

Precipitazione frazionata: il rapporto di equilibrio

Se due ioni di carica uguale, in soluzione, vengono precipitati da uno ione di carica opposta e capace di precipitarli entrambi, quale sale precipiterà per primo?

l'ordine di precipitazione dipende da un certo **rapporto di equilibrio** della concentrazione degli ioni in soluzione.

Considerando due sali poco solubili, M_aA_b e M_aB_c :



a cui competono rispettivamente i prodotti di solubilità:

$$K_{ps\ MA} = [M]^a [A]^b$$

$$K_{ps\ MB} = [M]^a [B]^c$$

dividendo il primo per il secondo:

$$\frac{[A]^b}{[B]^c} = \frac{K_{ps\ MA}}{K_{ps\ MB}}$$

rapporto in soluzione = rapporto di equilibrio

Questa equazione è valida quando la concentrazione dello ione a comune $[M]^a$ soddisfa entrambi i prodotti di solubilità. Si hanno in definitiva 3 casi, ricordando che il rapporto di equilibrio del sistema è un numero fisso in quanto * rapporto di 2 prodotti di solubilità:

1. *rapporto in soluzione < rapporto di equilibrio*

precipita per primo M_aB_c ; per raggiungere il rapporto di equilibrio, il valore della frazione "rapporto in soluzione" deve crescere, e ciò si verifica diminuendo $[B]$ che precipita come M_aB_c , e questo, fintantoché sarà raggiunto il rapporto di equilibrio, raggiunto il quale i due sali precipitano insieme

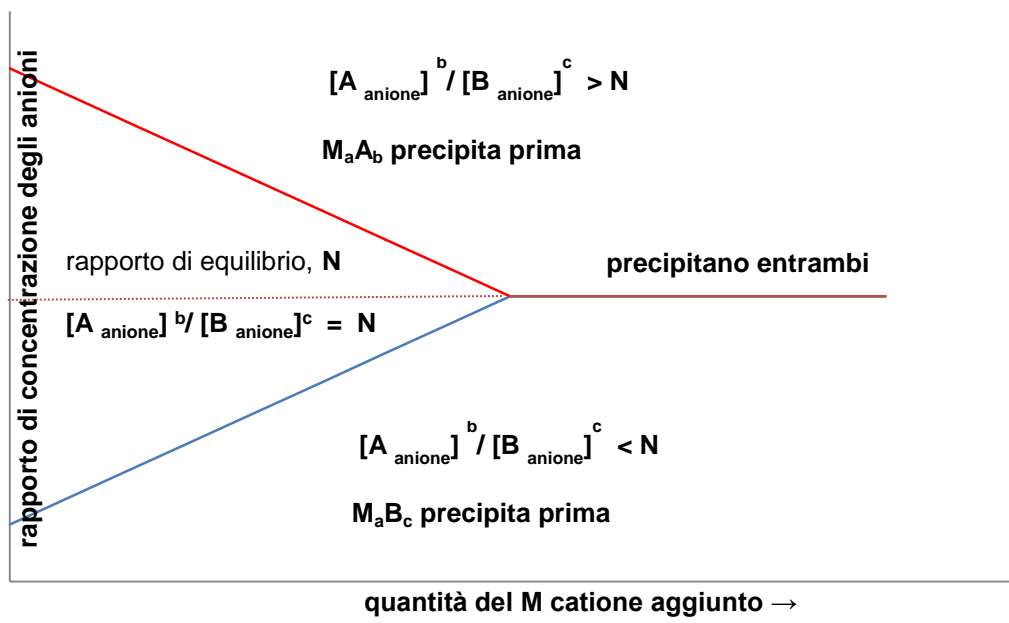
2. *rapporto in soluzione = rapporto di equilibrio*

i due sali precipitano insieme fin dall'inizio e continuano a precipitare insieme

3. *rapporto in soluzione > rapporto di equilibrio*

precipita per primo M_aA_b ; per raggiungere il rapporto di equilibrio, il valore della frazione "rapporto in soluzione" deve diminuire, e ciò si verifica diminuendo $[A]$ che precipita come M_aA_b , e questo, fintantoché sarà raggiunto il rapporto di equilibrio, raggiunto il quale i due sali precipitano insieme.

I processi sopra descritti potranno meglio risultare dal grafico:



$$\frac{[A]}{[B]} < N \quad \downarrow [B]$$

$$\frac{[A]}{[B]} > N \quad \downarrow [A]$$

si potrebbe anche $\uparrow [A]$ e di $[B]$ rispettivamente, ma si altererebbero i dati del problema, che esige all'inizio della precipitazione una concentrazione fissa di A e B.

Chi precipita prima?

