

7. Analisi Gravimetrica

Numero paragrafo	Argomento	Pagina
7.1	Aspetti teorici	2
7.2	Operazioni nell'analisi gravimetrica	4
7.3	Curva di pirolisi di una sostanza	12
7.4	Errori nei procedimenti gravimetrici	13
7.5	Calcoli nell'analisi gravimetrica	14
7.6	Aspetti teorici della precipitazione	24

7.1. Aspetti teorici

Con il termine "**ANALISI GRAVIMETRICA**" o **PONDERALE** o per **PESATA** si intende l'insieme delle operazioni che impiegate in Chimica Analitica per separare, "quantitativamente", un particolare costituente da una miscela pervenendo alla sua determinazione mediante l'operazione di pesata condotta con una bilancia analitica (sensibilità ± 0.1 mg).

METODI PER "ESTRARRE" DA UNA MISCELA UN COMPONENTE:

- ❖ PRECIPITAZIONE
- ❖ ELETTRODEPOSIZIONE (ELETTRODEPOSITAZIONE)
- ❖ ESTRAZIONE
- ❖ VOLATILIZZAZIONE

METODI PER PRECIPITAZIONE: La separazione è condotta mediante la formazione di un composto poco solubile. La precipitazione rappresenta, indubbiamente, il metodo più largamente utilizzato nel campo della Gravimetria e, nonostante presenti numerosi svantaggi e numerosi fattori da controllare durante la fase di precipitazione, è tutt'oggi impiegata.

Requisiti per l'analisi Gravimetrica

Indipendentemente dal tipo di metodo impiegato, una determinazione gravimetrica fornisce un risultato corretto solo se il procedimento impiegato soddisfa ai seguenti requisiti:

- 1) La separazione del componente cercato è "***quantitativamente***" completa;
- 2) La specie isolata è assolutamente pura;
- 3) Il prodotto pesato ha una composizione chimica definita.

In pratica i requisiti definiti non sono rigorosamente verificati.

INCONVENIENTI NELL'ANALISI GRAVIMETRICA:

- ❖ NON COMPLETA ESTRAZIONE DEL COMPONENTE;
- ❖ CONTAMINAZIONE DEL COMPOSTO ISOLATO;
- ❖ COMPOSIZIONE NON DEFINITA DEL PRODOTTO OTTENUTO E PESATO.

7.2. Operazioni nell'analisi gravimetrica

Se, a titolo di esempio, si considera come procedimento di analisi gravimetrica uno qualunque di quelli condotti mediante reazione di precipitazione, le operazioni che sono impiegate sono:

- 1) Preparazione del campione: dissoluzione, concentrazione ed evaporazione;**
- 2) Precipitazione;**
- 3) Digestione del precipitato;**
- 4) Filtrazione del precipitato;**
- 5) Lavaggio del precipitato;**
- 6) Essiccamento del precipitato;**
- 7) Conversione, dove è possibile, del precipitato in una forma stabile per l'operazione di pesata;**
- 8) Pesata con l'impiego di una bilancia analitica (sensibilità ± 0.1 mg).**

Preparazione del campione: dissoluzione, concentrazione ed evaporazione

Se il campione su cui deve essere eseguita l'analisi è in polvere, la prima operazione consiste nella sua **dissoluzione** nell'opportuno solvente che, nella maggioranza dei casi, è rappresentato da acqua bidistillata.

In casi particolari, tuttavia, può essere richiesto come solvente, acqua bollita di recente (senza CO_2) oppure acqua esente da cloruri (Argentometria).

Se il campione da analizzare, invece, è allo stato liquido la **dissoluzione** del campione consiste, praticamente, nella sua diluizione nel solvente impiegato.

Il volume della soluzione ottimale, sul quale è condotta l'analisi, è tra 100 cm^3 e 300 cm^3 , pertanto è necessario, a volte, **concentrare** il campione fino al volume desiderato.

Per tale scopo si fa uso del bagnomaria nel quale è posta la soluzione da concentrare. La soluzione in particolare è posta in recipienti di larga apertura (capsule in porcellana o becher) che consentono una rapida **evaporazione** del solvente.

Poiché, spesso, l'operazione di evaporazione del solvente richiede tempo è conveniente porre sul recipiente un vetro da orologio, di idonee dimensioni, che evita, così, la caduta di impurezze (polvere, fuliggine, ecc...) in seno alla soluzione.

