

# Corso di Analisi Chimico Farmaceutica e Tossicologica I (M-Z)

*Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche  
Facoltà di Farmacia e Medicina  
Anno Accademico 2018/2019*

**Dott. Giuseppe La Regina**



**SAPIENZA**  
UNIVERSITÀ DI ROMA

## **Parte Terza** **Principi Generali**

*“Tu, disperato pilota, frangi ora fra gli scogli la mia  
barca già stanca e squassata per tante tempeste!  
A te accanto, mio amore! Oh schietto farmacista!  
Efficace è la tua droga. Con questo bacio io muoio.”  
W. Shakespeare. Giulietta e Romeo, Atto 5, Scena 3.*

# Relazioni tra Tipo di Legame e Proprietà Sostanze

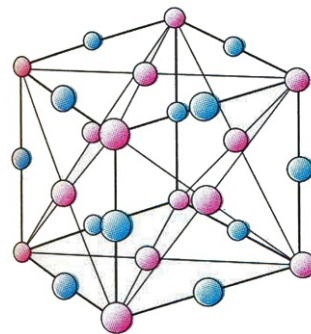
## *Classificazione delle sostanze*

- Le sostanze solide, a seconda del tipo di legame con cui sono uniti gli atomi, si possono distinguere in:
  - sostanze ioniche;
  - sostanze covalenti polari;
  - sostanze covalenti apolari;
  - sostanze covalenti reticolari;
  - metalli.

# Relazioni tra Tipo di Legame e Proprietà Sostanze

## *Sostanze ioniche*

- Costituenti del reticolo cristallino: ioni positivi e negativi.
- Descrizione e condizioni di formazione: si formano tra atomi aventi elettronegatività molto diverse.
- Forze di attrazione: elettrostatiche.
- Esempi: alogenuri alcalini, ossidi metallici, ecc.
- Strutture tipiche:



Cloruro di sodio  
(NaCl)

# Relazioni tra Tipo di Legame e Proprietà Sostanze

## *Sostanze ioniche*

- Temperature di fusione e di ebollizione: alte.
- Caratteristiche fisiche: sostanze dure e fragili.
- Solubilità: generalmente solubili nei liquidi polari, insolubili nei liquidi apolari.
- Conducibilità elettrica: molto bassa nello stato solido, alta in quello liquido.

# Relazioni tra Tipo di Legame e Proprietà Sostanze

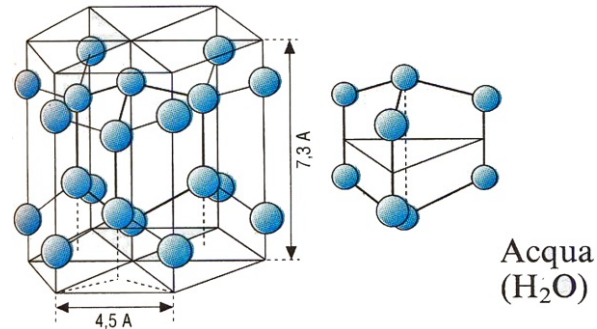
## *Sostanze covalenti polari*

- Costituenti del reticolo cristallino: molecole polari.
- Descrizione e condizioni di formazione: sono formate da molecole contenenti legami polari distribuiti asimmetricamente nella molecola
- Forze di attrazione: elettrostatiche tra dipoli molecolari; talvolta legami a idrogeno.
- Esempi:  $(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $(\text{HF})_n$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

# Relazioni tra Tipo di Legame e Proprietà Sostanze

## *Sostanze covalenti polari*

- Strutture tipiche:



- Temperature di fusione e di ebollizione: intermedie.
- Caratteristiche fisiche: sostanze fluide o poco compatte.
- Solubilità: più solubili nei liquidi polari che nei liquidi apolari.
- Conducibilità elettrica: molto bassa.

# Relazioni tra Tipo di Legame e Proprietà Sostanze

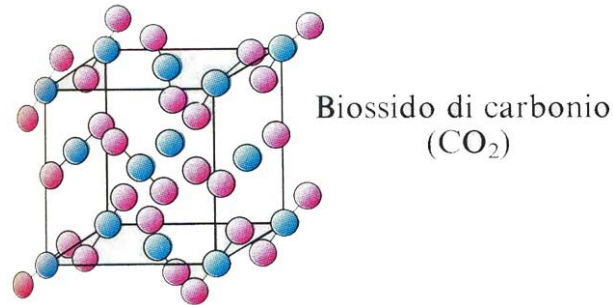
## *Sostanze covalenti apolari*

- Costituenti del reticolo cristallino: molecole non polari.
- Descrizione e condizioni di formazione: sono formate da molecole simmetriche o contenenti solo legami apolari; tali legami si formano fra atomi uguali o diversi.
- Forze di attrazione: forze di Van der Waals.
- Esempi:  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ .

# Relazioni tra Tipo di Legame e Proprietà Sostanze

## *Sostanze covalenti apolari*

- Strutture tipiche:



- Temperature di fusione e di ebollizione: basse.
- Caratteristiche fisiche: sostanze fluide o poco compatte.
- Solubilità: più solubili nei liquidi apolari che in quelli polari.
- Conducibilità elettrica: molto bassa.



# Relazioni tra Tipo di Legame e Proprietà Sostanze

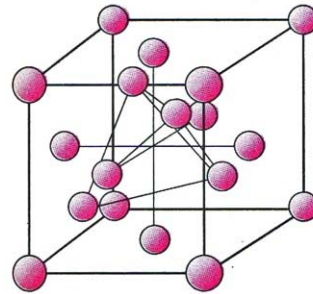
## *Sostanze covalenti reticolari*

- Costituenti del reticolo cristallino: atomi in un reticolo di legami covalenti.
- Descrizione e condizioni di formazione: si stabiliscono quando le covalenze degli elementi tendono a formare reticoli estesi indefinitamente piuttosto che molecole singole.
- Forze di attrazione: legami covalenti.
- Esempi:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$ .

# Relazioni tra Tipo di Legame e Proprietà Sostanze

## *Sostanze covalenti reticolari*

- Strutture tipiche:



Diamante  
(C)

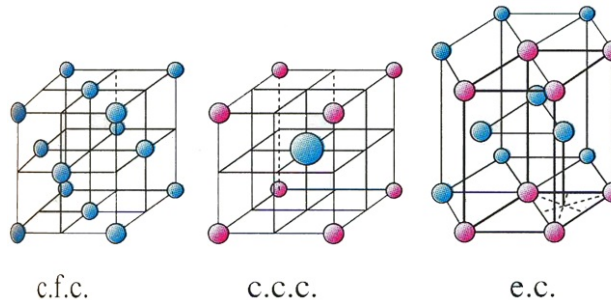
- Temperature di fusione e di ebollizione: molto alte.
- Caratteristiche fisiche: sostanze molto dure.
- Solubilità: generalmente insolubili.
- Conducibilità elettrica: molto bassa.

# Relazioni tra Tipo di Legame e Proprietà Sostanze *Metalli*

- Costituenti del reticolo cristallino: atomi ionizzati ed elettroni non localizzati.
- Descrizione e condizioni di formazione: si formano tra atomi uguali o diversi, aventi bassa elettronegatività.
- Forze di attrazione: legami metallici.
- Esempi: elementi metallici, leghe, composti intermetallici.

# Relazioni tra Tipo di Legame e Proprietà Sostanze *Metalli*

- Strutture tipiche:



- Temperature di fusione e di ebollizione: generalmente alte.
- Caratteristiche fisiche: malleabili e duttili; elevata conducibilità termica.
- Solubilità: insolubili nei liquidi comuni; attaccabili con reattivi ossidanti.
- Conducibilità elettrica: molto alta.

# Relazioni tra Tipo di Legame e Proprietà Sostanze

## *Proprietà degli ossidi*

- Gli ossidi degli elementi si prestano molto bene per illustrare le proprietà generali chimiche e fisiche degli elementi nel quadro del sistema periodico.
- Gli ossidi principali degli elementi possono essere classificati innanzitutto in base alle loro proprietà acide o basiche.
- Gli ossidi degli elementi nettamente metallici hanno proprietà basiche o anfotere.

# Relazioni tra Tipo di Legame e Proprietà Sostanze

## *Proprietà degli ossidi*

- Gli ossidi dei non metalli più elettronegativi hanno proprietà acide.
- Gli ossidi dei non metalli più pesanti e dei semimetalli hanno proprietà debolmente acide, basiche o anfotere.
- Alcuni ossidi (es.,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ) hanno proprietà basiche così deboli da risultare difficilmente solubili anche negli acidi.

# Relazioni tra Tipo di Legame e Proprietà Sostanze

## *Proprietà degli ossidi*

- E' possibile definire una relazione tra le proprietà acide o basiche degli ossidi ed il loro carattere ionico o covalente:
  - gli ossidi degli elementi metallici hanno struttura ionica;
  - gli ossidi dei non metalli più elettronegativi sono costituiti da piccole molecole singole con legami covalenti, sia in fase gassosa che condensata;
  - gli ossidi dei non metalli più pesanti e dei semimetalli esistono spesso nella forma intermedia di un reticolo indefinito con legami prevalentemente covalenti.

# Relazioni tra Tipo di Legame e Proprietà Sostanze

## *Proprietà degli ossidi*

- Nel caso di elementi che danno più ossidi:
  - gli ossidi corrispondenti agli stati di ossidazione più bassi sono basici;
  - gli ossidi corrispondenti agli stati di ossidazione più alti hanno carattere acido, cioè formano anioni;
  - gli ossidi corrispondenti a stati di ossidazione intermedi sono anfoteri.

<i>Ossido</i>	MnO	MnO <sub>2</sub>	MnO <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
<i>N. ossidazione</i>	+2	+4	+6	+7
<i>Carattere</i>	Basico	Anfotero	Acido	Molto acido



# Relazioni tra Tipo di Legame e Proprietà Sostanze

## *Proprietà degli ossidi*

- Se si considerano gli ossidi degli elementi di un determinato periodo, si nota che, con la graduale variazione del carattere da ionico a covalente, variano anche le caratteristiche fisiche.
- Ad esempio, gli ossidi degli elementi del terzo periodo hanno le seguenti temperature di fusione:

	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_4\text{O}_{10}$	$\text{SO}_3$	$\text{Cl}_2\text{O}_7$
p.f. (°C)	920	3800	2030	1700	360	17	-18

# Relazioni tra Tipo di Legame e Proprietà Sostanze

## Proprietà degli ossidi

Classificazione degli ossidi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17														
I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII			I B	II B	III B	IV B	V B	VI B	VII B														
Li <sub>2</sub> O	BeO											B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	O	F <sub>2</sub> O														
Na <sub>2</sub> O	MgO											Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>														
K <sub>2</sub> O	CaO	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CrO <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> MnO <sub>2</sub> MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	NiO	Cu <sub>2</sub> O	ZnO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SeO <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub> O														
Rb <sub>2</sub> O	SrO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MoO <sub>3</sub>	Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	RuO <sub>2</sub>	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PdO	Ag <sub>2</sub> O	CdO	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TeO <sub>3</sub>	I <sub>2</sub> O <sub>5</sub>														
Cs <sub>2</sub> O	BaO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HfO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	WO <sub>3</sub>	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	OsO <sub>4</sub>	IrO <sub>2</sub>	PtO <sub>2</sub>	Au <sub>2</sub> O	HgO	Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>																
			<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td>Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> <td>Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> <td>Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> <td>Pm<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> <td>Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> <td>Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> <td>Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> <td>Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> <td>Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> <td>Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> <td>Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> <td>Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> <td>Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> <td>Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> </tr> </table>														Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																	

Ossidi fortemente basici, solubili in acqua. Struttura ionica.

Ossidi debolmente basici, almeno quelli corrispondenti ai più bassi stati di ossidazione; solubili in acidi minerali. Struttura ionica.

Ossidi generalmente anfoteri; quelli corrispondenti ai più alti stati di ossidazione danno anioni. Struttura a molecole covalenti.

Ossidi di tipo acido: formano anioni. Struttura a molecole covalenti singole (p. es. CO<sub>2</sub>) o polimerizzate (p. es. SiO<sub>2</sub>)

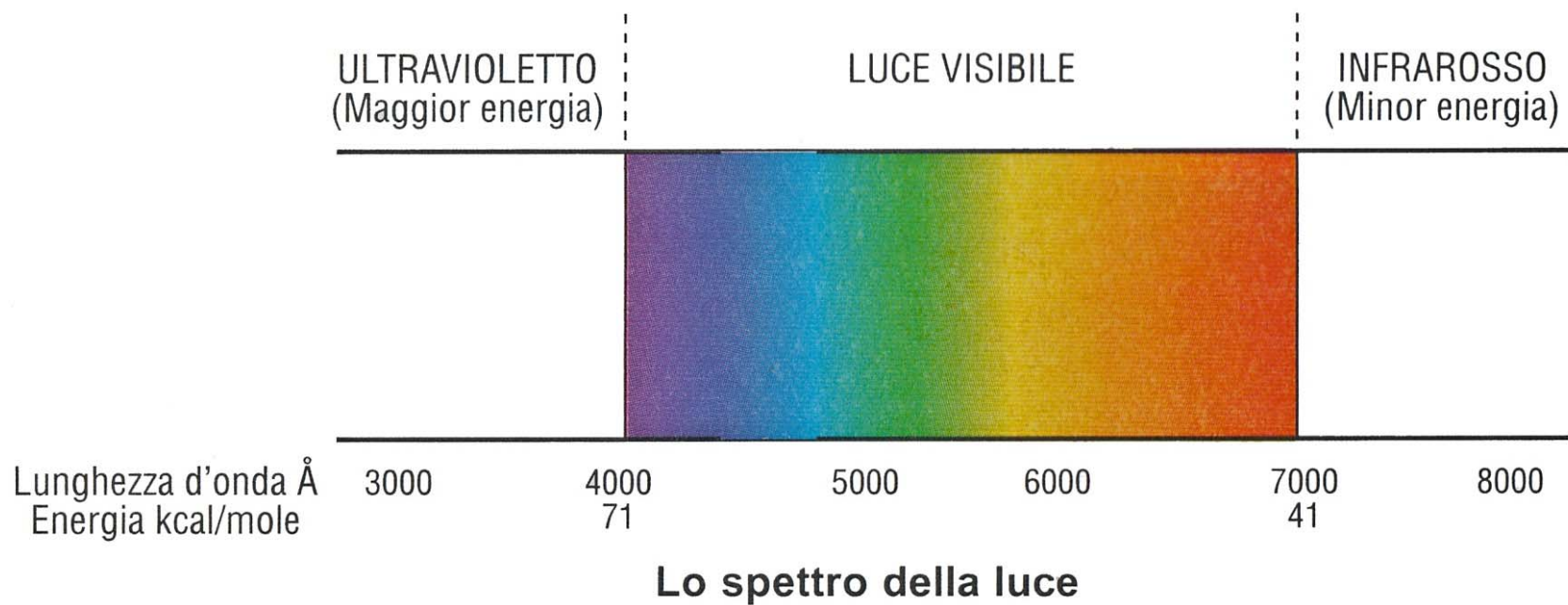
# Colore delle Sostanze

## *Introduzione*

- Il colore è una delle proprietà più caratteristiche delle sostanze chimiche al tal punto che alcune di esse vengono riconosciute attraverso di esso.
- Il colore delle sostanze dipende dalla struttura elettronica degli atomi.
- Una sostanza appare colorata se assorbe una parte dei raggi luminosi, cioè se assorbe energia di una lunghezza d'onda compresa nella parte visibile dello spettro della luce.

