

5. Equilibri di solubilità

(Skoog *et al.*, Cap.11, Cap.12, e Cap.13)

Numero paragrafo	Argomento	Pagina
5.1	Equilibri eterogenei	2
5.2	Calcolo della solubilità in presenza di altri equilibri	7
5.3	Ridiscioglimento di precipitati	16
5.4	Separazione mediante precipitazione frazionata	26
5.5	Titolazioni per precipitazione (Precipitimetria)	29
5.6	Curva di titolazione di precipitazione	31
5.7	Metodo di Mohr	33
5.8	Metodo di Fajans	38
5.9	Metodo di Volhard	42

5.1. Equilibri eterogenei

Un equilibrio si dice eterogeneo quando coinvolge specie che si trovano in fasi differenti. Il più semplice equilibrio eterogeneo è quello in cui una stessa sostanza è distribuita tra una fase solida e una liquida.

Una soluzione si dice **satura**, rispetto a una sostanza poco solubile, quando la sostanza solida è in equilibrio con la fase liquida. Raggiunto l'equilibrio, in condizioni di pressione e temperatura fissate, la concentrazione in soluzione della sostanza si dice **solubilità**. Se la concentrazione è maggiore di quella di equilibrio, la soluzione si dice **soprassatura**.

Esempio

Solubilità di alcuni reagenti

- Sali: NH_4NO_3 (10.8 M); NH_4Cl (5.44 M); NaCl (5.4 M); KCl (4.0 M); K_2CrO_4 (3.0 M); Na_2CO_3 (1.97 M); $\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (1.63 M); $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0.39 M); HgCl_2 (0.24 M)
- Acidi: HCl (11.3 M); HNO_3 (16.0 M); H_2SO_4 (18.0 M); HClO_4 (11.6 M); CH_3COOH (17.4 M)
- Basi: NaOH (20.1M); KOH (14.5M); NH_4OH (14.3 M); $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0.022 M)

La solubilità di una sostanza dipende, inoltre, anche dalla grandezza delle particelle. In particolare per particelle con diametro maggiore di 10 μm , non si notano più variazioni di solubilità.

Consideriamo un solido poco solubile, come BaSO_4 . Per questo sale possiamo scrivere i seguenti due equilibri:



Sommando le due equazioni si ha:



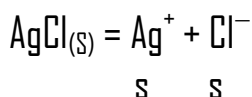
La costante K_s si chiama prodotto di solubilità e rappresenta il prodotto delle concentrazioni, definite nella scala molare, degli ioni presenti nella soluzione satura del sale.

La grandezza K_s da informazioni sulla solubilità del sale.

Esempio

Calcolare la solubilità di $\text{AgCl}_{(s)}$ in acqua, sapendo che $pK_s = -\log K_s = 9.75$.

La reazione da considerare è:



$$K_s = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = s \times s = s^2$$

dove s rappresenta la solubilità, in molarità, di $\text{AgCl}_{(s)}$

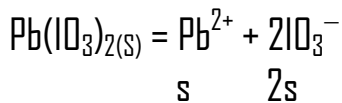
$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = (10^{-9.75} \text{ M}^2)^{1/2} = 1.33 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Quindi per preparare una soluzione satura basta sciogliere 1.33×10^{-5} mol, che corrispondono a 1.91 mg, di AgCl in 1 dm^3 di acqua.

Esempio

Calcolare la solubilità di $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2_{(s)}$ in acqua, sapendo che $pK_s = -\log K_s = 12.6$.

La reazione da considerare è:



$$K_s = [\text{Pb}^{2+}] \times [\text{IO}_3^-]^2 = s \times (2s)^2 = 4s^3$$

dove s rappresenta la solubilità, in molarità, di $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2_{(s)}$

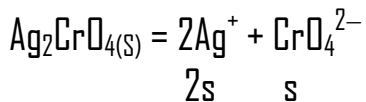
$$s = [\text{Pb}^{2+}] = 1/2[\text{IO}_3^-] = (10^{-12.6} \text{ M}^3/4)^{1/3} = 3.97 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Quindi per preparare una soluzione satura basta sciogliere 3.97×10^{-5} mol, che corrispondono a 22.1 mg, di $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ in 1 dm^3 di acqua.

Esempio

Calcolare la solubilità di $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ in acqua, sapendo che $\text{pKs} = -\log \text{Ks} = 11.9$.

La reazione da considerare è:



$$\text{Ks} = [\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CrO}_4^{2-}] = (2s)^2 \times s = 4s^3$$

dove s rappresenta la solubilità, in molarità, di $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$

$$s = 1/2[\text{Ag}^+] = [\text{CrO}_4^{2-}] = (10^{-11.9} \text{ M}^3/4)^{1/3} = 6.80 \times 10^{-5} \text{ M}$$

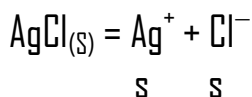
Quindi per preparare una soluzione satura basta sciogliere 6.80×10^{-5} mol, che corrispondono a 22.6 mg, di Ag_2CrO_4 in 1 dm^3 di acqua.

Il prodotto di solubilità consente di stabilire le condizioni di inizio precipitazione di un sale.

Esempio

A una soluzione di AgNO_3 4 mM è aggiunta una soluzione di Cl^- . Stabilire quando ha inizio la precipitazione di $\text{AgCl}(\text{s})$ sapendo che $\text{pKs} = -\log \text{Ks} = 9.75$.

La reazione da considerare è:



$$\text{Ks} = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]$$

Ricavando dalla precedente relazione la concentrazione di Cl^- , si ha:

$$[\text{Cl}^-] = \text{Ks}/[\text{Ag}^+] = (10^{-9.75} \text{ M}^2/4 \times 10^{-3} \text{ M}) = 4.45 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Aggiungendo, quindi, la soluzione di cloruro quando la concentrazione di Cl^- raggiunge il valore di $4.45 \times 10^{-8} \text{ M}$ ha inizio la precipitazione.

Esempio

Discutere sull'ordine di precipitazione degli ioni: Cl^- , Br^- , I^- e CrO_4^{2-} , presenti insieme in una soluzione tutti in concentrazione di 0.01 M, se si precipitano per aggiunta di AgNO_3 0.1 M sapendo che: $\text{pKs}(\text{AgCl}) = -\log K_s = 9.75$; $\text{pKs}(\text{AgBr}) = -\log K_s = 12.27$; $\text{pKs}(\text{AgI}) = -\log K_s = 16.09$; $\text{pKs}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = -\log K_s = 11.9$.

In accordo all'espressione del K_s si ha, per i quattro sali:

$$[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 10^{-9.75} \text{ M}^2$$

$$[\text{Ag}^+] \times [\text{Br}^-] = 10^{-12.27} \text{ M}^2$$

$$[\text{Ag}^+] \times [\text{I}^-] = 10^{-16.09} \text{ M}^2$$

$$[\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-11.9} \text{ M}^3$$

Per stabilire l'ordine di precipitazione si passa a valutare la solubilità dei vari precipitati.

$$[s] \times [s] = 10^{-9.75} \text{ M}^2$$

$$[s] \times [s] = 10^{-12.27} \text{ M}^2$$

$$[s] \times [s] = 10^{-16.09} \text{ M}^2$$

$$[2s]^2 \times [s] = 10^{-11.9} \text{ M}^3$$

da cui si ha:

$$\text{AgCl: } s = 1.33 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{AgBr: } s = 7.32 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{AgI: } s = 9.01 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$\text{Ag}_2\text{CrO}_4: s = 6.80 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Quindi l'ordine di precipitazione è: AgI, AgBr, AgCl, Ag_2CrO_4

Considerazioni immediate sull'ordine di precipitazione possono essere fatte considerando direttamente i valori dei prodotti di solubilità solamente se i K_s hanno le stesse dimensioni, altrimenti bisogna determinare per ogni sale la solubilità.

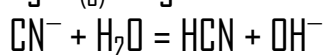
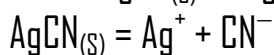
Esempio

Scrivere l'espressione della solubilità in acqua per:

a) $\text{AgCN}_{(s)}$ ($\text{pK}_s = 15.8$; $\text{pK}_A = 9.32$);

b) $\text{CaF}_2_{(s)}$ ($\text{pK}_s = 10.5$; $\text{pK}_A = 3.17$).

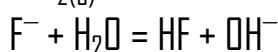
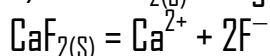
a) Per $\text{AgCN}_{(s)}$ bisogna considerare i seguenti equilibri:



per cui si ha:

$$s = [\text{Ag}^+] = C_{\text{CN(TOT)}} = [\text{CN}^-] + [\text{HCN}] = [\text{CN}^-] \times (1 + [\text{H}_3\text{O}^+]/K_A)$$

b) Per $\text{CaF}_2_{(s)}$ bisogna considerare i seguenti equilibri:



per cui si ha:

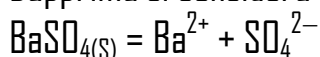
$$s = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{1}{2}C_{\text{F(TOT)}} = \frac{1}{2}([\text{F}^-] + [\text{HF}]) = \frac{1}{2}[\text{F}^-] \times (1 + [\text{H}_3\text{O}^+]/K_A)$$

La solubilità diminuisce per **effetto dello ione in comune**.

Esempio

Calcolare la solubilità di $\text{BaSO}_4_{(s)}$ in una soluzione 0.01 M di BaCl_2 sapendo che $\text{pK}_s = -\log K_s = 9.96$.

Dapprima si considera la reazione in acqua:

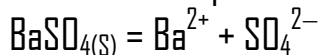


$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}] = s \times s = s^2$$

dove s rappresenta la solubilità, in molarità, di $\text{BaSO}_4_{(s)}$

$$s = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = (10^{-9.96} \text{ M}^2)^{1/2} = 1.05 \times 10^{-5} \text{ M}$$

La reazione, in presenza di BaCl_2 , è sempre:



$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}] = (s + 0.01) \times s$$

dove s rappresenta la solubilità, in molarità, di $\text{BaSO}_4_{(s)}$

$$s = K_s / 0.01 \text{ M} = (10^{-9.96} \text{ M}^2 / 0.01 \text{ M}) = 1.05 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Come si osserva, in presenza dello ione a comune, la solubilità del sale diminuisce.

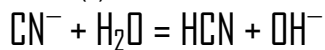
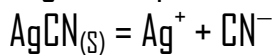
5.2. Calcolo della solubilità in presenza di altri equilibri

Influenza degli equilibri acido-base

Esempio

Calcolare la solubilità di $\text{AgCN}_{(s)}$ ($\text{p}K_s = 15.8$, $\text{p}K_A = 9.32$) in una soluzione 10^{-3} M HClO_4 .