-dipendenza dalla concentrazione-

quando due cationi (o anioni) presenti alla stessa concentrazione vengono precipitati da un catione (o anione) comune, precipita prima il sale a prodotto di solubilità più piccolo.

$\frac{[A]}{[B]} \Rightarrow N$ sempre soddisfatta

se sono presenti a concentrazioni diverse:

$\frac{[A]}{[B]} > N$, diminuisce A (precipita prima)

$\frac{[A]}{[B]} < N$, diminuisce B (precipita prima)

Grafici log- log

I K_{ps} sono rappresentati con delle rette e non rami d'iperbole; in ascissa (negativa): \log [anioni; es. Cl^- e Br^-]; in ordinata: \log [ione precipitante, es. Ag^+]

$[Ag^+][Cl^-] = 10^{-10}$; $\log[Ag^+] + \log[Cl^-] = -10$; $\log[Ag^+] = -10 - \log[Cl^-]$ retta AgCl

$[Ag^+][Br^-] = 10^{-13}$; $\log[Ag^+] + \log[Br^-] = -13$; $\log[Ag^+] = -13 - \log[Br^-]$ retta AgBr

} *

*due rette parallele, stesso coefficiente angolare, i sali sono dello stesso tipo

(due rette oblique, diverso coefficiente angolare, i sali NON sono dello stesso tipo; AB e A₂B)

