



Metatesi e Equilibri Eterogenei

Prof. Attilio Citterio

Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/it/education/chimica-generale-lab/>



Obiettivo

- **Valutare su basi termodinamiche le reazioni di cationi/anioni in soluzione per precipitazione da soluzioni**
- Progettare regole di solubilità
- Verificare le basi per il riconoscimento di cationi ed anioni mediante reazione di metatesi

Note di Sicurezza:

- Tutti i reagenti usati nell'esperienza devono considerarsi nocivi.
- Le operazioni richiedono l'uso di occhiali e guanti.
- Evitare il contatto con i vari sali metallici e le soluzioni (l'esperienza si deve realizzare sotto cappa usando HCl (sviluppo H_2S) e NH_3).
- Seguire attentamente le indicazioni dell'esperienza.
- Riporre ogni pipetta nella relativa soluzioni e non inquinare. Dopo l'uso riporre negli appositi recipienti di smaltimento sotto cappa.



Reazioni di Metatesi

- Una reazione di due sali solubili in acqua in cui cationi ed anioni sono scambiati è detta "**metatesi**" o reazione di doppio spostamento.
- Tali reazioni sono schematicamente rappresentabili con la scrittura:



dove A^{n+} e B^{n+} sono due cationi, e X^{n-} e Y^{n-} sono due diversi anioni.



- Essendo realizzate in acqua le reazioni coinvolgono i relativi cationi ed anioni idratati e per procedere devono esistere ragioni termodinamiche che favoriscono i prodotti.



Spontaneità delle Reazioni di Metatesi

Per procedere la reazione deve avere cioè un $\Delta G < 0$.

Ciò si può realizzare per rimozione di uno dei prodotti dalla soluzione attraverso:

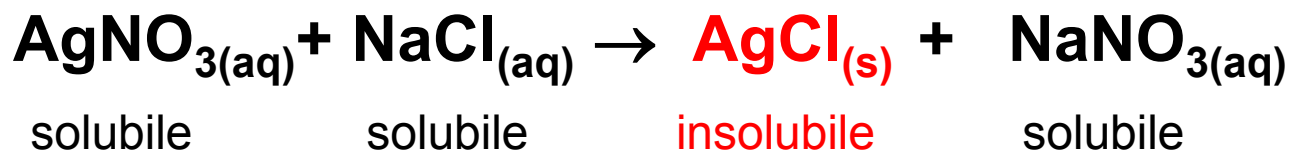
- a) sottrazione dalla soluzione come solido
- b) formazione di un elettrolita debole (poco ionizzato)
- c) decomposizione con formazione di gas

Questa esperienza si occupa di reazioni in cui si formano (potenzialmente) dei solidi.

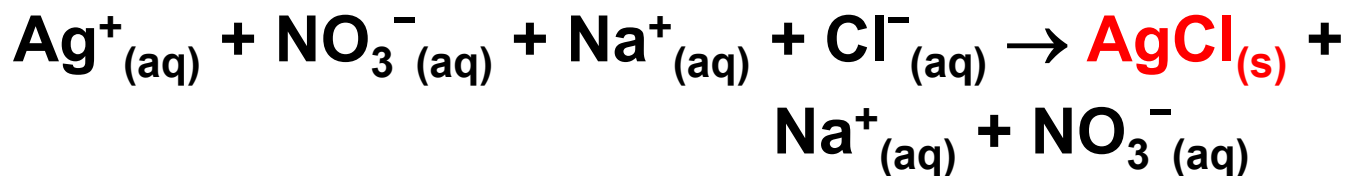


Equazioni Ioniche per Reazioni di Precipitazione

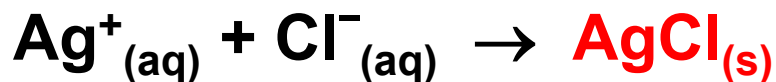
[TE] equazione totale



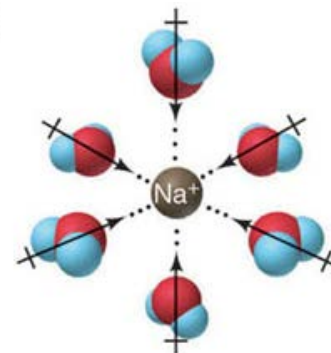
[IE] equazione ionica



[NIE] equazione ionica netta



Ion-dipole
(40–600)



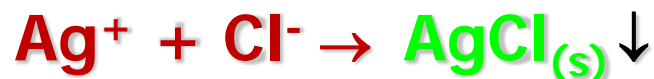


Spontaneità e Precipitazione: Energia Libera di Ioni Idratati e di Sali

ΔG_f° di ioni idratati e sali

	Anioni	Cl⁻	I⁻	SO₄²⁻
Cationi		-131.228	-51.57	-744.53
Ag⁺	+77.107	-109.789	-66.19	-618.41
Ba²⁺	-560.77	-1296.54 W2	-	-1362.2
Ca²⁺	-553.58	-748.100	-528.59	-1797.28 W2

