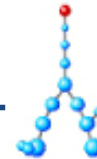


Precipitazione Frazionata



Se due anioni formano sali poco solubili con un medesimo catione, oppure, se due cationi formano sali poco solubili con il medesimo anione, il composto meno solubile è il primo a precipitare quando la soluzione che li contiene entrambi viene trattata con il reattivo precipitante.

In questo modo è possibile separare quantitativamente due sali.

Per esempio trattando una miscela che contiene ioduri e cloruri con una soluzione di nitrato d'argento precipiterà prima lo ioduro d'argento, che è meno solubile, ed il cloruro di argento precipiterà quando in soluzione sarà rimasta solo una quantità trascurabile di ioduri.

$$K_{ps}^{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = 1,8 \times 10^{-10}$$

$$K_{ps}^{AgI} = [Ag^+][I^-] = 8,3 \times 10^{-17}$$

$$[Ag^+] = \frac{K_{psAgI}}{[I^-]} = \frac{K_{psAgCl}}{[Cl^-]} \Rightarrow \frac{[I^-]}{[Cl^-]} = \frac{K_{psAgI}}{K_{psAgCl}} = \frac{8,3 \times 10^{-17}}{1,8 \times 10^{-10}} = 4,6 \times 10^{-7}$$

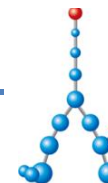
Uno ione si considera completamente precipitato quando la sua concentrazione iniziale diminuisce fino allo 0,01% cioè di 10000 volte.
(Diff di concentrazione fra i sali per una separazione quantitativa 10^{-5})

Esercizio n9

Un litro di soluzione contiene CaCl_2 0.1M e KI 0.1M. Sapendo che $K_{ps} \text{PbCl}_2 = 1.70 \cdot 10^{-5}$ e $K_{ps} \text{PbI}_2 = 7.90 \cdot 10^{-9}$ calcolare quanti mL di una soluzione contenente Pb 0.0025M si devono aggiungere per iniziare la precipitazione dell'alogenuro di Pb^{2+} meno solubile. E' possibile separare quantitativamente i due anioni considerando completa la precipitazione quando la concentrazione di anione meno solubile è inferiore a $1 \cdot 10^{-5}$ M?

svolgimento

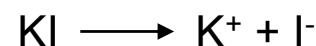
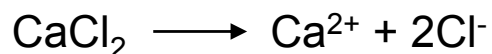
- Individuazione dell'alogenuro meno solubile mediante valutazione della stechiometria dell'equilibrio di solubilità e confronto dei valori di K_{ps} dei due sali;
- Calcolo $[Pb^{2+}]$ necessaria alla precipitazione di PbI_2 ;
- Calcolo mL soluzione Pb^{2+} 0,0025M da utilizzare;
- calcolo $[Pb^{2+}]$ al momento della precipitazione di $PbCl_2$;
- Utilizzo il valore di $[Pb^{2+}]$ trovato per calcolare $[I^-]$ al momento della precipitazione di $PbCl_2$.



ESERCIZIO 4

Un litro di soluzione contiene CaCl_2 0.100 M e KI 0.100 M.

Sapendo che $K_{ps} \text{PbCl}_2 = 1.70 \times 10^{-5}$ e $K_{ps} \text{PbI}_2 = 7.90 \times 10^{-9}$ calcolare quanti mL di una soluzione contenente Pb 0.0025M si devono aggiungere per iniziare la precipitazione dell'alogenuro di Pb^{2+} meno solubile. È possibile separare quantitativamente i due anioni considerando completa la precipitazione quando la concentrazione di anione è inferiore a 1×10^{-5} M?



L'alogenuro meno solubile è PbI_2

Poiché $K_{ps\text{PbI}_2} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^2$ calcolo la $[\text{Pb}^{2+}]$ necessaria per la precipitazione $\frac{7.90 \times 10^{-9}}{(0.100)^2} = 7.90 \times 10^{-7} \text{ M}$

Calcolo il numero di moli di Pb^{2+} necessarie $7.90 \times 10^{-7} \text{ moli} / \text{L} \times 1\text{L} = 7.90 \times 10^{-7} \text{ moli}$

In base alla concentrazione della soluzione di Pb^{2+} calcolo i mL da aggiungere