Precipitazione

Questa rappresenta l'operazione più importante dell'intera procedura.

L'ottenimento di risultati accurati (concordanza tra il valore *vero* e il valore *ottenuto*) dipende dalla corretta esecuzione di questa operazione nonché dal controllo di tutta una serie di fattori importanti nella operazione di **precipitazione**.

La precipitazione ha luogo allorché un reattivo, specifico, reagisce con la specie in esame.

Il reattivo impiegato, definito agente precipitante, nell'analisi quantitativa, deve soddisfare a requisiti come l'elevato grado di purezza, inerzia con il solvente e agenti atmosferici (O_2 , CO_2 , pulviscolo, ecc...).

REQUISITI PER UNA CORRETTA PRECIPITAZIONE:

1) Il precipitato formato deve essere "quantitativamente" insolubile.

Ciò significa che la quantità che resta in soluzione, in base all'equilibrio dettato dal prodotto di solubilità del sale, deve essere inferiore al peso minimo apprezzato con l'impiego di una bilancia analitica. Tale limite è, in pratica, $\sim \pm 0.2$ mg.

2) Il precipitato formato deve essere facilmente filtrabile e il suo stato fisico tale da poter essere facilmente lavato.

3) Il precipitato deve essere facilmente seccato o, dove richiesto, deve essere facilmente calcinato per dare luogo ad una sostanza direttamente pesabile, di costituzione chimica definita.

4) Il reattivo precipitante deve essere altamente specifico o almeno selettivo nei confronti della specie che si vuole precipitare.

5) Il reattivo precipitante non deve possedere "impurezze" che contaminino il precipitato mediante processi di occlusione o co-precipitazione.

Digestione del precipitato

Quando si è sicuri che la precipitazione sia completa, il precipitato è posto su bagnomaria.

Questa operazione va sotto il nome di **digestione** del precipitato, ed è importante in quanto intervengono fattori che hanno come scopo quello di migliorare le caratteristiche fisiche del precipitato per la fase successiva, quella di filtrazione.

Durante la fase di digestione del precipitato le particelle, eventualmente formate, come i colloidi coagulano al fine di formare particelle che si filtrano meglio.

I cristalli più piccoli, in particolare, si ridisciolgono e riprecipitano sulla superficie delle particelle di area maggiore così da formare agglomerati più grandi, che, quindi, non passano attraverso il filtro.

Un ulteriore vantaggio della fase di digestione è che i cristalli perdono molte delle loro impurezze solubili migliorando così l'esito della pesata finale.

La digestione, tuttavia, non è sempre possibile per tutti i tipi di precipitati in quanto alcuni sali risultano instabili in soluzione calda decomponendosi, oppure all'aumentare della temperatura si favorisce il processo di ridissoluzione del sale comportando perdita di materiale per le operazioni successive.

Filtrazione

Per separare un solido (precipitato) dalla soluzione ci si serve della tecnica di **filtrazione**.

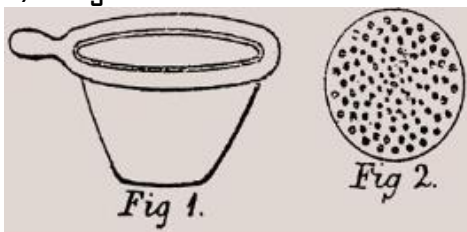
Rappresenta l'operazione più importante dell'analisi gravimetrica, in quanto l'esito dell'analisi dipende considerevolmente da questa operazione.

L'operazione è condotta trasferendo, "quantitativamente", il precipitato dal recipiente, dove è avvenuta la precipitazione e l'eventuale digestione, in un opportuno mezzo di filtrazione attraverso numerose e piccole porzioni di acqua oppure di solvente organico, come alcol etilico (C_2H_5OH) o di acetone (CH_3COCH_3), freddo. E' necessario che il solvente sia freddo per ridurre eventuali processi di dissoluzione del precipitato con l'aumentare della temperatura.

I mezzi di filtrazione più comunemente impiegati sono:

1) Carta

2) Crogiuolo di Gooch



3) Crogiuolo a setto poroso



4) Crogiuolo di porcellana porosa



La natura del mezzo filtrante dipende sia dalla natura fisica del precipitato, sia dal trattamento successivo al quale sarà sottoposto il precipitato.