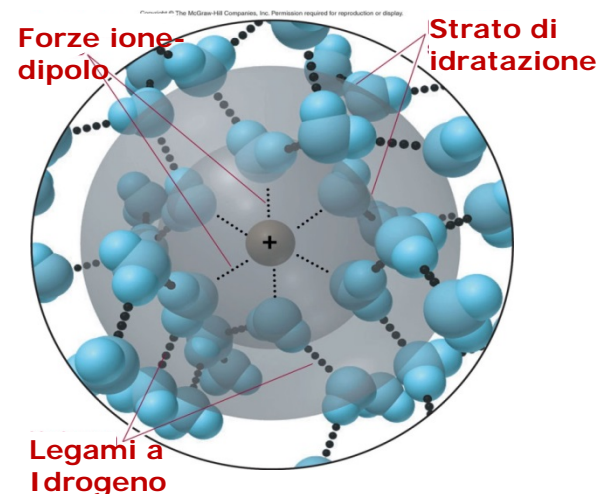
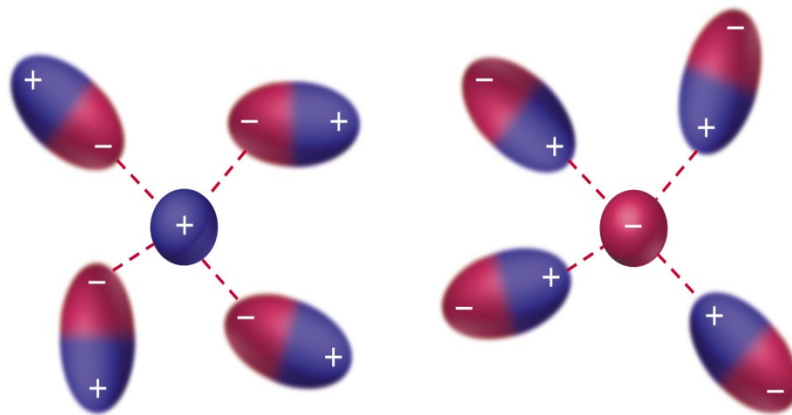
$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta G_f^\circ(\text{AgCl}_{(s)}) - \Delta G_f^\circ(\text{Ag}^+_{(aq)}) - \Delta G_f^\circ(\text{Cl}^-_{(aq)}) \\ &= -109.789 - 77.107 - (-131.228) \text{ kJ/mole} = \\ &= -55.668 \text{ kJ/mole} \end{aligned}$$





Solubilità di Sali

- La solubilità è la quantità di soluto (in *g* o *mol*) che si scioglie in una data quantità di solvente (in *mL*, *L*, o *g*).
- Se solo una minima parte di solido si scioglie, il solido è insolubile o debolmente solubile in quel solvente.
- Comunemente una solubilità di **1.0 g / 100 mL** è presa come linea di demarcazione tra solubile e insolubile.





Reazioni di Metatesi

- **Lavorare singolarmente e con calma, Non scambiare le pipette delle soluzioni fornite e riporre nel porta-provette le soluzioni man mano che si prelevano.**
- **Prendere 2 porta-campioni in plastica.**
- **Tenere sempre in evidenza il foglio fornito (con la griglia dei cationi e anioni), evitando di sporcarlo (alla fine dovrà essere consegnato).**
- **Segnate su di esso tutte le osservazioni in modo ordinato.**





Griglia dei Risultati

Nome _____ Cognome _____ Data _____		Risultati Reazioni di Precipitazione in Soluzione Acquosa									
	NO_3^-	Cl^-	Br^-	I^-	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}	CrO_4^{2-}	OH^-	S^{2-}	
Na^+											
K^+											
NH_4^+											
Mg^+											
Ca^{2+}											
Ba^{2+}											
Al^{3+}											
Pb^{2+}											
Cr^{3+}											
Mn^{2+}											
Fe^{2+}											
Co^{2+}											
Ni^{2+}											
Cu^{2+}											
Zn^{2+}											
Ag^+											
Hg_2^{2+}											



Soluzioni da Impiegare





Preliminari

- Fare diversi tentativi per ottenere gocce singole d'acqua utilizzando la pipetta, finché si diventa esperti.
- Se necessario, prelevare dalle provette contenenti i vari sali (a disposizione su ogni banco) un poco di ogni soluzione e metterla in provette per fare verifiche.
- Iniziare con le soluzioni di XNO_3 riportate sulla sinistra della griglia. (X = Na, K, ecc.)



Aggiunta dei Cationi

- Prelevare le soluzioni di tutti i cationi eccetto il sodio
- Pipettare una goccia della soluzione del catione nell'apposita cavità nella colonna di sinistra della griglia.
- Rimettere la pipetta nella provetta e la provetta nel porta-provette.
- Continuare con le altre soluzioni dei cationi fino a completare la matrice delle gocce dei cationi (160 in totale).



Aggiunta degli Anioni

- Procedere analogamente con le soluzioni degli anioni della griglia, eccetto il NO_3^- .
- Pipettare una goccia della soluzione del anione nella cavità apposita nella riga in alto della griglia.
- Depositare altre 16 gocce verticalmente lungo il porta-campioni con ogni goccia sopra quella della soluzione del catione.
- Completare la matrice delle soluzioni degli anioni (153 gocce in tutto).



Avvertenze e Risultati

- Non toccare le soluzioni con la punta della pipetta, non usare più di 2 gocce e non versare fuori dalle cavità.
- Se si sbaglia, ripetere i prelievi e le deposizioni in una cavità non utilizzata.
- Porre 2 gocce di NaNO_3 centrata nella cavità sulla destra in alto della griglia.
- Prendere nota delle osservazioni sul foglio riassuntivo. Indicare se si formano solidi, ed i colori dei solidi e delle soluzioni.