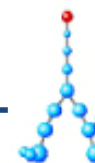
$$\frac{7.90 \times 10^{-7} \text{ moli}}{0.0025 \text{ moli} / \text{L}} = 3.16 \times 10^{-4} \text{ L} \times 1000 = 0.316 \text{ mL}$$

Calcolo la $[\text{Cl}^-]$ in soluzione $0.100 \times 2 = 0.200 \text{ M}$

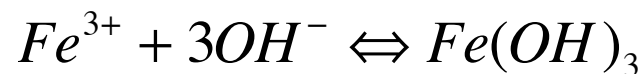
Poiché $K_{ps\text{PbCl}_2} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2$ calcolo la $[\text{Pb}^{2+}]$ necessaria per la precipitazione $\frac{1.70 \times 10^{-5}}{(0.200)^2} = 4.25 \times 10^{-4} \text{ M}$

Calcolo la $[\text{I}^-]$ al momento della precipitazione di PbCl_2 $\sqrt{\frac{7.9 \times 10^{-9}}{4.25 \times 10^{-4}}} = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$

Poiché la concentrazione è $>$ di 1×10^{-5} i due alogenuri non si possono separare



Molti cationi formano idrossidi poco solubili. Per esempio:

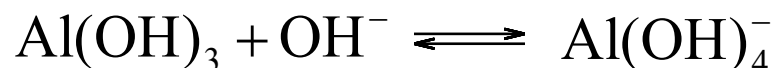
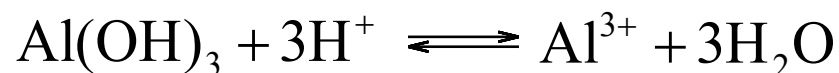


Il pH di precipitazione di un idrossido si può calcolare se è noto il prodotto di solubilità dell'idrossido stesso.

Gli idrossidi di tutti i metalli, eccetto i metalli alcalini, calcio, stronzio, bario e tallio (I), sono poco solubili e vengono precipitati dalle soluzioni dei corrispondenti sali per aggiunta di alcali (analisi qualitativa).

Per trattamento con acidi gli idrossidi si ridisciolgono più o meno facilmente.

Gli idrossidi di alcuni metalli si ridisciolgono anche in un eccesso di alcali perché formano idrossometallati legando a sé altri OH^{-} . Per esempio:



Sostanze di questo tipo vengono chiamate anfotere.

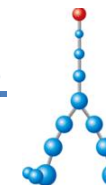
Tra gli idrossidi anfoteri più comuni vi sono $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, ...

ESERCIZIO n10

Una soluzione contiene $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 0.08M e FeCl_2 0.15M. Calcolare i pH in corrispondenza dei quali inizia la precipitazione di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Fe}(\text{OH})_2$ sapendo che K_{ps} di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ è $1.20 \cdot 10^{-11}$ mentre K_{ps} $\text{Fe}(\text{OH})_2$ è $1,64 \cdot 10^{-14}$. Valutare se è possibile separarli quantitativamente considerando completa la precipitazione quando la concentrazione del catione formante l'idrossido meno solubile è inferiore a $1.0 \cdot 10^{-5}$.

svolgimento

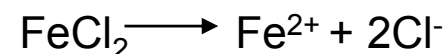
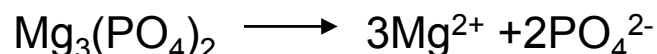
- Calcolo $[\text{OH}^-]$ dalla K_{ps} previo calcolo concentrazione cationi;
- Calcolo del valore di pH di precipitazione dei due idrossidi;
- Individuazione del catione dell'idrossido meno solubile: valutazione stechiometria dell'equilibrio di solubilità degli idrossidi e confronto dei valori di K_{ps} ;
- Calcolo della $[\text{Fe}^{2+}]$ sostituendo nell'equazione della K_{ps} di $\text{Fe}(\text{OH})_2$ il valore di $[\text{OH}^-]$ nel momento in cui inizia la precipitazione di $\text{Mg}(\text{OH})_2$;



ESERCIZIO 3

Una soluzione contiene $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 0.080 M e FeCl_2 0.150 M.

Calcolare i pH in corrispondenza dei quali inizia la precipitazione di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Fe}(\text{OH})_2$ sapendo che $K_{\text{ps}} \text{Mg}(\text{OH})_2 = 1.20 \times 10^{-11}$ e $K_{\text{ps}} \text{Fe}(\text{OH})_2 = 1.64 \times 10^{-14}$. È possibile separarli quantitativamente considerando completa la precipitazione quando la concentrazione del catione formante l'idrossido meno solubile è inferiore a $1 \cdot 10^{-5}$?



