

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

mol Cu^{2+} in 10 mL di H_2O = $0.2 \text{ g} / 181.65 = 1.1 \cdot 10^{-3}$

$[\text{Cu}^{2+}] = 0.11 \text{ M}$

mol Fe^{3+} in 10 mL di H_2O = $7.4 \cdot 10^{-4}$

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

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

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

Kf 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 $\text{Fe}(\text{OH})_3$:

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \quad K_{\text{inst}} = 1/K_f \approx 2.5 \cdot 10^{-14}$

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

$\text{Fe}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^- \quad K_{\text{ps}}$

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

$[\text{NH}_3] = (0.56 \text{ mol/L} \cdot 0.010 \text{ L} - 2.22 \cdot 10^{-3} \text{ mol}) / 0.010 \text{ L} = 0.34 \text{ M} \Rightarrow [\text{NH}_4^+] = 0.22 \text{ M}$

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

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

Trascurando i termini x si ha: $[\text{Cu}^{2+}] = 2.0 \cdot 10^{-13}$

$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \quad K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$

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

$x = [\text{OH}^-] = 2.78 \cdot 10^{-5}$, $[\text{NH}_3] = \text{Ci}_2 = 0.34 \text{ M}$

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

$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{res}} = K_{\text{ps}} / ([\text{OH}^-] + 3x)^3 = 9.29 \cdot 10^{-26} \text{ M}$ 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:



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

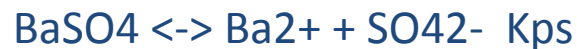
$$[\text{SO}_4^{2-}] = \text{unità pesate di Na}_2\text{SO}_4 \text{ in 17 mL} = 0.12 \text{ M}$$

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

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 approx si considera completamente precipitato lo ione in difetto (Ba^{2+}), mentre gli ioni in eccesso si calcolano per differenza.

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{res}} = (0.0021 - 0.00082) \text{ mol} / 0.0015 \text{ L} = 0.085 \text{ M}$$



Dalla K_{ps} si calcola:

$$[\text{Ba}^{2+}]_{\text{res}} = K_{ps} / ([\text{SO}_4^{2-}]_{\text{res}} + x) = 1.76 \cdot 10^{-8} \text{ (il termine } x \text{ è trascurabile)}$$

SOLUBILITA' pH-DIPENDENTE

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

$$\text{pH} = 6$$

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

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

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

SOLUBILITA' pH-DIPENDENTE

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

$$\text{pH} = 6$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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. Pesi 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

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

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

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.

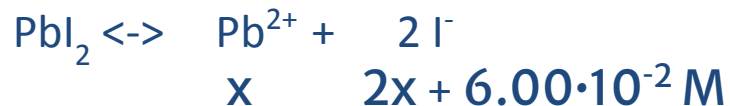
In soluz. di nitrato di piombo (II) $6.00 \cdot 10^{-2}$ M

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

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



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 $K_{\text{ps}} = 1.2 \cdot 10^{-11}$ e per Fe(OH)_2 $K_{\text{ps}} = 1.64 \cdot 10^{-14}$. 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:

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

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

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 :

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

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:

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

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:

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

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:

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