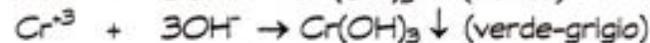
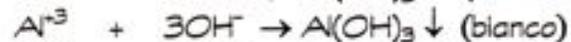


I metodi chimici di analisi qualitativa su sostanze inorganiche si basano su un vasto numero di reazioni altamente specifiche e selettive.

Es. Nell'analisi sistematica dei cationi per via umida Fe^{+3} , Al^{+3} e Cr^{+3} vengono precipitati come idrossidi a $pH=9$ in tampone di NH_3/NH_4Cl

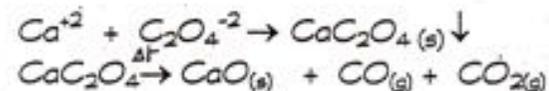


Il tampone mantiene la $[OH^-]$ a valori tali da non provocare la precipitazione degli idrossidi dei cationi del gruppo successivo.

I metodi chimici di analisi quantitativa utilizzano titolazioni volumetriche e gravimetriche per determinare la quantità di analita.

Nell'analisi gravimetrica l'analita da dosare viene fatto precipitare sotto forma di un composto poco solubile che è poi seccato e pesato.

Es.: la quantità di Ca nelle acque naturali viene stimata dal peso di CaO:



Nell'analisi gravimetrica per volatilizzazione l'analita o i suoi prodotti di decomposizione vengono volatilizzati a temperatura appropriata. La massa dell'analita è stimata dal peso dei prodotti volatilizzati o dalla perdita di peso del campione.

Es. : Il contenuto di bicarbonato di sodio nelle compresse di antiacido viene stimato dalla quantità di anidride carbonica che si sviluppa :



I Metodi Chimici di Analisi Qualitativa e Quantitativa si basano sugli equilibri ionici :

- 1) Acido-Base
- 2) di Complessamento
- 3) di Precipitazione
- 4) di Ossido-Riduzione

Chimica analitica Quantitativa :

a) <u>METODI CHIMICI</u>	}	GRAVIMETRIA	{ diretto: peso di un composto contenente la specie cercata indiretto: perdita di peso della specie cercata
		VOLUMETRIA	{ titolazione: misura di volumi di soluzioni equivalenti alla specie cercata gas volumetrici: misura di un vo- lume di gas prodotto o con- sumato

b) <u>METODI FISICI E CHIMICO-FISICI</u>	}	METODI OTTICI	{ - SPETTROSCOPIA D'ASSORBIMENTO - SPETTROSCOPIA DI EMISSIONE - FLUORIMETRIA - POLARIMETRIA - RIFRATTOMETRIA - TURBIDIMETRIA E NEFELOMETRIA	{ visibile ultravioletto infrarosso
		METODI ELETTRO-ANALITICI	{ - POTENZIOMETRIA - CONDUTTOMETRIA - COULOMBOMETRIA - POLAROGRAFIA - METODI AD ALTA FREQUENZA	
		METODI VARI	{ - SPETTROSCOPIA DI MASSA - METODI RADIOCHIMICI - METODI TERMOCONDUTTOMETRICI - TITOLAZIONI ENTALPICHE	
		METODI DI FRAZIONAMENTO O SEPARAZIONE	{	{ cromatografia gas cromato- grafia estrazione in controcorrente

La Chimica Analitica si occupa dell'identificazione e della determinazione quantitativa dei componenti che costituiscono un campione di materia solido, liquido o gassoso.

• • • • •

Fasi di un'analisi quantitativa :

1. Scelta del metodo analitico
2. Campionamento
3. Preparazione del campione. (macinazione, miscelazione, essiccamento.....)
4. Selezione e preparazione dei campioni replicati
5. Solubilizzazione del campione
6. Eliminazione delle interferenze
7. Misura analitica. ($C_A = kX$)
8. Calcolo dei risultati
9. Valutazione dell'attendibilità dei risultati

} Quantitativa

Gli Errori nell'Analisi Chimica

- Il risultato finale di un'analisi non può mai essere privo di errore o di incertezza.
- I dati riportati con precisione e accuratezza ignote sono inutili.
- I campioni analizzati nello stesso modo sono detti "replicati", il valore rappresentativo della misura tra tutte le repliche è dato dal valore medio o dalla mediana.

Valore Medio

$$X = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_{N-1} + X_N}{N} = \sum_{i=1}^N \frac{X_i}{N}$$

es. $X_1 = 0.0884$ $X_2 = 0.0886$ $X_3 = 0.0902$ $X_4 = 0.1000$

$$X = \frac{0.0884 + 0.0886 + 0.0902 + 0.1000}{4} = 0.0918$$

Mediana

Se il numero dei dati è dispari la mediana è ottenuta ordinando i dati secondo la grandezza e scegliendo il valore centrale, se è pari, è ottenuta dalla media dei valori della coppia centrale

$$\text{mediana} = \frac{0.0886 + 0.0902}{2} = 0.0894$$

Precisione

Descrive la riproducibilità dei risultati ed è una misura dell'accordo tra i vari risultati numerici ottenuti tutti nelle stesse condizioni. È descritta da :

- Deviazione Standard
- Varianza
- coefficiente di variazione

Accuratezza

Indica l'accordo tra la misura ed il valore vero o accettato come tale

È espressa da :

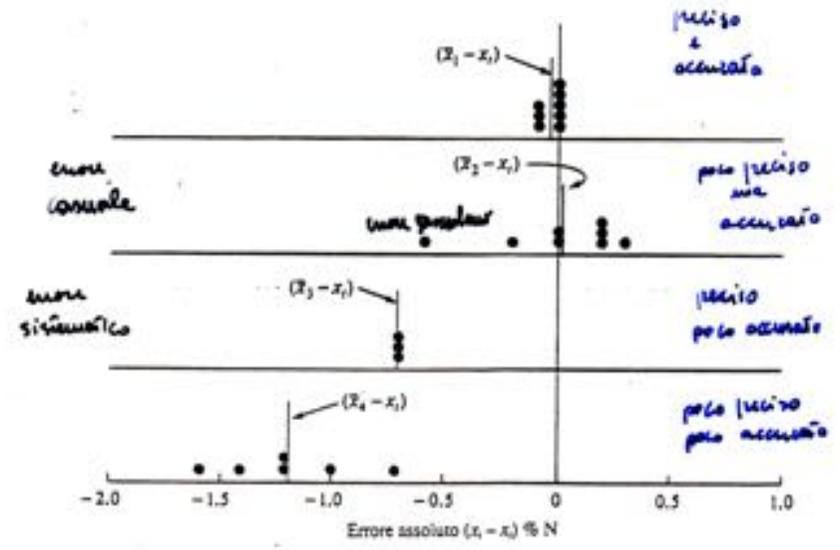
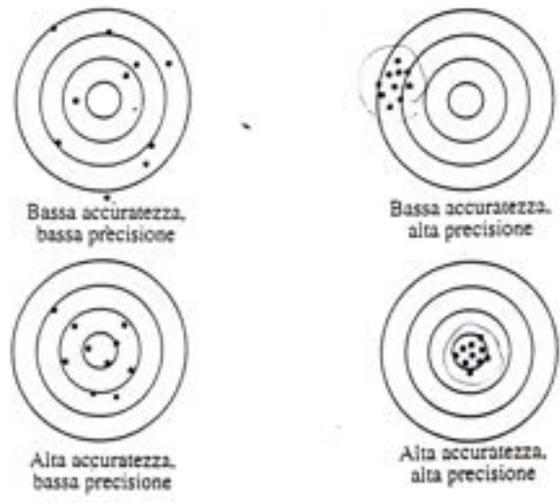
- Errore assoluto
- Errore relativo

Errore Assoluto : $E = X_i - X_t$

es. : $X_t = 0.0950$ $E = 0.1000 - 0.0950 = + 0.0050$
 $E = 0.0902 - 0.0950 = -0.0048$

Errore Relativo : $Er = \frac{X_i - X_t}{X_t} \times 100$ (1000)

es. : $Er = \frac{0.0918 - 0.0950}{0.0950} \times 100$ (1000) = -3.37% (-33.7%)



Errore assoluto nella determinazione dell'azoto con micro-Kjeldahl. Ogni punto rappresenta l'errore associato con la singola determinazione. Ogni linea verticale indicata $(\bar{x} - x)$ è la deviazione media assoluta del set dal valore vero. (Dati ottenuti da C. O. Willits e C. L. Ogg, *J. Assoc. Anal. Chem.* 1949, 32, 561. Per gent. conc. degli autori).

Tipi di Errori nei risultati sperimentali

Errori Casuali (o Indeterminati o Accidentali)

Portano ad una fluttuazione dei dati piu' o meno simmetrica intorno ad un valore vero. Sono causati da molti fattori ma non possono essere né identificati né misurati. Non possono essere evitati ma si può valutarne l'entità utilizzando metodi statistici.

Errori Sistemati (o Determinati)

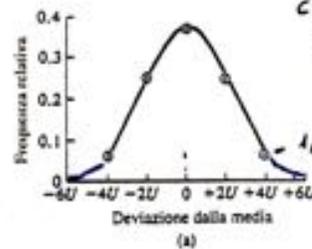
Provocano una fluttuazione marcata di tutti i dati dal valore accettato
Possono essere errori strumentali, di metodo o personali.
Sono rivelabili attraverso l'analisi di campioni standard di riferimento, analisi indipendenti o analisi del "bianco" (interferenze)

Errori Grossolani

Provocano una notevole divergenza di un dato dal resto delle misure (outliers).
Sono valori da scartare

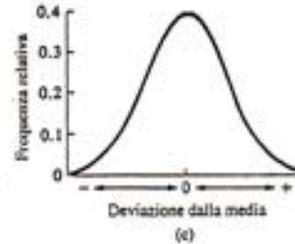
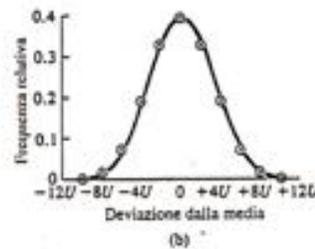
Possibili combinazioni di quattro incertezze di uguale dimensione ($\pm U$) stessa probabilità

Combinazione delle incertezze	Grandezza dell'errore indeterminato	Numero di combinazioni	Frequenza relativa
$+U_1 + U_2 + U_3 + U_4$	$+4U$	1	$1/16 = 0.0625$
$-U_1 + U_2 + U_3 + U_4$	$+2U$	4	$4/16 = 0.250$
$+U_1 - U_2 + U_3 + U_4$			
$+U_1 + U_2 - U_3 + U_4$			
$+U_1 + U_2 + U_3 - U_4$			
$-U_1 - U_2 + U_3 + U_4$	0	6	$6/16 = 0.375$
$+U_1 + U_2 - U_3 - U_4$			
$+U_1 - U_2 + U_3 - U_4$			
$-U_1 + U_2 - U_3 + U_4$			
$-U_1 + U_2 + U_3 - U_4$			
$+U_1 - U_2 - U_3 + U_4$			
$+U_1 - U_2 - U_3 - U_4$	$-2U$	4	$4/16 = 0.250$
$-U_1 + U_2 - U_3 - U_4$			
$-U_1 - U_2 + U_3 - U_4$			
$-U_1 - U_2 - U_3 + U_4$			
$-U_1 - U_2 - U_3 - U_4$	$-4U$	1	$1/16 = 0.0625$



CURVA GAUSSIANA o
CURVA NORMALE dell'ERRORE
distribuzione dei dati intorno al
valore vero

$1/16 = 0.0625 = 6.25\%$



Evento + frequenza
e la deviazione
vero

Distribuzione di frequenza per misure che contengono: a) 4 incertezze indeterminate; b) 10 incertezze indeterminate; c) un numero grande di incertezze indeterminate.

Deviazione Standard della popolazione (σ)

È una misura della precisione di una popolazione di dati.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \mu)^2}{N}} \quad \text{oppure} \quad \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N}}$$

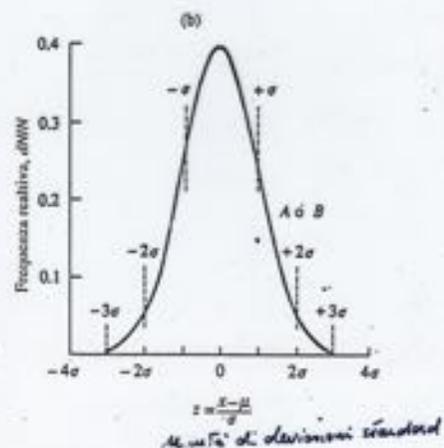
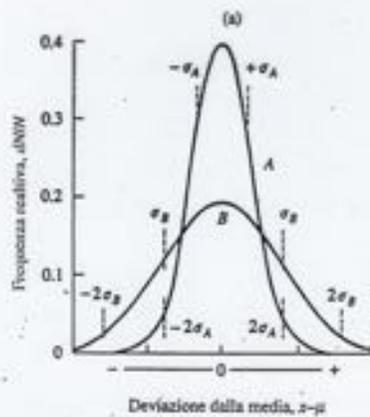
dove:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N} \quad \text{quando } N \text{ è piccolo} \quad \text{media del campione}$$

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N} \quad \text{quando } N \rightarrow \infty \quad \text{media della popolazione}$$

(In assenza di errori sistematici μ è il valore vero per la quantità misurata.)

*



Aggruppamento in classi di 37 determinazioni sperimentali

Risultato	Frequenza	Risultato	Frequenza	Risultato	Frequenza
74,6	1	78,0		79,0	
75,3	2	78,0		79,1	
75,4		78,1		79,1	7
76,0		78,1	9	79,2	
76,1	4	78,2		79,3	
76,2		78,2		79,3	
76,3		78,3		80,0	
77,0		78,4		80,1	
77,0				80,2	4
77,1	7			80,3	
77,1				80,9	
77,2				81,2	2
77,3				82,4	1

Ampiezza di classe = 0,5

$$\bar{x} = 78.2$$

valore medio $\bar{x} = 78.2$

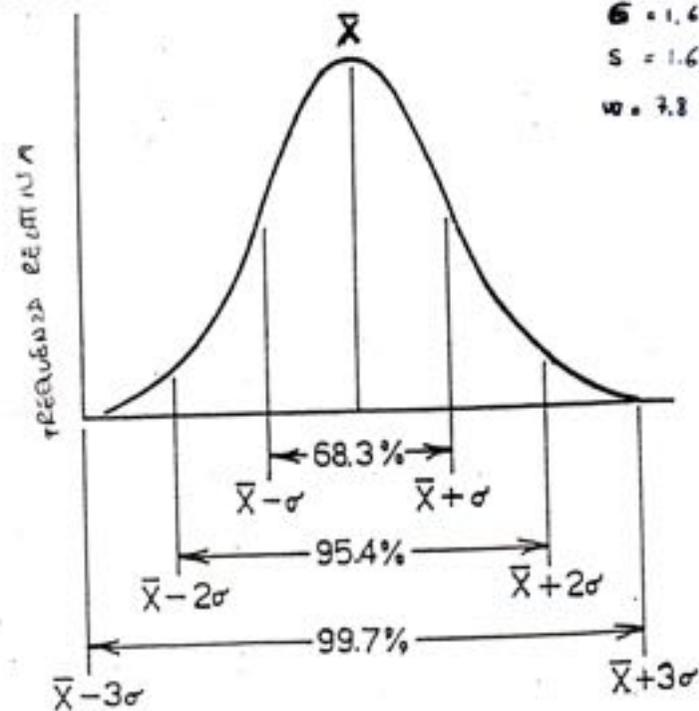
mediana 78.1

$$\sigma = 1.66$$

$$s = 1.63$$

$$w = 7.8$$

Curva Gaussiana o curva normale dell'errore



Deviazione Standard del campione (S)

E' una misura della precisione di un piccolo campione di dati.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$

N-1 gradi di libertà

$$N > 20 \quad S \approx \sigma$$

Errore Standard della media (S_m)

E' la deviazione standard dalle medie di popolazioni diverse di un campione

$$S_m = S / \sqrt{N}$$

Altre grandezze che esprimono la precisione di una misura:

Varianza (S²)

E' il quadrato della deviazione standard.

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}$$

la metà di varianza al quadrato

Deviazione Standard Relativa (RSD) e Coefficiente di Variazione (CV)

$$RSD = (S/\bar{x}) \times 1000 \text{ ppt} \quad \text{‰}$$

$$CV = (S/\bar{x}) \times 100 \quad \%$$

Dispersione o Intervallo (w)

Differenza tra il valore più grande e quello più piccolo in una serie di dati

$$\text{Nell'esempio } 82,4 - 74,6 = \underline{7,8}$$

La Deviazione Standard di Risultati Calcolati :

1. La Deviazione Standard di somme e differenze

	s		
+ 0.50	(± 0.02)	a	$S_y = \sqrt{S_a^2 + S_b^2 + S_c^2}$
+ 4.10	(± 0.03)	b	
- 1.97	(± 0.05)	c	
<hr/>			
+ 2.63		y	$S_y = \sqrt{(0.02)^2 + (0.03)^2 + (0.05)^2} = \pm 0.06$

$$y = 2.63 \pm 0.06$$

2. La Deviazione Standard di prodotti e quozienti

$$\frac{4.10 (\pm 0.02) \times 0.0050 (\pm 0.0001)}{1.97 (\pm 0.04)} = 0.010406 \pm ?$$

$$y = \frac{a \times b}{c}$$

$$\frac{S_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{S_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{S_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{S_c}{c}\right)^2}$$

$$\frac{S_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{\pm 0.02}{4.10}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0.0001}{0.005}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0.04}{1.97}\right)^2} = \pm 0.0289$$

$$S_y = y (0.010406) \times (\pm 0.0289) = \pm 0.0003$$

$$y = 0.010406 \pm 0.0003$$

Propagazione degli errori in calcoli aritmetici

Tipo di calcolo	Esempio*	Deviazione standard di y †
Addizione o sottrazione	$y = a + b - c$	$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2}$ (1)
Moltiplicazione o divisione	$y = a \cdot b/c$	$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2}$ (2)
Esponenziale	$y = a^x$	$\frac{s_y}{y} = x \frac{s_a}{a}$ (3)
Logaritmo	$y = \log_{10} a$	$s_y = 0,434 \frac{s_a}{a}$ (4)
Antilogaritmo	$y = \text{antilog}_{10} a$	$\frac{s_y}{y} = 2,303 s_a$ (5)

* a , b e c sono variabili sperimentali le cui deviazioni standard sono rispettivamente s_a , s_b e s_c .

Calcolare la deviazione standard dei risultati per il calcolo seguente:

$$\frac{[14.3(\pm 0.2) - 11.6(\pm 0.2)] \times 0.050(\pm 0.001)}{[820(\pm 10) + 1030(\pm 5)] \times 42.3(\pm 0.4)} = 1.725 \pm ? \cdot 10^{-6}$$

A) Si calcola la deviazione standard della somma e della differenza - Per la differenza al numeratore avremo:

$$S_a = \sqrt{(\pm 0.2)^2 + (\pm 0.2)^2} = \pm 0.283$$

per la somma al denominatore:

$$S_b = \sqrt{(\pm 10)^2 + (\pm 5)^2} = \pm 11.2$$

da cui

$$\frac{2.7(\pm 0.283) \times 0.050(\pm 0.001)}{1850(\pm 11.2) \times 42.3(\pm 0.4)} = 1.725 \times 10^{-6}$$

la deviazione standard per l'equazione è ora:

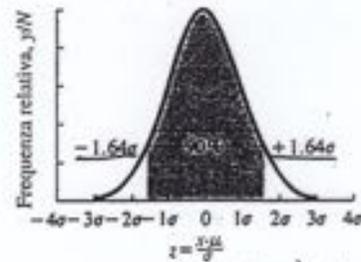
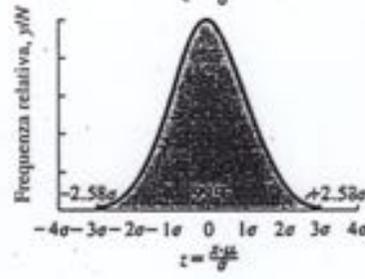
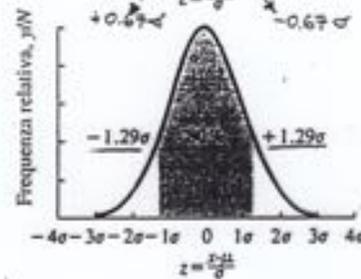
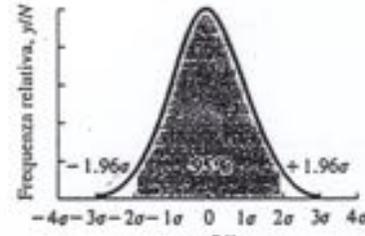
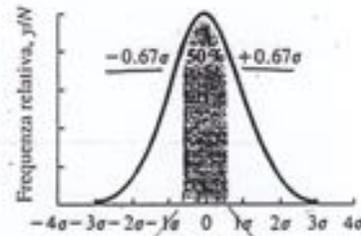
$$B) \frac{S_y}{y} = \sqrt{\left(\pm \frac{0.283}{2.7}\right)^2 + \left(\pm \frac{0.001}{0.050}\right)^2 + \left(\pm \frac{11.2}{1850}\right)^2 + \left(\pm \frac{0.4}{42.3}\right)^2} = 0.107$$

$$S_y = y \times 0.107 = 1.725 \times 10^{-6} \times (\pm 0.107) = 0.185 \times 10^{-6}$$

$$R = 1.7(\pm 0.2) \times 10^{-6}$$

Limiti di confidenza

L'intervallo intorno ad una media \bar{x} nel quale cade con una certa probabilità μ e' detto intervallo di confidenza ed i limiti da cui esso e' delimitato sono detti limiti di confidenza. La grandezza di tale intervallo dipende dall'accuratezza di s .



Se $s \rightarrow \infty$

(per una singola misura) CL per $\mu = \bar{x} \pm z \sigma$

(per la media di N misure si usa come standard della media)
 CL per $\mu = \bar{\bar{x}} \pm z \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$

Livello di confidenza
per vari valori di z

Livello di confidenza %	z
50	0.67
68	1.00
80	1.29
90	1.64
→ 95	1.96
96	2.00
99	2.58
99.7	3.00
99.9	3.29

$\bar{x} = 1.67$

Es. : Calcolare il limite di confidenza
al 95% per il valore medio di tre
misure :

1.80 1.58 1.64

Si assuma $s \rightarrow \sigma = 0.10$

$$\bar{x} = 1.67$$

Dalla tabella per un intervallo di confidenza del 95%, $z = 1.96$

$$95\% \text{ CL} = 1.67 \pm \frac{1.96 \times 0.10}{\sqrt{3}} = 1.67 \pm 0.11$$

Avremo cioè una probabilità del 95% che μ cada nell'intervallo
compreso fra 1.56 e 1.78.

Intervallo di confidenza quando σ non è noto

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s}$$

$$\text{CL per } \mu = \bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{N}}$$

<u>Gradi di libertà</u>	<u>Livello di probabilità</u>				
	80%	90%	95%	99%	99.8%
1	3.08	6.31	12.7	63.7	318.
2	1.89	2.92	<u>4.30</u>	9.92	22.3
3	1.64	2.35	3.18	5.84	10.2
4	1.53	2.13	2.78	4.60	7.17
5	1.48	2.02	2.57	4.03	5.89
6	1.44	1.94	2.45	3.71	5.21
7	1.42	1.90	2.36	3.50	4.78
8	1.40	1.86	2.31	3.36	4.50
9	1.38	1.83	2.26	3.25	4.30
10	1.37	1.81	2.23	3.17	4.14
15	1.34	1.75	2.13	2.95	3.73
20	1.32	1.72	2.09	2.84	3.55
30	1.31	1.70	2.04	2.75	3.38
60	1.30	1.67	2.00	2.66	3.23
∞	1.29	1.64	1.96	2.58	3.09

$N-1$ ↗

Valori di t per vari livelli di probabilità

Un'analisi di 3 campioni ha dato questi risultati

$$0.084 \quad ; \quad 0,089 \quad ; \quad 0.079 \quad \bar{x} = 0.084$$

Calcolare i limiti di fiducia della media al 95%

a) senza conoscere la precisione del metodo σ ? S t

b) sapendo che $\sigma \approx S = 0.005$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} = 0.005 \quad \begin{array}{l} \text{deviazione standard} \\ \text{del campione} \end{array}$$

non conosco la precisione non posso usare $S = \sigma$

Quindi con t

$$\begin{aligned} \text{L.C. } 95\% &= \bar{x} \pm \frac{t S}{\sqrt{N}} = 0.084 \pm \frac{4.3 \times 0.005}{\sqrt{3}} \\ &= 0.084 \pm 0.012 \end{aligned}$$

Sapendo che $S \approx \sigma$

$$\begin{aligned} \text{L.C. } 95\% &= \bar{x} \pm \frac{z \sigma}{\sqrt{N}} = 0.084 \pm \frac{1.96 \times 0.0050}{\sqrt{3}} \\ &= 0.084 \pm 0.006 \quad \begin{array}{l} \text{intervallo di confidenza} \\ \text{più piccolo} \end{array} \end{aligned}$$

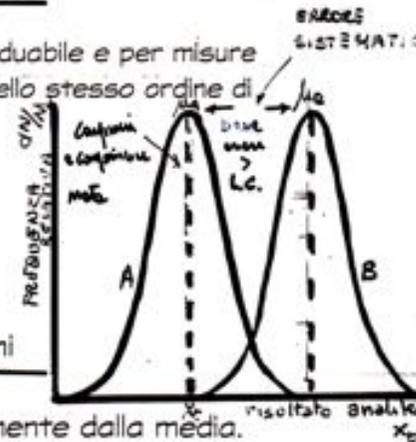
Errori Sistematici

Hanno un valore definito, una causa individuabile e per misure eseguite tutte nello stesso modo sono dello stesso ordine di grandezza. Sono:

- Errori strumentali
- Errori di metodo
- Errori personali

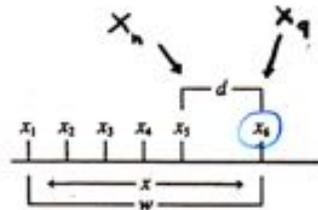
$$\bar{x} - x_v = \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$

?



Errori Grossolani

Sono quei dati che scartano decisamente dalla media.



Q test

$x_q = \text{risultato incerto}$

$$d = x_4 - x_5$$

$$w = x_4 - x_1$$

$$Q_{exp} = d/w$$

$$Q_{exp} = \frac{d}{w} = \frac{|x_6 - x_n|}{|x_1 - x_n|}$$

Se $Q_{exp} > Q_{crit}$ il risultato incerto può essere eliminato con il grado di confidenza indicato in tabella.

Trattamento di dati anomali

- Verifica della precisione
- Ripetere l'analisi
- Q TEST

Se il Q TEST suggerisce di ritenere il valore usare la mediana al posto della media

1 ; 1,1 ; 1,3 ; 1,5 ; (2,5)

$$x_{\text{MEDIO}} = 1,5$$

$$x_{\text{MEDIO SCARTANDO}} = 1,2$$

$$x_{\text{MEDIANA}} = 1,3$$

Numero di osservazioni	Q_{crit} (scritto se $Q_{exp} > Q_{crit}$)		
	90% di confidenza	95% di confidenza	99% di confidenza
3	0.941	0.970	0.994
4	0.765	0.829	0.926
5	0.642	0.710	0.821
6	0.560	0.625	0.740
7	0.507	0.568	0.680
8	0.468	0.526	0.634
9	0.437	0.493	0.598
10	0.412	0.466	0.568

* Riprodotto da D. B. Rutzbacher, *Anal. Chem.* 1991, 63, 139. Per gent. conc. dell'American Chemical Society.

Es. L'analisi di un campione ha dato i seguenti risultati:

55.95 56.00 56.04 56.08 56.23

L'ultimo valore sembra anomalo. Si può scartare?

$$w = 56.23 - 55.95 = 0.28$$

$$d = 56.23 - 56.08 = 0.15$$

$$Q_{exp} = \frac{d}{w} = \frac{0.15}{0.28} = 0.54$$

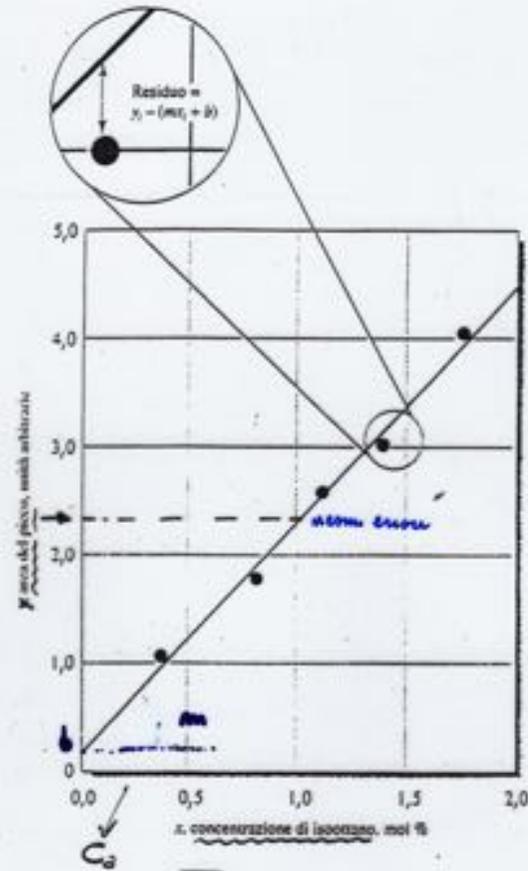
Dalla tabella per 5 misure Q_{crit} al 90% di confidenza è 0.64 -

$$0.54 < 0.64$$

$Q_{exp} < Q_{crit}$ e la misura va ritenuta

CURVE DI CALIBRAZIONE

- ANALISI DI REGRESSIONE : ci dà la retta "migliore", che
deriva la risposta dello strumento per campioni di concentrazione
nota.



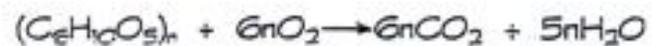
Assunzioni

- Andamento
di una retta

$$y = mx + b$$

L'equilibrio chimico

Non esiste necessariamente una connessione fra la velocità con cui una reazione procede e il grado di completezza.

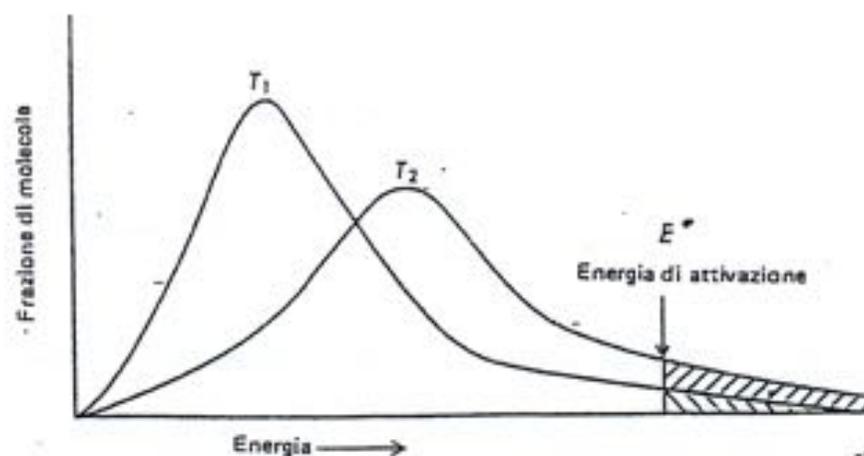


a)sino a che punto ?

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

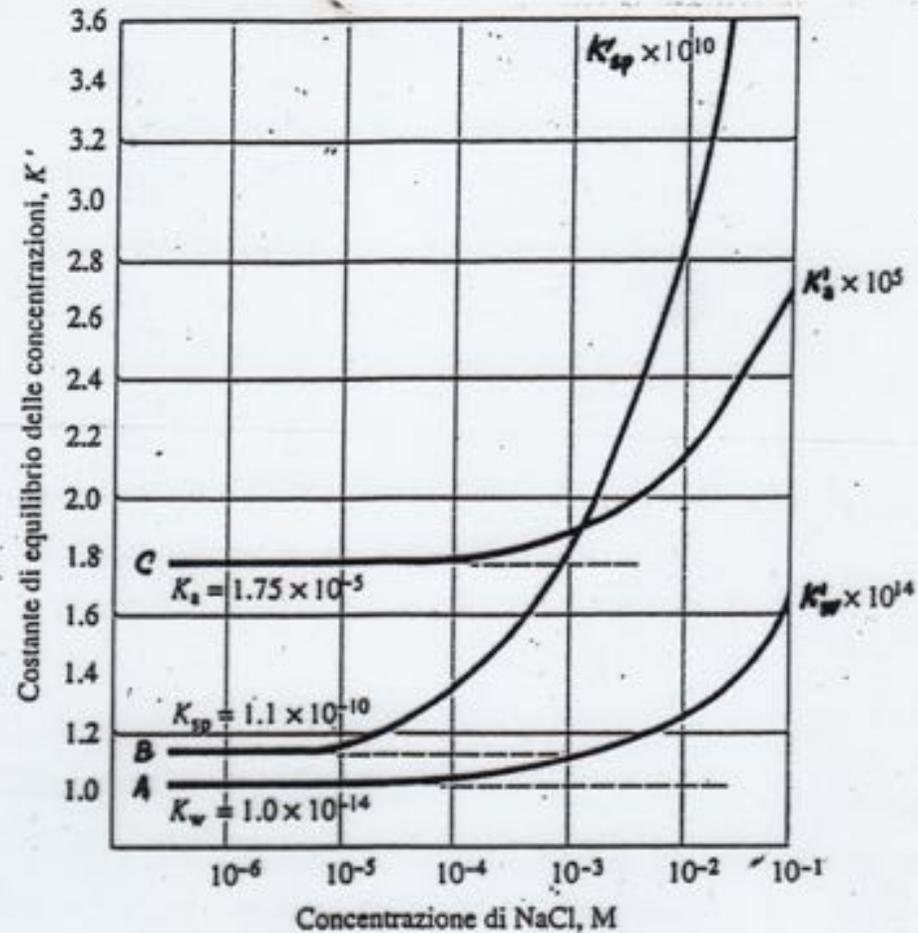
$$-\Delta G^\circ = 2.303 RT \log_{10} K_{eq}$$

b)con che velocità ?



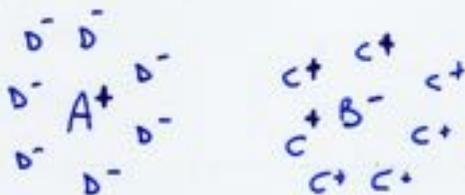
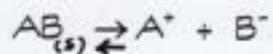
Distribuzione dell'energia delle molecole.

Effetto della presenza di elettroliti negli equilibri ionici

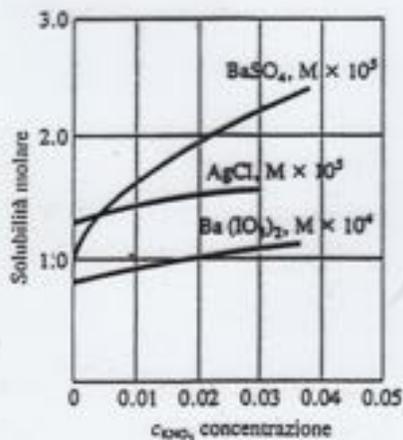


Effetto della concentrazione di elettrolita sulle costanti di equilibrio basate sulle concentrazioni.

Effetto degli elettroliti sugli equilibri di solubilità:



A^+ meno positivo } viene molecolata e interazione
 B^- meno negativo } $A^+ \dots B^-$



- Dipende dal n° di cariche degli ioni in soluzione
- Effetto del sale

- Forza Ionica

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$$

Es.

1) Calcolare la forza ionica di una soluzione 0.03M di KCl

$$\mu = \frac{(0.03 \times 1^2) + (0.03 \times 1^2)}{2} = 0.03 \text{ M}$$

2) Calcolare la forza ionica in una soluzione 0.1M di $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$:

$$\mu = \frac{1}{2} \left([\text{Ba}^{+2}] \cdot 2^2 + 2 [\text{ClO}_4^-] \cdot 1^2 \right) = \frac{1}{2} (0.1 \times 4 + 0.2 \times 1)$$
$$= 0.3 \text{ M}$$

l'effetto non dipende dalla natura dell'elettrolita ma dal numero di ioni che si liberano

3) Calcolare la forza ionica in una soluzione 0.1M di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$:

$$\mu = \frac{1}{2} \left([\text{Fe}^{+3}] \times 3^2 + 3 [\text{NO}_3^-] \cdot 1^2 \right) = (0.1 \times 3) + (0.3 \times 1) = 0.6 \text{ M}$$

4) Calcolare la forza ionica in una soluzione 0.01M di NaNO_3 e 0.0067 mol/l di $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} \left([\text{Na}^+] \cdot 1^2 + [\text{NO}_3^-]_{\text{tot}} \times 1^2 + [\text{Ca}^{+2}] \times 2^2 \right) = \\ &= \frac{1}{2} \left(0.01 \cdot 1^2 + (0.01 + 0.0067 \times 2) \times 1^2 + 0.0067 \times 2^2 \right) \\ &= \frac{1}{2} \left(0.01 + 0.0234 + 0.0067 \times 4 \right) = 0.03 \text{ M} \end{aligned}$$

Tutt: gli ioni provenienti da elettroliti diversi influenzano la forza ionica della soluzione

Coefficiente di attivita': espone la dipendenza da μ

$$a_x = [\gamma] f_x$$

1. Il coefficiente di attivita' e' una misura dell'efficienza con cui un dato ione influenza gli equilibri cui partecipa. In soluzioni diluite in cui μ e' minima, questa efficienza e' costante, $f_x \rightarrow 1$ e $a_x = [\gamma] A$. A forze ioniche moderate lo ione perde un po' della sua efficienza e $f_x < 1$. A forze ioniche elevate ($\mu > 0.1M$) f_x puo' aumentare e diventare anche maggiore di 1.
2. In soluzioni non troppo concentrate f_x non dipende dalla natura dell'elettrolita ma solo dalla forza ionica della soluzione.
3. I coefficienti di attivita' di ioni diversi ma con la stessa carica a parita' di μ , sono circa uguali e si discostano di piu' dall'unita' all'aumentare della carica portata dagli ioni.
4. Il coefficiente di attivita' di un dato ione descrive, a parita' di μ , il suo comportamento in tutti gli equilibri a cui partecipa.

Attivita' media: e' impossibile misurare separatamente f_+ e f_-

$$a_{\pm} = (a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{1/v}$$

a_{\pm} , a_+ , a_- attivita' dell'anione e del catione

v_+ , v_- sono gli indici del catione e dell'anione in $M_{v_+}A_{v_-}$ e

$$v = v_+ + v_-$$

$$a_{\pm} = C_{\pm} f_{\pm}$$

concentrazione media: $C_{\pm} = (C_+^{v_+} C_-^{v_-})^{1/v}$

coefficiente di attivita' medio: $f_{\pm} = (f_+^{v_+} f_-^{v_-})^{1/v}$

Legge Limite di DEBYE e HÜCKEL

per $\mu < 0.01$

$$-\log f_i = A z_i^2 \sqrt{\mu}$$

A è una costante che in soluzione acquosa a 25°C, utilizzando le unità del SI è 0.509

Per la condizione di elettroneutralità della soluzione: $z_+ v_+ = z_- v_-$. Da cui:

$$\rightarrow -\log f_{\pm} = A z_+ z_- \sqrt{\mu}$$

Considerando l'atmosfera ionica (per μ inferiore o uguale a 0.1):

$$\rightarrow -\log f_{\pm} = \frac{A z_+ z_- \sqrt{\mu}}{1 + a B \sqrt{\mu}}$$

a diametro medio effettivo dello ione idratato in nanometri

A 25°C in soluzione acquosa $A = 0.509$ $B = 3.3$

Esiste una notevole incertezza riguardo ad a. Poiché per la maggior parte degli ioni a carica singola $a = 0.3$ nm (3×10^{-10} m), aB sarà $\cong 1$

$$\rightarrow -\log f_{\pm} = \frac{0.509 z_+ z_- \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

Equazione di DEBYE e HUCKEL

Permette di calcolare i coefficienti di attività degli ioni.

$$-\log f_i = \frac{0.51 z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + 3.3 \alpha_i \sqrt{\mu}} \quad \left(-\log f_i = A z_i^2 \sqrt{\mu} \right)$$

f_i = coeff. attività dello ione

z_i = carica dello ione

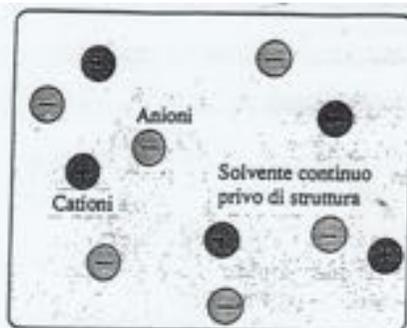
μ = forza ionica

α_i = diametro dello ione solvatato (nm) dall' H_2O
Per ioni a carica singola ≈ 0.3 nm

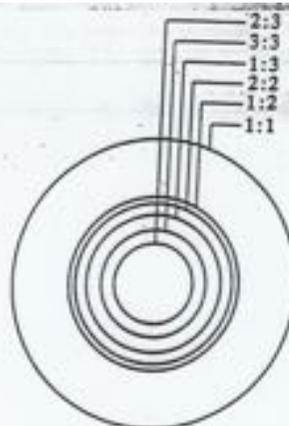
Kielbaso ricavò numerosi valori di α_i per ioni diversi.

I valori ottenibili di f_{\pm} sono in buon accordo con i dati sperimentali fino a $\mu \approx 0.1$

Per soluzioni con $\mu > 0.1$ si può solo misurare f_{\pm} sperimentalmente.



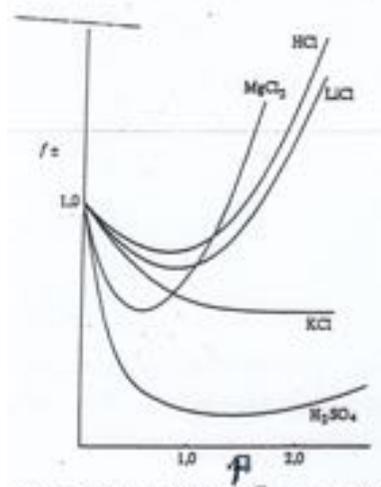
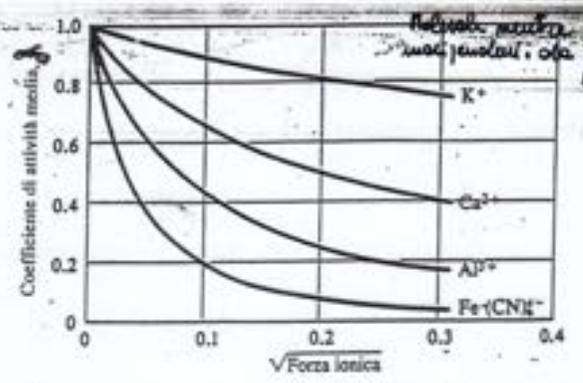
La teoria di Debye-Hückel sottintende l'inclinazione di ciascun tipo di ione a circondarsi di ioni del segno opposto. La carica media non nulla che si distribuisce intorno a un singolo ione si dice *atmosfera ionica*.



L'atmosfera ionica equivale ad un guscio di raggio r_D , carico elettricamente e disposto intorno allo ione centrale. Il diagramma mostra la dimensione del guscio in rapporto a vari tipi di carica e per $m = 0,01 \text{ mol kg}^{-1}$.

- Valori di a (in nm) attribuiti da Kjelund a vari ioni in acqua.

Ione	a
H^+	0,9
Li^+	0,6
$\text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{Tl}^+, \text{Ag}^+$	0,25
$\text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-, \text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-$	0,3
$\text{Hg}_2^{2+}, \text{SO}_4^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}, \text{HPO}_4^{2-}$	0,4
$\text{Na}^+, \text{HCO}_3^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{Pb}^{2+}, \text{CO}_3^{2-}$	0,45
$\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{S}^{2-}$	0,5
$\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$	0,6



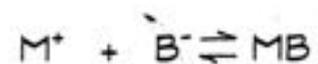
Variazione di f_{\pm} in funzione di $\sqrt{\mu}$ per una serie di elettroliti.

Coefficienti di attività per ioni a 25°C*

Ione	α_0 , mol	Coefficiente di attività alla forza ionica indicata				
		0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
H ₃ O ⁺	0,9	0,967	0,933	0,914	0,86	0,83
Li ⁺ , C ₂ H ₃ COO ⁻	0,6	0,965	0,929	0,907	0,84	0,80
Na ⁺ , IO ₃ ⁻ , HSO ₄ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , OAc ⁻	0,4-0,45	0,964	0,928	0,902	0,82	0,78
OH ⁻ , F ⁻ , SO ₄ ²⁻ , HS ⁻ , ClO ₂ ⁻ , ClO ₂ ⁻ , BrO ₂ ⁻ , IO ₂ ⁻ , MnO ₄ ⁻	0,35	0,964	0,926	0,900	0,81	0,76
K ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , HCCO ⁻	0,3	0,964	0,925	0,899	0,80	0,76
Rb ⁺ , Cs ⁺ , Tl ⁺ , Ag ⁺ , NH ₄ ⁺	0,25	0,964	0,924	0,898	0,80	0,75
Mg ²⁺ , Be ²⁺	0,8	0,872	0,755	0,69	0,52	0,45
Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Sr ²⁺ , Me ²⁺ , Fe ²⁺ , NH ₄ ⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺	0,6	0,870	0,749	0,675	0,48	0,40
Sn ²⁺ , Ba ²⁺ , Pb ²⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻	0,5	0,868	0,744	0,67	0,46	0,38
Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻	0,45	0,868	0,742	0,665	0,46	0,37
Hg ²⁺ , SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻	0,40	0,867	0,740	0,660	0,44	0,36
Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , La ³⁺ , Ce ³⁺	0,9	0,778	0,54	0,44	0,24	0,18
PO ₄ ³⁻ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻	0,4	0,725	0,50	0,40	0,16	0,095
Th ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Ce ⁴⁺ , Sn ⁴⁺	1,1	0,588	0,35	0,255	0,10	0,065
Fe(CN) ₆ ³⁻	0,5	0,57	0,31	0,20	0,048	0,021

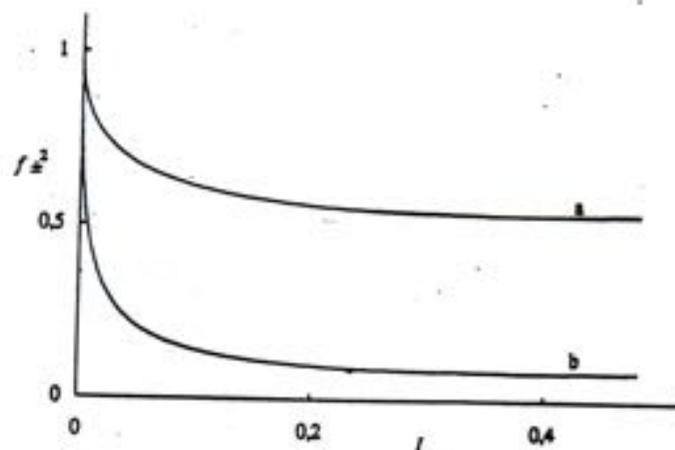
* De I. Klotzel, J. Am. Chem. Soc., 1937, 59, 1675. Per gent. conc. dell'American Chemical Society.

Effetto della forza ionica su alcuni equilibri ionici



$$K_{MB} = \frac{a_{MB}}{a_{M^+} a_{B^-}} = \frac{[MB]}{[M^+][B^-]} \frac{f_{MB}}{f_{M^+} f_{B^-}} = \frac{[MB]}{[M^+][B^-]} \frac{f_{\pm^2}}{f_{\pm^2}}$$

$$\frac{[MB]}{[M][B]} = K f_{\pm^2}$$



Variazione del valore di f_{\pm}^2 al variare della forza ionica; a) reazione $M^+ + A^- \rightleftharpoons MA$; b) reazione $M^{2+} + A^{2-} \rightleftharpoons MA$.

Equilibri Acido-Base

1. Nel 1887 Arrhenius classificò con il termine di elettroliti le sostanze che pure o in soluzione erano in grado di condurre la corrente elettrica. Definì acidi gli elettroliti il cui catione era lo ione idrogeno, basi gli elettroliti il cui anione era lo ione OH^- , sal gli elettroliti costituiti da un catione acido e da un anione basico.
2. Nel 1923 Bronsted e Lowry indipendentemente svilupparono una definizione più generale secondo la quale un acido è una sostanza che può cedere un protone trasformandosi in una base e una base è una sostanza in grado di accettare un protone trasformandosi in acido. Poiché il diverso comportamento è legato all'acquisto o alla cessione di protoni, acidi e basi furono detti detti da Bronsted protoliti.



$$K = \frac{a_{\text{base}_1} \times a_{\text{acido}_2}}{a_{\text{acido}_1} \times a_{\text{base}_2}}$$

in acqua:



$$K = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}] [\text{H}_2\text{O}]} \quad K [\text{H}_2\text{O}] = K_a = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

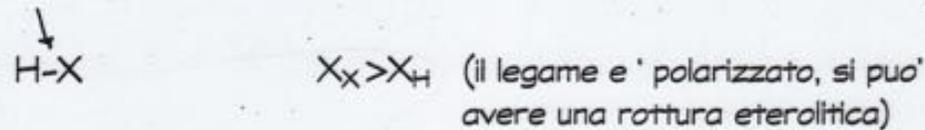
Esprime la forza dell'acido
nei confronti dell'acqua

La forza di un acido o una base dipende
dalla molecola con cui reagisce

Proteoliti : Struttura \leftrightarrow acidita' (basicita')

I fattori che determinano il comportamento acido di una sostanza sono :

- elettronegativita':



se $X_X < X_H$ il composto non ha proprieta' acide.

Es. : gli idruri dei metalli alcalini o alcalino-terrosi come NaH, BeH₂ per rottura eterolitica danno lo ione H⁻

- variazioni di ibridizzazione :

	ibridizzazione	Xc	% carattere ionico	pKa	
CH ₃ -CH ₃	sp ³	2.5	25%	42	ACIDITA' ↓
CH ₂ =CH ₂	sp ²	2.6	33%	36	
CH \equiv CH	sp	2.8	50%	25	

- stabilizzazione per risonanza della specie coniugata

- Nella molecola l'idrogeno che tende ad essere liberato come protone deve essere legato ad un atomo più elettronegativo. La tendenza a liberarsi del protone è tanto maggiore quanto maggiore è l'elettronegatività di questo atomo.
- Il protone può essere liberato tanto più facilmente quanto maggiore è la carica positiva dell'intera molecola.
- Una molecola si comporta tanto più da base quanto minore è l'elettronegatività dell'atomo su cui è situata la coppia elettronica con cui tende a legarsi il protone.
- Quanto più è negativa la carica dell'intera molecola tanto maggiore è la tendenza ad attrarre il protone.

1. ACIDI POLIPROTICI

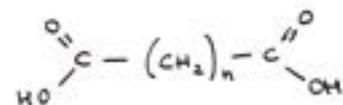
← + ACIDITÀ —



Un protone è allontanato meno facilmente da una specie carica negativamente per l'attrazione coulombiana tra cariche di segno opposto. Negli ossiacidi la carica negativa resta localizzata sull'ossigeno.