Calcolo la [] di Mg^{2+} in soluzione $0.080 \times 3 = 0.240 \text{M}$

Poiché $K_{\text{ps}} \text{Mg}(\text{OH})_2 = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$ calcolo la $[\text{OH}^-]$ al momento della precipitazione:

$$\sqrt{\frac{1.20 \times 10^{-11}}{0.240}} = 7.07 \times 10^{-6} [\text{OH}^-]$$

Calcolo poi il pOH (-log[OH⁻]): 5.15 e il pH (14-pOH) di precipitazione di $\text{Mg}(\text{OH})_2$: 8.85

Poiché $K_{\text{ps}} \text{Fe}(\text{OH})_2 = [\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$ calcolo la $[\text{OH}^-]$ al momento della precipitazione:

$$\sqrt{\frac{1.64 \times 10^{-14}}{0.150}} = 3.31 \times 10^{-7} [\text{OH}^-]$$

Calcolo poi il pOH (-log[OH⁻]): 6.48 e il pH (14-pOH) di precipitazione di $\text{Fe}(\text{OH})_2$: 7.52

Calcolo la $[\text{Fe}^{2+}]$ a pH 8.85 $\frac{1.64 \times 10^{-14}}{(7.07 \times 10^{-6})^2} = 3.28 \times 10^{-4}$

Poiché la concentrazione è > di 1×10^{-5} i due idrossidi non si possono separare

ESERCIZIO n11

E' possibile separare quantitativamente come solfuri da una soluzione che sia 0.1 M i cationi Cd^{2+} e Ti^{+} ?

Calcolare il valore di pH richiesto per avere la separazione dei due sali di una soluzione satura di H_2S (0.1M)?

$$K_{\text{ps}} \text{ CdS} = 2 \cdot 10^{-27}$$

$$K_{\text{ps}} \text{ Ti}_2\text{S} = 6 \cdot 10^{-22}$$

$$K_1 = 9.6 \cdot 10^{-8}$$

$$K_2 = 1.3 \cdot 10^{-15}$$

Svolgimento

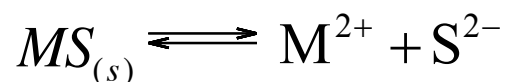
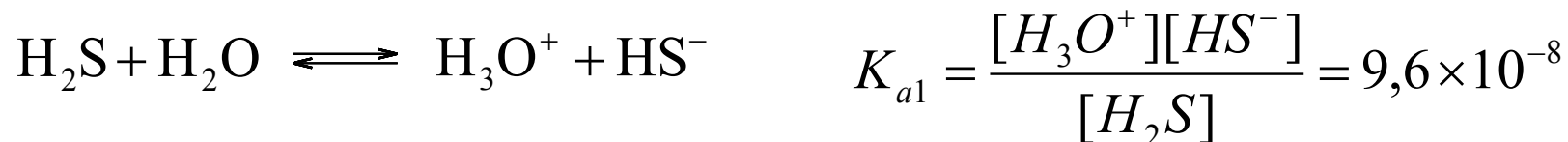
- Calcolo e confronto i valori di $[S^{2-}]$ al momento della precipitazione dei due sali CdS e Ti_2S per stabilire qual è il sale meno solubile;
- Stabilisco se i due sali si possono separare calcolando $[S^{2-}]$ nel momento in cui il sale meno solubile è precipitato quantitativamente;
- Utilizzo questo valore per calcolare $[H^+]$ al momento di fine precipitazione del sale meno solubile per poi ottenere il valore di pH;
- Calcolo il valore di $[H^+]$ al momento di inizio precipitazione del sale più solubile per poi ottenere il secondo valore di pH.



Molti cationi formano solfuri poco solubili con K_{ps} che variano da 10^{-10} a 10^{-90} .

