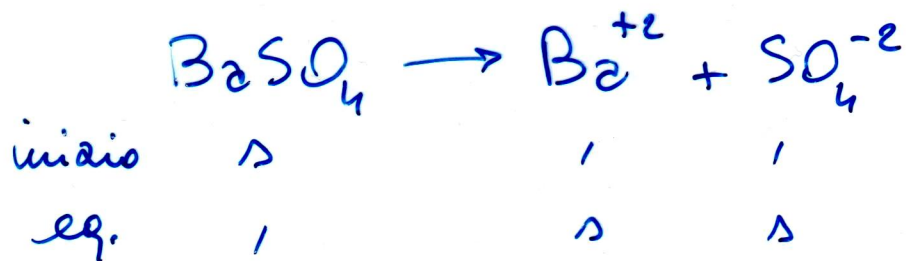
1. Solubilità . Prodotto di solubilità

La solubilità (s) di un composto rappresenta il massimo numero di moli per litro di quel composto che vanno in soluzione.

Si può ricavare:

A - Sperimentalmente: si scalda il composto in stufe a 105°C per disidratarlo, quindi si pesa esattamente su bilancia analitica e si ridiscioglie. A questo punto se ne determina il titolo nella soluzione (= esatte quantità di sostanza in esatte quantità di solvente).

B - Teoricamente:



$$K_c = \frac{[\text{Ba}^{+2}][\text{SO}_4^{-2}]}{[\text{BaSO}_4]} = [\text{Ba}^{+2}][\text{SO}_4^{-2}] = K_{ps}$$

\hookrightarrow solido, corpo di fondo delle solut. sature

$[\text{Ba}^{+2}][\text{SO}_4^{-2}] = \text{Prodotto ionico}$ $P_i = K_{ps} \rightarrow$ soluz. SATURA

se $P_i > K_{ps}$ \rightarrow si ha precipitazione finché $P_i = K_{ps}$

se $P_i < K_{ps}$ \rightarrow non si ha precipitazione. L'eventuale precipitato si ridiscioglie finché $P_i = K_{ps}$

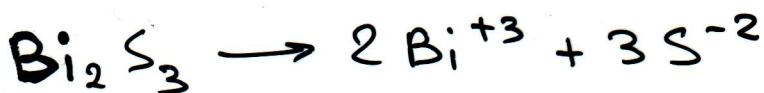
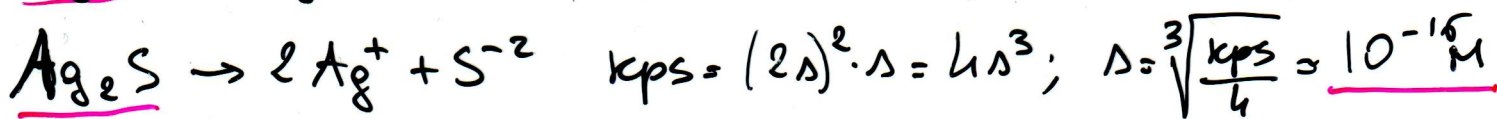
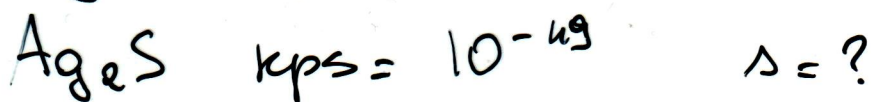
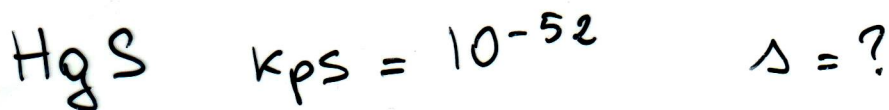


$$K_{ps} = [\text{Ba}^{+2}][\text{SO}_4^{-2}] = \Delta \cdot \Delta = \Delta^2 ; \Delta = \sqrt{K_{ps}}$$



$$K_{ps} = [\text{Na}^+]^3 [\text{PO}_4^{-3}] = (3\Delta)^3 \cdot \Delta = 27\Delta^4 ; \Delta = \sqrt[4]{\frac{K_{ps}}{27}}$$

Composti che hanno K_{ps} uguali o molto simili, ma stechiometrie diverse, hanno solubilità molto diverse:

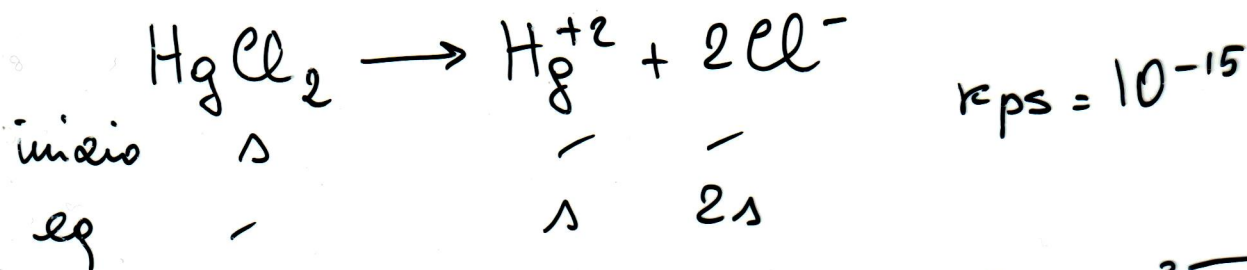


$$K_{ps} = [\text{Bi}^{+3}]^2 [\text{S}^{-2}]^3 =$$

$$= (2\Delta)^2 (3\Delta)^3 = 108\Delta^5$$

$$\Delta = \sqrt[5]{\frac{K_{ps}}{108}} = 10^{-18} \text{ M}$$

Talvolta la solubilità non si può ricavare in via teorica:



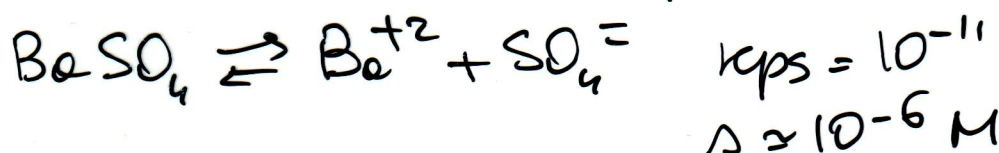
$$[\text{Hg}^{+2}][\text{Cl}^-]^2 = \Delta \cdot (2\Delta)^2 = 4\Delta^3 = 10^{-15}; \quad \Delta = \sqrt[3]{\frac{10^{-15}}{4}} = \underline{10^{-5} \text{ M}}$$

Determinare sperimentalmente: $\Delta = 0.25 \text{ M}$

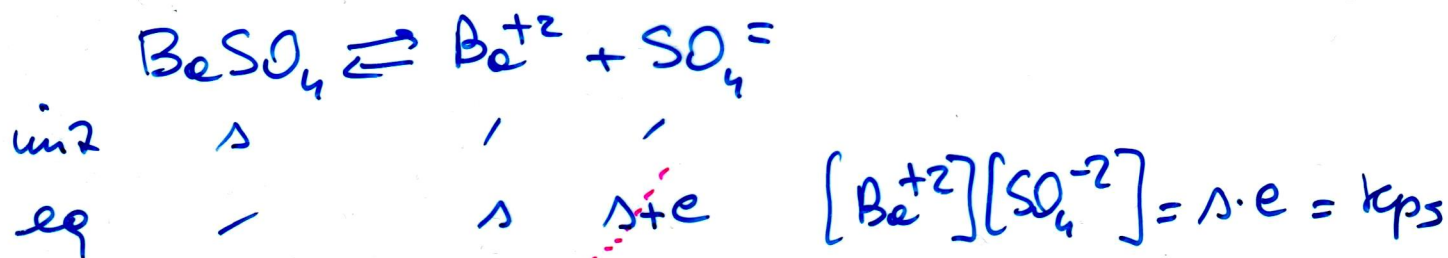
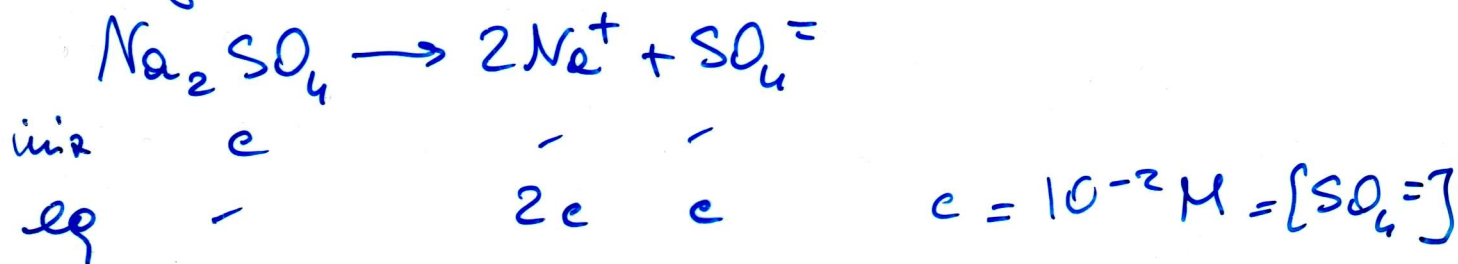


2. Effetto ione a comune.

Solubilità di BaSO_4 in acque pure:



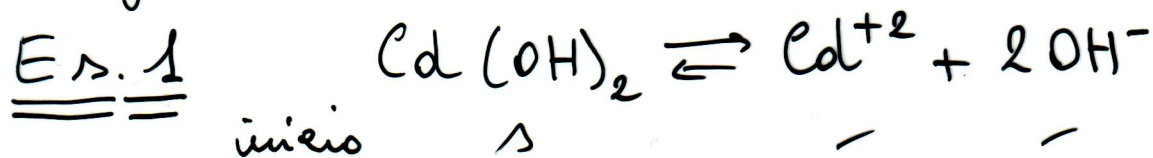
Sciogliamolo in una solut. contenente $\text{Na}_2\text{SO}_4 \ 10^{-2} \text{ M}$



$$\Delta = \frac{K_{ps}}{e} = \frac{10^{-11}}{10^{-2}} = 10^{-9} \text{ M}$$

casi particolari: A - Lo ione a comune deriva dall'equilibrio di dissociazione dell' H_2O :

