PRECIPITACIÓ

1. Solubilitat

Són els usos de compost per ions que es troben dissociats en els seus ions.

$M_m N_n (s) \rightleftharpoons M^{n+} (aq) + N^{m-} (aq)$ $\quad Ks = [M^{n+}]^m \cdot [N^{m-}]^n$ = producte de solubilitat

Si $[M^{n+}]^m \cdot [N^{m-}]^n > Ks$ $M_m N_n$ precipitarà i si $< Ks$, no ho farà.

$M_m N_n (s) \rightleftharpoons M^{n+} (aq) + N^{m-} (aq)$

$-$ $\quad mS \quad nS$ $\quad Ks = (mS)^m \cdot (nS)^n \rightarrow S = (Ks / m^m \cdot n^n)^{-(m+n)}$

Podem utilitzar la solubilitat per determinar si una substància és més soluble que una altra:

- igual estequiometria: usem soluble la que tingui una Ks més petita, precipitarà abans.
- diferent estequiometria: comparar S, la més petita serà la usem soluble.

Diferents factors poden fer variar la solubilitat:

1. La força iònica (efecte salí): la solubilitat canvia en funció de la presència d'altres sals amb ions diferents que fan que augmenti la força iònica $\quad I \uparrow \quad \gamma_\pm \downarrow \quad Ks^T = ct = \gamma_\pm \cdot Ks \quad Ks \uparrow$
2. La temperatura: en funció de ΔH, un augment de T reassegurarà la sal o farà que precipiti més.
   $\Delta_r H < 0 \quad \Delta T > 0 \quad R \leftarrow P$, $\Delta_r H > 0 \quad \Delta T > 0 \quad R \rightarrow P$
3. Efecte de l'ió comú: la solubilitat d'una sal disminueix en presència d'una quantitat addicional d'un dels ions que formen el compost. $Ks = [M^{n+}]^m \cdot [N^{m-}]^n = S \cdot (S + 0{,}01)$
4. Reaccions paràsites: poden fer "desaparèixer" ions i així desplaçar l'equilibri cap a la reacció inversa i l'augment de la solubilitat.

$Ks' = [M']^m \cdot [N']^n = [M]^m \cdot [N]^n \cdot \alpha_M^m \cdot \alpha_N^n = Ks \cdot \alpha_M^m \cdot \alpha_N^n$ $\quad \boxed{pKs' = pKs - \log \alpha_M - \log \alpha_N}$

$\boxed{S' = (Ks' / m^m \cdot n^n)^{-(m+n)}}$ = solubilitat condicional

La precipitació fraccionada consisteix en separar diferents ions d'una mostra aprofitant les seves diferents solubilitats quan formen sals amb un reactiu comú.

- Es podrà donar si els precipitats tenen valors de Ks o Ks' prou diferents
- Precipitarà primer el compost que necessiti una menor concentració del reactiu comú (S més petita).

2. Corbes de valoració de precipitació

... perquè la reacció tingui analítica: ☑ precipitació ràpida ☑ estequiometria coneguda ☑ reacció quantitativa (99,9% de l'anàlit ho precipitat)

$0 < f < 1$: tot el valorant que s'afegeix precipita, excés d'anàlit $[\text{valorant}] =$ despreciable

$f = 1$: $[\text{anàlit}] = [\text{valorant}]$

$f > 1$: tot l'anàlit està formant el precipitat, excés de valorant $[\text{anàlit}] =$ despreciable

} Balances de càrregues!

↳ $AgNO_3 + NaCl \rightleftharpoons AgCl(s) \downarrow + NaNO_3 (aq)$ $\quad [Na^+] = C_{Cl}$, $[NO_3^-] = C_{Cl} \cdot f$ $\quad AgNO_3$ = valorant

BC: $[Ag^+] + C_{Cl} = [Cl^-] + C_{Cl} \cdot f$

$f = 0 \quad [Cl^-] = C_{Cl} \quad pCl = -\log(C_{Cl})$ $\quad f = 1 \quad [Ag^+] = [Cl^-] = S \rightarrow S^2 = Ks \quad pCl = 1/2\, pKs$

$0 < f < 1 \quad [Cl^-] = C_{Cl}(1 - f) \quad pCl = pC_{Cl} - \log(1 - f)$

$f > 1 \quad [Ag^+] = C_{Cl}(f - 1) \quad [Cl^-] = Ks / [Ag^+] \quad pCl = pKs + \log(f - 1) - pC_{Cl}$

calcular amb balances

una valoració d'una mezcla d'ions serà quantitativa sempre i quan pH (quan 99,9% de M estigui com a $M_m N_n$) > pH (quan comencin a precipitar la següent sal, $M_p V_n$).

3. Volumetries de precipitació

per determinar la quantitat d'un anàlit a partir del consum de volum d'un reactiu.

Volumetries directes: valoracions d'halurs Cl^-, Br^- i I^- amb Ag^+ i volumetries per retrocés d'Ag^+ amb SCN^-.