Poiché l'anione di $\text{AgCN}_{(s)}$ è la base coniugata di un acido debole, HCN, bisogna considerare i seguenti equilibri:



per cui si ha:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ M}$$

$$s = [\text{Ag}^+] = C_{\text{CN(TOT)}} = [\text{CN}^-] + [\text{HCN}] = [\text{CN}^-] \times (1 + [\text{H}_3\text{O}^+]/K_A) = [\text{CN}^-] \times 10^{6.32}$$

da cui si ha:

$$s = [\text{Ag}^+]$$

$$s \times 10^{-6.32} = [\text{CN}^-]$$

Sostituendo nell'espressione di K_s si ha:

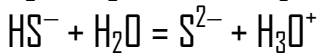
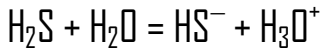
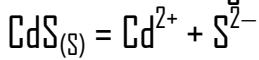
$$K_s = [\text{Ag}^+] \times [\text{CN}^-] = s \times (s \times 10^{-6.32})$$

$$s = 1.82 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Esempio

Calcolare la solubilità di $\text{CdS}_{(s)}$ ($\text{pK}_s = 26.0$, $\text{pK}_{A1} = 7.00$, $\text{pK}_{A2} = 13.00$) in acqua.

Poiché l'anione di $\text{CdS}_{(s)}$ è la base coniugata di un acido debole diprotico, H_2S , bisogna considerare i seguenti equilibri:



Dalla prima reazione si valuta una concentrazione, approssimata, di S^{2-} :

$$[\text{Cd}^{2+}] = [\text{S}^{2-}] = (K_s)^{1/2} = (10^{-26} \text{ M}^2)^{1/2} = 10^{-13} \text{ M}$$

Valutiamo a questo punto il pH di una soluzione di S^{2-} di concentrazione 10^{-13} M

Scrivendo il bilancio protonico e semplificando si ha:

$$[\text{HS}^-] = [\text{OH}^-]$$

da cui si ricava $\text{pH} = 7$

Il solfuro, quindi, in queste condizioni si trova come H_2S e HS^- per cui l'espressione della solubilità è data dalle seguenti equazioni:

$$s = [\text{Cd}^{2+}]$$

$$s = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] = [\text{S}^{2-}] \times \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{A2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{A1} \times K_{A2}} \right)$$

$$= [\text{S}^{2-}] \times (1 + 10^6 + 10^6) = 2 \times 10^6 \times [\text{S}^{2-}]$$

Sostituendo nell'espressione di K_s si ha:

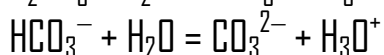
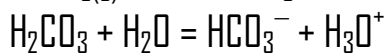
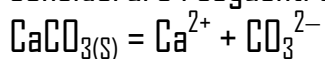
$$K_s = [\text{Cd}^{2+}] \times [\text{S}^{2-}] = s \times (s / (2 \times 10^6))$$

$$s = 1.41 \times 10^{-10} \text{ M}$$

Esempio

Calcolare la solubilità di $\text{CaCO}_3(\text{s})$ ($\text{pK}_\text{s} = 8.3$, $\text{pK}_{\text{A1}} = 6.36$, $\text{pK}_{\text{A2}} = 10.33$) in acqua.

Poiché l'anione di $\text{CaCO}_3(\text{s})$ è la base coniugata di un acido debole diprotico, H_2CO_3 , bisogna considerare i seguenti equilibri:



Dalla prima reazione si valuta una concentrazione, approssimata, di CO_3^{2-} :

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = (\text{K}_\text{s})^{1/2} = (10^{-8.3} \text{ M}^2)^{1/2} = 10^{-4.15} \text{ M}$$

Valutiamo, a questo punto, il pH di una soluzione di CO_3^{2-} di concentrazione $10^{-4.15} \text{ M}$

Scrivendo il bilancio protonico e semplificando si ha:

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-]$$

da cui si ricava $\text{pH} = 10.09$

Il carbonato, quindi, in queste condizioni si trova come HCO_3^- e CO_3^{2-} per cui l'espressione della solubilità è data dalle seguenti equazioni:

$$s = [\text{Ca}^{2+}]$$

$$s = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}] \times \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{\text{K}_{\text{A2}}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{\text{K}_{\text{A1}} \times \text{K}_{\text{A2}}} \right)$$

$$s = [\text{CO}_3^{2-}] \times (1 + 1.73 + 3.23 \times 10^{-4}) = 2.73 \times [\text{CO}_3^{2-}]$$

Sostituendo nell'espressione di K_s si ha:

$$\text{K}_\text{s} = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}] = s \times (s/2.73)$$

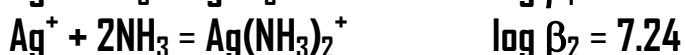
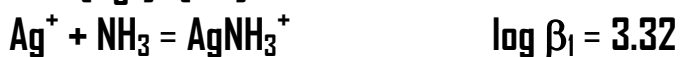
$$s = 1.17 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Influenza degli equilibri di complessazione

Esempio

Una soluzione contiene AgNO_3 0.01 M e NH_3 1 M. Quale deve essere la concentrazione di NaCl affinché si abbia la precipitazione del cloruro di argento?

$$K_s = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 10^{-9.75} \text{ M}^2$$



In queste condizioni la specie predominante in soluzione è il complesso $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

Poiché $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0.01 \text{ M}$, segue:

$[\text{NH}_3] = 0.08 \text{ M}$ e quindi $[\text{Ag}^+]$ sarà:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] / ([\text{NH}_3]^2 \times \beta_2) = 0.01 \text{ M} / ((0.08 \text{ M})^2 \times 10^{7.24} \text{ M}^{-2}) = 10^{-7.04} \text{ M}$$

Il cloruro di argento precipiterà solo se:

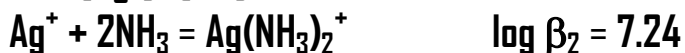
$$[\text{Cl}^-] = K_s / [\text{Ag}^+] = 10^{-9.75} \text{ M}^2 / 10^{-7.04} \text{ M} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Con analogo procedimento si può dimostrare che la precipitazione di AgBr ($K_s = 10^{-12.27} \text{ M}^2$) e di AgI ($K_s = 10^{-16.09} \text{ M}^2$) richiedono concentrazioni più basse di reattivo precipitante rispettivamente di $5.89 \times 10^{-6} \text{ M}$ di Br^- e $8.9 \times 10^{-10} \text{ M}$ di I^- .

Esempio

Calcolare la concentrazione di NH_3 necessaria per solubilizzare 0.01 mol di $\text{AgCl}_{(s)}$ per 1 dm^3 di soluzione.

$$K_s = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 10^{-9.75} \text{ M}^2$$



Nell'ipotesi che tutto AgCl si scioglie, è vero che:

$$C_{\text{Ag}} = s = 0.01 \text{ M} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

$$C_{\text{Cl}} = s = 0.01 \text{ M}$$

In accordo all'espressione del K_s di AgCl si ha:

$$K_s = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] \text{ da cui si ha:}$$

$$[\text{Ag}^+] = K_s / [\text{Cl}^-]$$

Inoltre si ha:

$$s = 0.01 \text{ M} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Ag}^+] + \beta_2 \times [\text{Ag}^+] \times [\text{NH}_3]^2 = [\text{Ag}^+] \times (1 + \beta_2 \times [\text{NH}_3]^2)$$

Andando a sostituire si ha:

$$s = 0.01 \text{ M} = (K_s / [\text{Cl}^-]) \times (1 + \beta_2 \times [\text{NH}_3]^2)$$

da cui si ricava la concentrazione libera di NH_3

$$[\text{NH}_3] = 0.18 \text{ M}$$

La concentrazione totale, quindi, di NH_3 sarà:

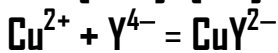
$$C_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0.20 \text{ M}$$

Con analogo procedimento si può dimostrare che la dissoluzione completa di AgBr ($K_s = 10^{-12.27} \text{ M}^2$) richiede una concentrazione di ammoniaca pari a 3.29 M mentre la dissoluzione completa di AgI ($K_s = 10^{-16.09} \text{ M}^2$) richiede una concentrazione di ammoniaca pari a 266 M (la massima concentrazione di ammoniaca in soluzione è 14.8 M), per cui lo ioduro di argento sarà parzialmente solubile in ammoniaca.

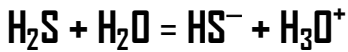
Esempio

Calcolare la solubilità di $\text{CuS}_{(s)}$ in una soluzione 0.01 M di EDTA (Y) tamponata a $\text{pH} = 9.2$.

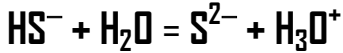
$$K_s = [\text{Cu}^{2+}] \times [\text{S}^{2-}] = 10^{-35.2} \text{ M}^2$$



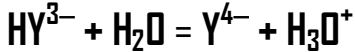
$$K_{\text{CuY}} = 10^{18.8} \text{ M}^{-1}$$



$$\text{p}K_{\text{A1}} = 7.00$$

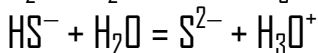
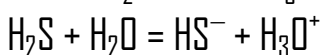
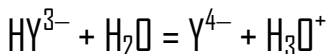
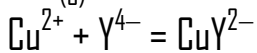
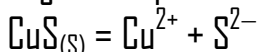


$$\text{p}K_{\text{A2}} = 13.00$$



$$\text{p}K_{\text{A4}} = 10.26$$

Poiché l'anione di $\text{CuS}_{(s)}$ è la base coniugata di un acido debole diprotico, H_2S , mentre Cu^{2+} si complessa, in queste condizioni, con EDTA che è tutto presente come Y^{4-} , bisogna considerare i seguenti equilibri:



Per cui l'espressione della solubilità è data dalle seguenti equazioni:

$$s = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuY}^{2-}]$$

$$s = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]$$

Le equazioni precedenti possono essere espresse in termini delle frazioni α .

In particolare si ha:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \alpha_{\text{M0}} \times s = 10^{-15.7} \times s$$

$$\text{dove } \alpha_{\text{M0}} = (1 + K'_{\text{CuY}} \times [\text{Y}^{4-}])^{-1} \text{ mentre } K'_{\text{CuY}} = K_{\text{CuY}} / (1 + [\text{H}_3\text{O}^+] / K_{\text{A4}})$$

ed, inoltre:

$$[\text{S}^{2-}] = \alpha_2 \times s = 10^{-3.8} \times s$$

$$\text{dove } \alpha_2 = \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{A2}}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{\text{A1}} \times K_{\text{A2}}} \right)^{-1}$$

Sostituendo nell'espressione di K_s si ha:

$$K_s = [\text{Cu}^{2+}] \times [\text{S}^{2-}] = (\alpha_{\text{M0}} \times s) \times (\alpha_2 \times s) = 10^{-19.5} \times s^2$$

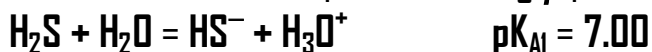
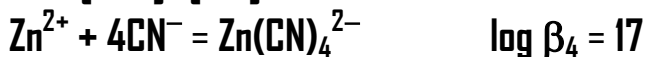
da cui si ha:

$$s = 1.41 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Esempio

Calcolare la concentrazione di NaCN necessaria per solubilizzare 0.01 mol di $ZnS_{(s)}$ in 1 dm^3 di una soluzione 0.01 M Na_2HPO_4 0.01 M NaH_2PO_4 (pH = 7.2).

$$K_s = [Zn^{2+}] \times [S^{2-}] = 10^{-20} M^2$$



Nell'ipotesi che tutto ZnS si scioglie, è vero che:

$$C_{Zn} = s = 0.01 M = [Zn^{2+}] + [Zn(CN)_4^{2-}]$$

$$C_S = s = 0.01 M = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$$

Occorre, anzitutto, stabilire, in queste condizioni di pH, quanto S^{2-} è, effettivamente, presente in soluzione.