# Colore delle Sostanze

## *Introduzione*



# Colore delle Sostanze

## *Introduzione*

- L'energia che viene assorbita eccita gli elettroni della sostanza.
- Ciò può provocare il trasferimento di un elettrone ad un livello energetico superiore dell'atomo.
- Il colore della sostanza risulta essere complementare di quello assorbito.
- Ad esempio,  $\text{CuSO}_4$  decaidrato appare azzurro perché assorbe energia corrispondente alla zona rossa dello spettro.

# Colore delle Sostanze

## *Metalli*

- Quando un metallo viene colpito dalla luce, i suoi atomi possono interagire con i fotoni incidenti, i quali, pertanto, vengono assorbiti oppure riflessi.
- Un fotone viene assorbito se la sua energia è sufficiente a promuovere un elettrone dal suo livello energetico ad un livello superiore.

# Colore delle Sostanze

## *Metalli*

- Nel caso di Cu, ad esempio, alcuni fotoni della zona visibile dello spettro, avendo un'energia corrispondente alla differenza di energia tra un livello occupato e un livello vuoto più elevato, vengono facilmente assorbiti dal metallo.
- Il loro colore, quindi, risulta assente dall'insieme dei rimanenti fotoni non assorbiti.
- Poiché questi fotoni riflessi non hanno la distribuzione di energia che noi indichiamo come luce bianca, il rame appare colorato.

# Colore delle Sostanze

## *Metalli*

- Cu, Ag e Au sono tutti metalli, ma hanno colori diversi, cioè non assorbono fotoni della stessa energia.
- Tali metalli, che appartengono al sottogruppo I-B del sistema periodico, presentano la medesima configurazione elettronica esterna.
- La diversità del loro colore deve, pertanto, dipendere non tanto dagli elettroni esterni, ma piuttosto da quelli interni.



# Colore delle Sostanze

## *Metalli*

- Effettivamente, Cu, Ag e Au, nei loro composti possono comportarsi non solo da monovalenti cedendo l'elettrone più esterno, ma anche da bivalenti.
- In particolare, Au può comportarsi anche da trivalente.
- Ciò significa che tali metalli possono perdere elettroni anche dal penultimo strato.
- Per azione dei fotoni, non si ha perdita di elettroni, ma si può avere il passaggio di questi da un livello energetico più basso ad uno più alto.

# Colore delle Sostanze

## *Metalli*

- Nel caso di Ag, esso è quello che più difficilmente si comporta da bivalente, cioè i suoi elettroni interni sono trattenuti abbastanza fortemente.
- Se un fotone viene assorbito, deve essere necessariamente un fotone ad alto contenuto energetico, cioè un fotone della zona ultravioletta dello spettro.
- In altre parole, l'argento non assorbe fotoni nella zona visibile dello spettro, cioè riflette tutta la luce visibile ed appare, pertanto, bianco.

# Colore delle Sostanze

## *Metalli*

- Cu e Au, invece, non assorbono i fotoni ultravioletti, in quanto per promuovere i loro elettroni interni su livelli energetici più elevati basta una minore energia.
- Questi metalli, pertanto, assorbono fotoni nella regione visibile dello spettro, sicché la luce riflessa risulta colorata.

# Colore delle Sostanze

## *Metalli*

- In base a quanto detto appare evidente che il colore dei metalli è in stretta relazione con la loro energia di legame.
- Se un metallo è sufficientemente polarizzabile, talché gli elettroni interni possano essere facilmente promossi a livelli energetici più alti da parte dei fotoni della zona visibile, allora alcuni fotoni che provocano una sensazione di colore nell'occhio umano, risultano assenti dalla luce riflessa.

# Colore delle Sostanze

## *Metalli*

- Dal momento che questa luce non contiene fotoni di energia corrispondente alla luce bianca, la luce riflessa del metallo ci appare colorata.
- I metalli che, invece, trattengono fortemente gli elettroni interni, cioè i metalli meno polarizzabili, non possono assorbire fotoni della zona visibile dello spettro.
- Essi, pertanto, riflettono una luce bianca e quindi hanno un colore argenteo.

# Colore delle Sostanze

## *Composti*

- L'energia luminosa assorbita da una sostanza eccita gli elettroni della sostanza stessa; per esempio, può promuovere il trasferimento di un elettrone (generalmente  $d$ ) ad un livello superiore dell'atomo.
- Questi trasferimenti, noti come transizioni interatomiche, sono particolarmente importanti nel caso dei metalli di transizione, che hanno orbitali  $d$  parzialmente occupati e i cui ioni sono generalmente colorati.

# Colore delle Sostanze Composti

Catione	Numero di elettroni d	Numero di elettroni d spaiati	Colore
K <sup>+</sup> Ca <sup>2+</sup> Sc <sup>3+</sup>	0	0	incolore
Ti <sup>3+</sup>	1	1	rosa
V <sup>3+</sup>	2	2	verde
Cr <sup>3+</sup>	3	3	violetto
Cr <sup>2+</sup>	4	4	azzurro
Mn <sup>2+</sup>	5	5	rosa pallido
Fe <sup>3+</sup>	5	5	violetto pallido
Fe <sup>2+</sup>	6	4	verde
Co <sup>2+</sup>	7	3	rosa
Ni <sup>2+</sup>	8	2	verde
Cu <sup>2+</sup>	9	1	azzurro
Cu <sup>+</sup> Zn <sup>2+</sup> Ga <sup>3+</sup>	10	0	incolore

# Colore delle Sostanze

## *Composti*

- Gli ioni aventi uno strato elettronico completo ( $K^+/Ca^{2+}/Sc^{3+}$  e  $Cu^+/Zn^{2+}/Ga^{3+}$ ) sono incolori.
- Gli altri ioni, aventi orbitali  $d$  parzialmente occupati, in soluzione acquosa sono variamente colorati, secondo il numero di elettroni  $d$ .
- Ad esempio, lo ione  $Co(H_2O)_6^{2+}$  (che ha configurazione  $d^7$ ) è rosa; lo ione  $Ni(H_2O)_6^{2+}$  ( $d^8$ ) è verde.
- Gli ioni  $Mn^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  che hanno lo strato  $d$  occupato per metà hanno un colore meno intenso degli altri.



# Colore delle Sostanze

## *Composti*

- Dal momento che il colore degli ioni dipende dal numero di elettroni  $d$ , esso varierà anche al variare del numero di ossidazione.
- Ad esempio, lo ione  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  ( $d_3$ ) è azzurro, lo ione  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  ( $d_4$ ) è violetto; lo ione  $\text{Cu}^{2+}$  è azzurro, lo ione  $\text{Cu}^+$  è bianco.
- Il colore di tali ioni può cambiare notevolmente quando la distribuzione degli elettroni negli orbitali  $d$  viene perturbata dalla presenza di un legante, o quando un legante viene sostituito da un altro.

# Colore delle Sostanze

## *Composti*

- Ad esempio, lo ione  $\text{Ni}^{2+}$  idrato è verde,  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  è blu,  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  è bruno;  $\text{H}_2\text{TiF}_6$  è incolore,  $\text{H}_2\text{TiCl}_6$  è giallo,  $\text{H}_2\text{TiBr}_6$  è rosso,  $\text{H}_2\text{TiI}_6$  è nero.
- Talvolta, il cambiamento di legante è accompagnato da una variazione della struttura tridimensionale.
- Così, lo ione  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , che ha geometria ottaedrica, è di colore rosa; lo ione  $\text{CoCl}_4^{2-}$ , tetraedrico, è azzurro.

# Colore delle Sostanze

## *Composti*

- Il colore dei composti di natura ionica dipende dal colore dei singoli ioni costituenti.
- Nei rari casi di composti nettamente ionici e costituiti da 2 ioni entrambi colorati, il colore del composto deriva dalla semplice combinazione dei colori dei due singoli ioni.
- Nella maggior parte dei casi, tuttavia, tutti i composti costituiti da 2 ioni colorati derivano da elementi di transizione e non sono completamente ionici, sicché i loro colori non derivano da una semplice combinazione dei colori dei singoli ioni.

# Colore delle Sostanze

## *Composti*

- Ad esempio,  $\text{Fe}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$  è rosso bruno,  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  è bruno,  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  è grigio-verde.
- L'energia luminosa, oltre che per le transizioni intraatomiche finora considerate, può servire a produrre trasferimenti di carica, cioè scambi di elettroni tra i diversi atomi o tra i diversi orbitali di una molecola.
- Nel caso di AgI, se esso avesse una struttura cristallina a reticolo prettamente ionico sarebbe probabilmente incolore.

# Colore delle Sostanze

## *Composti*

- Ciò sarebbe dovuto al fatto che  $\text{Ag}^+$  avrebbe una configurazione a strato completo ( $d^{10}$ ) e lo ione  $\text{I}^-$  quella completa di un gas raro.
- Tuttavia, poiché fra I e Ag non vi è una grande differenza di elettronegatività, il legame Ag–I ha un carattere non semplicemente ionico ( $\text{Ag}^+\text{I}^-$ ), ma anche covalente ( $\text{Ag:I}$ ).
- Poiché la differenza di elettronegatività tra queste 2 configurazioni corrisponde ad un'energia di lunghezza d'onda compresa nello spettro visibile, il composto assorbe la luce e quindi è colorato (giallo).

# Colore delle Sostanze *Composti*

- Le sostanze covalenti, dunque, possono risultare colorate anche se costituite da ioni originariamente incolori.
- Ad esempio, CdS è giallo anche se formato da ioni  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{S}^{2-}$  entrambi incolori;  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  è bruno e PbS è nero, ma risultano anch'essi dalla combinazione di ioni incolori.
- L'intensità del colore in tali casi sembra dipendere dal grado di covalenza, benché sia impossibile fare confronti quantitativi.

# Colore delle Sostanze

## *Composti*

- Ad esempio,  $\text{AsCl}_3$  è incolore,  $\text{AsBr}_3$  è giallastro,  $\text{AsI}_3$  è rosso bruno;  $\text{AgCl}$  è bianco,  $\text{AgBr}$  è giallastro,  $\text{AgI}$  è giallo.
- Analogamente,  $\text{ZnI}_2$  è incolore,  $\text{GaI}_3$  è giallo,  $\text{GeI}_4$  è rosso.
- Gli assorbimenti dovuti a trasferimenti di carica spiegano il colore di numerosi ossidi, di molti solfuri metallici e persino quello di composti come il cromato ed il permangato di potassio.
- Infatti,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  è giallo,  $\text{KMnO}_4$  è violetto, benché il cromo(VI) ed il manganese(VII) abbiano la configurazione elettronica del gas che li precede.

# Colore delle Sostanze

## *Composti*

- Assorbimenti dovuti a trasferimenti di carica si hanno anche in composti che contengono atomi dello stesso elemento in 2 diversi stati di ossidazione.
- E' questo il caso dell'esacianoferrato di potassio (blu di Prussia), che può essere considerato sia come  $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$  sia come  $\text{KFe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ .
- Entrambe le forme presentano il ferro negli stati di ossidazione +2 e +3.



# Colore delle Sostanze

## *Composti*

- Alcune sostanze presentano colori diversi secondo il loro stato di associazione.
- Ad esempio, lo iodio:
  - allo stato solido è grigio;
  - allo stato di vapore è violetto;
  - le sue soluzioni alcoliche o eterie sono rosso-brune;
  - le soluzioni in cloroformio o in benzene sono viola.
- In queste ultime, la molecola di iodio è biatomica come allo stato di vapore.

# Colore delle Sostanze

## *Composti*

- Nella riflessione della luce, sono interessati strati più o meno profondi della sostanza.
- Se lo strato che prende parte alla riflessione è sottile, la sostanza ha aspetto metallico.