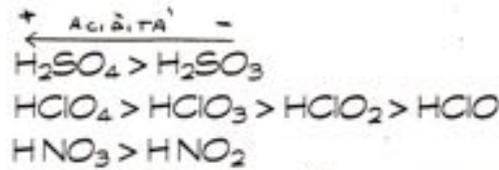
b) Negli idracidi come H_2S , la carica negativa nell'anione è largamente localizzata sullo S che risulta più elettropositivo. Il legame H-S risulta meno polare e quindi meno pronto alla rottura eterolitica.

c) Quando le due cariche sono separate come negli acidi carbossilici aventi formula :

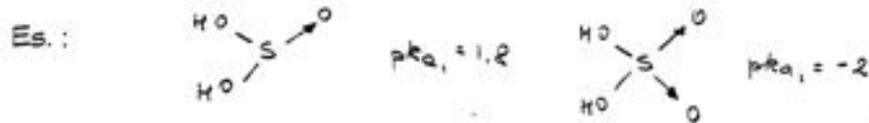


il distacco del secondo protone avviene più facilmente all'aumentare di n

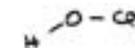
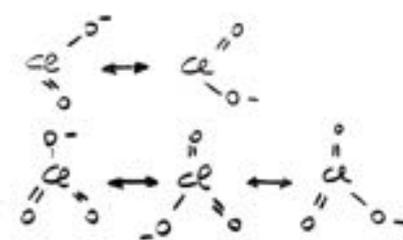
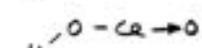
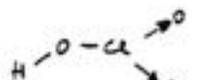
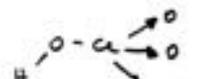
2. OSSIACIDI



Tanto maggiore è il numero di ossidazione dell'atomo centrale quanto maggiore è la sua effettiva carica positiva. L'attrazione esercitata da questo atomo sugli atomi di O ad esso legati fa sì che questi a loro volta attraggano gli elettroni del legame O-H. Gli H⁺ risulteranno più facilmente allontanabili.



Lo S è legato all'ossigeno in un legame doppio ad un altro atomo di O

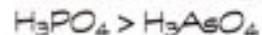
$HClO$		pK_a + 7,5	- A C I Δ T A +	
$HClO_2$		+ 2,0		
$HClO_3$		- 2,7		
$HClO_4$		- 7,3		

All'aumentare del numero di atomi di O legati all'atomo centrale aumenta l'acidità. La regola di Pauling permette di ricavare in modo approssimato la forza di un acido.

Per un ossiacido $XO_n(OH)_m$ se n è fra 2-3 l'acido è molto forte con $K_a > 10$; se n = 1 l'acido è relativamente forte con $K_a \approx$

10^{-2} - 10^{-3} ; se $n = 0$ l'acido è molto debole con K_a dell'ordine di 10^{-8}

3. OSSIDIACIDI IL CUI ATOMO CENTRALE HA LO STESSO NUMERO DI OSSIDAZIONE



La forza dell'acido diminuisce all'aumentare delle dimensioni dell'atomo centrale. Tanto più è piccolo l'atomo centrale tanto più è concentrata la carica e quindi tanto più facilmente esso attrae elettroni dall'atomo di ossigeno rendendo i protoni più facilmente allontanabili.

4. IDRACIDI

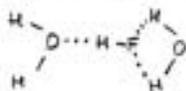
Negli idracidi del VI e VII gruppo la forza varia nell'ordine :

	$\text{p}K_{a1}$	raggio covalente	X atomo ossigeno
H_2O	15.7	0.65 Å	3.5
H_2S	7.0	1.04	2.5
H_2Se	3.8	1.17	2.4
H_2Te	2.6	1.37	2.1

	$\text{p}K_{a1}$	raggio covalente	raggio ionico	X atomo ossigeno
HF	3.3	0.64	1.36	4.0
HCl	-7.4	0.99	1.81	3.0
HBr	-9.0	1.14	1.95	2.8
HI	-9.5	1.33	2.16	2.5

a) La separazione di H^+ da F^- è più difficile perché per la legge di Coulomb la forza è inversamente proporzionale alla distanza che in questo caso è molto piccola.

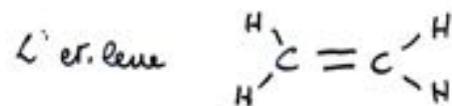
b) H_2O , HF, HCl hanno per la forte elettronegatività degli atomi di O, F, Cl la tendenza a formare legami idrogeno e questo rende meno probabile la dissociazione di queste molecole.



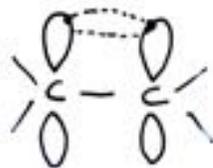
Fattori che influenzano la basicità

Secondo Brønsted una base è una sostanza in grado di legare un protone con una coppia di elettroni non condivisa.

- Più è l'elettronegatività dell'elemento che contiene la coppia elettronica più questa è disponibile a legare il protone e quindi maggiore è la basicità della molecola
- Anche molecole che non hanno coppie di elettroni non condivise possono comportarsi da basi



è una base (debole) in quanto i lobi dell'orbitale π possono interagire con il protone



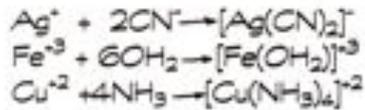
Acidi e Basi di Lewis

La condizione per cui una sostanza sia anfotera secondo Brønsted è che nella molecola sia contenuta sia una coppia di elettroni solitaria sia un protone (H_2O , NH_3 ...)

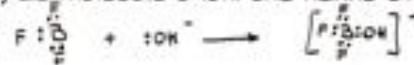
3. Secondo la teoria di Lewis proposta nel 1923, lo stesso anno di quella di Brønsted, un acido è uno ione o una molecola che può accettare una coppia di elettroni da un'altra molecola o ione e base è una sostanza che può condividere la sua coppia di elettroni con un acido.

Sono acidi di Lewis:

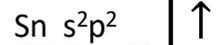
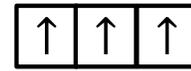
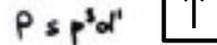
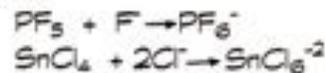
1) I cationi metallici che tendono a legare molecole o ioni capaci di cedere coppie di elettroni:



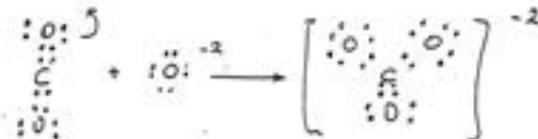
2) Le molecole o ioni che hanno ottetti incompleti:



3) Composti in cui l'atomo centrale accettando le coppie espande la sua sfera di valenza (si circonda cioè di un numero di elettroni > 8) utilizzando nella formazione dei legami orbitali di più esterni:



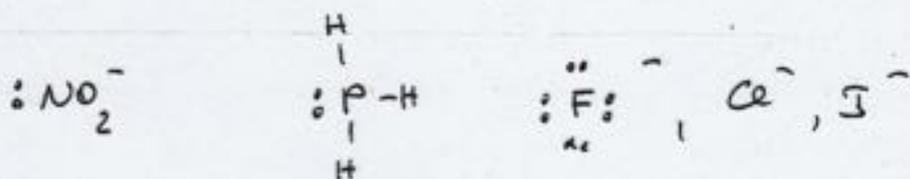
4) Composti in cui sono presenti legami multipli e che si comportano come acidi di Lewis perché la base entrante respinge gli elettroni π del legame multiplo verso l'atomo elettronegativo legato all'atomo centrale facendo sì che l'atomo centrale diventi più positivo e possa accettare la coppia elettronica donata dalla base:



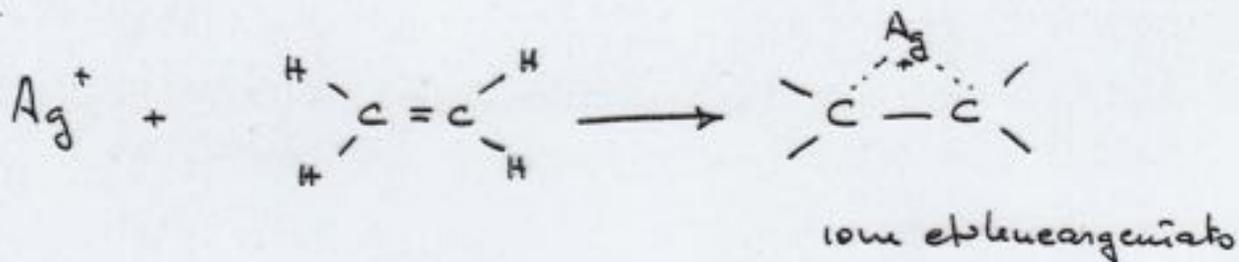
Sono basi di Lewis :

~~...~~ ...

1) Molecole o ioni che hanno coppie solitarie di elettroni :

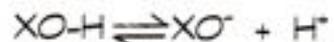


2) Molecole con doppi legami etilenici che tendono a donare la coppia elettronica π formando "complessi"



ANFOTERISMO

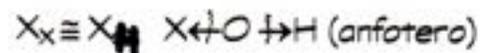
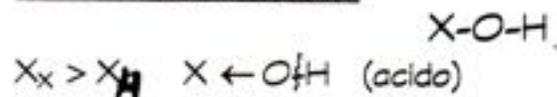
Una sostanza si dice anfotera quando si può comportare sia da base che da acido e in particolare secondo Arrhenius quando può cedere sia protoni che ossidrili.



Es.: $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Pb(OH)_2$, $Sn(OH)_2$

Il diverso comportamento dipende:

- elettronegatività di X



- raggio ionico di X

$$X_H = 2.1$$

$Zn(OH)_2$ (anfotero) $X_{Zn} = 1.6$ raggio ionico $Zn^{+2} = 0.74 \text{ \AA}$

$Hg(OH)_2$ (base) $X_{Hg} = 1.9$ raggio ionico $Hg^{+2} = 1.10 \text{ \AA}$

Quando un catione lega più gruppi -OH in vari composti: $Mn(OH)_2$, $Mn(OH)_3$, $Mn(OH)_4$... maggiore è il numero degli OH legati, minori sono le proprietà basiche del composto.

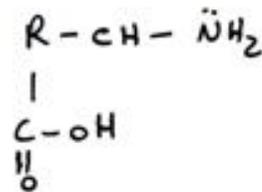
Se poi il catione lega più atomi di O attraverso legami dativi, la basicità è ancora minore. (acidità maggiore)

- L' anfoterismo secondo Brønsted implica che il composto abbia a disposizione una coppia non condivisa di elettroni e un protone. (H_2O)

- L' anfoterismo secondo Lewis implica che una molecola possieda contemporaneamente una coppia non condivisa di elettroni ed un' orbitale vuoto. In questo caso abbiamo una o più atomi diversi della molecola.

È un' anfoterismo dovuto alla presenza di gruppi funzionali diversi nella stessa molecola.

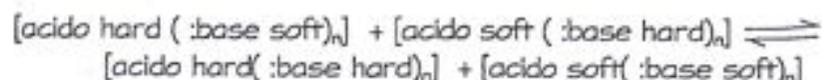
Ad esempio come negli amminoacidi:



Il Principio acido-base Hard e Soft (HSAB)

Alla domanda "...quale ione metallico formerà un complesso, con quale legante?" nel 1963 Pearson rispose con l'affermazione oggi nota come il principio acido-base hard e soft o HSAB: gli acidi hard (Lewis) tendono a combinarsi con le basi hard (Lewis) e gli acidi soft preferiscono le basi soft.

Il principio messo sotto forma di equazione descrive un equilibrio che ovviamente tenderà a favorire i prodotti:



I) Ioni metallici acidi di classe A o Hard:

Quelli dei metalli alcalini, dei metalli alcalino-terrosi, dei metalli di transizione più leggeri negli stati di ossidazione più alti come Tl^{+3} , Cr^{+3} , Se^{+3} , Co^{+3} e lo ione idrogeno H^+ .

Questi acidi occupano buona parte della tavola periodica. Hanno in comune una *bassa elettronegatività* da 0.7 a 1.6 e sono perciò metalli generalmente molto elettropositivi. Spesso ma non sempre hanno un *raggio cationico piccolo* (meno di 90 pm) e possono avere *alte cariche* (+3 e oltre).

II) Leganti Basici di classe A o Hard:

Sono molecole contenenti per esempio ossigeno e fluoro.

Gli atomi donatori di questa classe posseggono un'*alta elettronegatività* (3.44 e 3.98) e sono i *più piccoli atomi* non metallici. Sebbene il loro numero sia esiguo, essi si trovano nelle molecole di una infinita di leganti.

III) Ioni metallici acidi di classe B o Soft:

Sono presenti in diversi gruppi della tavola periodica e condividono numerose somiglianze chimiche. Sono "inerti" chimicamente, sono i metalli *elettronegativi*.

Appartengono quindi a questa classe gli ioni dei metalli di transizione più pesanti e quelli negli stati di ossidazione più bassi come Cu^{+2} , Ag^+ , Hg^+ , Hg^{+2} , Pd^{+2} , Pt^{+2} .

Hanno valori di *elettronegatività di Pauling* decisamente alte per i metalli, dell'ordine di 1.9 fino a 2.54.

Alcuni sono di grandi dimensioni ($>90\text{pm}$) ed hanno basse cariche (+1 o +2)

Sono i metalli che intorno all'oro formano un triangolo.

IV) Leganti basici di classe B o Soft:

Sono atomi caratteristici presenti nei leganti basici soft:

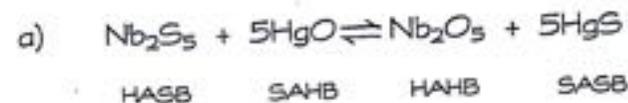
C, P, As, S, Se, Te, Br, I.

Sono non-metalli *elettronegativi* con *elettronegatività di Pauling* tra 2.1 e 2.96. Sono tra gli atomi più grandi non metallici con raggio anionico oltre i 170 pm.

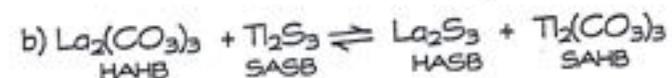
Quindi le fosfine, R_3P , e i tioeteri, R_2S , leganti soft o di classe B, hanno una tendenza molto maggiore a coordinarsi con gli ioni metallici soft o di classe B come Hg^{+2} , Pd^{+2} , Pt^{+2} .

L'ammoniaca NH_3 , le ammine R_3N , l'acqua H_2O , e lo ione F^- , preferiscono legarsi agli ioni come Be^{+2} , Ti^{+4} , Co^{+3} .

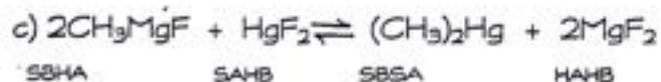
Es.: Sono favoriti i prodotti o i reagenti?



l'equilibrio è spostato vs i prodotti.



l'equilibrio e' spostato vs i reagenti.

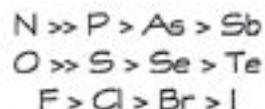


Questo equilibrio favorisce i prodotti.

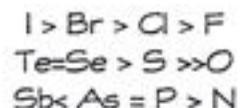
.

La stabilita' dei complessi formati dai leganti con gli ioni metallici di tipo A o B e' la seguente :

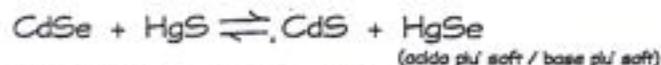
1) tendenza a complessarsi con gli ioni metallici di tipo A o hard :



2) tendenza a complessarsi con gli ioni metallici di tipo B o soft :



Il principio HSAB puo' essere usato per prevedere il risultato di una reazione come la seguente :



perché e' possibile attribuire un comportamento soft relativo a differenti acidi e basi ricordando l'ordine illustrato nella tabella precedente. In linea generale : acidi meno soft, tendono a combinarsi con basi meno soft, acidi piu' soft preferiscono basi piu' soft.

Piu' difficile e' la valutazione del comportamento hard relativo.

Acidi e Basi Hard e Soft

Molto spesso visti come basi di Lewis

He																	He	
Ne																	Ne	
Ar																	Ar	
Kr																	Kr	
Xe																	Xe	
	Li	Be	Acidi Hard										B	C	N	Basi Hard O 3.44 F 3.98		He
	0.98	1.57											2.04	2.55	3.04			
	Na	Mg	Acidi Hard										Al	Si	P	S	Cl	
	0.93	1.31											1.61	1.90	2.19	2.58	3.16	
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe(+3)	Co(+3)	Ni	Cu(+1)	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
	0.82	1.00	1.36	1.54	1.63	1.66	1.55	1.83(+2)	1.88(+2)	1.91	2.0	1.65	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96	
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In(+3)	Sr(+4)	Sb	Te	I	
	0.82	0.95	1.22	1.33	1.6	2.167	1.91	2.2	(+3) 2.28 (+1)	2.20	1.93	1.69	1.78(+1)	1.96(+2)	2.05	2.1	2.66	
	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			
	0.79	0.89	1.27	1.3	1.5	2.367	1.91	2.2	(+3) 2.2 (+1)	2.28	2.54	2.0	(+1) 1.60 (+3) 2.04	(+2) 1.87 (+4) 2.33	2.02			
	Fr	Ra	Acidi Soft															
	0.7	0.9																
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		
			1.10	1.12	1.13	1.14		1.17		1.20		1.22	1.25	1.24	1.25			
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		
			1.1	1.3	1.5	1.38	1.36	1.28	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3		
			Acidi Hard															

NOTA: I numeri fra parentesi sono numeri di ossidazione. Il numero sotto ogni simbolo atomico è l'elettronegatività di Pauling di quell'elemento.

Classificazione di acidi duri e molli

Acidi duri

H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ (Rb^+ , Cs^+)
 Be^{2+} , $Be(CH_3)_2$, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} (Ba^{2+})
 Sc^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , Th^{4+} , U^{4+} , UO_2^{2+} , Pu^{4+}
 Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , VO^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , MnO^{2+} , WO^{6+} , Mn^{2+} , Mn^{7+} , Fe^{2+} , Co^{2+}
 BF_3 , BCl_3 , $B(OR)_3$, Al^{3+} , $Al(CH_3)_3$, $AlCl_3$, AlH_3 , Ga^{3+} , Tb^{3+}
 CO_2 , RCO^+ , NC^+ , Si^{4+} , Sn^{4+} , CH_3Sn^{2+} , $(CH_3)_2Sn^{2+}$
 N^{5+} , RPO_3^+ , $ROPO_3^+$, As^{5+}
 SO_3 , RSO_3^+ , $ROSO_3^+$
 Cl^{3+} , Cl^{4+} , I^{3+} , I^{5+}
 HX (molecole che formano legami di idrogeno)

Acidi intermedi

Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}
 Rh^{3+} , Ir^{3+} , Ru^{3+} , Os^{3+}
 $B(CH_3)_3$, GaH_3
 R_3C^+ , $C_6H_5^+$, Sn^{2+} , Pb^{2+}
 NO^+ , Sb^{5+} , Bi^{5+}
 SO_3

Acidi molli

$Co(CN)_2^{-2}$, Pd^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+}
 Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} , Hg^+ , Hg^{2+} , CH_3Hg^+
 BH_3 , $Ga(CH_3)_3$, $GaCl_3$, $GaBr_3$, GaI_3 , Tl^+ , $Tl(CH_3)_3$,
 CH_3 , carboni
 Acetoni pigraci: trinitrobenzene, cloroanile, chinoni, tetracianocilene, ecc.
 HO^+ , RO^+ , RS^+ , RSe^+ , Te^{4+} , RTe^+
 Br_3 , Br^+ , I_3 , I^+ , ICN , etc.
 O^+ , Cl , Br , I , N , RO^+ , RO_2^+
 M^+ (stomi metallici) e metalli

Classificazione di basi dure e molli

Basi dure

NH_3 , RNH_2 , N_2H_4
 H_2O , OH^- , O^{2-} , ROH , RO^- , R_2O
 CH_3COO^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^-
 F^- (Cl^-)

Basi intermedie

$C_6H_5NH_2$, C_6H_5N , N_3^- , N_2
 NO_2^- , SO_3^{2-}
 Br^-

Basi molli

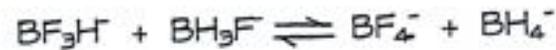
H^-
 R^- , $C_6H_5^-$, $C_6H_5^-$, CN^- , RNC , CO
 SCN^- , R_3P , $(RO)_3P$, R_3As
 R_2S , RSH , RS^- , $S_2O_3^{2-}$
 I^-

Acidi e Basi Borderline o Intermedi

Sono gli atomi che cadono fra le due categorie hard e soft.
Sono per esempio borderline il Cl e N.
Per il principio HSAB : una base borderline come il Cl sarà più soft del F ma non soft come lo I.

Modificazione del carattere soft di un atomo

Al variare dello stato di ossidazione di un atomo variano anche le sue caratteristiche hard o soft. Es. : $\text{Fe}^{0,+1}$ (acido soft), Fe^{+2} (acido borderline), Fe^{+3} (acido hard).
Le sue caratteristiche hard o soft, inoltre, possono essere influenzate anche dai sostituenti. Es. : BH_3 (acido soft), BF_3 (acido hard)
La reazione :



procede vs destra.

Es. :



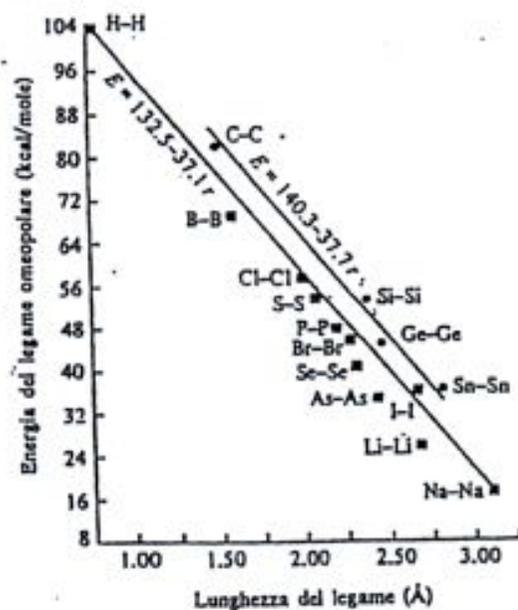
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$ base hard
 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ base soft

BF_3 acido più hard
 BH_3 acido più soft

Dovrebbero essere favoriti i reagenti.

Proprietà Caratteristiche di Acidi e Basi Soft o Hard

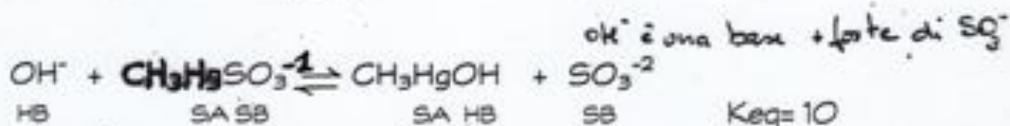
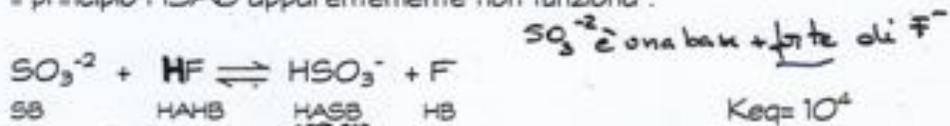
Proprietà	Acidi Hard	Basi Hard	Acidi Soft	Basi Soft
Elettronegatività	0.7-1.6	3.4-4.0	1.9-2.5	2.1-3.0
Raggio Ionico	Piccolo	Piccolo	Grande	Grande
Carica Ionica	Alta	-	Bassa	-



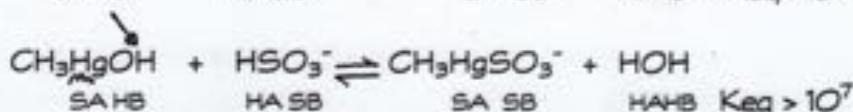
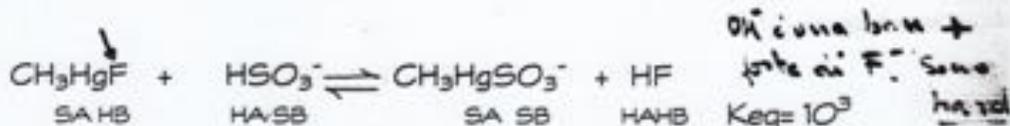
Relazione fra la lunghezza del legame e l'energia di legame per legami omeopolari. La linea superiore è per gli elementi del gruppo IV A da soli, la linea più bassa per l'insieme di tutti gli elementi. [Da J. E. Huheey e R. S. Evans, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 383 (1970). Riproduzione autorizzata.]

Forza degli Acidi e delle Basi

Il principio HSAB apparentemente non funziona:



non funziona con uno solo specie hard o soft.
 Se però si stabilisce una situazione competitiva fra la forza intrinseca e il carattere hard o soft:



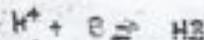
Il principio funziona solo con basi e acidi non contemporaneamente

Basicità nei confronti del protone e del catione metilmercurio

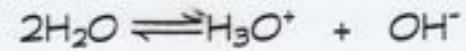
Base	Atomo che si lega	pK _a [*] (CH ₃ Hg ⁺)	pK _a [*] (H ⁺)
H F ⁻	F	1.50	2.85
S Cl ⁻	Cl	5.25	-7.0
Br ⁻	Br	6.62	-9.0
I ⁻	I	8.60	-9.5
HARD OH ⁻	O	→ 9.37	→ 15.7
HPO ₄ ⁻²	O	5.03	6.79
SOFT S ⁻²	S	→ 21.2	→ 14.2
HOC ₂ H ₄ S ⁻	S	16.12	9.52
SCN ⁻	S	6.05	~4
SO ₃ ⁻¹	S	8.11	6.79
S ₂ O ₃ ⁻¹	S	10.90	negativo
NH ₃	N	7.60	9.42
NH ₂ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻ (p)	N	2.60	3.06
φ ₂ PC ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	P	9.15	~0
Et ₂ PC ₂ H ₄ OH	P	14.6	8.1
HPT (Et ₃ P ⁺)	P	→ 15.0	→ 8.8
CN ⁻	C	14.1	9.14

* pK_a = log[CH₃HgB]/[CH₃Hg⁺][B].

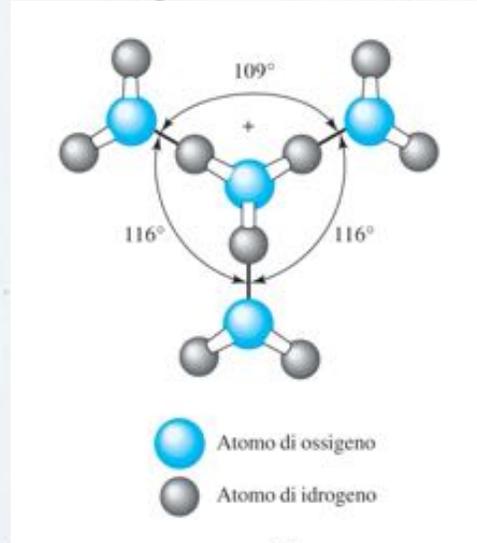
* pK_a = log[HB]/[H⁺][B].



Ionizzazione dell'acqua

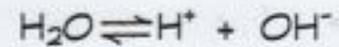


La specie H_3O^+ sembra essere la forma predominante del protone idrato. La sua struttura è



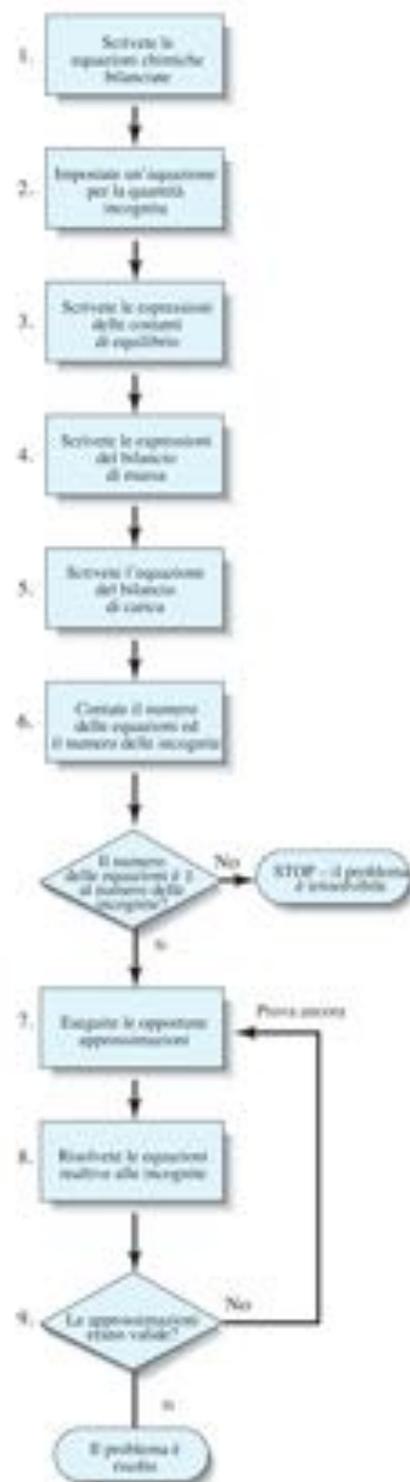
Il Prodotto ionico dell'acqua

Per semplicità scriveremo:

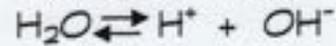
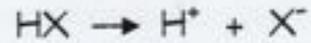


$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$$

$$K_w = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1.60 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2} \text{ a } 20^\circ\text{C}$$



Acidi Forti



Ci sono due incognite: la $[\text{H}^+]$ e la $[\text{OH}^-]$, servono 2 equazioni:

$$1) K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$$

$$2) [\text{H}^+] = [\text{X}^-] + [\text{OH}^-] \quad (\text{equazione del bilancio delle cariche})$$

$$[\text{X}^-] = C_{\text{HX}} \quad \text{e} \quad [\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+] = C_{\text{HX}} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+]^2 - C_{\text{HX}} [\text{H}^+] - K_w = 0$$

che è una funzione quadratica di $[\text{H}^+]$ o una funzione lineare di C_{HX} (C):

$$C_{\text{HX}} = [\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \rightarrow \text{grafico}$$

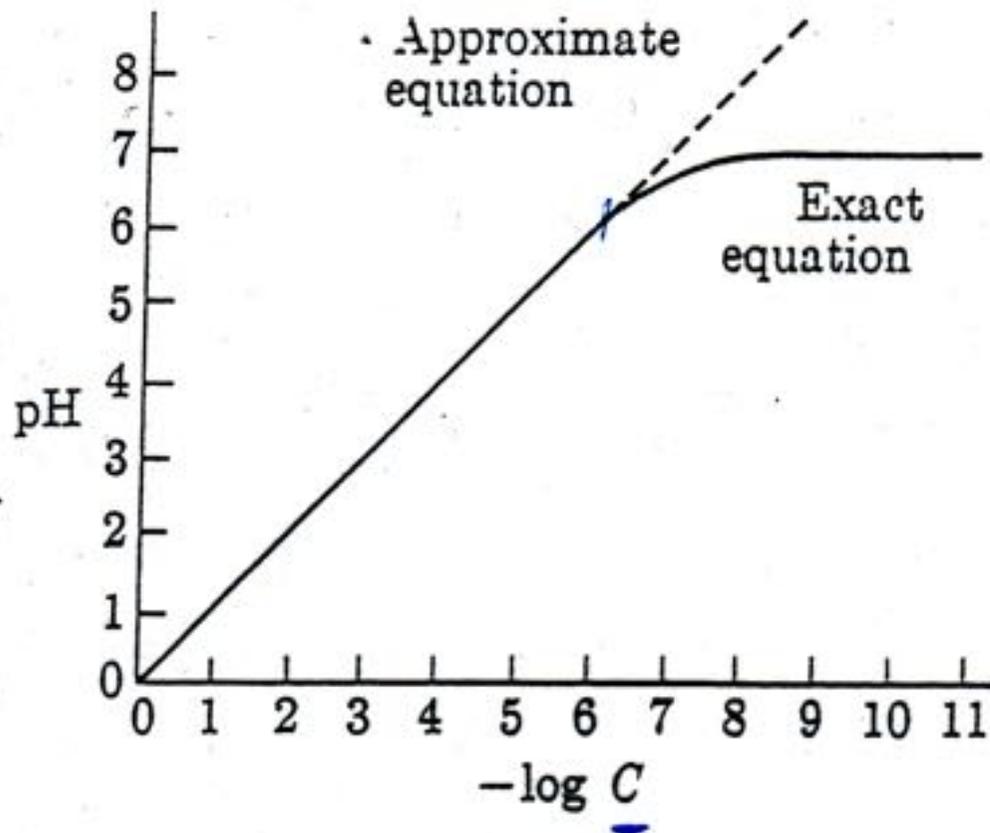
Approssimazione

$$[\text{H}^+] = C_{\text{HX}} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$\frac{K_w}{[\text{H}^+]}$ trascurabile
per $C_{\text{HX}} > 10^{-6} \text{ M}$

$$[\text{H}^+] = C_{\text{HX}} \rightarrow \text{grafico}$$

Riportando il pH di una soluzione di un acido forte in funzione della sua concentrazione si ottiene il grafico :



Acidi e Basi Deboli



Ci sono 4 incognite: $[HA]$, $[A^-]$, $[H^+]$, $[OH^-]$, servono 4 equazioni

$$1) K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad 2) K_w = [H^+][OH^-]$$

$$3) C_{HA} = [HA] + [A^-] \quad \text{equazione del bilancio delle masse}$$

$$4) [H^+] = [A^-] + [OH^-] \quad \text{equazione del bilancio delle cariche}$$

sottraendo dalla **3)** la **4)**:

$$C_{HA} - [H^+] = [HA] + \cancel{[A^-]} - \cancel{[A^-]} - [OH^-]$$

$$[HA] = C_{HA} - [H^+] + [OH^-]$$

dall'equazione del bilancio di carica:

$$[A^-] = [H^+] - [OH^-] \quad \text{sostituendo nella costante di equilibrio:}$$

$$K_a = \frac{[H^+]([H^+] - [OH^-])}{C_{HA} - [H^+] + [OH^-]} = \frac{[H^+]([H^+] - K_w/[H^+])}{C_{HA} - [H^+] + K_w/[H^+]}$$

$$K_a = \frac{[H^+]^2 - K_w}{C_{HA} - [H^+] + K_w/[H^+]} = \frac{[H^+]^3 - K_w [H^+]}{C_{HA} [H^+] - [H^+]^2 + K_w}$$

da cui

$$[H^+]^3 + K_a [H^+]^2 - (C_{HA} K_a + K_w) [H^+] - K_w K_a = 0$$

E' possibile comunque fare delle approssimazioni :

- se $K_a C_{HA} \gg K_w$, cioè se la tendenza a dissociarsi dell'acido è maggiore di quella dell'acqua: (Troncare H_2O)

$$4a) [H^+] = [A^-] + [OH^-] \quad e \quad K_a = \frac{[H^+]^2}{[HA]} \quad \text{inoltre}$$

$$3a) C_{HA} - [A^-] = [HA] = C_{HA} - [H^+] \quad \text{bilancio materia} \quad \text{da cui}$$

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_{HA} - [H^+]}$$

$$\boxed{[H^+]^2 + K_a [H^+] - K_a C_{HA} = 0}$$

- se $C_{HA} \gg K_a$

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_{HA}}$$

$$\boxed{[H^+] = \sqrt{K_a C_{HA}}}$$

$$C_{HA} - [A^-] = [HA]$$

- $K_a < 10^{-3}$
Acido poco dissociato

Analogamente per una base debole :

- $K_b C_B \gg K_w$

$$[OH^-]^2 + K_b [OH^-] - K_b C_B = 0$$

- $C_B \gg K_b$

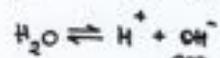
$$[OH^-] = \sqrt{K_b C_B}$$

La risoluzione dell'equazione di terzo grado sarà invece necessaria quando $K_a C_{HA} \cong K_w$ o $K_b C_B \cong K_w$ e $C_{HA} \cong K_a$ o $C_B \cong K_b$

(Soluzioni dilute di acidi molto deboli)

Es. 4

Trovare le concentrazioni di tutte le specie in una soluzione
1,00 M di HF ($K_a = 6,75 \cdot 10^{-4}$)



$$2) K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$3) [\text{H}^+] = [\text{F}^-] + [\text{OH}^-] \quad (\text{eq. del bilancio delle cariche})$$

$$4) C_{\text{HF}} = [\text{HF}] + [\text{F}^-] = 1,00 \cdot 10^{-3} \quad (\text{eq. " " delle masse})$$

(4 incognite, 4 equazioni indipendenti)

A) Proviamo a fare delle approssimazioni; poiché la soluzione è acida, assumiamo di poter trascurare il contributo agli $[\text{H}^+]$ dell' H_2O :

$$3a) [\text{F}^-] = [\text{H}^+] \quad \left| \begin{array}{l} 1^{\text{a}} \text{ approssimazione:} \\ [\text{OH}^-] \ll [\text{F}^-] \quad C_a K_a \gg K_w \end{array} \right.$$

$$4a) C_{\text{HF}} = [\text{HF}] \quad \left| \begin{array}{l} 2^{\text{a}} \text{ approssimazione:} \\ [\text{HF}] \gg [\text{F}^-] \quad C_a \gg K_a \end{array} \right. ?$$

Sostituendo in 1) la 3a) e la 4a):

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HF}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{1,00 \cdot 10^{-3}} \quad [\text{H}^+] = 8,2 \cdot 10^{-4} = \sqrt{K_a \cdot C}$$

ed inoltre

$$[\text{OH}^-] = 1,22 \cdot 10^{-11}$$

$$[\text{F}^-] = 8,2 \cdot 10^{-4}$$

Verifichiamo adesso la validità delle assunzioni fatte:

$$C_{HF} = [F^-] + [HF] = 8,2 \cdot 10^{-4} + 1,00 \cdot 10^{-3} = 1,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

C'è un errore di almeno un fattore 2! Era $1 \cdot 10^{-3}$

Una delle approssimazioni non è corretta - La prima: $[OH^-] \ll [HF]$ è ragionevole ($K_a \gg K_w$) - La seconda $C_{HF} = [HF] + [F^-]$ non è valida -

B) Proviamo allora l'approssimazione contraria: nessa Tutto dissociazione
 $C_{HF} = [HF] + [F^-] = 1,00 \cdot 10^{-3}$

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{[HF]} = \frac{(1,00 \cdot 10^{-3})^2}{[HF]} \quad [HF] = 1,48 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

verifichiamo:

$$[F^-] + [HF] = 1,00 \cdot 10^{-3} + 1,48 \cdot 10^{-3} = 2,48 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

C'è un errore maggiore di un fattore 2!

C) HF si dissocia parzialmente $K_a = 6,75 \cdot 10^{-4}$ non è anche definito quindi nell'equazione 4 non si possono fare approssimazioni tranne quelle di

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{[HF]} = \frac{[H^+]^2}{C_{HF} - [H^+]} = \frac{[H^+]^2}{1,00 \cdot 10^{-3} - [H^+]} \rightarrow \boxed{[H^+]^2 + K_a[H^+] - K_a C_{HF} = 0}$$

$$[H^+] = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \quad pH = 3,26$$

$$[OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-11} \quad \text{dalla 2)}$$

$$[F^-] = 5,5 \cdot 10^{-4} \quad \text{dalla 3)}$$

$$[HF] = 4,48 \cdot 10^{-4} \quad \text{dalla 1)}$$

$$[HF] + [F^-] = 4,48 \cdot 10^{-4} + 5,5 \cdot 10^{-4} \approx 1,0 \cdot 10^{-3}$$

Rappresentazione grafica degli equilibri acido-base

Consideriamo l'equilibrio di ionizzazione dell'acqua :



$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$\log [\text{H}^+] + \log [\text{OH}^-] = -14$$

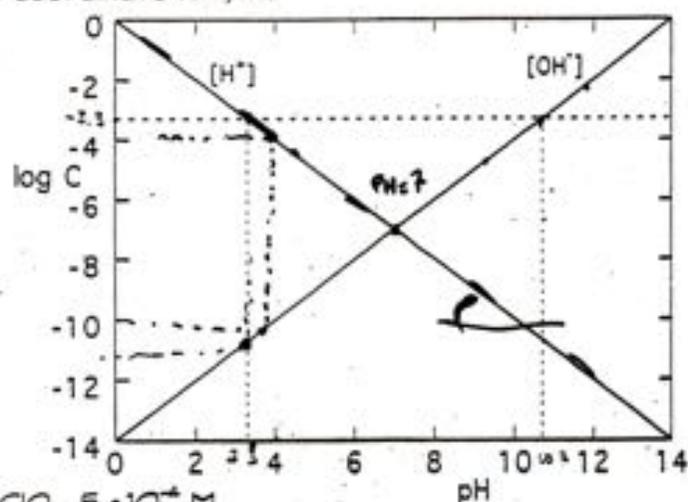
Riportando il $\log [\text{H}^+]$ in funzione del pH si ottiene una retta di inclinazione -1:

$$a) \log C = \log [\text{H}^+] = -\text{pH}$$

Riportando il $\log [\text{OH}^-]$ in funzione del pH si ottiene una retta di inclinazione +1:

$$b) \log C = \log [\text{OH}^-] = \text{pH} - 14$$

Le due rette sono perpendicolari e si incontrano in un punto che ha coordinate $x = y = 7$

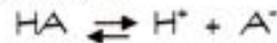


Es. : $\text{HClO}_4, 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

$-\log [\text{H}^+] = -\log C = -\log 5 \cdot 10^{-4} = -3.33$ tracciando la parallela all'ascissa per questo valore si ottiene : $\text{pH} = 3.30$ $\text{pOH} = 10.7$

Rappresentazione grafica degli equilibri acido-base di acidi e basi deboli

Per un generico acido debole :



$$1) K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$2) C_{HA} = [HA] + [A^-]$$

$$[A^-] = C_{HA} - [HA]$$

$$K_a = \frac{[H^+](C_{HA} - [HA])}{[HA]}$$

3)

$$[HA] = \frac{C_{HA}[H^+]}{K_a + [H^+]}$$

ed analogamente per $[A^-]$:

$$[A^-] = C_{HA} - [HA]$$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{C_{HA} - [A^-]}$$

4)

$$[A^-] = \frac{C_{HA}K_a}{K_a + [H^+]}$$

La C della specie in soluzione dipende solo da $[H^+]$ e C_{HA}

$[HA]$ e $[A^-]$ sono funzione solo del pH

Nella 3) quando $[H^+] \gg K_a$
(pH \ll pK_a)

$$[HA] = \frac{C_{HA}[H^+]}{K_a + [H^+]} \approx \frac{C_{HA}[H^+]}{[H^+]}$$

$$\log[HA] = \log C_{HA} \quad \text{(retta con pendenza 0)}$$

quando $[H^+] \ll K_a$
(pH \gg pK_a)

$$[HA] = \frac{C_{HA}[H^+]}{K_a + [H^+]} \approx \frac{C_{HA}[H^+]}{K_a}$$

$$\log[HA] = \log C_{HA} + \log[H^+] - \log K_a$$

$$\log[HA] = \log C_{HA} + pK_a - pH \quad \text{(retta con pendenza -1)}$$

$$= -2 + \log C_{HA} \quad \text{O}$$

Nella 4)

$$[A^-] = \frac{C_{HA} K_a}{K_a + [H^+]}$$

quando $[H^+] \gg K_a$
($pH \ll pK_a$)

$$[A^-] = \frac{C_{HA} K_a}{[H^+]}$$

$$\log [A^-] = \log C_{HA} + \log K_a - \log [H^+]$$

$$\underline{\log [A^-] = \log C_{HA} - pK_a + pH}$$
 (retta con pendenza +1)

quando $[H^+] \ll K_a$
($pH \gg pK_a$)

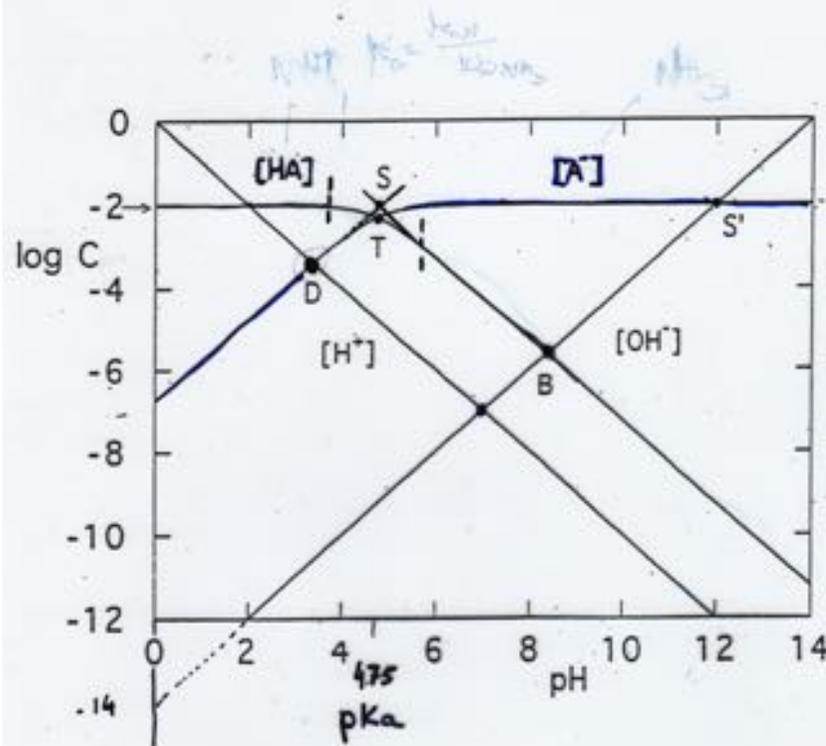
$$[A^-] = \frac{C_{HA} K_a}{K_a}$$

$$\underline{\log [A^-] = \log C_{HA}}$$
 (retta con pendenza 0)

$pK_a = 4.75$
 $C_{HA} = 0.01 \text{ M}$

Punto S $x = pH = pK_a$ $y = \log c$ Punto di incontro delle
 rette $[HA]$ e $[A^-]$

Punto T $x = pH = pK_a$ $[HA] = [A^-] = c/2$ SOL. TAMPONE
 IDEALE
 $y = \log c/2 = \log c - \log 2 = \log c - 0.3$



Nell'intervallo $pH = pK_a \pm 1$ le concentrazioni
 $[H^+]$ trascurabile rispetto a K_a non si possono applicare
 In questa parte del grafico l'aumento è curvilineo

Questo diagramma ha carattere generale ed è valido per qualunque acido monoprotico ad una qualunque concentrazione.

Si costruisce nel seguente modo :

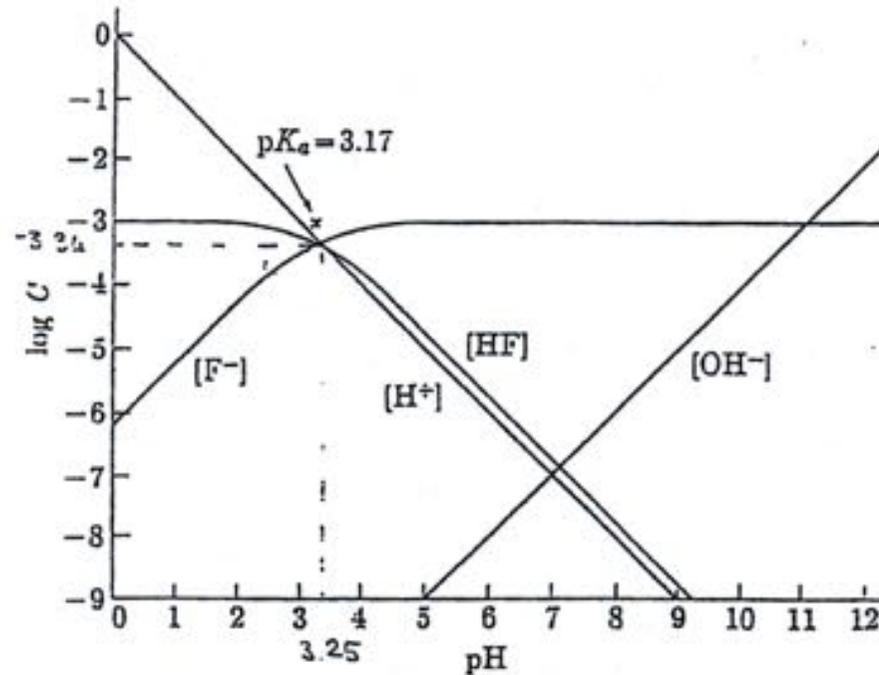
1. Riportare sulle ascisse il pH e sulle ordinate $\log C$.
2. Nel punto avente $\text{pH}=\text{pK}_a$ come ascissa e avente come ordinata $\log C$ si disegna il punto S.
3. Si traccia una retta orizzontale per questo punto lasciando un tratto pari a 1 unità di pH a dx e a sin del punto S.
4. Si disegnano le rette di inclinazione +1 e -1 lasciando una unità di pH a dx e a sin del punto S.
5. Sotto 0.3 unità logaritmiche di C dal punto S si segna il punto T e si prolungano i tratti curvilinei e quelli lineari prima disegnati attraverso questo punto.
6. Indicare la curva orizzontale discendente come [HA] e quella ascendente ~~ascendente~~ orizzontale con [A].
7. Tracciare le rette corrispondenti a [H⁺] e ad [OH⁻] rispettivamente di inclinazione +1 e -1 che debbono incontrarsi a $\text{pH}=7$.

Es. 1: Trovare il pH della soluzione 10^{-3} M di HF dell es.1
 (Il problema e' stato gla' trattato numericamente.)