Gli ioni OH^- provenienti dalla dissociaz. di H_2O possono influenzare le solubilità di idrossidi poco solubili:



inizio

Δ

-

-

eq

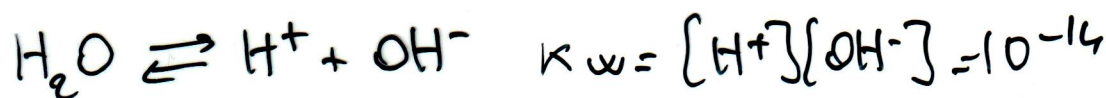
-

Δ

2Δ

$$K_{ps} = [Cd^{+2}][OH^-]^2 = 4\Delta^3 \approx 10^{-14}$$

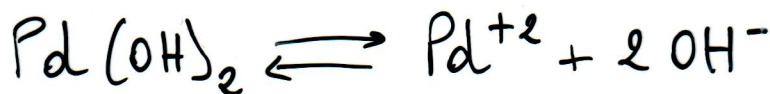
$$\Delta = \sqrt[3]{\frac{10^{-14}}{4}} \approx 10^{-5} M; \quad [OH^-]_{Cd(OH)_2} \approx 2 \cdot 10^{-5} M$$



$$[OH^-]_{H_2O} = 10^{-7} M$$

$$[OH^-]_{Cd(OH)_2} \gg [OH^-]_{H_2O} \quad ; \quad [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-5}} = 5 \cdot 10^{-10} M$$

Es. 2



$$K_{ps} = [Pd^{+2}][OH^-]^2 = 4\Delta^3 \approx 10^{-31}$$

$$\Delta = \sqrt[3]{\frac{10^{-31}}{4}} \approx 10^{-11} ; \quad [OH^-]_{Pd(OH)_2} \approx 2 \cdot 10^{-11} M$$

$$[OH^-]_{Pd(OH)_2} \ll [OH^-]_{H_2O}$$

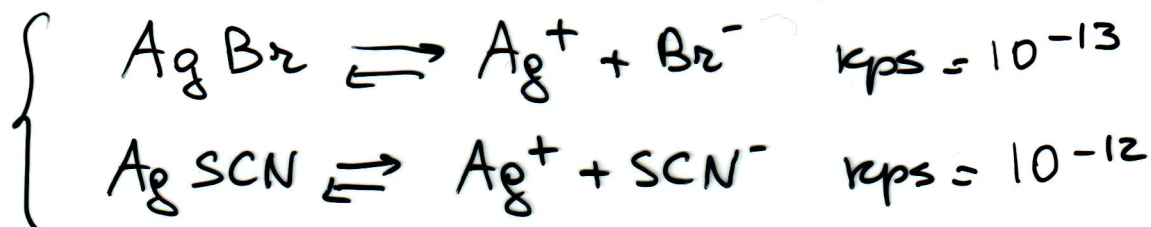
$$[OH^-]_{H_2O} = 10^{-7} M$$

$$[Pd^{+2}][OH^-]^2 = [Pd^{+2}] \cdot [OH^-]_{H_2O}^2 = K_{ps} = \Delta \cdot c^2$$

$$[Pd^{+2}] = \Delta = \frac{K_{ps}}{c^2} = \frac{10^{-31}}{10^{-14}} = 10^{-17} M$$

B - Lo ione a comune deriva dall'equilibrio di dissociazione di un sale anch'esso poco solubile:

Es. 1 Contemporanea presenza di due corpi di fondo con valori di K_{ps} prossimi e con uno ione a comune



3 incognite: $[\text{Ag}^+]$, $[\text{Br}^-]$ e $[\text{SCN}^-]$

3 equazioni: $K_{ps\text{AgBr}}$, $K_{ps\text{AgSCN}}$, elettroneutralità

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] + [\text{SCN}^-]$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps\text{AgBr}}}{[\text{Ag}^+]} + \frac{K_{ps\text{AgSCN}}}{[\text{Ag}^+]}; [\text{Ag}^+]^2 = K_{ps\text{AgBr}} + K_{ps\text{AgSCN}}$$

$$[\text{Ag}^+]^2 = 1,1 \cdot 10^{-12} \text{ M}; \underline{[\text{Ag}^+] = 10^{-6} \text{ M}}$$

$$\underline{[\text{Br}^-] = 10^{-7} \text{ M}}; \underline{[\text{SCN}^-] = 10^{-6} \text{ M}}$$

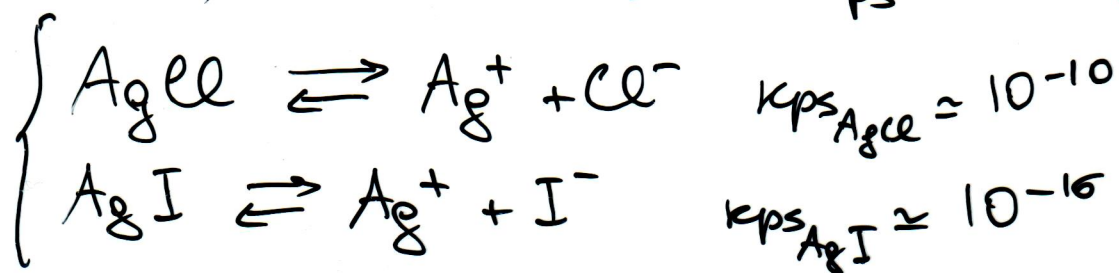
Dagli equilibri singoli e indipendenti avremmo:

$$[\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = K_{ps} = \lambda^2; \lambda = [\text{Br}^-] = \sqrt{K_{ps}} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+][\text{SCN}^-] = K_{ps} = \lambda^2; \lambda = [\text{SCN}^-] = \sqrt{K_{ps}} = 10^{-6} \text{ M}$$