In analisi vengono quindi precipitati mediante ioni S^{2-} la cui concentrazione può essere variata in un intervallo

$$0,1 \text{ M} < [S^{2-}] < 10^{-22} \text{ M:}$$



$$K_{ps} = [M^{2+}][S^{2-}]$$

$$\text{Solubilità} = [M^{2+}]$$

Essendo una soluzione satura di solfuro di idrogeno circa 0,1 M

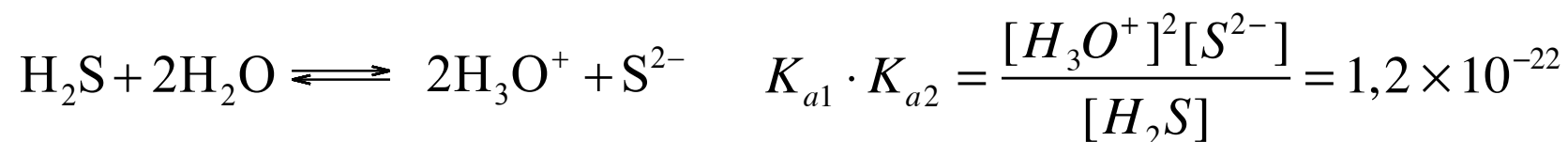
$$0,1 = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]$$



Possiamo fare delle semplificazioni perché $[S^{2-}] + [HS^-] \ll [H_2S]$

Quindi

$$0,1 \text{ M} = [H_2S]$$

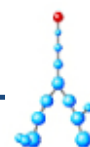


$$\frac{[H_3O^+]^2 [S^{2-}]}{0,1} = 1,2 \times 10^{-22}$$

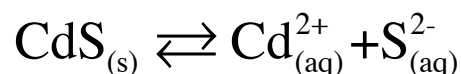
$$[S^{2-}] = \frac{1,2 \times 10^{-23}}{[H_3O^+]^2}$$

$$K_{ps} = [M^{2+}] \frac{1,2 \times 10^{-23}}{[H_3O^+]^2}$$

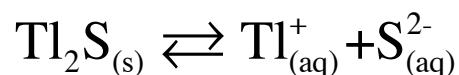
$$[M^{2+}] = \frac{[H_3O^+]^2 K_{ps}}{1,2 \times 10^{-23}}$$



È possibile separare quantitativamente come solfuri da una soluzione che sia 0,10 M i cationi Cd^{2+} e Tl^{+} ?



$$K_{ps}^{\text{CdS}} = [\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 2 \times 10^{-27}$$



$$K_{ps}^{\text{Tl}_2\text{S}} = [\text{Tl}^{+}]^2[\text{S}^{2-}] = 6 \times 10^{-22}$$

Tl_2S inizierà a precipitare quando:

$$K_{ps}^{\text{Tl}_2\text{S}} = 0,1^2 \times [\text{S}^{2-}] = 6 \times 10^{-22}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 6 \times 10^{-20} \text{ M}$$

CdS inizierà a precipitare quando:

$$K_{ps}^{\text{CdS}} = 0,1 \times [\text{S}^{2-}] = 2 \times 10^{-27}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 2 \times 10^{-26} \text{ M}$$

Precipiterà prima CdS perchè richiede un $[\text{S}^{2-}]$ inferiore

Consideriamo di avere rimosso quantitativamente il Cd^{2+} quando la sua concentrazione sia 1/10000 rispetto a quella iniziale, quindi $[\text{Cd}^{2+}] \ll 1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$.

$$K_{ps}^{\text{CdS}} = 1 \times 10^{-5} [\text{S}^{2-}] = 1 \times 10^{-27}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 1 \times 10^{-22} \text{ M}$$

Poiché la concentrazione di $[\text{S}^{2-}]$ richiesta per rimuovere tutto il Cd è inferiore a quella richiesta per precipitare Tl_2S i due cationi si possono separare quantitativamente



In alternativa possiamo calcolare quale sarà la $[Cd^{2+}]$ nel momento in cui incomincia a precipitare Tl_2S : $K_{ps}^{CdS} = [Cd^{2+}] \times [6 \times 10^{-20}] = 2 \times 10^{-27}$

$$[Cd^{2+}] = \frac{2 \times 10^{-27}}{6 \times 10^{-20}} = 3,3 \times 10^{-8} M$$

Poiché la concentrazione di $[Cd^{2+}]$ nel momento in cui incomincia a precipitare Tl_2S è inferiore a quella richiesta per considerare avvenuta la separazione ($1,0 \times 10^{-5} M$) i due cationi si possono separare quantitativamente.