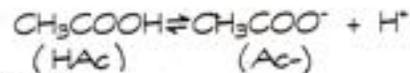
$$[H^+] = [F^-] + [OH^-]$$

Trascurare $[OH^-]$ rispetto a $[F^-]$ vuol dire considerare l'intersezione fra $[H^+]$ e $[F^-]$. Infatti a questo pH la $[OH^-]$ e' molto bassa. L'intersezione da' pH = 3.25

Poiche' $[H^+] = [F^-]$ $\log[F^-] = -3.25$ $[F^-] = 5.6 \cdot 10^{-4}$ M
 $\log [HF] = -3.34$ $[HF] = 4.57 \cdot 10^{-4}$ M



Es. 2: Si consideri una soluzione 10^{-2} M di acido acetico ($pK_a = 4.75$)



$$[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$pH = 3.37$$

$$\log [\text{Ac}^-] = \log [\text{H}^+] = -3.37$$

$$\log [\text{HAc}] = -2.00$$

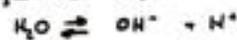
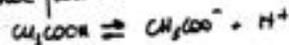
$$\log [\text{OH}^-] < -9 \quad (10.6)$$

$$[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] = 4.26 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

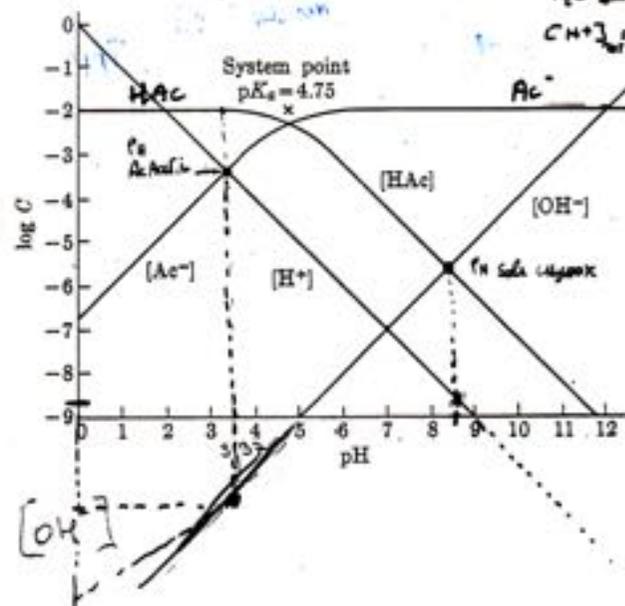
$$[\text{HAc}] = 1.00 \cdot 10^{-2}$$

$$[\text{OH}^-] < 10^{-9}$$

Bilancio del protone



$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-]$$



Per una soluzione di un sale CH_3COONa
quando $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ prevale

$[\text{H}^+]$ è trascurabile rispetto $[\text{CH}_3\text{COOH}]$

perciò deve considerarsi la carica del $[\text{CH}_3\text{COOH}]$

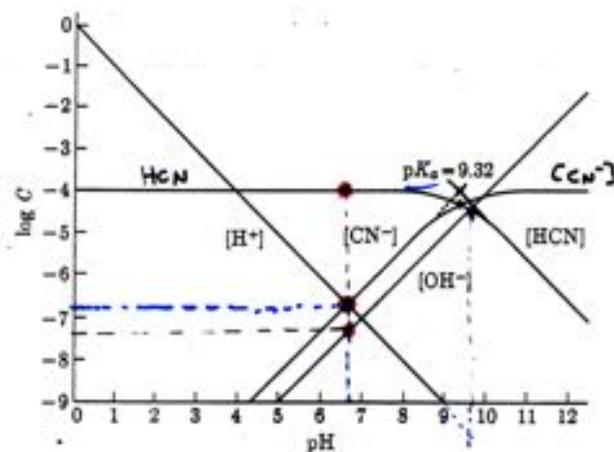
$$[\text{OH}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{H}^+]$$

Es. 3: Trovare la concentrazione di tutte le specie in una soluzione $1.00 \cdot 10^{-4}$ M di HCN ($K_a = 4.8 \cdot 10^{-10}$)

L'intersezione fra la retta della $[H^+]$ e quella della $[CN^-]$ dà un valore di pH = 6.65

Quindi

$\log [CN^-] = -6.65$	$[CN^-] = 2.24 \cdot 10^{-7}$ M
$\log [HCN] = -4.00$	$[HCN] = 1.00 \cdot 10^{-4}$ M
$\log [OH^-] = -7.35$	$[OH^-] = 4.46 \cdot 10^{-8}$ M



Numericamente si ottiene:

$[CN^-] = 2.0 \cdot 10^{-7}$ M
 $[HCN] = 1.00 \cdot 10^{-4}$ M
 $[OH^-] = 4.2 \cdot 10^{-8}$ M
 $[H^+] = 2.4 \cdot 10^{-7}$ M

pH = 6.61

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c} = 2.2 \cdot 10^{-7}$$

pH solution NaCN



$$[H^+] + [HCN] = [CN^-]$$

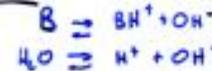
Basi deboli :



Weak acid		Weak base	
(1) $[H^+][A^-] = K_a[HA]$		(1) $[OH^-][BH^+] = K_b[B]$	
(2) $[H^+][OH^-] = K_w$		(2) $[OH^-][H^+] = K_w$	
(3) $[H^+] = [OH^-] + [A^-]$		(3) $[OH^-] = [H^+] + [BH^+]$	
(4) $[HA] + [A^-] = C$		(4) $[B] + [BH^+] = C$	
$[H^+]$	replaced by	$[OH^-]$	
$[OH^-]$	replaced by	$[H^+]$	
$[HA]$	replaced by	$[B]$	
$[A^-]$	replaced by	$[BH^+]$	
K_a	replaced by	K_b	

Es. : Calcolare il pH di una soluzione di NH_3 $1.00 \cdot 10^{-2}$ M
($K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$)

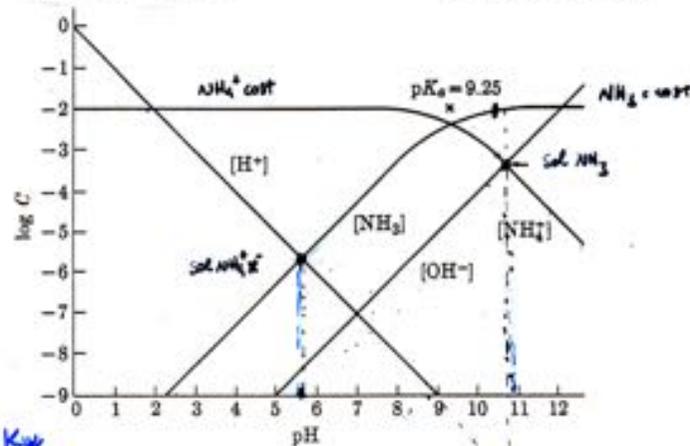
$$[OH^-] = [H^+] + [BH^+]$$



pH = 10.62 $[H^+] = 2.4 \cdot 10^{-11}$
 $\log [NH_4^+] = -3.38$
 $\log [OH^-] = -3.38$
 $\log [NH_3] = -2.00$

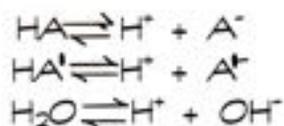
$[NH_4^+] = 4.2 \cdot 10^{-4}$
 $[OH^-] = 4.2 \cdot 10^{-4}$
 $[NH_3] = 1.00 \cdot 10^{-2}$

$$[OH^-] = [NH_4^+] / K_b$$



$$K_a NH_4^+ = \frac{K_w}{K_b NH_3}$$

Miscele di acidi deboli monoprotici



$$1) K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$2) K_a' = \frac{[\text{H}^+][\text{A}'^-]}{[\text{HA}']}$$

$$3) K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Ci sono 6 incognite: $[\text{HA}], [\text{HA}'], [\text{A}^-], [\text{A}'^-], [\text{OH}^-], [\text{H}^+]$; sono necessarie 6 equazioni indipendenti.

4) $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{A}'^-] + [\text{OH}^-]$ equazione del bilancio delle cariche
 analoga a $[\text{H}^+]_{\text{tot}} = [\text{H}^+]_{\text{HA}} + [\text{H}^+]_{\text{HA}'} + [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$

5) $C_{\text{HA}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$ equazione del bilancio delle masse

6) $C_{\text{HA}'} = [\text{HA}'] + [\text{A}'^-]$

Semplificazioni: Se i due acidi sono più forti dell'acqua, cioè se

$K_a C_{\text{HA}} \gg K_w$ e $K_a' C_{\text{HA}'} \gg K_w$

$$4a) [\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{A}'^-] \quad (\text{equilibrio m.e.s. p.l.})$$

inoltre se $C_{\text{HA}} \gg K_a$ e $C_{\text{HA}'} \gg K_a'$

$$\begin{aligned} C_{\text{HA}} &= [\text{HA}] + [\text{A}^-] \\ C_{\text{HA}'} &= [\text{HA}'] + [\text{A}'^-] \end{aligned}$$

$$1a) K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{C_{\text{HA}}} \quad \text{e} \quad 2a) K_a' = \frac{[\text{H}^+][\text{A}'^-]}{C_{\text{HA}'}}$$

Avremo allora tre incognite: $[\text{H}^+], [\text{A}^-]$ e $[\text{A}'^-]$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{C_{\text{HA}}}$$

$$[\text{A}^-] = \frac{K_a C_{\text{HA}}}{[\text{H}^+]}$$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{C_{HA}}$$

$$[A^-] = \frac{K_a C_{HA}}{[H^+]}$$

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-] \text{ e quindi } [H^+] = \frac{K_a C_{HA} + K_w}{[H^+]}$$

$$\rightarrow [H^+] = \sqrt{K_a C_{HA} + K_w}$$

Applicazione dei diagrammi logaritmici :

- miscela di acidi deboli monoprotici

A) HA_1, HA_2

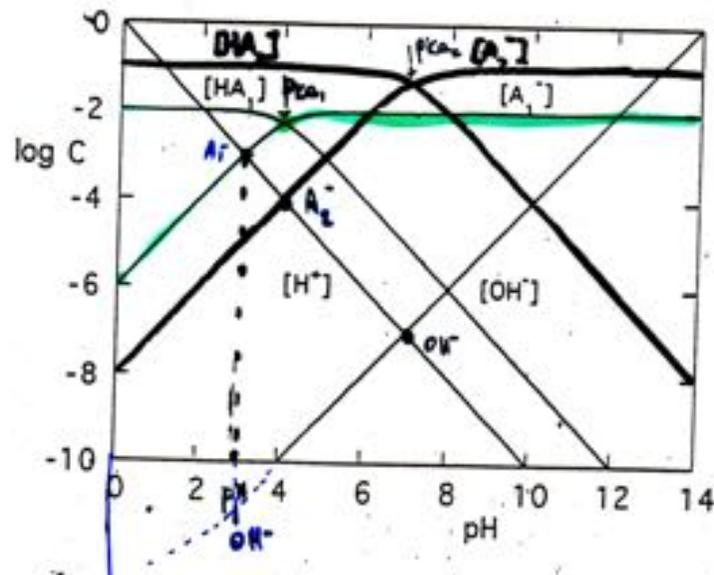
bilanciamento del protone

$$[H^+] = [A_1^-] + [A_2^-] + [OH^-]$$

$$pK_{a1} \ll pK_{a2}$$

$$K_{a1} \gg K_{a2}$$

$$[H^+] = [A_1^-]$$



B) $HA_1 = HCOOH$, $HA_2 = CH_3COOH$

$$[H^+] = [A_1^-] + [A_2^-] + [OH^-]$$

$$pK_{a1} \cong pK_{a2} \quad K_{a1} \cong K_{a2}$$

Si deve allora introdurre una correzione :

$$\begin{aligned} \text{per } pH=2 \quad \log C = \log [CH_3COO^-] &= -3.75 \\ \log C = \log [HCOO^-] &= -3.05 \end{aligned}$$

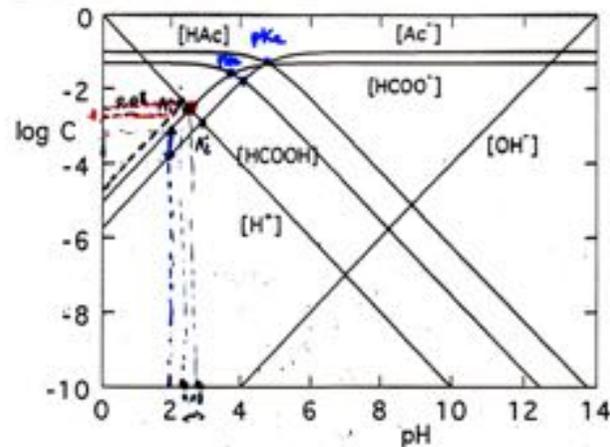
$$\log [HCOO^-] = \log [CH_3COO^-] + 0.7$$

$$[HCOO^-] = [CH_3COO^-] 10^{0.7}$$

$$[HCOO^-] 10^{-0.7} = [CH_3COO^-]$$

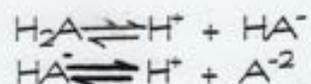
$$[H^+] = [HCOO^-] + [HCOO^-] 10^{-0.7} = [HCOO^-] (1 + 10^{-0.7}) = [HCOO^-] 1.2 = \log [HCOO^-] + 0.08$$

Il tratto ascendente che tiene conto della presenza dello ione acetato e dello ione formiato e' spostato di $\log 1.2 = 0.08$ unita' piu' in alto rispetto a quello dello ione formiato da solo.



↑ 0.7

Acidi Poliprotici



$$1) K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$

$$2) K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

$$3) K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Ci sono 5 incognite: $[\text{H}_2\text{A}]$, $[\text{HA}^-]$, $[\text{A}^{2-}]$, $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ servono 5 equazioni indipendenti

$$4) [\text{H}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] \text{ (equazione del bilancio delle cariche)}$$

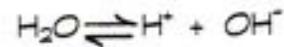
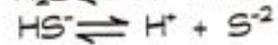
$$5) C_{\text{H}_2\text{A}} = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] \text{ (equazione del bilancio delle masse)}$$

$$\begin{aligned} &[\text{H}^+]^4 + K_{a2}[\text{H}^+]^3 + (K_{a1}K_{a2} - C K_{a1} - K_w)[\text{H}^+]^2 - K_{a1}(2C K_{a2} + K_w)[\text{H}^+] - \\ &- K_{a1}K_{a2}K_w = 0 \end{aligned}$$

A volte si utilizza la costante di ionizzazione globale o cumulativa:

$$K_{a12} = K_{a1} \times K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\cancel{\text{HA}^-}]}{[\text{H}_2\text{A}]} \times \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\cancel{\text{HA}^-}]} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$

Es.: H_2S 0.1 M $K_{a1} = 1.0 \cdot 10^{-7}$ $K_{a2} = 1.3 \cdot 10^{-13}$



$$1) K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$2) K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$$

$$3) K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Ci sono 5 incognite: $[\text{H}_2\text{S}]$, $[\text{HS}^-]$, $[\text{S}^{2-}]$, $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$.

$$4) [\text{H}^+]_{\text{tot}} = [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{S}} + [\text{H}^+]_{\text{HS}^-} + [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$5) C_{\text{H}_2\text{S}} = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] \quad (\text{bilancio delle masse})$$

$$K_{a1} \text{ e } C_{\text{H}_2\text{S}} \approx 10^{-6} \gg K_w \quad [\text{H}^+]_{\text{tot}} = [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{S}} + [\text{H}^+]_{\text{HS}^-} \quad (4a)$$

$$\underline{K_{a1} \gg K_{a2}} \quad [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{S}} \gg [\text{H}^+]_{\text{HS}^-} \quad [\text{H}^+]_{\text{tot}} = [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{S}} \quad (4b)$$

solo dalla 1ª dissociazione

$$[\text{H}^+] = [\text{HS}^-]$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad \text{ma } C_{\text{H}_2\text{S}} \gg K_{a1}$$

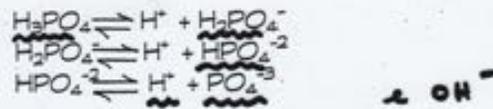
$$C_{\text{H}_2\text{S}} = [\text{H}_2\text{S}] + \cancel{[\text{HS}^-]} + \cancel{[\text{S}^{2-}]} \quad C_{\text{H}_2\text{S}} = [\text{H}_2\text{S}]$$

$$\text{da cui } [\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \times C_{\text{H}_2\text{S}}} = 10^{-6} = 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{HS}^-] = 10^{-4} \text{ mol/L} \quad [\text{H}_2\text{S}] \approx C_{\text{H}_2\text{S}} \quad [\text{S}^{2-}] = \frac{K_{a2} [\text{HS}^-]}{[\text{HS}^-]} = 10^{-13}$$

Es.: H_3PO_4 0.01M

$K_{a1} = 7.6 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 6.2 \cdot 10^{-8}$, $K_{a3} = 1.0 \cdot 10^{-12}$



$$1) K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

$$2) K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$3) K_{a3} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

$$4) [\text{H}^+]_{\text{tot}} = [\text{H}^+]_{\text{H}_3\text{PO}_4} + [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} + [\text{H}^+]_{\text{HPO}_4^{2-}} + [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$$

a) \rightarrow poiché $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} K_{a1} \gg K_w$ e

b) \rightarrow $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$ $[\text{H}^+]_{\text{tot}} = [\text{H}^+]_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ solo la 1^a dissociazione

c) $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} \approx K_{a1}$

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

$$5) C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + \cancel{[\text{HPO}_4^{2-}]} + \cancel{[\text{PO}_4^{3-}]}$$

$$C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{H}^+]$$

$$C_{\text{H}_3\text{PO}_4} - [\text{H}^+] = [\text{H}_3\text{PO}_4]$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{H}_3\text{PO}_4} - [\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] - C_{\text{H}_3\text{PO}_4} K_{a1} = 0$$

equazione quadratica
 $\times C_{a1} \approx K_{a1}$

$$[\text{H}^+] = 0.57 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

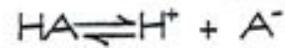
$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = C_{\text{H}_3\text{PO}_4} - [\text{H}^+] = 1.0 \cdot 10^{-2} - 0.57 \cdot 10^{-2} = 0.43 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6.2 \cdot 10^{-8}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{K_{a3} [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}^+]} = \frac{1.0 \cdot 10^{-12} \cdot 6.2 \cdot 10^{-8}}{5.7 \cdot 10^{-3}} = 6.1 \cdot 10^{-17} \text{ M}$$

Equilibri di dissociazione di acidi e basi a pH controllato

Es. : HA 10^{-2} M; pH= 10; $K_a = 1 \cdot 10^{-6}$



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 10^{-10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{K_a}{10^{-10}} = \frac{10^{-6}}{10^{-10}} = 10^4$$

[A⁻] è 10000 volte maggiore di [HA]

$$C_{\text{HA}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

Nel caso in cui :

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \gg 1 \quad C_{\text{HA}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

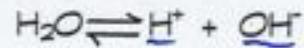
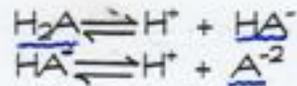
$$\frac{K_a}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad C_{\text{HA}} = [\text{HA}] \left(1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \right)$$

$$C_{\text{HA}} = [\text{HA}] \left(1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \right)$$

$$[\text{HA}] = \frac{C_{\text{HA}}}{\left(1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \right)} \quad \text{e} \quad [\text{A}^-] = \frac{C_{\text{HA}}}{\left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right)}$$

Diagrammi logaritmici:

- acidi diprotici



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} \quad K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} \quad K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

bilancio delle masse

$$C_{\text{H}_2\text{A}} = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$$
$$[\text{HA}^-] = \frac{K_{a1}[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+]} \quad [\text{A}^{2-}] = \frac{K_{a2}[\text{HA}^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+]^2}$$

$$C_{\text{H}_2\text{A}} = [\text{H}_2\text{A}] + \frac{K_{a1}[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+]^2}$$

$$C_{\text{H}_2\text{A}} = [\text{H}_2\text{A}] \left(1 + \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2} \right)$$

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{C_{\text{H}_2\text{A}}}{1 + \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2}}$$

$$F = 1 + \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2} \quad \boxed{1) [\text{H}_2\text{A}] = C_{\text{H}_2\text{A}} F^{-1}} \rightarrow \lg[\text{H}_2\text{A}] = \lg C - \lg F$$

analogamente ricaviamo $[\text{HA}^-]$ da K_{a1} e $[\text{A}^{2-}]$ da K_{a2}

$$[\text{HA}^-] = \frac{C_{\text{H}_2\text{A}}}{\frac{[\text{H}^+]}{K_{a1}} + 1 + \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]}} = \frac{C_{\text{H}_2\text{A}} K_{a1}}{[\text{H}^+] \left(1 + \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2} \right)}$$

$$2) [HA^-] = \frac{C_{H_2A} K_{a1} F^-}{[H^+]} \rightarrow \log [HA^-] = \log C - pK_{a1} + pH$$

ed infine :

$$[A^{2-}] = \frac{C_{H_2A}}{\frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1} = \frac{C_{H_2A} K_{a1} K_{a2} / [H^+]^2}{1 + \frac{K_{a1} + K_{a1}K_{a2}}{[H^+]}} \cdot F$$

$$3) [A^{2-}] = \frac{C_{H_2A} K_{a1} K_{a2}}{[H^+]^2} F^- \rightarrow \log [A^{2-}] = \log C - pK_{a1} - pK_{a2} + 2pH$$

Tutte le specie sono espresse in funzione di $[H^+]$ e C_{H_2A}

Per un acido diprotico in concentrazione 10^{-2} M i cui valori delle costanti sono $pK_{a1} = 4.0$ e $pK_{a2} = 8.0$:

$$S_1 = (-2.4)$$

$$S_2 = (-2.8)$$

Alla sinistra del punto S_1 , e precisamente per $pH < pK_{a1} - 1$, si ottengono le equazioni

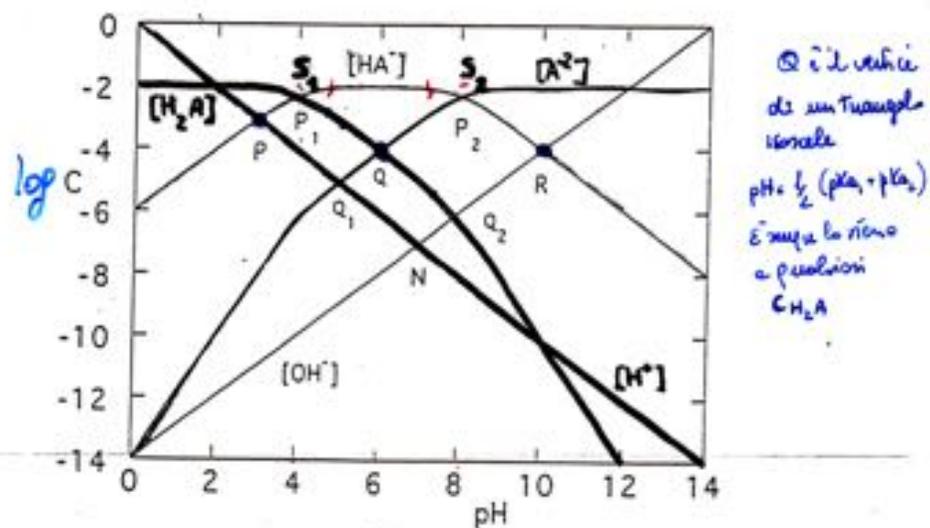
$\log [H_2A] = \log C$	linea retta di pendenza 0
$\log [HA^-] = \log C - pK_{a1} + pH$	linea retta di pendenza +1
$\log [A^{2-}] = \log C - (pK_{a1} + pK_{a2}) + 2pH$	linea retta di pendenza +2

Tra i punti S_1 ed S_2 , per $pK_{a1} + 1 < pH < pK_{a2} - 1$

$\log [H_2A] = \log C + pK_{a1} - pH$	linea retta di pendenza -1
$\log [HA^-] = \log C$	linea retta di pendenza 0
$\log [A^{2-}] = \log C - pK_{a2} + pH$	linea retta di pendenza +1

A destra del punto, S_2 , per $pH > pK_{a2} + 1$

$\log [H_2A] = \log C + (pK_{a1} + pK_{a2}) - 2pH$	linea retta di pendenza -2
$\log [HA^-] = \log C + pK_{a2} - pH$	linea retta di pendenza -1
$\log [A^{2-}] = \log C$	linea retta di pendenza 0



- Diagramma logaritmico per un acido diprotico. $\text{p}K_1=4,00$; $\text{p}K_2=8,00$;
 $C=0,01 \text{ M}$.

Acido Triprotico

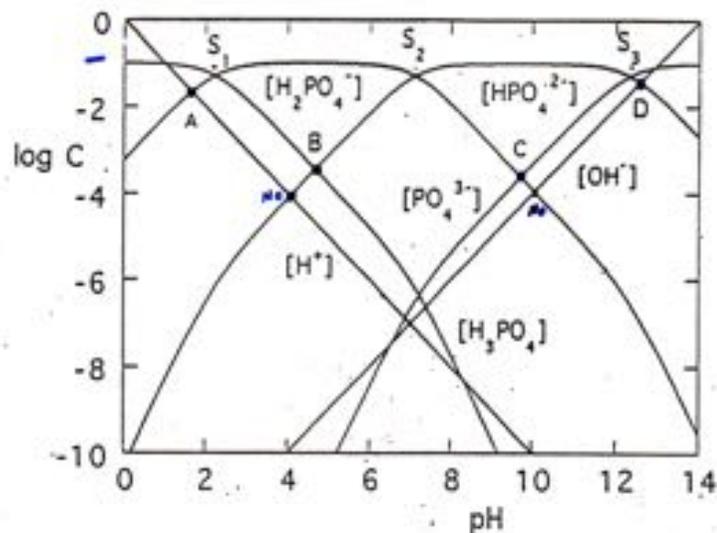
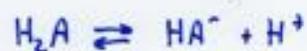


Diagramma logaritmico relativo all'acido fosforico $0,1 \text{ M}$. $\text{p}K_1=2,23$;
 $\text{p}K_2=7,21$; $\text{p}K_3=12,32$.

BILANCIAMENTO DEL PROTONI ACIDO DIPROTICO

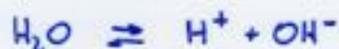
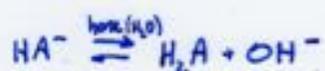
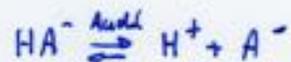
Soluzione H_2A specie prevalente H_2A



$$[H^+]_{tot} = [OH^-] + [HA^-]$$

Punto P del grafico

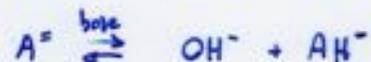
Soluzione $NaHA$ specie prevalente HA^-



$$[H^+]_{tot} + [H_2A] = [OH^-]_{tot} + [A^-]$$

Punto Q nel grafico
multiplicazione da C_{HA}

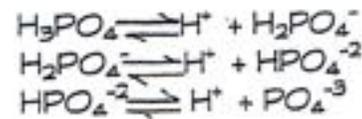
Soluzione Na_2A specie prevalente A^-



$$[OH^-]_{tot} = [AH^-] + [H^+]$$

punto R nel grafico

-acidi poliprotici



$$1) K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

$$2) K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$3) K_{a3} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

$$4) C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

$$\alpha_3 = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{C_{\text{H}_3\text{PO}_4}}$$

$$\frac{1}{\alpha_3} = \frac{C_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \quad 5)$$

$$= 1 + \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} + \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} + \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

dal K_{a1} si ottiene il I° termine: $\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} \quad 6)$

dal K_{a2} si ottiene il III° termine: $\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]} \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$

introducendo la 6): $\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{K_{a1} K_{a2}}{[\text{H}^+]^2} \quad 7)$

È facile estendere il ragionamento esposto per un acido diprotico al caso di un acido triprotico. Le equazioni che forniscono le concentrazioni delle specie presenti diventano:

$$[H_2A] = C / (1 + k_1 [H^+]^{-1} + k_1 k_2 [H^+]^{-2} + k_1 k_2 k_3 [H^+]^{-3}) = C F^{-1}$$

$$[H_2A^-] = C k_1 [H^+]^{-1} F^{-1}$$

$$[HA^{2-}] = C k_1 k_2 [H^+]^{-2} F^{-1}$$

$$[A^{3-}] = C k_1 k_2 k_3 [H^+]^{-3} F^{-1}$$

$$\log C = -1; pk_1 = 2,23; pk_2 = 7,21; pk_3 = 12,32.$$

In questo caso i punti caratteristici del diagramma sono tre

$$S_1 (-1,0; 2,23) S_2 (-1,0, 7,21) \text{ ed } S_3 (-1,0; 12,32)$$

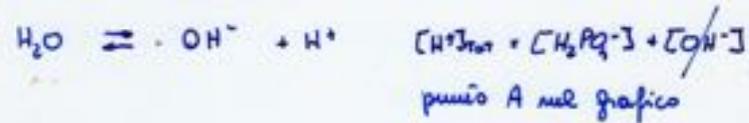
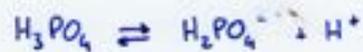
Per ciascuno di essi vale un ragionamento analogo a quello già fatto. Ad esempio, per $pH < 1,23$:

$\log [H_3 PO_4] = \log C$	linea retta di pendenza 0
$\log [H_2 PO_4^-] = \log C - pk_1 + pH$	linea retta di pendenza +1
$\log [HPO_4^{2-}] = \log C - (pk_1 + pk_2) + 2 pH$	linea retta di pendenza +2
$\log [PO_4^{3-}] = \log C - (pk_1 + pk_2 + pk_3) + 3 pH$	linea retta di pendenza +3

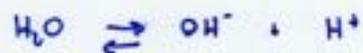
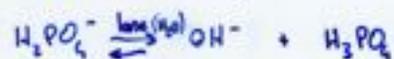
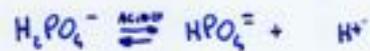
Le ascisse dei punti A, B, C e D forniscono nell'ordine, il pH delle soluzioni 0,1 M contenenti: $H_3 PO_4$, $H_2 PO_4^-$, HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} .

BILANCIAMENTO DEL PROTONI ACIDO TRIPROTICO

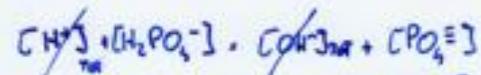
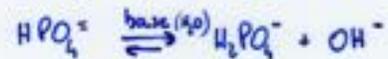
Soluzione H_3PO_4 (specie predominante)



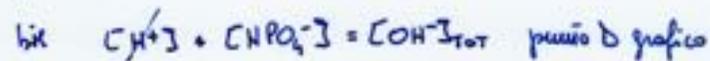
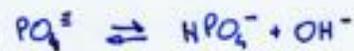
Soluzione NaH_2PO_4 H_2PO_4^- specie predominante



Soluzione Na_2HPO_4 HPO_4^{2-} specie predominante punto B grafico



Soluzione Na_3PO_4 PO_4^{3-} specie predominante punto C grafico



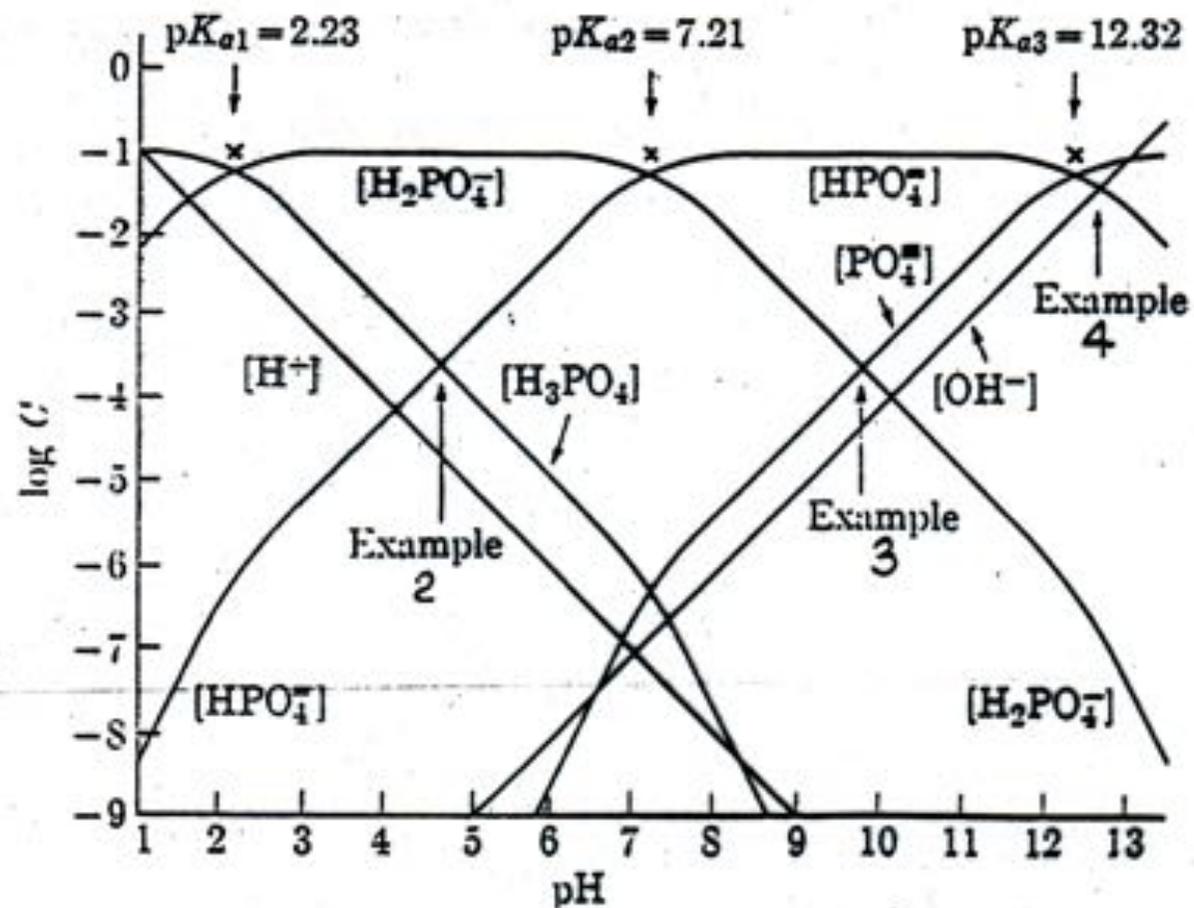
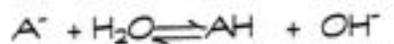


Diagramma logaritmico per una soluzione 0.1 M di acido fosforico o dei sali fosfati.

Equilibri di Idrolisi



$$K_{b(A^-)} = \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]}$$

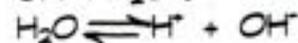
$$K_{a(HA)} = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

$$K_{b(A^-)} K_{a(HA)} = K_w$$

ES.1:

Calcolare la concentrazione di tutte le specie in una soluzione 0.010 M di NaCN ($K_a = 4.8 \cdot 10^{-9}$)

a) Numericamente:



$$K_{b(CN^-)} = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{4.8 \cdot 10^{-9}} = 2.08 \cdot 10^{-6}$$

$$K_w = [H^+] \times [OH^-]$$

$$C_{NaCN} = [CN^-] + [HCN] = 0.010 \text{ M}$$

$$[OH^-]_{tot} = [OH^-]_{CN^-} + [OH^-]_{H_2O} \quad C_B \gg K_b \gg K_w$$

$$[OH^-] = [HCN]$$

$$C_B \gg K_b \quad C_{NaCN} = [CN^-] = 0.010 \text{ M}$$

$$K_b(\text{CN}^-) = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0.010}$$

$$[\text{OH}^-] = K_b(\text{CN}^-) \cdot 0.010 = 4.56 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{H}^+] = 2.2 \cdot 10^{-11}$$

$$[\text{HCN}] = 4.56 \cdot 10^{-4} \quad [\text{CN}^-] = 1.0 \cdot 10^{-2}$$

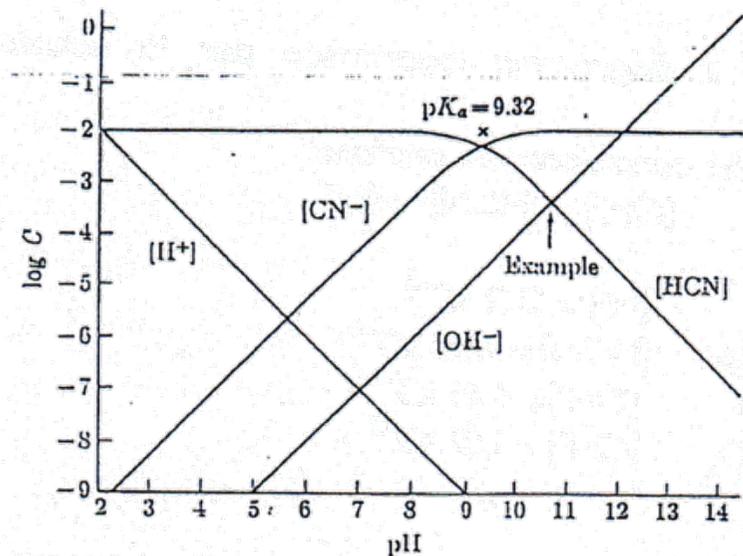
b) Graficamente:

si può utilizzare il diagramma logaritmico per la soluzione 0.01M di HCN.

Dall'equazione della condizione del protone:

$$[\text{OH}^-] = [\text{HCN}] + [\text{H}^+]$$

$$\begin{array}{ll} \text{pH} = 10.66 & [\text{H}^+] = 2.2 \cdot 10^{-11} \\ \log [\text{HCN}] = -3.34 & [\text{HCN}] = 4.6 \cdot 10^{-4} \\ \log [\text{OH}^-] = -3.34 & [\text{OH}^-] = 4.6 \cdot 10^{-4} \\ \log [\text{CN}^-] = -2.00 & [\text{CN}^-] = 1.0 \cdot 10^{-2} \end{array}$$



Logarithmic concentration diagram for 1.0×10^{-2} molar HCN or NaCN.

ES.2: Calcolare graficamente il pH di una soluzione 0.1M di NaH_2PO_4

→ Si utilizza l'equazione della condizione del protone:

$$[\text{H}^+] + [\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}]$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{HPO}_4^{2-}]$$

$$\text{pH} = 4.72$$

ES.3: Calcolare graficamente il pH di una soluzione 0.1M di Na_2HPO_4

$$[\text{Na}^+] = 0.20$$

$$[\text{H}^+] + 2[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{OH}^-] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{PO}_4^{3-}]$$

$$\text{pH} = 9.75$$

$$\log [\text{PO}_4^{3-}] = -3.57 \quad [\text{PO}_4^{3-}] = 2.7 \cdot 10^{-4}$$

$$\log [\text{OH}^-] = -4.25 \quad [\text{OH}^-] = 5.6 \cdot 10^{-5}$$

(numericamente: $[\text{OH}^-] = 5.3 \cdot 10^{-5}$ $\text{pH} = 9.72$)

ES.4: Calcolare graficamente il pH di una soluzione 0.1M di Na_3PO_4

$$[\text{H}^+] + 3[\text{H}_3\text{PO}_4] + 2[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{OH}^-]$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} = 12.6$$

$$\log [\text{OH}^-] = -1.40 \quad [\text{OH}^-] = 4.0 \cdot 10^{-2}$$

$$\log [\text{HPO}_4^{2-}] = -1.40 \quad [\text{HPO}_4^{2-}] = 4.0 \cdot 10^{-2}$$

$$\log [\text{PO}_4^{3-}] = -1.16 \quad [\text{PO}_4^{3-}] = 6.9 \cdot 10^{-2}$$

$$\log [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = -6.65 \quad [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 2.2 \cdot 10^{-2}$$

Le altre concentrazioni sono inferiori a 10^{-9}

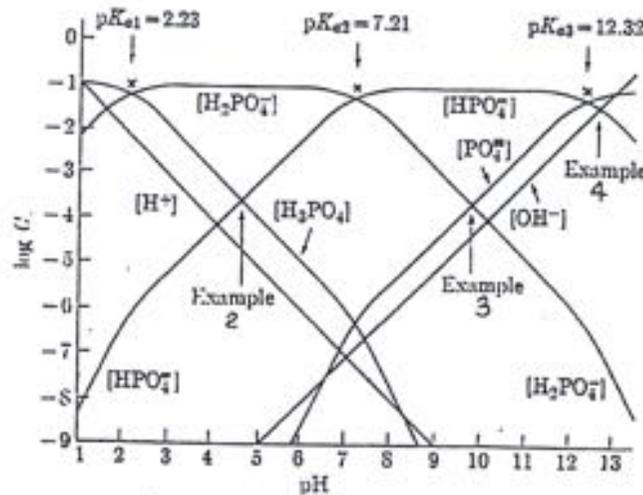
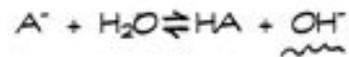
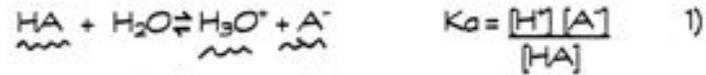


Diagramma logaritmico per una soluzione 0.1 M di acido fosforico o dei sali fosfati.

Soluzioni Tampone

pH di una soluzione tampone NaA/HA (C_{HA} e C_{A^-}):



$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad 2) \quad (\text{eq. del bilancio delle cariche})$$

$$[\text{Na}^+] = C_{A^-} \quad [\text{A}^-] = C_{A^-} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \quad 3)$$

$$C_{A^-} + C_{HA} = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad 4) \quad (\text{eq. del bilancio di massa})$$

Sostituendo la $[\text{A}^-]$ nella 4) con la 3):

$$\cancel{C_{A^-}} + C_{HA} = [\text{HA}] + \cancel{C_{A^-}} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$

$$[\text{HA}] = C_{HA} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] \quad 5)$$

$$\text{Dalla 1): } [\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = K_a \frac{C_{HA} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{C_{A^-} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]} \quad 6) \quad \leftarrow$$

Se C_{HA} e C_{A^-} sono sufficientemente elevate:

$C_{HA} \cong [\text{HA}]$, $C_{A^-} \cong [\text{A}^-]$ e la 6) diventa:

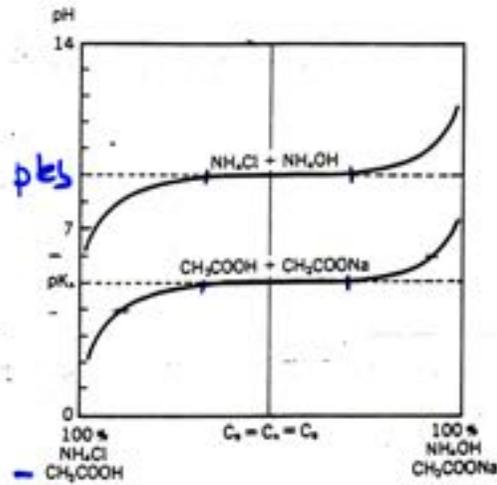
$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_{HA}}{C_{A^-}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_{A^-}}{C_{HA}}$$

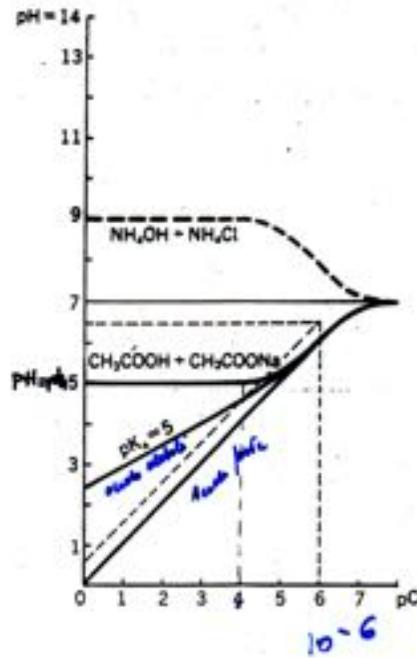
Effetto tampone : la stabilità del pH al variare del rapporto C_A / C_{HA}

$$0,1 \leq \frac{C_A}{C_B} \leq 10$$

pK_s



Il pH di una soluzione tampone apparentemente è indipendente dalla diluizione, in realtà:

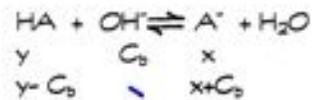
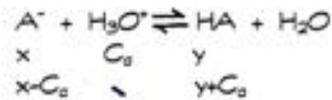


$$C_A \text{ e } C_S \geq 10^{-6} \text{ M}$$

Capacità tampone : la stabilità del pH rispetto all'aggiunta di acidi o basi forti.

$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} = \left(= - \frac{dC_a}{dpH} \right)$$

Una soluzione tampone, NaA/HA si oppone alle variazioni di pH :



$$c = [A^-] + [HA]$$

$$\beta = 2.303 \left(\frac{K_w}{[H^+]} + [H^+] + \frac{C K_a [H^+]}{(K_a + [H^+])^2} \right)$$

Es. : Usando l'indice tampone calcolare il pH di 1L di una soluzione contenente 0.01 mol di CH_3COOH ($K_a = 1.75 \cdot 10^{-5}$) e 0.01 mol CH_3COO^- quando si aggiungono $1.0 \cdot 10^{-3}$ mol di HCl.

La $[H^+]$ prima dell'aggiunta è :

$$[H^+] = K_a \frac{C_A}{C_{HA}} \quad [H^+] = K_a = 1.75 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$C = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH] = 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\beta = 2.303 \left(\frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{1.75 \cdot 10^{-5}} + 1.75 \cdot 10^{-5} + \frac{2.0 \cdot 10^{-2} \cdot 1.75 \cdot 10^{-5}}{(1.75 \cdot 10^{-5} + 1.75 \cdot 10^{-5})^2} \right)$$

$$\beta = 1.15 \cdot 10^{-2}$$

Dalla definizione di indice tampone il calcolo del pH è :

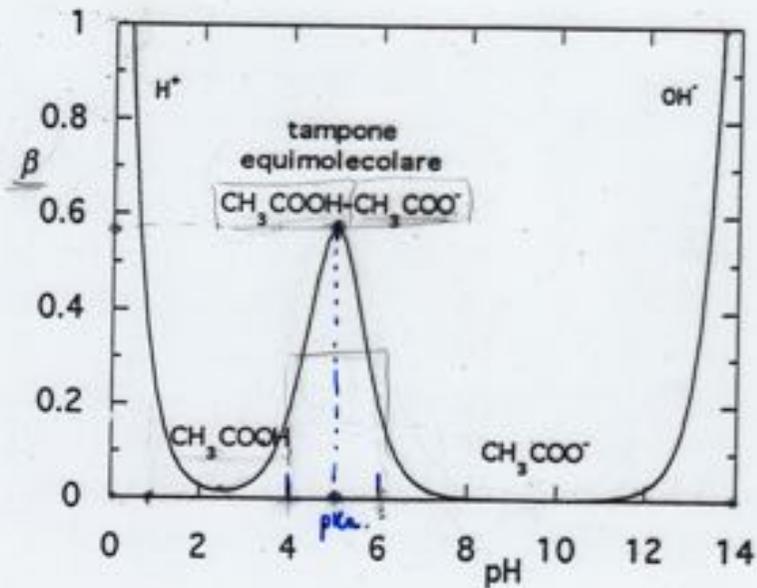
$$\beta = -\frac{dC_0}{dpH} \quad \beta = -\frac{\Delta C_0}{\Delta pH}$$

$$\Delta pH = -\frac{\Delta C_0}{\beta} = \frac{1.00 \cdot 10^{-3}}{1.15 \cdot 10^{-2}} = -0.086$$

Il pH prima dell'aggiunta era $-\log 1.75 \cdot 10^{-5} = 4.75$ ed in seguito all'aggiunta

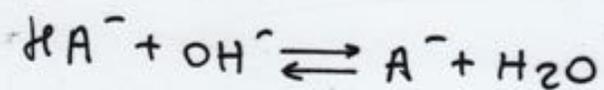
$$pH = 4.75 - 0.086 = 4.66$$

Potere tampone di una soluzione tampone di acido acetico 1M



potere tampone max $pH = pK_a \pm 1$

POTERE TAMPONE DI UN ANFOLITA



$$\beta = 2,303 \frac{2c (1 + K_{a1} + 2\sqrt{K_{a1}K_{a2}})}{2 + \sqrt{K_{a1}/K_{a2}}}$$

semplificata nelle forme:

$$\beta = 4.6 \frac{c}{2 + \sqrt{K_{a1}/K_{a2}}}$$

Diagrammi di distribuzione :

-acido monoprotico (HA)

di cariche

$$\alpha_1 = \frac{[A^-]}{C_{HA}} = \frac{[A^-]}{[A^-](1 + \frac{[H^+]}{K_a})} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]}$$

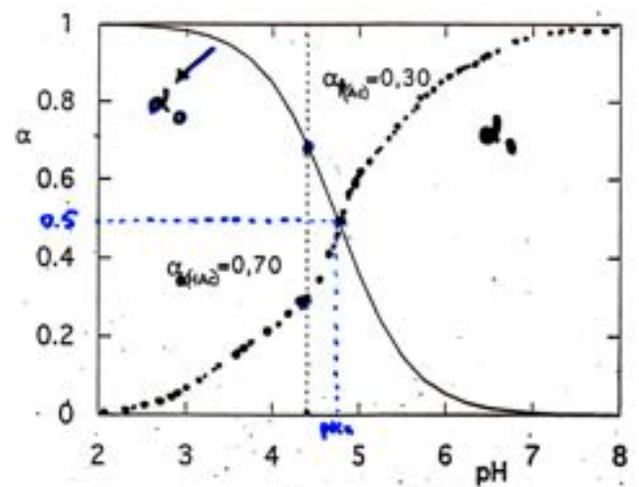
$$\alpha_0 = \frac{[HA]}{C_{HA}} = \frac{[HA]}{[HA](1 + \frac{K_a}{[H^+]})} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a}$$

$$C_{HA} = [HA] + \frac{K_a [HA]}{[H^+]}$$

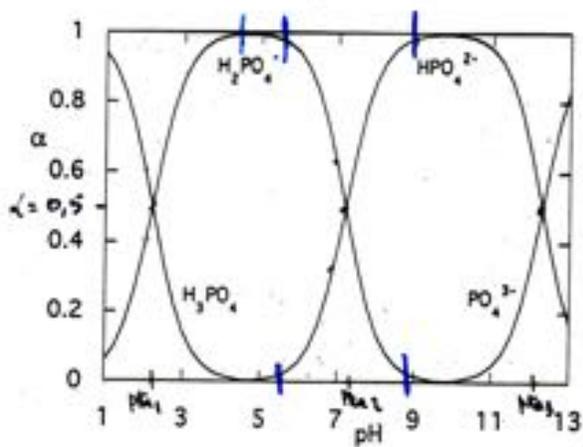
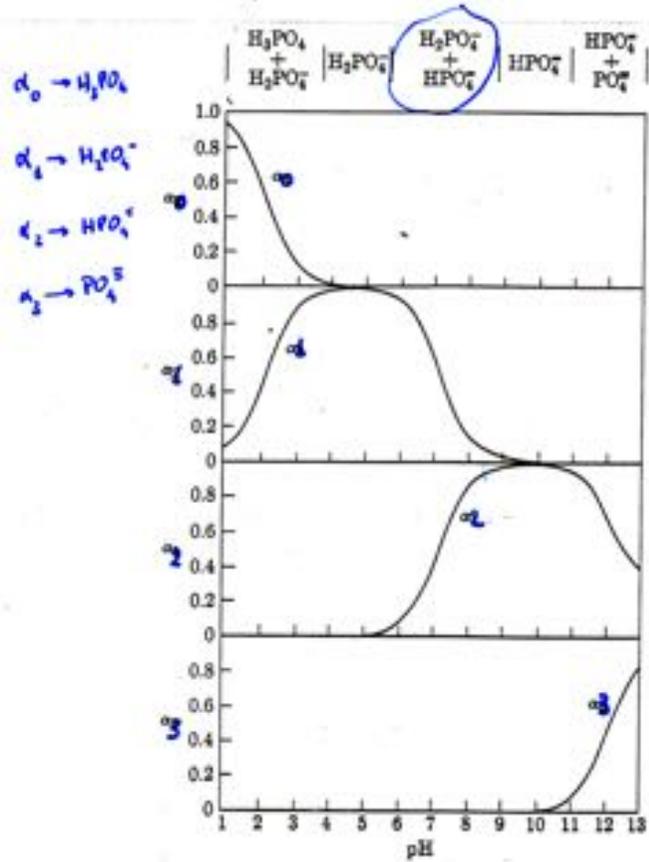
$$C_{HA} = [HA] \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]} \right)$$

$K_{HA} = [anidride]$
 $C_{HA} = [HA] + [A^-]$
 $K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$
 $[A^-] = \frac{K_a [HA]}{[H^+]}$

Riportando α_0 e α_1 in funzione del pH si ottiene la curva di dissociazione (α_1) e la curva di formazione (α_0) dell'acido.

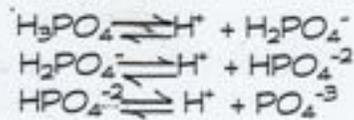


- Diagramma di distribuzione per l'acido acetico.



- Frazione delle varie specie provenienti dalla ionizzazione dell'acido fosforico in funzione del pH.