Es. 2

Contemporanea presenza di due corpi di fondo
con ione a comune ma K_{ps} molto diversi



$$[Ag^+] = [Cl^-] + [I^-] = \frac{K_{ps_{AgCl}}}{[Ag^+]} + \frac{K_{ps_{AgI}}}{[Ag^+]}$$

$$[Ag^+]^2 = K_{ps_{AgCl}} + K_{ps_{AgI}} = 10^{-10} + 10^{-16} \approx 10^{-10} \text{ M}$$

$$\underline{[Ag^+] = 10^{-5} \text{ M}} ; \underline{[Cl^-] = 10^{-5} \text{ M}} ; \underline{[I^-] = \frac{10^{-16}}{10^{-5}} = 10^{-11} \text{ M}}$$

Dagli equilibri considerati separatamente
avremmo avuto:

$$[Ag^+][Cl^-] = K_{ps} = s^2 = 10^{-10} ; s = [Cl^-] = 10^{-5} \text{ M}$$

$$[Ag^+][I^-] = K_{ps} = s^2 = 10^{-16} ; s = [I^-] = 10^{-8} \text{ M}$$

3. Influenza della forza ionica sulla solubilità.

L'espressione delle leggi degli equilibri chimici
(e tutte le relaz. che ne derivano, tra cui il K_{ps})
è valida solo per SOLUZIONI DILUITE.

In soluzioni concentrate la concentrazione attiva
(o attività) degli ioni presenti è diminuita rispetto
a quelle che si ha in soluz. diluite per le
interazioni tra gli ioni stessi.

$$c \cdot f = a \rightarrow \text{attività}$$

↓
coefficiente di attività

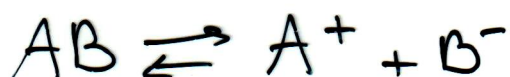
$$c \cdot f = a$$

Il coefficiente di attività f varia tra 0 e 1 e dipende dalla concentrazione e dalla carica degli ioni presenti in soluzione, cioè dipende dalla **FORZA IONICA** della soluzione

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + c_3 z_3^2 \dots)$$

μ = forza ionica ; c = concentraz. ioni ; z = carica ioni

La SOLUBILITÀ di un composto è funzione del suo coefficiente di attività:

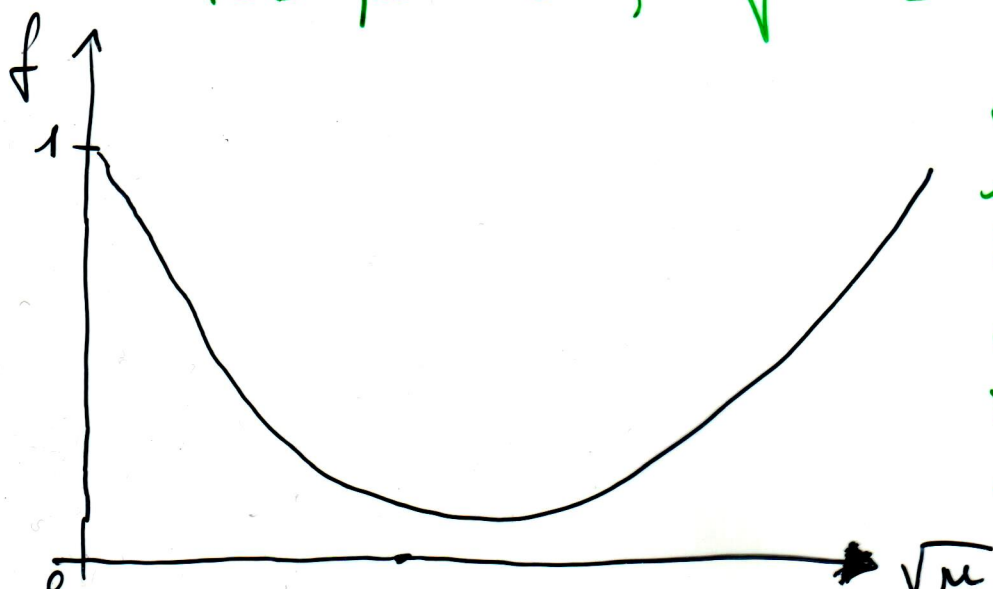


$$K_{ps_{AB}} = [A^+] \cdot f_A \cdot [B^-] \cdot f_B = \Delta^2 \cdot f_A \cdot f_B$$

$$\Delta = \sqrt{\frac{K_{ps_{AB}}}{f_A \cdot f_B}} > \sqrt{K_{ps_{AB}}}$$

Più piccolo è il coeff. di attività di un composto, maggiore sarà la sua solubilità.