In accordo all'espressione della frazione α si ha:

$$[S^{2-}] = \alpha_2 \times s = 10^{-6.01} \times s = 10^{-8.01} M$$

$$\text{dove } \alpha_2 = \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{A2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{A1} \times K_{A2}} \right)^{-1}$$

Inoltre si ha:

$$s = 0.01 M = [Zn^{2+}] + [Zn(CN)_4^{2-}] = [Zn^{2+}] + \beta_4 \times [Zn^{2+}] \times [CN^-]^4 = [Zn^{2+}] \times (1 + \beta_4 \times [CN^-]^4)$$

In accordo all'espressione del K_s di ZnS si ha:

$$K_s = [Zn^{2+}] \times [S^{2-}] = \left\{ 0.01 M / (1 + \beta_4 \times [CN^-]^4) \right\} \times (10^{-8.01} M) = 10^{-20} M^2$$

da cui si ricava la concentrazione libera di CN^-

$$[CN^-] = 0.0177 M$$

La concentrazione totale, quindi, di NaCN sarà:

$$C_{CN} = [CN^-] + 4[Zn(CN)_4^{2-}] = 0.0577 M$$

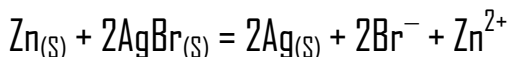
Influenza degli equilibri redox

Esempio

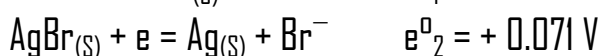
E' possibile che una sospensione di $\text{AgBr}_{(s)}$ si sciolga in presenza di $\text{Zn}_{(s)}$?



La reazione da considerare è:



che prende origine dalle due reazioni:



Si dimostrerà in seguito che la costante della reazione considerata è:

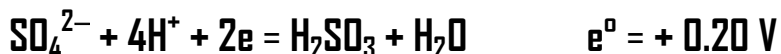
$$\log K = 2 \times (0.071 + 0.763) / 0.05916 = 28.2$$

Poiché la reazione è spostata tutta a destra, verso i prodotti, segue che $\text{AgBr}_{(s)}$ si solubilizza.

Dissoluzione di solidi con acidi

Impiego di H_2SO_4

L'acido solforico concentrato (17.6 M) a caldo può fungere da ossidante in accordo alla reazione:

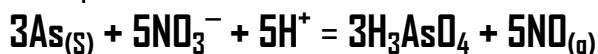


$$e = + 0.20 \text{ V} + (0.05916/2) \times \log (17.6)^4 = + 0.347 \text{ V}$$

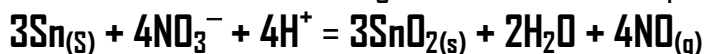
Impiego di HNO_3



Esempio

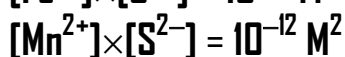
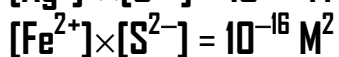
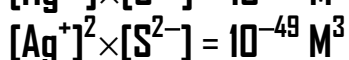
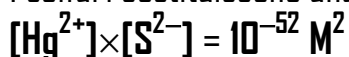


Alcuni elementi formano degli ossidi insolubili, dopo il trattamento con acido nitrico (Sn e Sb)



Dissoluzione dei solfuri

I solfuri costituiscono una classe di composti poco solubili.

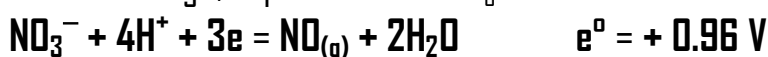


La dissoluzione del solido può essere ottenuta ossidando lo ione S^{2-} a $\text{S}_{(\text{s})}$ in accordo alla reazione:



$$e = -0.48 \text{ V} - (0.05916/2) \times \log [\text{S}^{2-}]$$

Nel caso di HgS , in presenza di HNO_3 1 M si ha:



$$e = +0.96 \text{ V} + (0.05916/3) \times \log (1)^5 = +0.96 \text{ V} \quad (\text{assumendo } p_{\text{NO}} = 1 \text{ Atm})$$

$$0.96 \text{ V} = -0.48 \text{ V} - (0.05916/2) \times \log [\text{S}^{2-}]$$

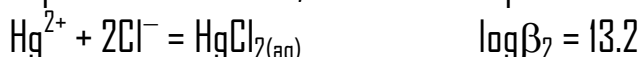
da cui si ha:

$$[\text{S}^{2-}] = 10^{-48.7} \text{ M}$$

da cui segue:

$$[\text{Hg}^{2+}] = 10^{-52} \text{ M}^2 / 10^{-48.7} \text{ M} = 5.01 \times 10^{-4} \text{ M}$$

In presenza di HCl 1 M, assumendo la presenza dell'equilibrio di complessazione:



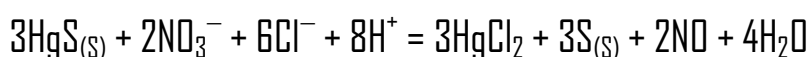
si ha:

$$[\text{HgCl}_{2(\text{aq})}] / ([\text{Hg}^{2+}] \times [\text{Cl}^-]^2) = 10^{13.2} \text{ M}^{-2}$$

da cui segue:

$$[\text{HgCl}_{2(\text{aq})}] = 10^{13.2} \text{ M}^{-2} \times (5.01 \times 10^{-4} \text{ M}) \times (1 \text{ M})^2 = 10^{9.9} \text{ M} \quad (\text{si scioglie tutto !!!!!})$$

In particolare $\text{HgS}_{(\text{s})}$ si scioglie in acqua regia, miscela di $\text{HNO}_{3(\text{conc})}$ e $\text{HCl}_{(\text{conc})}$ (1:3), in accordo alla reazione:



Si osserva che per avere $[\text{Hg}^{2+}] = 0.01 \text{ M}$, occorre che:

$$e = -0.48 \text{ V} - (0.05916/2) \times \log (10^{-52}/0.01) = +0.995 \text{ V}$$

Quindi l'acido nitrico 6 M, da solo, non è in grado di sciogliere il solfuro di mercurio. Ripetendo il calcolo per gli altri solfuri, si ha:

$$[\text{Ag}^+] = 0.01 \text{ M} \text{ occorre che } e = +0.85 \text{ V}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0.01 \text{ M} \text{ occorre che } e = -0.066 \text{ V}$$

$$[\text{Mn}^{2+}] = 0.01 \text{ M} \text{ occorre che } e = -0.18 \text{ V}$$

5.3. Ridiscioglimento di precipitati

Precipitazione dei solfuri

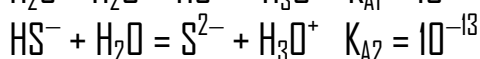
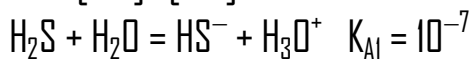
Numerosi cationi metallici formano solfuri insolubili. Tale proprietà è sfruttabile per eseguire delle separazioni.

Prodotti di solubilità di solfuri:

Solfuro	pK_s
MnS	12.6
CoS	20
NiS	19
FeS	17
ZnS	22
CdS	26
PbS	27
SnS	25
HgS	52
CuS	35
As ₂ S ₃	28
Sb ₂ S ₃	26.5

Per calcolare la solubilità di un solfuro, ad esempio, di un metallo bivalente, MS, occorre considerare i seguenti equilibri:

$$K_s = [M^{2+}] \times [S^{2-}]$$



La solubilità in termini del catione metallico e dell'anione è rispettivamente:

$$s = [M^{2+}]$$

$$s = [S^{2-}]_{TOT} = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]$$

da cui si ha:

$$[S^{2-}]_{TOT} = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] = [S^{2-}] \times (1 + [H_3O^+]/K_{A2} + [H_3O^+]^2/(K_{A1} \times K_{A2}))$$

Dall'espressione del K_s si ottiene:

$$K_s = [M^{2+}] \times [S^{2-}] = s \times s / (1 + [H_3O^+]/K_{A2} + [H_3O^+]^2/(K_{A1} \times K_{A2}))$$

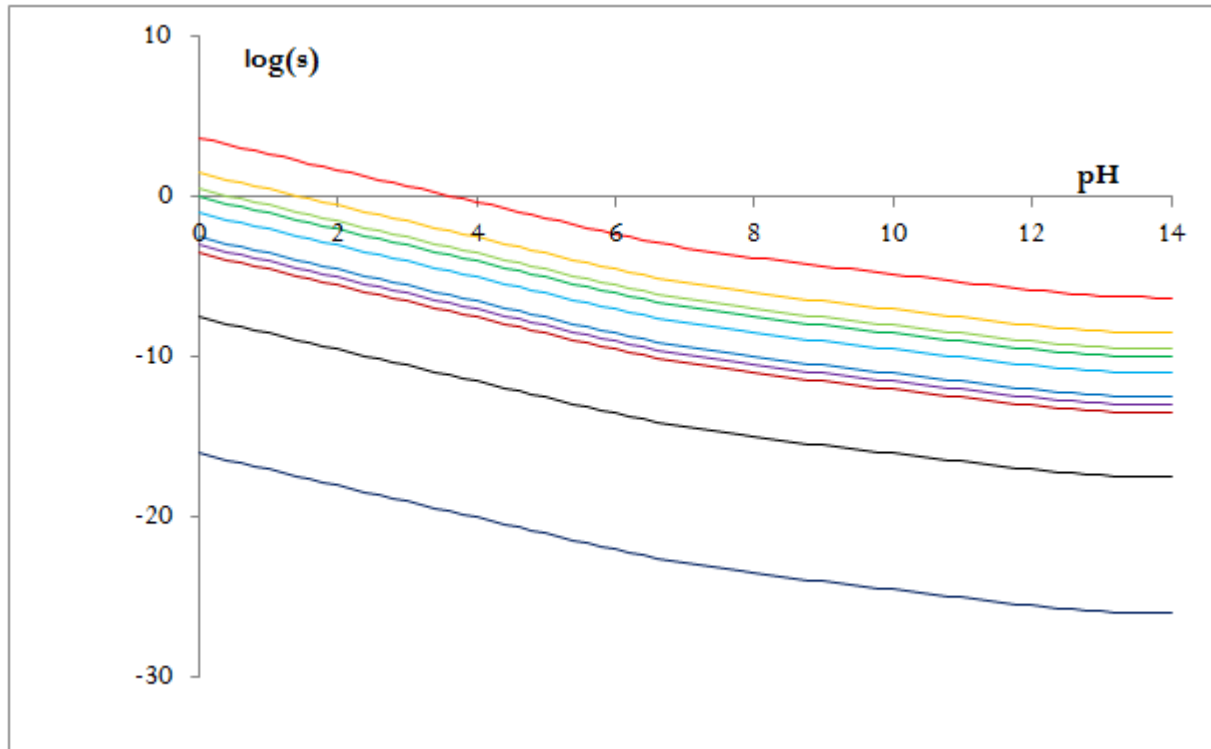
Ricavando s si perviene all'equazione:

$$s = (K_s)^{1/2} \times (1 + [H_3O^+]/K_{A2} + [H_3O^+]^2/(K_{A1} \times K_{A2}))^{1/2}$$

Passando ai logaritmi per entrambi i membri si ha:

$$\log(s) = -1/2 pK_s + 1/2 \times \log(1 + [H_3O^+]/K_{A2} + [H_3O^+]^2/(K_{A1} \times K_{A2}))$$

Dall'equazione ottenuta è possibile, quindi, studiare l'andamento della solubilità, per i diversi solfuri, in funzione del pH.