-acidi poliprotici : diagrammi di distribuzione



$$1) K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

$$2) K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$3) K_{a3} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

$$4) C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

→ $\alpha_1 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{C_{\text{H}_3\text{PO}_4}}$

$$\frac{1}{\alpha_1} = \frac{C_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \quad 5)$$

$$= 1 + \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} + \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} + \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

dal K_{a1} si ottiene il I° termine : $\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]}$ 6)

dal K_{a2} si ottiene il III° termine : $\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]}$

introducendo la 6): $\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2}$ 7)

per ottenere l'ultimo termine :

$$\frac{[PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]} = \frac{K_{a3}}{[H^+]} \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_3PO_4]} = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[H^+]^3} \quad 8)$$

Quindi sostituendo la 6), 7), 8) nella 5) avremo :

$$\alpha_0 = \frac{[H_3PO_4]}{C_{H_3PO_4}} = \frac{[1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2} + \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[H^+]^3}]^{-1}}{9)}$$

combinando la 6) con la 8) $c_2 = \frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$ $d_1 = [H^+] \cdot \frac{K_{a1}}{[H^+]} \cdot [H_3PO_4]$

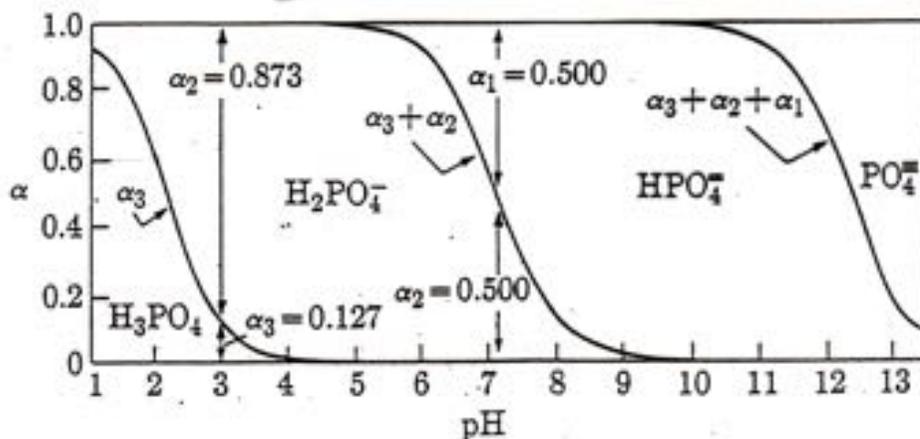
$$\alpha_2 = \frac{[H_2PO_4^-]}{C_{H_3PO_4}} = \frac{d_2}{[H_3PO_4]} \cdot \frac{K_{a1}}{[H^+]} \cdot [H_3PO_4] \quad \text{da cui } d_2 = d_1 \cdot \frac{K_{a1}}{[H^+]} \quad 10)$$

Combinando la 9) $C_{H_3PO_4} = \frac{[H_3PO_4]}{\alpha_0}$ con la 7) :

$$\alpha_1 = \frac{[HPO_4^{2-}]}{C_{H_3PO_4}} = \frac{\alpha_0}{[H_3PO_4]} \cdot \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2} [H_3PO_4]$$

$$\alpha_1 = \alpha_0 \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2} \quad 11) \quad \text{ed infine combinando la 9) con la 8) :}$$

$$\alpha_0 = \frac{[PO_4^{3-}]}{C_{H_3PO_4}} = \alpha_0 \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[H^+]^3} \quad 12)$$



$$\alpha_0 = \frac{[H_3PO_4]}{C_{H_3PO_4}}$$

$$\alpha_0 + \alpha_1$$

$$\alpha_0 + \alpha_2 + \alpha_1 = \alpha_3 \text{ parte di alluminio in soluzione}$$

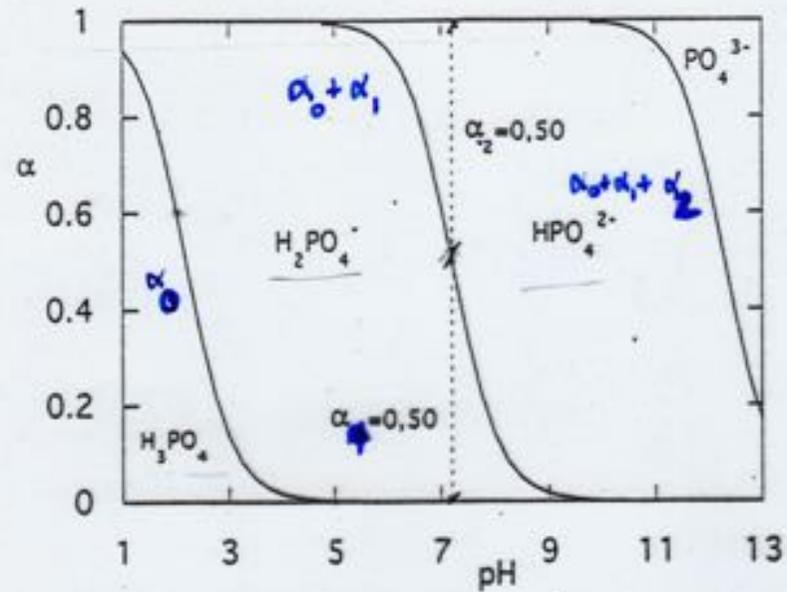


Fig. VIII-11 - Diagramma di distribuzione per l'acido fosforico.

ACIDO TRIPROTICO

$$\alpha_0 = \frac{[H_3A]_{eq}}{C_{H_3A}} = \left[1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2} + \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[H^+]^3} \right]^{-1}$$

$$\alpha_1 = \frac{[H_2A^-]_{eq}}{C_{H_3A}} = \alpha_0 \frac{K_{a1}}{[H^+]}$$

$$\alpha_2 = \frac{[HA^{2-}]_{eq}}{C_{H_3A}} = \alpha_0 \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2}$$

$$\alpha_3 = \frac{[A^{3-}]_{eq}}{C_{H_3A}} = \frac{\alpha_0 K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[H^+]^3}$$

Per un generico acido H_2A : $n=2$

$$d_0 = \frac{[H_2A]}{C_{HA}} = \frac{[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$d_1 = \frac{[HA^-]}{C_{HA}} = \frac{K_{a1}[H_3O^+]}{[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$d_2 = \frac{[A^{2-}]}{C_{HA}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

al denominatore:

$$[H_3O^+]^n + K_{a1}[H_3O^+]^{n-1} + K_{a1}K_{a2}[H_3O^+]^{n-2} + \dots + K_{a1} \dots K_{a_n}$$

al numeratore:

per d_0

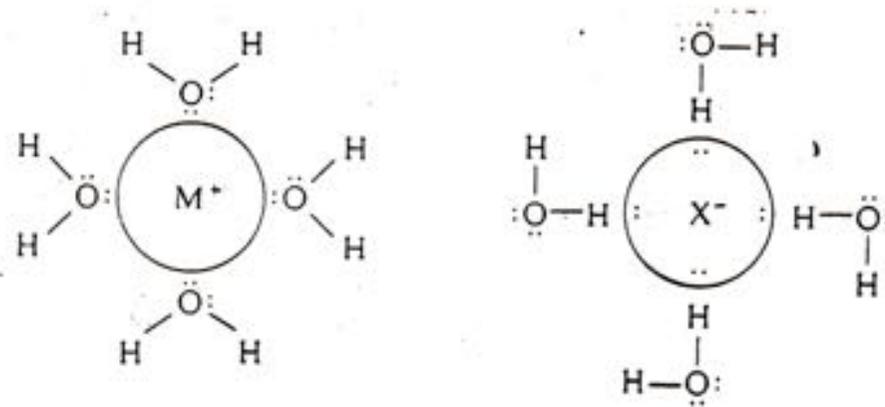
per d_1

per d_2

per d_m

IDRATAZIONE E IDROLISI DEI CATIONI

Gli ioni idratati sono una conseguenza della natura polare delle molecole di acqua.



- I valori delle energie di idratazione sono alti e dipendono oltre che dal raggio e dalla carica, dall' elettronegatività dello ione.

Equazione di Latimer: (per valori di χ_p moderati)

$$\Delta H_{\text{hyd}} = - \frac{60.900 z^2}{r + 50} \quad (\text{kJ/mol})$$

(r in Ossigeno)

r: raggio del catione

z: carica

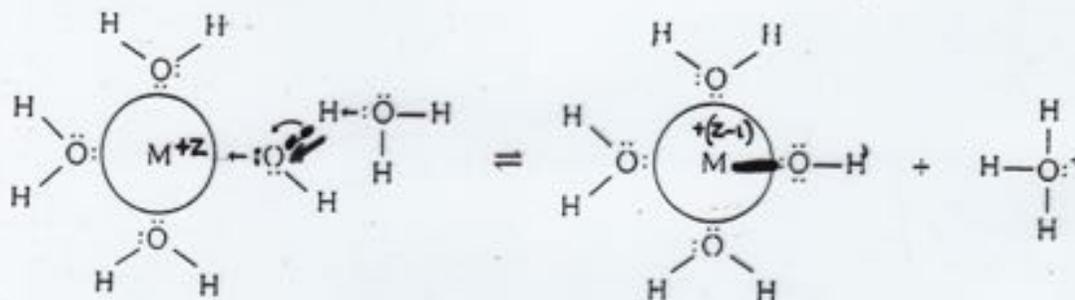
Entalpie di Idratazione dei Cationi Metallici (kJ/mol)

Elettronegatività ≤ 1.5			Elettronegatività ≥ 1.5		
Ione	Raggio	ΔH idr.	Ione	Raggio	ΔH idr.
+ 1 Ioni					
Cs	181	-263	Tl	164	-326
• Rb	166	-296			
K	152	-321	Ag	129	-475
• Na	116	-405	Cu	91	-594
Li	90	-515			
H		-1091			
+ 2 Ioni					
Ra		-1259			
Ba	149	-1304	Pb	133	-1480
Sr	132	-1445	Sn		-1554
• No	124	-1485	Cd	109	-1806
• Ca	114	-1592	Cr	94	-1850
			Mn	97	-1845
			Fe	92	-1920
			Co	88	-2054
			Ni	83	-2106
Mg	86	-1922	Cu	91	-2100
			Zn	88	-2044
			Be	59	-2487
+ 3 Ioni					
• Pu	114	-3441			
La	117	-3283	U	102	-4184
Lu	100	-3758	In	94	-4109
• Y	104	-3620	Ga	76	-4685
Sc	88	-3960	Fe	78	-4376
			Cr	75	-4402
			Al	67	-4660
+ 4 Ioni					
Ce	101	-6489			

I raggi ionici sono riportati dalla Tab. C; le entalpie di idratazione sono prese da J. Burgess, *Metal Ions in Solution*, Ellis Horwood, Chichester, England, 1978, pp. 182-183.

IDROLISI DEI CATIONI: IDROSSIDI, OSSIDI, OSSOACIDI, OSSOANIONI

Idrolisi dello ione metallico



per es.:



L'idrolisi dello ione metallico (K_a) aumenta all'aumentare della carica e dell'elettronegatività del metallo e al diminuire del raggio dello ione metallico.

$K_a \uparrow$ con: $\left\{ \begin{array}{l} \uparrow \text{ carica} \\ \uparrow I \\ \downarrow \text{ raggio} \end{array} \right.$

PREVISIONE DEL GRADO DI IDROLISI

$$pK_a = 15,4 - 88,16 \frac{z^2}{r}$$

Tabella 2.2 Costanti di Idrolisi dei Cationi Metallici

Elettronegatività < 1,5				Elettronegatività > 1,5			
ione	Raggio	(a)	pK _a	ione	Raggio	(a)	pK _a
+ 1 ione				+ 1 ione			
		$\frac{z^2}{r}$				$\frac{z^2}{r}$	$\frac{z^2}{r} + 0,016 (X_p - 1,5)$
K	152	0,007	14,5	Tl	164	0,006	0,016
Na	116	0,009	14,3	Ag	129	0,008	0,049
Li	90	0,011	13,6				
+ 2 ione				+ 2 ione			
Ba	149	0,027	13,5	Pb	133	0,030	0,066
Sr	132	0,030	13,3	Sn			13,9
Ca	116	0,035	12,8	Hg	118	0,034	0,082
				Cd	109	0,037	0,055
				Cr	94	0,043	0,043
				Mn	97	0,041	0,048
				Fe	92	0,043	0,075
				Co	88	0,045	0,082
				Ni	83	0,048	0,088
Mg	86	0,047	11,4	Zn	88	0,045	0,080
				Be	59	0,068	0,074
							6,2
+ 3 ione				+ 3 ione			
Pu	112	0,079	7,0	Bi	117	0,077	0,127
La	117	0,077	8,5	Tl	102	0,088	0,140
Lu	100	0,090	7,6	As	99	0,091	0,191
Y	104	0,086	7,7	In	94	0,096	0,133
Sc	88	0,102	4,3	Tl	81	0,111	0,115
				Ga	76	0,118	0,148
				Fe	78	0,115	0,147
				Cr	75	0,120	0,135
				Al	67	0,134	0,145
+ 4 ione				+ 4 ione			
Th	108	0,148	3,3				
Pa	104	0,154	-0,8				
U	103	0,153	0,6				
Np	101	0,158	1,5				
Pu	100	0,160	0,5				
Ce	101	0,158	-1,1				
Hf	85	0,183	0,2	Sn	83	0,193	0,222
Zr	86	0,186	-0,3	Tl	74	0,216	0,220

Fonte: I valori delle costanti di idrolisi (pK_a) sono presi da C.F. Bass e R.E. Munnick, *The Hydrolysis of Cations*, Wiley-Interscience, New York, 1976; e quando non sono disponibili, da J. Burgess, *Metal Ions in Solution*, Ellis Horwood, Chichester, Inghilterra, 1978, pp. 164-167.

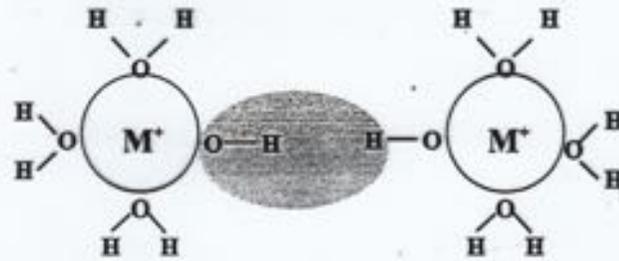
Nota: (a) Rapporto $\frac{z^2}{r}$ per il catione; (b) $\frac{z^2}{r} + 0,016 (X_p - 1,5)$ per il catione.

Tidly

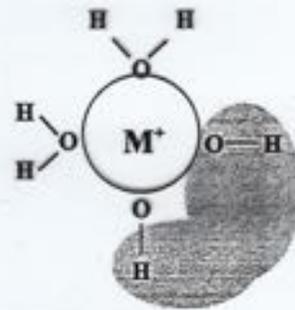
Gli idrossocationi sono soggetti ad un numero molto grande di reazioni:

a) Possono polimerizzare perdendo acqua:

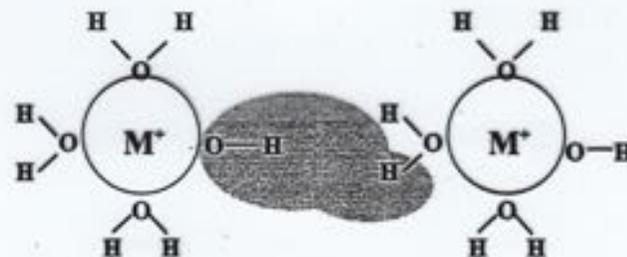
ASSOCIATIONI O
CENNI POLINUCLEARI



b) Possono dare associazioni eliminando una molecola di acqua:



c) Possono generare idrossidi:



$K_{eq} \rightarrow$



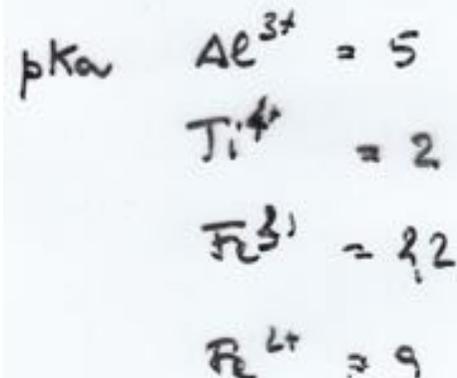
per es.:



Le costanti di equilibrio di queste reazioni sono abbastanza grandi per cui si assiste spesso alla formazione di idrossidi metallici precipitati. Si può dimostrare che l'idrossido metallico precipiterà ad un pH circa uguale al pKa dello ione metallico:

$$pH = pK_a - (1/z) \log [M^{z+}] - 5.6/z$$

Quindi tanto più basso è il pKa dello ione metallico tanto meno la soluzione deve essere basica perché l'idrossido metallico cominci a precipitare.

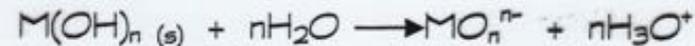


Gli idrossidi metallici insolubili possono:

a) Eliminare molecole di acqua dando ossidi insolubili:



b) Se l'attrazione dello ione metallico per la coppia di elettroni sull'ossigeno è sufficientemente alta si possono formare ossoanioni:



c) Oppure l'idrossido metallico può cominciare ad agire come un debole ossoacido:

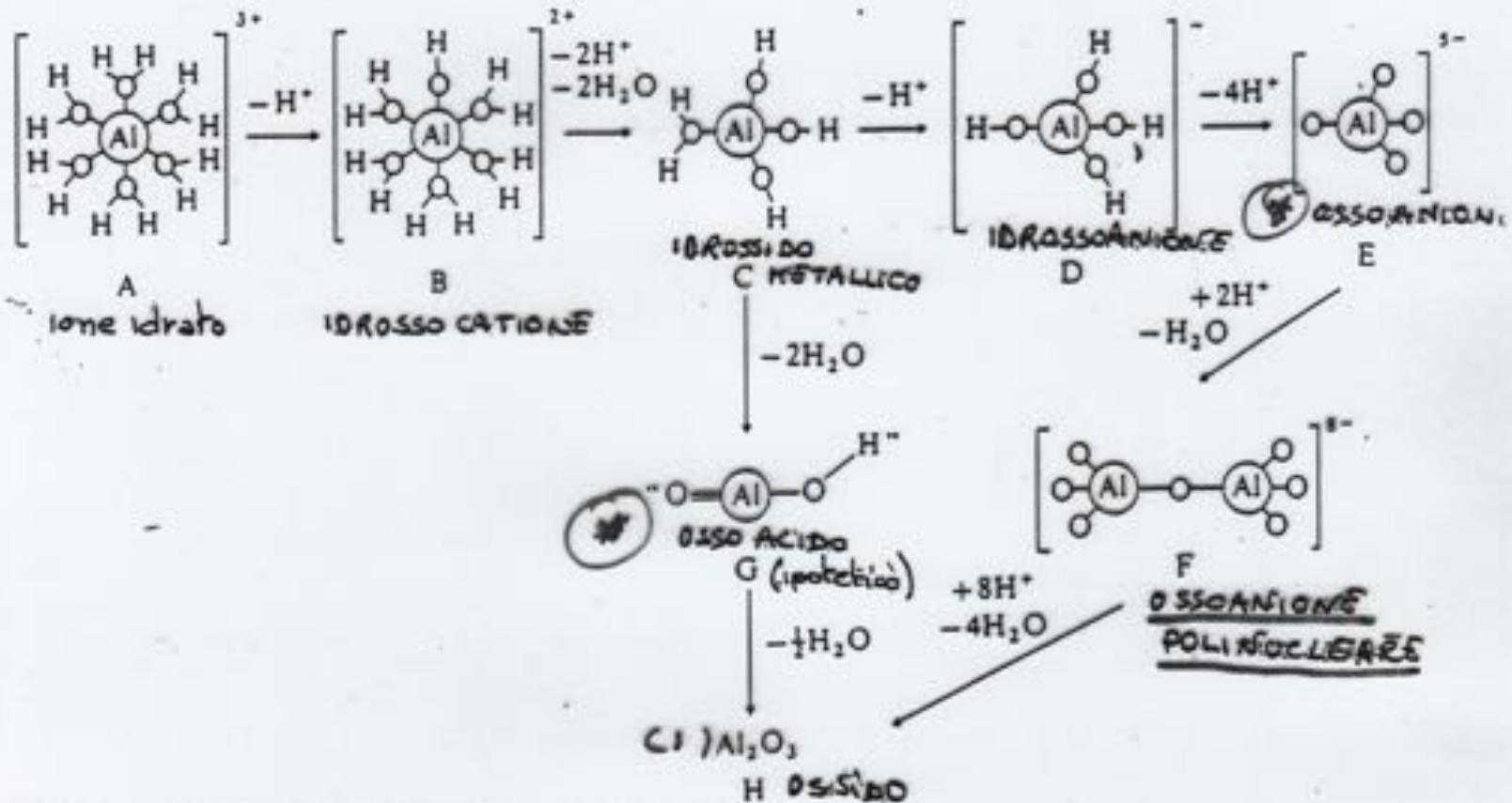


d) Se il rapporto z/r è troppo basso per formare un ossoanione, in soluzioni fortemente basiche si formeranno idrossoanioni:



pH maggiori (soluzioni più basiche)

o, cationi più acidi (a un dato pH)



L'entità dell'idrolisi del catione metallico può essere stimata utilizzando l'equazione empirica:

$$pK_a = 15.4 - \frac{88.16 Z^2}{r}$$

o più semplicemente dal rapporto Z^2/r in modo tale da collocare gli ioni in intervalli o categorie di acidità.

- Cationi non-acidi: se Z^2/r è molto piccolo (< 0.01) e l'elettronegatività inferiore a 1,5 l'idrolisi è minima e l'acidità non si manifesta in alcun modo. Ne consegue che gli idrossidi di questi elementi non precipitano in soluzioni né acide né basiche. (Sono: Cs⁺, Rb⁺, ...) ^{1° Gruppo (DELIQUESCENTI)}
- Cationi molto debolmente acidi: se Z^2/r è compreso tra 0.01 e 0.04 gli idrossidi non precipitano in acqua ma sono meno solubili degli idrossidi dei cationi non-acidi. (Sono: Li⁺, Ba⁺², Sr⁺², Ca⁺², ...)
- Cationi debolmente acidi: se Z^2/r è compreso tra 0.04 e 0.10 l'acidità diventa importante. Gli idrossidi precipitano in soluzioni neutre o leggermente basiche. (Sono alcuni ioni come Mg⁺² e gli ioni del blocco -d aventi carica +2)
- Cationi moderatamente acidi: se Z^2/r è compreso tra 0.10 e 0.16 le soluzioni di questi cationi presentano pH molto bassi e sono torbide per la precipitazione degli idrossidi metallici insolubili anche a pH minori di 7. Hanno valori di pKa dell'ordine di grandezza di quelle degli acidi organici come l'acido acetico. (Sono alcuni ioni come Al⁺³ e gli ioni del blocco -d aventi carica +3)

Cationi fortemente acidi: se Z^2/r è compreso tra 0.16 e 0.22 i cationi reagiscono violentemente e quasi completamente con l'acqua generando soluzioni fortemente acide e grosse quantità di precipitato di ossido o idrossido di metallo insolubile. Questa reazione è solitamente reversibile. Soni +4 del blocco d

Cationi molto fortemente acidi: se Z^2/r è $>$ di 0.22 i cationi reagiscono violentemente con l'acqua dando ossidi o idrossidi. Non esistono come cationi in acqua. Più è alto il rapporto Z^2/r più è probabile che questi idrossidi possono reagire come acidi deboli generando ossocanioni.

I cationi degli elementi non metallici hanno valori di Z^2/r compresi nell'ultimo intervallo e quindi non esistono in acqua come cationi. ~~Q. 100~~

Questa tabella vale per valori di elettronegatività minori o uguali a 1.5 :
Per valori più alti di 1.5 , il catione metallico va considerato nella categoria superiore.

$$pK_a = 15,14 - 88,16 \left[\frac{Z^2}{r} + 0,096 (X_p - 1,50) \right]$$

Es.

L'Europio, Eu^{+2} ha un raggio ionico di 131 e un rapporto $Z^2/r = 2^2/131 = 0,031$; Il Boro B^{+3} ha un raggio ionico di 41 e una carica +3 : $Z^2/r = 3^2/41 = 0,220$; Il tungsteno ha un raggio ionico di 74 e W^{+6} una carica +6 : $Z^2/r = 6^2/74 = 0,487$. Gli ultimi due elementi hanno elettronegatività maggiore di 1,5.

Eu^{+2} è un catione debolmente acido che dovrebbe essere presente in acqua immutato, come ione idratato.

Gli ultimi due sono cationi fortemente acidi e non sono presenti in acqua.

ILORO Alogenuri reagiscono violentemente con H_2O
($\rightarrow HX$) FORMANDO OSSIDI, OSSOACIDI, OSSOANIONI

Eccezioni

Il raggio dell'atomo centrale e quindi il numero di coordinazione massimo di quell'elemento è il fattore responsabile della mancata reazione del CCl_4 con l' H_2O nonostante il rapporto $Z^2/r = 0,533$.

- Per lo stesso motivo SF_6 non reagisce con il vapore a $500^\circ C$ mentre il più grande SeF_6 non reagisce con l'acqua a $25^\circ C$ mentre TeF_6 reagisce già a freddo e violentemente.

- Alcuni ioni come Sn^{+2} , Hg^{+2} , Ag^+ , Au^+ .. mostrano un acidità maggiore di quella prevista perchè hanno un numero di coordinazione piccolo (2)

$$pK_a = 15.14 - 88.16 \frac{Z^2}{r}$$

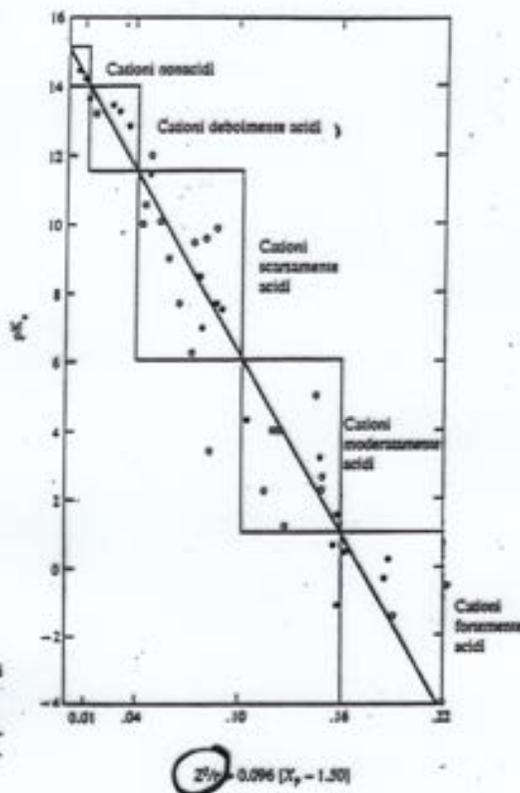


Fig. 2.4 Valori di pK_a in funzione di carica, dimensione ed elettronegatività. I cerchi pieni indicano metalli aventi elettronegatività (X_p) minore di 1.5, riportati in funzione di $\frac{Z^2}{r}$; i cerchi vuoti rappresentano metalli aventi elettronegatività maggiore di 1.5, riportati in funzione di $Z^2/r + 0.096 (X_p - 1.50)$.

Tabella 2.3 Relazione tra Rapporto Z^2/r ed Acidità degli Ioni Metallici

Z^2/r	X_p	Categoria	pK_a Intervallo	Esempi
0.00-0.01	<1.5	Cationi non acidi	14-15	La maggior parte degli ioni +1 del blocco-s
0.00-0.01	>1.5	Cationi debolmente acidi	11.5-14	Tl^+
0.01-0.04	<1.5	Cationi debolmente acidi	11.5-14	La maggior parte degli ioni +2 del blocco-s e -f
0.01-0.04	>1.5	Cationi scarsamente acidi	6-11.5	La maggior parte degli ioni +2 del blocco-d
0.04-0.10	<1.5	Cationi scarsamente acidi	6-11.5	Tutti gli ioni +3 del blocco-f
0.04-0.10	>1.5	Cationi moderatamente acidi	1-6	La maggior parte degli ioni +3 del blocco-d
0.10-0.16	<1.5	Cationi moderatamente acidi	1-6	La maggior parte degli ioni +4 del blocco-f
0.10-0.16	>1.5	Cationi fortemente acidi	(-4) -1	La maggior parte degli ioni +4 del blocco-d
0.16-0.22	<1.5	Cationi fortemente acidi	(-4) -1	
0.16 e oltre	>1.5	Cationi molto fortemente acidi	< (-4)	
0.22 e oltre	<1.5	Cationi molto fortemente acidi	< (-4)	

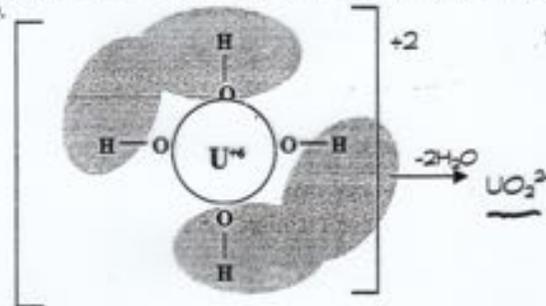
NOTA: L'elettronegatività degli elementi del blocco-f variano troppo gradatamente per permettere loro di essere compresi fra i "cationi".

OSSOCATIONI

Quando 2 o 4 gruppi idrossido sono attaccati ad un catione avente carica elevata può accadere che essi perdano acqua e formino ossocationi.

Questo tipo di specie è particolarmente presente per gli stati di ossidazione +5 e +6 degli elementi del blocco f: U, Np, Pu, Am.

La forma più comune in cui si trova l'uranio per esempio è lo ione uranile UO_2^{2+} giallo.



Anche il Mo (VI) e (V) e il V (V) e (IV) presentano specie analoghe.

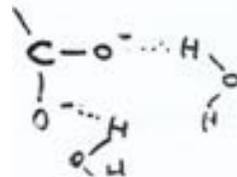
OSSOANIONI

Quando trattiamo non-metalli in stati di ossidazione positivi non abbiamo a che fare con cationi ma con ossidi e idrossidi che possono agire come acidi deboli o forti e possono ionizzarsi fino a dare gli ossoanioni, MO_x^{n-} .

Gli ossoanioni che sono anch'essi ioni idratati in soluzione acquosa, possono reagire con l'acqua:



per es.:



Per questa idrolisi basica come è noto si può indicare una costante K_b che esprime la forza come base dell'ossoanione.

Mentre le dimensioni dell'atomo centrale non sono una caratteristica importante nel determinare la basicità di un ossoanione una stima di essa si deve tener conto del

a) numero di cariche negative presenti nell'ossoanione

Il pK_b di un ossoanione diminuisce di 10.2 unità circa per ogni carica negativa addizionale su di esso. \uparrow

b) il numero di ossogruppi che sono attaccati all'atomo del non-metallo:

ClO^- $pK_b=6.5$, ClO_2^- $pK_b=12.1$, ClO_3^- , ClO_4^- pK_b non misurabili \downarrow

Ogni osso gruppo addizionale di un ossoanione aumenta il suo pK_b di 5.7 unità (diminuisce la sua basicità mentre è buona delle buone lusinghe)

c) elettronegatività dell'atomo non metallico:

ClO^- $pK_b=6.5$, BrO^- $pK_b=5.3$, IO^- $pK_b=3.4$. \uparrow

CANCA.
Differenza se
+ AFON?

Anche in questo caso potremo suddividere gli ossoanioni in non basici, debolmente basici, moderatamente basici, fortemente basici.



La basicità degli ossoanioni monoprotonati rispetto all'ossoanione è minore ($pK_{b2} > pK_b$). La basicità della specie diprotonata è ancora minore ($pK_{b3} > pK_{b2} > pK_b$).

In acqua si ottiene una miscela di equilibrio di ossoanioni protonati.

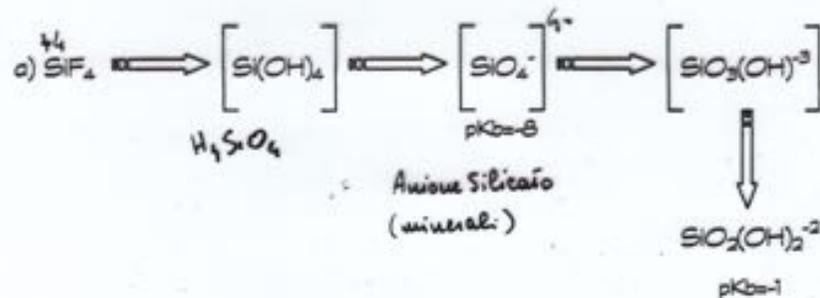


Tabella 2.6 Proposta di Classificazione degli Osoanioni

Classificazione	Tipo	pK_{a1} calcolato	Esempi con valori di pK_{a1} noti
Anioni non basici	MO_4^-	22.6	$M = Cl, Br, Mn, Tc, Re$
	MO_3^-	16.9	$M = N, Cl, Br, I(13.2)$
Anioni debolmente basici	MO_4^{2-}	12.4	$M = S(12.1), Se(12.0), Xe,$ $Cr(7.5), Mo(9.9),$ $W(9.4), Fe, Ru, Os$
	MO_3^-	11.2	$M = N(10.7), Cl(12.1)$
Anioni moderatamente basici	MO_6^{4-}	3.4	$M = Xe, Os$
	MO_5^{3-}	2.2	$M = P(2.0), As(1.5), V(1.0)$
	MO_4^{2-}	6.7	$M = C, S(6.8), Se(7.4),$ $Te(6.3)$
	MO^-	5.5	$M = Cl(6.5), Br(5.3),$ $I(3.4)$
	MO_6^{3-}	-6.8	$M = I, Np$
Anioni molto fortemente basici (esistono come idrossoanioni in soluzione)	MO_6^{4-}	-8.0	$M = Si, Ge$
	MO_5^{3-}	-3.5	$M = As, Sb$
	MO_6^{6-}	-17.0	$M = Te$
	MO_4^{3-}	-18.2	$M = B, Al, Ga$
	MO_5^{4-}	-14.7	$M = Sn$

Fonte: i valori noti di pK_{a1} sono ricavati dai valori di pK_1 riportati da F.A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry: A Comprehensive Text*, 4^a ed., Wiley-Interscience, N.Y., 1980, p.235; R.C. Weast, ed., *Handbook of Physics and Chemistry*, 50^a ed., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, 1969; e J.A. Dean, ed., *Lange's Handbook of Chemistry*, 13^a ed., N.Y., Mc Graw-Hill, 1985.

$$\rightarrow pK_b = 10 + 5,7x - 10,2y$$

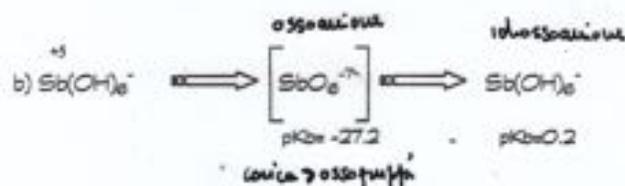
$$x = n^\circ \text{ di ossogruppi}$$

$$y = n^\circ \text{ di cariche (-)}$$

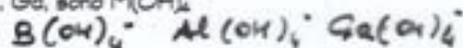
Stima rapida della basicità:

Nella formula si accoppia una carica negativa (y) con una coppia di ossogruppi (2x); la basicità sarà tanto maggiore quanto sono maggiori le cariche negative residue

SE cariche (-) di un ossoanione "TROPO" E ALTE SONO > OSSOGRUPPI, QUESTI PERDONO UN H⁺ → IDOSSOANIONI



analogamente le specie anioniche in soluzione di Sn(IV) e Pb(IV) sono in realtà $\text{Sn}(\text{OH})_6^-$ e $\text{Pb}(\text{OH})_6^-$ e di B, Al, Ga, sono $\text{M}(\text{OH})_4^-$



d) Atomi metallici che presentano un rapporto Z^2/r troppo basso (e un' elettronegatività troppo bassa) (cationi solo moderatamente acidi) per formare ossocazioni, in soluzioni fortemente basiche formano idrossocazioni:



Poiché questi stessi ossidi o idrossidi metallici possono dissolversi in soluzioni fortemente acide generando cationi idratati e basiche generando idrossocazioni, essendo in grado di reagire sia come acidi che come basi, sono detti anfoteri.

→ OSSOACIDI

Continuando ad aggiungere protoni ad un ossocazione MO_x^{n-} si otterrà un ossoacido di formula H_xMO_x che supponiamo avrà una struttura $\text{MO}_x(\text{OH})_y$, con ancora $x-y$ ossogruppi.

Analogamente la protonazione di un idrossocazione seguita dalla perdita di alcune molecole di acqua porterà ad un idrossido metallico $\text{M}(\text{OH})_x$, che può essere visto come un ossoacido senza ossogruppi. Questi ossoacidi si ionizzeranno:



pKa = forza come acido

FORZA di n° OSSOGRUPPI:

3 = OSSOGRUPPI	→	H_2SO_4
2	"	$\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_3$
1	"	H_3PO_4

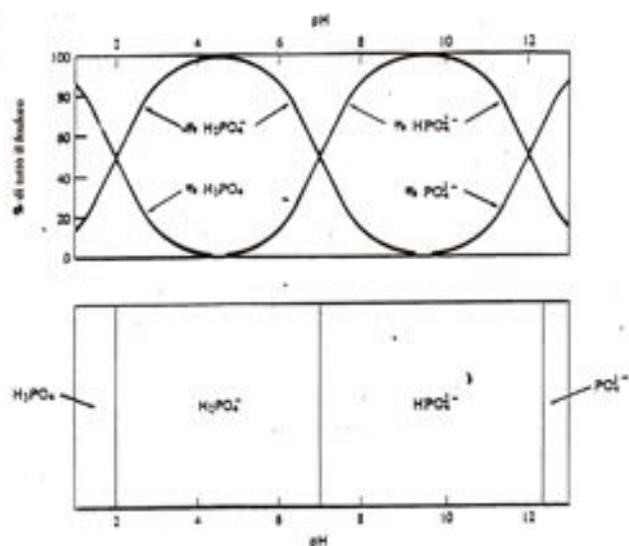


Fig. 2.7 Distribuzione (sopra) e diagrammi di predominanza (sotto) per le specie fosforiche.

Tabella 2.10 Precipitazione degli Idrossidi dei Cationi in Acque Naturali

Categoria dei cationi	pH di precipitazione*	Forma nelle	
		acque normali	acque acide
• Non acidi	> 14	ione idratato	ione idratato
• Debolmente acidi	11,5 - 14	ione idratato	ione idratato
• Scarsamente acidi	6 - 11,5	ione idratato	ione idratato
• Moderatamente acidi	1 - 6	Idrossido	ione idratato
• Fortemente acidi	-4 - 1	Idrossido	Idrossido
• Molto fortemente acidi	< -4	Idrossido o ossoanione	

* Il pH al quale ci si attende la precipitazione dell'idrossido, considerato uguale a pK_a .

CATIONI
ANIONI
! OROLOGIO
• cationi
anioni

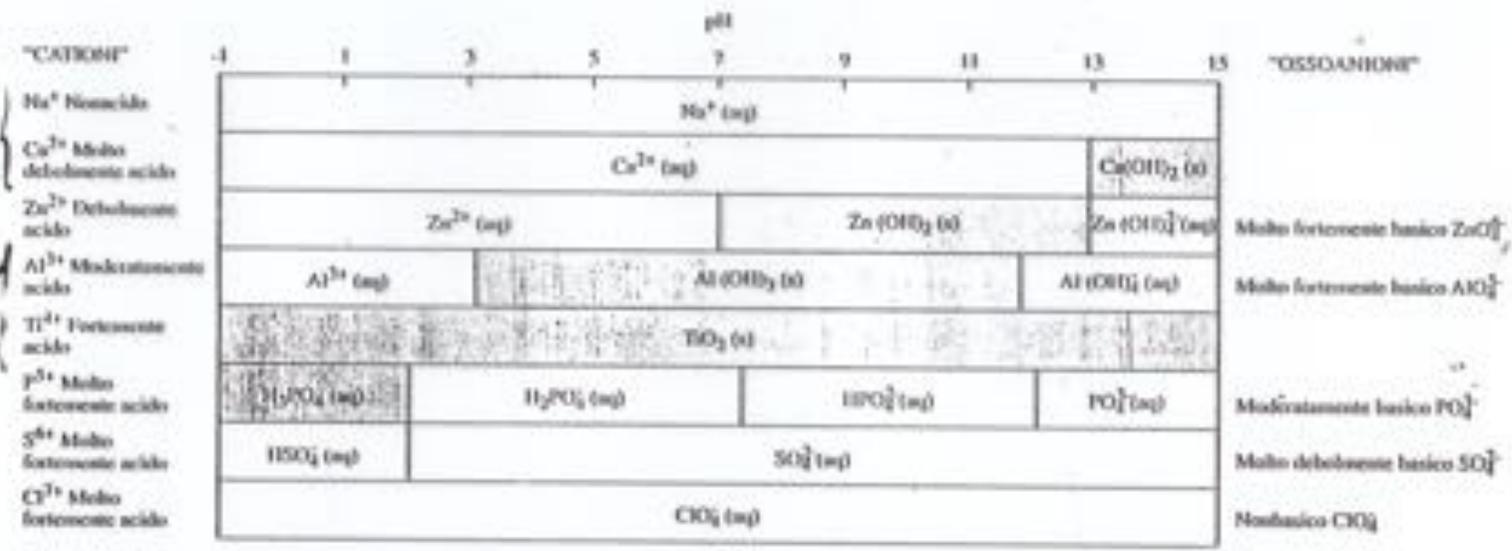


Fig. 2.8 Diagrammi di predominanza per solerioni circa 10⁻³M per elementi stabili in stati di ossidazione fissi, che mostrano le relative delle specie predominanti nelle categorie di cationi acidi e di anioni basici.

Tabella 2.9 Principali Forme degli Elementi in Acque Moderatamente Acide di pH Compreso tra 5.5 e 7

		Numero di ossidazione stabile pari al numero del gruppo											Numero di ossidazione stabile pari al numero del gruppo														
		3			4		5		6		7		8		9		10		11		12		13/IIIA	14/IVA	15/VA	16/VIA	17/VIIA
H ₂ O	2												B(OH) ₃	CO ₂ HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	H ₂ O	F ⁻										
Li ⁺	Be(OH) ₂	Numeri di ossidazione più bassi meno stabili											Al(OH) ₃	SiO ₂	H ₂ PO ₄ ⁻ HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻										
Na ⁺	Mg ²⁺	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al(OH) ₃	SiO ₂	H ₂ PO ₄ ⁻ HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻											
K ⁺	Ca ²⁺	Sc(OH) ₃	TiO ₂	H ₂ V ₂ O ₇ H ₂ VO ₄	Cr(OH) ₃	Mn ²⁺ MnO ₂	Fe ³⁺ Fe(OH) ₃	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ga(OH) ₃	GeO ₂	H ₂ AsO ₄ ⁻ HAsO ₄ ²⁻	SeO ₄ ²⁻	Br ⁻											
Rb ⁺	Sr ²⁺	Y ³⁺ Y(OH) ₃	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	MoO ₄ ²⁻	TaO ₄ ⁻	Ru(OH) ₃	Rh ₂ O ₃	Pt(OH) ₂	Ag ⁺	Cd ²⁺	In(OH) ₃	SnO ₂	Sb ₂ O ₃	HTeO ₃ ⁻	⁺⁵ IO ₃ ⁻											
Cs ⁺	Ba ²⁺	La ³⁺	HfO ₂	Ta ₂ O ₅	WO ₄ ²⁻ WO ₄ ²⁻	ReO ₄ ⁻	OsO ₂	IrO ₂	PtO ₂	Au metal	HgO	Tl ⁺	Pb ²⁺	Bi ₂ O ₃	HPo ₃ ⁻												
																	Numero di ossidazione stabile minore di 2 del numero del gruppo										
		La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Pm ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺												
		Ac ³⁺	ThO ₂	Pa ₂ O ₅	UO ₂ ²⁺	NpO ₂ ⁺	PuO ₂	Am ³⁺ Am(OH) ₃																			

Cartello 2

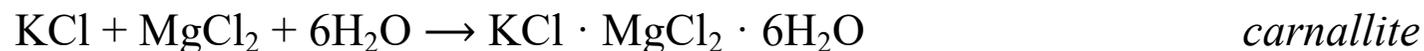
Fonte: Le forme scelte sono basate sui dati forniti da M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical Equilibria in Aqueous solutions*, NACE, Houston, 1974, dando la precedenza quando possibile agli stati di ossidazione positivi.

Nota: Le aree in ombra rappresentano composti insolubili.

Sali doppi e Composti di coordinazione

Quando vengono mescolate quantità stechiometriche di composti stabili, si formano composti di addizione; questi possono essere di due tipi:

Sali doppi: perdono la propria identità in soluzione

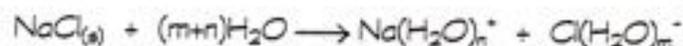


Complessi: mantengono la propria identità in soluzione

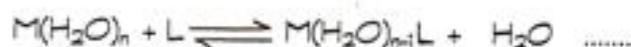


Reazioni di formazione di complessi :

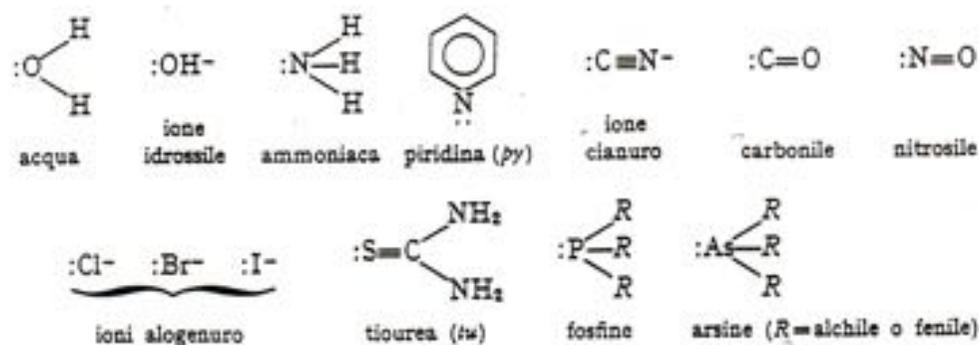
Composti di Coordinazione



Le specie chimiche in grado di sostituire l'acqua sono dette "legandi" :

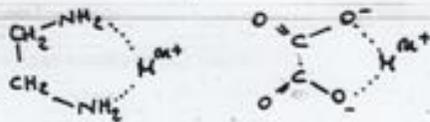


Se ogni molecola di legante sostituisce una sola molecola di H_2O il legante è detto unidentato.

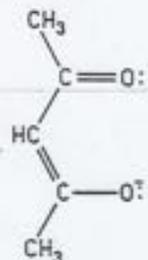
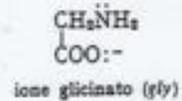
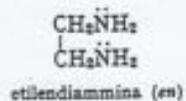
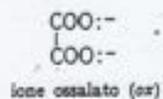


Se il legante sostituisce due o piu' molecole di acqua sara' detto bi-, tridentato...cioe' polidentato

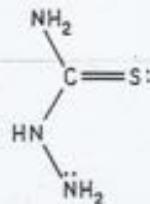
Il numero di leganti unidentati con cui un dato ione puo' legarsi è detto numero di coordinazione.



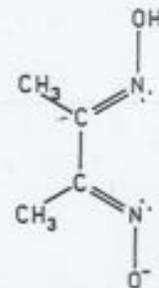
Quindi, se nella molecola di legante sono presenti più atomi che possono coordinarsi ad uno stesso atomo metallico, il legante viene detto polidentato ed il complesso che si forma è detto chelato :



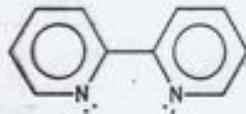
ione acetilacetato (acac)



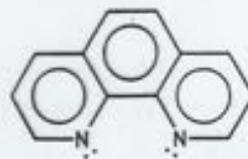
tiosemicarbazide



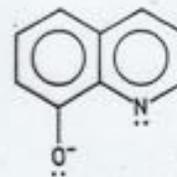
ione dimetilglossimato (dmg)



2,2'-dipiridina (bpy)



1,10-fenantrolina (phen)



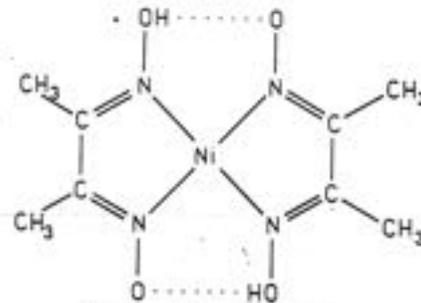
ione 8-ossichinolinato (osinato)

Quando un legante bidentato si lega ad un metallo in due posizioni vicine forma con esso un anello ; questi anelli possono essere di 4 atomi :



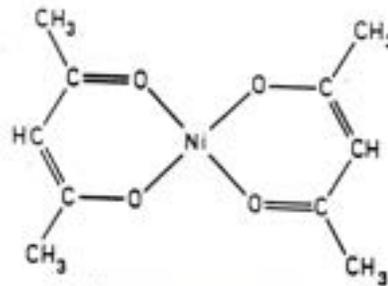
bis(ditiocarbammato)Ni(II)

oppure di 5 atomi :



bis(dimetilglossimato)Ni(II)

oppure di 6 atomi :

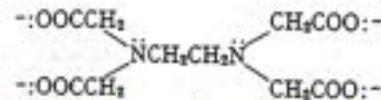


bis(acetilacetato)Ni(II)

Ci sono leganti tridentati, quadridentati, esodentati :



dietilentriammina (diem)



con etilendiamina, no tetraacetato (oxta)

Nomenclatura dei Composti di Coordinazione :

1. Il nome del catione va prima di quello dell'anione
2. I nomi dei leganti anionici terminano in *-o*: Cloro (Cl^-), Clorito (ClO_2^-), Clorato (ClO_3^-), Idrossido (OH^-), Cianuro (CN^-), Acetato ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$), Ossalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). I nomi dei leganti positivi (piuttosto rari) terminano in *-io*: Idrazinico (NH_2NH_3^+).
3. I leganti neutri si chiamano con il loro nome usuale. Ci sono due eccezioni: l'acqua si dice *acqua* e l'ammoniaca si dice *ammina*.
4. Il numero di leganti di ciascun tipo è indicato dai prefissi: *mono-*, *di-*, *tri-*, *tetra-*, *penta-*, *esa-*, *epta-*, *otta-*. Quando il gruppo coordinante è un radicale complesso il suo nome posto tra parentesi è preceduto da *bis-*, *tris-*, *tetrakis-*,...
5. Quando all'atomo centrale sono coordinati leganti diversi, si elencano prima quelli negativi, poi quelli neutri e infine quelli positivi. In ogni classe l'elenco è in ordine alfabetico.
6. Lo stato di ossidazione dell'atomo centrale è indicato da un numero romano tra parentesi posto immediatamente dopo il nome dell'atomo centrale stesso. Se il complesso è neutro o cationico il nome dell'atomo centrale non ha alcun suffisso; se è anionico si usa sempre il suffisso *-ato*. Qualche volta gli anioni vengono chiamati con il nome latino del metallo.

Es. :

$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$: Sodio esanitrocobaltato(III) ↑
STATO D'OSSIDAZIONE
nome comune : cobaltinitrito sodico

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: Potassio esacianoferrato(III)

	nome comune : ferricianuro potassico
$K_4[Fe(CN)_6]$:	Potassio esocianoferrato(II) nome comune : ferrocianuro potassico
K_2PtCl_6 :	Potassio esacloroplatinato nome comune : cloro platinato potassico
$Cu(NH_3)_4SO_4 \cdot H_2O$:	Tetramminorame(II) solfato monidrato nome comune : solfato cuproammonico
$Li[AlH_4]$:	Litio tetraidruroalluminato nome comune : idruro di litio e alluminio
$Co(NH_3)_3(NO_2)_3$:	Trinitrotriamminocobalto(III)
$[Pt(NH_3)_4(NO_2)Cl]SO_4$:	Cloronitrotetramminoplatino(IV) Solfato
$K_3[Al(C_2O_4)_3]$:	Potassio triossalatoalluminato(III)

Formule :

Nelle formule dei composti di coordinazione ionici si pone prima il catione e poi l'anione.

Nel complesso che può essere una molecola cationica, anionica o neutra si scrive prima l'atomo centrale poi nell'ordine: i leganti anionici, neutri e cationici.

L'ordine dei leganti anionici è OH^- , altri anioni semplici costituiti da 1 solo elemento, anioni poliatomici e quindi anioni organici.

L'ordine dei leganti neutri è acqua, ammoniacca, altre sostanze inorganiche ed infine i leganti organici in ordine alfabetico.