Essiccamento e Calcinazione del precipitato

L'**essiccamento** è l'operazione mediante la quale l'acqua presente nel precipitato è allontanata. L'acqua presente in un precipitato può essere di natura differente, ad esempio a seguito del lavaggio, durante la fase di filtrazione resta acqua inglobata nel precipitato.

L'operazione di essiccamento è richiesta in quanto il peso che si otterrebbe, se non eseguisse l'essiccamento, sarebbe falsato dalla presenza di acqua.

Se il precipitato è sufficientemente stabile alle temperature alle quali l'acqua si allontana, allora si preferisce riscaldare il precipitato in una stufa a temperatura non superiore a 120 °C. Dopo questa operazione il precipitato "secco", si alloggia in un essiccatore fino a raffreddamento e poi si pesa.

In alcuni casi l'acqua che è presente nel precipitato non si allontana per semplice riscaldamento in stufa e si ricorre, allora, ad allontanarla mediante l'operazione di **calcinazione**.

In genere durante la calcinazione può avvenire la decomposizione del precipitato passando, così, a un'altra forma.

È importante che alla fine della calcinazione, sia nota la composizione stechiometrica del composto.

È conveniente, tuttavia, mantenersi alle temperature al di sotto di quella di decomposizione del solido.

Ad esempio, BaSO_4 contiene acqua assorbita che, alla temperatura di $120\text{ }^\circ\text{C}$, si allontana. Tuttavia contiene acqua occlusa che, a questa temperatura, non si allontana.

Sperimentalmente è stato visto che bisogna arrivare a $800\text{ }^\circ\text{C}$, per allontanare tutta l'acqua e quindi pesare il precipitato come BaSO_4 .

Se si riscalda il precipitato al di sopra di $900\text{ }^\circ\text{C}$ si decompone in accordo alla reazione:



Questa reazione diviene, però, apprezzabile solo se si raggiunge una temperatura di $1400\text{ }^\circ\text{C}$.

7.3. Curva di pirolisi di una sostanza

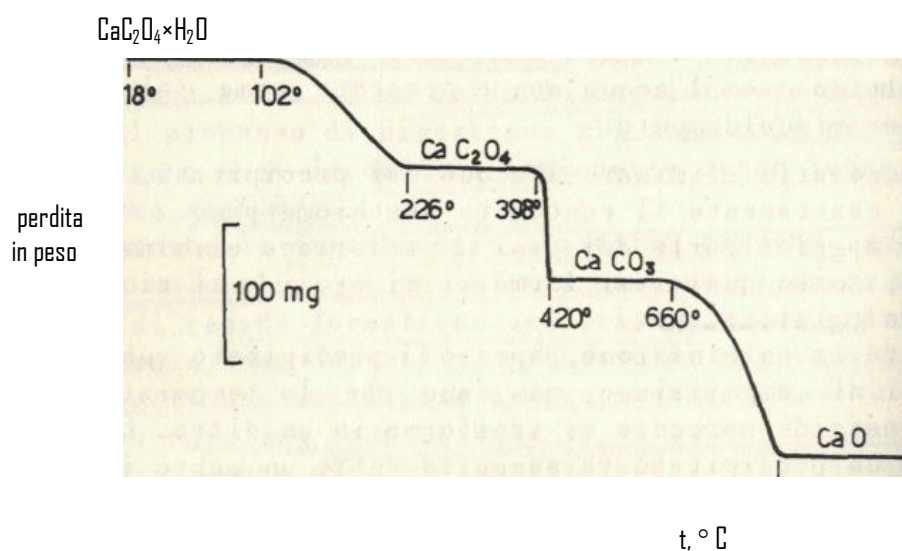
Per stabilire la temperatura di calcinazione di un precipitato, è conveniente studiare la sua curva di pirolisi.

La suddetta curva si ottiene riportando in ordinate la perdita in peso che subisce, durante la fase di riscaldamento, il precipitato e in ascisse l'incremento di temperatura (oppure la variazione di tempo).

Ogni tratto orizzontale corrisponde a costanza di peso del precipitato.