Dall'alto:

MnS

FeS

NiS

CoS

ZnS

SnS

CdS

PbS

CuS

HgS

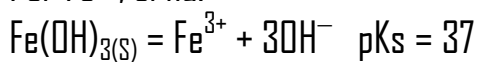
Precipitazione degli idrossidi

La maggior parte dei cationi metallici forma idrossidi poco solubili.

Prodotti di solubilità di idrossidi:

Idrossido	pK_s
$Al(OH)_3$	31
$Cr(OH)_3$	30
$Zn(OH)_2$	16
$Co(OH)_2$	15
$Ni(OH)_2$	15
$Mn(OH)_2$	12.8
$Mg(OH)_2$	9.2
$Ca(OH)_2$	5.4

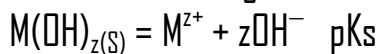
Per Fe^{3+} , si ha:



da cui si ottiene:

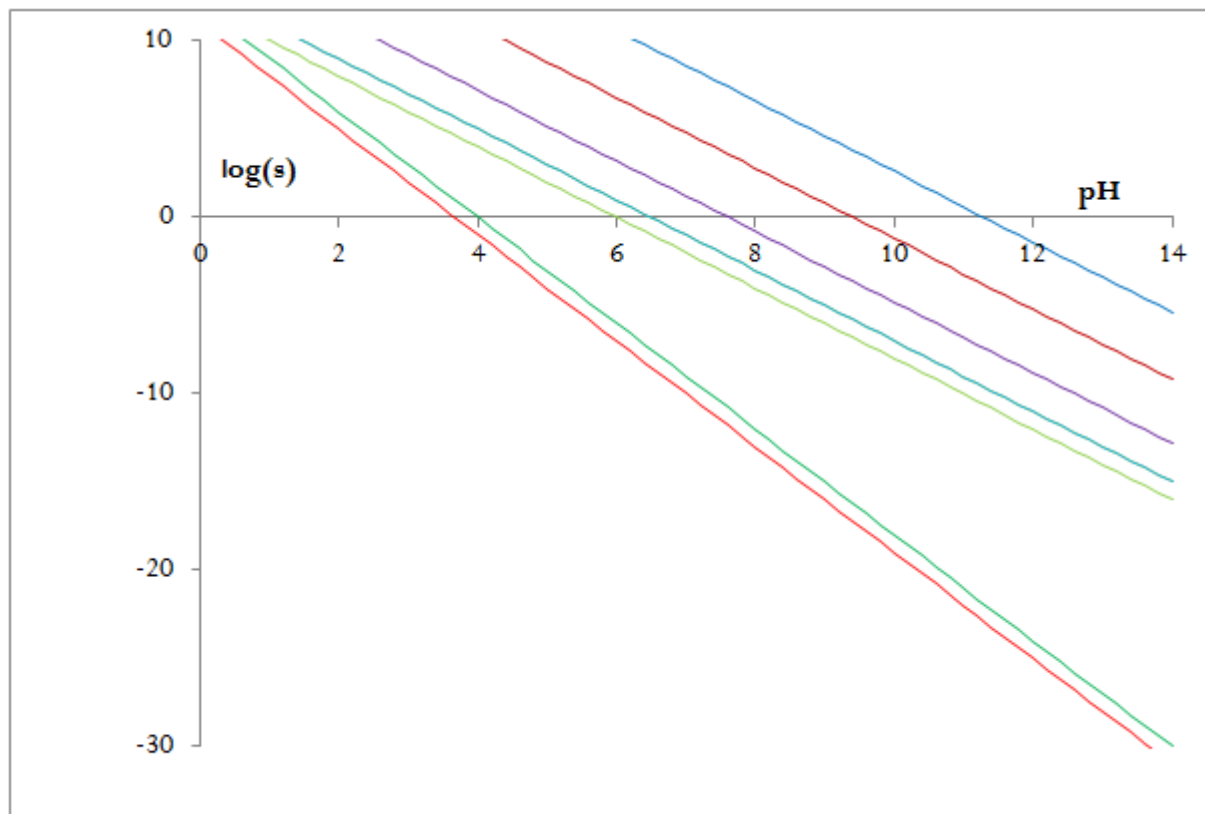
$$\log [Fe^{3+}] = \log s = 3pOH - pK_s = 3pK_w - 3pH - pK_s$$

Considerando un generico catione M^{z+} , l'equilibrio di solubilità assume la forma:

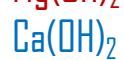
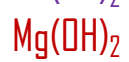
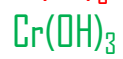


$$\log [M^{z+}] = \log s = zpOH - pK_s = zpK_w - zpH - pK_s$$

Riportando $\log s$ in funzione del pH, per ciascun idrossido, si ottiene la seguente figura:



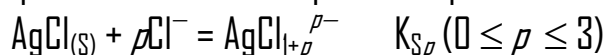
Da sinistra a destra:



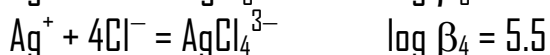
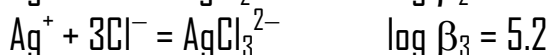
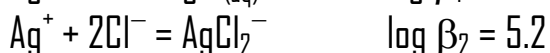
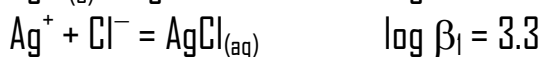
Formazione di complessi da fasi solide

Solubilità degli alogenuri di argento

Si consideri $\text{AgCl}_{(s)}$ ($\text{pK}_s = 9.75$), la solubilità del cloruro di argento aumenta con la concentrazione di cloruro per la formazione di specie complesse in accordo alla reazione:

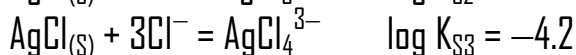
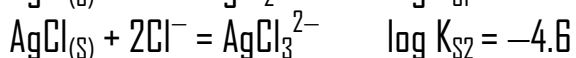
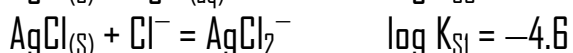


Le costanti di solubilità, K_{S_p} , si ottengono considerando i seguenti equilibri:



In particolare la costante K_{S_p} è ottenuta come: $K_{S_p} = K_s \times \beta_{p+1}$

Combinando, quindi, le reazioni si ha:



La solubilità di $\text{AgCl}_{(s)}$ in una soluzione di NaCl è:

$$s = [\text{Ag}^+]_{\text{TOT}} = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}_{(aq)}] + [\text{AgCl}_2^-] + [\text{AgCl}_3^{2-}] + [\text{AgCl}_4^{3-}] = K_s/[\text{Cl}^-] + K_{S0} + K_{S1} \times [\text{Cl}^-] + K_{S2} \times [\text{Cl}^-]^2 + K_{S3} \times [\text{Cl}^-]^3$$

dove:

$$\log [\text{Ag}^+] = \log K_s - \log [\text{Cl}^-]$$

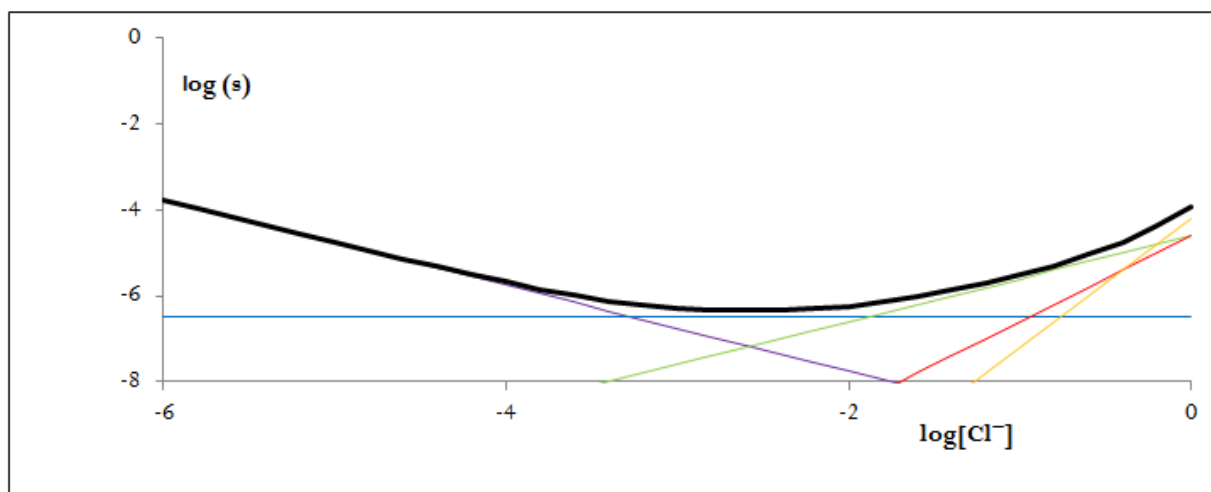
$$\log [\text{AgCl}_{(aq)}] = \log K_{S0}$$

$$\log [\text{AgCl}_2^-] = \log K_{S1} + \log [\text{Cl}^-]$$

$$\log [\text{AgCl}_3^{2-}] = \log K_{S2} + 2\log [\text{Cl}^-]$$

$$\log [\text{AgCl}_4^{3-}] = \log K_{S3} + 3\log [\text{Cl}^-]$$

L'andamento di $\log s$ in funzione della concentrazione di Cl^- si ottiene sommando i singoli termini.