# Colore delle Sostanze

## Composti: ossidi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
I A	II A											III B	IV B	V B	VI B	VII B
Li <sub>2</sub> O	BeO											B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	O	F <sub>2</sub> O
Na <sub>2</sub> O	MgO											Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
		III A														
K <sub>2</sub> O	CaO	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>														
Rb <sub>2</sub> O	SrO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>														
Cs <sub>2</sub> O	BaO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>														
			IV A	VA	VIA	VII A	VIII			IB	II B					
			TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CrO <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	NiO	Cu <sub>2</sub> O	ZnO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SeO <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub> O
			ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MoO <sub>3</sub>	Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	RuO <sub>3</sub>	RhO <sub>2</sub>	PdO	Ag <sub>2</sub> O	CdO	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TeO <sub>3</sub>	I <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
			HfO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	WO <sub>3</sub>	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	OsO <sub>4</sub>	IrO <sub>2</sub>	PtO	Au <sub>2</sub> O	HgO	Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Po	At
															—	—
			Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pm	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
						—										

# Colore delle Sostanze

## Composti: idrossidi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
IA	II A											III B	IV B	V B	VI B	VII B	
LiOH [ ]	Be(OH) <sub>2</sub> [ ]											B [ ]	C [ ]	N [ ]	O [ ]	F [ ]	
NaOH [ ]	Mg(OH) <sub>2</sub> [ ]											Al(OH) <sub>3</sub> [ ]	Si [ ]	P [ ]	S [ ]	Cl [ ]	
		III A	IV A	VA	VI A	VII A	VIII			IB	II B						
KOH [ ]	Ca(OH) <sub>2</sub> [ ]	Sc(OH) <sub>3</sub> [ ]	Ti(OH) <sub>4</sub> [ ]	VO(OH) <sub>2</sub> [Teal]	Cr(OH) <sub>3</sub> [Green]	Mn(OH) <sub>2</sub> [Yellow]	Fe(OH) <sub>2</sub> [Light Green]	Co(OH) <sub>2</sub> [Pink]	Ni(OH) <sub>2</sub> [Light Green]	Cu(OH) [Olive]	Zn(OH) <sub>2</sub> [ ]	Ga(OH) <sub>3</sub> [ ]	Ge(OH) <sub>4</sub> [ ]	As [ ]	Se [ ]	Br [ ]	
							Fe(OH) <sub>3</sub> [Brown]	Co(OH) <sub>3</sub> [Brown]	Cu(OH) <sub>2</sub> [Blue]								
RbOH [ ]	Sr(OH) <sub>2</sub> [ ]	Y(OH) <sub>3</sub> [ ]	Zr(OH) <sub>4</sub> [ ]	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · ·H <sub>2</sub> O [ ]	MoO <sub>3</sub> · ·H <sub>2</sub> O [ ]	Tc [ ]	Ru(OH) <sub>3</sub> [Dark Green]	Rh(OH) <sub>3</sub> [Yellow]	Pd(OH) <sub>2</sub> [Orange]	Ag <sub>2</sub> O [Brown]	Cd(OH) <sub>2</sub> [ ]	In(OH) <sub>3</sub> [ ]	Sn(OH) <sub>2</sub> [ ]	SbO(OH) [ ]	Te [ ]	I [ ]	
													Sn(OH) <sub>4</sub> [ ]				
CsOH [Yellow]	Ba(OH) <sub>2</sub> [ ]	La(OH) <sub>3</sub> [ ]	Hf(OH) <sub>4</sub> [ ]	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · ·H <sub>2</sub> O [ ]	WO <sub>3</sub> · ·H <sub>2</sub> O [ ]	ReO <sub>2</sub> [Dark Green]	OsO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O [Dark Green]	Ir(OH) <sub>4</sub> [Purple]	Pt(OH) <sub>2</sub> [Dark Green]	Au(OH) <sub>3</sub> [Orange]	HgO [Yellow]	TiOH [Yellow]	Pb(OH) <sub>2</sub> [ ]	Bi(OH) <sub>3</sub> [ ]	Po [ ]	At [ ]	
									Pt(OH) <sub>4</sub> [ ]			Ti(OH) <sub>3</sub> [Dark Green]					

# Colore delle Sostanze

## Composti: solfuri

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17

IA  
 II A  
 III A  
 IV A  
 V A  
 VI A  
 VII A  
 VIII  
 I B  
 II B  
 III B (B) (C) N O F  
 (Al) Si P S Cl  
 V B VI B VII B  
 Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> GeS<sub>2</sub> As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Se Br  
 As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>  
 ZnS  
 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> SnS Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Te  
 SnS<sub>2</sub> Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>  
 Cs<sub>2</sub>S BaS  
 (Hf) (Ta) WS<sub>3</sub> ReS<sub>2</sub> OsS<sub>2</sub> IrS<sub>2</sub> PtS Au<sub>2</sub>S HgS Tl<sub>2</sub>S<sub>3</sub> PbO<sub>2</sub> Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> PoS At  
 —

La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Pr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Pm — Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Eu — Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Tb — Dy — Ho — Er — Tm — Yb — Lu —

# Colore delle Sostanze

## *Colore dei composti e analisi qualitativa*

- Nell'analisi qualitativa, le reazioni in cui si formano composti colorati sono molto utilizzate per riconoscere i vari ioni.
- Infatti, un composto colorato generalmente è più caratteristico e più facilmente riconoscibile di un composto incolore.
- Come detto, il colore può essere dovuto sia a transizioni  $d-d$  sia a trasferimenti di carica.
- Lo stesso, inoltre, dipende molto dal tipo di legante unito al catione.

# Colore delle Sostanze

## *Colore dei composti e analisi qualitativa*

- Il colore dovuto a transizioni  $d-d$  dipende dalla forza con cui il legante agisce sugli orbitali  $d$  del catione.
- D'altro canto, il colore dovuto a trasferimenti di carica dipende dalle proprietà ossido-riduttive del legante.
- I cationi dei metalli di transizione possono essere colorati sia per transizioni  $d-d$  che per trasferimenti di carica.
- I cationi dei metalli di post-transizione (metalli B) sono colorati solo per trasferimenti di carica.

# Colore delle Sostanze

## *Colore dei composti e analisi qualitativa*

- Gli elementi alcalini e alcalino-terrosi non danno molte reazioni cromatiche per 2 principali motivi.
- In primo luogo, i loro ioni non subiscono cambiamenti di stato di ossidazione, cioè non sono in grado di dare colorazioni per trasferimenti di carica.
- In secondo luogo, i loro ioni non presentano transizioni interne, come fanno gli ioni dei metalli di transizione.
- I pochi composti colorati di tali elementi debbono il loro colore soltanto all'anione.



# Colore delle Sostanze

## *Colore dei composti e analisi qualitativa*

- Il potassio si riconosce mediante la formazione del composto  $K_3[Co(NO_2)_6]$  di colore giallo.
- Il colore di questo complesso è dovuto a transizioni *d-d* del cobalto verso l'anione, transizioni che non sono molto influenzate dal catione alcalino; il complesso  $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$  è ugualmente giallo.
- Il magnesio forma un idrossido bianco, che può legare a sé alcuni coloranti organici, formando composti caratteristici, noti come lacche.

# Colore delle Sostanze

## *Colore dei composti e analisi qualitativa*

- Anche l'alluminio, che non presenta trasferimenti di carica nei suoi complessi, può essere riconosciuto mediante coloranti organici.
- Tale elemento ha, infatti, la capacità di formare caratteristiche lacche, il cui colore è dovuto a transizioni interne del colorante.
- Il ferro(III) forma con l'anione  $\text{SCN}^-$  un complesso il cui colore rosso è dovuto a trasferimento di carica dall'anione riducente al catione ossidante.

# Colore delle Sostanze

## *Colore dei composti e analisi qualitativa*

- Con lo ione  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , il ferro(III) forma un composto di colore blu, dovuto a trasferimento di carica dell'anione riducente verso il catione.
- Il cromo(III) può essere ossidato a cromato  $\text{CrO}_4^{2-}$ , che è giallo.
- Lo stesso elemento è in grado di formare anche un perossido  $\text{CrO}_5$ , il cui colore blu è dovuto a trasferimento di carica dall'ossigeno al metallo.

# Colore delle Sostanze

## *Colore dei composti e analisi qualitativa*

- Il cobalto ed il nichel formano solfuri neri mentre lo zinco forma un solfuro bianco ed il manganese un solfuro rosa.
- Lo zinco non dà molte reazioni cromatiche perché non ha possibilità né di transizioni *d-d* né di trasferimenti di carica.
- Il manganese(II) forma un idrossido bianco che diventa facilmente bruno perché si ossida a  $Mn^{III}$  e  $Mn^{IV}$ .
- Per ossidazione più spinta si arriva al color verde del manganato e al violetto del permanganato, i cui colori sono dovuti probabilmente a trasferimenti di carica.

# Colore delle Sostanze

## *Colore dei composti e analisi qualitativa*

- Il nichel si riconosce per un composto caratteristico che esso forma con la dimetilgliossima, e il cui colore rosso-fragola è dovuto a trasferimenti di carica del nichel(II) verso il legante.
- Con il cobalto la dimetilgliossima dà solo una colorazione giallastra.
- Tale differenza è dovuta probabilmente alle diverse strutture elettroniche del nichel e del cobalto.

# Colore delle Sostanze

## *Colore dei composti e analisi qualitativa*

- I colori dei solfuri degli elementi B che sono dovuti a trasferimenti di carica, non sono abbastanza caratteristici per distinguere tra loro i vari elementi.
- I solfuri di arsenico, stagno(IV) e cadmio sono gialli, mentre i solfuri di rame, piombo e mercurio sono neri.
- Tuttavia, molto spesso il cadmio si riconosce proprio dal colore giallo del suo solfuro (CdS).

# Colore delle Sostanze

## *Colore dei composti e analisi qualitativa*

- Il rame si può riconoscere per il colore azzurro dello ione complesso cuproamminico  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , colore dovuto a transizioni *d-d*.
- Altro metodo di riconoscimento è quello del composto  $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , il cui colore bruno è dovuto a trasferimento di carica.

# Colore delle Sostanze

## *Colore dei composti e analisi qualitativa*

- Il piombo ed il mercurio si possono riconoscere mediante i rispettivi ioduri:  $\text{Hgl}_2$  (rosso) e  $\text{Pbl}_2$  (giallo).
- Il loro colore è dovuto a trasferimento di carica dall'anione riducente al catione ossidante.
- Si deve aggiungere che il  $\text{Pb}^{\text{II}}$  ha un'affinità per l'elettrone più bassa di  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Hg}^{2+}$ .
- L'argento, pertanto, non dà precipitati molto colorati con anioni polarizzabili come lo ioduro: il suo assorbimento cade nella zona ultravioletta.



# Colore delle Sostanze

## *Colore dei composti e analisi qualitativa*

- Un saggio per la ricerca del molibdeno si ha nella formazione del cosiddetto blu di molibdeno, che si ottiene per riduzione dei molibdati.
- Il colore blu che si forma è dovuto ad un trasferimento di carica tra 2 differenti stati di ossidazione del medesimo elemento ( $\text{Mo}^{\text{V}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{VI}}$ ).
- Un'analogia reazione si ha con il tungsteno.

# Analisi Qualitativa

## *Generalità*

- L'analisi chimica è un insieme di operazioni che si eseguono per riconoscere, separare, dosare i costituenti di una sostanza o di una miscela.
- Essa si suddivide in analisi qualitativa e analisi quantitativa.
- L'analisi qualitativa ha per scopo il riconoscimento dei costituenti della sostanza o della miscela.
- L'analisi quantitativa ha per scopo la determinazione dei rapporti quantitativi dei singoli costituenti.

# Analisi Qualitativa

## *Generalità*

- In base alla natura della sostanza da analizzare, e cioè, secondo che si tratti di sostanze inorganiche o organiche, si distingue l'analisi chimica inorganica dall'analisi organica.
- L'analisi delle sostanze gassose segue criteri e metodi particolari.
- Nell'analisi qualitativa delle sostanze inorganiche, se si escludono i gas, il caso più generale è che la sostanza da analizzare sia solida.

# Analisi Qualitativa

## *Generalità*

- Per l'analisi di un solido, la scelta dipende dagli elementi presenti.
- Quando non si ha alcuna indicazione in proposito, è necessario procedere ad una ricerca sistematica, affinché non sfugga nessun costituente.

# Analisi Qualitativa

## *Generalità*

- La maggior parte dei metodi analitici richiedono che la sostanza da analizzare si trovi in soluzione.
- I composti inorganici in soluzione risultano di regola dissociati in ioni.
- L'analisi qualitativa inorganica si limita generalmente a riconoscere i vari ioni presenti nella sostanza in esame, indipendentemente da come essi erano originariamente combinati.

# Analisi Qualitativa

## *Generalità*

- Si consideri una sostanza costituita da una miscela di sali di zinco, sodio e potassio, in forma di cloruri, nitrati e carbonati.
- In base all'analisi qualitativa si può stabilire che la sostanza è costituita dai cationi  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e dagli anioni  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ .
- Non è semplice dedurre la costituzione originaria dei singoli sali, cioè, se il sodio era presente in forma di cloruro, nitrato o di carbonato, e così via.

# Analisi Qualitativa

## *Reazioni specifiche e procedimenti sistematici*

- L'analisi di una sostanza si può eseguire mediante reazioni specifiche oppure mediante un procedimento sistematico.
- Una reazione è specifica per un determinato ione se può essere usata, in determinate condizioni sperimentali, anche in presenza di altri ioni, senza che questi interferiscano.
- Ad esempio, lo ione  $\text{NH}_4^+$  si ricerca scaldando la sostanza in esame con alcali.

# Analisi Qualitativa

## *Reazioni specifiche e procedimenti sistematici*

- Se nella sostanza sono presenti sali di ammonio si ha la reazione:



- Dal momento che solo i sali di ammonio reagiscono in questo modo, la reazione di ricerca dello ione ammonio con alcali si può considerare una reazione specifica.



# Analisi Qualitativa

## *Reazioni specifiche e procedimenti sistematici*

- Le reazioni specifiche non sono molte.
- Esistono reazioni che, pur non essendo specifiche di per sé, possono essere rese tali operando in opportune condizioni sperimentali.
- Ad esempio, la reazione della dimetilgliossima con il nichel(II) diventa specifica dopo l'eliminazione del ferro(II).
- Il ferro in questo caso costituisce uno ione interferente.

# Analisi Qualitativa

## *Reazioni specifiche e procedimenti sistematici*

- Le reazioni che danno un medesimo risultato soltanto con pochi ioni sono dette selettive.
- Quanto minore è il numero degli ioni che reagiscono nello stesso modo, tanto più selettiva è una determinata reazione.
- Quando è impossibile o poco conveniente usare reazioni specifiche, la ricerca dei vari ioni si esegue solo dopo aver ricercato ed eliminato tutti quegli altri ioni che potrebbero interferire.