Dalla curva di pirolisi dell'ossalato di calcio si osserva che:

- 1) nell'intervallo $18\text{ }^{\circ}\text{C} - 102\text{ }^{\circ}\text{C}$, si pesa bene come **$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$**
- 2) nell'intervallo $102\text{ }^{\circ}\text{C} - 226\text{ }^{\circ}\text{C}$, non ha composizione definita
- 3) nell'intervallo $226\text{ }^{\circ}\text{C} - 398\text{ }^{\circ}\text{C}$, si pesa bene come **CaC_2O_4**
- 4) nell'intervallo $420\text{ }^{\circ}\text{C} - 660\text{ }^{\circ}\text{C}$, si pesa bene come **CaCO_3**
- 5) nell'intervallo $838\text{ }^{\circ}\text{C} - 1026\text{ }^{\circ}\text{C}$, si pesa bene come **CaO**



7.4. Errori nei procedimenti gravimetrici

L'esecuzione delle operazioni precedentemente definite portano, inevitabilmente, degli errori che in ultimo influenzano il risultato finale.

TIPI DI ERRORI:

- **DETERMINATI**
- **INDETERMINATI**

Gli errori che, frequentemente, si presentano nell'esecuzione di un'analisi gravimetrica sono:

- 1) errori connessi nel pesare il crogiuolo, il campione o il precipitato;
- 2) errori legati alla variazione di composizione del campione o del precipitato, durante le operazioni di pesata, dovuta a fenomeni di assorbimento o perdita di umidità;
- 3) errori dovuti alla perdita del campione durante, principalmente, le operazioni di filtrazione o di trasferimento del precipitato;
- 4) errori di incompleta precipitazione;
- 5) errori legati alla tecnica di precipitazione impiegata.

7.5. Calcoli nell'analisi gravimetrica

I calcoli dell'analisi gravimetrica sono di tipo stechiometrico in quanto consistono, generalmente, nel determinare dai dati sperimentali la quantità di un certo costituente nel campione e di esprimerla in percentuale.

Se il componente da analizzare, a seguito della opportuna procedura sperimentale eseguita, è ottenuto direttamente come tale, si applica la seguente relazione:

$$\% \text{ di sostanza} = ((\text{peso della sostanza trovata}) \times 100) / \text{peso del campione}$$

Esempio

Un campione di 2.000 g di una miscela costituita da SiO_2 e da KCl è analizzata per stabilire il contenuto di SiO_2 .

Dopo la dissoluzione di KCl in acqua, si ottiene un residuo di 0.753 g.

Calcolare la % di SiO_2 nel campione.

In accordo all'equazione definita in precedenza si ha:

$$\begin{aligned} \% \text{ di } \text{SiO}_2 &= ((\text{peso di } \text{SiO}_2) \times 100) / \text{peso del campione} = \\ &= (0.753 \text{ g} \times 100) / 2.000 \text{ g} = 37.6\% \end{aligned}$$

In altri casi, invece, la sostanza che si vuole determinare è contenuta nel prodotto finale ma non è possibile direttamente relazionarla alla quantità di prodotto ottenuto.

In questo caso bisogna definire il "**fattore gravimetrico**".

Esso è definito come il rapporto tra il peso atomico o molecolare della sostanza cercata e il peso atomico o molecolare del prodotto ottenuto a fine procedura.

È importante, inoltre, che sia al numeratore sia al denominatore, ci sia lo stesso numero di atomi della specie considerata.

Esempio

Il contenuto, in un campione, di zolfo, S, è ottenuto trasformandolo tutto in acido solforico, H_2SO_4 , e poi precipitandolo con un sale di Ba, in solfato di bario, $BaSO_4$. Calcolare il fattore gravimetrico.

In conclusione, quindi, si ha: $S \rightarrow BaSO_4$

Il fattore gravimetrico è:

$$P.A.(S)/P.M.(BaSO_4) = (32.06 \text{ g/mol})/(233.42 \text{ g/mol}) = 0.1374$$

Il fattore gravimetrico rappresenta, praticamente, quanto della sostanza da determinare, in questo caso S, è presente in 1.0 g del prodotto finale ottenuto, in questo caso $BaSO_4$. Ottenuto il fattore gravimetrico, moltiplicandolo per la massa di prodotto ottenuto, si ottiene il corrispondente valori, in grammi, di zolfo presente nel campione di partenza.

$$\% \text{ di sostanza} = \frac{(\text{peso della sostanza} \times \text{fattore gravimetrico} \times 100)}{\text{peso del campione}}$$

Tabella di alcuni fattori gravimetrici:

Sostanza pesata	Sostanza da determinare	Fattore gravimetrico
$AgCl$	Cl	$Cl/AgCl$
U_3O_8	U	$3U/U_3O_8$
B_2O_3	$Na_2B_4O_7 \times 10H_2O$	$Na_2B_4O_7 \times 10H_2O / 2B_2O_3$
Fe_2O_3	Fe_3O_4	$2Fe_3O_4 / 3Fe_2O_3$

Applicazioni della GRAVIMETRIA

1) Dosaggio dell'Acqua di cristallizzazione di un sale idrato
($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaCl}_2$)

2) Dosaggio dello ione Cloro (Cl^-)
($\text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$)

3) Dosaggio dello ione Solfato (SO_4^{2-})
($\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4$)

4) Dosaggio dello ione Ferro (Fe^{3+})
($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$)

5) Dosaggio dello ione Alluminio (Al^{3+})
($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$)

6) Dosaggio dello ione Calcio (Ca^{2+})
($\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CaCO}_3$)

7) Dosaggio dello ione Magnesio (Mg^{2+})
($\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) oppure ($\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_8\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

8) Dosaggio dello ione Zinco (Zn^{2+})
($\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$)

9) Dosaggio dello ione Nichel (Ni^{2+})
($\text{Ni}^{2+} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}_2(\text{NO})_2\text{Ni}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2(\text{NOH})_2$)

10) Dosaggio dello ione Mercurio (Hg^{2+})
($\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{HgS}$)

11) Dosaggio dello ione Fosfato (PO_4^{3-})
($\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$)

Altre determinazioni per via GRAVIMETRICA

- 1) Analisi di un Calcare
- 2) Analisi di un Silicato
- 3) Analisi di un Ottone

ESEMPI DI DOSAGGI GRAVIMETRICI

Dosaggio dell'acqua di cristallizzazione di un sale idrato

Esempio. Cloruro di Bario biidrato, $\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$

Materiale occorrente: Pesafiltri, Stufa elettrica termoregolata fino a 150 °C.

Il cloruro di bario, cristallizza con due molecole di acqua, $\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, che per riscaldamento sono allontanate.

Riscaldando, quindi, il sale a una opportuna temperatura si può allontanare il contenuto di acqua e, in maniera indiretta, andando a pesare il sale anidro, si può risalire al contenuto di acqua di cristallizzazione.

Su questo principio analitico si basa la determinazione del contenuto di "umidità" di una sostanza.

Il sale è pesato in un pesafiltri e alloggiato, con il coperchio aperto, in una stufa alla temperatura di 105 °C, temperatura sufficiente per allontanare le due molecole di acqua e, inoltre, si è sicuri di essere lontani da una temperatura di decomposizione del sale.

L'operazione di riscaldamento, è poi seguita da quella di raffreddamento del pesafiltri, contenente il sale, riponendolo, con il coperchio aperto, in un essiccatore. In ultimo si pesa.

L'insieme delle operazioni descritte è ripetuto più volte fino al raggiungimento di un peso costante del sale.

DATI RACCOLTI:

Peso di $\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ iniziale	0.9824 g
Peso della sostanza dopo riscaldamento	0.8378 g
Quantità di H_2O allontanata	0.1446 g

$$\% \text{H}_2\text{O eliminata} = (0.1446 \text{ g} \times 100) / (0.9824 \text{ g}) = 14.7\%$$

P.M. ($\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$) = 244.31 g/mol

P.M. ($2\text{H}_2\text{O}$) = 36.032 g/mol

% H_2O teorica in $\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ =

$$(36.032 \text{ g/mol} \times 100) / (244.31 \text{ g/mol}) = 14.7\%$$

Determinazione per via gravimetrica del contenuto di Pb in una soluzione di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Reazione alla base del metodo: $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{PbSO}_4 \downarrow$

P.A.(Pb) = 207.21 g/mol

P.M.(PbSO_4) = 303.25 g/mol

fattore gravimetrico = P.A.(Pb)/P.M.(PbSO_4) = 0.6833

crogiuolo utilizzato in porcellana poroso

Supponiamo che la soluzione di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ abbia un titolo di 0.5 M e supponiamo, inoltre, di prelevare, con l'impiego di una pipetta tarata, 25.00 cm^3 di soluzione.

Il reattivo precipitante, costituito da una soluzione di $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, è aggiunto in quantità tale, 10 cm^3 , da rimanere in eccesso in soluzione.