L'intera formula del complesso (ione o molecola) viene racchiusa tra parentesi quadre.

DA CHE COSA DIPENDE IL NUMERO DI COORDINAZIONE DI UNO IONE METALLICO

ELEMENTI DI TRANSIZIONE

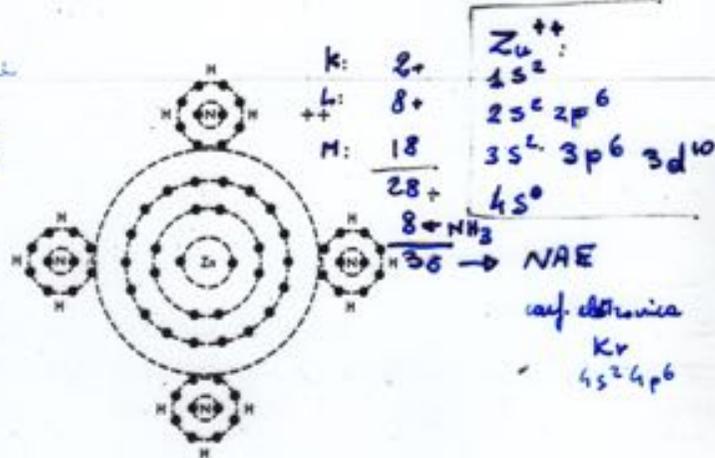
DA CHE COSA DIPENDE LA STRUTTURA OSSERVATA NEI COMPLESSI QUANTI LEGANTI SI STABILISCONO TRA METALLO E LEGANTE

I composti complessi sono stati studiati fin dalla fine del 1800.

-Il chimico Alfred Werner nel 1913 ricevette il premio Nobel per la chimica per le sue ricerche sui composti di coordinazione.

-Nel 1923 Sidwick introdusse il concetto di numero atomico effettivo (NAE) per trovare una relazione fra numero di coordinazione, struttura elettronica e legame covalente.

SOMMA DI TUTTI GLI ELETTRONI DEL METALLO + gli elettroni donati dai leganti



Ione complesso tetraamminozinco

-Il concetto del NAE ha aperto la strada a teorie più sofisticate come:

- La teoria del legame di valenza (VB) legame cov. qualitativa
- La teoria del campo cristallino (CF) interazioni elettrostatiche
- La teoria dell'orbitale molecolare (MO)
- La teoria del campo dei leganti (LF) utilizzazione di legame covalente ed elettrostatico

Formazione di complessi : aspetti teorici

La coordinazione di un legante ad uno ione puo' aver luogo attraverso un gruppo carico o mediante una coppia di elettroni che viene messa in comune. Nel primo caso si stabilisce un legame elettrostatico, nel secondo un legame covalente. In realta' i legami negli ioni complessi non sono mai ne puramente ionici ne puramente covalenti ma di tipo intermedio.

Interpretazione della natura dei legami nei complessi secondo il criterio elettrostatico :

Ione	Raggio cristallino in Angstroms	Densità di carica (Carica ionica per Angstrom)	Elettroni nel guscio più esterno
Li ⁺	0.60	1.7	2
Na ⁺	0.95	1.0	8
K ⁺	1.33	0.8	8
Rb ⁺	1.48	0.7	8
Cs ⁺	1.69	0.6	8
Mg ⁺⁺	0.65	3.1	8
Ca ⁺⁺	0.99	2.0	8
Sr ⁺⁺	1.14	1.7	8
Ba ⁺⁺	1.33	1.5	8
Al ⁺	0.50	6.0	8
Zn ⁺⁺	0.74	2.7	18
Cd ⁺⁺	0.97	2.1	18
Hg ⁺⁺	1.10	1.8	18
Ag ⁺	1.13	0.9	18
Cu ⁺⁺	0.70	2.9	17
Co ³⁺	0.64	4.7	14
Fe ³⁺	0.75	4.5	13
Cr ³⁺	0.55	5.5	11

- LA FORZA D'INTERAZIONE DIPENDE DALLA CARICA E DAL RAGGIO

GLI IONI + PICCOLI → NUOVA ELETTRONICA UNIFORME → INTERAZ + FORTI

+ GRANDI → - RIGIDI
SUBISCONO L'EFFETTO DI ALTRI CAMPI ELETTRO
POLARIZZATI

- LIGANDO

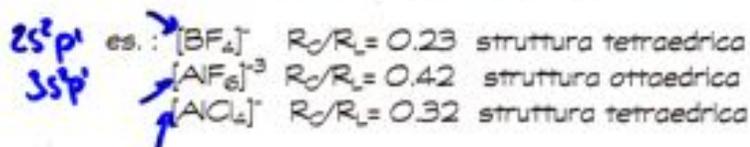
✓ INTERAZ - FORTI

-Numero di coordinazione nei complessi ionici :

a) Il numero di coordinazione è minore nel caso di leganti bivalenti negativi come O^{2-} e S^{2-} che non nel caso di monovalenti negativi come Cl^- e F^- .

b) I numeri di coordinazione non sono mai troppo elevati. Raramente sono > 6 . Fanno eccezione $[UF_7]^{3-}$, $[ZnF_7]^{2-}$, $[TaF_6]^{3-}$.

c) Il numero di coordinazione dipende dal rapporto fra il raggio del catione e quello dei leganti (R_c/R_L)



CONFIGURAZIONE, NUMERO DI COORDINAZIONE, E RAPPORTO DEI RAGGI

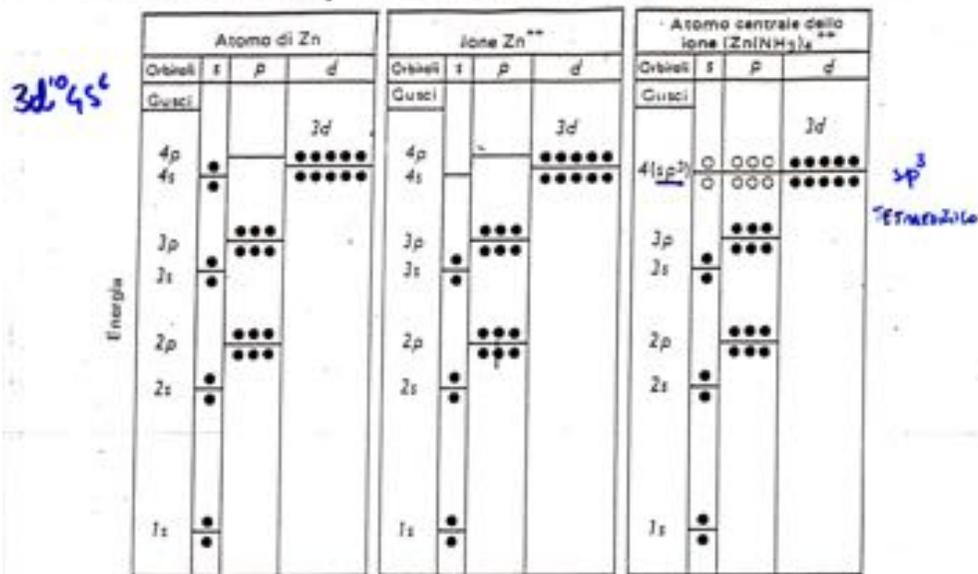
Configurazione	Numero di Coordinazione	Rapporto dei raggi	R_c/R_L
Lineare	2	Fino a 0.155	$R_c = \cos \theta$
Triangolare	3	0.155-0.225	
Tetraedrica	4	0.225-0.414	
Quadrata	4	0.414-0.732	
Ottaedrica	6	0.414-0.732	
Cubica	8	0.732-1.000	

Interpretazione della natura dei legami nei complessi secondo il legame covalente :

Le reazioni di formazione di complessi possono essere interpretate anche in base alla teoria di Lewis considerando lo ione metallico come un acido di Lewis (cioè una specie in grado di assumere una coppia di elettroni) e il legante come una base di Lewis (cioè una specie in grado di cedere una coppia di elettroni) e distinguendo fra acidi e basi *hard* e *soft*.

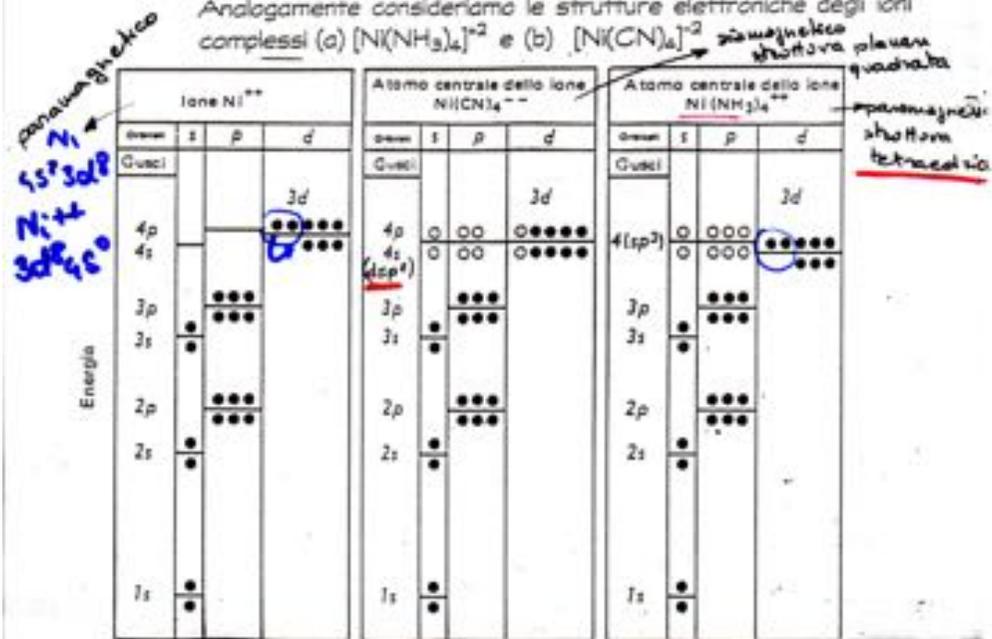
La struttura seguente è stabile. Ibridizzazione sp^3 che sollecita il metallo per avere il massimo di orbitali non occupati.

Consideriamo adesso la struttura elettronica del complesso $[Zn(NH_3)_4]^{+2}$ in base agli orbitali implicati nella sua formazione:



Orbitali elettronici dell'atomo di Zn, dello ione Zn²⁺ e dell'atomo centrale dello ione $[Zn(NH_3)_4]^{+2}$. I cerchietti bianchi indicano sia gli elettroni di legame che il numero di elettroni forniti dai leganti.

Analogamente consideriamo le strutture elettroniche degli ioni complessi (a) $[Ni(NH_3)_4]^{+2}$ e (b) $[Ni(CN)_4]^{-2}$



Orbitali elettronici dello ione Ni²⁺ e dell'atomo centrale degli ioni $[Ni(NH_3)_4]^{+2}$ e $[Ni(CN)_4]^{-2}$. I cerchietti bianchi indicano sia gli elettroni di legame che il numero di leganti.

Complessi interni ed esterni

Lo studio delle proprietà magnetiche dei sali di ferro evidenzia la presenza di 5 elettroni spaiati nello ione Fe^{+3} , un elettrone spaiato nello ione $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e 5 nello ione $[\text{FeF}_6]^{3-}$. Tutti hanno una struttura ottaedrica. (d^2sp^3)

Sono state fatte due ipotesi per spiegare perchè il complesso $[\text{FeF}_6]^{3-}$ che ha lo stesso numero di coordinazione del complesso $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ha un diverso numero di elettroni spaiati:

→ a) I legami del complesso $[\text{FeF}_6]^{3-}$ analogamente a quelli del complesso $[\text{AlF}_6]^{3-}$ hanno carattere ionico.

Gusci ed orbitali

Specie	1		2		3					4					
	s	s	p		s	p		d			s	p	d		
Fe $3d^6 4s^2$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓		
Fe $3+$ $3d^5 4s^0$	Struttura dell'argon				↑	↑	↑	↑	↑						
→ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	Struttura dell'argon				↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	
Fe^{+2} $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	Struttura dell'argon				↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	
→ $[\text{FeF}_6]^{3-}$	Struttura dell'argon				↑	↑	↑	↑	↑				↑↓	↑↓	

Distribuzione elettronica negli orbitali del ferro in alcune specie contenenti ferro.

d^2sp^3 ←

3d → complesso interno

d^2sp^3

4d → complesso esterno

I complessi nei quali vengono ibridizzati gli orbitali 3d vengono chiamati interni quelli che utilizzano gli orbitali 4d si chiamano esterni

Attitudine degli ioni metallici a formare complessi

In base alla capacità di formare complessi gli ioni metallici possono essere suddivisi in :

- A) Ioni con configurazione dei gas nobili come :
 - ioni dei metalli alcalini *Rb ; Cs grandi s. solvatato - no complessi*
 - ioni dei metalli alcalino-terrosi
 - $Al^{(3+)}$, $Zr^{(IV)}$, $Th^{(IV)}$ Sono gli ioni che formano complessi la cui natura dei legami è essenzialmente ionica.

- B) Ioni con orbitali d completi come : *utilizzano gli orbitali*
4d¹⁰ 5s¹ 5p⁶ 5d¹⁰ 4s² 4p⁶ 3d¹⁰ 4s² $Ag^{(I)}$, $Cu^{(I)}$, $Zn^{(II)}$, $Sn^{(II)}$, $Sn^{(IV)}$, $Hg^{(II)}$, $Pb^{(II)}$, $Bi^{(III)}$...
Sono gli ioni che formano complessi la cui natura dei legami è essenzialmente covalente. *Importante differenza di elettronegatività Metallo - Legante. Legante meno elettronegativo + stabile complesso*
- C) Ioni con orbitali d e f incompleti come :
 $Cr^{(II)}$, $Mn^{(II)}$, $Fe^{(II)}$, $Fe^{(III)}$, $Ni^{(II)}$, $Co^{(II)}$, $Co^{(III)}$, $Pd^{(II)}$, $Cu^{(II)}$
Nei complessi formati da questi ioni si riscontrano sia le caratteristiche di quelli del gruppo A che del gruppo B.
legame covalente ma con separazione di carica
Favoriti da un elevato stato ossidativo

NUMERO DI COORDINAZIONE

Varia da composto a composto e può essere 2,3,4,6 e più raramente 5,7,8.

Dipende :

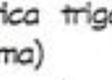
- 1) Dal numero di cariche che possiede il legante (*repulsioni*) O^{-} , S^{2-}
- 2) Dalla geometria del complesso (*leganti alla max distanza*)
- 3) Dalle dimensioni del legante e del metallo

La disposizione degli anioni donatori intorno all'atomo centrale non è casuale ma segue geometrie ben precise :

GEOMETRIE DI COORDINAZIONE e n° di coordinazione + comuni

Le geometrie di coordinazione dipendono:

- 1) dal tipo di orbitali disponibili
- 2) dalle forze elettrostatiche
- 3) dalla struttura dei leganti

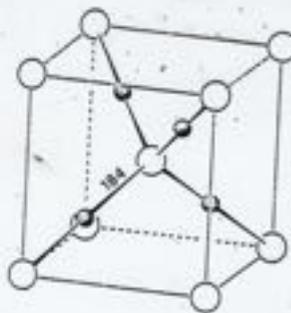
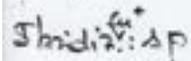
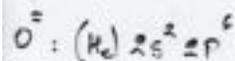
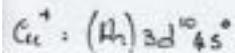
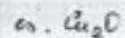
Numero di coordinazione	geometria più frequente	altre
2 (raro) (sp)	lineare 	angolare 
3 (raro) (sp^2)	trigonale piana 	piramidale 
4 (più frequente)	tetraedrica sp^3 	planare quadrata dsp^2 
5 (rarissima)	bipiramidale trigonale dsp^3 	piramidale quadrata 
6 (la più diffusa)	ottaedrica d^2sp^3 	prismatica trigonale (rarissima) 

$AsCl_3$
 As^+3
 $As: 3d^{10} 4s^2$
 (sp^3)

1 of 8 vuoto

2 vuoti
of vuoto

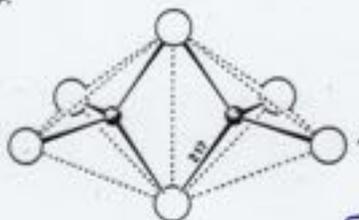
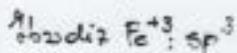
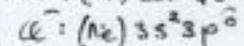
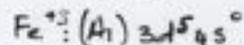
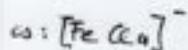
Coordinazione 2.



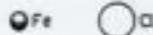
Struttura cristallina di Cu_2O (cuprite); ogni atomo di rame coordina collinearmente due atomi di ossigeno, ogni atomo di ossigeno è coordinato contemporaneamente da quattro atomi di rame che lo circondano tetraedricamente (distanza in pm).

Coordinazione 4.

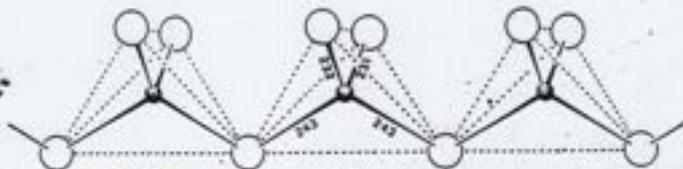
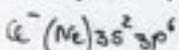
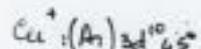
- tetraedrica



(a)



FeCl_4^-



CuCl_4

(b)



Strutture di: (a) $[\text{FeCl}_4]^-$, (b) catene di tetraedri $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ in $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$ (distanze in pm).

frequente x Ni(II) - planare

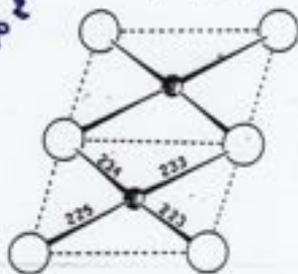
Cu(II)

possibile per Pt(II) Pd(II) Au(II)

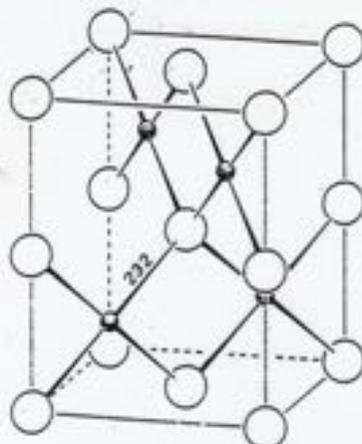
Ni: (Ar) 3d⁸ 4s² → Ni²⁺: (Ar) 3d⁸

Pd: (Kr) 4d¹⁰ 5s⁰ → Pd²⁺: (Kr) 4d⁸

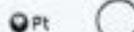
Ibrid: dsp²



(a)



(b)



Pt: (Xe) 4f¹⁴ 5d⁸ 6s¹

Au: (Xe) 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s¹

Esempi di tetracoordinazione planare: (a) [Au₂Cl₆], (b) PtS (distanze in pm).

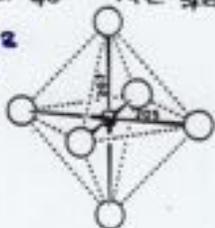
Coordinazione 6.

[Co(NH₃)₆]³⁺: complesso interno (no elettroni spaiati)

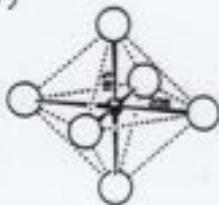
Co: (Ar) 3d⁷ 4s²

Co³⁺: (Ar) 3d⁶ 4s⁰ (4 e⁻ spaiati)

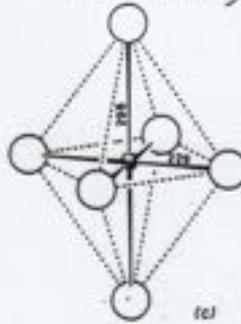
Ibrid: sp³d²



(a)



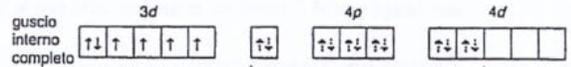
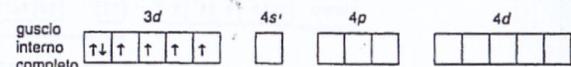
(b)



(c)



(a) [Co(NH₃)₆]³⁺, (b) K₂[CaF₆], (c) CuCl₂ (distanze in pm).



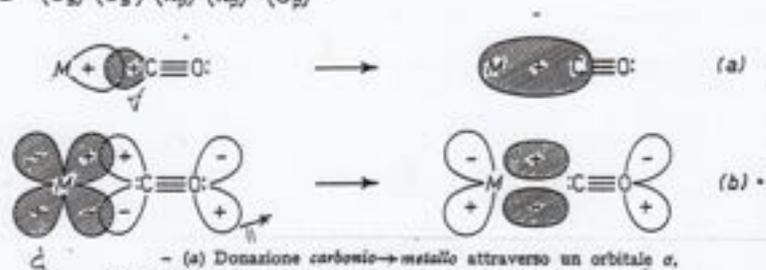
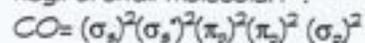
(ibridazione sp³d²)
struttura ottaedrica
complesso esterno
ad alto spin



(ibridazione d²sp³)
struttura ottaedrica
complesso interno
a basso spin

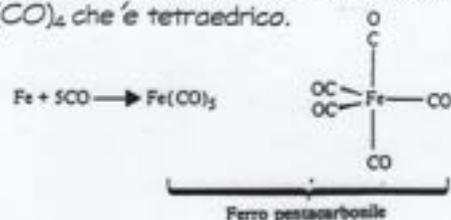
Metallo-carbonilli

La molecola di CO contiene 10 elettroni di legame così disposti negli orbitali molecolari :



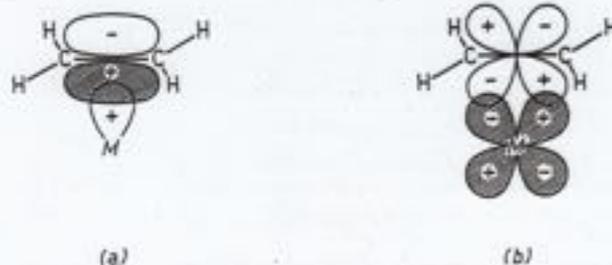
- (a) Donazione carbonio → metallo attraverso un orbitale σ ,
 (b) retrodonazione metallo → carbonio attraverso un orbitale π^*
 Gli orbitali occupati da elettroni sono tratteggiati.

es : $Fe(CO)_5$, $Cr(CO)_6$, $V(CO)_6$, $W(CO)_6$ che sono ottaedrici,
 $Ni(CO)_4$ che è tetraedrico.



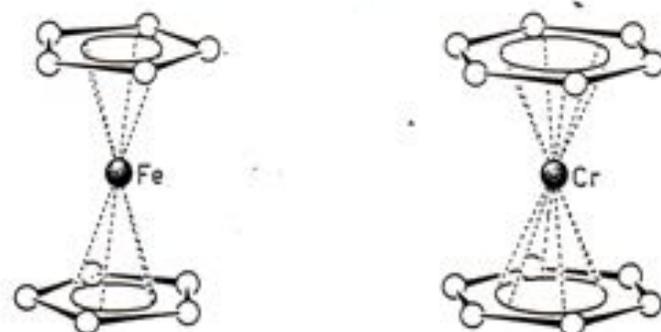
Complessi π

Complessi formati da molecole organiche insature e un metallo
 ($Cu(I)$, $Ag(I)$, $Hg(I)$, $Pd(II)$, $Rh(II)$...)



- (a) Donazione di elettroni π dalla olefina al metallo, (b) retrodonazione di elettroni d del metallo agli orbitali di antilegame π^* dell'olefina.

- Composti a Sandwich



(a)

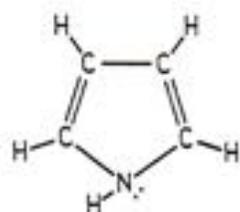
(b)

(a) Molecola del *ferrocene*, (b) molecola del *dibenzene Cromo*
(gli atomi di idrogeno non sono indicati).

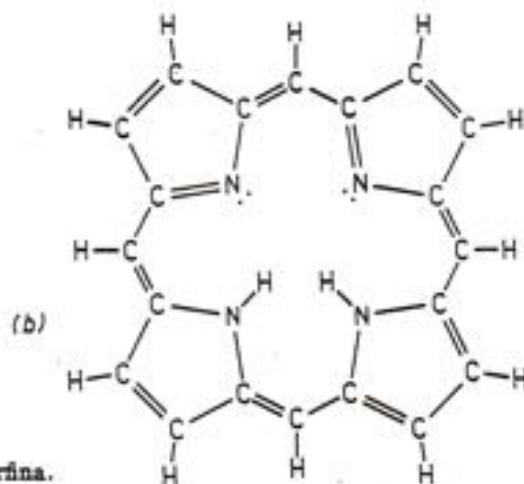
Composti di Coordinazione in Biochimica

(a) Clorofilla - (b) Emoglobina

Un sistema chelante di grande interesse per la biologia è rappresentato da un anello formato da 4 gruppi pirrollici uniti da un ponte metino $\text{C}=\text{CH}$:



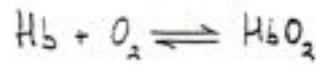
(a)



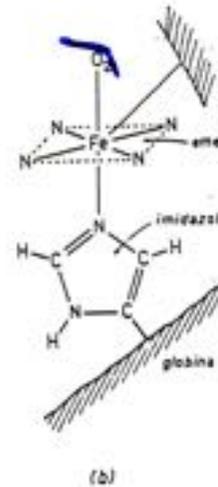
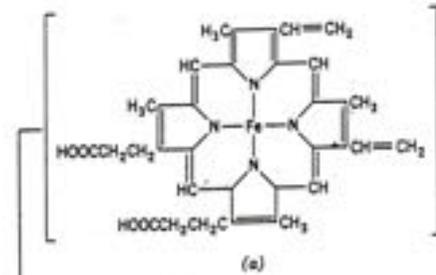
(b)

- (a) Pirrolo, (b) porfina.

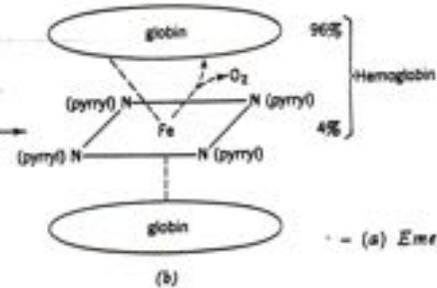
Le porfirine derivano dalla porfina per sostituzione degli atomi di H pirrollici con radicali (metilici $-\text{CH}_3$, etilici $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, vinillici $-\text{CH}=\text{CH}_2$).



- emoglobina

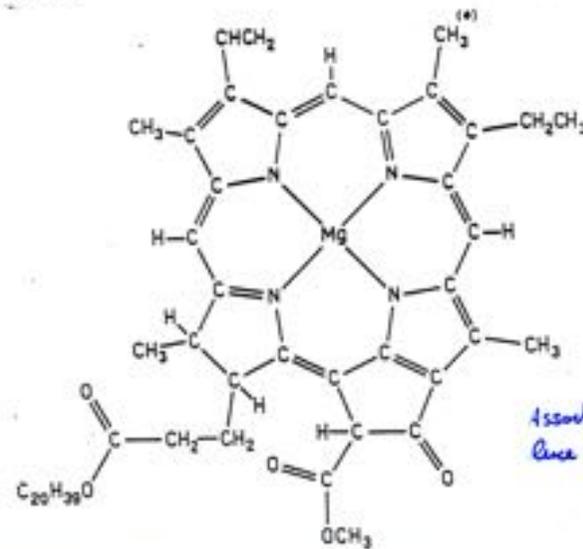


Fe \approx coord.
7

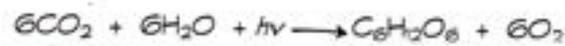


- (a) Eme, (b) schema della ossiemoglobina.

- Clorofilla



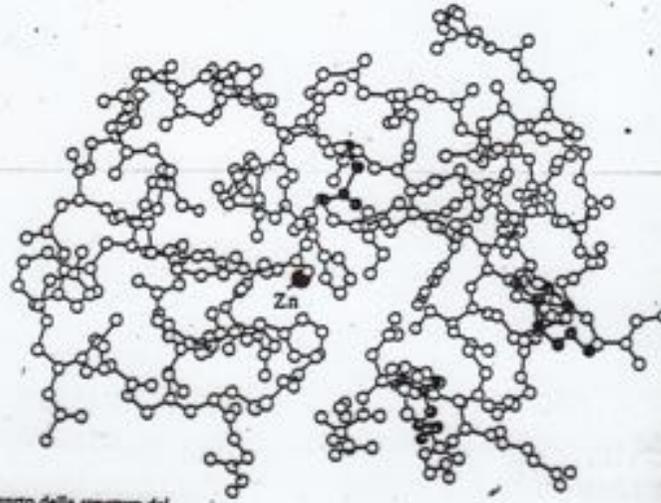
Assorbe $h\nu$ dalla
luce solare



Enzimi (catalizzatori)

- metalloenzimi
- enzimi metalloattivatori

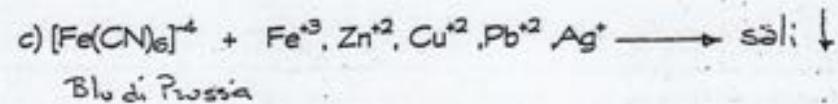
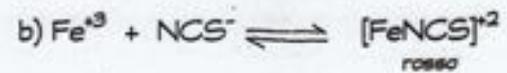
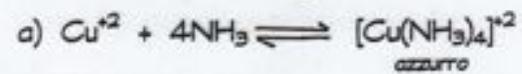
carbosi-peptidasi A



Circa un quarto della struttura del metalloenzima contenente zinco, carbosido-peptidasi A

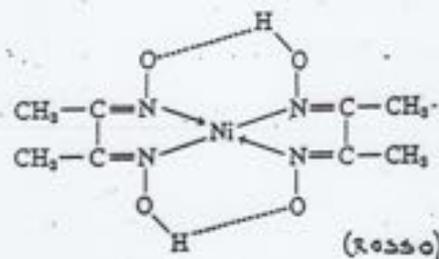
Impieghi dei composti di coordinazione:

-chimica analitica:

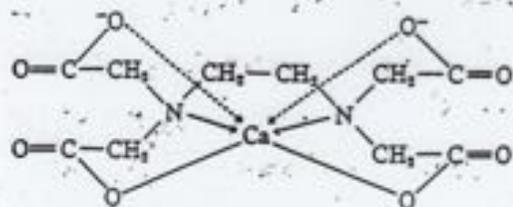
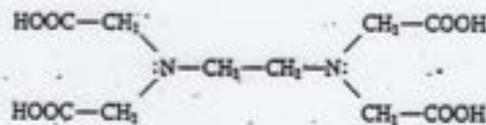


d) la separazione di K^+ da Na^+ per precipitazione del primo come esanitrocobaltato(III) $K_3[Co(NO_2)_6]$ o esacloroplatinato(IV) $K_2[PtCl_6]$

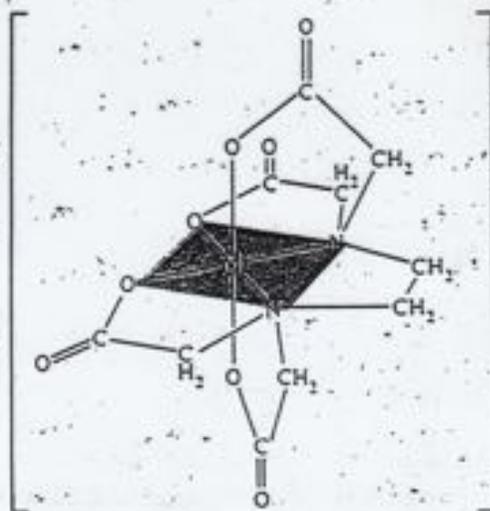
e) Certi metalli formano complessi di coordinazione colorati in modo caratteristico con leganti come la dimetilglossina :



f) ac. Etilendiamminotetracetico (edta)



(Ca^{++}, Mg^{++})



L'edta forma complessi molto stabili con il Ca^{+2} e il Mg^{+2} . È utilizzato cosiccome altri aminoacidi polidentati come agente sequestrante per eliminare la durezza delle acque.

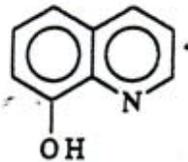
Altri impieghi dei composti di coordinazione :

- in fotografia

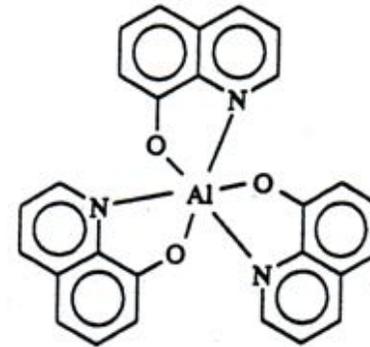
Bagno di fissaggio :



Complessi Interni



8-Ossichinolina, HOx

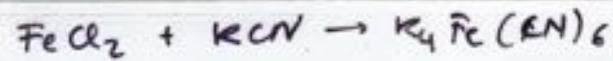


Complesso interno $AlOx_3$

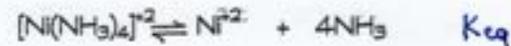
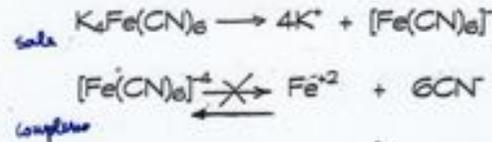
Complessi mononucleari e polinucleari

$FeOH^{+2}$ mononucleare

$Fe_2(OH)_2^{+4}$ polinucleare



Stabilità dei complessi



La stabilità di un complesso indica la facilità con cui esso si dissocia nei suoi costituenti rispetto alle condizioni di equilibrio.
(Stabilità termodinamica)

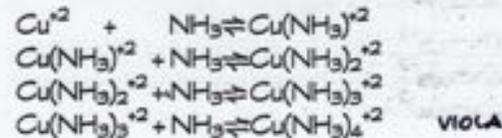
Labilità dei complessi (Stabilità cinetica)

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{HCl}$ il complesso è distrutto e precipita AgCl *labile*

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \text{HCl}$ il complesso è inerte *non labile*
(Co e Cr)

Sono detti labili i complessi che raggiungono rapidamente le condizioni di equilibrio. (È un concetto cinetico): $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$
 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$... Cu^{2+} *labili*

Equilibri di complessamento



a cui corrispondono 4 diverse costanti di formazione :

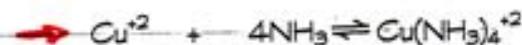
$$K_1 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Cu}^{+2}] [\text{NH}_3]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{+2}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]}$$

$$K_3 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{+2}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{+2}][\text{NH}_3]}$$

$$K_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{+2}][\text{NH}_3]}$$

costante di formazione globale :



$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}]}{[\text{Cu}^{+2}] [\text{NH}_3]^4}$$

$$\beta_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{+2}]}{[\text{Cu}^{+2}] [\text{NH}_3]^2}$$

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2$$

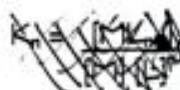
Le reciproche sono dette costanti di dissociazione o di instabilità :

$$K_{st} = \frac{1}{K_{fr}}$$

Genericamente :



$$K_1 = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}] [\text{L}]}$$



$$K_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{ML}_{n-1}] [\text{L}]}$$

$$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}] [\text{L}]^n}$$

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \dots K_n$$

- Valori logaritmici delle costanti di formazione di alcuni complessi.

Metallo	Legante	β_1	β_2	β_3	β_4	β_6	forza ionica
Hg ²⁺	CN ⁻	18,0	34,7	38,5	41,5		0,1
Cd ²⁺	CN ⁻	5,5	10,6	15,3	18,9		3,0
Ag ⁺	CN ⁻		21,1	21,8			var.
Ni ²⁺	CN ⁻				31,3		0,1
Fe ³⁺	SCN ⁻	2,3	4,2	5,6	6,4	6,4	var.
Zn ²⁺	SCN ⁻	0,5	0,8				2,0
Hg ²⁺	SCN ⁻		16,1	19,0	20,9		1,0
Fe ³⁺	F ⁻	5,2	9,2	11,9			0,5
Cd ²⁺	Cl ⁻	1,6	2,1				0,1
Pb ²⁺	Cl ⁻	1,2					0,1
Cd ²⁺	I ⁻	2,4	3,4	5,0	6,1		var.
Cu ²⁺	(COOH) ₂	4,5	8,9				0,5
Fe ³⁺	Ac. salicilico	14,4					3,0
Co ²⁺	OH ⁻	5,1					0,1
Fe ³⁺	OH ⁻	11,0					3,0
Hg ²⁺	OH ⁻	10,3					0,5
Ni ²⁺	OH ⁻	4,6					0,1
Pb ²⁺	OH ⁻	6,2					0,3
Cu ²⁺	NH ₃	4,1	7,6	10,5	12,6		0,1
Ni ²⁺	NH ₃	2,7	4,9	6,6	7,8		0,1
Ag ⁺	NH ₃	3,2	7,0				0,1
Zn ²⁺	NH ₃	2,3	4,6	7,0	9,1		0,1

Influenza della forza ionica della soluzione



$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{+2}}{[\text{Fe}^{3+}] [\text{SCN}^{-}]} \frac{f_{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{+2}}}{f_{[\text{Fe}^{3+}]} f_{[\text{SCN}^{-}]}} = K_{st} \times \frac{f_{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{+2}}}{f_{[\text{Fe}^{3+}]} f_{[\text{SCN}^{-}]}}$$

Uno dei problemi che si devono affrontare più spesso in chimica analitica è quello di determinare la concentrazione di tutte le specie all'equilibrio :



C_M = concentrazione iniziale del metallo

$$C_M = [M] + [ML] + \dots + [ML_n] \quad \beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$[ML] = \beta_1 [M][L]$$

$$C_M = [M] (1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n)$$

Le frazioni di distribuzione $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_n$ saranno :

$$\alpha_0 = \frac{[M]}{C_M} \quad \alpha_1 = \frac{[ML]}{C_M} \quad \alpha_2 = \frac{[ML_2]}{C_M} \quad \dots \quad \alpha_n = \frac{[ML_n]}{C_M}$$

ovviamente :

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \dots + \alpha_n = 1$$

$$\alpha_0 = \frac{[M]}{[M] (1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n)}$$

$$\alpha_1 = \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n}$$

$$\alpha_n = \frac{\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n}$$

Es. :

Calcolare la concentrazione delle varie specie presenti in una soluzione contenente ioni rame $10^{-2}M$ a cui è stata aggiunta ammoniaca. La $[NH_3]$ all'equilibrio è $10^{-2}M$

$$\text{Log}K_1 = 4.31 \quad \text{Log}K_2 = 3.67 \quad \text{Log}K_3 = 3.04 \quad \text{Log}K_4 = 2.3$$

$$\beta_1 = K_1 = 10^{4.31} \quad \beta_2 = 10^{4.31+3.67} = 10^{7.98} \quad \beta_3 = 10^{4.31+3.67+3.04} = 10^{11.02}$$

$$\beta_4 = 10^{4.31+3.67+3.04+2.3} = 10^{13.3}$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + \beta_1 10^{-2} + \beta_2 10^{-4} + \beta_3 10^{-6} + \beta_4 10^{-8}} = 3.1 \cdot 10^{-6} \text{ M} = \frac{[M]}{C_M}$$

$$[Cu^{2+}] = 3.1 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-2} = 3.1 \cdot 10^{-8} \text{ M} \quad [Cu^{2+}] = \alpha_0 \cdot C_M$$

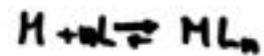
$$[Cu(NH_3)]^{+2} = 6.3 \cdot 10^{-6} \text{ M} \quad [Cu(NH_3)_2]^{+2} = 2.9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[Cu(NH_3)_3]^{+2} = 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad [Cu(NH_3)_4]^{+2} = 6.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

→ Il calcolo delle varie frazioni presuppone però la conoscenza della concentrazione di L all'equilibrio.

- Se $\frac{C_L}{C_M} > n$ cioè se C_L è in eccesso rispetto al complesso ML_n e β_1, C_L, C_M sono sufficientemente grandi si può assumere che:

$$[L]_{eq} = C_L - nC_M$$



$$C_M \quad C_L \\ = C_M - nC_M \quad C_M$$

e questo permette il calcolo di $[M]$ e delle concentrazioni dei vari complessi.

Es.: calcolare la concentrazione di tutte le specie che si formano quando a un litro di una soluzione contenente $AgNO_3$ 0.01 M si aggiungono 0.1 mol di NH_3 .

$$\text{Log}K_1 = 3.2 \quad \text{Log}K_2 = 7.0 \quad \frac{C_L}{C_M} = \frac{0.1}{0.01} = 10 > n=2$$

$$d_0 = \frac{[Ag^+]}{C_{Ag}} = 9,89 \cdot 10^{-9} \quad [Ag^+] = d_0 \cdot 0,01$$

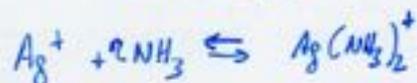
$$[L]_{eq} = C_L - nC_M \quad [NH_3] = 0,1 - 2(0,01) = 0,08$$

$$\alpha_{Ag^+} = \frac{9,89 \cdot 10^{-9}}{1,46 \cdot 10^{-7}} M \quad \alpha_{Ag(NH_3)^+} = \frac{1,84 \cdot 10^{-5}}{1,84 \cdot 10^{-5}} M$$

$$\alpha_{Ag(NH_3)_2^+} = 9,98 \cdot 10^{-3} M$$

$$[Ag^+] = \frac{1,46 \cdot 10^{-7}}{9,89 \cdot 10^{-9}} \quad [Ag(NH_3)^+] = \frac{1,84 \cdot 10^{-5}}{1,84 \cdot 10^{-5}} \quad [Ag(NH_3)_2^+] = \frac{9,98 \cdot 10^{-3}}{1}$$

$$\approx 1 \cdot 10^{-2} \cdot 0,01$$



$$0,01 \quad 0,1$$

$$2q \rightleftharpoons - \quad \frac{0,1 - 0,01 \times 2}{0,08} \quad (0,01)$$

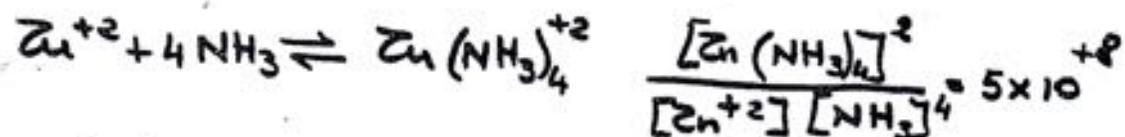
$$\lg K_2 = 7$$

[L]

$$\alpha_0 = \alpha_{Ag^+} = \frac{1}{1 + \beta_1 \cdot 0,08 + \beta_2 \cdot (0,08)^2}$$

$$\alpha_1 = \frac{\beta_1 \cdot 0,08}{\dots}$$

Qual è la concentrazione di Zn^{+2} in una soluzione ottenuta aggiungendo 0,1 moli di $ZnCl_2$ e 1,0 moli di NH_3 ad una quantità di acqua tale da dare 1 l di soluzione?



NH_3 è in forte eccesso:

$$\frac{C_L}{C_M} = \frac{1}{0.1} = 10 > n = 4$$

$$[Zn(NH_3)_4^{+2}] = 0.1 M$$

$$L_{eq} = C_L - n C_M \quad [NH_3] = 1,0 - 4(0.1) = 0.6 M$$

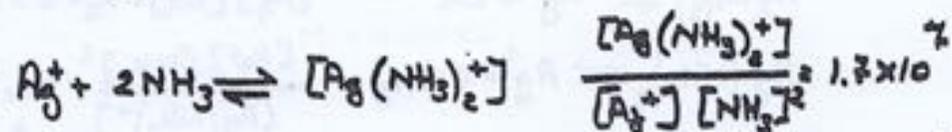
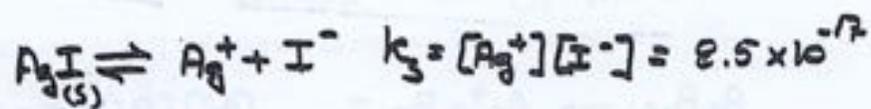
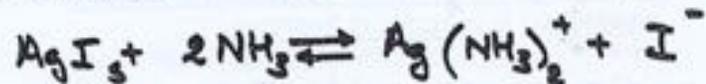
$$5,0 \times 10^8 = \frac{0.1}{[Zn^{+2}][0.6]^4}$$

$$[Zn^{+2}] = \frac{0.1}{5 \times 10^8 \times (0.6)^4} \\ = 1,5 \times 10^{-9} M$$

Quanti moli di AgI si sciolgono in 1L di una

soluzione 1M di NH_3 ?

La reazione di dissoluzione di AgI è:



$$[\text{NH}_3]_{\text{eq}} \approx 1 \text{ M} \leftarrow L_{\text{eq}} = C_L - n \cdot C_M$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{1.7 \times 10^7 [\text{NH}_3]^2} = (6 \times 10^{-8}) \cdot [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

$$[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = \left\{ 6 \times 10^{-8} \cdot [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \right\} \cdot [\text{I}^-] = 2.5 \times 10^{-17}$$

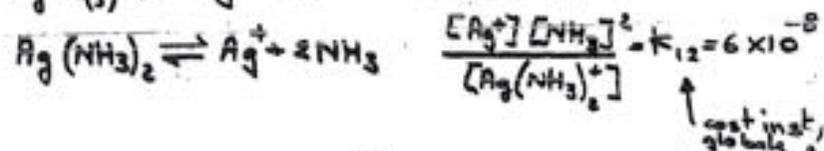
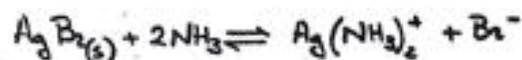
$$\Delta_{\text{AgI}} = \Delta_{\text{I}^-} = \Delta_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}$$

$$(6 \times 10^{-8}) [\text{I}^-] \cdot [\text{I}^-] = 2.5 \times 10^{-17} \quad [\text{I}^-]^2 = \frac{2.5 \times 10^{-17}}{6.0 \times 10^{-8}} = 14 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{I}^-] = 3.7 \times 10^{-5} \text{ moli/l}$$

$$1.4 \times 10^{-3} \text{ M}$$

45 Quante moli di NH_3 devono essere aggiunte ad un litro di acqua perché questa soluzione si accetti di sciogliere 0.001 moli di AgBr



Quando si sono sciolte 0.001 moli di AgBr si sono formate 0.001 moli di $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ e 0.001 moli di Br^-

$$[\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = [\text{Ag}^+][0.001] = 5 \times 10^{-12}$$

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

$$h_{ep} = C_L - m C_T$$

$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = \frac{(5 \times 10^{-10})(\text{NH}_3)^2}{0.001} = 6 \times 10^{-8}$$

$$[\text{NH}_3]^2 = \frac{(6 \times 10^{-8})(0.001)}{5 \times 10^{-10}} = 1.2 \times 10^{-4} = 0.12$$

$$[\text{NH}_3] = 0.346 \text{ M}$$

$$C_L = h_{ep} + m C_T$$

$$[\text{NH}_3]_{\text{tot}} = \underset{\substack{\downarrow \\ \text{NH}_3 \\ \text{libera}}}{0.346} + \underset{\substack{\downarrow \\ \text{NH}_3 \text{ legata} \\ \text{nel complesso}}}{0.002} = 0.348 \rightarrow 0.35 \text{ M}$$

C_L = h_{ep} + m C_T

Metodo grafico di calcolo delle concentrazioni delle specie esistenti in soluzioni di complessi

Un procedimento grafico valido ~~anche~~ se $\frac{C_L}{C_M} < n$ consiste

nel ricavare la $[M]$ dal bilancio di massa dello ione metallico ($[M]_M$) e del legante ($[M]_L$):



$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

$$[ML_n] = [M] \beta_n [L]^n$$

Bilancio
metallo

$$C_M = [M] + [ML] + \dots + [ML_n]$$

$$C_M = [M] + [M](\beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n)$$

$$C_M = [M] (1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n)$$

$$\rightarrow [M]_M = \frac{C_M}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n}$$

Bilancio
massa del
legante

$$C_L = [L] + [ML] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n]$$

$$C_L = [L] + [M](\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + \dots + n\beta_n[L]^n)$$

$$C_L - [L] = [M](\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + \dots + n\beta_n[L]^n)$$

$$\rightarrow [M]_L = \frac{C_L - [L]}{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + \dots + n\beta_n[L]^n}$$

Riportando in un diagramma con coordinate $-\log[M]$, $-\log[L]$ queste due equazioni si ottengono due linee che si intersecano

in un punto. L'intersezione dà i valori di $-\log M$ e $-\log L$ che soddisfano le 2 equazioni.

Es.: C_M $[Cu^{+2}] = 1 \times 10^{-3} M$ $[NH_3] = 4 \times 10^{-3} M$ C_L

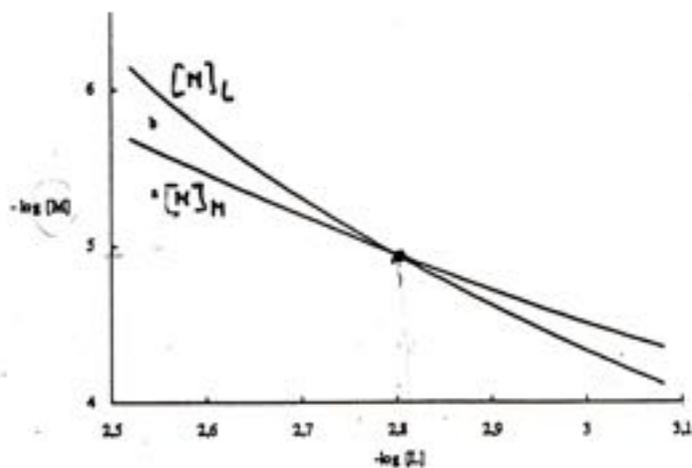
$$\beta_1 = 10^4 \quad \beta_2 = 10^7 \quad \beta_3 = 10^{10} \quad \beta_4 = 10^{12}$$

$$\frac{C_L}{C_M} = \frac{[NH_3]}{[Cu^{+2}]} = \frac{4 \times 10^{-3}}{1 \times 10^{-3}} = 4 \quad n = 4$$

Si calcolano $[M]_M$ e $[M]_L$ in funzione di varie $[L]$ e si riportano in grafico $-\log[M]_M$ e $-\log[M]_L$ in funzione di $-\log[L]$.

- Valori di $[M]_M$ e di $[M]_L$ in funzione di $[L]$.

	$[L]$	$[M]_M$	$[M]_L$
$3 \cdot 10^{-3}$	$10^{-2.6}$	$10^{-5.46}$	$10^{-5.72}$
$2 \cdot 10^{-3}$	$10^{-2.7}$	$10^{-5.19}$	$10^{-5.30}$
$1.6 \cdot 10^{-3}$	$10^{-2.8}$	$10^{-4.95}$	$10^{-4.95}$
$1 \cdot 10^{-3}$	$10^{-2.9}$	$10^{-4.72}$	$10^{-4.62}$
$0.8 \cdot 10^{-3}$	$10^{-3.0}$	$10^{-4.51}$	$10^{-4.33}$



- Grafico di $-\log[M]_M$ e $-\log[M]_L$ (curva a e curva b) in funzione di $-\log[L]$.