Legenda:

$\log[\text{Ag}^+]$

$\log[\text{AgCl}_{(\text{aq})}]$

$\log[\text{AgCl}_2^-]$

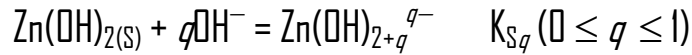
$\log[\text{AgCl}_3^{2-}]$

$\log[\text{AgCl}_4^{3-}]$

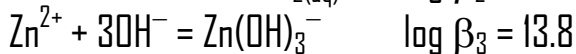
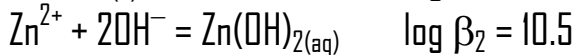
La linea nera in grassetto rappresenta la solubilità totale.

Solubilità degli idrossidi

Alcuni idrossidi presentano carattere anfotero solubilizzandosi con un eccesso di ione ossidrile. Si consideri $Zn(OH)_{2(S)}$ ($pK_s = 17.0$), la solubilità dell'idrossido di zinco aumenta con la concentrazione di ossidrile per la formazione di specie complesse in accordo alla reazione:

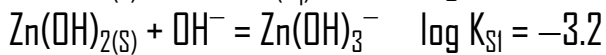
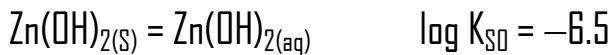


Le costanti di solubilità, K_{S_q} , si ottengono considerando i seguenti equilibri:



In particolare la costante K_{S_q} è ottenuta come: $K_{S_q} = K_s \times \beta_{q+2}$

Combinando, quindi le reazioni si ha:



La solubilità di $Zn(OH)_{2(S)}$ in una soluzione di NaOH è:

$$s = [Zn^{2+}]_{TOT} = [Zn^{2+}] + [Zn(OH)_{2(aq)}] + [Zn(OH)_3^-] = K_s/[OH^-]^2 + K_{S0} + K_{S1} \times [OH^-]$$

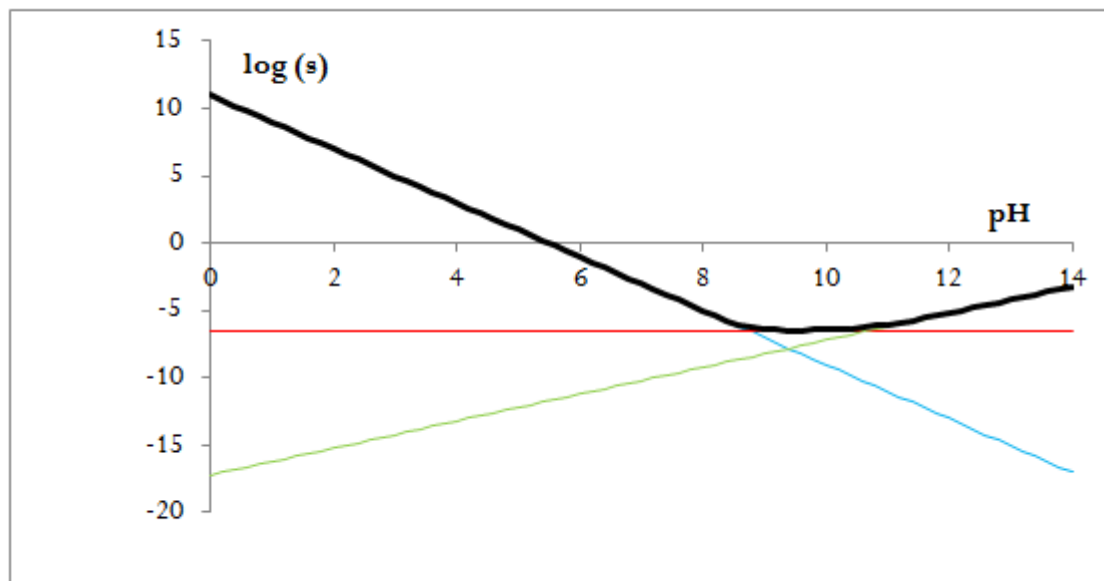
dove:

$$\log [Zn^{2+}] = \log K_s - 2 \log [OH^-]$$

$$\log [Zn(OH)_{2(aq)}] = \log K_{S0}$$

$$\log [Zn(OH)_3^-] = \log K_{S1} + \log [OH^-]$$

L'andamento di $\log s$ in funzione della concentrazione di OH^- si ottiene sommando i singoli termini.



Legenda:

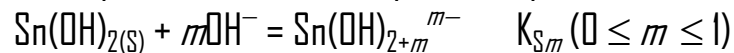
$\log [Zn^{2+}]$

$\log [Zn(OH)_2(aq)]$

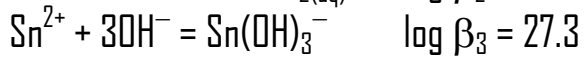
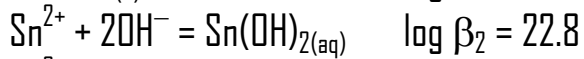
$\log [Zn(OH)_3^-]$

La linea nera in grassetto rappresenta la solubilità totale.

Si consideri $\text{Sn(OH)}_{2(\text{s})}$ ($\text{pK}_s = 28.1$), la solubilità dell'idrossido di stagno aumenta con la concentrazione di ossidrilica per la formazione di specie complesse in accordo alla reazione:

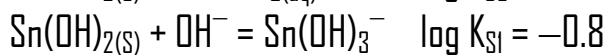
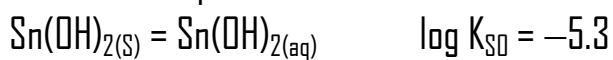


Le costanti di solubilità, K_{S_m} , si ottengono considerando i seguenti equilibri:



In particolare la costante K_{S_m} è ottenuta come: $K_{S_m} = K_s \times \beta_{m+2}$

Combinando, quindi le reazioni si ha:



La solubilità di $\text{Sn(OH)}_{2(\text{s})}$ in una soluzione di NaOH è:

$$s = [\text{Sn}^{2+}]_{\text{TOT}} = [\text{Sn}^{2+}] + [\text{Sn(OH)}_{2(\text{aq})}] + [\text{Sn(OH)}_3^-] = K_s / [\text{OH}^-]^2 + K_{S0} + K_{S1} \times [\text{OH}^-]$$

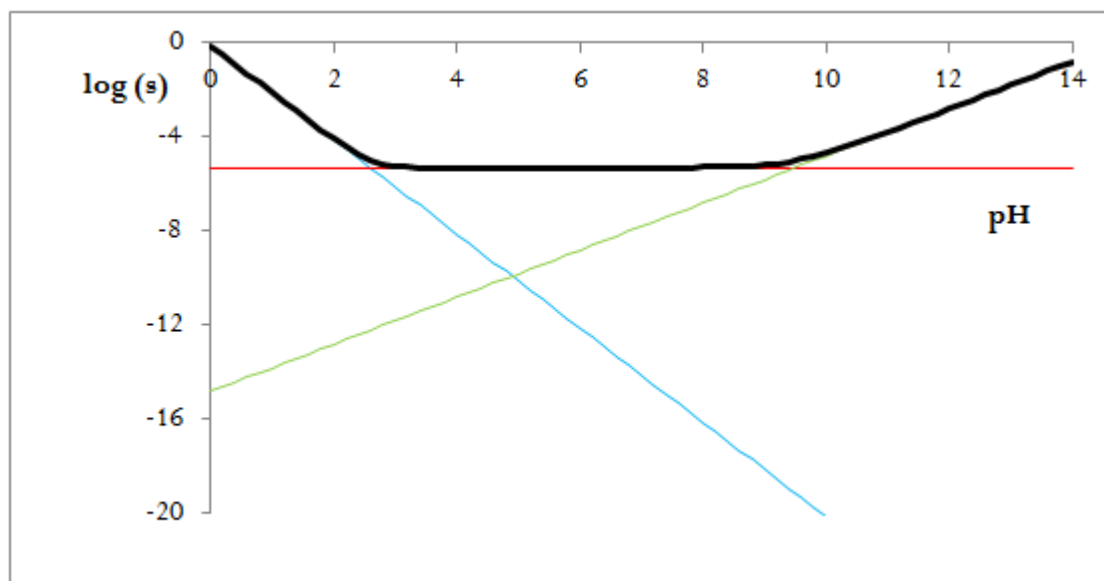
dove:

$$\log [\text{Sn}^{2+}] = \log K_s - 2 \log [\text{OH}^-]$$

$$\log [\text{Sn(OH)}_{2(\text{aq})}] = \log K_{S0}$$

$$\log [\text{Sn(OH)}_3^-] = \log K_{S1} + \log [\text{OH}^-]$$

L'andamento di $\log s$ in funzione della concentrazione di OH^- si ottiene sommando i singoli termini.



Legenda:

$\log [\text{Sn}^{2+}]$

$\log [\text{Sn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}]$

$\log [\text{Sn}(\text{OH})_3^-]$

La linea nera in grassetto rappresenta la solubilità totale.

5.4. Separazione mediante precipitazione frazionata

La precipitazione può essere utilizzata per eseguire separazioni di ioni. La presenza di fenomeni secondari, coprecipitazione per occlusione, adsorbimento, formazione di soluzioni solide, può condurre a precipitati non puri.

Esempio

Stabilire se è possibile separare Ba(II) da Sr(II) in una soluzione contenente BaCl₂ 0.01 M e Sr(NO₃)₂ 0.01 M, mediante precipitazione con Na₂SO₄ 1 M.

$$[\text{Ba}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-9.96} \text{ M}^2$$

$$[\text{Sr}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-6.55} \text{ M}^2$$

In accordo ai valori dei due K_s, segue che il sale che precipita prima è BaSO₄.

In accordo al rapporto tra i due K_s segue che:

$$[\text{Ba}^{2+}] / [\text{Sr}^{2+}] = K_s(\text{BaSO}_4) / K_s(\text{SrSO}_4) = 10^{-3.41}$$

Il rapporto delle concentrazioni dei due ioni metallici, $10^{-3.41}$, rappresenta la condizione di inizio precipitazione del secondo sale.

In questo caso quando inizia la precipitazione di Sr(NO₃)₂ 0.01 M, la concentrazione di Ba²⁺ libera in soluzione è:

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{Sr}^{2+}] \times 10^{-3.41} = 10^{-5.41} \text{ M}$$

Se confrontiamo il valore ottenuto con la quantità, naturalmente, presente in soluzione di BaSO₄ si osserva che:

$$[\text{Ba}^{2+}] = (K_s(\text{BaSO}_4))^{1/2} = 10^{-4.98} \text{ M} > 10^{-5.41} \text{ M}$$

Segue che prima che inizi la precipitazione di Sr(NO₃)₂, la precipitazione di BaSO₄ è avvenuta in maniera quantitativa.

Esempio

Stabilire se è possibile separare da una miscela lo ione cromato, di concentrazione 10^{-3} M, dallo ione cloruro, di concentrazione 10^{-6} M, mediante precipitazione con AgNO_3 .

$$[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 10^{-9.75} \text{ M}^2$$

$$[\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-11.9} \text{ M}^3$$

In accordo alle concentrazioni di partenza, la specie che precipita prima è Ag_2CrO_4 .

