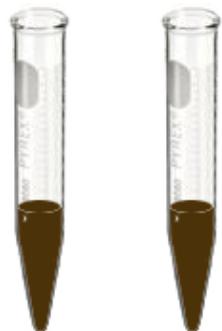


Centrifugate i due tubi da saggio per 7 minuti a una velocità 6-7. Al termine della centrifugazione, decantate il surnatante in altri due tubi da centrifuga, aiutandovi con una pipetta per aspirare l'ultima goccia. Lavate quindi il precipitato di ciascun tubo con 1 mL di NH_3 2N, risospendendo con una bacchetta di vetro e poi centrifugando nuovamente per 5 minuti. Unite il surnatante a quello raccolto in precedenza, badando a mantenere volumi identici nei due tubi. Lavate una seconda volta utilizzando 1 mL di H_2O deionizzata ed eliminate il surnatante.

Al termine dell'operazione i vostri 4 tubi da centrifuga dovrebbero presentarsi così:



tubi da centrifuga
con ppt di $\text{Fe}(\text{OH})_3$



tubi da centrifuga
con soluzione di
 Ba^{2+} e $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

Mentre aspettate che la centrifuga abbia fatto il suo dovere, calcolate la quantità minima necessaria di NH_3 (in moli) per precipitare completamente lo ione ferro(III) e complessare quantitativamente lo ione rame(II). Alla luce di questo calcolo, siete in grado di verificare se l'aggiunta di NH_3 2 N che avete effettuato sia sufficiente ad assolvere entrambi i compiti?

PRECIPITAZIONE SELETTIVA

$$\text{mol Cu}^{2+} \text{ in } 10 \text{ mL di H}_2\text{O} = 0.2 \text{ g} / 181.65 = 1.1 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0,11 \text{ M}$$

$$\text{mol Fe}^{3+} \text{ in } 10 \text{ mL di H}_2\text{O} = 7.4 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0.074 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3] = 1 \text{ M (Ci)}$$

$$K_{ps} \text{ di } \text{Fe}(\text{OH})_3 = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 2 \cdot 10^{-39}$$

$$K_f \text{ di } [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 4,0 \cdot 10^{13}$$

In prima approx consideriamo tutto il Cu^{2+} complessato e il Fe^{3+} precipitato come $\text{Fe}(\text{OH})_3$:

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \quad K_{inst} = 1/K_f \approx 2,5 \cdot 10^{-14}$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 0.11 \text{ M} \Rightarrow [\text{NH}_3] = 0.56 \text{ M}$$



$$\text{moli Fe}(\text{OH})_3 = 7.4 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{NH}_3] = (0.56 \text{ mol/L} \cdot 0.010 \text{ L} - 2,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol}) / 0.010 \text{ L} = 0.34 \text{ M} \Rightarrow [\text{NH}_4^+] = 0.22 \text{ M}$$

$$K_{inst} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot ([\text{NH}_3])^4 / [[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = K_{inst} \cdot [[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}] / ([\text{NH}_3])^4 = K_{inst} \cdot (0.11 - x) / (0.34 + 4x)^4$$

$$\text{Trascurando i termini } x \text{ si ha: } [\text{Cu}^{2+}] = 2,0 \cdot 10^{-13}$$



$$K_b = x \cdot (0.22 + x) / (0.34 - x) \Rightarrow x = [\text{OH}^-]$$

$$x = [\text{OH}^-] = 2.78 \cdot 10^{-5}, [\text{NH}_3] = \text{Ci}_2 = 0,34 \text{ M}$$

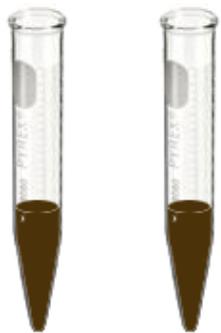
$$K_{ps} \text{ di } \text{Fe}(\text{OH})_3 = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 2 \cdot 10^{-39}$$

$[\text{Fe}^{3+}]_{res} = K_{ps} / ([\text{OH}^-] + 3x)^3 = 9.29 \cdot 10^{-26} \text{ M}$ concentrazione di Fe^{3+} compatibile con il pH della soln. (il termine x è trascurabile).

Ora pesate 300 mg di sodio solfato (PM 142.04) e scioglieteli in 3 mL di acqua; quindi aggiungete 1.5 mL di questa soluzione a ciascuno dei due tubi da centrifuga contenenti la soluzione di color indaco; dovrete osservare la precipitazione di un solido bianco:



Ora centrifugate per 5 minuti, decantate il surnatante dei due tubi da centrifuga in un unico beaker da 100 mL. Lavate quindi per due volte il precipitato di ciascun tubo con 1 mL di acqua deionizzata per volta, risospendendo con una bacchetta di vetro e poi centrifugando nuovamente per 5 minuti. Unite il surnatante a quello raccolto in precedenza nel beaker. Ora la situazione dovrebbe essere questa:



tubi da centrifuga
con ppt di $\text{Fe}(\text{OH})_3$



tubi da centrifuga
con ppt di BaSO_4



beaker con soluzione
di $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

Mentre aspettate che la centrifuga abbia finito, calcolate la quantità minima di Na_2SO_4 (in moli) necessaria per precipitare lo ione bario.