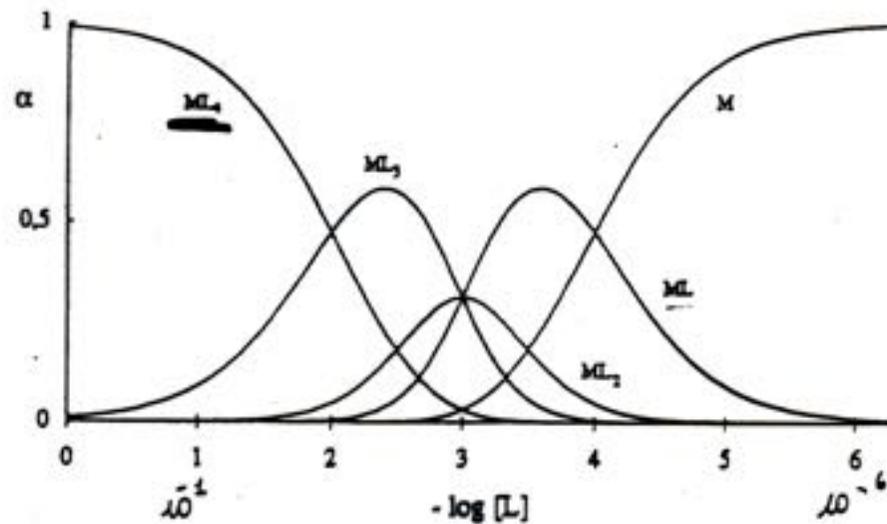
L'intersezione da $-\log[L]=2.80$ e $-\log[M]=4.95$ cioè

$$[L]_{\frac{1}{4}} = 1.58 \times 10^{-3} \text{M} \quad \text{e} \quad [M]_{\frac{1}{4}} = 1.12 \times 10^{-5} \text{M}$$

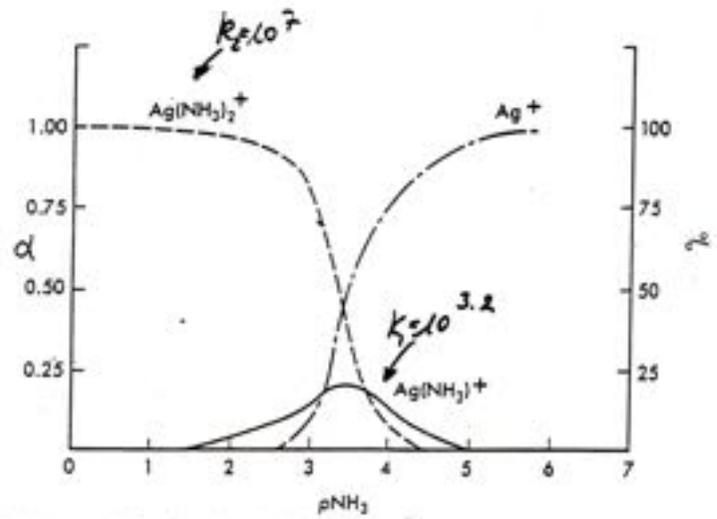
Dai valori di $[M]$ e $[L]$ si calcolano le concentrazioni delle altre specie:

$[ML] = 1.78 \times 10^{-4} \text{M}$,	$[ML_2] = 2.83 \times 10^{-4} \text{M}$
$[ML_3] = 4.5 \times 10^{-4} \text{M}$,	$[ML_4] = 7.16 \times 10^{-5} \text{M}$

Curve di distribuzione delle frazioni α_M e α_{ML_i} in funzione di $-\log[L]$



- Distribuzione dei valori di α_{ML_i} in funzione di $-\log[L]$; $C_M = 1 \times 10^{-3}$,
 $C_L = 4 \times 10^{-3}$; $\log \beta_1 = 4$, $\log \beta_2 = 7$, $\log \beta_3 = 10$, $\log \beta_4 = 12$.

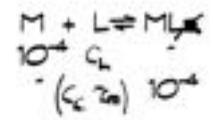


Distribuzione delle specie di argento in funzione di pNH_3 .

Legante multidentato (in genere s. forma solo ML)

Approssimazioni

1) $C_L \gg C_M$ $C_M \gg 10^{-4}$ $\beta_{ML} = 10^{10}$



legante multidentato!

$\beta = \frac{[ML]}{[M][L]}$ $[ML] = C_M$ $[L] = C_L - C_M$ ($\alpha_M = 1$)

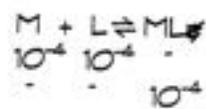
$\beta = \frac{C_M}{[M](C_L - C_M)}$ da cui si ricava [M].

Es.: $C_M = 1 \cdot 10^{-4}$ $C_L = 1.5 \cdot 10^{-4}$ $\beta_{ML} = 10^{10}$

$\rightarrow [M] = \frac{C_M}{\beta(C_L - C_M)} = \frac{1 \cdot 10^{-4}}{10^{10} (1.5 \cdot 10^{-4} - 1.0 \cdot 10^{-4})} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$

se C_M e C_L uguali

2) $C_L = C_M$ $C_L/C_M = 1:1$
 $C_M = 10^{-4}$ $\beta_{ML} = 10^{10}$



$$10^{-4} \quad 10^{-4} \quad -$$

$$10^{-4}$$

$$[M] = [L]$$

$$[ML] = C_M$$

$$\beta = \frac{C_M}{[M]^2}$$

$$[M] = \sqrt{\frac{C_M}{\beta}} = 1 \cdot 10^{-7} M$$

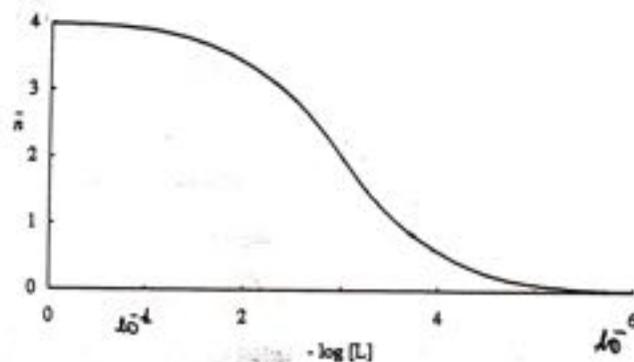
Gradi di Formazione

Un'altra funzione che agevola il calcolo della concentrazione di specie complesse e che permette la valutazione delle costanti di formazione è il grado di formazione medio \bar{n} definito come :

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M} \rightarrow \text{gr. unione specie metalliche}$$

$$\bar{n} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n] - [L]}{C_M}$$

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + \dots + n\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n}$$



- Variazione di \bar{n} in funzione di $-\log[L]$, per la reazione tra lo ione metallico M e il legante L, che formano i complessi ML , ML_2 , ML_3 e ML_4 , con costanti di stabilità β rispettivamente di 10^4 , 10^7 , 10^{10} e 10^{12} . (unite)

$$\beta_2 \approx \beta_1$$

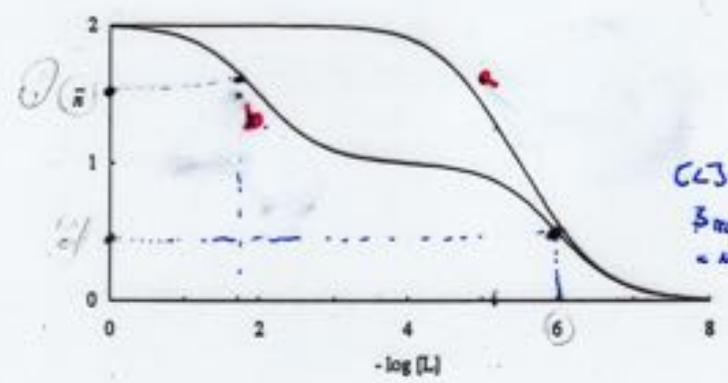
Le curve del grado di formazione con l'andamento della curva b permettono di utilizzare il tratto con n più basso per ricavare il valore di β_{ML} . In tali condizioni infatti i complessi superiori possono essere trascurati ponendo $n = 0.5$

$$\bar{n} = \frac{\beta_{ML}[L]}{1 + \beta_{ML}[L]} \quad n(1 + \beta_{ML}[L]) = \beta_{ML}[L]$$

$$0.5 + 0.5 \beta_{ML}[L] = \beta_{ML}[L] \quad 0.5 = 0.5(\beta_{ML}[L])$$

$$\bar{n} = \beta_{ML}[L] \quad \beta_{ML} = 1$$

Per il calcolo di β_{ML_2} si tiene conto anche del termine con $[L]^2$ e per $\bar{n} = 1.5$ si trova $\beta_{ML_2} = 10^2$



- Variazione di \bar{n} in funzione di $-\log[L]$, per la reazione tra lo ione metallico M e il legante L, che formano due complessi ML e ML_2 , con costanti di stabilità β , rispettivamente, nel caso a) di 10^6 e 10^{11} , e nel caso b) di 10^6 e 10^8 .

a) $\beta_1 = 10^6$ $\beta_2 = 10^{11}$
 $k_1 = 10^6$ $k_2 = 10^5$

b) $\beta_1 = 10^6$ $\beta_2 = 10^8$
 $k_1 = 10^6$ $k_2 = 10^2$

Tamponamento della concentrazione del legante :



dalla costante di instabilità: $k_1 = \frac{[\text{Fe}^{+3}] \cdot [\text{F}^-]}{[\text{FeF}^{+2}]}$

$$[\text{F}^-] = k_1 \frac{[\text{FeF}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]}$$

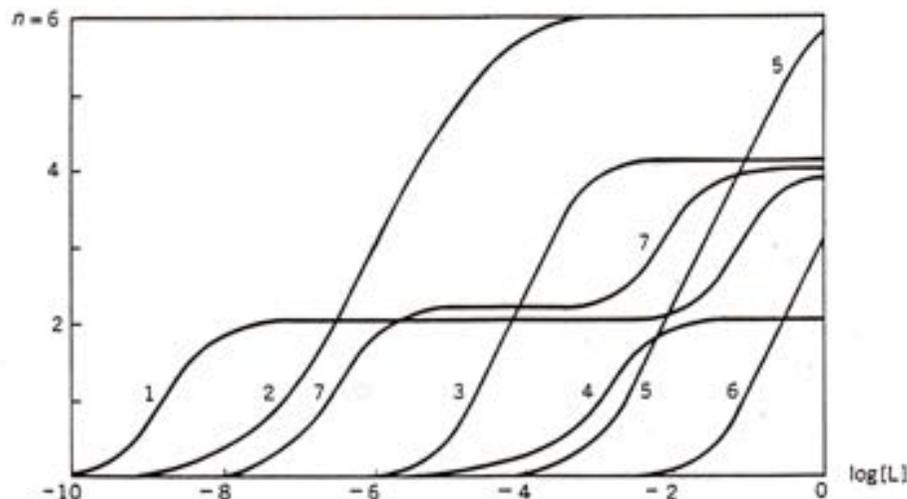
$$pF = -\log[\text{F}^-]$$

$$pF = pK_1 + \log \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{FeF}^{+2}]}$$

*Si comporta come un sistema tampone nei confronti di affinità di F⁻
pF varia poco*

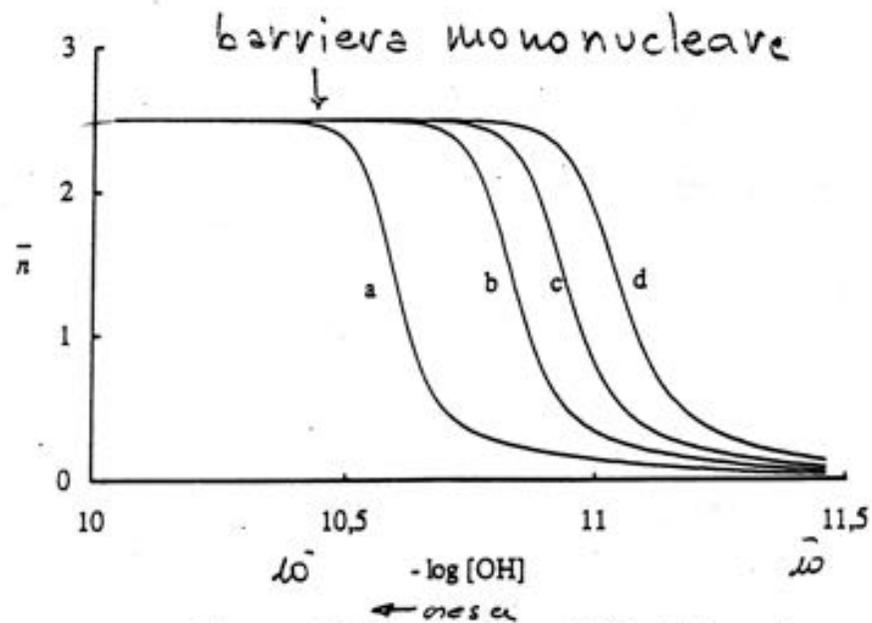
Dal grafico di n in funzione della concentrazione di legante libero si può dedurre quale è la specie predominante per una data concentrazione di legante

*n = n° di leganti coordinati al metallo
grado di ossidazione*

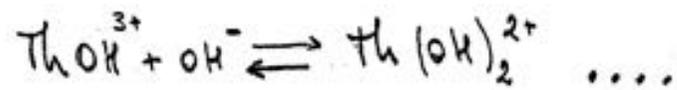


- K. INTREPRETAZIONE*
- 1 Hg²⁺ + NH₃ (n=2,4)
 - 2 Co²⁺ + NH₃ (n=6)
 - 3 Cu²⁺ + NH₃ (n=4)
 - 4 Ag⁺ + NH₃ (n=2)

- 5 Ni²⁺ + NH₃ (n=6)
- 6 Mg²⁺ + NH₃ *libero*
- 7 Hg²⁺ + Cl⁻ (n=2,4)



- Diagramma \bar{n} , $-\log[\text{OH}^-]$, per il sistema $\text{Th}^{4+} + \text{OH}^-$ a varie concentrazioni di Th. a) $C_{\text{Th}} = 0,001$; b) $C_{\text{Th}} = 0,005$; c) $C_{\text{Th}} = 0,01$; d) $C_{\text{Th}} = 0,02$ M.

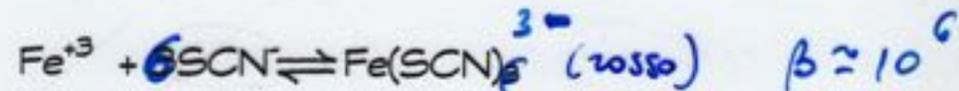


$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_H}$$

Complessi misti

In una soluzione contenente uno ione metallico e due diversi leganti uni- o polidentati L_1 e L_2 si può avere oltre alla formazione dei complessi $M(L_1)_x$ e $M(L_2)_z$ anche $M(L_1)(L_2)_z$ es. OH^- , H^+

Effetto mascherante dei complessi

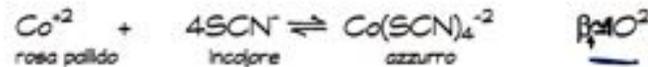


rivela il Ferro

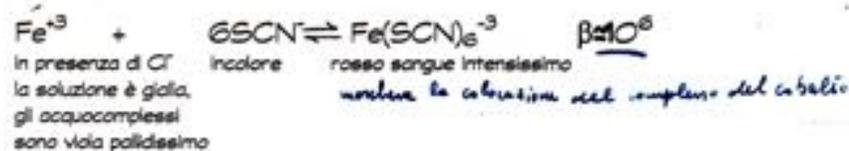
- Sfruttato per rivelare ioni selettivamente

Costanti condizionali di formazione

- Ricerca del Co^{+2} :



Un inconveniente è rappresentato dalla presenza di ioni ferrici:

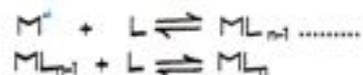


se si introducono ioni F^- nella soluzione:



è possibile il riconoscimento del Co^{+2} .

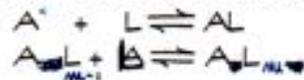
Un metallo quindi può trovarsi simultaneamente in presenza di due leganti (a) e un legante può trovarsi in presenza di due cationi (b). Quindi se



(a) possono aversi come reazioni collaterali quelle di M con un anione interferente:



(b) le reazioni collaterali di L con un catione interferente:



(A spesso è H^+ se L è un anione di un acido debole)

caso (a): Metallo con leganti diversi

Nell'ipotesi che non si formino né complessi polinucleari né complessi misti:

α B = legante interferente

$$\gamma_M = \frac{[M]}{[M]} = \frac{[M]}{[M] + [MB_1] + [MB_2] + \dots + [MB_n]}$$

$[M']$: metallo non legato da L

f = frazione di metallo libero

$$\beta_{(MB_1)}^* = \frac{[MB_1]}{[M][B_1]} \quad M + B_1 \rightleftharpoons MB_1$$

$$[MB_1] = \beta_{(MB_1)}^* [M][B_1]$$

$$\gamma_M = \frac{[M]}{[M] + [M](\beta_1[B] + \beta_2[B]^2 + \dots + \beta_n[B]^n)}$$

$$\gamma_M = \frac{1}{1 + \beta_1[B] + \beta_2[B]^2 + \dots + \beta_n[B]^n} \quad \text{uguale a } \alpha_0 \dots$$

$$\beta_{\text{cond } ML_i} = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i}$$



$[M']$ è il denominatore di γ_M e tiene conto della frazione di $[M]$ che all'equilibrio è legata a B.

$$[M'] = \frac{[M]}{\gamma_M}$$

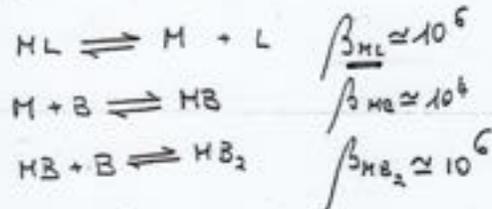
$$\beta_{\text{cond } ML_i} = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i} = \gamma_M \beta_{ML_i} \gamma_M$$

γ_M può essere calcolato da β' nota la concentrazione di B libero in soluzione.

$0 < \gamma_M < 1$ e perciò $\beta_{ML_i} > \beta_{\text{cond } ML_i}$

ES.: Si hanno due soluzioni di cui una contiene un complesso ML ($2 \times 10^{-4} M$) $\beta_{ML} = 10^6$ ed una contenente un legante unidentato B.

Si versa nella prima un ugual volume della seconda. Si formano i complessi MB e MB_2 ($\beta_{MB} = 10^4$ $\beta_{MB_2} = 10^6$). Non si formano complessi misti. Calcolare la concentrazione delle varie specie all'equilibrio sapendo che la concentrazione di B libero nel sistema è $1 \times 10^{-3} M$.



Dopo la miscela: $C_M = 1.0 \times 10^{-4}$

$$\begin{cases} C_M = [M] + [MB] + [MB_2] + [ML] \\ C_L = [L] + [ML] \\ C_B = [B] + [MB] + 2[MB_2] \end{cases} \quad [M'] = [M] + [MB] + [MB_2]$$

$$\beta_{cond_{ML}} = \frac{[ML]}{[M'] [L]} \quad \gamma_M = \frac{[M]}{[M']} = \frac{1}{1 + \beta_{MB}[B] + \beta_{MB_2}[B]^2}$$

$$= \frac{1}{1 + (10^4 \times 10^{-3}) + 10^6 (10^{-6})} = \frac{1}{1 + 10^1 + 10^0} = \frac{1}{12}$$

$$\beta_{cond_{ML}} = \beta_{ML} \gamma_M = 10^6 \times \frac{1}{12} = \underline{8.3 \times 10^4}$$

Poiché $ML \rightleftharpoons M + L \leftarrow [M'] = [L]$

$$\beta_{cond_{ML}} = \frac{[ML]}{[M'] [L]} \leftarrow C_M = [M'] + [ML]$$

posto $x = [ML]$

$$\beta_{\text{cond}}_{ML} = \frac{x}{(C_M - x)^2}$$

$$x = [ML] = 7.08 \times 10^{-5} \quad \underline{[M']} = 2.92 \cdot 10^{-5}$$

$$\underline{[M]} = 2.43 \cdot 10^{-5}$$

da γ_M

$$\underline{[L]} = 2.92 \cdot 10^{-5}$$

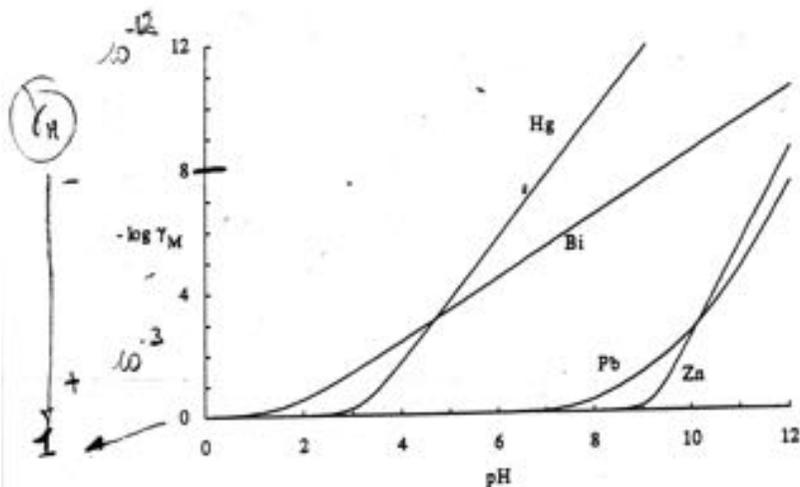
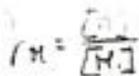
$$[MB] = 2.43 \cdot 10^{-5}$$

$$[MB_2] = 2.43 \cdot 10^{-6}$$

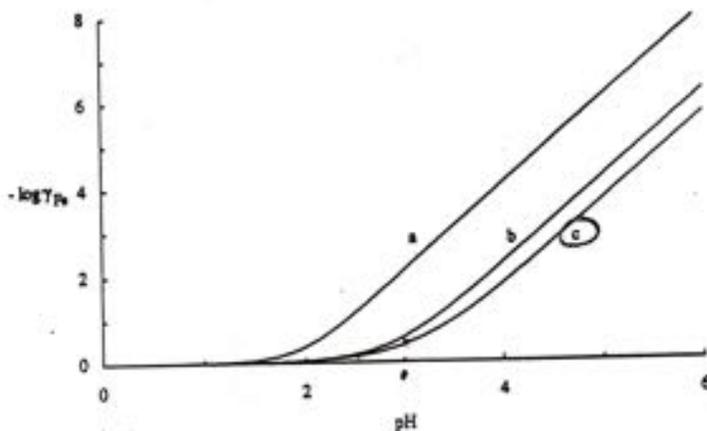
$$C_B = 1.03 \cdot 10^{-3}$$

da β_{MB}

da β_{MB_2}



- Valori di $-\log \gamma_M$ degli idrossocomplessi di vari ioni metallici in funzione del pH. I valori si riferiscono a complessi mononucleari.
A pH alcalini c'è sempre competizione con OH^-



- Valori di $-\log \gamma_{Fe}$ per i complessi di Fe^{3+} con OH^- in funzione del pH. a, $C_{Fe} = 0,1 M$; b, $C_{Fe} = 0,001 M$; c, $C_{Fe} < 1 \times 10^{-4} M$ (barriera mononucleare).

da condizione

- caso (b) :

Se nella soluzione che contiene il complesso ML è presente un altro catione in grado di formare complessi con L.

Es. :

Lo ione Al^{3+} forma con F i complessi AlF^2+ , AlF_2^+ , AlF_3 , AlF_4^- , AlF_5^{2-} , AlF_6^{3-} . (A pH vicino a 7 Al^{3+} dà $Al(OH)_3$ che è poco solubile oltre ad altri idrossocomplessi con cariche + o -.)

Si potrebbe allora lavorare in ambiente acido ma in questo caso :



reazione che ostacola la formazione dei fluorocomplessi :

campi: Al^{3+} e H^+

in gli ioni legati:
 F^-

$$\gamma_L = \frac{[L]}{[L] + [HL]}$$



$[L'] = [L]$

$$K_a = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]}$$

$$[HL] = \frac{[H^+][L^-]}{K_a}$$

$$\gamma_L = \frac{[L]}{[L] + [H^+][L^-]/K_a} = \frac{1}{1 + [H^+]/K_a}$$

• $\gamma_L = \frac{K_a}{K_a + [H^+]}$ dipende solo dal pH

$$\beta_{cond ML} = \frac{[ML]}{[M][L]} = \frac{[ML]}{[M][L]} \cdot \gamma_L = \beta_{ML} \cdot \gamma_L$$

$$\beta_{ML} = \frac{[ML]}{[M][L]} = \beta_{ML} \cdot \gamma_L^m$$

Es. : In una soluzione contenente Al^{3+} (1×10^{-3} M) e F^- (1×10^{-2} M) tamponata a pH 2, calcolare la concentrazione di tutte le specie ; Per i complessi con Al^{3+} :

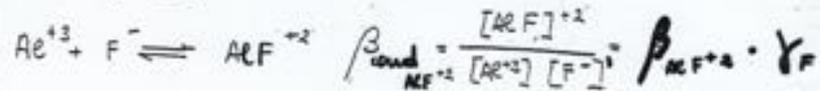
$$\log \beta_1 = 6.1 \quad \log \beta_2 = 11.15 \quad \log \beta_3 = 15 \quad \log \beta_4 = 17.7 \quad \log \beta_5 = 19.4$$

$$\log \beta_6 = 19.6. \quad K_{a1} \text{ alla forza ionica considerata è } 1 \times 10^{-3}$$

NB. $\beta_{cond ML_2} = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} \cdot \gamma_L^2$

$[L'] = \frac{[L]}{\gamma_L}$ $[L']^2 = \frac{[L]^2}{\gamma_L^2}$

$$Y_F = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} = 0,10$$



$$\beta_{cond_{AlF^{2+}}} = 10^{6,2} \times 0,1 = 10^{5,2} \quad \log \beta_{cond} = 5,2 \dots \dots$$

$$\log \beta_{2,cond} = 9,15 \quad \log \beta_{3,cond} = 12 \quad \log \beta_{4,cond} = 13,7$$

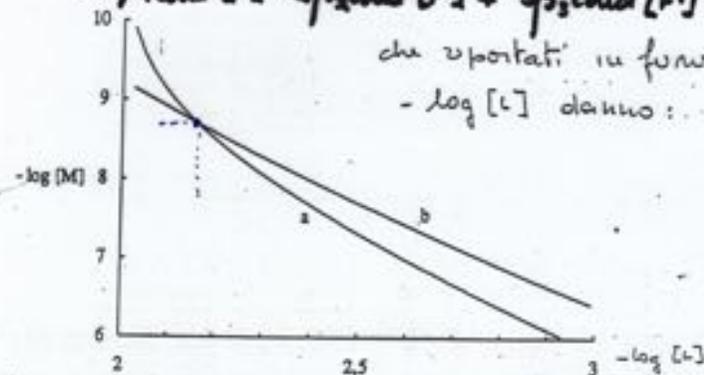
$$\log \beta_{5,cond} = 14,4 \quad \log \beta_{6,cond} = 13,7$$

Ritornando al metodo grafico visto in precedenza si cercano i valori di $[Al]_M$ e $[Al]_L$

$$[Al]_M = \frac{C_{Al}}{1 + \beta_{cond} [F]^2 + \beta_{2,cond} [F]^3 + \beta_{3,cond} [F]^4 + \dots}$$

$$[Al]_L = \frac{C_F - [F]}{1 + \beta_{1,cond} [F]^2 + 2\beta_{2,cond} [F]^3 + 3\beta_{3,cond} [F]^4 + \dots}$$

che riportati in funzione di $-\log [L]$ danno:



Rappresentazione grafica di $-\log [M]_M$ e di $-\log [M]_L$ in funzione di $-\log [L]$ per il calcolo grafico della concentrazione di F^- e di Al^{3+} in una soluzione a pH 2,0.

$$[F^+] = 10^{-216} \rightarrow \log \left(F = \frac{[F^-]}{[F^+]}\right)$$

$$[F^-] = 6.92 \cdot 10^{-4}$$

$$[HF] = 6.23 \cdot 10^{-3}$$

$$[Al^{+3}] = 1.93 \cdot 10^{-3}$$

$$[AlF^{2+}] = 1.68 \times 10^{-6}$$

$$[AlF_2^-] = 1.3 \times 10^{-4}$$

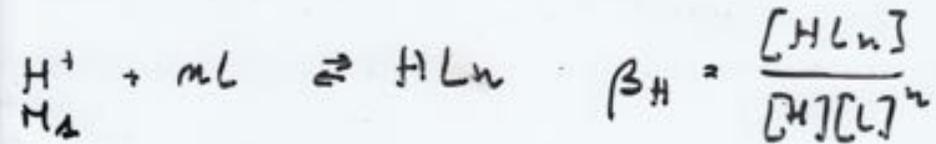
$$[AlF_3] = 6.39 \times 10^{-4}$$

$$[AlF_4^-] = 2.21 \times 10^{-4}$$

$$[AlF_5^{2-}] = 7.7 \times 10^{-6}$$

$$[AlF_6^{3-}] = 1.06 \times 10^{-8}$$

dalle β_{1-6}



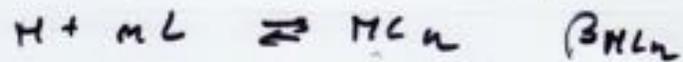
$$\gamma_L = \frac{[L]}{[L']}$$

$[L']$: liganti non legati de M

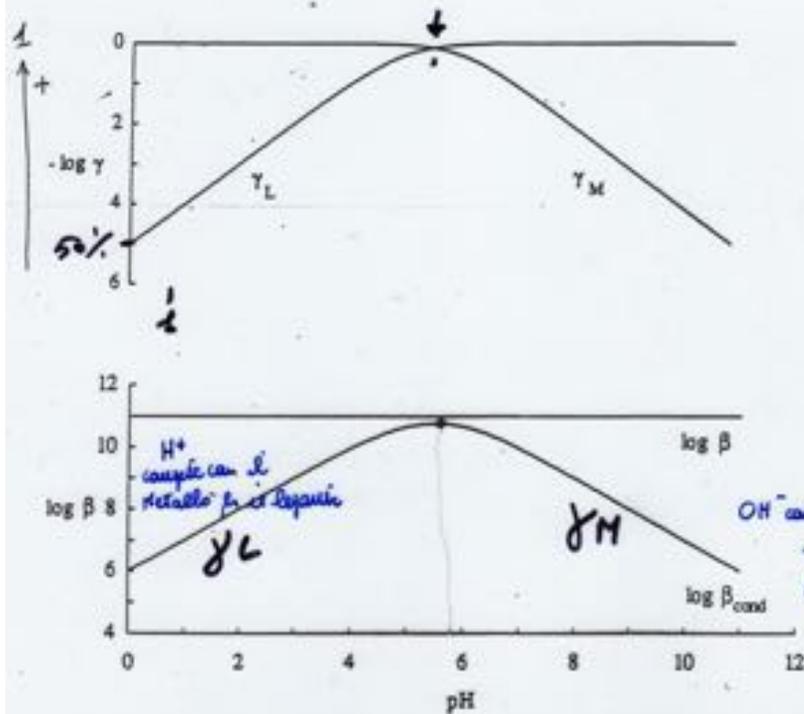
$$\gamma_L = \frac{[L]}{[L] + [HL] + [L_2H] + [L_3H] + \dots + [L_nH]}$$

$$\gamma_L = \frac{[L]}{[L] (1 + \beta_1 [H^+] + \beta_2 [H^+]^2 [L] + \dots + \beta_n [H^+]^n [L]^{n-1})}$$

$$\gamma_L = \frac{1}{1 + \beta_n [H^+]^n [L]^{n-1}}$$



$$\beta_{cond ML_2} = \beta_{ML_2} \gamma_M \gamma_L$$

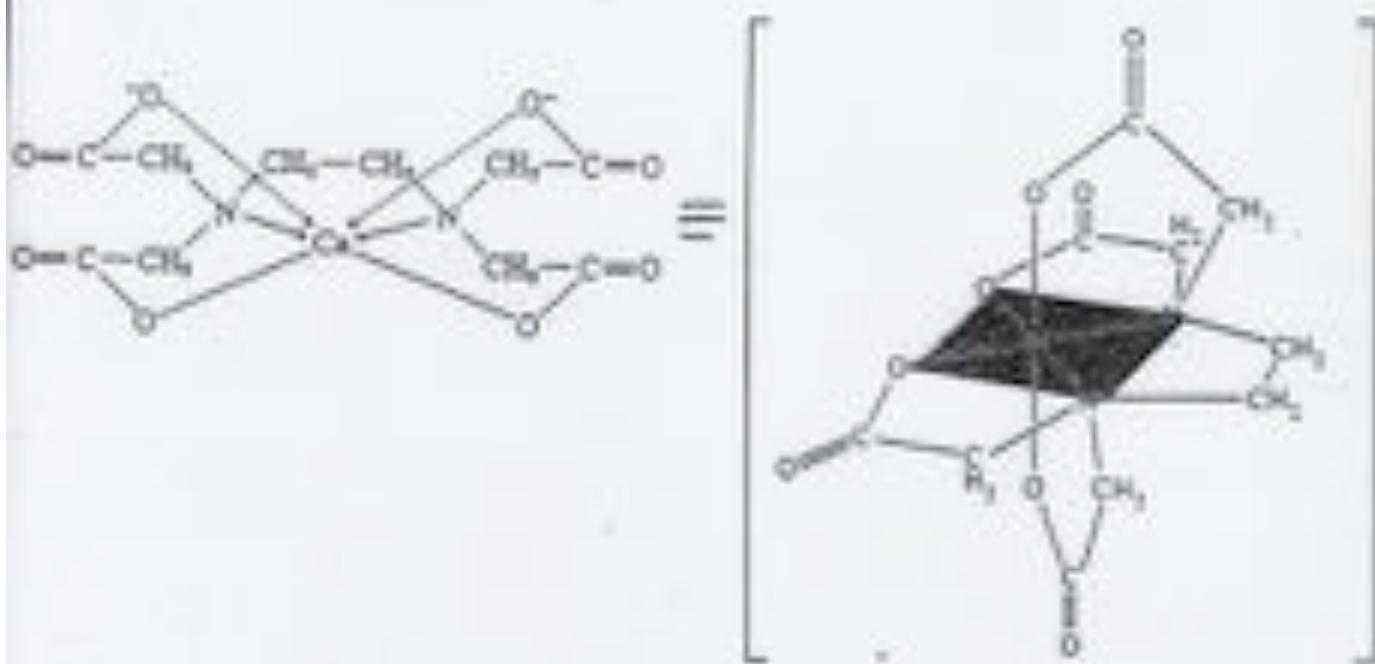
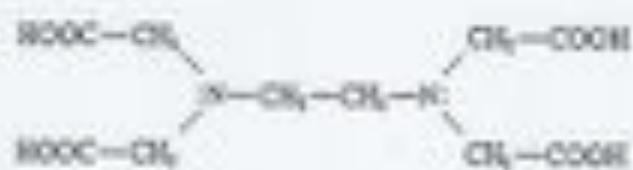


- Variazione di $\log \gamma_L$ e di $\log \gamma_M$ (sopra), e di $\log \beta_{cond}$ (sotto) in funzione del pH, per la formazione del complesso ML, con costante di formazione $\beta = 10^{11}$, e per cui MOH e HL abbiano rispettivamente costanti $k_2 = 10^{-5}$ e $\beta = 10^8$.

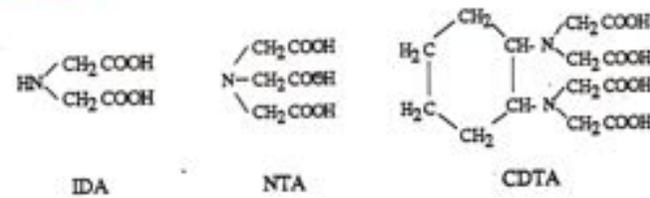
Competizione
 M^+ e H^+

Esistono condizioni di pH ottimali per la formazione del complesso.

f) ac. Etilendiaminetetraacetico (edta)



Altri leganti poliamminocarbossilici sono l'acido iminodiacetico (IDA), l'acido nitrilotriacetico (NTA) e l'acido cicloesano-diaminotetraacetico (CDTA):



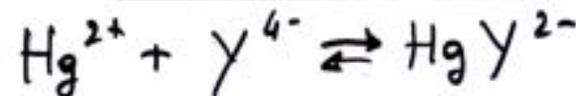
Costanti acide (espresse come pK_a) e valori logaritmici delle costanti di formazione dei complessi di alcuni acidi poliamminocarbossilici

	NTA	EDTA	CDTA
pK_1	2.0	2.0	2.5
pK_2	2.6	2.75	3.6
pK_3	9.8	6.2	6.2
pK_4		10.3	11.8

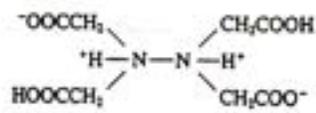
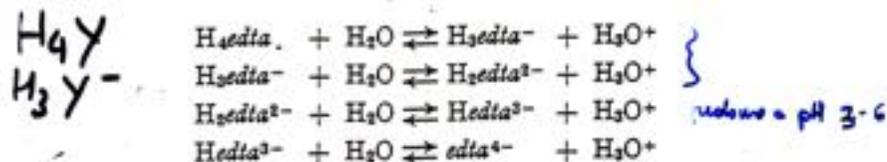
S. dipende anche dalla carica del metallo

eccezioni

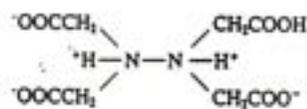
Metallo	$\log \beta_{MY}$	$\log \beta_{MY}$	$\log \beta_{MY}$
Ca ²⁺	6.4	10.7	12.5
Ba ²⁺	4.8	7.8	8.0
Cd ²⁺	10.1	16.5	19.2
Co ²⁺	10.6	16.3	18.9
Cu ²⁺	12.7	18.8	21.3
Fe ²⁺	8.8	14.3	18.2
Fe ³⁺	15.9	25.1	29.3
Hg ²⁺	12.7	21.8	24.3
Mg ²⁺	5.4	8.7	10.3
Mn ²⁺	7.4	14.0	16.8
Ni ²⁺	11.3	18.6	19.4
Pb ²⁺	11.8	18.0	19.7
Zn ²⁺	10.5	16.5	18.7
Al ³⁺		16.1	17.6
Bi ³⁺		22.8	24.1
Co ³⁺		36.2	
Cr ³⁺		23.1	



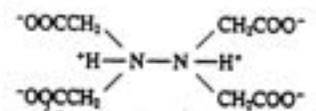
Nella molecola di edta sono presenti 4 protoni che possono essere ceduti secondo gli equilibri (chiamando $H_4\text{edta}$ la forma protonata):



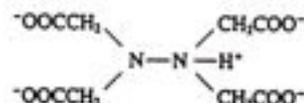
(a) H_4Y



(b) H_3Y^-

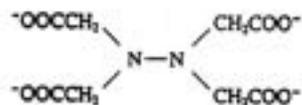


(c) H_2Y^{2-}



(d) HY^{3-}

pH > 6



(e) Y^{4-}

pH > 10

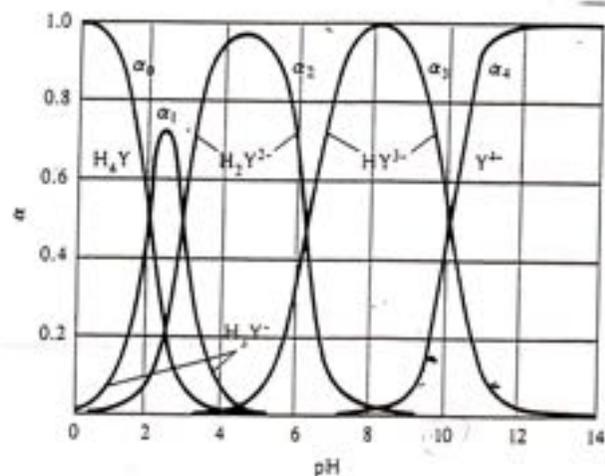
a cui corrispondono 4 costanti ($pK = -\log_{10}K$):

$$pK_1 = 2,0, \quad pK_2 = 2,7, \quad pK_3 = 6,2, \quad pK_4 = 10,3.$$

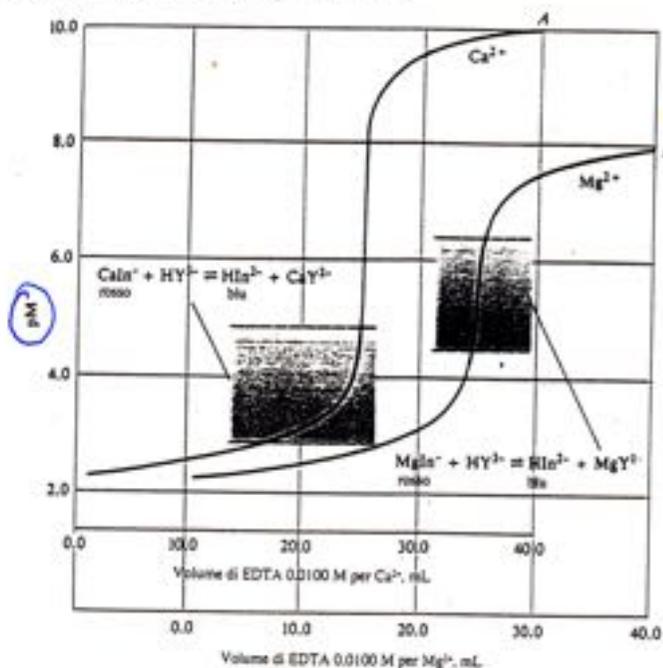
$$K_{a1} = 1,02 \cdot 10^{-2} \quad K_{a2} = 2,14 \cdot 10^{-3} \quad K_{a3} = 6,9 \cdot 10^{-7}$$

$$K_{a4} = 5,5 \cdot 10^{-11}$$

Composizione delle soluzioni di EDTA in funzione del pH :



Curve di titolazione con l'EDTA :



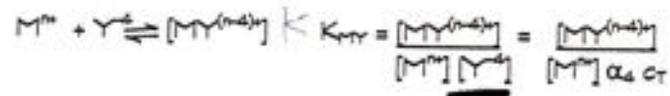
Curve di titolazione con EDTA per 50,00mL di Ca^{2+} e Mg^{2+} 0,00500M a pH 10. Le aree ombreggiate mostrano l'intervallo di transizione per il nero Eriocromo T.

In una curva di titolazione per la reazione di un catione M^{n+} con EDTA il calcolo della $[M^{n+}]$ al punto equivalente non è facile se il pH è sconosciuto e variabile perché sia $[MY^{(n-4)+}]$ che $[M^{n+}]$ sono dipendenti dal pH. Si opera allora a pH tamponato.

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{c_T}$$

$$c_T = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y] \quad \text{EDTA NON COMPLETATA}$$

Costanti di formazioni condizionali:



$$\rightarrow K'_{MY} = \frac{K_{MY} \alpha_4}{1} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}] c_T} \quad K'_{MY} : \text{cost. condizionale al pH dato}$$

α_4 dipende dal pH

$$\alpha_4 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4}$$

$$\alpha_4 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{D}$$

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^4}{D} \quad \alpha_1 = \frac{K_1 [H^+]^3}{D} \quad \alpha_2 = \frac{K_1 K_2 [H^+]^2}{D} \quad \alpha_3 = \frac{K_1 K_2 K_3 [H^+]}{D}$$

$$[Y^{4-}] = \alpha_4 \cdot c_T$$

$$k'_{MY} = k_{MY} \cdot \alpha_4$$

cond

α_4 : VALORE TABULATO

Esistono tabelle che riportano il valore di α_4 a vari valori di pH

pH	$\alpha_4 (Y^{4-})$
2.0	3.7×10^{-14}
3.0	2.5×10^{-11}
4.0	3.6×10^{-9}
5.0	3.5×10^{-7}
6.0	2.2×10^{-5}
7.0	4.8×10^{-4}
8.0	5.4×10^{-3}
9.0	5.2×10^{-2}
10.0	3.5×10^{-1}
11.0	8.5×10^{-1}
12.0	9.8×10^{-1}

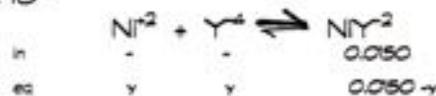
- Es.:
Calcolare la concentrazione molare di Y^{4-} in una soluzione 0.0200 molare di EDTA a pH=10

a pH=10 $\alpha_4=0.35$

$Y^{4-} = \alpha_4 C_{EDTA} = 0.35 \times 0.0200 = 7.0 \cdot 10^{-3} M$

- Es.:
Calcolare la concentrazione di equilibrio di Ni^{2+} in una soluzione avente una concentrazione analitica di NiY^{2-} 0.0150 M a pH=3.

$K_{MY} = 4.2 \cdot 10^{16}$



$K_{MY} = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}][Y^{4-}]}$ $[NiY^{2-}] = 0.0150 - [Ni^{2+}] = 0.0150 - y$

Considerando l'alto valore di K_{MY} : $[Ni^{2+}] \ll 0.0150$

$[NiY^{2-}] \cong 0.0150$ ed inoltre

$[Ni^{2+}] = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y]$

$\leftarrow C_{H_4Y}$

quindi non possiamo usare K_{MY} ma K_{cond}

$$K_{\text{cond}} = K_{\text{NY}} \cdot \alpha_4 = 4,2 \cdot 10^{18} \cdot 2,5 \cdot 10^{-11} = 1,05 \cdot 10^8$$

$$K_{\text{NY}} = \frac{[\text{NY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}] [\text{Y}^{4-}]} = \frac{[\text{NY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}]^2} = \alpha_4 K_{\text{NY}}$$

dai valori tabulati $\alpha_4 = 2,5 \cdot 10^{-11}$ a $\text{pH} = 3$

$$K_{\text{NY}} = \frac{0,0150}{[\text{Ni}^{2+}]^2} = 2,5 \cdot 10^{-11} \cdot 4,2 \cdot 10^{18} = 1,05 \cdot 10^8$$

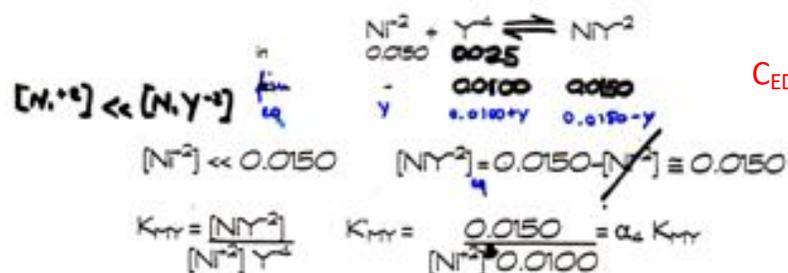
$$[\text{Ni}^{2+}] = \sqrt{1,43 \cdot 10^{-10}} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

• Es.: **(eccesso di edta)**

Calcolare la concentrazione di Ni^{2+} in una soluzione che è stata preparata aggiungendo 50 ml di Ni^{2+} 0,0300 M a 50 ml di EDTA 0,0500 M. La miscela è tamponata a $\text{pH} = 3$.

$$C_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{50,0 \times 0,0300}{100} = 0,0150 \text{ M}$$

$$C_{\text{EDTA}} = \frac{50,0 \times 0,050 - 50,0 \times 0,0300}{100} = 0,0100 \text{ M}$$



$$C_{\text{EDTA in}} = \frac{50,0 \times 0,050}{100} = 0,025 \text{ M}$$

$$2,5 \cdot 10^{-11} \cdot 4,2 \cdot 10^{18} = 1,05 \cdot 10^8$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{0,0150}{0,0100 \times 1,05 \cdot 10^8} = 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

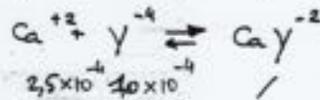
Calcolo di titolazione con EDTA: ①

Si titolano 50,0 mL di Ca^{+2} 0,00500 M con EDTA 0,0100 M
 a pH = 10,0, $K_{\text{CaY}} = 5,0 \times 10^{10}$

dalla tabella $\alpha_4 = 0,35$

$$K'_{\text{CaY}} = \frac{[\text{CaY}^{-2}]}{[\text{Ca}^{+2}] C_T} = \alpha_4 K_{\text{CaY}} = 0,35 \times 5,0 \times 10^{10} = \underline{1,75 \cdot 10^{10}}$$

a) pCa prima del p^{to} equivalente: dopo l'aggiunta di 10 mL di EDTA



inizio

$$2,5 \times 10^{-4} \quad 1,0 \times 10^{-4}$$

fine
 eq

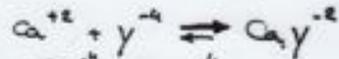
$$1,5 \times 10^{-4} \quad 1,5 \times 10^{-4} \quad y = 0$$

$$1,0 \times 10^{-4} \quad 1,0 \times 10^{-4} - y$$

$$[\text{Ca}^{+2}] = \frac{2,5 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-4}}{0,060} + \frac{C_T}{y} \approx 2,5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pCa} = -\log(2,50 \times 10^{-3}) = \underline{2,60}$$

b) pCa al p^{to} equivalente: dopo l'aggiunta di 25 mL di EDTA



$$\text{inizio} \quad 2,5 \times 10^{-4} \quad 2,5 \times 10^{-4}$$

$$\text{fine} \quad / \quad / \quad 2,5 \times 10^{-4}$$

$$\text{eq} \quad y = 0 \quad y = C_T \quad 2,5 \times 10^{-4} - y$$

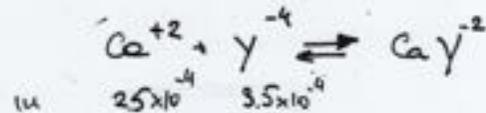
$$[\text{CaY}^{-2}] = \frac{2,5 \times 10^{-4} - C_T}{0,075} = 3,33 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Ca}^{+2}] = [\text{Y}^{-4}] = C_T$$

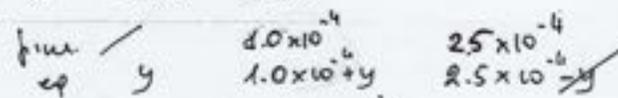
$$k'_{CaY^{2-}} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}] C_T} = \frac{0.00333}{[Ca^{2+}]^2} \quad (2)$$

$$[Ca^{2+}] = \sqrt{\frac{0.00333}{1.75 \times 10^{10}}} = 4.36 \times 10^{-7} M \quad pCa = (6.36)$$

c) pCa dopo il p.to equivalente: dopo l'aggiunta di 35ml di EDTA



$$\text{in} \quad 25 \times 10^{-4} \quad 3.5 \times 10^{-4}$$



$$[CaY^{2-}] = \frac{2.5 \times 10^{-4}}{0.085} = 2.94 \times 10^{-3} M$$

$$[CaY^{2-}] = 2.94 \cdot 10^{-3} \quad [Ca^{2+}] \approx 2.94 \times 10^{-3} M$$

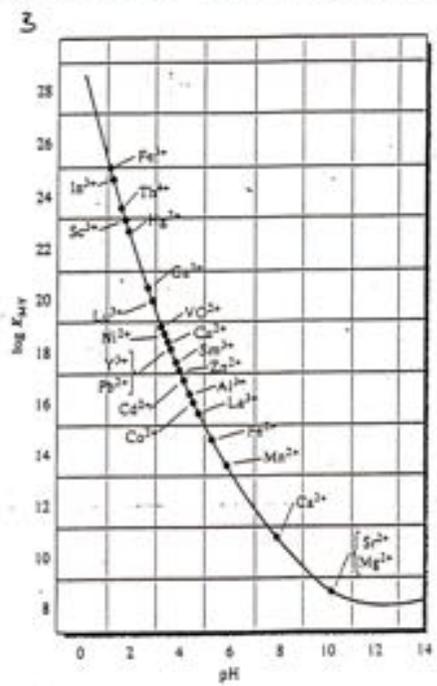
$$C_T = \frac{1.0 \times 10^{-4} + \cancel{y} = [Ca^{2+}]}{0.085} = \frac{1.0 \times 10^{-4}}{0.085} = 1.18 \times 10^{-3}$$

da cui

$$k'_{CaY} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}] C_T} = \frac{2.94 \times 10^{-3}}{[Ca^{2+}] \times 1.18 \times 10^{-3}} = 1.75 \times 10^{10}$$

$$[Ca^{2+}] = 1.42 \times 10^{-10} \quad pCa = (9.85)$$

pH MINIMO NECESSARIO x TITOLAZIONE EFFICACE DI VARI CATIONI

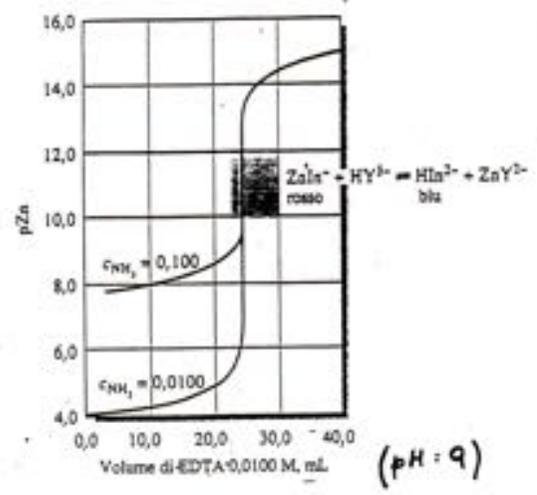


(cf: con i valori delle costanti K_{eq})

pH accettabile x le Titolazioni di vari metalli:

EFFETTI DI AGENTI COMPLESSANTI (molti cationi → idromio e pH delle titolazioni)

4



v.g. Birgeola con $E_{(D)} = \text{NH}_4^+$ di NH_3

(pH = 9)

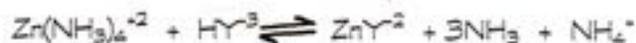
Effetto di altri agenti complessanti sulle curve di titolazione dell'EDTA:

*solo se complessi e
di + 1 mole
chiodo*

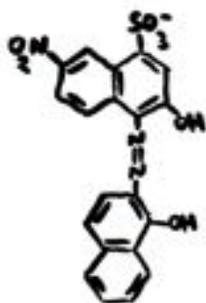
Molti cationi formano precipitati al valore di pH richiesto per la loro titolazione con EDTA. Si utilizza allora un agente complessante per mantenere in soluzione il catione.