Ciò garantisce che tutto lo ione Pb^{2+} sia precipitato.

$$n(\text{Pb}^{2+}) = (0.5 \text{ mol/dm}^3) \times (25 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 1.25 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{SO}_4^{2-}) = n(\text{Pb}^{2+}) = 1.25 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

In accordo alla reazione di precipitazione si ha:

$$n(\text{PbSO}_4) = n(\text{Pb}^{2+}) = 1.25 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$g(\text{PbSO}_4) = n \times \text{P.M.} = (1.25 \times 10^{-2} \text{ mol}) \times (303.25 \text{ g/mol}) = 3.7906 \text{ g}$$

La portata a peso costante del crogiuolo consiste nel tenere il crogiuolo in stufa, ad esempio, per 90 minuti, trasferirlo in essiccatore per 30 minuti e poi pesarlo.

Questa operazione è ripetuta fino a quando due pesate successive differiscono sull'ultima cifra decimale di ± 2 unità sulla bilancia analitica.

Tabella dati:

peso crogiuolo [•] /g	peso crogiuolo con PbSO ₄ [•] /g	quantità PbSO ₄ /g
14.0738	17.8740	3.8002

[•](peso riferito a costanza)

Il fattore gravimetrico, per questa determinazione, è dato da:

$$\text{fattore gravimetrico} = \text{Pb}/\text{PbSO}_4 = \text{P.A.}(\text{Pb})/\text{P.M.}(\text{PbSO}_4) = 0.6833$$

$$g(\text{Pb}^{2+}) = g(\text{PbSO}_4) \times \text{fattore gravimetrico} = 3.8002 \text{ g} \times 0.6833 = 2.5967 \text{ g}$$

$$n(\text{Pb}^{2+}) = g/\text{P.A.} = (2.5967 \text{ g})/(207.21 \text{ g/mol}) = 1.253 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = (1.253 \times 10^{-3} \text{ mol})/(25.00 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 0.5012 \text{ M}$$

7.6. Aspetti teorici della precipitazione

Il corretto impiego delle varie operazioni analitiche e dei vari metodi di analisi comporta, indubbiamente, la conoscenza dei fattori che influenzano il processo di precipitazione, delle condizioni che permettono di ottenere la completezza della reazione, la natura del precipitato ottenuto.

La valutazione e il controllo delle condizioni sperimentali consentono di eseguire correttamente un'analisi di precipitazione e questo, si riflette sulla accuratezza dei risultati ottenuti.

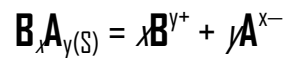
Solubilità e Prodotto di Solubilità. Precipitazione Quantitativa

Le reazioni di precipitazione rivestono, nel campo della Chimica Analitica notevole importanza in quanto per determinare la quantità di una specie, presente in un campione, si sfrutta la formazione di un composto poco solubile, allorché la specie da determinare interagisca con un opportuno reattivo.

La solubilità di una sostanza solida è il bilanciamento di due forze:

- 1) Forze di natura attrattiva, tra gli ioni di carica opposta del composto, che portano alla formazione della fase solida.
- 2) Forze di solvatazione che coinvolgono il solvente, atte a demolire la struttura cristallina, ordinata, formatasi, per favorire la solvatazione degli ioni costituenti la fase solida.

Quando un solido ionico, ad esempio B_xA_y , è posto in acqua, si stabilisce al netto un equilibrio, rappresentato dalla equazione:



In accordo alla legge di azione di massa si ha:

$$[B^{y+}]^x \times [A^{x-}]^y \times [B_xA_{y(S)}]^{-1} = K_{eq}$$

Poiché $[B_xA_{y(S)}]$ è costante si può includere in K_{eq} , da ciò si ottiene:

$$[B^{y+}]^x \times [A^{x-}]^y = K_{eq} \times \text{costante} = K_S$$

La quantità al primo membro rappresenta il prodotto delle concentrazioni delle specie ioniche che formano il solido, nella soluzione satura.

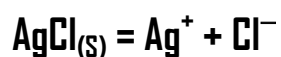
Il K_S di un sale è funzione della temperatura e il suo valore numerico costituisce l'elemento fondamentale per stabilire se una precipitazione può avvenire, se essa è quantitativa o se può essere resa tale in modo opportuno.