# Analisi Qualitativa

## *Reazioni specifiche e procedimenti sistematici*

- In questo caso, è necessario, il più delle volte, procedere in un ordine ben definito, ossia mediante analisi sistematica.
- Nell'analisi sistematica gli ioni vengono separati non singolarmente ma in gruppi, cioè si approfitta del medesimo comportamento di un certo numero di ioni rispetto a determinati reattivi, detti reattivi di gruppo.
- Ad esempio, gli elementi As, Sb, S, Hg, Pb, Bi, Cu e Cd presenti in forma di ioni in una soluzione di acido cloridrico, reagiscono con  $H_2S$  formando solfuri poco solubili.

# Analisi Qualitativa

## *Reazioni specifiche e procedimenti sistematici*

- L'impiego dei reattivi di gruppo è molto vantaggioso in quanto permette di suddividere il complesso procedimento dell'analisi in varie operazioni più semplici.
- Infatti, se un determinato reattivo di gruppo aggiunto alla soluzione in esame, non dà luogo ad alcun precipitato, si esclude senz'altro la presenza di tutti gli ioni di quel gruppo.

# Analisi Qualitativa

## *Reazioni specifiche e procedimenti sistematici*

- I metodi di analisi per riconoscimento individuale evitano le suddivisioni in gruppi e le relative separazioni, che in alcuni casi possono non risultare perfette.
- Ogni ione viene, invece, ricercato direttamente con reazioni di riconoscimento che sono specifiche per esso o che tali vengono rese con l'adozione di precise condizioni operative (pH, aggiunta di complessanti, ecc.).

# Analisi Qualitativa

## *Reazioni specifiche e procedimenti sistematici*

- Il procedimento per gruppi è molto vantaggioso nel caso di analisi di sostanze la cui composizione sia assolutamente sconosciuta.
- Se però, come accade spesso, la composizione della sostanza da analizzare è approssimativamente nota ed è necessario stabilire soltanto la presenza o l'assenza di determinati elementi, allora l'analisi per riconoscimento individuale risulta più conveniente e più rapida.

# Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

## *Scala di operazione*

- A seconda della quantità di sostanza che viene impiegata per l'analisi, è possibile distinguere:
  - la macroanalisi (~ 1 g oppure 50 ml);
  - la semimicroanalisi (~ 0,1 g oppure 5 ml);
  - la microanalisi (~ 10 mg oppure 0,5 ml).

# Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

## *Scala di operazione*

- Il procedimento generale è più o meno lo stesso per i 3 tipi di analisi.
- Le reazioni di riconoscimento sono generalmente le stesse per la macro- e la semimicroanalisi, mentre per la microanalisi si ricorre generalmente ad apparecchiature e a reazioni dedicate.
- Anche la concentrazione della sostanza in soluzione è la medesima per tutti e 3 i tipi di analisi: varia soltanto la quantità di sostanza impiegata.



# Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

## *Pulizia corredo di laboratorio*

- Per un corretto svolgimento dell'analisi è necessario operare con apparecchi sempre ben puliti.
- I recipienti devono essere lavati e sgrassati con acidi o con miscela cromica (soluzione satura di bicromato potassico,  $K_2Cr_2O_7$ , in acido solforico concentrato), poi si risciacquano con acqua distillata.

# Apparecchiatura per l'Analisi

## *Lampada Bunsen*



(Da sinistra) Lampada di Bunsen semplice, con rubinetto, con rubinetto e blocco di sicurezza.

# Apparecchiatura per l'Analisi

## *Lampada Bunsen*

- La lampada di Bunsen o becco Bunsen (Robert Wilhelm Eberhard Bunsen, 1811-1899) costituisce il mezzo di riscaldamento ordinariamente usato per le operazioni analitiche.
- La lampada è costituita da un tubo di ottone in cui il gas entra attraverso un raccordo porta-gomma che si trova vicino alla base.
- Girando opportunamente un apposito anello forato, che è sul collo della lampada, si può graduare l'afflusso dell'aria.

# Apparecchiatura per l'Analisi

## *Lampada Bunsen*

- Se l'anello è disposto in modo da impedire totalmente l'afflusso dell'aria si ottiene una fiamma con proprietà riducenti, non molto calda e luminosa.
- Questo tipo di fiamma è ricca di particelle di carbonio incandescenti, che non bruciano completamente per difetto di aria.

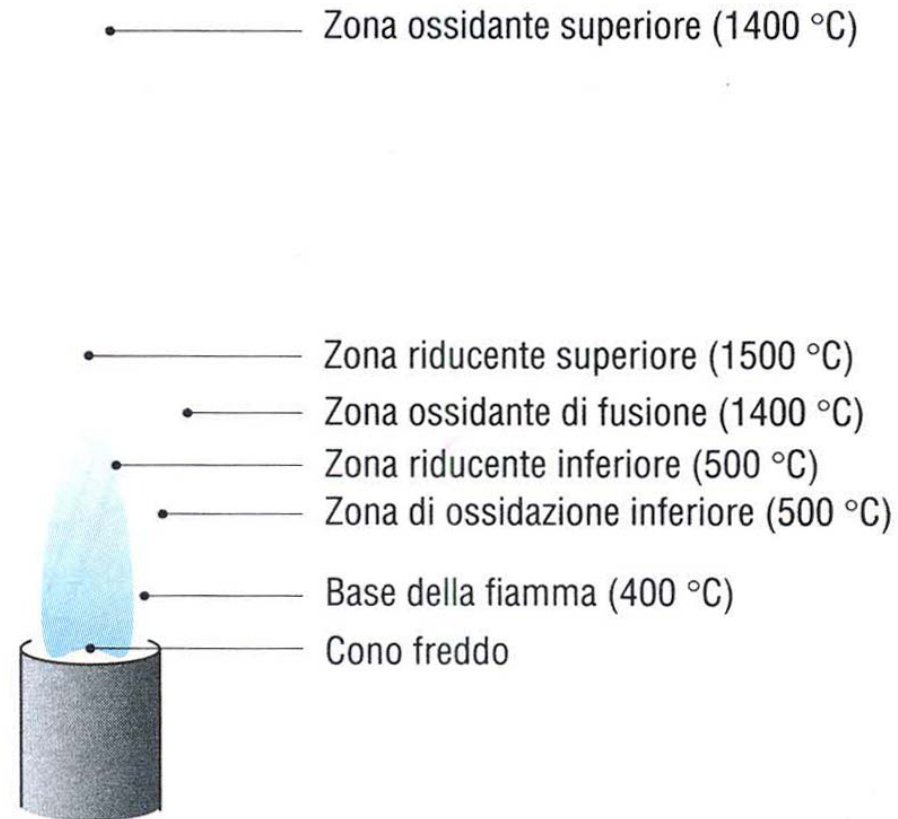
# Apparecchiatura per l'Analisi

## *Lampada Bunsen*

- Se, invece, l'anello è regolato in modo che attraverso il foro si abbia il massimo afflusso di aria, il carbonio che si separa dagli idrocarburi contenuti nel gas brucia completamente.
- Si ottiene così una fiamma in cui si possono distinguere varie zone, più o meno calde, ossidanti o riducenti.

# Apparecchiatura per l'Analisi

## Lampada Bunsen



**Le zone della fiamma**

# Operazioni Analitiche Generali

## *Evaporazione ed ebollizione*

- L'evaporazione consiste nel trasformare un liquido in vapore allo scopo di eliminare tutto o parte del liquido.
- Se da una soluzione il liquido viene evaporato completamente si dice che la soluzione è stata portata a secchezza.
- Se invece il liquido viene evaporato solo in parte si parla di concentrazione.
- Questa operazione viene eseguita mediante riscaldamento, cioè approfittando del fatto che un aumento di temperatura fa aumentare la tensione di vapore dei liquidi.

# Operazioni Analitiche Generali

## *Evaporazione ed ebollizione*

- Il riscaldamento può essere spinto fino alla temperatura di ebollizione, ma talvolta può essere sufficiente una temperatura inferiore.
- Durante l'ebollizione o l'evaporazione di una soluzione, si eliminano, oltre al solvente, anche le sostanze disciolte che hanno una volatilità maggiore o poco diversa da quella del solvente stesso.
- I gas, la cui solubilità diminuisce con l'aumentare della temperatura, vengono eliminati per primi.



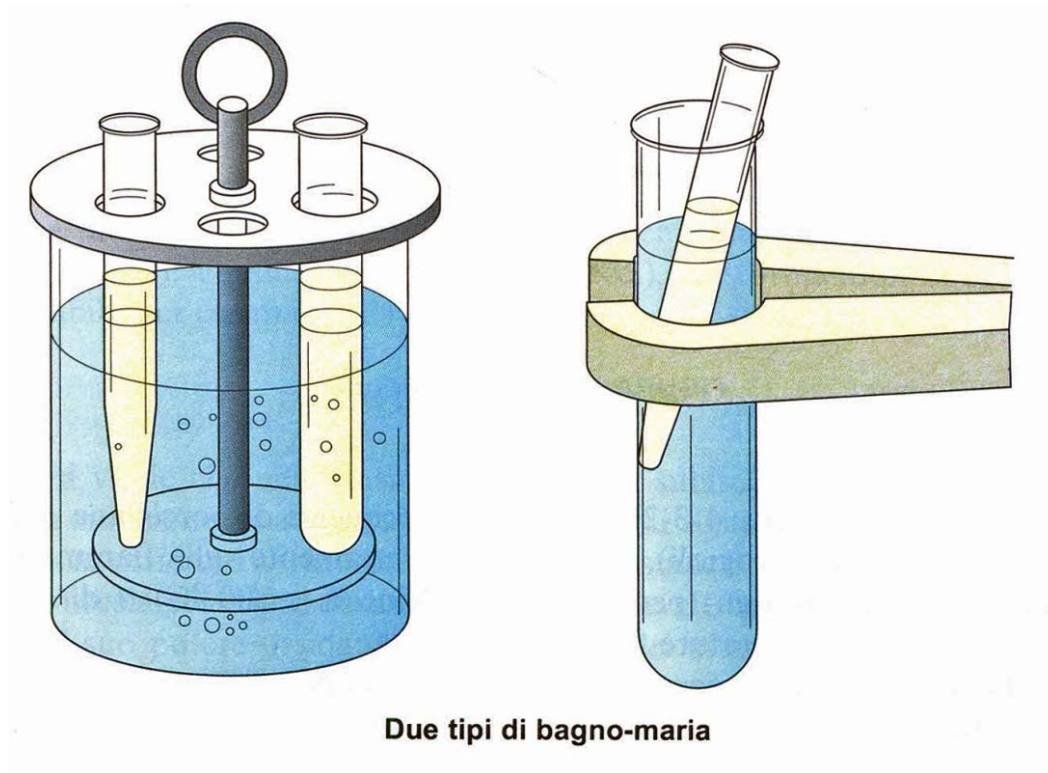
# Operazioni Analitiche Generali

## *Evaporazione ed ebollizione*

- L'evaporazione, o anche il semplice riscaldamento dei liquidi, si fa in becher o in capsula, sul treppiede sormontato da una reticella, oppure in provetta, su fiamma libera.
- I liquidi alcalini, che corrodono il vetro, devono essere riscaldati di norma in recipienti di porcellana.
- Per il riscaldamento si usa la fiamma di una lampada Bunsen.
- Qualora non si vogliono superare i 100 °C si usa il bagnomaria, cioè il riscaldamento mediante vapore acqueo o immersione in acqua bollente.

# Operazioni Analitiche Generali

## *Evaporazione ed ebollizione*



# Operazioni Analitiche Generali

## *Calcinazione*

- La calcinazione è l'operazione con cui si eliminano i componenti volatili da una sostanza solida, mediante riscaldamento a temperature generalmente elevate.
- Un esempio di calcinazione frequente nell'analisi si ha nel riscaldamento di miscele saline da cui si vogliono eliminare i sali ammoniacali, i quali volatilizzano a temperature di 400-500 °C.

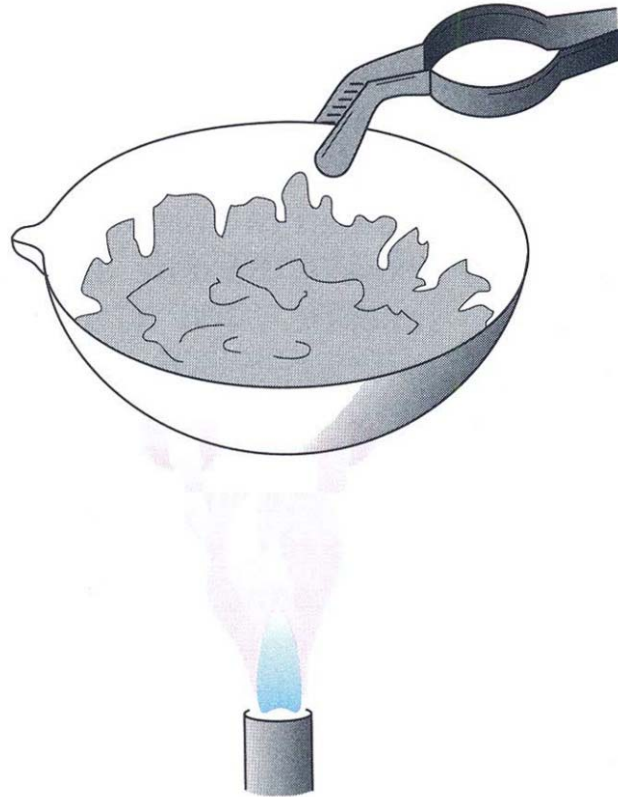
# Operazioni Analitiche Generali

## *Calcinazione*

- La calcinazione si esegue in recipienti di porcellana o di platino (capsule, crogioli), riscaldando direttamente sulla fiamma di una lampada Bunsen (sino a 800 °C) o di una soffieria (sino a 1000 °C).
- Prima di calcinare occorre esser certi che l'operazione non presenti pericoli (presenza di clorati con sostanze organiche, ecc.).
- In genere, poiché nella calcinazione si possono sviluppare sostanze tossiche, si opera sotto cappa.