Es: lo Zn(II) è di solito titolato in un mezzo con concentrazioni piuttosto elevate di NH₃ e NH₄Cl.

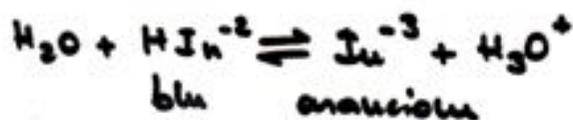
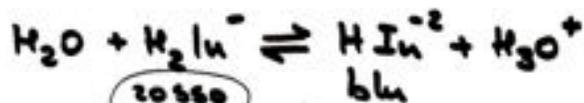
Durante la titolazione ciò che accade in realtà è:



- Indicatori per la titolazione con EDTA

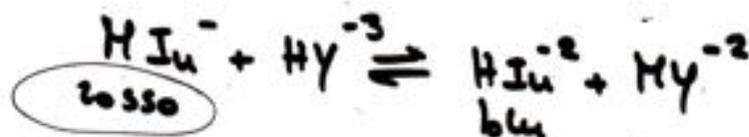


Nero Eriochrome T



$$k_1 = 5 \times 10^{-7}$$

$$k_2 = 2.8 \times 10^{-12}$$



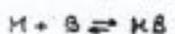
Solo in ambiente basico

Curve di titolazione con EDTA quando è presente un agente complessante: competizione tra 2 ligandi.

ricordando che $\alpha_M = \frac{[M^{n+}]}{C_M}$

$C_M = [M] + [MB] + [MB_2] + \dots$

→ somma delle concentrazioni delle specie che contengono lo ione metallico ad eccezione di quella complessata con EDTA



Per una soluz. che contiene Zn^{2+} e NH_3 :

$C_M = [Zn^{2+}] + [Zn(NH_3)_1^{2+}] + [Zn(NH_3)_2^{2+}] + [Zn(NH_3)_3^{2+}] + [Zn(NH_3)_4^{2+}]$

$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1 [NH_3] + \beta_2 [NH_3]^2 + \beta_3 [NH_3]^3 + \beta_4 [NH_3]^4}$

da cui la costante condizionale per l'equilibrio tra EDTA e Zn^{2+} in un tampone NH_3/NH_4Cl risulta:

K_{ZnY} con quel valore
L'pH è quello

$K_{ZnY} = \frac{[ZnY^{2-}]}{C_M C_Y} = \alpha_4 \alpha_M K_{ZnY}$

Si titolano 50ml di Zn^{2+} 0,00500M con EDTA 0,0100M a pH = 9 in cui $[NH_3] = 0,100M$ e $[NH_4Cl] = 0,175M$

$\beta_1 = 1,62 \cdot 10^3$ $\beta_2 = 3,16 \cdot 10^4$ $\beta_3 = 7,24 \cdot 10^6$ $\beta_4 = 7,76 \cdot 10^8$

$\alpha_{[NH_3]} \approx 0,100M$

$\alpha_M = 1,17 \cdot 10^{-5}$ dalla formula $\alpha_4 = 5,2 \cdot 10^{-3}$ dalla tabella

$K_{ZnY} = 3,2 \cdot 10^{16}$

$$K_{ZuY}^n = 5,2 \times 10^{-2} \times 1,17 \times 10^{-5} \times 3,2 \times 10^{16} = 1,9 \times 10^{10}$$

a) pZu dopo l'aggiunta di 20,0 ml di EDTA:

Solo parte dello Zu^{+2} è stata complessata dalle EDTA
 il rimanente è presente come Zu^{+2} e i quattro acido
 complessi -

Per definizione $C_M = [Zu^{+2}] + [Zu(NH)^{+2}] + \dots$

$$C_M = \frac{50,0 \times 0,0050 - 20,0 \times 0,0100}{0,070} = 7,14 \times 10^{-4} M$$

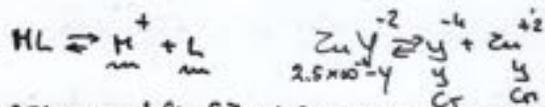
$$\alpha_n = \frac{[M^{n+}]}{C_M} \quad [M^{n+}] = \alpha_n \cdot C_M$$

$$[Zu^{+2}] = \alpha_n C_M = 1,17 \times 10^{-5} \times 7,14 \times 10^{-4} = 8,35 \times 10^{-9} M$$

$$pZu = 8,08$$

b) pZu al p^{to} equivalente : dopo l'aggiunta di
 25 ml di EDTA

$$C_{ZuY^{-2}} = \frac{50,0 \times 0,0050}{50,0 + 25,0} = 3,33 \times 10^{-3} M$$



la somma delle [] delle varie specie di Zu^{+2} non complessate
 con l'EDTA è uguale alla somma delle [] delle specie
 di EDTA non complessate

$$C_M = C_T$$

$$[ZuY^{-2}] = 3,33 \times 10^{-3} - \alpha_f \approx 3,33 \times 10^{-3} M$$

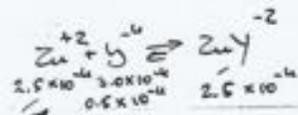
$$\text{ca } K_{ZnY}^{\circ} = \frac{[ZnY^{-2}]}{C_M C_T} = \alpha_{Zn} K_{ZnY}$$

$$K_{ZnY}^{\circ} = \frac{3,33 \times 10^{-3}}{(C_M)_{y^2}} = 1,9 \times 10^{10} \times \text{cancel}$$

$$C_M = 4,18 \times 10^{-7} M \quad \alpha_M = \frac{[M^{n+}]}{C_M}$$

$$[Zn^{+2}] = C_M \cdot \alpha_M = 4,18 \times 10^{-7} \cdot 1,17 \times 10^{-5} = 4,90 \times 10^{-12}$$

$$pZn = 11,31$$



2) pZn dopo l'aggiunta di 30,0 ml di EDTA
(eccesso di EDTA)

$$C_{EDTA} = C_T = \frac{30,0 \times 0,0100 - 50,0 \times 0,0050}{80,0} = 0,000 \quad 0,080 = 6,25 \times 10^{-4} M$$

tutto lo ione Zn^{+2} è ora complessato:

$$C_{ZnY^{-2}} = [ZnY^{-2}] = \frac{50,0 \times 0,0050}{80,0} = 3,12 \times 10^{-3} M$$

$$C_M = \frac{[ZnY^{-2}]}{C_T K_{ZnY}^{\circ}} = \frac{3,12 \times 10^{-3}}{(6,25 \times 10^{-4})(1,9 \times 10^{10})} = 2,63 \times 10^{-10} M$$

$$[Zn^{+2}] = C_M \cdot \alpha_M = (2,63 \times 10^{-10}) \times (1,17 \times 10^{-5}) = 3,07 \times 10^{-15}$$

$$pZn = 14,51$$

$$K_{a,y}'' = \alpha_4 \cdot \gamma_M \cdot K_{a,y}$$

Variazione della costante di stabilità condizionale del complesso ZnEDTA in funzione del pH, in presenza di NH_3 :
 (a) $C_{\text{NH}_3} = 0\text{M}$; (b) $C_{\text{NH}_3} = 0.1\text{M}$; (c) $C_{\text{NH}_3} = 1\text{M}$.

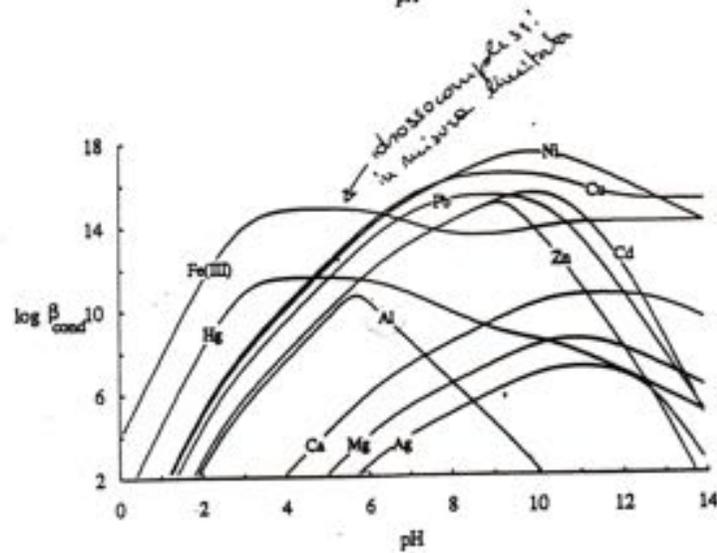
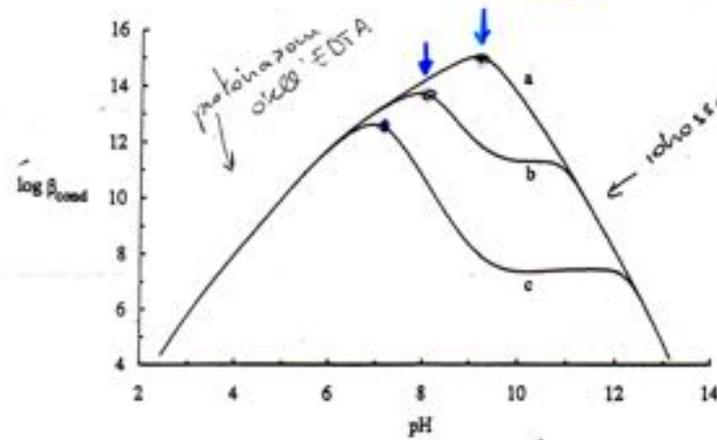
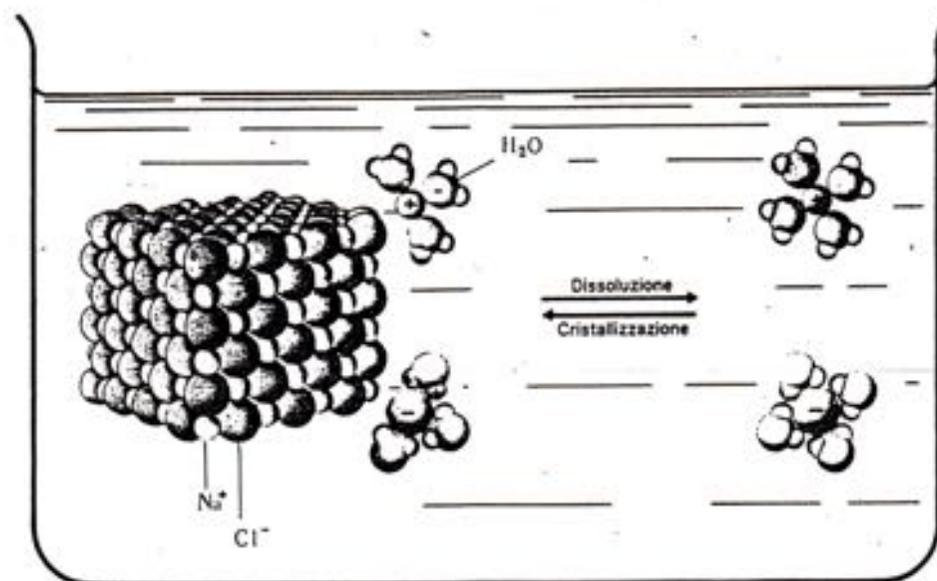


Fig. 3.1 - Costanti di stabilità condizionali di complessi di vari metalli con EDTA in funzione del pH.

La dissoluzione delle sostanze



I fattori che determinano la solubilità di una sostanza in un solvente sono vari e complessi.

In generale si può dire che ogni sostanza tende a sciogliersi in sostanze ad essa "simili".

Simili cioè nel carattere polare o apolare, nelle forze di attrazione intermolecolari Quindi genericamente :

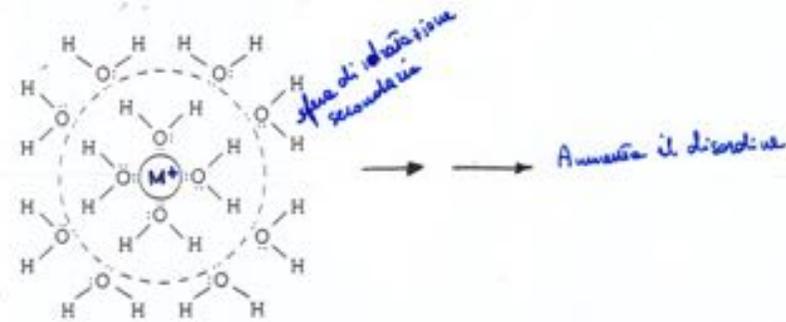
- i composti ionici (sali, acidi, basi..) tendono a sciogliersi nei solventi polari(acqua, alcool..)
- le sostanze non ioniche tendono a sciogliersi nei solventi non polari(benzene, tetracloruro di carbonio..)

La quantità massima di sostanza che si può sciogliere in una determinata quantità di solvente ad una certa temperatura - cioè la concentrazione della soluzione satura - rappresenta la solubilità di quella sostanza in quel solvente.

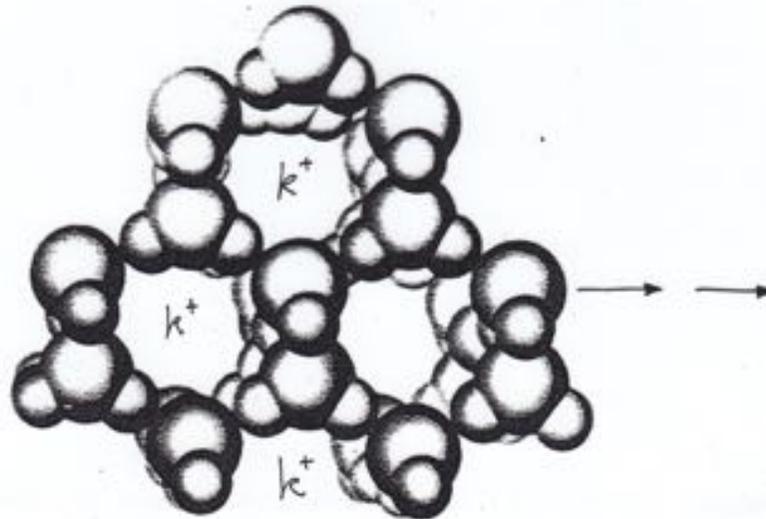
Nella maggior parte dei casi la solubilità aumenta all'aumentare della temperatura.

A) FATTORI ENTROPICI

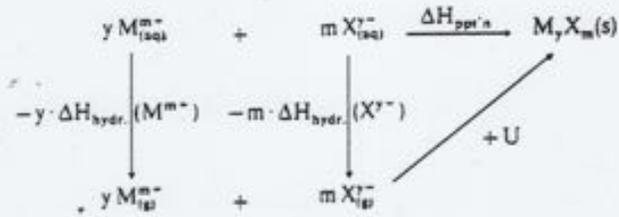
La reazione di precipitazione dei cationi acidi e degli anioni basici è dovuta ad un valore negativo del termine entropico $-T\Delta S^*$, cioè ad un aumento di entropia.



La reazione di precipitazione dei cationi non acidi e degli anioni non basici è dovuta al termine entalpico (ΔH^* negativo) in quanto il termine entropico $-T\Delta S^*$ è positivo; la precipitazione avviene cioè con diminuzione di entropia.



B) FATTORI ENTALPICI



$$\Delta H^{\circ} = -\Delta H^{\circ}_{hydr}(M^{m+}) - \Delta H^{\circ}_{hydr}(X^{y-}) + U \quad (= \text{energia reticolare, termine di energia negativo})$$

Cationi non acidi e anioni non basici ^{hanno dimensioni simili} ~~sono spesso grandi~~
 e formano reticoli cristallini particolarmente stabili mentre
 non hanno elevate energie di solvatazione.

Energie reticolari alte derivano anche dall'uguaglianza
 di cariche fra cationi e anioni.

Tabella 3.1 Dati Termodinamici della Precipitazione

Sale	ΔG°	ΔH°	$-T\Delta S^\circ, 298\text{ K}$	Solubilità (mol/kg H ₂ O)	
I. Cationi Acidi + Anioni Basici					
Be(OH) ₂	-121	-31	-90	0.000008	
Mg(OH) ₂	-63	-3	-61	0.0002	
Ca(OH) ₂	-28	16	-44	0.025	poco solubili
Li ₂ CO ₃	-17	18	-34	0.18	
MgCO ₃	-45	28	-74	0.0093	
CaCO ₃	-48	10	-57	0.0002	< TOS
SrCO ₃	-52	3	-56	0.00007	
BaCO ₃	-47	-4	-43	0.00011	
FePO ₄	-102	78	-180	scarsa	
II. Cationi Nonacidi + Anioni Nonbasici					
KClO ₄	-12	-51	39	0.054	
RbClO ₄	-14	-57	43	0.027	poco solubili
CsClO ₄	-12	-55	44	0.034	< DH
NaNO ₃	6	-21	27	8.39	
IIIa. Cationi Acidi + Anioni Nonbasici					
Mg(NO ₃) ₂	89	85	4	1.65	
Ca(NO ₃) ₂	32	20	13	2.08	
Sr(NO ₃) ₂	-3	-18	14	1.89	altissima solubili
Ba(NO ₃) ₂	-13	-40	27	0.33	
Mg(ClO ₄) ₂	144	141	4	2.24	
Ba(ClO ₄) ₂	46	12	34	5.91	
IIIb. Cationi Nonacidi + Anioni Basici					
KOH	62	55	7	19.1	
RbOH	74	63	11	17.6	
CsOH	83	71	12	26.4	solubili
K ₂ CO ₃	36	35	1	8.12	
Rb ₂ CO ₃	50	41	9	19.5	
Cs ₂ CO ₃	73	62	10	8.0	
IV. Solfati (Anioni molto debolmente basici)					
Al ₂ (SO ₄) ₃	96	338	-241	0.92	
BeSO ₄	59	123	-64	2.40	
MgSO ₄	30	91	-61	2.88	
CaSO ₄	-27	18	-45	0.014	
SrSO ₄	-34	9	-43	0.0006	
BaSO ₄	-50	-19	-31	0.00001	poco solubili TOS

Fonte: C.S. Phillips e R.J.P. Williams, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1965, p.254; D.A. Johnson, *Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, 1968, p.107; B.G. Cox ed A.J. Parker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 6879 (1973); *Handbook of Chemistry and Physics*, 36a ed., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, 1954, p.1682.

Nota: I numeri dati in tabella sono le energie libere standard, le entalpie e le entropie di precipitazione; cioè, per la Reazione (3.1) quelle dei sali elencati in kJ/mol. Le solubilità elencate sono spesso quelle dei sali idrati, per temperature tra 0°C e 30°C, e sono calcolate in base ai valori riportati nell'*Handbook of Chemistry and Physics*.

Regole di Solubilità per Solidi Ionici



$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

I) CATIONI ACIDI + ANIONI BASICI

Il ΔG° della reazione è negativo. La reazione di precipitazione è termodinamicamente possibile. I sali di CATIONI ACIDI + ANIONI BASICI sono insolubili.

- Tutti i carbonati sono insolubili eccetto quelli dei cationi del 1° gruppo e di NH_4^+ (simile a K^+)
- Tutti gli idrossidi sono insolubili ad eccezione di quelli dei cationi del 1° gruppo, di Sr^{+2} , e Ba^{+2}

II) CATIONI NON ACIDI + ANIONI NON BASICI

Il ΔG° della reazione è moderatamente negativo. La reazione di precipitazione è termodinamicamente possibile. I sali di CATIONI NON ACIDI + ANIONI NON BASICI sono insolubili.

III) CATIONI ACIDI + ANIONI NON BASICI (III B), CATIONI NON ACIDI + ANIONI BASICI (III A).

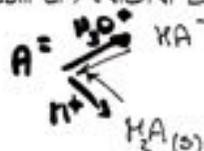
Il ΔG° della reazione è positivo. La reazione di precipitazione è termodinamicamente impossibile. Le cross combinazioni danno sali solubili. (per es. quasi tutti i nitrati sono solubili)

IV) SOLFATI. (ANIONI DEBOLMENTE BASICI)



La previsione del comportamento non è facile. Molti cationi debolmente acidi e anioni debolmente acidi danno sali insolubili.

V) Le solubilità dei sali insolubili di ANIONI BASICI sono rafforzate in soluzioni di acidi forti.



In chimica analitica si considerano poco solubili le sostanze che hanno $s \leq 10^{-3}$ mol/l, mentre le sostanze che hanno $s \leq 10^{-5}$ mol/l vengono considerate praticamente insolubili.

Prodotto di solubilità



$$a M^{n+}_{(aq)} \times a A^{m-}_{(aq)} = K_S M^m A^n$$

$$[M^{n+}] = ms \quad [A^{m-}] = ns$$

$$K_S M^m A^n = (ms)^m \cdot (ns)^n \quad s = \left(\frac{K_S}{m^m n^n} \right)^{\frac{1}{m+n}}$$

Es.: Calcolare la s di CaF_2 in acqua pura $K_S = 3.2 \times 10^{-11}$

$$[Ca^{2+}] = s \quad [F^-] = 2s \quad [Ca^{2+}][F^-]^2 = K_S$$

$$s \cdot (2s)^2 = K_S$$

$$4s^3 = K_S \quad s = \sqrt[3]{K_S/4}$$

$$s = 2.1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$K_S AgCl = 10^{-10} \quad K_S BaSO_4 = 10^{-10} \quad (\text{sono ugualmente solubili})$$

$$K_S Al_3PO_4 = 2.7 \times 10^{-19} \Rightarrow K_S = (3s^3 \cdot s) = 27s^4$$

$$s_{AgCl} = 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$s_{Al_3PO_4} = s_{PO_4^{3-}} = \sqrt[4]{\frac{2.7 \times 10^{-19}}{27}} = 10^{-5}$$

$$s_{BaSO_4} = 10^{-5} \text{ mol/l}$$

STESSA SOLUBILITÀ!

Effetto dello ione a comune

Qualora si sospenda il composto $M_m A_n$ in una soluzione contenente ioni M a concentrazione c la solubilità sarà data da :

$$K_s = (ms + c)^m \times (ns)^n$$

se $c > ms$ si può ulteriormente semplificare :

$$c^m \times (ns)^n = K_s$$

è quindi

$$s = \left(\frac{K_s}{n^n c^m} \right)^{1/n}$$

Viceversa in presenza di un eccesso di ione A

$$K_s = (ms)^m \times (ns + c)^n$$

se $c > ns$:

$$(ms)^m c^n = K_s$$

$$s = \left(\frac{K_s}{n^n c^n} \right)^{1/m}$$

Es. :

Il cloruro di Ag ha $k_s = 10^{-10}$. Calcolare di quanto diminuisce la solubilità di $AgCl$ quando si aggiunge tanto HCl da ottenere una soluzione $0.01N$

$$K_{sAgCl} \text{ (in acqua pura)} = [Ag^+] [Cl^-] = 10^{-10}$$

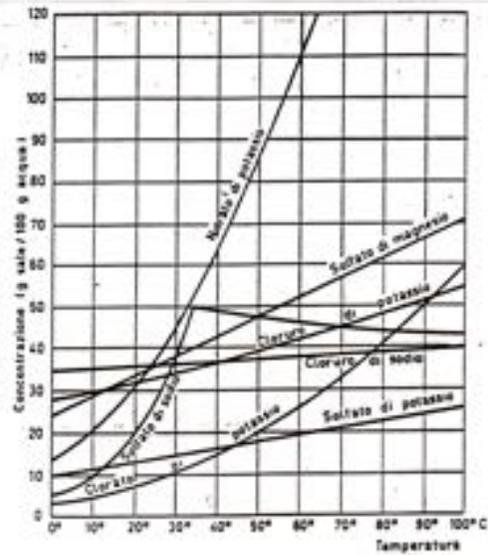
$$s_{AgCl} = [Ag^+] = [Cl^-] = 10^{-5} \text{ mol/l}$$

In seguito all'aggiunta $[Cl^-] = 10^{-5} + 0.01 \text{ mol/l}$

$$[Ag^+] \cdot 0.01 = 10^{-10} \quad [Ag^+] = \frac{10^{-10}}{0.01} = 10^{-8} \text{ mol/l}$$

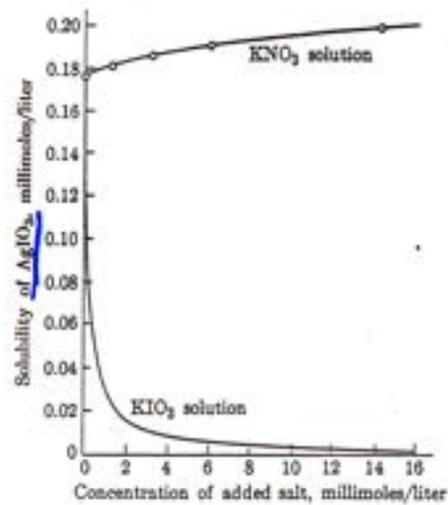
$$\downarrow \cdot \frac{k_s}{(10^{-5} \cdot 0.01)^{1/1}}$$

La solubilità diminuisce di circa 1000 volte.



Variatione della solubilità con la temperatura.

Effetto della forza ionica



Effect of added salt on the solubility of AgIO_3 . The circles are experimental points obtained in potassium nitrate solutions. The curve for potassium iodate solutions was calculated from the solubility product of silver iodate.

La legge del prodotto di solubilità infatti può essere espressa :

$$K_s^* = a_{Ag^+} a_{IO_3^-} = [Ag^+] [IO_3^-] f_{\pm}^2$$

- 3) In soluzioni molto diluite l'attività si avvicina alla concentrazione e f_{\pm} diventano unitari.
Sperimentalmente si può determinare solo un coefficiente di attività medio che è dato dalla media geometrica :

$$f_{\pm} = \sqrt{f_{\pm}^2}$$

che rappresenta il coefficiente di attività medio della soluzione.
Il coefficiente di attività medio dipende dalla forza ionica della soluzione, $I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$, e diminuisce all'aumentare di I (per I non troppo elevata)

1)

Per KNO_3 :

$$I = \frac{1}{2} ([K^+] (1)^2 + ([NO_3^-] (1)^2)) \text{ e poiché } [K^+] = [NO_3^-]$$

$$I = C_{KNO_3}$$

Per la miscela $KNO_3, AgNO_3$: $I = C_{KNO_3} + C_{AgNO_3}$

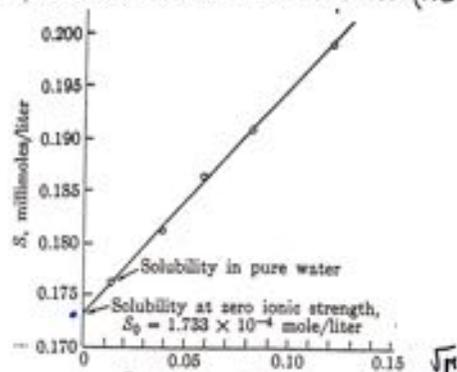
Misura sperimentale dei coefficienti di attività medi :

1) Si riporta in grafico la variazione della solubilità in funzione della \sqrt{I} (vedi eq. di Debye e Huckel) ottenuta in una serie di soluzioni

2) Si estrapola il valore di solubilità a forza ionica = 0 (s^*) e dove $f_{\pm} = 1$. Dalla :

$$s^* \cdot s^* = K_s^*$$

si ottiene il prodotto di solubilità termodinamico. (K_s^*)



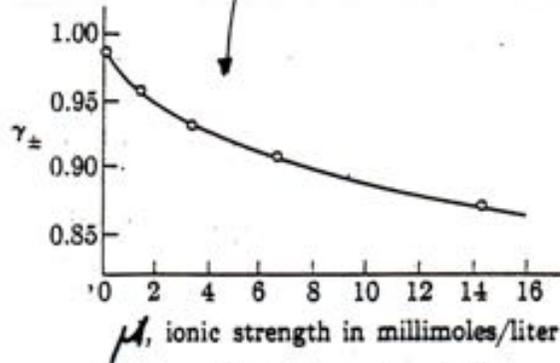
$AgIO_3$

3) Ricordando che : $K_s^* = a_{Ag^+} a_{IO_3^-} = [Ag^+] [IO_3^-] f_+ f_-$

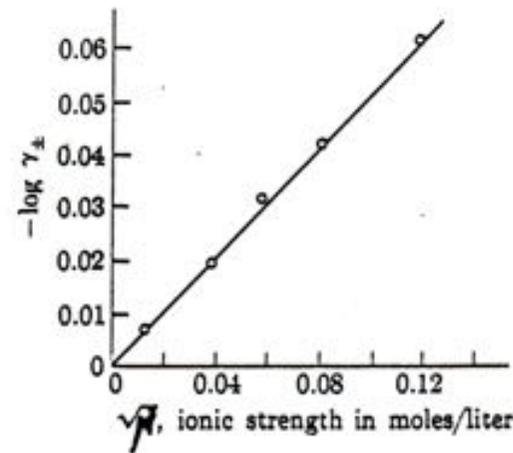
$$f_{\pm}^2 = f_+ f_- = \frac{K_s^*}{[Ag^+] [IO_3^-]} = \frac{K_s^*}{s^2}$$

Se Questi coefficienti di attività sono plottati in funzione della forza ionica.

I coefficienti di attività media ottenuti sperimentalmente sono molto simili ai valori predetti dall'equazione di Debye e Huckel $\log_{10} f_{\pm} = -0.509$.



Variation of activity coefficient for silver iodate in potassium nitrate solutions.



Fit of experimental activity coefficient values (circles) to the Debye-Hückel limiting law: $-\log \gamma_{\pm} = 0.509\sqrt{\mu}$

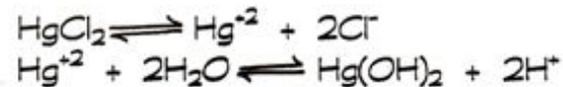
Se si sospende in acqua un composto ionico cristallino si può avere che :

L'interazione con l'acqua non porta solo alla solvatazione degli ioni ma dà luogo a reazioni chimiche con formazione di nuove specie solubili o assai poco solubili. Per un generico composto $M_m A_n$ si può avere che :

a) i cationi avendo proprietà acide reagiscono nel modo seguente :



es. :



b) Gli anioni dotati di una certa basicità si protonano a spese dell'acqua :



es. :



c) I sali con catione acido ed anione basico possono dar luogo ad entrambe le reazioni. Es : MnS produce sia $MnOH^+$ che HS^-

Reazioni collaterali che modificano la solubilità di composti ionici poco solubili

Protonazione dell'anione in ambiente acido:

Per un generico sale $M_m A_n \rightarrow M^{m+} + n A^{n-}$



$$[A] = [A] + [HA] + [H_2A] + \dots + [H_n A]$$

$$X_A = \alpha_{A^{n-}} \text{ verso myli acidi}$$

$\alpha_{A^{n-}} \rightarrow X_A = \frac{[A]}{[A]}$
 concentrazione analitica di A^{n-}

$$[A] = \frac{[A]}{X_A}$$

$$K_{S_{cond}} = [M]^m \left(\frac{[A]}{X_A} \right)^n = \frac{K_S}{X_A^n}$$

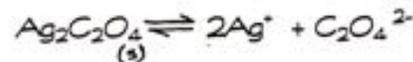
$$K_{S_{cond}} = \frac{K_S}{X_A^n}$$

$K_{S_{cond}} \geq K_S$ essendo $X_A \leq 1$ solubilità aumentata

Per un composto $M_m A_n$ in ambiente acido in cui A^- è una base debole:

$$s = \left(\frac{K_{S_{cond}}}{m^m n^n} \right)^{1/(m+n)} = \left(\frac{K_S}{m^m n^n X_A^n} \right)^{1/(m+n)}$$

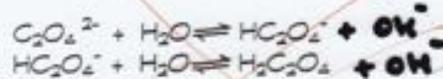
Es.: Calcolare la solubilità di $Ag_2C_2O_4$ in acqua ed in una soluzione a pH=2 ($pK_1=11$ $pK_2=4.0$)



Lo ione Ag^+ non forma complessi se non in ambiente fortemente basico oltre pH=10

$$K_{a1} = 7.8 \cdot 10^{-2} \quad K_{a2} = 1 \cdot 10^{-4}$$

499



$$K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{7.8 \cdot 10^{-2}} \approx 10^{-13}$$

$$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10}$$

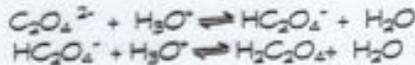
Dai valori delle costanti di ionizzazione dell'acido ossalico si vede che in acqua esso non è protonato efficacemente

Quindi $K_{s,conc} = K_s$

$$s = \left(\frac{K_s}{m^m n^n} \right)^{1/(m+n)} = \left(\frac{K_s}{2^2 \cdot 1^1} \right)^{1/3} = \left(\frac{K_s}{4} \right)^{1/3}$$

$$s = 1.36 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

a pH=2



$$X_A = \frac{[A]}{[A]} = \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2 [H^+]^{-2}}$$

$$X_A = \frac{10^{-11} \cdot 10^{-4}}{[H^+]^2 + 10^{-11} [H^+] + 10^{-11} 10^{-4} [H^+]^{-2}}$$

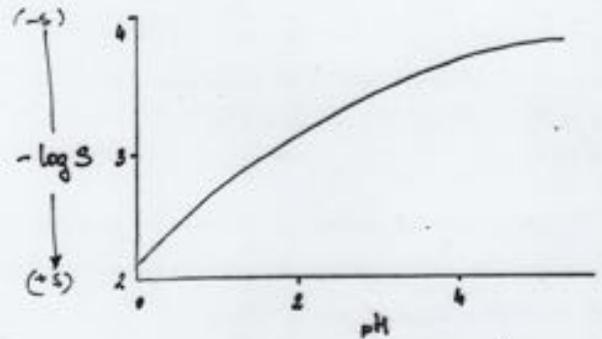
$$= \frac{10^{-15}}{(10^{-2})^2 + 10^{-11} (10^{-2}) + 10^{-15}} = \frac{10^{-15}}{10^{-4} + 10^{-13} + 10^{-15}} = 10^{-2.055} = 8.8 \cdot 10^{-3}$$

$$s = \left(\frac{K_s}{m^m n^n X_A} \right)^{1/(m+n)} = \left(\frac{10^{-11}}{2^2 \cdot 1^1 \cdot 10^{-2.055}} \right)^{1/3} = 6.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4 \cdot X_A}} \quad \text{perché } K_{s,conc} = \frac{K_s}{X_A}$$

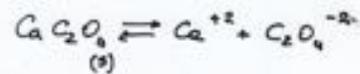
OSALATO

Solubilità dell'acetato di Ag in funzione del pH:



Calcolare la solubilità dell'ossalato di Ca in una
soluzione tampone a pH=4 ($K_{a2} = 5.42 \cdot 10^{-5}$ $K_{a1} = 5.6 \times 10^{-2}$)

$$[H_3O^+] = 10^{-4} \quad [OH^-] = 1 \cdot 10^{-10}$$



$$s = [Ca^{+2}] = x \quad K_s = [Ca^{+2}] [C_2O_4^{-2}] = 1.7 \times 10^{-9} \quad (1)$$

$$K_b_{C_2O_4^{-2}} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{[OH^-][HC_2O_4^-]}{[C_2O_4^{-2}]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{5.42 \cdot 10^{-5}} = 1.84 \cdot 10^{-10} \quad (2)$$

$$K_b_{HC_2O_4^-} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{[OH^-][H_2C_2O_4]}{[HC_2O_4^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{5.6 \times 10^{-2}} = 1.78 \cdot 10^{-13} \quad (3)$$

$$[Ca^{+2}] = [C_2O_4^{-2}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4] \quad (4) \text{ (bilancio delle masse)}$$

Abbiamo 4 incognite: Ca^{+2} , $C_2O_4^{-2}$, $HC_2O_4^-$ e $H_2C_2O_4$ e 4 equazioni.
Non è possibile scrivere l'eq di bilancio delle cariche perché
il pH è tamponato ma non si sa da quali specie.
Non occorrono approssimazioni:

$$[HC_2O_4^-] = \frac{1.84 \cdot 10^{-10} [C_2O_4^{-2}]}{[OH^-]} = 1.84 \cdot [C_2O_4^{-2}]$$

$$[H_2C_2O_4] = \frac{1.78 \cdot 10^{-13} \cdot [HC_2O_4^-]}{[OH^-]} = \frac{1.78 \cdot 10^{-13} \cdot (1.84 [C_2O_4^{-2}])}{1 \cdot 10^{-10}}$$

$$[H_2C_2O_4] = 3.27 \cdot 10^{-3} [C_2O_4^{-2}]$$

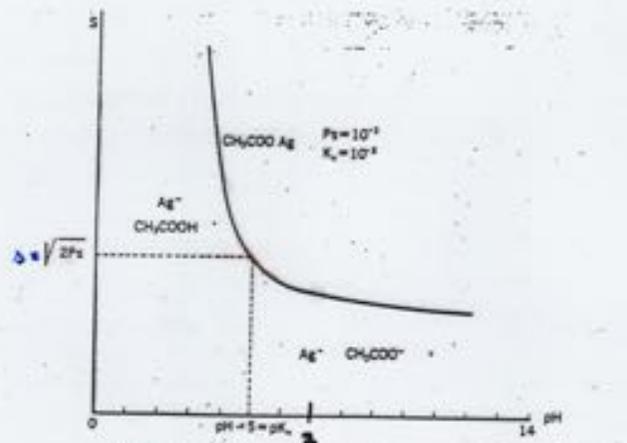
Considerando l'eq del bilancio delle masse.

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + 1.84 [C_2O_4^{2-}] + 3.27 \cdot 10^{-3} [C_2O_4^{2-}]$$

$$[Ca^{2+}] = 2.84 [C_2O_4^{2-}] \quad [C_2O_4^{2-}] = \frac{[Ca^{2+}]}{2.84}$$

$$K_s = [C_2O_4^{2-}] [Ca^{2+}] = \frac{[Ca^{2+}]}{2.84} \cdot [Ca^{2+}]$$

$$K_s = \frac{[Ca^{2+}]^2}{2.84} \quad [Ca^{2+}] = \sqrt{K_s \cdot 2.84} = \underline{6.9 \times 10^{-5} \text{ mol/l}}$$



• Solubilità dell'acetato d'argento in funzione del pH.

(K. Audi macrochim.)

$$s = \left(\frac{K_s}{1 \cdot 1^4 \alpha_1} \right)^{1/2}$$

$$s = \sqrt{2K_s}$$

$$\alpha_1 = \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COO^-] + [CH_3COOH]}$$

$$\alpha_1 = \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COO^-] + [CH_3COOH]} = \frac{1}{2}$$





Calcolare la solubilità di BaF_2 in acqua a $\text{pH}=3$ ($\text{pK}_{a1} = 3.05$, pK_s di $\text{BaF}_2 = 8.6$):

$$\alpha_1 = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a} = \frac{10^{-3.05}}{10^{-3} + 10^{-3.05}} = 0.47 \quad \alpha_2 = \frac{[\text{F}^-]}{C_{\text{HF}}} = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a} \cdot \frac{1}{2}$$

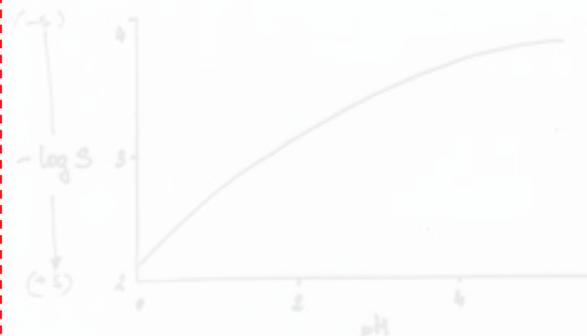
$$s = \left(\frac{10^{-8.6}}{2^2 \times 1^1 \times 0.47^2} \right)^{1/3} = 1.41 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$K_s = K_a^2 \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{2} \cdot s$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{4 K_s}{K_a^2}}$$

$$s = \left(\frac{K_s}{m^n n^m X^m} \right)^{1/(m+n)}$$

Solubilità dell'acetato di Ag in funzione del pH:

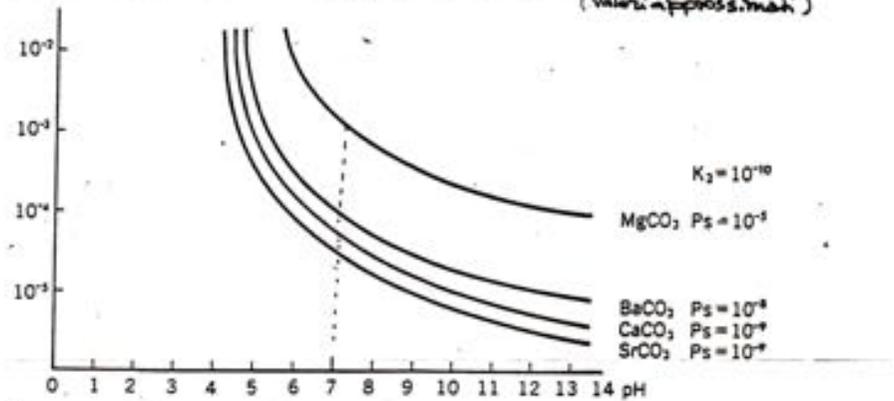


Consideriamo adesso 3 sali:

BaCO_3 si scioglie in HCl diluito $K_1 = 4.2 \times 10^{-7}$ $K_2 = 5.6 \times 10^{-11}$
 BaCrO_4 " " in HCl concentrato
 BaSO_4 non si scioglie neppure in HCl concentratissimo $K_2 = 1.2 \times 10^{-12}$

I sali poco solubili di cui i primi sono insensibili alle variazioni di pH.

Solubilità dei carbonati di Ca, Sr, Ba e Mg in funzione del pH :
(valori approssimativi)



b) Reazione del catione in ambiente basico :

Quando sciogliamo un sale in acqua se il catione è dotato di proprietà acide si può avere la formazione degli idrossocomplessi.

$$K_S = [M]^{m+} \times [A]^{n-}$$

$$[M]^{m+} = [M] + [MOH] + M(OH)_2 + \dots [M(OH)_n] \quad \text{concentrazione analitica del metallo}$$

$$\gamma_M = \frac{[M]}{[M]^{m+}}$$

$$[M]^{m+} = \frac{[M]}{\gamma_M}$$

$$K_{S,cond} = \left(\frac{[M]}{\gamma_M} \right)^{m+} [A]^{n-} = \frac{K_S}{\gamma_M^{m+}}$$

$$S = \left(\frac{K_S}{u^{m+} \cdot n^{n-} \cdot \gamma_M^{m+}} \right)^{1/u}$$

$$S = \left(\frac{K_{S,cond}}{u^{m+} \cdot n^{n-}} \right)^{1/(m+n)}$$

Ricordiamo che :

$$\gamma_M = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_r[L]^r}$$

Es. : Calcolare la solubilità dello iodato di Pb in acqua a pH=4 e pH=8.5. Il Pb forma i seguenti idrossocomplessi :

$$\text{Pb(OH)}^+ \log \beta_1 = 6.2, \quad \text{Pb(OH)}_2 \log \beta_2 = 10.3, \quad \text{Pb(OH)}_3^- \\ \log \beta_3 = 13.3; \quad pK_s = 12.6 \quad K_s = 2.51 \cdot 10^{-13}$$

→ a) a pH = 4:

$$\gamma_{\text{Pb}} = [1 + 10^{6.2}(10^{-10}) + 10^{10.3}(10^{-10})^2 + 10^{13.3}(10^{-10})^3]^{-1} \approx 1$$

$$s = \left(\frac{K_s}{2^2 \times \gamma_{\text{Pb}}} \right)^{1/3} = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 4.0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

a questo valore di pH non si formano idrossocomplessi.

→ b) a pH = 8.5 pOH = 14 - 8.5 = 5.5

$$\gamma_{\text{Pb}} = [1 + 10^{6.2}(10^{-5.5}) + 10^{10.3}(10^{-5.5})^2 + 10^{13.3}(10^{-5.5})^3]^{-1} =$$

$$[1 + 10^{6.2}(10^{-5.5}) + 10^{10.3}(10^{-11}) + 10^{13.3}(10^{-16.5})]^{-1} = 0.161$$

$$s = \left(\frac{K_s}{2^2 \times \gamma_{\text{Pb}}} \right)^{1/3} = \sqrt[3]{\frac{10^{-12.6}}{4 \times 0.161}} = 7.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

La solubilità aumenta in ambiente basico. A pH = 9 si ha la trasformazione dello iodato di Pb in idrossido poco solubile (pK_s = 14.4)

....

c) Nel caso sia l'anione che il catione reagiscano con l'acqua:

$$K_{s, \text{cond}} = [M]^{m'} \cdot [A]^{n'}$$

$$K_{s, \text{cond}} = \left(\frac{[M]}{\gamma_M} \right)^{m'} \left(\frac{[A]}{\alpha_A} \right)^{n'} = \frac{K_s}{\gamma_M^{m'} \alpha_A^{n'}}$$

Poiché γ_M e α_A hanno valore $\ll 1$, $K_{s, \text{cond}} \gg K_s$

$$K_{s, \text{cond}} = \frac{K_s}{\gamma_M \cdot \alpha_A}$$

Solubilità in una sospensione con un agente legante

La presenza di un legante L in una sospensione di un composto poco solubile $M_m A_n$, produce un aumento di solubilità dovuto alla formazione del complesso ML analogo a quello che si osserva in presenza di ioni OH^- .

Es.:

Calcolare la solubilità dello iodato di Ag in acqua e in una soluzione in cui NH_3 è mantenuta alla concentrazione di 10^{-3} M.



In acqua:

$$K_s = [Ag^+][IO_3^-] = s^2 \quad s = \sqrt{K_s} = 1.78 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

In ammoniaca:

$$k_s = [M^m][A^n] = k_{s,cond} / \gamma_n^m$$

$$s = [Ag^+] + Ag(NH_3)^+ + Ag(NH_3)_2^+ = [IO_3^-] \quad s = \left(\frac{K_s}{\beta_1 \cdot 10^{-3} + \beta_2 \cdot 10^{-6}} \right)^{\frac{1}{m+n}}$$

$$s = \sqrt{K_s \times (1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2)} = 9.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

• • • •

Solubilità degli idrossidi metallici

Molti cationi formano idrossidi poco solubili. Per esempio le soluzioni di ferro (III) trattate con una base danno luogo alla precipitazione dell'idrossido $Fe(OH)_3$ pochissimo solubile.

d)

Calcolare la solubilità di $Mg(OH)_2$ in acqua $K_s = 7.1 \cdot 10^{-12}$



$$s_{Mg(OH)_2} = x = [Mg^{2+}]$$

$$K_s = [Mg^{2+}][OH^-]^2 \quad (1)$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14} \quad (2)$$

$$[OH^-] = 2[Mg^{2+}] + [H_3O^+] \quad (3) \quad (\text{eq. bilancio delle cariche})$$

$$[OH^-] = 2[Mg^{2+}] + [H_3O^+] \quad (4) \quad (\text{eq. bilancio delle masse})$$

che si ottiene da:

$$[OH^-]_{H_2O} = [H_3O^+]; [OH^-]_{Mg(OH)_2} = 2[Mg^{2+}]$$

$$[OH^-]_{tot} = [OH^-]_{H_2O} + [OH^-]_{Mg(OH)_2} = 2[Mg^{2+}] + [H_3O^+]$$

La (4) e la (3) sono uguali. Abbiamo 3 equazioni e 3 incognite:

$[OH^-]$, $[Mg^{2+}]$, $[H_3O^+]$.

Le approssimazioni che si possono fare sono:

$$K_s \gg K_w \quad 2[Mg^{2+}] = [OH^-] \quad (\text{si trascurano il contributo dell' } H_2O)$$

$$K_s = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = [Mg^{2+}](2[Mg^{2+}])^2 = 7.1 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

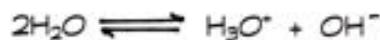
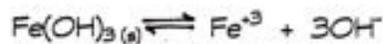
$$[Mg^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 1.21 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$s = \left(\frac{K_s}{4} \right)^{\frac{1}{2+2+1}}$$

$$[OH^-] = 2.42 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \quad [H_3O^+] = 4.1 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$$

b)

Es.: Calcolare la solubilità di $Fe(OH)_3$ in acqua pura:



$$s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = [\text{Fe}^{+3}] = x$$

$$K_s = [\text{Fe}^{+3}][\text{OH}^-]^3 = 2 \cdot 10^{-39} \quad (1)$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \quad (2)$$

$$3[\text{Fe}^{+3}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \quad (3)$$

me re $K_w > K_s$ non si può trascurare l'idrolisi dell'acqua. Potremo però trascurare $3[\text{Fe}^{+3}]$ rispetto a $[\text{H}_3\text{O}^+]$ che derivano solo dall'acqua.