Griglia dei Campioni

Na⁺ NH₄⁺ Ca²⁺ Al³⁺
K⁺ Mg²⁺ Ba²⁺

Cr³⁺ Fe²⁺ Ni²⁺ Zn²⁺
Pb²⁺ Mn²⁺ Co²⁺ Cu²⁺

S²⁻
← NO₃⁻
OH⁻
← CrO₄²⁻
PO₄³⁻
← SO₄²⁻
CO₃²⁻
← I⁻
Br⁻
← Cl⁻



Altre Verifiche

- Alle cavità corrispondenti agli anioni NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} e OH^- di tutti i cationi aggiungere una goccia di NH_3 conc.. Notare eventuali dissoluzioni di precipitati e variazioni di colore.
- Infine, alle cavità corrispondenti agli anioni CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} e OH^- di tutti i cationi aggiungere una goccia di HCl conc.. Verificare la dissoluzione o meno dei precipitati e le variazioni di colore
- Annotarle sul foglio tutte le osservazioni effettuate.



Effetto dell'Aggiunta di NH_3 conc.

Na⁺ NH₄⁺ Ca²⁺ Al³⁺ Cr³⁺ Fe²⁺ Ni²⁺ Zn²⁺
K⁺ Mg²⁺ Ba²⁺ Pb²⁺ Mn²⁺ Co²⁺ Cu²⁺

↑

S²⁻
OH⁻
CrO₄²⁻
PO₄³⁻
SO₄²⁻
CO₃²⁻
I⁻
Br⁻
Cl⁻
NO₃⁻



Effetto dell'Aggiunta di HCl conc.

Na⁺ NH₄⁺ Ca²⁺ Al³⁺ Cr³⁺ Fe²⁺ Ni²⁺ Zn²⁺
| K⁺ | Mg²⁺ Ba²⁺ Pb²⁺ Mn²⁺ Co²⁺ Cu²⁺

S²⁻
— Cl⁻
OH⁻
— CrO₄²⁻
PO₄³⁻
— SO₄²⁻
CO₃²⁻
— I⁻
Br⁻
— NO₃⁻



Pulizia Finale

- Pulire il porta-campioni facendo scorrere le gocce in un beaker da 100 *mL*.
- Recuperare il materiale residuo nel beaker mediante lavaggio con una spruzzetta di acqua deionizzata.
- Lavare quindi i porta-campioni con acqua corrente e lasciarli scolare capovolti per 5 minuti. Restituire i porta-campioni asciutti e puliti.



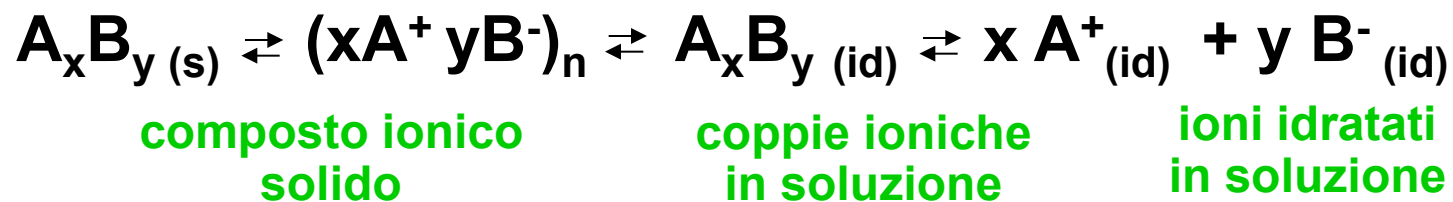
Smaltimento Metalli

- Aggiungere 5-6 gocce di NaOH 6 *N* nel beaker da 250 *mL* fino a pH 8-9 alla cartina. Aggiungerne ancora un'altra.
- Aggiungere 10 gocce di Na₂S 1 *M* per precipitare i solfuri insolubili dei cationi.
- Scaldare all'ebollizione la miscela per 3'.
- Smaltire la miscela nei recipienti etichettati MISCELA DI METALLI PESANTI.
- Lavare accuratamente le mani.



Prodotto di Solubilità

- A T fissa, l'attività degli ioni idratati in soluzione in equilibrio con il solido cristallino (corpo di fondo) è costante dovendosi rispettare l'equilibrio eterogeneo



$$K_{eq} = \frac{a_A^x a_B^y}{a_{A_x B_y (s)}} \left\{ \begin{array}{l} \text{ma } a_{A_x B_y (s)} = 1 \text{ (cond. standard)} \\ \text{e a bassa concentrazione : } a_A = [A^+] \text{ e } a_B = [B^-] \end{array} \right.$$

$$K_{ps} = [A^+]^x [B^-]^y \quad (\text{Prodotto di solubilità})$$



Solubilità e K_{ps}

- La **solubilità (S)** di un composto ionico è la massima concentrazione che gli ioni provenienti dal solido possono raggiungere in H_2O . Si esprime in g/l. Per ioni monovalenti



$$S = [A_m B_n]_{sol} = [B^{a-}] = \sqrt[m+n]{\frac{K_{ps}}{(m^m \cdot n^n)}}$$



- La solubilità di un composto ionico è influenzata dalla presenza in soluzione di uno **ione comune**. L'aumento dell'attività degli ioni Cl^- fa diminuire l'attività degli ioni Ag^+ .