⇒ aggiunta Ag⁺: si risale lungo l'ordinata log Ag⁺

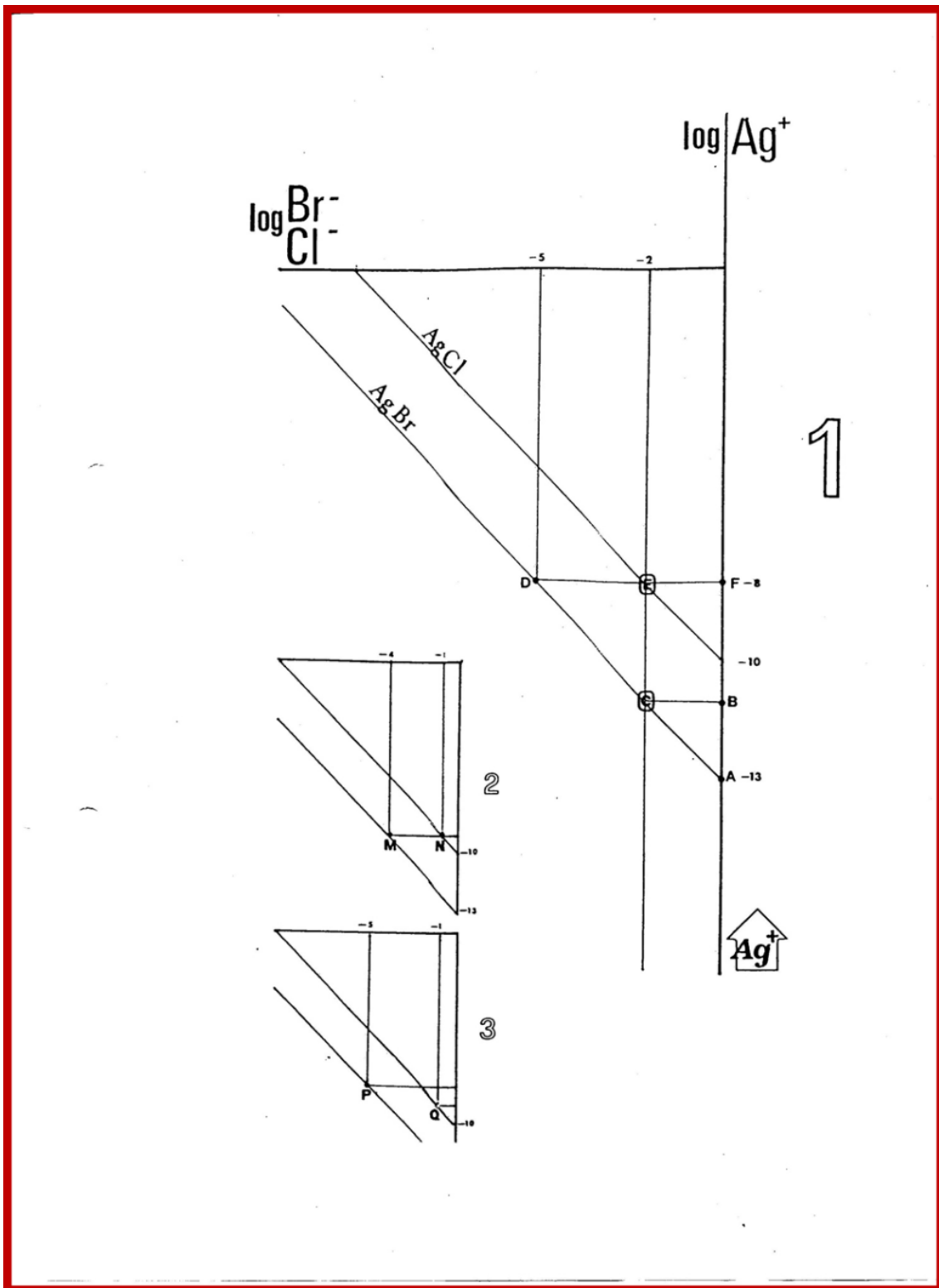


Grafico log- log. Precipitazione di cloruri e bromuri

Precipitazione Frazionata

- *catione (M^+) precipitante due anioni (X^- , Y^-) diversi*



$$K_{ps\ MY} < K_{ps\ MX} \Rightarrow MY \text{ precipita prima di } MX$$

$$MX \text{ precipita quando } [M^+] \geq \frac{K_{ps\ MX}}{[X^-]}$$

ma $[M^+]$ è conc. equilibrio: vengono soddisfatti entrambi gli equilibri

$$[M^+] = \frac{K_{ps\ MX}}{[X^-]} = \frac{K_{ps\ MY}}{[Y^-]}$$
$$\frac{[Y^-]}{[X^-]} = \frac{K_{ps\ MY}}{K_{ps\ MX}}$$

rapporto in soluzione = rapporto di equilibrio

- *anione (A^-) precipitante due cationi (M^+ , N^+) diversi:*

- stechiometria 1 : 1



$$K_{ps\ MA} < K_{ps\ NA} \Rightarrow MA \text{ precipita prima di } NA$$

$$NA \text{ precipita quando } [A^-] \geq \frac{K_{ps\ NA}}{[N^+]}$$

ma valgono entrambi gli equilibri

$$[A^-] = \frac{K_{ps\ NA}}{[N^+]} = \frac{K_{ps\ MA}}{[M^+]}$$
$$\frac{[M^+]}{[N^+]} = \frac{K_{ps\ MA}}{K_{ps\ NA}}$$

rapporto in soluzione = rapporto di equilibrio

- stechiometria diversa 1 : X; 1 : Y



$$S_{MA} = \sqrt[x+1]{\frac{K_{ps\ MA}}{X^X}} < S_{NA} = \sqrt[y+1]{\frac{K_{ps\ NA}}{Y^Y}}$$

MA precipita prima di NA; NA precipita quando $[A^-] \geq \sqrt[y]{\frac{K_{ps NA}}{[N^{+Y}]}}$

$$[A^-] = \sqrt[y]{\frac{K_{ps NA}}{[N^{+Y}]}} = \sqrt[x]{\frac{K_{ps MA}}{[M^{+X}]}} \quad \text{elevare alla } x$$

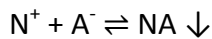
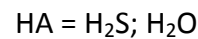
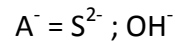
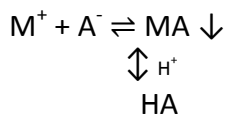
$$\frac{K_{ps NA}^{x/y}}{[N^{+Y}]^{x/y}} = \frac{K_{ps MA}}{[M^{+X}]}$$

$$\frac{[M^{+X}]}{[N^{+Y}]^{x/y}} = \frac{K_{ps MA}}{K_{ps NA}^{x/y}}$$

rapporto in soluzione = rapporto di equilibrio

- **operiamo sull'anione (idrossido o solfuro, A⁻) precipitante due cationi (M⁺, N⁺) diversi:**

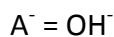
(precipitazione di idrossidi e solfuri)



$K_{ps MA} < K_{ps NA} \Rightarrow$ **MA precipita prima di NA** ($\rightarrow K_{ps}$ più piccolo)

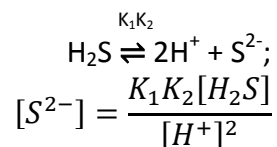
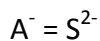
ricaviamo il valore di $[A^-]$ necessario per precipitare MA

$$[A^-] = \frac{K_{ps MA}}{[M^+]}$$



$$[A^-] = \frac{K_{ps MA}}{[M^+]} = \frac{K_W}{[H^+]}$$

\downarrow fissare il pH



$$K_1 K_2 = \frac{[H^+]^2 [S^{2-}]}{[H_2S]}$$

gli ioni S^{2-} necessari per la precipitazione sono forniti da H_2S , il quale in soluzione acquosa è un acido molto debole che si dissocia secondo