# Operazioni Analitiche Generali

## *Calcinazione*



Calcinazione

# Operazioni Analitiche Generali

## *Calcinazione*

- La calcinazione consente di acquisire informazioni del tutto preliminari su di un composto incognito, ma utile per distinguere i composti organici da quelli metallo-organici ed inorganici.
- In pratica si mette una piccola quantità della sostanza (1-2 mg) su un crogiolo di porcellana, si riscalda alla fiamma di una lampada Bunsen e si osserva il comportamento della sostanza sotto l'effetto del riscaldamento.
- E' possibile distinguere diversi fenomeni.

# Operazioni Analitiche Generali

## *Calcinazione*

- Se il composto è inorganico, generalmente esso non subisce alcuna alterazione al calore anche ad elevate temperature.
- Talvolta la sostanza fonde senza carbonizzare (es., acido bórico, ioduro mercurico) oppure sublima (ammonio cloruro).

# Operazioni Analitiche Generali

## *Calcinazione*

- Il composto carbonizza quando contiene atomi di carbonio e, pertanto, può trattarsi di un composto organico o metallo-organico.
- Talvolta, la carbonizzazione non è molto evidente; ciò succede con composti organici che hanno tendenza a sublimare o con composti metallo-organici con un contenuto molto basso di carbonio (es., acetato di sodio).



# Operazioni Analitiche Generali

## *Calcinazione*

- Per distinguere fra composti organici e organo-metallici si cerca nel residuo carbonioso la presenza di ceneri cioè prodotti inorganici formatisi durante la combustione.
- Per esempio, il benzoato di sodio per combustione lascia un residuo di carbonato di sodio e/o ossido di sodio.
- Pertanto, il modo più logico per riconoscere un composto metallo-organico è quello di evidenziare nel residuo proveniente dalla combustione la presenza di ioni metallici.

# Operazioni Analitiche Generali

## *Fusione*

- Per portare in soluzione alcune sostanze (solfati alcalino-terrosi, ossidi di metalli tri- e tetravalenti, ecc.), che sono insolubili in acqua e negli acidi, si può ricorrere alla fusione.
- La fusione si esegue mescolando la sostanza con il reagente (fondente) e riscaldando gradatamente fino alla temperatura di fusione.
- Sostanze molto usate come fondenti sono  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KHSO}_4$ .

# Operazioni Analitiche Generali

## *Fusione*

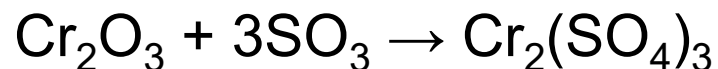
- La miscela  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$  (1:1) ha il vantaggio di fondere ad una temperatura più bassa di quella a cui fondono i 2 singoli carbonati.
- Tale miscela viene usata, per esempio, per far reagire il solfato di bario, il solfato di piombo, vari ossidi metallici.
- Il bisolfato potassico, riscaldato alla temperatura di fusione, dà luogo alla reazione:



# Operazioni Analitiche Generali

## *Fusione*

- L'anidride solforica libera è molto reattiva e capace di attaccare vari ossidi metallici inerti (es.,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ecc.) trasformandoli in solfati solubili:



- Se si vuole che nella fusione la sostanza subisca una ossidazione o una riduzione, si adoperano come fondenti sostanze o miscele di sostanze ossidanti o riducenti.

# Operazioni Analitiche Generali

## *Fusione*

- Una delle sostanze ossidanti più usate è la miscela  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{KNO}_3$ , che deve il suo potere ossidante alla presenza del nitrato e che si usa, ad esempio, per ossidare i sali di cromo a cromati e i sali di manganese a manganati.
- Una miscela riducente è quella costituita  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}$ , che deve il suo potere riducente alla presenza del carbone e si usa, ad esempio, per ridurre il solfato di bario a solfuro.

# Operazioni Analitiche Generali

## *Fusione*

- La fusione si esegue, a seconda dei casi, in crogioli di platino, di argento, di nichel o anche di porcellana.
- Quest'ultima viene facilmente attaccata dagli alcali, con separazione di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , che possono interferire nelle operazioni successive.
- In molti casi, dopo la fusione, la massa fusa viene lisciviata, cioè viene ripresa con un liquido opportuno, eventualmente riscaldando all'ebollizione; se necessario, poi si filtra.

# Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

## *Esecuzione delle reazioni di riconoscimento*

- La maggior parte delle reazioni analitiche macro e semimicro si eseguono in provette.
- Per piccole quantità di sostanza si usano preferibilmente microprovette e provette per centrifuga.
- In generale, le reazioni di precipitazione si eseguono aggiungendo il reattivo precipitante goccia a goccia nella soluzione in esame, fino a completa precipitazione.

# Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

## *Esecuzione delle reazioni di riconoscimento*

- Per accelerare la reazione, si può agitare la miscela; in molti casi è anche utile riscaldare.
- In alcuni casi, è necessario sfregare la parete interna della provetta con una bacchetta di vetro a spigolo vivo, per innescare la precipitazione.
- Spesso, quando le soluzioni sono diluite, la formazione del precipitato si riduce ad un intorbidimento.
- In taluni casi, può essere utile ripetere la prova sul liquido in esame, dopo averlo concentrato.



# Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

## *Esecuzione delle reazioni di riconoscimento*

- Le reazioni molto sensibili e quelle in cui si formano prodotti colorati si possono eseguire in vetrini da orologio o su piattelli di porcellana.
- In questo caso, i reagenti vengono aggiunti con il contagocce e mescolati con una bacchetta di vetro.
- Tale procedura prende il nome di reazione alla tocca o stillireazione o spot test.

# Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

## *Esecuzione delle reazioni di riconoscimento*



# Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

## *Esecuzione delle reazioni di riconoscimento*

- Alcune reazioni micro e semimicroanalitiche si possono eseguire anche versando i reagenti con il contagocce su strisce di carta da filtro in modo da sfruttare i fenomeni di capillarità.
- A tale scopo si usa generalmente carta da filtro molto spessa e molto adsorbente, il più possibile esente da impurezze.
- La carta da filtro non può essere usata con soluzioni molto acide perché si rompe, né con soluzioni molto basiche perché si rigonfia.

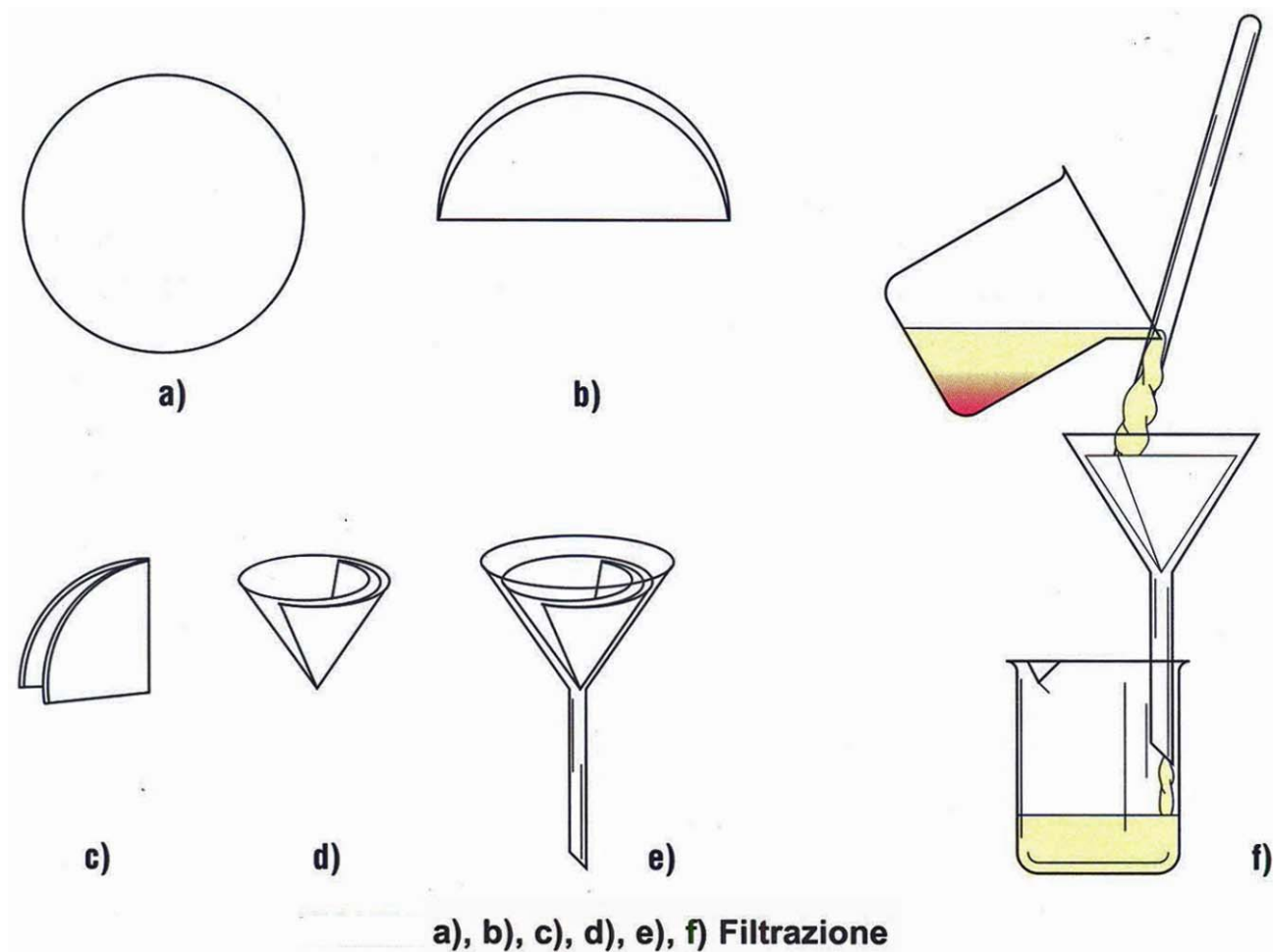
# Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

## *Filtrazione e centrifugazione*

- Un precipitato può essere separato dalle acque madri in 2 modi:
  - per filtrazione;
  - per centrifugazione.
- La filtrazione si esegue mediante dischi di carta porosa. Quando si vuole recuperare un precipitato, la grandezza del filtro da usare deve dipendere non dalla quantità del liquido da filtrare, bensì dalla quantità del precipitato: il filtro deve essere piccolo quanto più è possibile per evitare una dispersione della sostanza.

# Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

## *Filtrazione e centrifugazione*



# Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

## *Filtrazione e centrifugazione*

- Il disco di carta (a) viene piegato prima esattamente a metà (b), poi in 4 parti (c), indi si aprono 2 lembi per formare un cono (d) che viene adattato in un imbuto, mantenendolo con le dita sino a che, bagnandolo con acqua distillata, non resti aderente al vetro (e).
- Quando il filtro è riempito di acqua, il gambo dell'imbuto deve riempirsi di una colonna di liquido che deve persistere anche durante la filtrazione, senza che si formino bolle per risucchio.

# Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

## *Filtrazione e centrifugazione*

- Il cono dell'imbuto deve essere poco più grande del filtro.
- Il liquido filtrante provoca sotto il filtro un'aspirazione proporzionale all'altezza della colonna liquida.
- Per aumentare la velocità di filtrazione conviene usare imbuto dal gambo molto lungo.
- Il liquido deve riempire il filtro fino a circa 5 mm dal bordo.

# Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

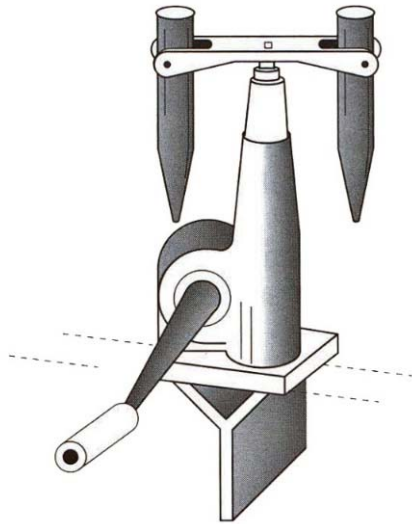
## *Filtrazione e centrifugazione*

- Se si debbono filtrare precipitati gelatinosi (es., idrossidi), si può usare una carta da filtro a pori larghi (filtri rapidi).
- Per precipitati molto fini è opportuno usare una carta a pori più stretti (filtri per analisi qualitativa).
- Nell'analisi semimicro e micro, la filtrazione è spesso sostituita dalla centrifugazione, che si esegue con appositi apparecchi, detti centrifughe, rotanti ad alta velocità.
- La centrifugazione ha il vantaggio di essere più rapida e permette separazioni senza perdite.

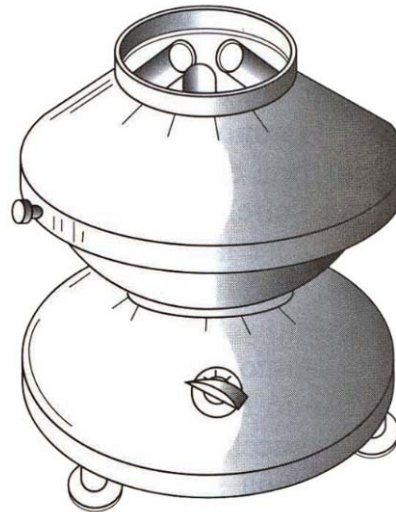


# Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

## *Filtrazione e centrifugazione*



g)



h)

g) Centrifuga a mano; h) centrifuga elettrica.



# Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

## *Filtrazione e centrifugazione*

- Per centrifugare una sospensione, che deve essere contenuta nell'apposita provetta di forma cilindro-conica, si introduce quest'ultima in uno dei tubi portaprovette.
- Nel tubo opposto si colloca un'altra provetta contenente un egual peso di acqua per evitare vibrazioni e sbilanciamenti dell'apparecchio.
- Si fa ruotare la centrifuga, prima lentamente, poi alla velocità massima, per qualche minuto (2 min a 3000 giri).

# Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

## *Filtrazione e centrifugazione*

- Per azione della centrifuga, il precipitato viene spinto al fondo della provetta, dove si deposita così compatto che il liquido limpido ne può essere allontanato per decantazione o per aspirazione con un contagocce.
- Il precipitato rimasto al fondo della provetta può essere prelevato con una bacchettina di vetro o con una spatola.

# Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

## *Filtrazione e centrifugazione*

- In qualche caso, dopo la centrifugazione, per rendere perfettamente limpido il liquido centrifugato, si può filtrare questo attraverso un filtro a pori molto stretti.
- In alcuni casi è possibile indicare a priori se, per separare un precipitato, sia più conveniente la filtrazione o la centrifugazione.
- In tali casi si prescrive genericamente di filtrare, ma spetta all'analista decidere se è il caso di filtrare o di centrifugare.

# Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

## *Lavaggio dei precipitati*

- Difficilmente i precipitati si separano puri.
- In generale, al termine della filtrazione o della centrifugazione, per eliminare le sostanze estranee trattenute dal precipitato è necessario lavare il precipitato con acqua o con altro liquido opportuno.
- Per lavare un precipitato sul filtro, si spruzza, mediante una spruzzetta, il liquido di lavaggio sul precipitato facendo in modo che questo si raccolga al fondo del filtro stesso.

# Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

## *Lavaggio dei precipitati*

- Per lavare un precipitato in una provetta da centrifuga, si aggiungono alcune gocce del liquido di lavaggio, si agita con una bacchettina e si centrifuga nuovamente.
- L'operazione va ripetuta più volte.
- In genere la prima acqua di lavaggio si può unire al filtrato che servirà per ulteriori ricerche.
- Le acque di lavaggio successive, invece, si possono gettare per non diluire eccessivamente la soluzione.

# Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

## *Lavaggio dei precipitati*

- Per rimuovere o per raccogliere il precipitato che si trova sul filtro, si può bucare il filtro con la punta di bacchetta di vetro e trasferire il precipitato, servendosi del getto di una spruzzetta, in un altro recipiente posto sotto l'imbuto.
- Si può anche aprire il filtro, stendendolo su di un vetrino ad orologio, e raccogliere il precipitato con l'aiuto di una spatola o di una bacchetta di vetro, oppure rimuoverlo mediante il getto di una spruzzetta.

# Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

## *Lavaggio dei precipitati*

- Talvolta, quando il precipitato è scarso, può essere conveniente sciogliere il precipitato sul filtro stesso (senza toglierlo dall'imbuto) aggiungendo con un contagocce la quantità di solvente strettamente necessaria.



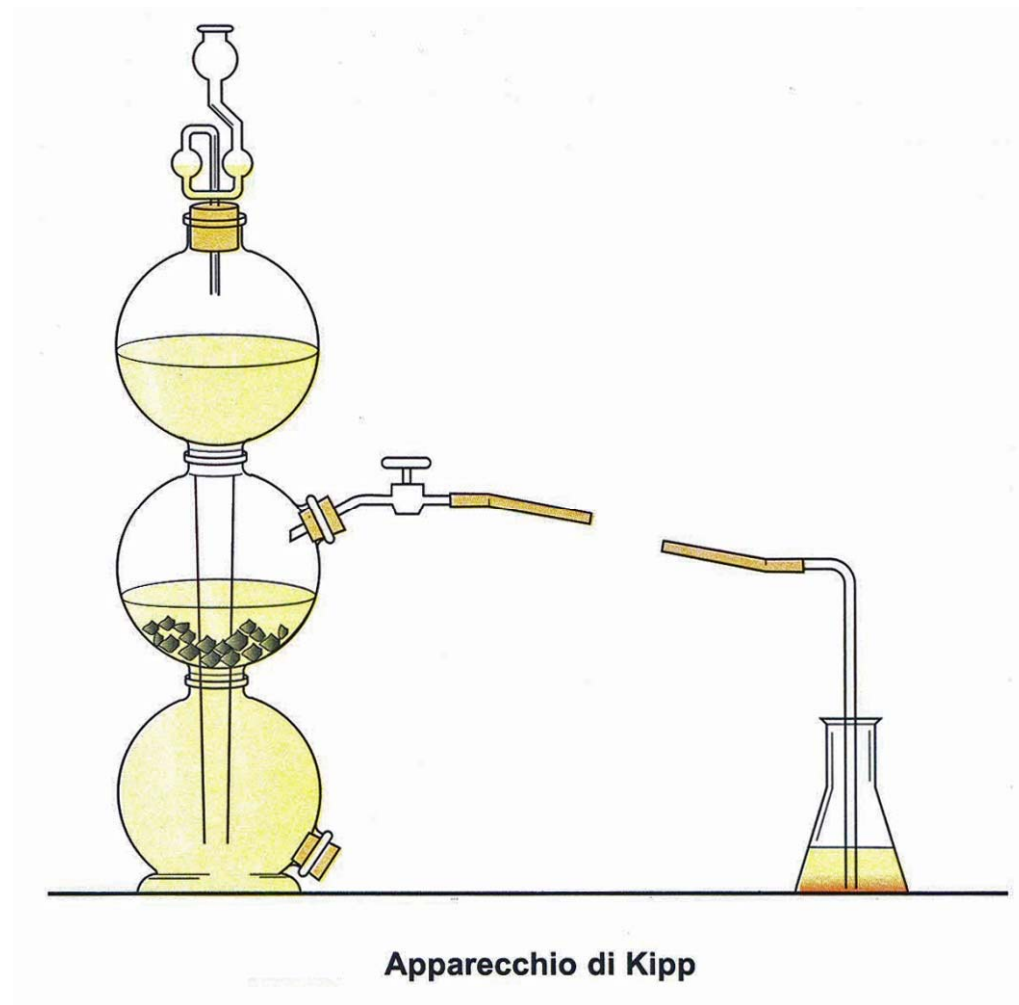
# Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

## *Gorgogliamento e sviluppo di gas*

- Per far gorgogliare un gas in un liquido, si pone il liquido in un recipiente opportuno (beuta o provetta).
- Vi si fa gorgogliare il gas per mezzo di un tubetto di vetro opportunamente piegato.
- Un'estremità del tubetto è immersa nel liquido, mentre l'altra è collegata al generatore del gas, cioè ad una bombola oppure ad un "Kipp".

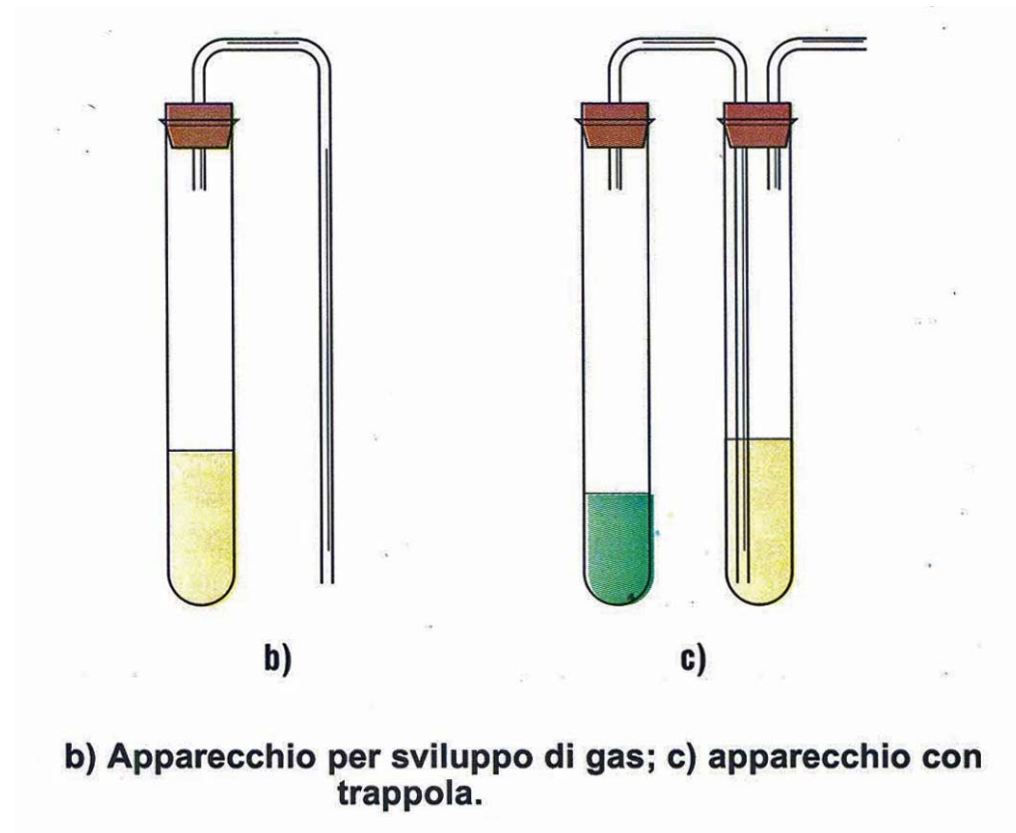
# Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

## *Gorgogliamento e sviluppo di gas*



# Generalità sulle Operazioni di Laboratorio

## *Gorgogliamento e sviluppo di gas*



# Soluzioni

## *Definizione*

- Si definisce soluzione una miscela omogenea di 2 o più sostanze, la cui composizione, entro certi limiti, può variare a piacere.
- Le soluzioni possono derivare dalla miscelazione di un solido in un liquido, di un liquido in un altro liquido oppure di un gas in un liquido.
- Generalmente, la sostanza che si trova in maggior quantità nella miscela si chiama solvente, mentre le sostanze disciolte si chiamano soluti.

# Soluzioni

## *Acqua come solvente*

- Il solvente più comune, sia in laboratorio che in natura, è l'acqua.
- Dal momento che è una sostanza polare ed ha un'elevata costante dielettrica, l'acqua è un buon solvente per molte sostanze ioniche.
- Per la sua polarità l'acqua può formare legami dipolo-ione e può solvatare cationi e anioni.
- Per il grande valore della sua costante dielettrica (80), l'acqua può dissociare ioni e diminuire l'attrazione tra ioni di carica opposta quando essi siano stati solvatati.

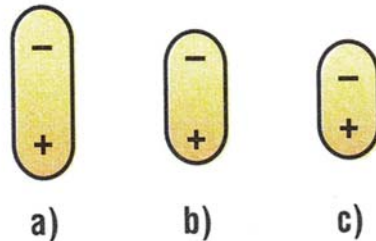
# Soluzioni

## *Dissoluzione delle sostanze*

- E' molto importante per il chimico conoscere la solubilità delle sostanze, ma non è sempre facile spiegare o prevedere i motivi per cui una determinata sostanza è molto o poco solubile in un determinato solvente.
- I fattori che determinano la solubilità di una sostanza in un'altra sono vari e complessi, spesso agiscono in contrasto tra di loro e in maniera imprevedibile.

# Soluzioni

## *Dissoluzione delle sostanze*



Distribuzione delle cariche in una molecola polare (a), debolmente polare (b) e apolare (c).

- Ad esempio, quando si mette il cloruro solido cristallino in acqua, le molecole di acqua si orientano verso gli ioni che si trovano sulla superficie di ogni cristallo, disponendosi con la parte negativa verso gli ioni positivi o con la parte positiva verso gli ioni negativi.

# Soluzioni

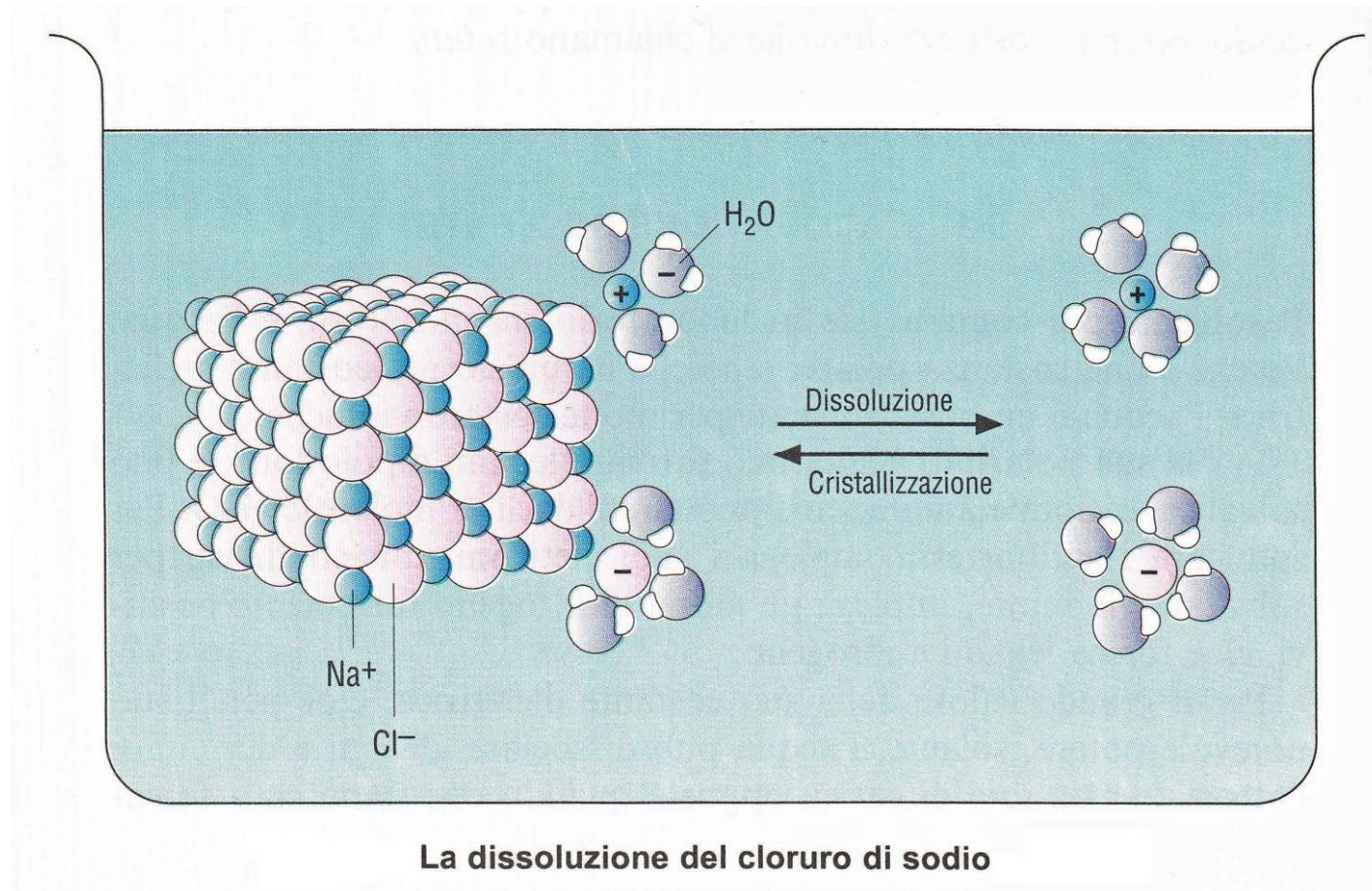
## *Dissoluzione delle sostanze*

- Esse attraggono gli ioni del sale, indebolendo l'attrazione elettrostatica fra i cationi  $\text{Na}^+$  e gli anioni  $\text{Cl}^-$ .
- Possono, quindi, agire sempre più profondamente nel reticolo cristallino, circondando i singoli ioni con un involucro di molecole d'acqua, cioè isolando gli ioni stessi l'uno dall'altro e consentendo loro di disperdersi nel solvente, cioè di sciogliersi.