Per $\mu \rightarrow 0$, $f \rightarrow 1$

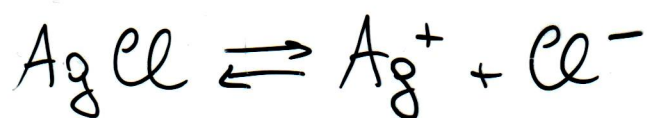


all'aumentare di μ , f diminuisce e quindi Δ aumenta.

Quando μ aumenta di molto, inizia ad aumentare anche f e allora Δ diminuisce.

Alte μ = bassissime

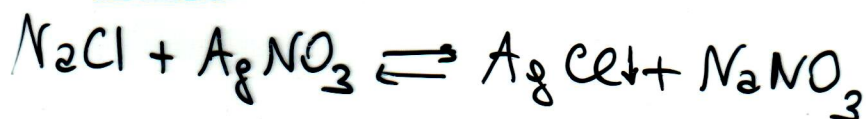
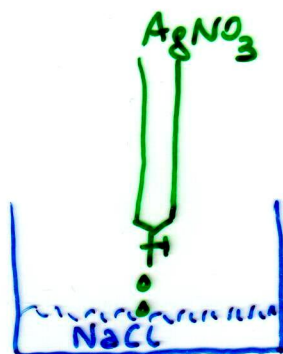
4. DINAMICA DELLA FORMAZIONE DI PRECIPITATI



$P_i = K_{ps}$ → soluz. satura -

$P_i > K_{ps}$ → si ha precipitazione ↓

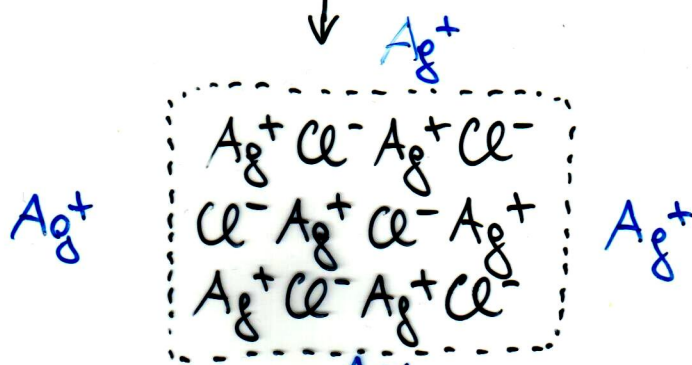
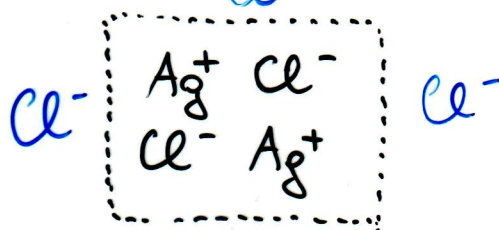
$P_i < K_{ps}$ → non si ha precipitazione ↗



$P_i > K_{ps}$ ma non si ha subito precipitazione



germi microcristallini
 Cl^-



↓
 mare e corno
 oli reattivo
 coniche
 $P_i \gg K_{ps}$

germi microcristallini

la tendenza di un solido ad assumere

forma geom. regolare e minima superf.

> repulsione

la repulsione > tendenza a forma geometrica regolare e minima superf.

micelle (sol)

aggiunta lenta

aggiunta veloce

per
- riscaldamento.
- aggiunte elettroliti
- aggiunta disidratanti (alcool)

flocculazione

sost. idrofile sost. idrofobe

precipitato colloidale gelatinoso, fiocoso (gel)

precipitato colloidale caseoso

digestione

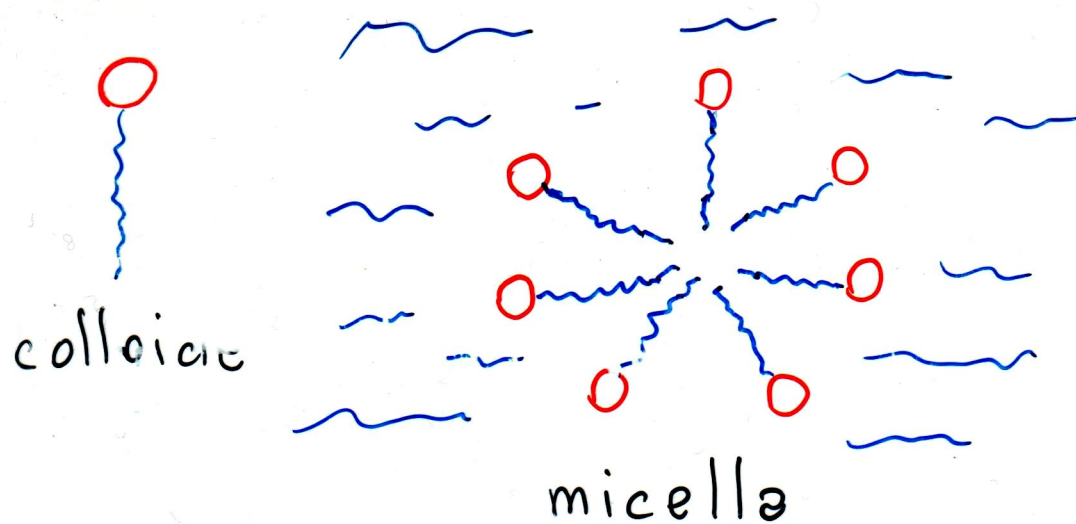


si accrescono lentamente

non si accrescono; si formano altri germi microcristallini

precipitato a cristalli piccoli, amorfo, estremamente suddiviso

precipitato a cristalli grandi, facil. filtrabili



Concentrazione Critica Micellare (CMC) = la minima concentrazione di colloide al di sopra della quale si formano in acqua micelle.