Alla luce di questo calcolo, verificate se l'aggiunta di 300 mg di Na_2SO_4 sia stata sufficiente a precipitare quantitativamente il bario.

PRECIPITAZIONE SELETTIVA

$$K_{ps} \text{ di BaSO}_4 = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,5 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{mol Ba}^{2+} = 0.2 \text{ g} / 244.26 = 8.2 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M (pptz completa)} \Rightarrow 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol (il vol. tot. della miscela è di 17 mL)}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] \text{ all'eq.} = K_{ps} / 1 \cdot 10^{-5} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{mol di SO}_4^{2-} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot 0.017 \text{ L} = 1.7 \cdot 10^{-6} \text{ (in soln. all'equilibrio)}$$

$$\text{mol tot SO}_4^{2-} = 8.2 \cdot 10^{-4} (+ 1.7 \cdot 10^{-6})$$

$$\text{mg Na}_2\text{SO}_4 = 8.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 142.04 \text{ g/mol} = 0.116$$

$$\text{mol Ba}^{2+} = 0.2 \text{ g} / 244.26 = 8.2 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] \text{ in 17 mL di soln} = 0,048 \text{ M (dopo l'aggiunta dei 3 mL di soln. di Na}_2\text{SO}_4)$$

$$\text{mol SO}_4^{2-} = 0.3 \text{ g} / 142.04 = 2.1 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \text{unità pesate di Na}_2\text{SO}_4 \text{ in 17 mL} = 0.12 \text{ M}$$

$$K_{ps} \text{ di BaSO}_4 = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,5 \times 10^{-9}$$

Date le concentrazioni in soln., il quoziente di reazione supera il prodotto di solubilità.

Dalla K_{ps} si può calcolare la concentrazione residua di ioni Ba^{2+} : in prima approssimazione si considera completamente precipitato lo ione in difetto (Ba^{2+}), mentre gli ioni in eccesso si calcolano per differenza.

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{res}} = (0.0021 - 0.00082) \text{ mol} / 0.017 \text{ L} = 0.075 \text{ M}$$



Dalla K_{ps} si calcola:

$$[\text{Ba}^{2+}]_{\text{res}} = K_{ps} / ([\text{SO}_4^{2-}]_{\text{res}} + x) = 2.0 \cdot 10^{-8} \text{ (il termine } x \text{ è trascurabile)}$$

SOLUBILITA' pH-DIPENDENTE

$$[\text{Mn}^{2+}] = 2.00 * 10^{-1} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 6$$

$$[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 1.75 * 10^{-2} \text{ M}$$

$$K_{\text{ps}} \text{ MnCO}_3 = 5 * 10^{-10}$$

$$K_{\text{a1}} = 4.3 * 10^{-7}, K_{\text{a2}} = 5.6 * 10^{-11}$$

SOLUBILITA' pH-DIPENDENTE

$$[\text{Mn}^{2+}] = 2.00 * 10^{-1} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 6$$

$$[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 1.75 * 10^{-2} \text{ M}$$

$$K_{ps} \text{ MnCO}_3 = 5 * 10^{-10}$$

$$K_{a1} = 4.3 * 10^{-7}, K_{a2} = 5.6 * 10^{-11}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = ?$$

$$K_{a2} = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] \Rightarrow [\text{HCO}_3^-] = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}] / K_{a2}$$

$$K_{a1} = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2] \Rightarrow [\text{CO}_2] = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / K_{a1} = [\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}] / K_{a1}K_{a2}$$

sostituendo in $[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 1.75 * 10^{-2} \text{ M}$ siamo in grado di calcolare $[\text{CO}_3^{2-}]$ a pH 6: $2.95 * 10^{-7} \text{ M}$

$$Q = [\text{Mn}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 5.9 * 10^{-8} > K_{ps}$$

MnCO₃ precipitato?

[] residue?

SOLUBILITA' IN PRESENZA DI IONE COMUNE

La solubilità in acqua dello ioduro di piombo (II) è 0.73 g/L. Calcolare la solubilità rispettivamente in una soluzione di ioduro di sodio $6.00 \cdot 10^{-2}$ M e in una soluzione di nitrato di piombo (II) $6.00 \cdot 10^{-2}$ M. Pesi atomici: iodio, 126.9044; piombo, 207.19; sodio, 22.9898.