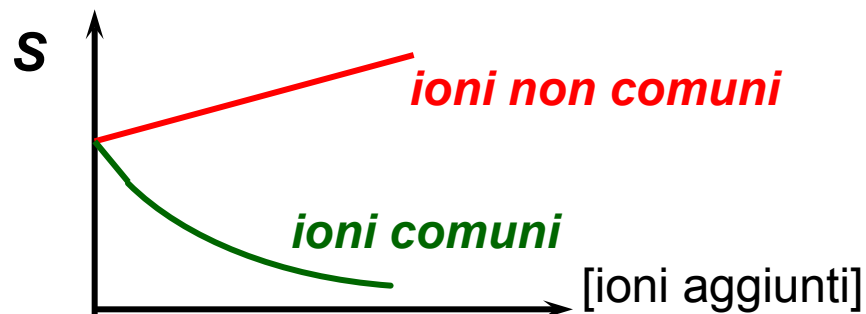
$$S = [Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[Cl^-]}$$



Forza Ionica e K_{ps}

- La solubilità di un composto ionico aumenta in presenza di ioni non comuni (**forza ionica della soluzione**) in quanto i coefficienti di attività degli ioni variano.

$$K_{ps} = a(A^+)^m \cdot a(B^-)^n = [Ag^+] \gamma_{Ag} \cdot [Cl^-] \gamma_{Cl} \quad \text{da cui } [A^+]^m [B^-]^n = \frac{K_{ps}}{\gamma_{Ag} \cdot \gamma_{Cl}}$$



$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i Z_i^2$$

Forza ionica

$$\log \gamma_{\pm} = -0.509 \cdot Z_{\pm}^2 \sqrt{I}$$



K_{ps} Apparente

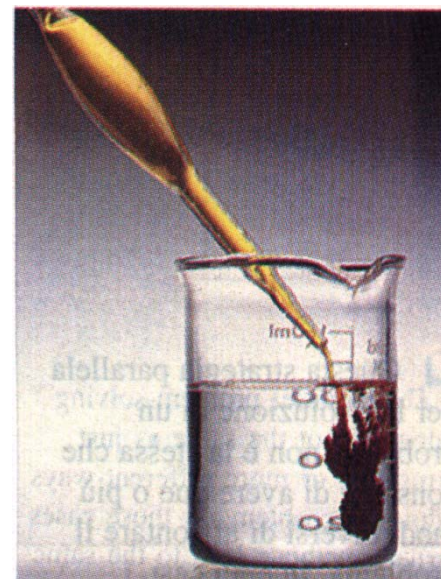
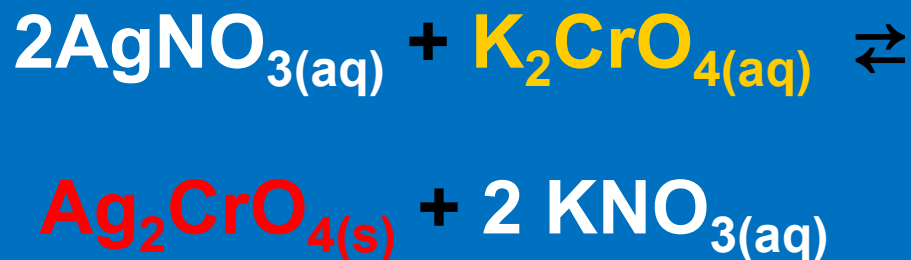
- Quando i fenomeni di precipitazione sono complessi (formazione di gel, idrolisi, ecc.) in prima approssimazione viene utilizzato un K_{ps} apparente che riassume ciò che realmente avviene in soluzione.
- Nel caso della precipitazione di $\text{Fe}(\text{OH})_3$ si può indicare con $\text{Fe}(\text{III})$ le varie forme di $\text{Fe}(\text{III})$ presenti in soluzione e K_{ps} diviene:

$$K_{ps}' = [\text{Fe}(\text{III})] [\text{OH}^-]^3$$



Determinazione K_{ps} di Ag_2CrO_4

Per effettuare la misura, prima si preparerà il composto per metatesi :



- Poi si misurerà la concentrazione dello ione CrO_4^{2-} in equilibrio con il Ag_2CrO_4 (s) per via spettrofotometrica, sfruttandone l'assorbimento nel visibile (colore giallo)



Precipitazione Ag_2CrO_4

- Preparare accuratamente 3 soluzioni in 3 provette aggiungendo AgNO_3 4 mM (5 mL) a K_2CrO_4 2.4 mM (5 mL).
- Chiudere le 3 provette con parafilm.
- Agitare le soluzioni ad intervalli per circa 15 min per raggiungere l'equilibrio.
- Trasferire in una provetta da centrifuga ~3 mL delle sospensioni e, dopo bilanciamento, centrifugare.
- Smaltire il liquido e tenere il precipitato rosso.