Soluzione vera: ϕ particelle $< 1 \mu\text{m}$

Soluzione colloidale: ϕ $1 \mu\text{m} - 100 \mu\text{m}$

Sospensione: ϕ particelle $\gg 1 \mu$

5. FATTORI FISICI E CHIMICI CHE INFLUENZANO LA FORMAZIONE DI PRECIPITATI

FATTORI FISICI: la temperatura

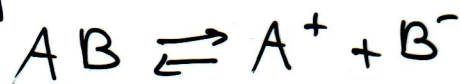
- favorisce il processo di **digestione** di un precipitato
- fa variare il K_{ps} dei composti poco solubili, ma nel nostro campo di lavoro ($20 \div 100^\circ\text{C}$) in modo trascurabile

Es. $K_{ps} \text{HgS}$ a $20^\circ\text{C} = 10^{-52}$; $K_{ps} \text{HgS}$ a $100^\circ\text{C} = 10^{-40}$

Importante eccezione, il PbCl_2 solubile a caldo.

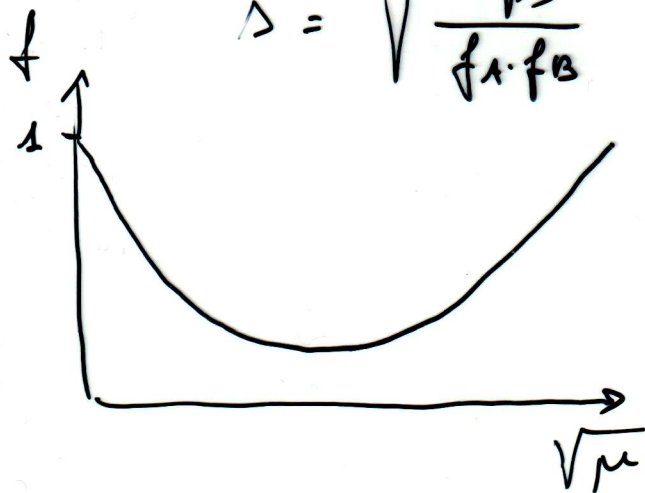
FATTORI CHIMICI: a) forza ionica μ

$\mu = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$ è una relazione che tiene conto delle concentrazioni e delle cariche degli ioni; è pertanto il parametro più importante da cui dipende il coefficiente di attività f di unione



$$K_{ps} = [A^+] \cdot f_A \cdot [B^-] f_B = \Delta^2 \cdot f_A \cdot f_B$$

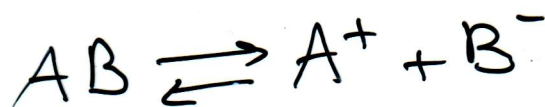
$$\Delta = \sqrt{\frac{K_{ps}}{f_A \cdot f_B}} \quad (> \sqrt{K_{ps}})$$



$$\mu = 0 ; f = 1$$

all'aumento di μ , f diminuisce (e quindi aumenta); all'aumentare parecchio di μ , f anche aumenta, provocando una netta Δ di Δ

b) idrolisi



c) pH del mezzo

Es. pH = 0 $[H^+] = 1M$ consideriamo i solfuri

MnS

$$K_{ps} = 10^{-13}$$

CuS

$$K_{ps} = 10^{-35}$$

HgS

$$K_{ps} = 10^{-52}$$

in cui i cationi Mn^{+2} , Cu^{+2} e Hg^{+2} siano tutti in conc. 0,1 M

Alla soluzione $\begin{cases} \text{Mn}^{+2} \\ \text{Cu}^{+2} \\ \text{Hg}^{+2} \end{cases} \quad 0.1 \text{ M}$
 $\text{pH} = 0$

aggiungiamo solut. satura di $\text{H}_2\text{S} = [\text{H}_2\text{S}] = 0.1 \text{ M}$
 gli ioni $\text{S}^{=}$ disponibili in soluzione saranno:

$$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S}^{=}$$

$$K_{e,2} = \frac{[\text{S}^{=}] [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]} \approx 10^{-20} = \frac{[\text{S}^{=}] \cdot 1}{0.1}$$

$$[\text{S}^{=}] \approx 10^{-21} \text{ M}$$

Vediamo i prodotti ionici (P_i) dei solfuri:

$$[\text{Mn}^{+2}] [\text{S}^{=}] = 0.1 \cdot 10^{-21} = 10^{-22} < K_{ps_{\text{MnS}}} (10^{-13})$$

$$[\text{Cu}^{+2}] [\text{S}^{=}] = 0.1 \cdot 10^{-21} = 10^{-22} > K_{ps_{\text{CuS}}} (10^{-35}) \downarrow$$

$$[\text{Hg}^{+2}] [\text{S}^{=}] = 0.1 \cdot 10^{-21} = 10^{-22} > K_{ps_{\text{HgS}}} (10^{-52}) \downarrow$$

Si ha quindi, a $\text{pH} = 0$, la precipitazione di
 CuS e HgS .