Valoranis patró: Ag^+ (estandarditzat amb NaCl) i SCN^- (estandarditzat amb $AgNO_3$)

Mètode de Mohr: sistema d'indicació del punt final d'una volumetria en què apareix un sòlid precipitat de cromat de plata, que és de color groc. $X^- + Ag^+ \rightleftharpoons AgX(s) \downarrow$ (per volumetries directes)

1) $0 < f < 1$ comença a precipitar AgX
2) $f = 1$ ha precipitat tot AgX, precipitat blanc / gris pàlid
3) $f > 1$, excés d'Ag^+ que precipita amb CrO_4^{2-}: $2\,Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons Ag_2CrO_4(s) \downarrow$

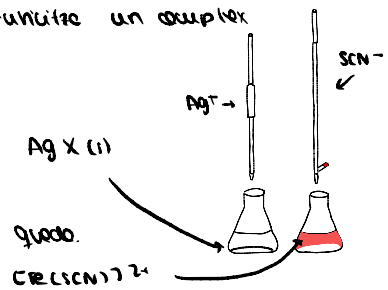
☑ pH neutre! (pH àcid $CrO_4^{2-} \rightarrow Cr_2O_7^{2-}$ i pH àcid $Ag^+ + OH^- \rightarrow AgOH \downarrow$) ☒ AgI precipitat groc molt intens que no es pot distingir del Ag_2CrO_4.

Hem de fer un assaig en blanc perquè Ag_2CrO_4 precipita en $f > 1$ i, per tant, hem d'afegir un excés. L'assaig es fa en les mateixes condicions que la valoració però amb un precipitat blanc de color que sigui el d'AgX i ens d'intuït veure Ag_2CrO_4 com no fa aquest. $V_{esteq} = V_{valoració} - V_{assaig}$.

Mètode de Volhard sistema d'indicació del punt final d'una volumetria en què s'utilitza un complex acolorit per detectar-lo, en volumetries per retrocés.

1) $X^- + Ag^+ \rightleftharpoons AgX \downarrow (s) + Ag^+$ (excés)
2) Ag^+ (excés) $+ SCN^- \rightleftharpoons AgSCN \downarrow (s)$
3) $Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons [Fe(SCN)]^{2+}$ (color vermell intens)

↳ gota excés que ja no precipita amb Ag^+ perquè no en queda.



Si coneixem Ag^+ total, SCN^- total (perquè són els valorants), podem conèixer Ag^+ en excés i, per tant, Ag^+ que ha reaccionat amb X^- i X^-.

↳ Si $X = Cl^-$, hem de titrar AgCl perquè com que $K_{s,AgCl} = 10^{-10}$ i $K_{s,AgSCN} = 10^{-12}$, en afegir SCN^- AgCl es redissolució i $AgCl + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN \downarrow + Cl^-$ consumiríem més patró i necessitaríem un major volum de SCN^-.

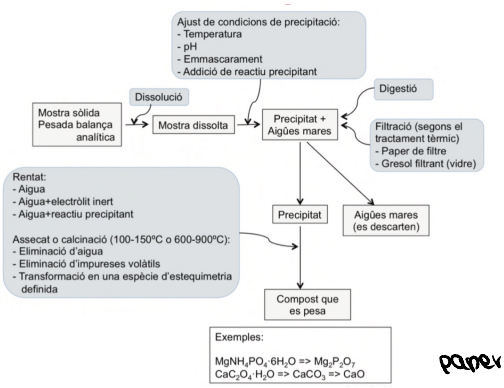
Mètode de Fajans: sistema d'indicació del punt final d'una valoració en què s'empren indicadors d'adsorció en volumetries directes.

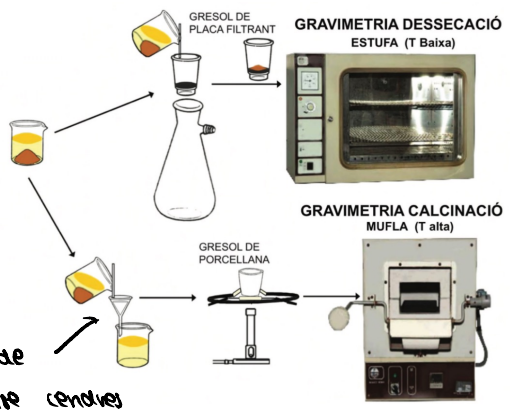
La diclorofluoresceïna s'adsorbeix al precipitat i li dona un color fluorescent (amb AgI no va bé perquè té un color groc molt intens).

4. Gravimetries

per determinar la quantitat d'un anàlit a partir de la precipitació d'un reactiu i de la seva posterior pesada.

Els precipitats han de complir
☑ Baixa solubilitat (= precipitació quantitativa)
☑ Elevada pureza
☑ Component químic conegut
☑ No higroscòpic
☑ elevat pes molecular.





paper de filtre lente cendres (no afecta a la pesada final)

Sovint hem de tarar els gresols en les condicions de la gravimetria (Mufla o estufa). L'hem de secar a 60 H, deixar refredar i pesar, i repetir-ho fins que el pes sigui constant. ($\Delta m < 0{,}003\,g$) (secar gresol fins a T ambient)