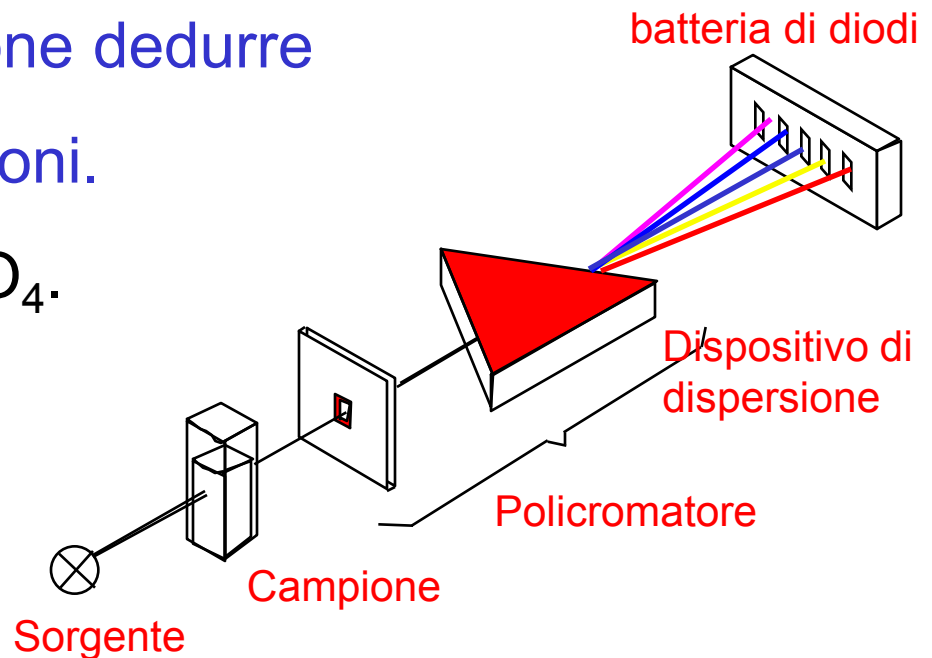
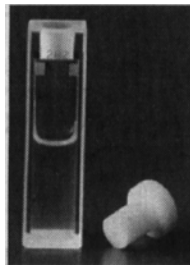
Forza Ionica e Precipitati

- Alle 3 provette da centrifuga aggiungere 2 *mL* di NaNO_3 0.25 *M* (forza ionica!).
- Agitare il sistema eterogeneo per 5' e centrifugare di nuovo.
- Smaltire il surnatante e aggiungere altro NaNO_3 0.25 *M* (2 *mL*).
- Agitare ad intervalli regolari per 15'. Alla fine dei trattamenti deve rimanere del solido, in caso contrario ripartire di nuovo.
- Centrifugare le miscele.



Determinazione di $[\text{CrO}_4^{2-}]$ per Spettrofotometria

- Trasferire in sequenza il liquido limpido giallo chiaro surnatante da ognuna delle 3 provette in celle per spettrofotometria.
- Effettuare 3 misure di assorbanza.
- Dalla curva di calibrazione dedurre la $[\text{CrO}_4^{2-}]$ delle 3 soluzioni.
- Valutare il K_{ps} di Ag_2CrO_4 .





Curva di taratura



1, 5, 10 e 15 *mL* di una soluzione 0.0024 *M* di K₂CrO₄



Fattori che influenzano la Solubilità di Solidi

- Pressione (se in equilibrio con gas)
- Temperatura
- Forza ionica delle soluzioni
- Equilibri Acido-base
- Equilibri Ossido-riduttivi
- Equilibri di Formazione di complessi
- Polimorfismo di solidi (effetto cinetico)
- “Gel”



Solubilità e Acidità

- L'acidità ha un profondo effetto sugli equilibri di precipitazione se gli ioni coinvolti nel solido ionico sono basi o acidi deboli. Si instaurano equilibri multipli acido-base e di precipitazione che modificano la solubilità del sale.
- Per esempio Al(OH)_3 si scioglie in un mezzo acido e basico, ma non nell'intervallo di pH 3-11.