A quale pH precipiterà allora MnS ?

$$P_i = K_{ps} = [\text{Mn}^{+2}] [\text{S}^{=}] = 10^{-13} ; [\text{S}^{=}] = \frac{10^{-13}}{[\text{Mn}^{+2}]} =$$

$$= \frac{10^{-13}}{0.1} = 10^{-12} \text{ M} ; K_{e,2} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{=}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 10^{-20}$$

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{10^{-20} \cdot [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{=}]} = \frac{10^{-20} \cdot 0.1}{10^{-12}} = 10^{-9} ; [\text{H}^+] \approx 10^{-5}$$

$$\text{pH} \approx 5$$

6. INQUINAMENTO DEI PRECIPITATI

I precipitati sono spesso inquinati da elementi che non sarebbero dovuti precipitare in quel momento, con quella reazione.

La CONTAMINAZIONE dei precipitati si può classificare in base a:

A - al momento in cui si verifica

B - al meccanismo con cui avviene

A : si può avere contaminazione per

COPRECIPITAZIONE

i precipitati si contaminano al momento delle precipit.

POSTPRECIPITAZIONE

si ha contaminazione dopo che è già avvenuta la precipit.

B : in base al meccanismo di inquinamento si può avere contaminazione per

ADSORBIMENTO

subst. estranee sono adsorbite sulla superficie del precipitato (è \propto alla estensione superficiale)

SOSTITUZ. ISOMORFA

subst. estranee me simili (ad es. per raggio ionico) sono inglobate nel cristallo al posto degli ioni che ci si aspetta (es. Ba^{+2} al posto di Pb^{+2})

OCCCLUSIONE

il cristallo si ingloba tanto rapidamente che in globa aliquote di acqua + impurità estranee.

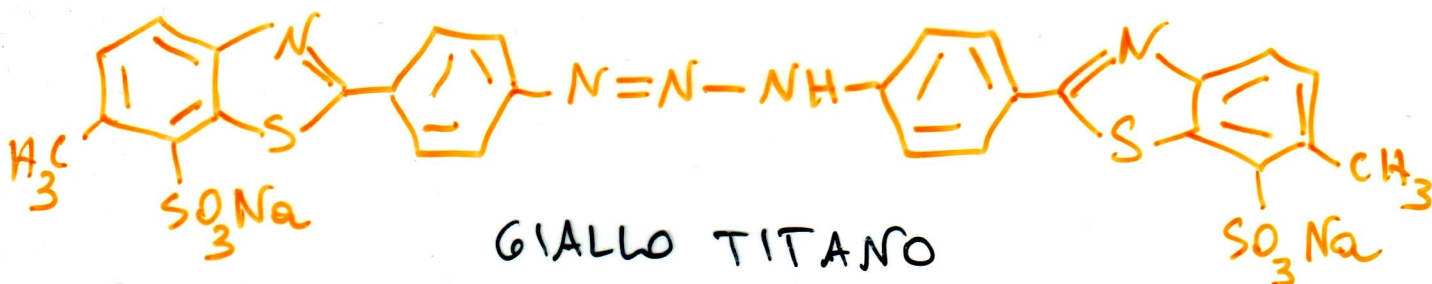
SAGGI DI RICONOSCIMENTO CHE SFRUTTANO IL FENOMENO DELL' ASSORBIMENTO

Alcuni reattivi organici si legano a ioni o molecole inorganiche

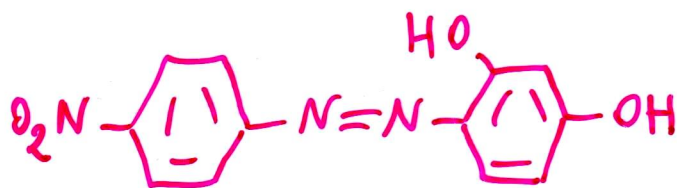
a - in rapporti non stechiometrici

b - mediante legami non ben definiti

Es. riconoscimento di $Mg(OH)_2$ con GIALLO
TITANO o con MAGNESONE



colorante giallo che viene adsorbito da $Mg(OH)_2$ formando un precipitato rosa (il color. solo in solut. alcalina dà colorat. giallo-bruno).