Poiché la concentrazione di ioni S^{2-} dipende anche dal pH della soluzione possiamo calcolare l'intervallo $[H_3O^+]$ richiesto per avere la separazione in una soluzione satura di H_2S .

$$[S^{2-}] = \frac{1,2 \times 10^{-22}}{[H_3O^+]^2}$$

$$[H_3O^+]^2 = \frac{1,2 \times 10^{-22}}{[S^{2-}]}$$

Per la precipitazione completa di CdS :

$$[H_3O^+]^2 = \frac{1,2 \times 10^{-22}}{1 \times 10^{-22}} = 1,2$$

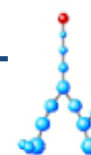
$$[H_3O^+] = 1,1 M$$

Per incominciare la precipitazione di Tl_2S :

$$[H_3O^+]^2 = \frac{1,2 \times 10^{-22}}{6 \times 10^{-20}} = 2,0 \times 10^{-3}$$

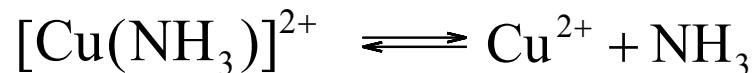
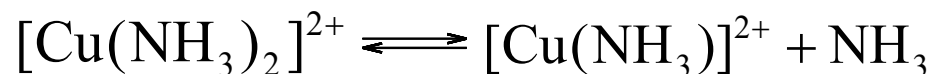
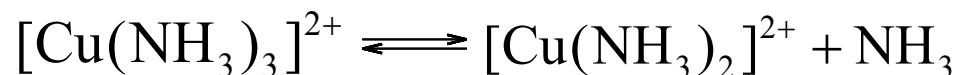
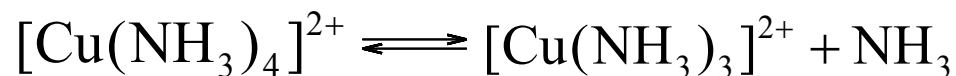
$$[H_3O^+] = 0,045 M$$

Complessi e Stabilità



La stabilità dei complessi in soluzione si misura applicando la legge degli equilibri alla reazione di dissociazione del complesso.

Per esempio il catione complesso $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ è più o meno dissociato secondo i seguenti equilibri:



A ciascuno di questi equilibri corrispondono le seguenti costanti di instabilità:

$$k_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+} [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}$$

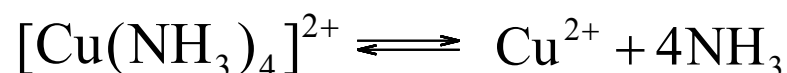
$$k_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+} [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}}$$

$$k_3 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+} [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}}$$

$$k_1 = \frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}}$$



La reazione di dissociazione globale è:



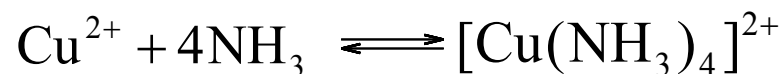
cui corrisponde la costante globale:

$$K_{i,4} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}$$

K_i = costante di instabilità

$$K_{i,n} = k_1 \cdot k_2 \cdot \dots \cdot k_n$$

$$\text{p}K_i = -\log K_i$$



$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

$$1/K_i = \beta_n = \text{costante di stabilità o di formazione}$$

ESERCIZIO n12

Una soluzione viene preparata sciogliendo AgNO_3 e NaCl in acqua. Alla soluzione vengono addizionati 40.0mL di una soluzione di NH_3 3.8M ed il volume della soluzione viene portato a 100mL con acqua per avere le concentrazioni finali di $1.50 \cdot 10^{-2}$ per AgNO_3 e $8.0 \cdot 10^{-2}$ di NaCl . Sapendo che $K_{ps} \text{ AgCl} = 1.56 \cdot 10^{-10}$ e che $K_{inst} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 6.0 \cdot 10^{-8}$ dire se precipita AgCl .

svolgimento

- Calcolo $[Ag^+]$ libero usando K_{inst} ;
- Calcolo del quoziente di solubilità Q e confronto con valore di K_{ps} di $AgCl$ per stabilire se è possibile far precipitare il sale.



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 $K_{ps} \text{ AgCl} = 1.56 \cdot 10^{-10}$ e che $K_{inst} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 6.0 \cdot 10^{-8}$ dire se precipita AgCl .