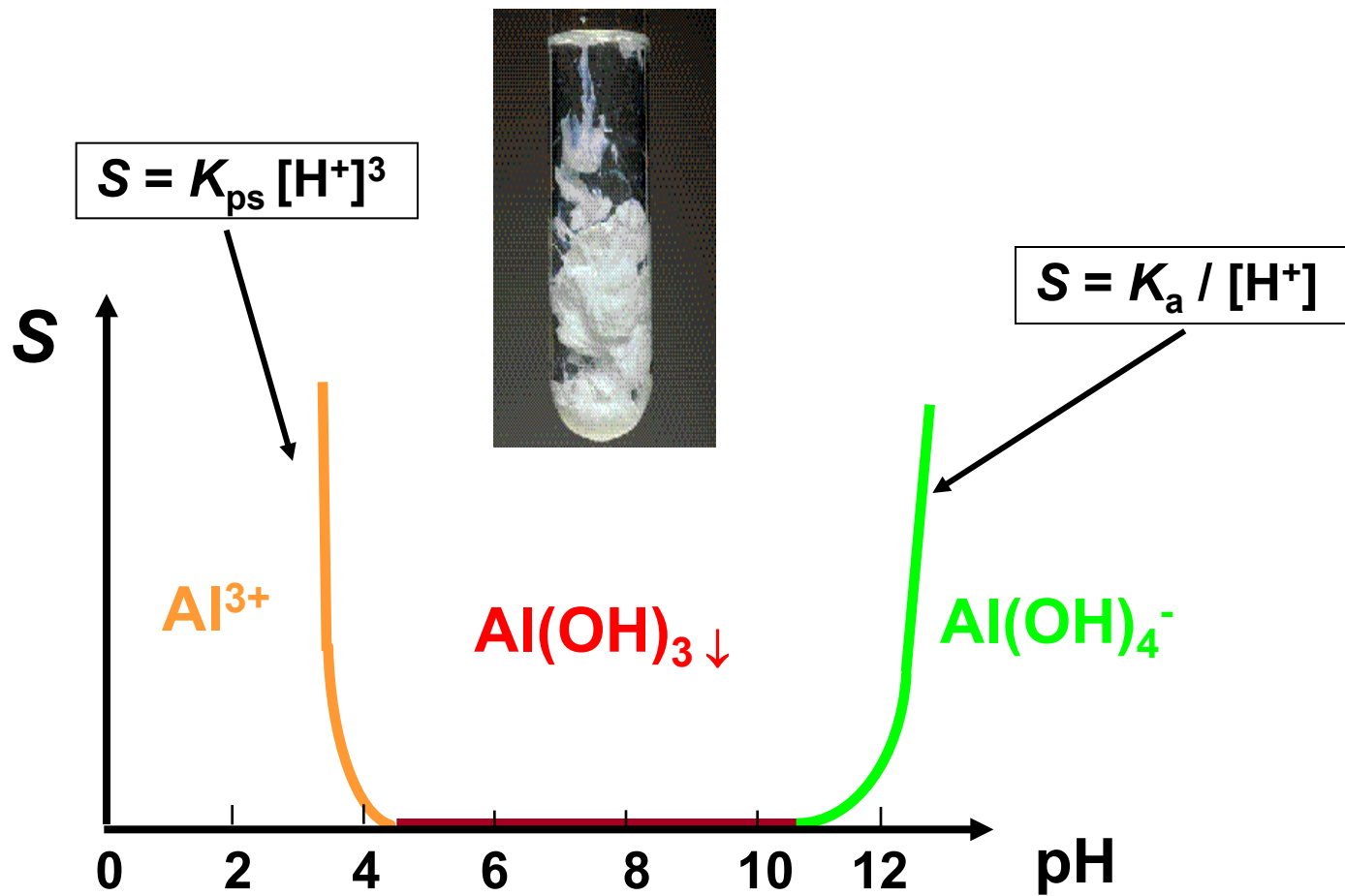


$$[\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = K_{ps}$$

$$K_a = \frac{[\text{Al(OH)}_4^-]}{[\text{Al(OH)}_3] \cdot [\text{OH}^-]}$$

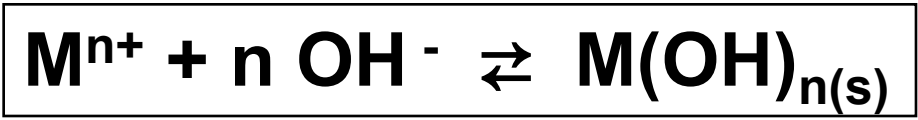
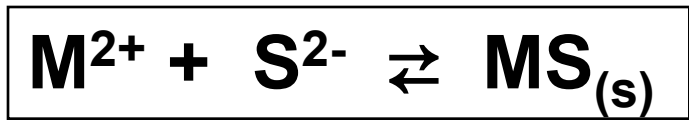


Curve di Solubilità/pH

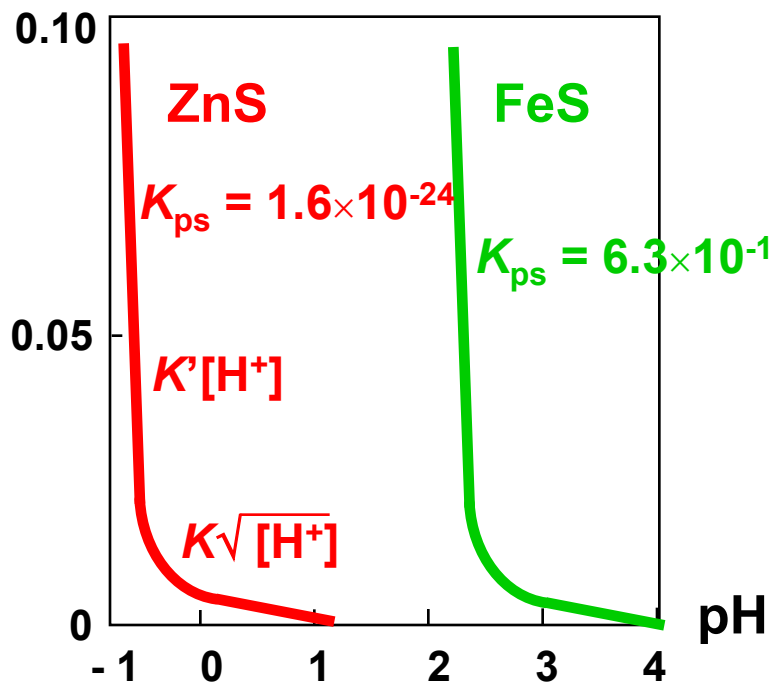




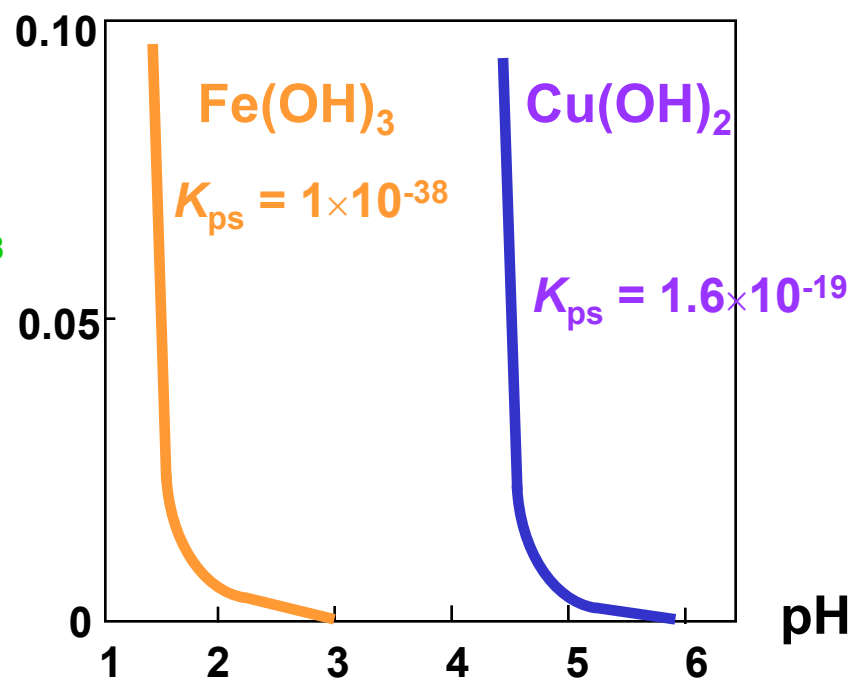
Precipitazione Selettiva di Sali e Idrossidi