# Soluzioni

## *Dissoluzione delle sostanze*



# Soluzioni

## *Dissoluzione delle sostanze*

- Si può, pertanto, dire che NaCl si scioglie nell'acqua perché l'attrazione degli ioni per le molecole d'acqua è maggiore dell'attrazione reciproca degli ioni nel reticolo cristallino: similia similibus solvuntur.
- Infatti, in un solvente come il benzene (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), la cui molecola non è polare, NaCl non si scioglie.
- In generale si può dire che ogni sostanza tende a sciogliersi in solventi simili ad essa (es., composti ionici in solventi polari, sostanze non ioniche in solventi non polari).

# Soluzioni

## *Solubilità delle sostanze*

- La quantità di una sostanza che si può sciogliere in un determinato solvente dipende, oltre che dalla natura del soluto e del solvente, anche dalla temperatura.
- Se ad una data temperatura mescoliamo una sostanza solubile in una quantità limitata di acqua, questa tende a disperdere le particelle del solido facendole passare gradualmente in soluzione.
- Allo stesso tempo, tuttavia, le particelle hanno una tendenza opposta di ritornare allo stato cristallino.

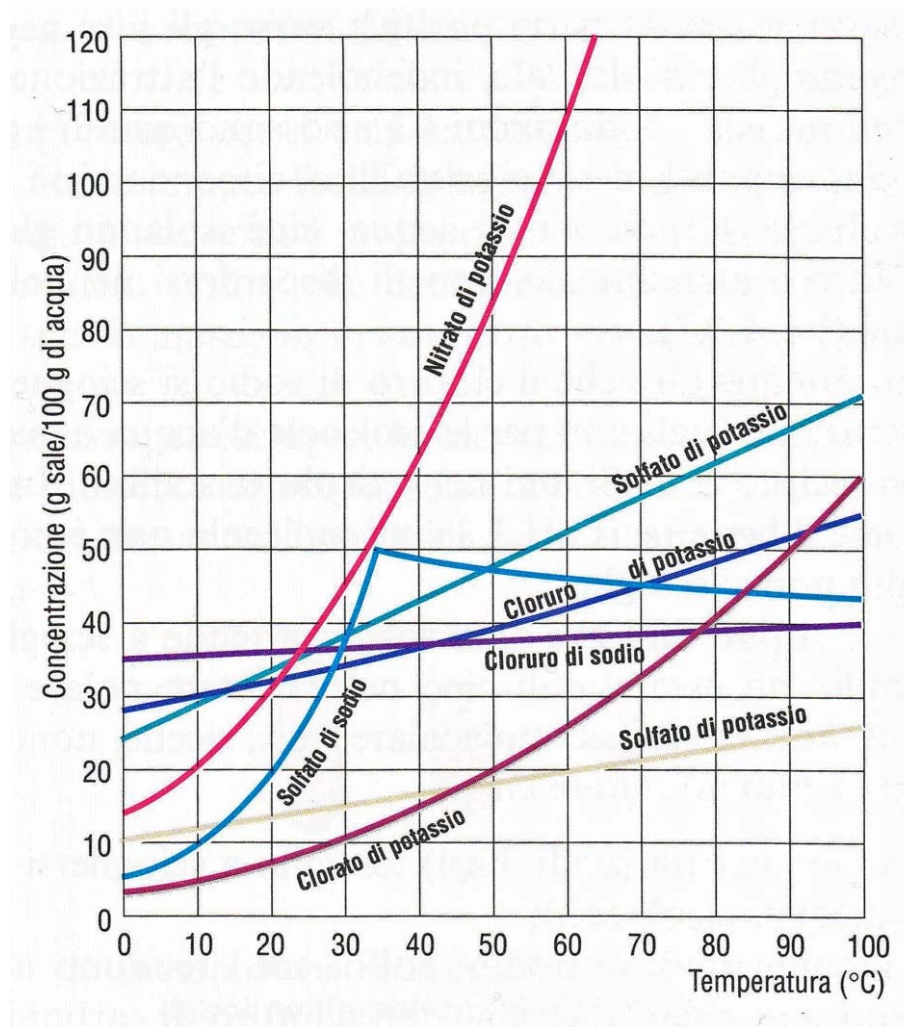
# Soluzioni

## *Solubilità delle sostanze*

- Queste 2 tendenze agiscono continuamente fino a quando non si raggiunge uno stato di equilibrio in cui esse si bilanciano.
- A questo punto non è più possibile disciogliere altra sostanza, vale a dire la soluzione è satura, a quella temperatura.
- La quantità massima di sostanza che si può sciogliere in una determinata quantità di solvente ad una certa temperatura, vale a dire la concentrazione della soluzione satura, rappresenta la solubilità di quella sostanza in quel solvente, alla temperatura indicata.

# Soluzioni

## *Solubilità delle sostanze*



# Soluzioni

## *Solubilità delle sostanze*

- Nella maggior parte dei casi, con l'aumentare della temperatura la solubilità di una sostanza in un'altra aumenta.
- Una soluzione satura si può ottenere sia aggiungendo il solido al liquido sino al limite di solubilità, sia evaporando una soluzione diluita in modo da allontanare una parte del solvente.
- Di norma, quando in una soluzione vi è un eccesso di soluto, cioè un corpo di fondo che persiste anche dopo agitazione, la soluzione è satura.

# Soluzioni

## *Solubilità dei composti e dimensioni degli ioni*

- La solubilità di una sostanza nell'acqua dipende principalmente da 2 fattori: l'energia reticolare del solido e l'energia di idratazione degli ioni.
- L'energia reticolare è una misura dell'attrazione elettrica tra gli ioni di carica opposta.
- Quanto più piccoli sono gli ioni e quanto maggiori sono le loro cariche, tanto maggiore è l'energia reticolare, e quindi tanto più stabile è il cristallo.

# Soluzioni

## *Solubilità dei composti e dimensioni degli ioni*

- L'energia di idratazione (o calore o entalpia di idratazione) è una misura dell'attrazione degli ioni verso le molecole polari di acqua.
- Quanto più è piccolo lo ione, tanto maggiore è l'energia di idratazione, e quindi tanto più facile è la dissoluzione dello ione.
- Tuttavia, non sempre è facile trovare una relazione tra l'andamento della solubilità e i valori delle energie reticolari e dei calori di idratazione.
- E' spesso necessario considerare anche la variazione di entropia che si registra a seguito della dissoluzione della sostanza.



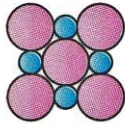


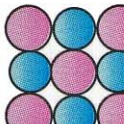
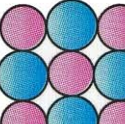
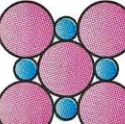
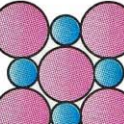
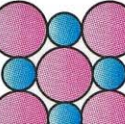
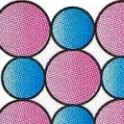
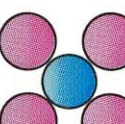
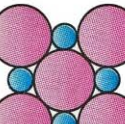
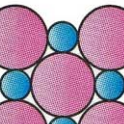
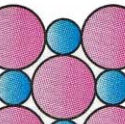
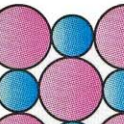
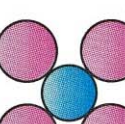
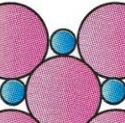
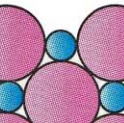
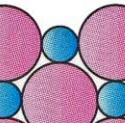
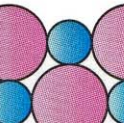
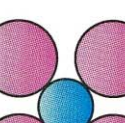
# Soluzioni

## *Solubilità dei composti e dimensioni degli ioni*

- Se si considera la solubilità degli alogenuri alcalini in relazione alle dimensioni degli ioni, è possibile notare che:
  - i fluoruri sono tanto più solubili quanto più è grande il catione (es.,  $\text{CsF} > \text{RbF} > \text{KF} > \text{NaF} > \text{LiF}$ );
  - gli ioduri sono tanto più solubili quanto più piccolo è il catione ( $\text{CsI} < \text{RbI} < \text{KI} < \text{NaI} < \text{LiI}$ );
  - i sali che hanno gli ioni entrambi piccoli ( $\text{LiF}$ ) o entrambi grossi ( $\text{CsI}$ ) sono tra i meno solubili.

# Soluzioni

## *Solubilità dei composti e dimensioni degli ioni*

	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>
F <sup>-</sup>	 2,7	 43	 930	 m.sol.	 m.sol.
Cl <sup>-</sup>	 640	 360	 355	 770	 m. sol.
Br <sup>-</sup>	 1460	 900	 680	 1000	 1240
I <sup>-</sup>	 m. sol.	 m. sol.	 1480	 1200	 440

# Soluzioni

## *Solubilità dei composti e dimensioni degli ioni*

- Si consideri la solubilità in acqua dei solfati di calcio, stronzio e bario:  $\text{CaSO}_4$  solubile,  $\text{SrSO}_4$  poco solubile,  $\text{BaSO}_4$  insolubile.
- La solubilità di questi sali diminuisce all'aumentare del raggio del catione.
- Le energie reticolari di queste 3 sostanze sono quasi uguali, dipendendo dalla somma dei raggi ionici  $1/(r^+ + r^-)$ .
- Dal momento che il raggio dell'anione è molto più grande di quello dei cationi, la somma  $r^+ + r^-$  resta quasi costante al variare del raggio del catione.

# Soluzioni

## *Solubilità dei composti e dimensioni degli ioni*

- La diminuzione di solubilità lungo la serie deve essere attribuita allora alla diversa energia di idratazione dei cationi.
- Dal momento che questa è tanto più grande quanto più piccolo è il catione, risulta che, dei 3 cationi, il calcio è quello che ha più tendenza a circondarsi di molecole di acqua, giustificando la maggiore solubilità del solfato di calcio.

# Soluzioni

## *Solubilità dei composti e dimensioni degli ioni*

- Si consideri la solubilità dei fluoruri:  $\text{CaF}_2$  insolubile,  $\text{SrF}_2$  poco solubile,  $\text{BaF}_2$  solubile.
- La solubilità dei 3 fluoruri ha un andamento contrario a quello dei solfati.
- Lo ione fluoruro, infatti, ha un raggio piccolo, sicché il calcio risulta il più fortemente legato nel reticolo cristallino, giustificando la minore solubilità del fluoruro di calcio.

# Soluzioni

## *Solubilità dei composti e dimensioni degli ioni*

- Si può, dunque, dire che, in generale, i sali di calcio, stronzio e bario derivanti da anioni di grandi dimensioni (es., solfati, cromati) hanno solubilità decrescente dal calcio al bario.
- Al contrario, i composti derivanti da anioni piccoli (es., fluoruri) hanno solubilità crescente dal calcio al bario.
- I sali derivanti da anioni di dimensioni intermedie (es., carbonati) hanno solubilità quasi uguali tra loro.

# Soluzioni

## *Solubilità dei composti e dimensioni degli ioni*

- Si consideri la solubilità di una serie di sali costituiti da ioni entrambi monovalenti, o entrambi bivalenti o entrambi trivalenti, come NaCl, MgSO<sub>4</sub>, AlPO<sub>4</sub>.
- Si deve tener presente che, quanto maggiore è la carica di uno ione, tanto maggiore è l'attrazione che esso esercita sulle molecole polari di H<sub>2</sub>O, ma tanto maggiore risulta anche l'attrazione tra ioni nel solido.
- Un aumento della carica sembra favorire sia la solubilità sia l'insolubilità.

# Soluzioni

## *Solubilità dei composti e dimensioni degli ioni*

- In molti casi, tuttavia, sembra che un aumento di carica sia del catione che dell'anione favorisca l'insolubilità.
- La solubilità dei 3 sali diminuisce nell'ordine:  
 $\text{NaCl} > \text{MgSO}_4 > \text{AlPO}_4$ .
- D'altra parte, un aumento della carica di uno solo dei 2 ioni non fa variare di molto la solubilità.
- $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  e  $\text{AlCl}_3$  sono tutti notevolmente solubili, come anche  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .



# Soluzioni

## *Concentrazione delle soluzioni*

- La concentrazione di una soluzione indica la quantità del soluto rispetto alla quantità del solvente.
- Essa viene espressa generalmente in unità basate sul rapporto peso/peso o sul rapporto peso/volume.
- Per soluzioni di liquidi in liquidi si usa anche il rapporto volume/volume.