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



è la seguente:

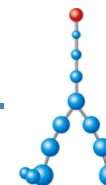
$$K_{inst} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = 6.0 \cdot 10^{-8}$$

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:

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



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

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

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

AgCl non precipita.

Esercizio 13

Calcolare la solubilità in acqua di AgCl e in NH_4OH 1M.

$$K_{\text{ps}} \text{ AgCl} = 1,2 \cdot 10^{-10}$$

$$K_{\text{inst}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 7 \cdot 10^{-8}$$

Esercizio 14

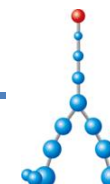
Usando $1 \cdot 10^{-6}$ come criterio per la rimozione quantitativa determinare se è possibile usare:

- a) SO_4^{2-} per separare Ba^{2+} da Sr^{2+} in una soluzione che all'inizio è 0.10M in Sr^{2+} e 0.25M in Ba^{2+} .
- b) SO_4^{2-} per separare Ba^{2+} da Ag^+ in una soluzione che all'inizio è 0.40M in ciascun catione.

Per Ag_2SO_4 $K_{ps} = 1,60 \cdot 10^{-5}$

Per BaSO_4 $K_{ps} = 1,10 \cdot 10^{-10}$

Per SrSO_4 $K_{ps} = 3,20 \cdot 10^{-7}$



ESERCIZIO 3

usando 1.0×10^{-6} M come criterio per la rimozione quantitativa determina se è possibile usare:

- a) SO_4^{2-} per separare Ba^{2+} da Sr^{2+} in una soluzione che all'inizio è 0.10 M in Sr^{2+} e 0.25 M in Ba^{2+}
- b) SO_4^{2-} per separare Ba^{2+} da Ag^+ in una soluzione che all'inizio è 0.040 M in ciascun catione.

Per Ag_2SO_4 $K_{ps} = 1.60 \times 10^{-5}$

per BaSO_4 $K_{ps} = 1.10 \times 10^{-10}$

per SrSO_4 $K_{ps} = 3.20 \times 10^{-7}$.

- a) calcolo quale sale precipita per primo tenendo conto delle K_{ps} e delle concentrazioni iniziali dei due cationi.

$$\text{SO}_4^{2-} \text{ per } \text{BaSO}_4 = \frac{K_{ps}}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{1.1 \cdot 10^{-10}}{0.250} = 4.4 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

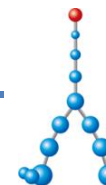
$$\text{SO}_4^{2-} \text{ per } \text{SrSO}_4 = \frac{K_{ps}}{[\text{Sr}^{2+}]} = \frac{3.2 \cdot 10^{-7}}{0.100} = 3.2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

precipita per primo BaSO_4

calcolo la concentrazione di Ba^{2+} quando inizia a precipitare SrSO_4

$$\text{Ba}^{2+} = \frac{K_{ps}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1.1 \cdot 10^{-10}}{3.2 \cdot 10^{-6}} = 3.4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

essendo questa concentrazione $>$ di 1.0×10^{-6} M non si possono separare i due cationi



b) calcolo quale sale precipita per primo tenendo conto delle K_{ps} delle concentrazioni iniziali dei due cationi. (attenzione alla stechiometria dei sali)

$$SO_4^{2-} \text{ per } BaSO_4 = \frac{K_{ps}}{[Ba^{2+}]} = \frac{1.10 \cdot 10^{-10}}{0.040} = 2.8 \cdot 10^{-9} M$$

$$SO_4^{2-} \text{ per } Ag_2SO_4 = \frac{K_{ps}}{[Ag^+]^2} = \frac{1.60 \cdot 10^{-5}}{(0.040)^2} = 0.010 M$$

precipita per primo $BaSO_4$

calcolo la concentrazione di Ba^{2+} quando inizia a precipitare Ag_2SO_4

$$Ba^{2+} = \frac{K_{ps}}{[SO_4^{2-}]} = \frac{1.1 \cdot 10^{-10}}{0.010} = 1.10 \cdot 10^{-8} M$$

essendo questa concentrazione $< 1.0 \times 10^{-6} M$ si possono separare i due cationi

svolgimento

- Stabilire quale sale precipita per primo tenendo conto dei valori di K_{ps} e delle concentrazioni iniziali dei cationi;
- Calcolo di $[Ba^{2+}]$ al momento della precipitazione di $SrSO_4$;
- Si procede allo stesso modo per stabilire se è possibile separare $AgSO_4$ da $BaSO_4$.