Solubilità (mol/L)



Solubilità (mol/L)

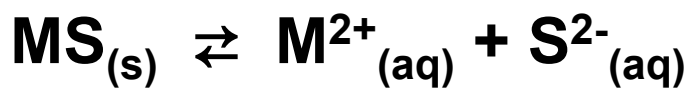




Solubilità di Solfuri Metallici in Presenza di Acidi



$$K = \frac{[H^+]^2}{[M^{2+}] \cdot [H_2S]}$$



$$K_{ps} = [M^{2+}] \cdot [S^{2-}]$$



$$K_a = \frac{[H^+]^2 [S^{2-}]}{[H_2S]} = 10^{-20}$$

Se $[H_2S] = 0.1 M$ (solubilità di H_2S in acqua a $25^\circ C$)

$$K = \frac{K_a}{K_{ps}}$$

$$[M^{2+}] = \frac{[H^+]^2 K_{ps}}{K_a [H_2S]} = [H^+]^2 K_{ps} \cdot 10^{21}$$

Dipendenza
da pH e K_{ps}

se $[H^+] = 1 M$ e $[M^{2+}] = 0.00001 M$ $K_{ps} < 10^{-5}/10^{21}$

precipitazione completa
per $pK_{ps} > 26$



Precipitazione del Carbonato di Calcio (Effetto dell'Acidità e del Biossido di Carbonio)

Eq. di precipitazione



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-8.3}$$

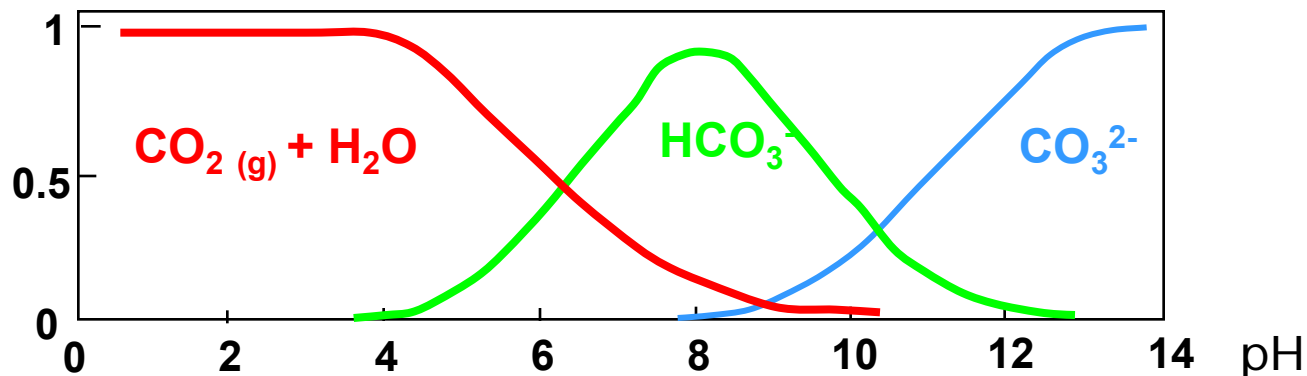
Eq. acido-base



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-10.3}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}] \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{10^{-10.3}} \right) \quad K_{ps} = [\text{CO}_3^{2-}]^2 \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{10^{-10.3}} \right)$$

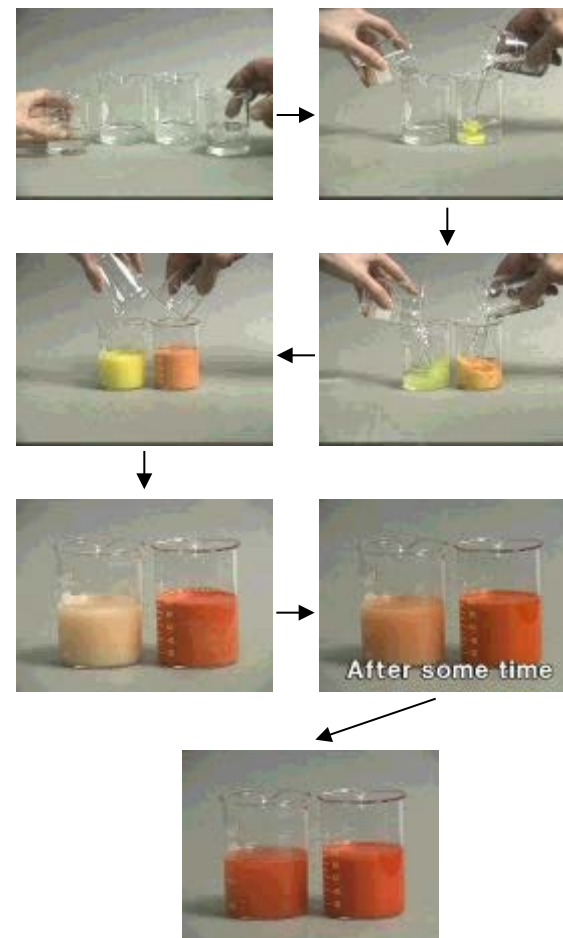
$$S = [\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{10^{-8.3} \left[1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{10^{-10.3}} \right]} \quad \text{pH} = 9.9 \quad \text{e} \quad S = 10^{-4}$$