Ricavando il rapporto tra i due Ks si ha:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] / [\text{Cl}^-]^2 = 10^{7.6} \text{ M}^{-1}$$

Il rapporto delle concentrazioni dei due anioni, $10^{7.6}$, rappresenta la condizione di inizio precipitazione del secondo sale.

In particolare quando tutto Ag_2CrO_4 è precipitato si ha:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-4.17} \text{ M}$$

da cui si ha:

$$[\text{Cl}^-] = (10^{-4.17} \text{ M} / 10^{7.6} \text{ M}^{-1})^{1/2} = 1.3 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Questa concentrazione è leggermente superiore a quella di cloruro nella miscela quindi anche in questo caso è possibile separare quantitativamente i due anioni nella miscela.

Esempio

A una soluzione contenente Tl^+ 0.01 M, Pb^{2+} 0.02 M e Ag^+ 0.03 M è aggiunto NaCl 0.1 M. Quale cloruro precipita per primo? E' possibile, inoltre, separare i tre ioni metallici mediante precipitazione frazionata?

$$K_s = [Tl^+] \times [Cl^-] = 10^{-3.46} M^2$$

$$K_s = [Pb^{2+}] \times [Cl^-]^2 = 10^{-4.08} M^3$$

$$K_s = [Ag^+] \times [Cl^-] = 10^{-9.75} M^2$$

In accordo alle concentrazioni dei tre ioni metallici, passiamo a valutare la concentrazione di cloruro necessaria perché avvenga la precipitazione.

$$[Cl^-] = (K_s/[M^{z+}])^{1/z}$$

da cui si ha:

$$[Cl^-] = (K_s/[Tl^+]) = (10^{-3.46} M^2/0.01 M) = 10^{-1.46} M$$

$$[Cl^-] = (K_s/[Pb^{2+}])^{1/2} = (10^{-4.08} M^3/0.02 M)^{1/2} = 10^{-1.19} M$$

$$[Cl^-] = (K_s/[Ag^+]) = (10^{-9.75} M^2/0.03 M) = 10^{-8.23} M$$

Precipiteranno, quindi, nell'ordine: AgCl, TlCl, $PbCl_2$

In particolare quando inizia a precipitare TlCl, risulta che:

$$[Ag^+] = 10^{-9.75} M^2/10^{-1.46} M = 10^{-8.29} M$$

La percentuale di Ag^+ che resta in soluzione rispetto alla concentrazione iniziale è:

$$\%[Ag^+]_{\text{restante}} = (10^{-8.29} M/0.03 M) \times 100 = 2 \times 10^{-5} \%$$

Quando, invece, inizia a precipitare $PbCl_2$, risulta che:

$$[Tl^+] = 10^{-3.46} M^2/10^{-1.19} M = 10^{-2.27} M$$

La percentuale di Tl^+ che resta in soluzione rispetto alla concentrazione iniziale è:

$$\%[Tl^+]_{\text{restante}} = (10^{-2.27} M/0.01 M) \times 100 = 54\%$$

Ne segue, quindi, che è possibile separare quantitativamente AgCl da TlCl ma non è possibile eseguire la separazione tra TlCl e $PbCl_2$.

5.5. Titolazioni di precipitazione (Precipitimetria)

Sono titolazioni in cui si sfrutta la formazione di un composto poco solubile. Il reagente più utilizzato è lo ione Ag^+ , che forma sali insolubili con numerosi anioni.

Argentimetria (o Argentometria)

Il reattivo titolante è rappresentato da una soluzione di AgNO_3 . Rappresenta il metodo di precipitazione più utilizzato. Si impiega con anioni che formano sali insolubili con lo ione **argento**.

Reazione	pK_s
$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}_{(s)}$	9.75
$\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr}_{(s)}$	12.27
$\text{Ag}^+ + \text{I}^- = \text{AgI}_{(s)}$	16.09
$2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-} = \text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$	49.2
$\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- = \text{AgSCN}_{(s)}$	12.0
$2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} = \text{Ag}_2\text{CrO}_4_{(s)}$	11.9
$3\text{Ag}^+ + \text{AsO}_4^{3-} = \text{Ag}_3\text{AsO}_4_{(s)}$	22.0
$3\text{Ag}^+ + \text{PO}_4^{3-} = \text{Ag}_3\text{PO}_4_{(s)}$	15.8
$2\text{Ag}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4_{(s)}$	11.0
$2\text{Ag}^+ + \text{MoO}_4^{2-} = \text{Ag}_2\text{MoO}_4_{(s)}$	11.6
$3\text{Ag}^+ + \text{VO}_4^{3-} = \text{Ag}_3\text{VO}_4_{(s)}$	24.0
$2\text{Ag}^+ + \text{SeO}_4^{2-} = \text{Ag}_2\text{SeO}_4_{(s)}$	8.9
$4\text{Ag}^+ + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} = \text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6_{(s)}$	27.1

Non tutte queste reazioni possono essere utilizzate per scopi analitici.

Altri metodi di precipitazione

Titolazione con $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Reazione	pK_s
$\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} = \text{PbCrO}_4(\text{s})$	15.7
$3\text{Pb}^{2+} + 2\text{AsO}_4^{3-} = \text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{s})$	35.4
$3\text{Pb}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} = \text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$	43.5
$\text{Pb}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{PbC}_2\text{O}_4(\text{s})$	11.1
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{IO}_3^- = \text{Pb}(\text{IO}_3)_2(\text{s})$	12.6
$\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{PbSO}_4(\text{s})$	7.8
$\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{PbS}(\text{s})$	27.1

Titolazione con $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

Reazione	pK_s
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{HgCl}_2(\text{s})$	14.2
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{Br}^- = \text{HgBr}_2(\text{s})$	19.0
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{I}^- = \text{HgI}_2(\text{s})$	28.4
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{IO}_3^- = \text{Hg}(\text{IO}_3)_2(\text{s})$	12.5
$\text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{HgS}(\text{s})$	51.5

Titolazione con $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$

Reazione	pK_s
$\text{Th}^{4+} + 4\text{F}^- = \text{ThF}_4(\text{s})$	25.3

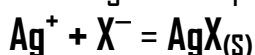
Titolazione con $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

Reazione	pK_s
$2\text{K}^+ + 2\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 3\text{Zn}^{2+} = \text{K}_2\text{Zn}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2(\text{s})$	95

5.6. Curva di titolazione di precipitazione

Si consideri la precipitazione di un generico anione, X^- , con una soluzione di $AgNO_3$. Partendo da un volume V_0 contenente l'alogenuro, X^- , avente concentrazione iniziale C_0 , la titolazione si esegue aggiungendo volumi crescenti, V_T , della soluzione di Ag^+ di concentrazione C_{0T} (in genere 0.1 M).

Per un generico punto della titolazione si ha:



inoltre si ha:

$$C = [X^-] + n(AgX)/V_{TOT}$$

$$C_T = [Ag^+] + n(AgX)/V_{TOT}$$

dove $n(AgX)$ rappresenta le moli di precipitato che si formano mentre $V_{TOT} = V_0 + V_T$

Sottraendo membro a membro si ha:

$$C - C_T = [X^-] - [Ag^+] = (C_0 \times V_0 - C_{0T} \times V_T) / V_{TOT}$$

Introducendo la frazione titolata:

$$f = C_T / C = C_{0T} \times V_T / C_0 \times V_0$$

si ha:

$$[X^-] - [Ag^+] = (1-f) \times C_0 \times V_0 / V_{TOT}$$

Si consideri la titolazione di Cl^- , $pK_s = 9.75$.

Si utilizza come variabile indipendente $pX = -\log [Cl^-]$.

Ponendo $V_0 = 100 \text{ cm}^3$, $C_0 = 0.1 \text{ M}$ e $C_{0T} = 0.1 \text{ M}$, si costruisce la curva di titolazione.

Punto inizio titolazione:

$$[Cl^-] = C_0 = 0.1 \text{ M} \quad pX = 1$$

Prima del p.e.:

$$[Cl^-] \gg [Ag^+]$$

$$[Cl^-] = (1-f) \times C_0 \times V_0 / V_{TOT}$$

$$pCl = -\log(1-f) - \log(C_0 \times V_0 / V_{TOT})$$

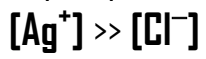
$$\text{Es.: aggiunta di } V_T = 50 \text{ cm}^3 \quad f = 0.5 \quad pCl = 1.48$$

$$\text{aggiunta di } V_T = 90 \text{ cm}^3 \quad f = 0.9 \quad pCl = 2.28$$

Al p.e.:

$$C_T = C \quad f = 1 \quad [Ag^+] = [Cl^-] = (K_s)^{1/2} = 10^{-4.87} \text{ M} \quad pCl = 4.87$$

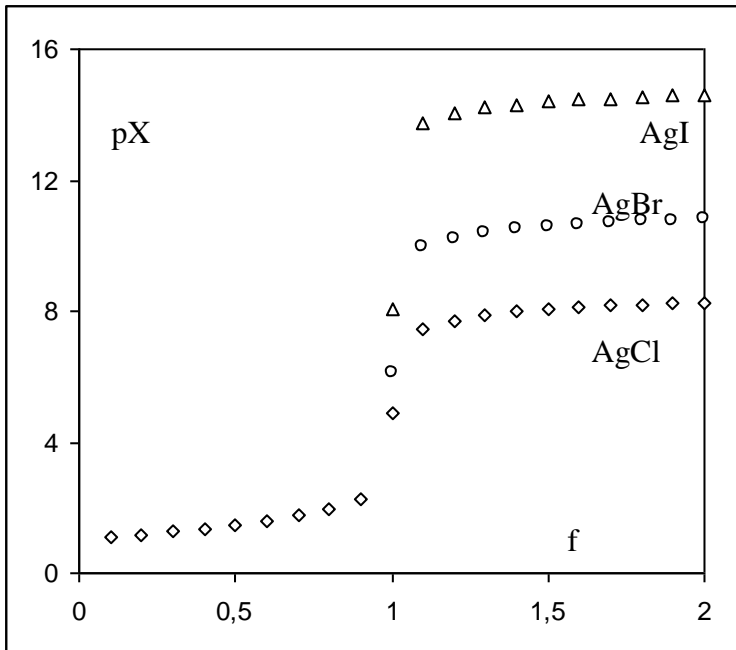
Dopo il p.e.:



$$[\text{Ag}^+] = K_s / [\text{Cl}^-] = (f-1) \times C_0 \times V_0 / V_{\text{TOT}}$$

$$p\text{Cl} = pK_s + \log(f-1) + \log(C_0 \times V_0 / V_{\text{TOT}})$$

Es.: aggiunta di $V_T = 101 \text{ cm}^3$ $f = 1.01$ $p\text{Cl} = 6.45$



5.7. Metodo di Mohr

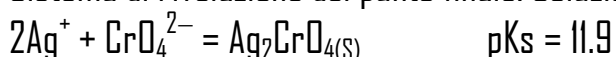
Condizioni di titolazione

Reattivo titolante: Soluzione di AgNO_3 (in genere 0.1 M)

Nel caso della determinazione dei cloruri:



Sistema di rivelazione del punto finale: Soluzione K_2CrO_4 5% (p/p)



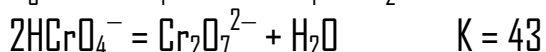
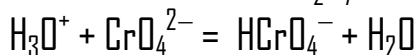
Al punto finale si osserva una variazione di colore dal giallo, soluzione di CrO_4^{2-} , al rosso mattone per la precipitazione del cromato di argento.