$[\text{H}_3\text{O}^+] \gg 3[\text{Fe}^{+3}]$ poiché $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ dalla (3)

$$\text{e } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = K_w = 1 \cdot 10^{-7}$$

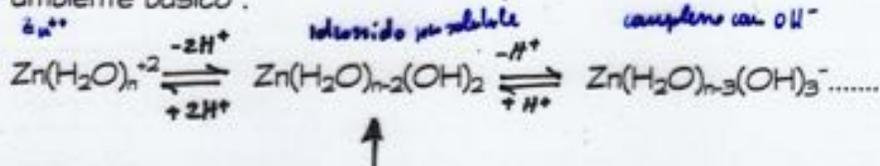
$$[\text{Fe}^{+3}] = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^3}$$

~~$$[\text{Fe}^{+3}] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{10^{-21}}} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$~~

$$10^{-7}$$

Solubilità degli Idrossidi metallici

È noto che gli idrossidi di cationi come Al, Zn, Pb... hanno comportamento anfotero, sciogliendosi in ambiente acido e in ambiente basico:

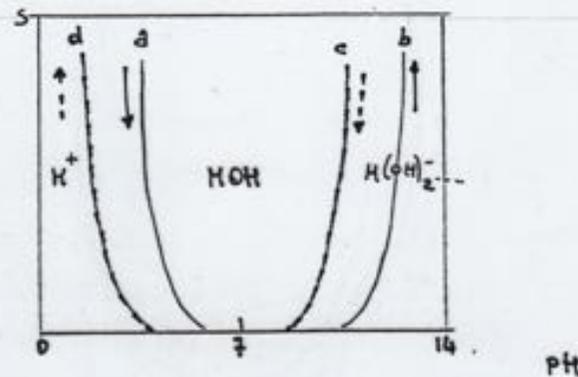
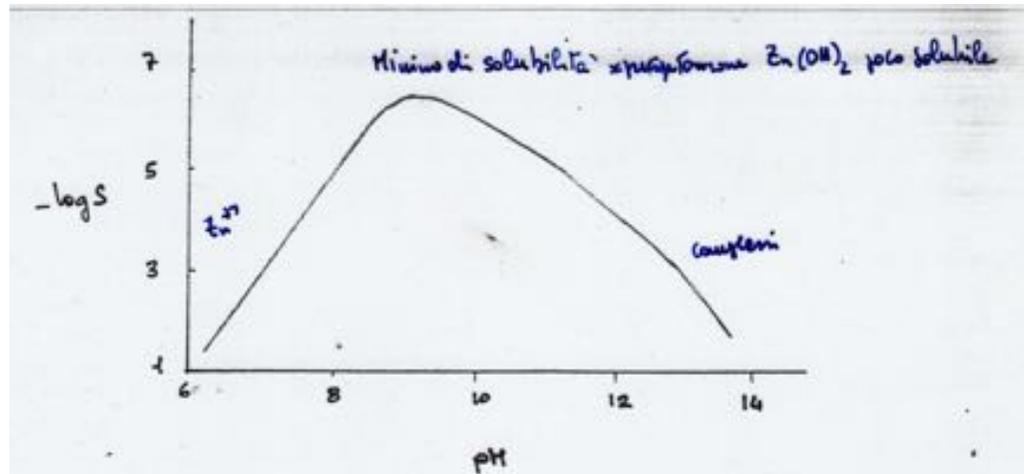


Variazione di solubilità di $\text{Zn}(\text{OH})_2$ al variare del pH.

Si è tenuto conto del prodotto di solubilità degli idrossocomplessi mononucleari dello Zn:

$$s = [\text{Zn}^{+2}] + [\text{Zn}(\text{OH})^+] + [\text{Zn}(\text{OH})_2] + [\text{Zn}(\text{OH})_3^-] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]$$





- Solubilità di un idrossido amfotero in funzione del pH.

Non coincide con il fenomeno dell'innalzamento degli idrossidi

Precipitazione

In base al loro aspetto i precipitati possono essere distinti in : precipitati gelatinosi (come i precipitati degli idrossidi), caseosi (come gli alogenuri di Ag), pulverulenti (solfati di Ca, Sr, Ba..) cristallini (PbCl₂).

In base al prodotto di solubilità :

$[M^{n+}]^m [A^{m-}]^n < K_s$ La soluzione è insatura, non si forma nessun precipitato, un precipitato può sciogliersi.

$[M^{n+}]^m [A^{m-}]^n > K_s$ La soluzione è sovrasatura, si forma un precipitato, o se è già presente non si scioglie.

$[M^{n+}]^m [A^{m-}]^n = K_s$ La soluzione è satura, nella miscela all'equilibrio non si forma ulteriore precipitato, un precipitato già presente non si scioglie.

L'occhio umano percepisce la precipitazione di una sostanza colorata quando la sua concentrazione è ca. 10^{-5} - 10^{-6} mol/l ; il limite di sensibilità dei saggi di riconoscimento basati sulla precipitazione è appunto questo. (Es : PbS ha $K_s=10^{-28}$, cioè comincerà a precipitare a una concentrazione invisibile all'occhio umano). Il limite di sensibilità è quindi la concentrazione al di sotto della quale la sostanza non può essere identificata (ca. 10^{-5} - 10^{-6} mol/l per i saggi di riconoscimento basati sulla precipitazione)

Una reazione è tanto più sensibile quanto minore è la concentrazione della sostanza che entro un certo tempo può essere rivelata dal reattivo.

Precipitazione frazionata

Se ad una soluzione contenente ioni A^{2+} e B^{2+} con uguale concentrazione analitica C si aggiunge gradualmente uno ione M^{2+} capace di formare composti poco solubili con prodotti di solubilità K_{sA} e K_{sB} deve precipitare per primo il composto meno solubile MA , perciò l'aggiunta di M^{2+} fa diminuire progressivamente $[A^{2+}]$ fino a che il rapporto $[A]/[B]$ è quello corrispondente al rapporto K_{sA}/K_{sB} :

$$K_{sA} = [A^{2+}][M^{2+}] \quad K_{sB} = [B^{2+}][M^{2+}] \quad K_{sA}/K_{sB} = [A^{2+}]/[B^{2+}]$$

Essendo C la concentrazione iniziale di A^{2+} e B^{2+} , la precipitazione di $[B^{2+}]$ ha inizio insieme con la rimanente concentrazione di $[A^{2+}]$ quando:


$$\frac{[A^{2+}]}{C} = \frac{K_{sA}}{K_{sB}}$$

Se i valori di K_s dei due composti non sono molto simili il metodo può essere usato per separare due ioni, interrompendo l'aggiunta di reattivo precipitante quando il secondo composto più solubile, comincia a precipitare.

Es.:

Ad una soluzione contenente $[Ag^+]$ e $[Pb^{2+}]$, $10^{-2}M$, si aggiunge goccia a goccia K_2CrO_4 .

Quale dei due ioni precipita per primo?

$$K_s (Ag_2CrO_4) = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = 10^{-13}$$

$$K_s (PbCrO_4) = [Pb^{2+}] [CrO_4^{2-}] = 10^{-13}$$

La concentrazione minima di $[\text{CrO}_4^{2-}]$ richiesta per la precipitazione è:

$$\text{per } \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \quad [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{Ag}^+]^2} = 10^{-9}$$

$(10^{-4})^2$

$$\text{per } \text{PbCrO}_4 \quad [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_s(\text{PbCrO}_4)}{[\text{Pb}^{2+}]} = 10^{-11}$$

Quindi per precipitare Ag^+ è necessaria una concentrazione di $[\text{CrO}_4^{2-}]$ maggiore ^{di} per Pb^{2+} . Precipita prima PbCrO_4
 Se la concentrazione di Ag^+ e Pb^{2+} è minore di 10^{-2} M la separazione risulta molto più netta:

$$\text{per } \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \quad [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{10^{-13}}{(10^{-3})^2} = 10^{-7}$$

$$\text{per } \text{PbCrO}_4 \quad [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{10^{-13}}{(10^{-3})} = 10^{-10}$$

concentrazione di Pb^{2+} quando precipitano Ag^+

Nel primo caso infatti: $(C = 10^{-2} \text{ M})$

$$[\text{Pb}^{2+}] = C \cdot \frac{K_{sA}}{K_{sB}} = 10^{-2} \cdot \frac{10^{-13}}{10^{-11}} = 10^{-2} \text{ M}$$

concentrazione di Pb^{2+} quando precipitano Ag^+

Nel secondo caso: $(C = 10^{-3} \text{ M})$

$$[\text{Pb}^{2+}] = C \cdot \frac{K_{sA}}{K_{sB}} = 10^{-3} \cdot \frac{10^{-13}}{10^{-11}} = 10^{-3} \text{ M}$$

⇒ il limite è la C degli Ag^+ in soluzione maggiore
 è la separazione

Consideriamo adesso una soluzione contenente Cl^- , Br^- , I^- aventi concentrazione C , alla quale si aggiunge poco a poco una soluzione di AgNO_3 .

$$K_{s, \text{AgI}} = 110^{-16} \quad K_{s, \text{AgCl}} = 110^{-10} \quad K_{s, \text{AgBr}} = 110^{-13}$$

Il primo sale che precipita è AgI poi AgBr ed infine AgCl .
 AgBr comincerà a precipitare quando la $[\text{I}^-]$ rimanente sarà:

$$[\text{I}^-] = \frac{C \cdot K_{s, \text{AgI}}}{K_{s, \text{AgBr}}} = \frac{C \cdot 110^{-16}}{110^{-13}} = C \times 10^{-3} \quad \text{es.}$$

Quando la $[\text{I}^-]$ è diventata la millesima parte della $[\text{Br}^-]$ comincia la precipitazione degli ioni Br^- . Ovviamente se $[\text{Br}^-]$ è molto grande la separazione per precipitazione frazionata non è netta. Per la separazione di I^- da Cl^- :

$$[\text{I}^-] = \frac{C \cdot K_{s, \text{AgI}}}{K_{s, \text{AgCl}}} = \frac{110^{-16}}{110^{-10}} = C \times 10^{-6}$$

Poiché la $[\text{I}^-]$ diventa la milionesima parte della $[\text{Cl}^-]$ quando comincia la precipitazione degli ioni Cl^- , anche se la concentrazione di $[\text{Cl}^-]$ è molto grande la separazione è netta.

In una soluzione contenente $[\text{Cl}^-] = 10^{-1} \text{ M} = [\text{Br}^-] = [\text{I}^-]$ avremo:

$$\text{AgI precipita quando } [\text{Ag}^+] = \frac{K_{s, \text{AgI}}}{[\text{I}^-]} = \frac{110^{-16}}{110^{-1}} = 10^{-15} \text{ M}$$

Quando comincia a precipitare Br^-

$$[\text{I}^-] = 0.1 \frac{K_{s, \text{AgI}}}{K_{s, \text{AgBr}}} = \frac{110^{-16}}{110^{-13}} = 10^{-4} \text{ M}$$

La precipitazione di AgBr avviene quando

Br^- e I^- si riescono a separare

$$[Ag^+] = \frac{K_{s, AgBr}}{[Br^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-13}}{110^{-1}} = 10^{-12} M$$

La quantità di Br^- che è ancora presente quando comincia a precipitare Cl^- è:

$$[Br^-] = \frac{0.1 \cdot K_{s, AgBr}}{K_{s, AgCl}} = \frac{110^{-13}}{110^{-10}} = \underline{10^{-4} M}$$

La quantità di I^- che è ancora presente quando comincia a precipitare Cl^- è:

$$[I^-] = \frac{0.1 \cdot K_{s, AgI}}{K_{s, AgCl}} = \frac{110^{-16}}{110^{-10}} = 10^{-7} M$$

La quantità di Ag^+ necessaria a far iniziare la precipitazione di $AgCl$ sarà:

$$[Ag^+] = \frac{K_{s, AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-10}}{110^{-1}} = 10^{-9} M$$

Quindi la separazione fra bromuri e cloruri non è perfetta cosiccome la separazione fra ioduri e bromuri.

La separazione invece fra ioduri e cloruri può considerarsi completa.

(Una separazione è completa solo quando la concentrazione in soluzione della specie che si vuole separare per precipitazione è $10^{-5} - 10^{-6}$ mol/L che è il limite di sensibilità dei saggi classici)

Poiché però AgI è giallo e $AgCl$ è bianco non è possibile apprezzare quando finisce di precipitare AgI e quando comincia a precipitare $AgCl$. Si utilizzano allora altri metodi.

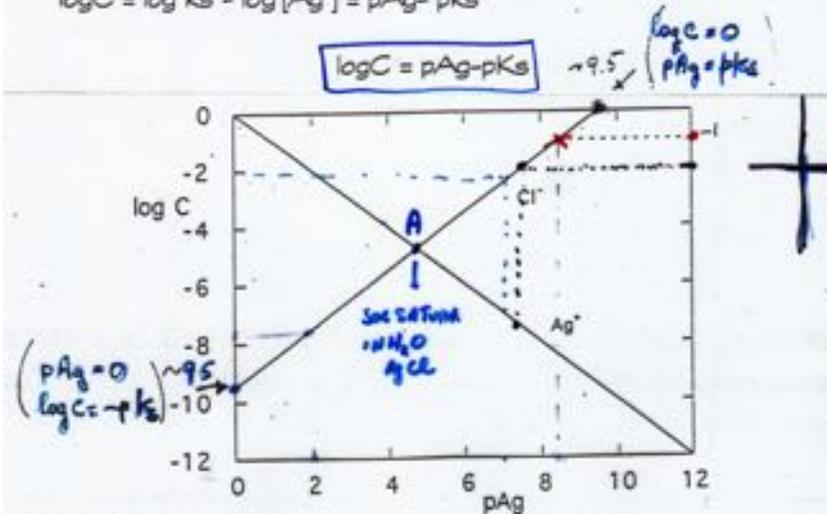
Diagrammi logaritmici:

Consideriamo un sale poco solubile come AgCl:

$$K_s = [Ag^+][Cl^-] = 1 \cdot 10^{-9.5}$$

Se $[Cl^-] = C$ $[Cl^-] = C = \frac{K_s}{[Ag^+]}$ e passando ai logaritmi:

$$\log C = \log K_s - \log [Ag^+] = pAg - pK_s$$



Es.:

Sia $[Cl^-] = 0.1M$ Immaginiamo di aggiungere ioni Ag^+ mantenendo costante il volume della soluzione. La concentrazione di Ag^+ che determina l'inizio della precipitazione è data dall'intersezione della retta di equilibrio del sistema Cl^-/Ag^+ con la retta condotta da $\log C = -1$

Dalla retta $\log C = pAg - pK_s$ se $C = [Ag^+]$
 $\log C = pAg$

L'intersezione di questa retta con quella precedente di $[Cl^-]$, indica le concentrazioni di equilibrio di una soluzione di $AgCl$.

Punto A: $[Cl^-] = [Ag^+]$ in una soluzione satura di $AgCl$

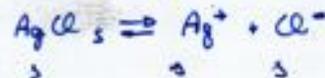


Diagramma logaritmico di precipitazione di Ag_2CrO_4

$$[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = K_s = 10^{-11.7}$$

$$\log [\text{CrO}_4^{2-}] = \log K_s - 2 \log [\text{Ag}^+]$$

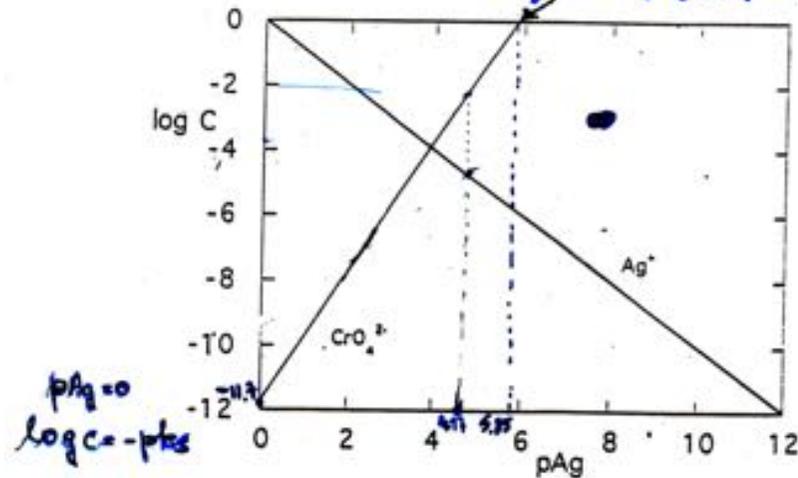
$$\log [\text{CrO}_4^{2-}] = 2p\text{Ag} - pK_s$$

$$\log [\text{CrO}_4^{2-}] = \log C$$

$$\log C = 2p\text{Ag} - pK_s \quad (\text{retta con pendenza } +2)$$

Es : Quale è la concentrazione di $[\text{CrO}_4^{2-}]$ necessaria per ottenere la precipitazione di Ag_2CrO_4 quando $[\text{Ag}^+] = 10^{-4.17} \text{ M}$?

$$(\log C = 0 \quad p\text{Ag} = \frac{1}{2} pK_s) \quad 5.85$$

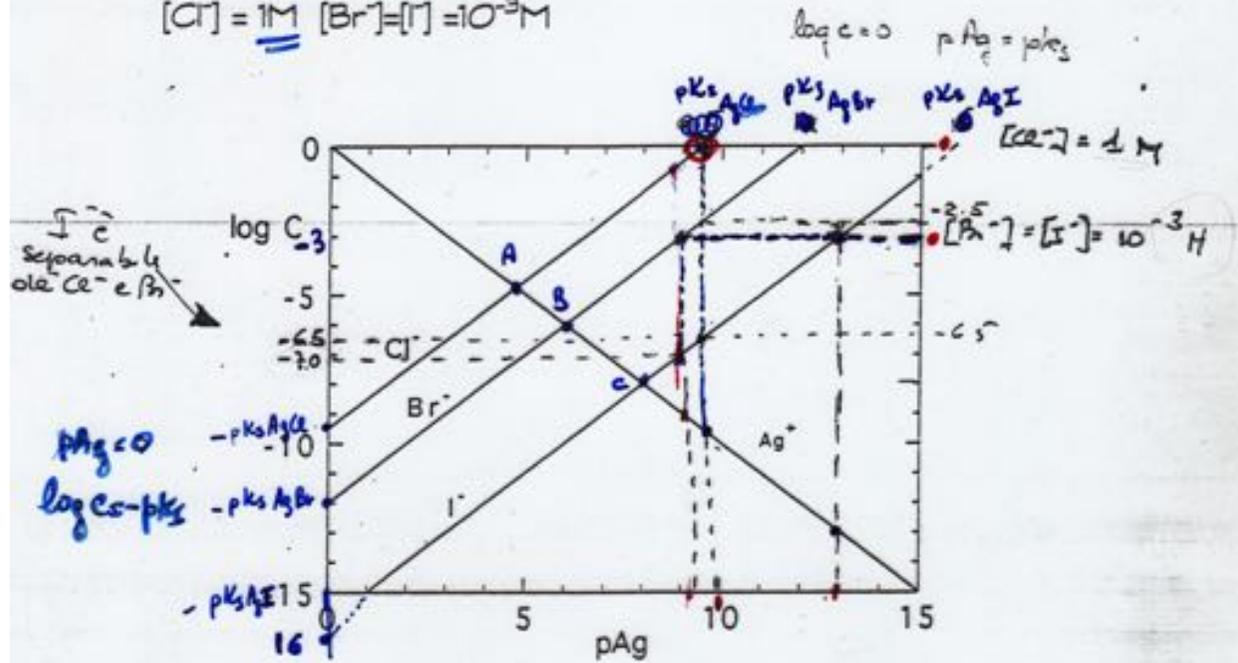


$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad \log[\text{CrO}_4^{2-}] = -2.2$$

Consideriamo ora la precipitazione degli ioni Cl^- Br^- I^- presenti in concentrazione 1000 : 1 : 1, per reazione con lo ione Ag^+

$$pK_{s, \text{AgCl}} = 9.5 \quad pK_{s, \text{AgBr}} = 12 \quad pK_{s, \text{AgI}} = 16$$

$$[\text{Cl}^-] = \underline{1\text{M}} \quad [\text{Br}^-] = [\text{I}^-] = 10^{-3}\text{M}$$



Cl^- e separabili da I^- ma non da Br^-

A, B, C solubilità di soluzioni sature di AgCl ; AgBr , AgI .

Peptidizzazione dei colloidi

È il processo per cui un colloide coagulato ritorna al suo originale stato disperso

Coprecipitazione

La coprecipitazione è un processo per cui composti normalmente solubili sono allontanati dalla soluzione per mezzo di un precipitato. È una grossa fonte di contaminazione.

Esistono ~~4~~ tipi di contaminazione :

- 1) adsorbimento di superficie
 - 2) formazione di cristalli misti
 - 3) occlusione
 - 4) Inclusionione meccanica
-

Il reagente di precipitazione ideale dovrebbe :

1. Essere specifico o perlomeno selettivo
2. Dare un prodotto a) filtrabile e lavabile b) avente k_s ~~alto~~ ^{basso}
3. Essere non reattivo all'aria
4. Dare facilmente soluzioni a titolo noto

Precipitati: ^{$10^{-3} - 10^6$ nm} colloidali - Precipitati: ^{0,1 nm} cristallini

Che cosa influenza la grandezza delle particelle di un precipitato ?

Sebbene il meccanismo del processo di precipitazione non sia del tutto noto sono fattori importanti :

- a) la temperatura b) la solubilità del precipitato c) la velocità con cui vengono miscelati i reagenti d) la loro concentrazione...

Che sarebbero strettamente correlati alla supersaturazione relativa :

$$\text{supersaturazione relativa} = \frac{Q-S}{S}$$

grande \rightarrow colloidale $Q < S$
piccolo \rightarrow cristallino $S >$

Q = concentrazione del soluto in un certo istante
S = solubilità all'equilibrio

Se $Q-S/S$ è grande il precipitato tende a essere colloidale; se $Q-S/S$ è piccolo il precipitato tende a essere un solido cristallino

Meccanismo di formazione di un precipitato :

- a) Formazione di nuclei o nucleazione ^{alta velocità per alta supersaturazione}
periodo di induzione dipende dalla supersaturazione relativa.
NUCLEAZIONE OMOGENEA - NUCLEAZIONE ETEROGENEA

- b) Accrescimento dei nuclei ^{prevale a bassa supersaturazione}
La velocità di questo stadio dipende 1) dalla velocità di desolvatazione degli ioni 2) dalla velocità della loro diffusione attraverso la soluzione 3) dal fenomeno dell'adsorbimento sui solidi di sostanze estranee.

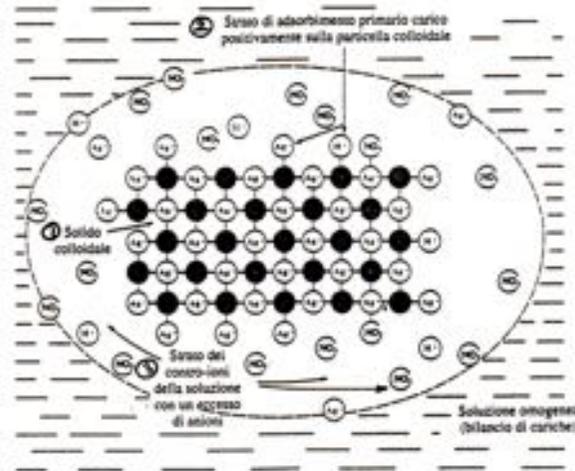
-Invecchiamento dei precipitati $A T \rightarrow \pm$ abolizione
 cristalli piccoli si ridisolvono
 prevalgono la formazione di cristalli di dimensioni più grandi,
 Idrossidi \rightarrow ossidi idratati

Precipitati colloidali

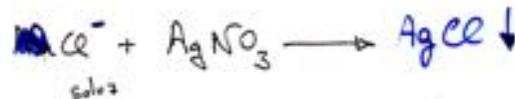
Le sospensioni colloidali spesso rimangono stabili per periodi indefiniti e non sono utilizzabili perché è impossibile filtrare il precipitato.

Riscaldando, agitando o aggiungendo un elettrolita è possibile provocarne la coagulazione o agglomerazione.

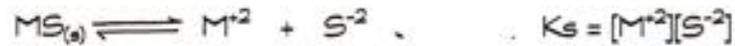
La stabilità delle sospensioni colloidali è dovuta al fatto che le particelle sono tutte cariche allo stesso modo e pertanto tendono a respingersi. Tali cariche sono dovute alla presenza di ioni adsorbiti sulla superficie del solido



Particella colloidale di cloruro d'argento sospesa in una soluzione di nitrato d'argento.



Separazione dei solfuri



$$K_a = K_{a1} K_{a2} = \frac{[H_3O^{+}]^2 [S^{-2}]}{[H_2S]} = 1.0 \cdot 10^{-21}$$

$$[S^{-2}] = \frac{K_a [H_2S]}{[H_3O^{+}]^2}$$

In una soluzione acquosa satura di H_2S (a temperatura ambiente) la massima concentrazione di gas che si scioglie è tale da dare una concentrazione di H_2S pari a 0.1 mol/l

$$[S^{-2}] = \frac{1.0 \cdot 10^{-21} \cdot 0.1}{[H_3O^{+}]^2} = \frac{1.0 \cdot 10^{-22}}{[H_3O^{+}]^2}$$

(per la zona di pH in cui prevale H_2S)

H_2S	$pK_{a1} \text{ pH}$ $[H_2S] = [HS^{-}]$	$pK_{a2} \text{ pH}$ $[HS^{-}] = [S^{-2}]$
0	7	14

pH	$[H^{+}] \text{ mol/l}$	$[S^{-2}] \text{ mol/l}$
0	1	$1.0 \cdot 10^{-22}$
1	10^{-1}	$1.0 \cdot 10^{-20}$
2	10^{-2}	$1.0 \cdot 10^{-18}$
3	10^{-3}	$1.0 \cdot 10^{-16}$

Se si ha una soluzione contenente $Zn^{+2} 1 \cdot 10^{-2} M$, il pH che si dovrà utilizzare perché cominci la precipitazione sarà :

$$K_s = [M^{+2}] [S^{-2}] = [M^{+2}] \frac{1.1 \cdot 10^{-22}}{[H_3O^+]^2}$$

$$[H_3O^+]^2 = \frac{0.01 \cdot 1.1 \cdot 10^{-22}}{K_s} = \frac{1.1 \cdot 10^{-23}}{1.0 \cdot 10^{-23}} = 0.11 \quad [H_3O^+] = 0.33$$

$$pH = 0.5$$

La precipitazione sarà completa $[Zn^{+2}] = 1 \cdot 10^{-5} M$: *limite di solubilità*

$$[H_3O^+]^2 = \frac{1.1 \cdot 10^{-5} \cdot 1.1 \cdot 10^{-22}}{1.0 \cdot 10^{-23}} = 1.1 \cdot 10^{-4} \quad [H_3O^+] = 0.0105 \text{ mol/l}$$

$$pH \approx 2.0$$

Reazioni di ossido /riduzione

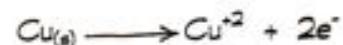
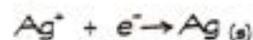


Genericamente :



Le reazioni di ossido riduzione possono essere condotte : (a) mettendo in contatto diretto l'ossidante e il riducente

es : una sbarretta di rame in una soluzione di AgNO_3

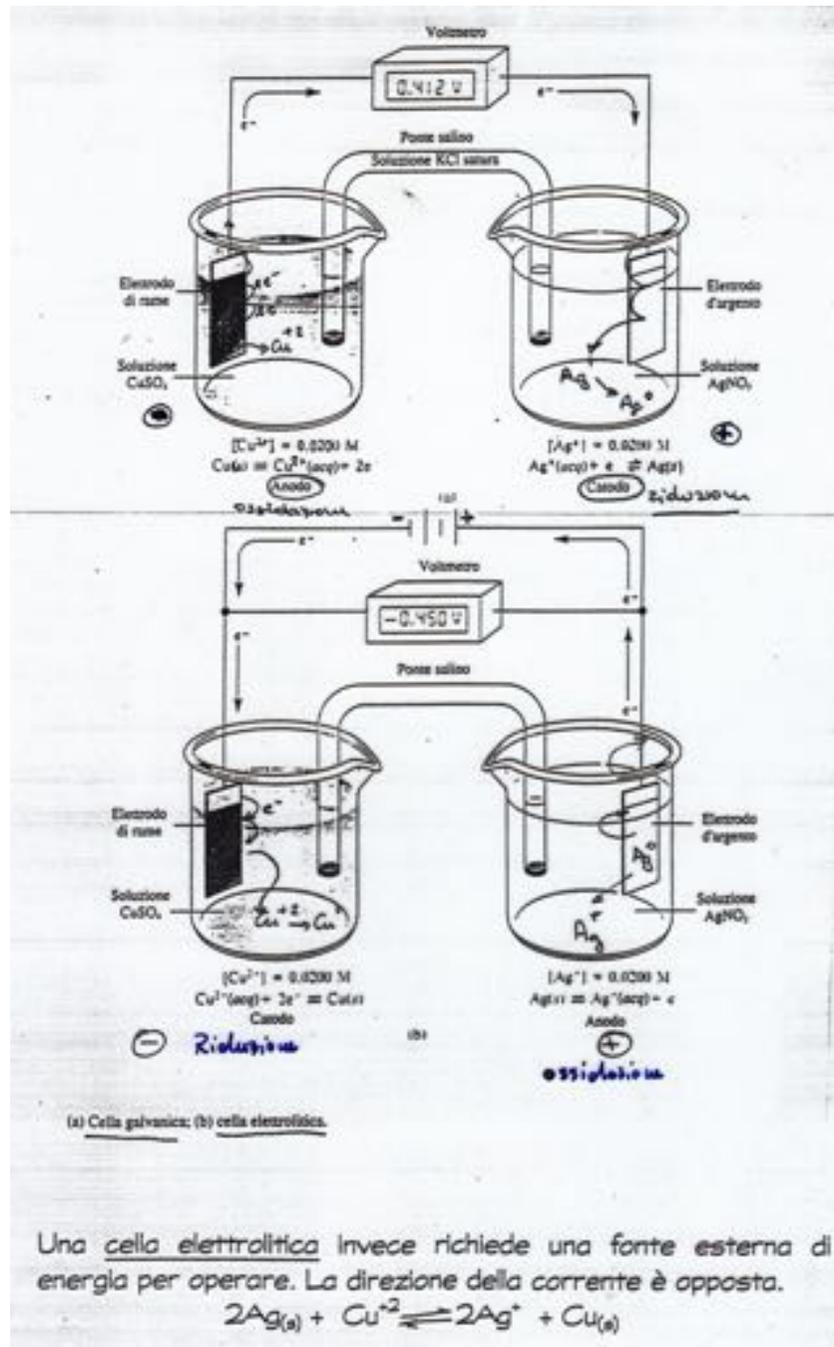


(b) in una cella elettrochimica

Le celle elettrochimiche possono essere 1) galvaniche
2) elettrolitiche

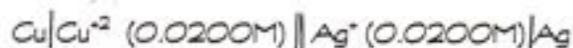
o p.m.ù

Le celle galvaniche o voltalche immagazzinano energia elettrica.
In tali celle le reazioni tendono a procedere spontaneamente e il flusso di elettroni va dall'anodo al catodo attraverso un conduttore esterno



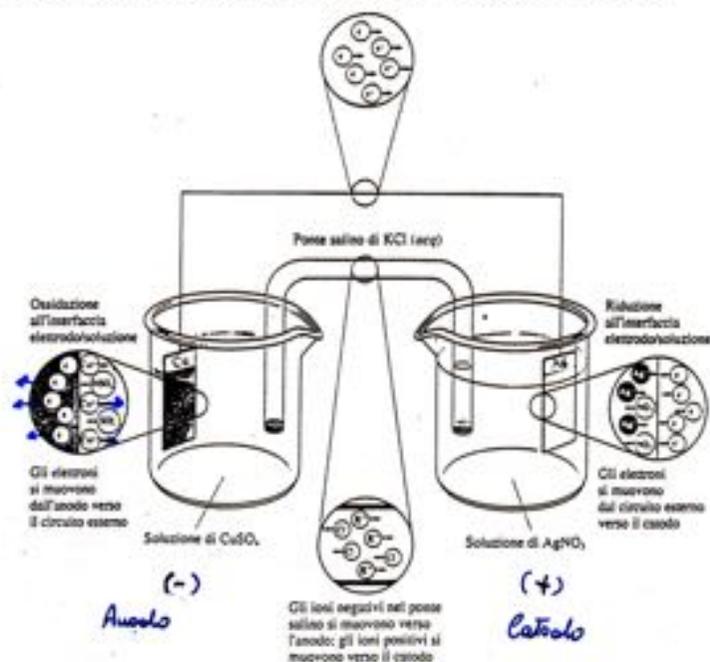
Questa è una cella reversibile. In una cella irreversibile il cambiamento della direzione della corrente provoca ad uno dei due elettrodi o ad entrambi semireazioni completamente differenti.

La notazione schematica adottata per descrivere le celle è :



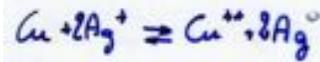
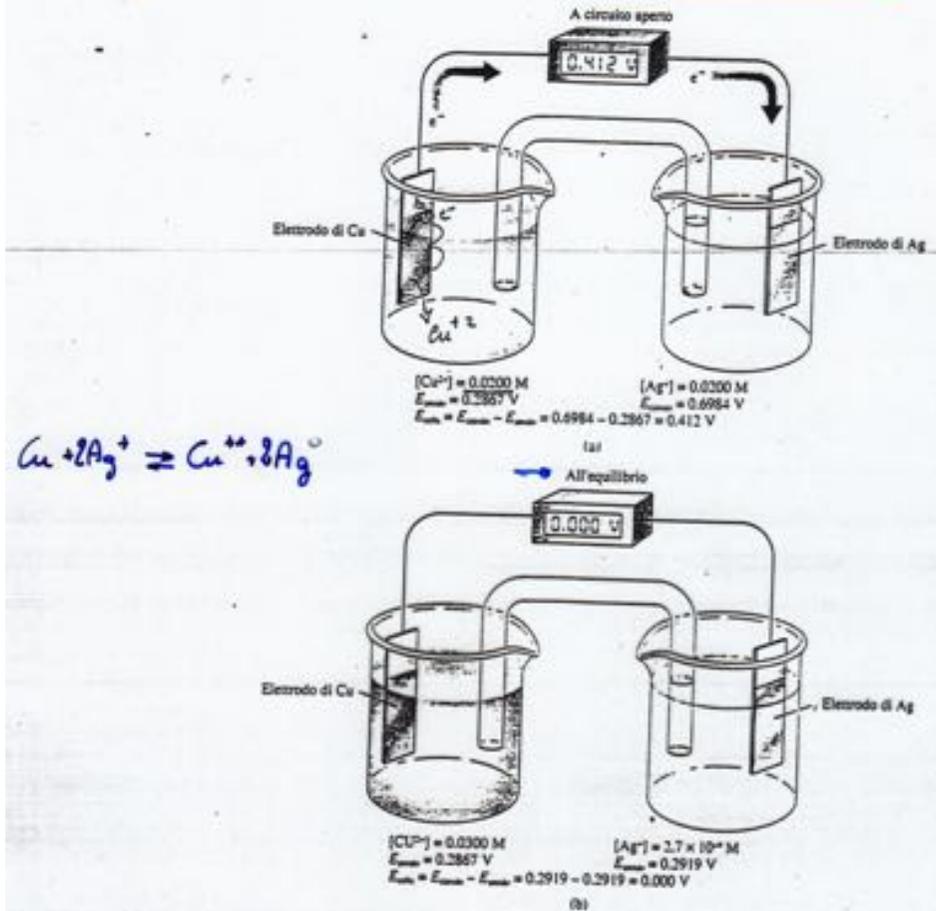
Per convenzione l'anodo è sempre scritto a sinistra

L'elettricità è trasportata attraverso una cella elettrochimica mediante 3 meccanismi : 1) gli elettroni trasportano l'elettricità attraverso gli elettrodi e attraverso il conduttore esterno 2) gli ioni trasportano l'elettricità attraverso la cella e attraverso il ponte salino 3) La conduzione ionica della soluzione è accoppiata alla conduzione elettronica negli elettrodi attraverso reazioni di ossidazione all'anodo e di riduzione al catodo.



Potenziali elettrodi

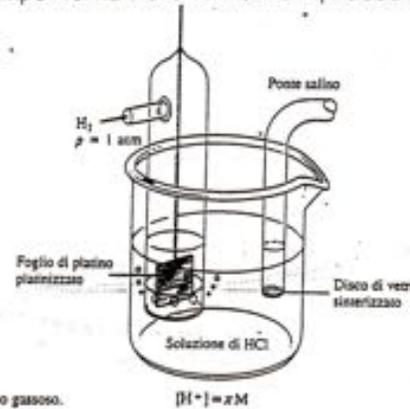
La $\Delta\Delta P$ che si sviluppa fra catodo e anodo della cella è una misura della tendenza della reazione a procedere vs l'equilibrio



Variation del potenziale di cella dopo il passaggio di corrente fino al raggiungimento dell'equilibrio.

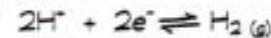
I potenziali elettrodi relativi sono misurati rispetto ad un elettrodo di riferimento: l'elettrodo standard ad idrogeno (SHE)

L'elettrodo standard ad idrogeno (SHE) o elettrodo normale ad idrogeno è un elettrodo a gas, di facile costruzione reversibile e a comportamento altamente riproducibile



Un elettrodo a idrogeno gassoso.

La semireazione responsabile del potenziale che si sviluppa a questo elettrodo è:



Come anodo potremo scrivere:



Come anodo H_2 è ossidato a H^+ , come catodo lo ione H^+ è ridotto a idrogeno molecolare

Il potenziale dell'elettrodo a idrogeno dipende dalla temperatura, dall'attività degli ioni H^+ e dalla quantità di H_2 nella soluzione.

Per l'SHE l'attività degli ioni H^+ è posta =1 e la pressione parziale del gas =1atm. Per convenzione si assegna al potenziale dell'SHE un valore =0.00 V a tutte le temperature.

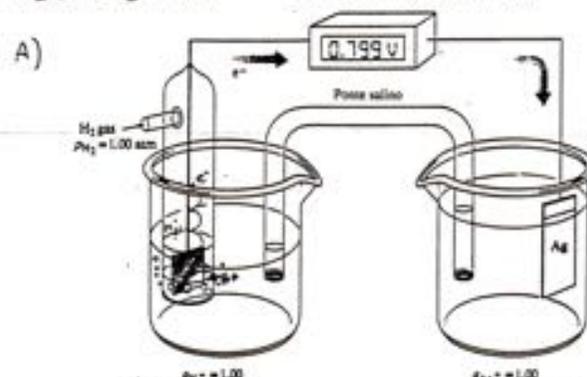
→ Un potenziale elettrodico è definito come il potenziale di una cella costituito dall'elettrodo di interesse che agisce da catodo e dall'elettrodo standard a idrogeno che agisce da anodo.

→ Il potenziale elettrodo standard (E°) di una semireazione è il suo potenziale elettrodo quando le attività dei prodotti e dei reagenti sono tutte unitarie.

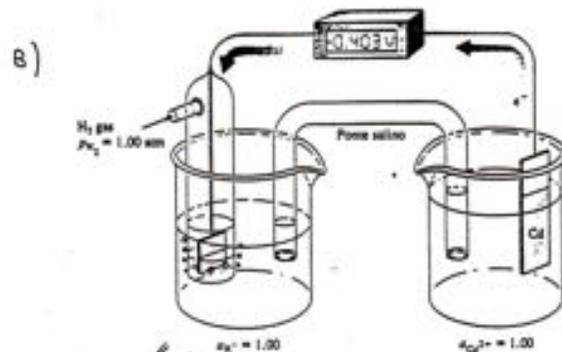
Es.:



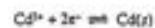
La reazione spontanea è:



Definizione del potenziale elettrodo standard per $\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s)$. $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{H}_2} = +0.799 \text{ V}$



Definizione del potenziale elettrodo standard per $\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}(s)$.



Contrariamente al caso dell'argento, l'elettrodo di cadmio agisce come anodo della cella galvanica. Cioè, la reazione spontanea di cella è



Se devo avere una reazione come riduzione
 si ha il segno + nel potenziale e
 spontaneamente le riduzioni, se - no!

B) $\text{Pt, H}_2 (P=1 \text{ atm}) \mid \text{H}^+ (a_{\text{H}^+}=1.00 \text{ M}) \parallel \text{Cd}^{2+} = 1.00 \text{ M} / \text{Cd}$
 La reazione spontanea è:
 $\text{Cd (s)} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})} + \text{Cd}^{2+}$ L'SHE funziona da catodo
 Per convenzione $E^\circ \text{ Cd}^{2+}/\text{Cd} = -0.403 \text{ V}$
 Si considera sempre la soluzione.

Equazione di Nernst



$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} \quad E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_c^c a_d^d}{a_A^a a_B^b}$$

A 25°C sostituendo i valori numerici alle costanti:

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

Potenziali elettrodi standard*

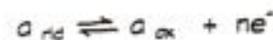
Reazioni	E° a 25 °C, V
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1.359
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.087
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.065
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s})$	+0.799
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.771
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0.536
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$	+0.337
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.334
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-$	+0.268
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-$	+0.222
$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	+0.017
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	0.000
$\text{AgI}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{I}^-$	-0.151
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}$	-0.350
$\text{Cd}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{s})$	-0.403
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s})$	-0.763

L'uso dei potenziali elettrodi standard è fortemente limitato da due fattori

- a) l'uso delle attività al posto delle concentrazioni
- b) l'incapacità di considerare altri equilibri quali dissociazioni, associazioni, formazioni di complessi, solvolisi.... Questi fattori fanno sì che i valori teorici siano a volte molto diversi dai valori reali.

Potenziali formali

Sono potenziali derivati empiricamente per compensare i limiti di E° . Un potenziale formale è il potenziale elettrodo quando il rapporto della concentrazione analitica dei reagenti e dei prodotti in una semireazione è uguale a 1.00 e le concentrazioni molari di ogni altro soluto sono specificate.



$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{rd}} = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[oss]}{[rid]} \times \frac{f_{oss}}{f_{rd}} = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[oss]}{[rid]} \right) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{f_{oss}}{f_{rd}} \right)$$

Se la forza ionica è costante l'ultimo termine di questa espressione è costante e può formare un unico valore con il potenziale standard:

$$E' = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{f_{oss}}{f_{rd}} \quad \text{l'espressione di Nernst diventa:}$$

$$E = E' + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[oss]}{[rid]}$$

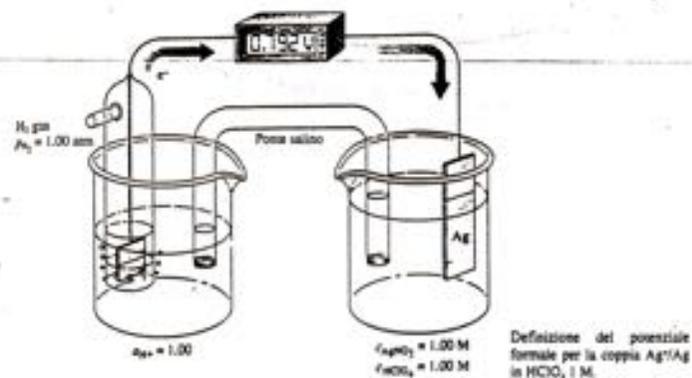
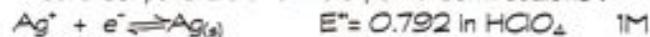
E' viene chiamato potenziale formale ed è il potenziale di una semicella rispetto all'elettrodo standard a idrogeno misurato in condizioni tali che il rapporto tra le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti sia uguale a 1 e le concentrazioni di tutte le altre specie nel sistema siano accuratamente specificate.

* I complessi del Fe^{2+} con Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} sono + stabili di quelli del Fe^{3+}

* Potenziali formali per la coppia Fe^{3+}/Fe^{2+} in acidi di varia natura

$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ <small>ox</small> <small>rid</small>	HCl 1M	0.770V	
	HClO ₄ 1M	0.747V	
	H ₃ PO ₄ 1M	0.438V	
	H ₂ SO ₄ 1M	0.679V	

Misura del potenziale formale per la semireazione:



Potenziali formali di ioni metallici. Effetto della presenza di leganti.

a) Se nella soluzione è presente uno ione metallico M^{2+} e un legante L che forma i complessi ML, ML_2, \dots, ML_n

$$\gamma_{M^{2+}} = \frac{[M]}{C_M} = \frac{[M]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]}$$

$$= \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n}$$

$$[M] = \gamma_M C_M \quad E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln C_M$$

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \gamma_M + \frac{RT}{zF} \ln C_M$$

Se la concentrazione di legante libero è nota, E può essere calcolato.

Es. $C_M = [Ag^+] = 10^{-3} M$ $C_L = [NH_3] = 10^{-1} M$ $\beta_1 = 10^{3.4}$ $\beta_2 = 10^{7.4}$
 $i = 10^{-3} M$ $f \approx 1$ $E^{\circ} \approx E^{\circ} = 0.8V$

se il legante è in forte eccesso rispetto a M^{z+} : $[L] \approx C_L$

$$\gamma_{Ag^+} = \frac{[Ag^+]}{C_M} = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n}$$

$$= \frac{1}{1 + 10^{3.4} \cdot 10^{-1} + 10^{7.4} (10^{-1})^2} = \frac{1}{1 + 10^{2.4} + 10^{5.4}} = 10^{-5.4} \text{ a } 25^\circ C = 4 \cdot 10^{-6}$$

$$E = 0.80 + 0.059(-5.4) + 0.059(-3) = 0.80 - 0.32 - 0.177 = 0.303 V \quad E_{Ag^+/Ag}$$

In assenza di leganti $E = 0.623 V$

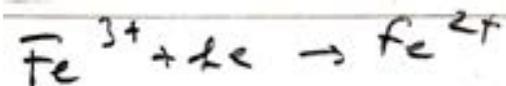
Se come nel caso dell'EDTA si forma un solo complesso e la sua costante ha un valore molto elevato, il calcolo si semplifica. Quando si pone a reagire M^{z+} con un eccesso di L^n all'equilibrio:

$$\gamma_{M^{z+}} = \frac{[M^{z+}]}{C_M} = \frac{1}{1 + \beta [L]^n} \text{ e poiché } \beta [L]^n \gg 1 \quad [M^{z+}] = \frac{C_M}{\beta [L]^n}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \beta + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_M}{[L]^n} = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_M}{[L]^n}$$

dove: $E^{\circ} = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \beta$ da e^{-1}

Potenziale formale della coppia $ML^{(z-n)} + ze \rightleftharpoons M + L^n$



B) Assumiamo invece che la coppia redox sia :

$\text{M}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{M}^{2+}$ e che il legante formi complessi $\text{ML}, \text{ML}_2, \text{ML}_3$ sia con M^{3+} che con M^{2+}

Le costanti di formazione avranno valori diversi nei due casi

Sia γ_{III} la frazione di M(III) libero con $\beta_1, \beta_2, \beta_3$

$$\gamma_{\text{III}} = \frac{[\text{M}^{3+}]}{C_{\text{III}}} = \frac{1}{1 + \beta_1[\text{L}] + \beta_2[\text{L}]^2 + \beta_3[\text{L}]^3}$$

Sia γ_{II} la frazione di M(II) libero con $\beta'_1, \beta'_2, \beta'_3$

$$\gamma_{\text{II}} = \frac{[\text{M}^{2+}]}{C_{\text{II}}} = \frac{1}{1 + \beta'_1[\text{L}] + \beta'_2[\text{L}]^2 + \beta'_3[\text{L}]^3}$$

$$E = E^* + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{M}^{3+}]}{[\text{M}^{2+}]} = E^* + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{M}^{3+}]}{[\text{M}^{2+}]} =$$

$$E^* + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{\text{III}} \gamma_{\text{III}}}{C_{\text{II}} \gamma_{\text{II}}} = E^* + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{\text{III}}}{C_{\text{II}}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{\text{III}}}{\gamma_{\text{II}}}$$

Es. : Calcolare il potenziale della coppia $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ nelle seguenti condizioni :

$$C_{\text{III}} = C_{\text{II}} = 10^{-4} \quad C_{\text{EDTA}} = 10^{-2} \quad \text{pH} = 5 \quad \log \beta_{\text{cond}} = 14.9$$

$$\log \beta'_{\text{cond}} = 7.8$$

$$\log \gamma_{\text{III}} = -12.9 \quad \log \gamma_{\text{II}} = -5.8 \quad \gamma_{\text{III}} / \gamma_{\text{II}} = -7.1$$

Assumendo $E^* = E^0$

$$E = 0.77 + 0.059(-7.1) = \underline{0.35V}$$

I potenziali elettrodi standard possono essere utilizzati per calcolare 1) potenziali termodinamici di cella 2) costanti di equilibrio per reazioni redox 3) dati per curve di titolazioni redox

1) Potenziali termodinamici di celle elettrochimiche

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$$

Calcolo delle costanti di equilibrio redox

I valori dei potenziali standard delle diverse coppie redox possono essere utilizzati per calcolare le costanti termodinamiche di reazioni che coinvolgono le due coppie

$$E_c = E^{\circ}_c + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{A_{ox}}}{a_{A_{rid}}}$$

$$E_a = E^{\circ}_a + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{B_{ox}}}{a_{B_{rid}}}$$

$$E_c = E_a$$



All'equilibrio f.e.m. = 0

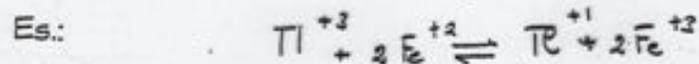
$$E^{\circ}_c + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{A_{ox}}}{a_{A_{rid}}} = E^{\circ}_a + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{B_{ox}}}{a_{B_{rid}}}$$

$$E^{\circ}_c - E^{\circ}_a = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{B_{ox}} a_{A_{rid}}}{a_{B_{rid}} a_{A_{ox}}} = \frac{RT}{zF} \ln K_{eq}$$



$$zFE^{\circ} = RT \ln K = -\Delta G$$

$$\ln K = \frac{zF \Delta E^{\circ}}{RT}$$



$$E^{\circ} = E^{\circ}_{Tl^{+3}/Tl^{+1}} - E^{\circ}_{Fe^{+3}/Fe^{+2}}$$

$$\lg k = \frac{z}{0,059} (1,24 - 0,77) = 15,9$$

Il disproportzionamento può essere previsto nelle condizioni standard in base ai valori di E° delle coppie possibili

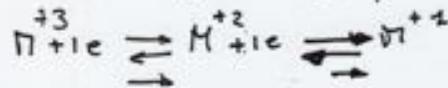
Siano $X(I)$, $X(II)$, $X(III)$, i 3 stati di ossidazione dell'elemento X.

Se $E^\circ_{III/II} < E^\circ_{II/I}$ si ha disproportzionamento

+ tendenza
a 20Cu^+

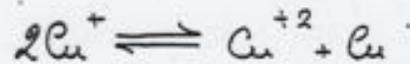
$$E^\circ_{III/II} < E^\circ_{II/I}$$

ES:



St Cu esiste nei 3 stati di ossidazione
 $\text{Cu}^0, \text{Cu}^{+2}, \text{Cu}^+$ Quest'ultimo è instabile

$$E^\circ_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^+} = E^\circ_{2/1} = +0,153$$



$$E^\circ_{\text{Cu}^0/\text{Cu}^+} = 0,521$$

$$E^\circ_{2/1} < E^\circ_{1/0}$$

La costante di eq della dismutazione è:

$$\log k = \frac{zF}{RT} E^\circ = \frac{1}{0,059} (0,521 - 0,153)$$

$$k = 1,73 \cdot 10^6$$

Potenziali standard e reazioni di disproporzionamento

Per la relazione con ΔG , i potenziali standard di altre coppie possono essere ottenuti dai valori dei potenziali standard di altre coppie:

es: calcolo del potenziale della coppia $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^0$:

poichè non vi è equilibrio diretto tra queste due specie il corrispondente valore di E^* può essere valutato sulla base di $E^*_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ e $E^*_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}$

Per l'additività di ΔG abbiamo:

$$\Delta G^*_{3/0} = \Delta G^*_{3/2} + \Delta G^*_{2/0}$$

da cui essendo:

$$zFE^* = RT \ln K = -\Delta G$$

$$-3FE^*_{3/0} = -FE^*_{3/2} - 2FE^*_{2/0}$$

$$3E^*_{3/0} = E^*_{3/2} + 2E^*_{2/0}$$

sostituendo i valori:

$$E^*_{3/0} = \frac{0.77 + 2(0.44)}{3} = 0.037 \text{ V}$$

Reazioni di disproporzionamento

Sono reazioni che hanno luogo con elementi che possono esistere in almeno 3 stati di ossidazione se la specie che ha stato di ossidazione intermedio è instabile e tende a passare negli altri due stati.