SOLUBILITA' IN PRESENZA DI IONE COMUNE

La solubilità in acqua dello ioduro di piombo (II) è 0.73 g/L. Calcolare la solubilità rispettivamente in una soluzione di ioduro di sodio $6.00 \cdot 10^{-2}$ M e in una soluzione di nitrato di piombo (II) $6.00 \cdot 10^{-2}$ M. Pesì atomici: iodio, 126.9044; piombo, 207.19; sodio, 22.9898.



$$K_{\text{PS}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2$$

La solubilità di PbI_2 è 0.73 g/L; ciò significa che alla saturazione

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{0.73}{207.19 + 2 \cdot 126.9044} = 1.58 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$K_{\text{PS}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = [\text{Pb}^{2+}](2[\text{Pb}^{2+}])^2 = 4[\text{Pb}^{2+}]^3 = 4(1.58 \cdot 10^{-3})^3 = 1.59 \cdot 10^{-8}$$

La solubilità in una soluzione di NaI $6.00 \cdot 10^{-2}$ M, ponendo $[\text{Pb}^{2+}] = x$, è:

$$x(2x + 6.00 \cdot 10^{-2})^2 = K_{\text{PS}} \quad (1)$$

Poiché la solubilità in acqua era $1.58 \cdot 10^{-3}$ M, per effetto dello ione a comune è lecito aspettarsi una solubilità ancora inferiore, quindi si può in prima approssimazione ipotizzare che

$$6.00 \cdot 10^{-2} x = K_{\text{PS}} \Rightarrow x = \frac{K_{\text{PS}}}{(6.00 \cdot 10^{-2})^2} = \frac{1.59 \cdot 10^{-8}}{(6.00 \cdot 10^{-2})^2} = 4.41 \cdot 10^{-6}$$

che conferma la legittimità dell'approssimazione appena fatta.

SOLUBILITA' IN PRESENZA DI IONE COMUNE

La solubilità in acqua dello ioduro di piombo (II) è 0.73 g/L. Calcolare la solubilità rispettivamente in una soluzione di ioduro di sodio $6.00 \cdot 10^{-2}$ M e in una soluzione di nitrato di piombo (II) $6.00 \cdot 10^{-2}$ M. Pesi atomici: iodio, 126.9044; piombo, 207.19; sodio, 22.9898.

In soluz. di nitrato di piombo (II) $6.00 \cdot 10^{-2}$ M

$$(x + 6.00 \cdot 10^{-2})4x^2 = 1.59 \cdot 10^{-8}$$

$$x = 2.57 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$



In soluzione di ioduro di sodio $6.00 \cdot 10^{-2}$ M



PRECIPITAZIONE SELETTIVA - IDROSSIDI

Una soluzione contiene MgCl_2 0.1 M e FeCl_2 0.1 M. Calcolare i pH in corrispondenza ai quali inizia la precipitazione di Mg(OH)_2 e di Fe(OH)_2 sapendo che per Mg(OH)_2 $K_{ps} = 1.2 \cdot 10^{-11}$ e per Fe(OH)_2 $K_{ps} = 1.64 \cdot 10^{-14}$. E' possibile separarli quantitativamente? Si consideri la precipitazione di una specie quantitativa quando la sua concentrazione è $\leq 1.0 \cdot 10^{-5}$ M.

Le espressioni del K_{ps} per Mg(OH)_2 e Fe(OH)_2 sono:

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.2 \cdot 10^{-11}$$

$$K_{ps} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.64 \cdot 10^{-14}$$

La specie meno solubile delle due è Fe(OH)_2 , che quindi sarà il primo a precipitare a mano a mano che il pH della soluzione aumenta. Per calcolare il pH a cui inizia la precipitazione di Fe(OH)_2 :

$$K_{ps} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.64 \cdot 10^{-14}$$

Sostituendo la concentrazione degli ioni Fe^{2+} si trova il pH a cui inizia a precipitare l'idrossido:

$$0.1 \cdot [\text{OH}^-]^2 = 1.64 \cdot 10^{-14} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{1.64 \cdot 10^{-14}}{0.1}} = 4.05 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 14 + \log(4.05 \cdot 10^{-7}) = 7.61$$

La precipitazione di Fe(OH)_2 ha inizio a **pH 7.61**.

Ripetendo lo stesso procedimento per $\text{Mg}(\text{OH})_2$ si trova:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.2 \cdot 10^{-11}$$

Sostituendo la concentrazione degli ioni Mg^{2+} si trova il pH a cui inizia a precipitare l'idrossido:

$$0.1 \cdot [\text{OH}^-]^2 = 1.2 \cdot 10^{-11} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{1.2 \cdot 10^{-11}}{0.1}} = 1.10 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 14 + \log(1.10 \cdot 10^{-5}) = 9.04$$

La precipitazione di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ha inizio a **pH 9.04**.