Esercizio 15

Una soluzione è 0,040M in Na_2SO_4 e 0.050 M in NaOH ad essa viene aggiunta una soluzione diluita contenente Pb^{2+} :

a) Quale composto precipita per primo?

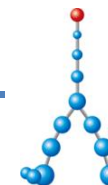
Per PbSO_4 $K_{ps}=1,60 \cdot 10^{-8}$

Per $\text{Pb}(\text{OH})_2$ $K_{ps}=8,00 \cdot 10^{-6}$

b) Quale è la concentrazione di Pb^{2+} quando compare il primo precipitato?

c) Quale concentrazione di Pb^{2+} è richiesta perché abbia inizio la precipitazione del composto più solubile?

d) Quale è la concentrazione del primo anione quando inizia a formarsi il precipitato più solubile?



ESERCIZIO 4

Una soluzione è 0.040 M in Na_2SO_4 e 0.050 M in NaOH . ad essa viene aggiunta una soluzione diluita contenente Pb^{2+} :

a) Quale composto precipita per primo?

per PbSO_4 $K_{ps} = 1.6 \times 10^{-8}$

per Pb(OH)_2 $K_{ps} = 8.0 \times 10^{-6}$

b) qual è la concentrazione di Pb^{2+} quando compare il primo precipitato?

c) quale concentrazione di Pb^{2+} è richiesta perché abbia inizio la precipitazione della sostanza più solubile?

d) qual è la concentrazione del primo anione quando incomincia a formarsi il precipitato più solubile?

a) calcolo qual è la concentrazione di Pb^{2+} necessaria per far precipitare PbSO_4 e Pb(OH)_2 tenendo conto delle K_{ps} e delle concentrazioni iniziali dei due cationi. (attenzione alla stechiometria)

$$\text{Pb}^{2+} \text{ per } \text{PbSO}_4 = \frac{K_{ps}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1.6 \cdot 10^{-8}}{0.040} = 4.0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{Pb}^{2+} \text{ per } \text{Pb(OH)}_2 = \frac{K_{ps}}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{8.0 \cdot 10^{-6}}{(0.050)^2} = 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

precipita per primo PbSO_4

b) $4.0 \times 10^{-7} \text{ M}$

c) $3.2 \times 10^{-3} \text{ M}$

d) calcolo la concentrazione di SO_4^{2-} quando inizia a precipitare Pb(OH)_2

$$\text{SO}_4^{2-} = \frac{K_{ps}}{[\text{Pb}^{2+}]} = \frac{1.6 \cdot 10^{-8}}{3.2 \cdot 10^{-3}} = 5.0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

svolgimento

- Valutazione sale che precipita per primo mediante valutazione della stechiometria di equilibrio e confronto valori di K_{ps} ;
- Calcolo di $[Pb^{2+}]$ necessaria a far precipitare $PbSO_4$ e $Pb(OH)_2$;
- Calcolo $[SO_4^{2-}]$ utilizzando $[Pb^{2+}]$ che si ha nel momento in cui inizia a precipitare $Pb(OH)_2$.

Esercizio 16

Unendo 50mL di una soluzione di Ag_2SO_4 $1,80 \cdot 10^{-2}\text{M}$ 50mL di BaCl_2 $2,50 \cdot 10^{-2}\text{M}$ precipiteranno AgCl e/o BaSO_4 ? In caso di precipitazione calcolare le concentrazioni ioniche residue in soluzione.

Per BaSO_4 $K_{ps} = 1,08 \cdot 10^{-10}$

Per AgCl $K_{ps} = 1,56 \cdot 10^{-10}$



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:

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



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 $7.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$:

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

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

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 quest'ultimo precipiti quantitativamente come BaSO_4 , la concentrazione di ioni Ba^{2+} in soluzione si riduce a:

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

Per BaSO_4 $K_{\text{ps}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1.08 \cdot 10^{-10}$

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

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

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

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

svolgimento

- Calcolo la concentrazione dei singoli ioni tenendo in considerazione stechiometria e volume finale della soluzione;
- Calcolo Q per i sali ottenuti e confronto i valori ottenuti con i rispettivi valori di K_{ps} ;
- Calcolo delle concentrazioni residue in soluzione.