In particolare si ha che la solubilità di $\text{AgCl}_{(s)}$ ($s = (K_s)^{1/2} = 1.33 \times 10^{-5}$ M) è inferiore a quella di $\text{Ag}_2\text{CrO}_4_{(s)}$ ($s = (K_s/4)^{1/3} = 6.80 \times 10^{-5}$ M); quindi precipita prima AgCl .

Condizioni sperimentali:

pH di analisi: 6–9 (aggiunta di KHCO_3 , oppure $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$) in particolare:

–a pH inferiori si può avere, partendo da CrO_4^{2-} , la formazione di HCrO_4^- ($pK_A = 7.82$) e successivamente di $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ che forma con Ag^+ $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($pK_s = 6.7$) in accordo alle reazioni:



–a pH maggiori si forma $\text{AgOH}_{(s)}$ ($pK_s = 7.7$)

Applicazioni:

Il metodo di Mohr si applica a tutti gli alogenuri ad eccezione degli ioduri e i tiocianati, che sono adsorbiti dal precipitato rendendo non netto il punto finale della titolazione.

Errore di titolazione nel Metodo di Mohr

Nella valutazione dell'errore di titolazione riveste notevole importanza la concentrazione dell'indicatore che, reagendo con lo ione Ag^+ in eccesso, porta alla formazione di Ag_2CrO_4 precipitato di colore rosso mattone che indica il punto finale della titolazione. L'arresto della titolazione, quindi, potrebbe avvenire prima o dopo il punto equivalente comportando, così, un errore in eccesso o in difetto.

Calcolo della concentrazione dell'indicatore

Titoloando una soluzione di ioni Cl^- , in corrispondenza del punto equivalente si ha:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = (K_s)^{1/2} = 10^{-4.87} \text{ M}$$

Affinché in corrispondenza della seguente concentrazione di $[\text{Ag}^+]$ precipiti Ag_2CrO_4 deve accadere:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = K_s/[\text{Ag}^+]^2 = 7.08 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Tuttavia poiché è consentito commettere un errore relativo al massimo di $\pm 0.1\%$ (10^{-3}) si può calcolare un intervallo di concentrazione di CrO_4^{2-} nel quale preparare la soluzione di indicatore.

In particolare se la concentrazione al punto finale dell'alogenuro da titolare è 0.01 M, si ha:

$$\varphi = C_T - C \quad (\text{dove } C_T \text{ è la concentrazione del titolante e } C \text{ quella del titolando})$$

$$\varphi_R = (C_T - C)/C$$

Sostituendo si ha:

$$\varphi = C_T - C = [\text{Ag}^+] - [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] - K_{s(\text{AgCl})}/[\text{Ag}^+]$$

$$\varphi_R = \pm 0.1\% = \pm 10^{-3}$$

$$\varphi_R = [\text{Ag}^+] - K_{s(\text{AgCl})}/[\text{Ag}^+] \leq \pm 10^{-5}$$

da cui si ha:

$$[\text{Ag}^+]^2 \pm 10^{-5}[\text{Ag}^+] - 10^{-9.75} = 0$$

Risolvendo l'equazione di II grado e considerando solo le soluzioni di significato fisico (soluzioni positive) si ha:

$$[\text{Ag}^+] = 1.92 \times 10^{-5} \text{ M} \text{ a cui corrisponde } [\text{CrO}_4^{2-}] = 3.42 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+] = 9.20 \times 10^{-6} \text{ M} \text{ a cui corrisponde } [\text{CrO}_4^{2-}] = 14.87 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Tuttavia la concentrazione impiegata nella pratica è compresa nell'intervallo:

$$2.0 \times 10^{-3} \text{ M} \leq [\text{CrO}_4^{2-}] \leq 4.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Ciò è giustificato dall'intenso colore che le soluzioni di K_2CrO_4 presentano per concentrazioni superiori a $4.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ che renderebbero difficile l'apprezzamento del punto finale della titolazione.

Il valore di concentrazione dell'indicatore è, come si osserva dall'esempio precedente, funzione del sale che si titola.

Esempio

Calcolare qual è l'intervallo di concentrazione, riferito al punto finale, da utilizzare per K_2CrO_4 nella titolazione di una soluzione di NaBr 0.01 M affinché si commetta al massimo un errore relativo percentuale di $\pm 0.1\%$ (10^{-3}).



In accordo all'espressione dell'errore relativo percentuale, si ha:

$$\varphi_R = [Ag^+] - Ks_{(AgBr)} / [Ag^+] \leq \pm 10^{-5}$$

da cui si ha:

$$[Ag^+]^2 \pm 10^{-5}[Ag^+] - 10^{-12.27} = 0$$

Risolvendo l'equazione di II grado e considerando solo le soluzioni di significato fisico (soluzioni positive) si ha:

$$[Ag^+] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M a cui corrisponde } [CrO_4^{2-}] = 1.26 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[Ag^+] = 5.0 \times 10^{-8} \text{ M a cui corrisponde } [CrO_4^{2-}] = 5 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Sperimentalmente si osserva che la concentrazione di K_2CrO_4 utilizzata è compresa nell'intervallo: $1.3 \times 10^{-2} \text{ M} \leq [CrO_4^{2-}] \leq 4.2 \times 10^{-2} \text{ M}$

In generale si osserva che più il sale poco solubile ha un Ks piccolo più la concentrazione di indicatore, K_2CrO_4 , è elevata, tuttavia senza superare i limiti di solubilità del sale e l'ottenimento di soluzioni altamente colorate.

L'espressione dell'errore di titolazione, ottenuta in precedenza, vale per tutti i sali dove il rapporto tra il catione, Ag^+ , e l'anione è 1:1 ($AgCl$, $AgBr$, AgI , $AgIO_3$, ecc....). Se la stechiometria del sale di argento è: Ag_xZ allora l'espressione dell'errore diventa:

$$\varphi = C_T - C \quad (\text{dove } C_T \text{ è la concentrazione del titolante e } C \text{ quella del titolando})$$

$$\varphi_R = (C_T - C) / C$$

Sostituendo si ha:

$$\varphi_R \% = \{ ([Ag^+] - Ks_{(Ag_xZ)} / [Ag^+]^x) / C \} \times 100$$

dove $[Ag^+]$ rappresenta la concentrazione libera di ioni argento riferita al punto finale che è dipendente dalla concentrazione di CrO_4^{2-} utilizzata per la titolazione.

Esempio

Calcolare l'errore relativo percentuale, $\varphi_R\%$, nella titolazione di una soluzione di Br^- 0.01 M, con il metodo di Mohr utilizzando una concentrazione finale di CrO_4^{2-} di 6.0×10^{-3} M.



In accordo alla concentrazione finale di CrO_4^{2-} la formazione del precipitato di Ag_2CrO_4 inizierà quando la concentrazione di $[\text{Ag}^+]$ sarà:

$$[\text{Ag}^+] = (K_s / [\text{CrO}_4^{2-}])^{1/2} = (10^{-11.9} \text{ M}^3 / 6.0 \times 10^{-3} \text{ M})^{1/2} = 10^{-4.84} \text{ M}$$

Se confrontiamo questo valore di concentrazione con quello che si avrebbe al punto equivalente:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = (K_s)^{1/2} = 10^{-6.14} \text{ M}$$

si osserva che ci si arresta dopo, quindi l'errore relativo risulterà positivo.

In particolare:

$$\varphi = [\text{Ag}^+] - K_{s(\text{AgBr})} / [\text{Ag}^+] = 10^{-4.84} \text{ M} - (10^{-12.27} \text{ M}^2 / 10^{-4.84} \text{ M}) = 10^{-4.84} \text{ M}$$

$$\varphi_R\% = (10^{-4.84} \text{ M} / 0.01 \text{ M}) \times 100 = 0.14\%$$

Esempio

Calcolare l'errore relativo percentuale, $\varphi_R\%$, nella titolazione di una soluzione di IO_3^- 0.1 M, con il metodo di Mohr utilizzando una concentrazione finale di CrO_4^{2-} di 2.0×10^{-3} M.



In accordo alla concentrazione finale di CrO_4^{2-} la formazione del precipitato di Ag_2CrO_4 inizierà quando la concentrazione di $[\text{Ag}^+]$ sarà:

$$[\text{Ag}^+] = (K_s / [\text{CrO}_4^{2-}])^{1/2} = (10^{-11.9} \text{ M}^3 / 2.0 \times 10^{-3} \text{ M})^{1/2} = 10^{-4.60} \text{ M}$$

Se confrontiamo questo valore di concentrazione con quello che si avrebbe al punto equivalente: $[\text{Ag}^+] = [\text{IO}_3^-] = (K_s)^{1/2} = 10^{-3.76} \text{ M}$

si osserva che ci si arresta prima, quindi l'errore relativo risulterà negativo.

In particolare:

$$\varphi = [\text{Ag}^+] - K_{s(\text{AgIO}_3)} / [\text{Ag}^+] = 10^{-4.60} \text{ M} - (10^{-7.51} \text{ M}^2 / 10^{-4.60} \text{ M}) = -10^{-2.92} \text{ M}$$

$$\varphi_R\% = (-10^{-2.92} \text{ M} / 0.1 \text{ M}) \times 100 = -1.2\%$$

In generale l'entità dell'errore di titolazione dipende dalla concentrazione della specie da determinare, dalla concentrazione al punto finale dello ione cromato, utilizzato come indicatore, nonché dal valore del K_s . Per quest'ultimo più il sale è poco solubile più si titola bene, comportando, così, un piccolo errore di titolazione.

5.8. Metodo di Fajans

Condizioni di titolazione

Reattivo titolante: Soluzione di AgNO_3 (in genere 0.1 M)

Nel caso della determinazione dei cloruri:

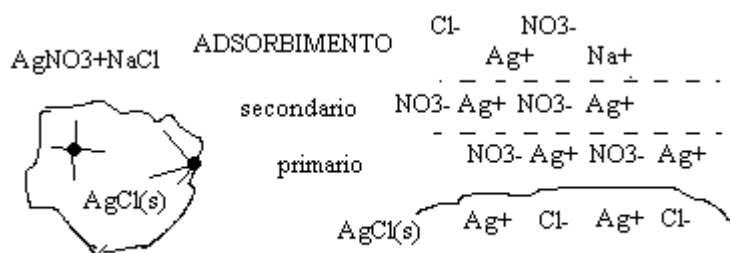


Sistema di rivelazione del punto finale: Indicatori di adsorbimento

Sostanze rappresentate da composti organici (in genere acidi deboli) che sono adsorbiti dal precipitato con conseguente variazione di colore.