Sapendo che $\text{Mg}(\text{OH})_2$ inizia a precipitare quando $[\text{OH}^-] = 1.10 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, è possibile calcolare la concentrazione residua in soluzione dello ione Fe^{2+} quando inizia la precipitazione di $\text{Mg}(\text{OH})_2$:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.64 \cdot 10^{-14}$$

$$[\text{Fe}^{2+}](1.10 \cdot 10^{-5})^2 = 1.64 \cdot 10^{-14} ; [\text{Fe}^{2+}] = \frac{1.64 \cdot 10^{-14}}{(1.10 \cdot 10^{-5})^2} = 1.36 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Pertanto, poiché si considera la precipitazione dello ione Fe^{2+} completa quando la sua concentrazione scende sotto $1.0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, **non è possibile separare quantitativamente gli ioni Mg^{2+} e Fe^{2+}** giocando soltanto sul pH della soluzione.

PRECIPITAZIONE SELETTIVA - SOLFURI

Una soluzione contiene FeCl_2 e MnCl_2 entrambi 0.1 M. Si fa gorgogliare H_2S nella soluzione in modo che $[\text{H}_2\text{S}] = 0.1 \text{ M}$. Calcolare i pH in corrispondenza ai quali inizia la precipitazione di ciascun solfuro sapendo che per FeS $K_{\text{ps}} = 3.7 \cdot 10^{-19}$ e per MnS $K_{\text{ps}} = 1.4 \cdot 10^{-15}$. Qual è la concentrazione residua del catione del solfuro meno solubile quando inizia a precipitare quello più solubile? $K_1 = 1.1 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 1.0 \cdot 10^{-14}$.

Le espressioni del K_{ps} per FeS e MnS sono:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 3.7 \cdot 10^{-19}$$

$$K_{\text{ps}} = [\text{Mn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 1.4 \cdot 10^{-15}$$

Il solfuro meno solubile è FeS , quindi sarà quello che precipita a pH maggiormente acido.

Infatti, la concentrazione di ione S^{2-} , fissata la concentrazione di H_2S a 0.1 M come descritto nel testo del problema, dipende dal pH, e aumenta all'aumentare del pH:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1.1 \cdot 10^{-7}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 1.0 \cdot 10^{-14}$$

FeS inizia a precipitare, essendo $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ M}$, quando

$$[\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 3.7 \cdot 10^{-19} \Rightarrow [\text{S}^{2-}] = \frac{3.7 \cdot 10^{-19}}{0.1} = 3.7 \cdot 10^{-18} \text{ M}$$

Volendo trovare il pH a cui $[\text{S}^{2-}] = 3.7 \cdot 10^{-18} \text{ M}$, si possono moltiplicare le due espressioni precedenti:

$$K_1 K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \cdot \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{K_1 K_2 [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}]} ; [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{1.1 \cdot 10^{-7} \cdot 1.0 \cdot 10^{-14} \cdot 0.1}{3.7 \cdot 10^{-18}}} = 5.45 \cdot 10^{-3}$$

Il pH a cui inizia la precipitazione di FeS è:

$$\text{pH} = -\log(5.45 \cdot 10^{-3}) = 2.26$$

Ripetendo il procedimento per MnS:

$$[\text{Mn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 1.4 \cdot 10^{-15} \Rightarrow [\text{S}^{2-}] = \frac{1.4 \cdot 10^{-15}}{0.1} = 1.4 \cdot 10^{-14} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{K_1 K_2 [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}]} ; [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{1.1 \cdot 10^{-7} \cdot 1.0 \cdot 10^{-14} \cdot 0.1}{1.4 \cdot 10^{-14}}} = 8.86 \cdot 10^{-5}$$

Il pH a cui inizia la precipitazione di MnS è:

$$\text{pH} = -\log(8.86 \cdot 10^{-5}) = 4.05$$

La concentrazione residua del catione del solfuro meno solubile (ossia Fe^{2+}) quando inizia a precipitare quello più solubile (ossia Mn^{2+}) si calcola facilmente dal K_{ps} di FeS , sapendo che MnS inizia a precipitare, come si è appena visto, quando

$$[\text{S}^{2-}] = 1.4 \cdot 10^{-14} \text{ M}$$

Essendo $[\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 3.7 \cdot 10^{-19}$, si trova che la concentrazione residua di Fe^{2+} è:

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{3.7 \cdot 10^{-19}}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{3.7 \cdot 10^{-19}}{1.4 \cdot 10^{-14}} = 2.64 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$