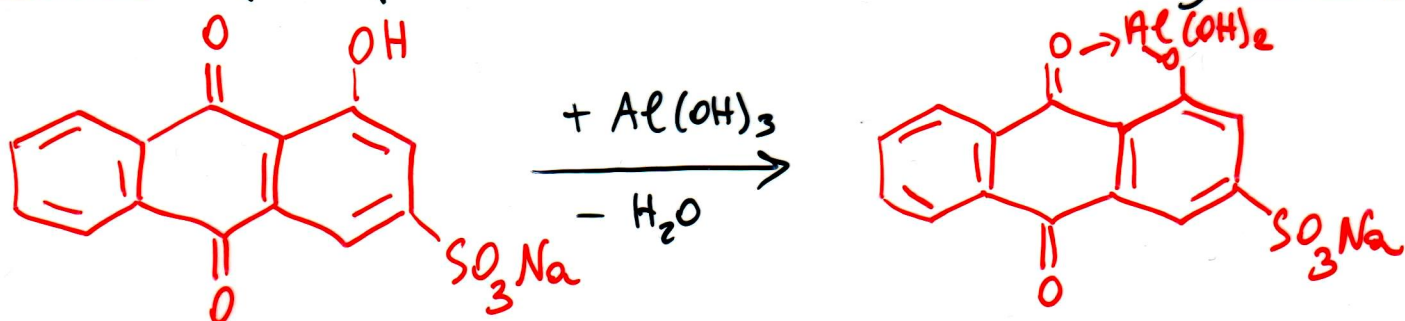


MAGNESONE

In solut. acide, il reattivo dà colorat. gialle. Alcalinizzandolo si ha colorat. VIOLETTA del reattivo ed, in presenza di $Mg(OH)_2$, formazione di precipitato blu. Fare prova in bianco.

Es. riconoscimento di $Al(OH)_3$ con ALIZARINA S

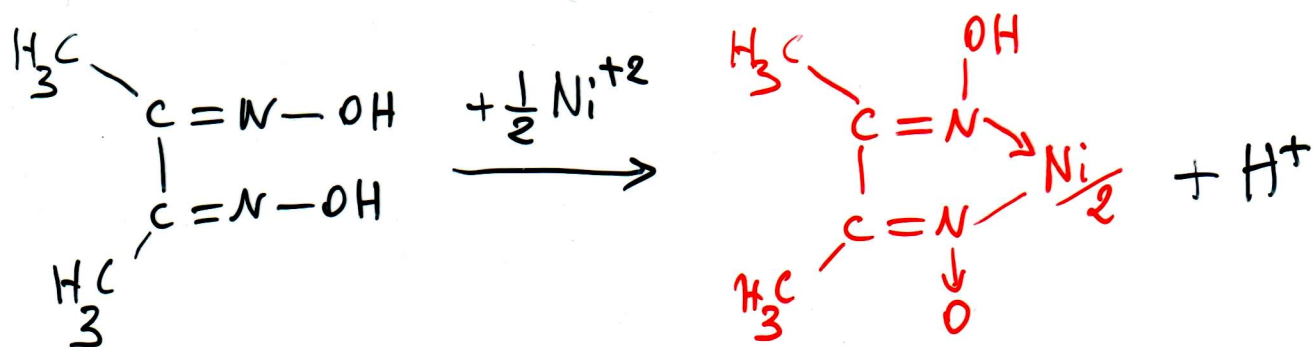
L'ALIZARINA S forma con l' $Al(OH)_3$ una "lacca" (complesso interno insolubile) rosso



Il prodotto formasi ADSORBE poi, però, altro $Al(OH)_3$.

Questo saggio è un esempio di REAZ. DI COMPLESSAZ. PIÙ ADSORBIMENTO.

Si sfrutta solo una reaz. di complessazione invece ed es., nel saggio per riconoscimento del NICKEL con DIACETIL DIOSSIMA:



complesso interno insolubile rosso fragola

7. INVECCHIAMENTO DEI PRECIPITATI

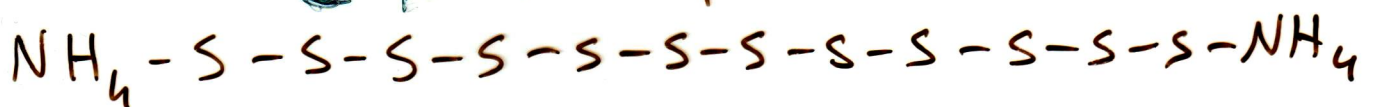
Per fenomeni di

- ADSORBIMENTI
- DESORBIMENTI
- VARIAZIONE CONTENUTO DI ACQUA
- VARIAZIONI DELLO STATO DI OSSIDAZIONE

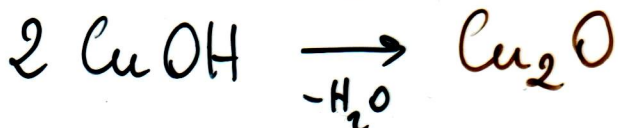
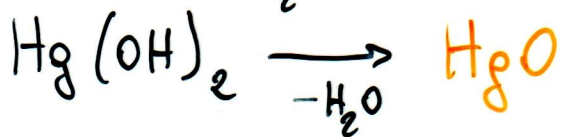
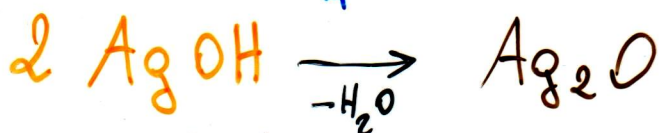
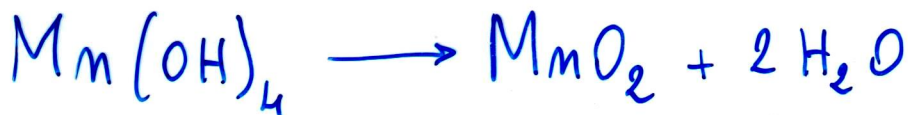
Es. 1. Polisolfuro d'ammonio

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ = solfuro d'ammonio

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ = polisolfuro d'ammonio



Es. 2. Idrossidi di cationi pesanti



Es. 3. Ossidazione di solfuri a solfidrati