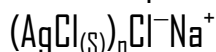
Requisiti dell'indicatore:

- 1) deve possedere carica opposta allo ione Ag^+ ;
- 2) deve legarsi al precipitato per adsorbimento secondario;
- 3) la variazione di colore deve avvenire in corrispondenza del punto equivalente.

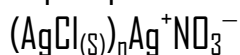


Composizione del precipitato partendo da AgNO_3 e NaCl :

Prima del p.e.:



Dopo il p.e.:



Aggiungendo l'indicatore di adsorbimento (In^-), ad esempio la fluoresceina ($K_A = 10^{-8}$ M) si ha:



Il viraggio è reversibile.

Condizioni sperimentali:

Fluoresceina: $\text{pH} = 7-10$ (titolazione di tutti gli alogenuri e SCN^-).

Viraggio indicatore: giallo-verde \rightarrow rosa;

Diclorofluoresceina: $\text{pH} \geq 4$ (titolazione di Cl^- , Br^- , mentre I^- e SCN^- sono fortemente adsorbiti).

Viraggio indicatore: giallo-verde \rightarrow rosso;

Eosina (Tetrabromofluoresceina): $\text{pH} \geq 4$ (titolazione di Br^- , I^- e SCN^- mentre Cl^- è fortemente adsorbito).

Viraggio dell'indicatore: rosa \rightarrow rosso-viola;

Errore di titolazione nel Metodo di Fajans

Nella valutazione dell'errore di titolazione riveste notevole importanza la concentrazione di Ag^+ adsorbita sul precipitato. Per il viraggio che corrisponde all'adsorbimento della molecola di indicatore sullo ione Ag^+ , adsorbito a sua volta sul solido, è necessario che ci sia una variazione di colorazione apprezzabile all'occhio umano. Questo cambiamento di colore lo indicheremo come il punto finale della titolazione. L'arresto della titolazione, che dipende dalla sensibilità nel percepire il cambiamento di colore, quindi, potrebbe avvenire prima o dopo il punto equivalente comportando, così, un errore in eccesso o in difetto.

Titolando una soluzione di ioni Cl^- , in corrispondenza del punto equivalente si ha:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = (K_s)^{1/2} = 10^{-4.87} \text{ M}$$

Tuttavia poiché è consentito commettere un errore relativo al massimo di $\pm 0.1\%$ (10^{-3}) si può calcolare un intervallo di concentrazione di Ag^+ per il quale l'indicatore si adsorbe portando alla formazione del composto di superficie con conseguente cambiamento di colore (viraggio dell'indicatore).

In particolare se la concentrazione al punto finale dell'alogenuro da titolare è 0.1 M, si ha:

$$\varphi = C_T - C \quad (\text{dove } C_T \text{ è la concentrazione del titolante e } C \text{ quella del titolando})$$

$$\varphi_R = (C_T - C)/C$$

Sostituendo si ha:

$$\varphi = C_T - C = [\text{Ag}^+] - [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] - K_{s(\text{AgCl})}/[\text{Ag}^+]$$

dove $[\text{Ag}^+]$ rappresenta la concentrazione di ioni argento adsorbita sulla superficie di AgCl tale da consentire l'adsorbimento di una quantità sufficiente di indicatore che induce al suo viraggio.

$$\varphi_R = \pm 0.1\% = \pm 10^{-3}$$

$$\varphi_R = [\text{Ag}^+] - K_{s(\text{AgCl})}/[\text{Ag}^+] \leq \pm 10^{-5}$$

da cui si ha:

$$[\text{Ag}^+]^2 \pm 10^{-5}[\text{Ag}^+] - 10^{-9.75} = 0$$

Risolvendo l'equazione di II grado e considerando solo le soluzioni di significato fisico (soluzioni positive) si ha:

$$[\text{Ag}^+] = 1.92 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+] = 9.20 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Sperimentalmente si osserva che il viraggio dell'indicatore si ha quando $[\text{Ag}^+]$, adsorbita sulla superficie del solido, è 10^{-5} M. Quindi per concentrazioni di Ag^+ inferiori il viraggio sarebbe poco netto.

Se confrontiamo questo valore di concentrazione con quello che si avrebbe al punto equivalente:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = (K_s)^{1/2} = 10^{-4.87} \text{ M}$$

si osserva che ci si arresta prima, quindi l'errore relativo risulterà negativo.

In particolare:

$$\varphi = [\text{Ag}^+] - K_s(\text{AgCl}) / [\text{Ag}^+] = 10^{-5} \text{ M} - (10^{-9.75} \text{ M}^2 / 10^{-5} \text{ M}) = -10^{-5.10} \text{ M}$$

$$\varphi_R \% = (-10^{-5.10} \text{ M} / 0.1 \text{ M}) \times 100 = -0.008\%$$

Adsorption Indicators

INDICATOR	ANALYTE	TITRANT	REACTION CONDITION
Diklorofluorescein	Cl ⁻	Ag ⁺	pH = 4
Fluorescein	Cl ⁻	Ag ⁺	pH = 7 – 8
Eosin	Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻	Ag ⁺	pH = 2
Thorin	SO ₄ ²⁻	Ba ²⁺	pH = 1,5 – 3,5
Bromcresol green	SCN ⁻	Ag ⁺	pH = 4 – 5
Methyl violet	Ag ⁺	Cl ⁻	acid solution
Rhodamin 6G	Ag ⁺	Br ⁻	HNO ₃ upto 0,3 M
Orthochrome T	Pb ²⁺	CrO ₄ ²⁻	neutral 0,02 M soln
Bromphenol blue	Hg ₂ ²⁺	Cl ⁻	solution of 0,1 M

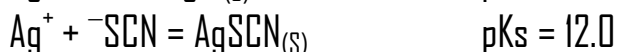
5.9. Metodo di Volhard

Il metodo, definito indiretto, consente la determinazione di alogenuri in soluzione acida (0.2–1.0 M). Tale procedura è stata inizialmente applicata per la determinazione di ioni Ag^+ , mediante precipitazione con SCN^- . Il metodo è definito indiretto in quanto per risalire alla concentrazione dell'alogenuro lo si precipita con un eccesso di ioni Ag^+ . L'eccesso di argento è titolato con una soluzione a titolo noto di KSCN che forma con l'argento un precipitato bianco di AgSCN . Nota la quantità di argento precipitata con SCN^- e nota la quantità di Ag^+ complessivamente presente, per differenza, si ricava la quantità di Ag^+ precipitata con l'alogenuro e quindi si risale alla sua concentrazione.

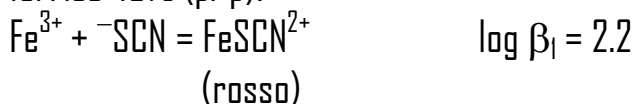
Condizioni di titolazione

Reattivi titolanti: Soluzione di AgNO_3 (in genere 0.1 M) e KSCN (in genere 0.1 M)

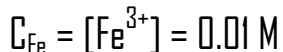
Nel caso della determinazione dei cloruri:



Sistema di rivelazione del punto finale: Soluzione satura di Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, allume ferrico 40% (p/p).



La quantità di indicatore, allume ferrico, aggiunta alla soluzione da titolare è tale che al punto finale della titolazione:

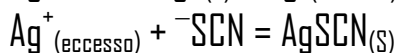
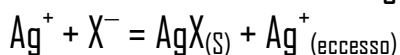


La colorazione si evidenzia quando $[\text{FeSCN}^{2+}] = 10^{-5} \text{ M}$

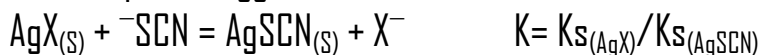
Applicazioni:

Il metodo di Volhard si applica a tutti gli alogenuri mediante procedure diverse.

Nel caso della titolazione degli alogenuri, infatti, si ha:



Tuttavia può, in aggiunta, avvenire anche la reazione di metatesi:

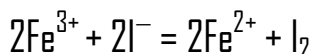


che porterebbe a sottostimare la concentrazione dell'alogenuro.

Alogenuro, X^-	K
Cl^-	$10^{2.25}$
Br^-	$10^{-0.27}$
I^-	$10^{-4.09}$

Nel caso della determinazione di Cl^- , dove la reazione è favorita, occorre o filtrare il solido o riscaldare la sospensione per favorire la coagulazione del precipitato rendendo, così, la reazione di metatesi più improbabile, oppure aggiungere un solvente organico, come nitrobenzene o etere etilico, che forma una pellicola sulla superficie del solido isolandolo, così, dalla soluzione prima dell'aggiunta di KSCN (operazione più facile).

Nel caso della titolazione di I^- , ha luogo la reazione:



Per evitare, anche in questo caso, una sottostima della concentrazione di I^- , che andrebbe perduta come I_2 , l'indicatore è aggiunto dopo la formazione di AgI e prima di aggiungere KSCN.

Errore di titolazione nel Metodo di Volhard

Nella valutazione dell'errore di titolazione riveste notevole importanza la concentrazione di ^-SCN necessaria a reagire con Fe^{3+} , presente nell'indicatore, per dare il complesso di colore rosso che indica il punto finale della titolazione.

In particolare se la concentrazione al punto finale dell'alogenuro da titolare è 0.1 M, si ha:

$$\varphi = C_T - C \quad (\text{dove } C_T \text{ è la concentrazione del titolante e } C \text{ quella del titolando})$$

$$\varphi_R = (C_T - C) / C$$

Sostituendo si ha:

$$\varphi = C_T - C = [^-SCN]_{TOT} - [Ag^+] = ([^-SCN] + [FeSCN^{2+}]) - [Ag^+]$$

Al punto finale si ha:

$$[^-SCN] = [FeSCN^{2+}] / (\beta_1 \times [Fe^{3+}]) = 10^{-5} \text{ M} / (10^{2.2} \text{ M}^{-1} \times 0.01 \text{ M}) = 10^{-5.2} \text{ M}$$

Se confrontiamo questo valore di concentrazione con quello che si avrebbe al punto equivalente: $[Ag^+] = [^-SCN] = (K_s)^{1/2} = 10^{-6.0} \text{ M}$

si osserva che ci si arresta dopo, quindi l'errore relativo risulterà positivo.

In particolare:

$$\varphi = ([^-SCN] + [FeSCN^{2+}]) - [Ag^+] = ([^-SCN] + [FeSCN^{2+}]) - (K_{s(AgSCN)} / [^-SCN])$$

$$\varphi = (10^{-5.2} \text{ M} + 10^{-5} \text{ M}) - (10^{-12} \text{ M}^2 / 10^{-5.2} \text{ M}) = 10^{-4.79} \text{ M}$$

$$\varphi_R \% = (10^{-4.79} \text{ M} / 0.1 \text{ M}) \times 100 = 0.016\%$$