Calcolo del prodotto di solubilità di un sale

Supponiamo che, a seguito della formazione di AgCl solido, si riesca a stabilire la concentrazione di Ag⁺ libera in soluzione che vale:

$$[\text{Ag}^+] = 1.05 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Poiché il sale, in soluzione, si dissocia secondo la reazione:



In accordo alla stechiometria del composto segue che:

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] = 1.05 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Da ciò si ha:

$$[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = K_s = (1.05 \times 10^{-5} \text{ M})^2 = 1.10 \times 10^{-10} \text{ M}^2$$

Effetto dello ione a comune sulla solubilità

Dalla espressione del prodotto di solubilità si osserva che, se la concentrazione di uno ione è aumentata in una soluzione in equilibrio con il precipitato, la concentrazione dell'altro ione, che costituisce il precipitato deve diminuire perché sia rispettata la legge dell'equilibrio e si ha, di conseguenza, la formazione di una maggiore quantità di fase solida.

Questo principio, definito "**effetto dello ione a comune**", si sfrutta per ridurre la solubilità di un precipitato.

L'effetto dello ione a comune, in generale, è applicato nelle operazioni di lavaggio di un precipitato in quanto la prima operazione che si esegue è di lavare il solido con il reattivo precipitante seguita poi dal solvente.

La sostanza, aggiunta al solvente di lavaggio, deve essere volatile in quanto a seguito delle operazioni successive: quella di essiccamento del precipitato o della sua calcinazione, deve essere facilmente allontanata.

Esempio

In una soluzione satura di AgCl, si ha:

$$[\text{Cl}^-] = 1.05 \times 10^{-5} \text{ M} = 35.46 \times 10^{-2} \text{ mg/dm}^3 \text{ di ioni cloro}$$

Se aggiungiamo un sale di Ag^+ tale che la $[\text{Ag}^+] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ si ha, per il K_S :

$$[\text{Cl}^-] = (K_S/[\text{Ag}^+]) = (1.10 \times 10^{-10} \text{ M}^2)/(1.0 \times 10^{-3} \text{ M}) = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

La solubilità del sale si è ridotta di ~ 100 volte.

Nonostante si lavori in grosso eccesso di reattivo precipitante, la totale precipitazione del sale non ha luogo.

Ciò, agli effetti pratici, non è, tuttavia, importante in quanto, sotto certi aspetti pratici, la reazione di precipitazione si può ritenere completa.

Una precipitazione, si ritiene completa, se la quantità di sostanza che rimane in soluzione, che non è precipitata, è inferiore al limite di sensibilità della bilancia analitica, strumento con il quale si effettua, in gravimetria, la pesata.

Il suddetto limite è di $\pm 0.1 \text{ mg}$.

Esempio

Bisogna precipitare da un campione di 0.5 g di Na_2SO_4 , lo ione SO_4^{2-} presente.

P.M. (Na_2SO_4) = 142.04 g/mol

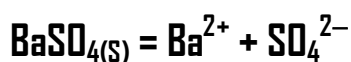
Il campione è sciolto, ad esempio, in 200 cm^3 di H_2O distillata e lo ione SO_4^{2-} , è precipitato come BaSO_4 .

$$[\text{SO}_4^{2-}] = (0.5 \text{ g} / (142.04 \text{ g/mol})) / (0.200 \text{ dm}^3) = 0.01760 \text{ M}$$

Dato che il K_S di BaSO_4 è $1.0 \times 10^{-10} \text{ M}^2$, la precipitazione inizia quando:

$$[\text{Ba}^{2+}] = (K_S / [\text{SO}_4^{2-}]) = (1.10 \times 10^{-10} \text{ M}^2) / (0.01760 \text{ M}) = 5.681 \times 10^{-9} \text{ M}$$

All'aggiunta di una quantità stechiometrica di Ba^{2+} , 0.01760 M, quanto SO_4^{2-} resta in soluzione?



$$[\text{Ba}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}] = K_S$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Ba}^{2+}] = (K_S)^{1/2} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M} = 0.2841 \text{ mg di } \text{Na}_2\text{SO}_4$$

Effetto della temperatura

La solubilità di un sale, generalmente, cresce con la temperatura.



Tale effetto è notevole per alcuni sali (AgCl) ed è minore per altri.

Da ciò si desume che molti precipitati sono filtrati bene a temperatura ambiente per evitare perdite apprezzabili di precipitato.