Solubilità e Polimorfismo

- A sinistra, si mescolano soluzioni diluite di ioni Hg(II) e I^- . La miscela vira immediatamente al giallo, per la formazione di HgI_2 rombico giallo.
- A destra si mescolano soluzioni concentrate di ioni Hg(II) e I^- . Dopo un iniziale colore giallo, si forma ben presto un precipitato arancio, indicativo della formazione di HgI_2 tetragonale arancio più stabile termodinamicamente.
- Nel tempo, la soluzione diluita vira al rosa e poi all'arancio, a seguito della graduale trasformazione ad HgI_2 tetragonale.





Solubilità e Complessazione

- La solubilità di un composto ionico è influenzata dalla presenza di leganti per l'instaurarsi di equilibri di complessazione e formazione di complessi di solubilità diversa da quella del composto iniziale.



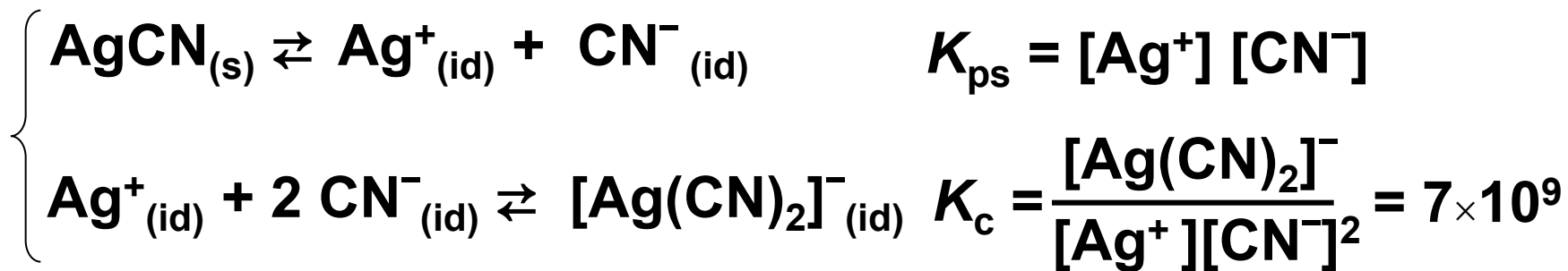
- Il prodotto $K_c \cdot K_{ps}$ regola la solubilità del sale
- Più il complesso è stabile più è difficile ottenere la precipitazione. Più alto è il prodotto di solubilità e meno facile sarà la solubilizzazione del precipitato.



Solubilità e Complessazione (2)



Precipitazione di un sale per doppio scambio.



$$\frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{[\text{CN}^-]} = K_{ps} \times K_c = 8.4 \times 10^3$$

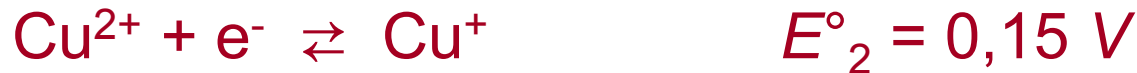
Si ha che :
 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = [\text{Na}^+] - [\text{NO}_3^-]$

In presenza di eccesso di ioni cianuro l'equilibrio è spostato a destra con dissoluzione del precipitato inizialmente formato.



Precipitazioni e Ossido-Riduzioni

- I fenomeni di precipitazione possono influenzare molto le proprietà redox di un sistema, perché la solubilità varia molto con il N. Ox. e i Leganti.



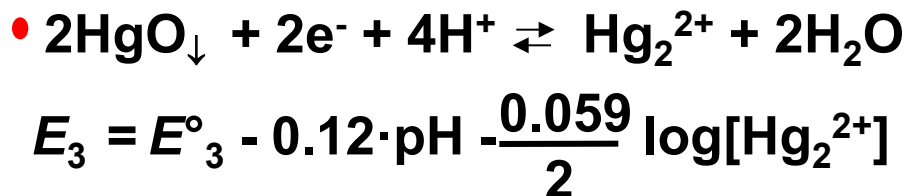
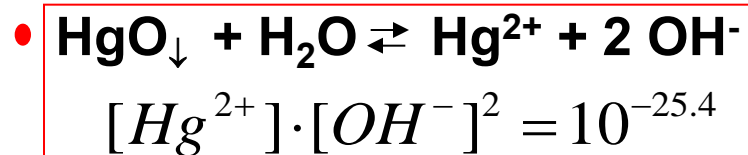
- La coppia ($\text{Cu}^+/\text{Cu}^\circ$) è più ossidante della coppia ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$), inducendo la **dismutazione** del rame (I)



$$0.15 + 0.059 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2} = 0.52 + 0.059 \log [\text{Cu}^+] \quad \text{da cui : } \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2} = 10^6$$



Diagrammi di Predominanza e pH.



$$E_4 = E^\circ_4 - 0.059 \text{ pH}$$

$$(E^\circ_3 = 1.186 \text{ V}; E^\circ_4 = 0.98 \text{ V})$$