# Soluzioni

## *Concentrazione delle soluzioni*

- In chimica analitica i modi più usati per esprimere la concentrazione delle soluzioni sono i seguenti:
  - percentuale in peso (peso/peso);
  - quantità in peso nel volume (peso/volume);
  - molarità (peso/volume);
  - normalità (peso/volume).

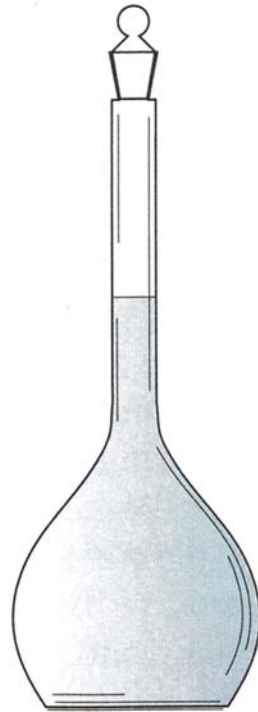
# Soluzioni

## *Concentrazione delle soluzioni*

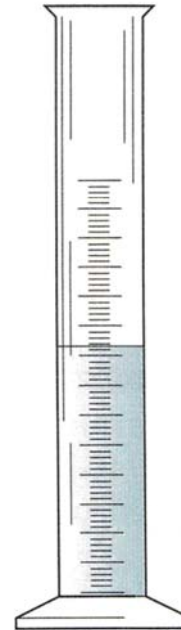
- Per preparare soluzioni a titolo noto (o titolate), cioè di concentrazione esattamente nota, si utilizzano speciali recipienti, chiamati matracci, che hanno inciso sul collo un segno con l'indicazione esatta del volume.
- Se per preparare le soluzioni titolate si adoperano sali che si trovano cristallizzati in forma di idrati, si deve tener conto dell'acqua di cristallizzazione, cioè del numero delle molecole di acqua unite con una molecola del sale.

# Soluzioni

## *Concentrazione delle soluzioni*



a)



b)

a) Matraccio o palloncino tarato; b) Cilindro graduato

# Soluzioni

## *Solventi organici: miscibilità con acqua*

- La miscibilità dipende dalla polarità del solvente organico e dalla sua attitudine a formare legami idrogeno.
- I solventi organici ossidrilati sono miscibili con l'acqua, in quanto sono in grado di formare con essa legami ad idrogeno che si sostituiscono a quelli preesistenti.
- Ad esempio, in una miscela acqua/etanolo i legami fra 2 molecole di acqua e tra 2 molecole di etanolo vengono facilmente sostituiti da legami ad idrogeno tra 1 molecola di acqua e 1 molecola di etanolo.

# Soluzioni

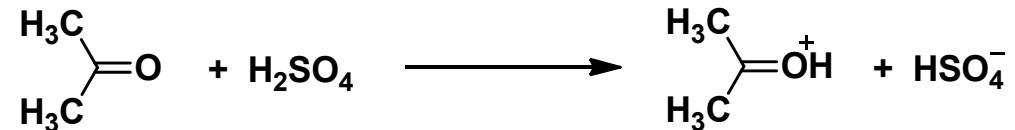
## *Solventi organici: miscibilità con acqua*

- Bisogna, inoltre, considerare che i solventi ossidriliati (es., metanolo, etanolo) sono composti polari.
- Le interazioni dipolo-dipolo che tengono unite fra loro le molecole d'acqua da una parte e le molecole dell'alcol dall'altra, possono essere facilmente sostituite da forze di attrazione molto simili che uniscono le molecole di acqua a quelle dell'alcol.
- L'acetone ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) può formare anch'esso legami a idrogeno e quindi è miscibile con l'acqua.

# Soluzioni

## *Solventi organici: miscibilità con acqua*

- L'acetone è miscibile anche con sostanze di natura acida, con cui esso si comporta da accettore di protoni; ad esempio, con acido solforico si ha:



- Il cloroformio ( $\text{CHCl}_3$ ), il benzene ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), il solfuro di carbonio ( $\text{CS}_2$ ) non sono miscibili con l'acqua, perché le loro molecole sono apolari.

# Soluzioni

## *Solventi organici: miscibilità con acqua*

- Gli eteri presentano nella loro struttura un atomo di ossigeno, ma i loro atomi di idrogeno sono legati soltanto da atomi di carbonio.
- Essi, pertanto, non sono abbastanza positivi per legarsi apprezzabilmente con l'ossigeno.
- Ciò, ad esempio, rende ragione del fatto che l'etere dietilico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$ ) e l'acqua sono immiscibili tra loro.



# Soluzioni

## *Solventi organici: potere solvente*

- Il potere solvente dei solventi organici dipende dalla natura del solvente e dalla natura della sostanza che si desidera sciogliere.
- I solventi molto polari possono sciogliere sostanze fortemente polari.
- I solventi apolari o debolmente polari sciolgono sostanze apolari o debolmente polari.

# Soluzioni

## *Solventi organici: potere solvente*

Solvente	Formula	Costante dielettrica a 20 °C <sup>#</sup>	Miscibilità con acqua
Acqua	H <sub>2</sub> O	80	-
Acido formico	HCOOH	55	miscibile
Nitrobenzene	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	35	~ immiscibile
Metanolo	CH <sub>3</sub> OH	30	miscibile
Acetone	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	20	miscibile
Acido acetico	CH <sub>3</sub> COOH	10	miscibile
Cloroformio	CHCl <sub>3</sub>	5	~ immiscibile
Etere dietilico	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4,5	~ immiscibile
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2,5	~ immiscibile
<i>n</i> -Esano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	2	immiscibile

<sup>#</sup>La costante dielettrica varia con la temperatura; per esempio, per l'acqua la costante dielettrica è 88 a 0 °C, 80 a 20 °C, 55 a 100 °C.

# Soluzioni

## *Solventi organici: potere solvente*

- I solventi che hanno una costante dielettrica elevata, avendo un forte potere ionizzante, possono essere buoni solventi per gli elettroliti.
- I solventi che hanno una costante dielettrica bassa, generalmente non solubilizzano sostanze ioniche.
- E' da notare, tuttavia, che un solvente come l'acetone, pur essendo poco polare e pur avendo una costante dielettrica relativamente bassa, può essere un buon solvente per sostanze polari.

# Soluzioni

## *Solventi organici: potere solvente*

- In alcuni casi, per favorire la precipitazione del solfato di calcio da una soluzione acquosa, si aggiunge etanolo, in cui  $\text{CaSO}_4$  è poco solubile.
- I solventi non polari, invece, si usano nelle estrazioni, cioè per estrarre da soluzioni acquose alcune sostanze covalenti o taluni composti privi di carica.

# Soluzioni

## *Estrazione*

- Si consideri una soluzione acquosa di una data sostanza.
- Se si aggiunge un solvente organico immiscibile con l'acqua e si agita, una parte della sostanza disciolta si trasferisce nel solvente organico.
- Se la sostanza è molto solubile nel solvente organico, l'estrazione permette di concentrare la sostanza stessa in un piccolo volume di solvente.

# Soluzioni

## *Estrazione*

- Ad esempio, se ad una soluzione acquosa di iodio si aggiunge cloroformio, dopo aver agitato e lasciato riposare brevemente, si nota la formazione di 2 strati (o fasi).
- Ciascuna fase (acquosa o organica) contiene una certa quantità di iodio.
- La concentrazione dello iodio in ciascuna delle 2 fasi dipende dalla solubilità dello iodio in ciascuno dei 2 solventi, solubilità che è molto maggiore nel cloroformio.

# Soluzioni

## *Estrazione*

- Le estrazioni con solventi organici sono spesso utilizzate nell'analisi qualitativa.
- Ad esempio, per mettere in evidenza la formazione di iodio si può fare un'estrazione con cloroformio o con benzene.
- Analogamente, per riconoscere il perossido  $\text{CrO}_5$  formato dai composti del cromo, se ne estrae il colore blu con etere.

# Soluzioni

## *Estrazione*

- Alcuni alogenuri metallici meno ionici (es.,  $\text{AlCl}_3$ ) sono alquanto solubili in solventi organici.
- In generale, la solubilità di questi composti nei solventi organici aumenta con il numero di ossidazione del metallo e aumenta anche dai fluoruri agli ioduri.
- Così,  $\text{BiCl}_3$  si scioglie in alcol o in acetone,  $\text{BiBr}_3$  si scioglie anche in etere,  $\text{BiI}_3$  si scioglie anche in benzene.



# Soluzioni

## *Estrazione*

- L'alogenuro di bismuto viene, talvolta, estratto dalla soluzione acquosa in forma di complesso con un acido alogenidrico, sicché l'estrazione può dipendere molto dall'acidità della soluzione.
- Interessante è il caso di composti ionici, i quali sono insolubili in solventi organici come il benzene, il cloroformio, l'etere, ecc.

# Soluzioni

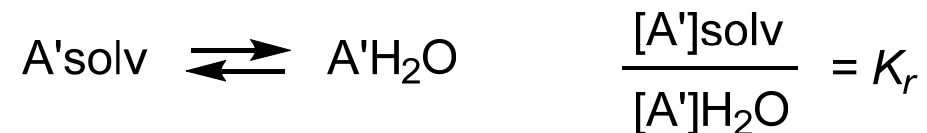
## *Estrazione*

- In tal caso, se si vuole estrarre un determinato ione, si tratta la soluzione acquosa con un reattivo che forma con lo ione un composto estraibile.
- Ad esempio, una soluzione contenente ioni  $\text{Fe}^{3+}$ , trattata con ioni  $\text{SCN}^-$ , dà luogo ad un composto rosso estraibile con etere.

# Soluzioni

## *Estrazione*

- Si consideri una soluzione acquosa di una sostanza A:



$V_{H_2O}$  = volume della sol. acquosa iniziale;

$[A^0]_{H_2O}$  = conc. di A nella sol. acquosa iniziale;

$V'_{\text{solv}}$  = volume del solvente organico usato in un'estrazione;

$[A']_{\text{solv}}$  = conc. di A nel solvente dopo un'estrazione;

$[A']_{H_2O}$  = conc. di A nella sol. acquosa dopo un'estrazione.

# Soluzioni

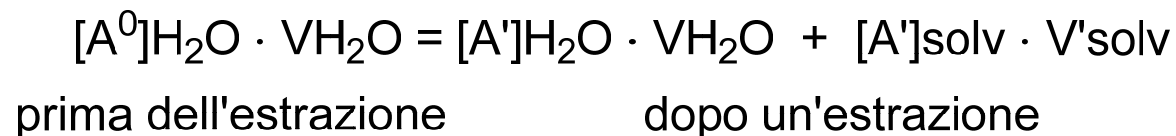
## *Estrazione*

- $K_r$  è detto coefficiente di ripartizione e per una data sostanza, ad una certa temperatura, dipende dai 2 solventi.
- Dal momento che il coefficiente di ripartizione è indipendente dalla quantità totale del soluto, la relazione suddetta vale anche in presenza del soluto come corpo di fondo.
- E poiché in queste condizioni i 2 liquidi immiscibili sono soluzioni sature, risulta che il coefficiente di ripartizione è uguale al rapporto tra le solubilità del soluto nei 2 solventi.

# Soluzioni

## *Estrazione*

- Ad esempio, nel caso dello iodio disciolto nell'acqua e nel cloroformio, si ha  $K_r = 80$  (temperatura ambiente).
- E' chiaro che un'estrazione è tanto più efficace quanto più grande è  $K_r$ .
- Dopo un'estrazione, la quantità di A si trova ripartita tra i 2 solventi in modo che si può scrivere:



# Soluzioni

## *Estrazione*

- Tenendo presente che  $[A']_{\text{solv}}/[A']_{\text{H}_2\text{O}} = K_r$ , si può scrivere:

$$[A^0]_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}} = [A']_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}} + [A']_{\text{solv}} \cdot V'_{\text{solv}}$$

$$[A^0]_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}} = [A']_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}} + K_r \cdot [A']_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V'_{\text{solv}}$$

$$[A^0]_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}} = [A']_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (V_{\text{H}_2\text{O}} + K_r \cdot V'_{\text{solv}})$$

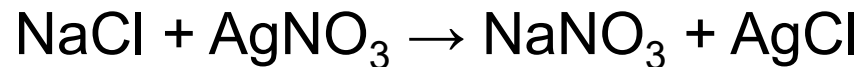
da cui si può calcolare  $[A']_{\text{H}_2\text{O}}$  e quindi la quantità di A che resta nell'acqua dopo un'estrazione.

- Dalla stessa equazione è possibile derivare la regola che se si vuole estrarre totalmente una sostanza, è preferibile estrarre diverse volte con poco solvente.

# Equilibri Chimici in Soluzione

## *Reazioni di equilibrio*

- Se si fa reagire una soluzione di cloruro sodico con la quantità stechiometricamente equivalente di nitrato d'argento, si ha la reazione:

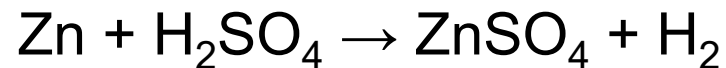


- Tale reazione procede sino alla scomparsa praticamente totale dei reagenti iniziali, cioè è una reazione completa.
- Ciò si indica scrivendo il segno di reazione “→”.

# Equilibri Chimici in Soluzione

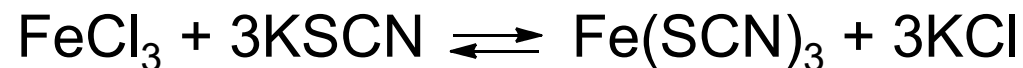
## *Reazioni di equilibrio*

- La reazione dello zinco con acido in eccesso:



è un altro esempio di reazione completa, in quanto procede fino alla scomparsa totale dello zinco.

- Non tutte le reazioni, tuttavia, procedono fino a completezza.
- Se si fa reagire una soluzione di cloruro di ferro(III) con tiocianato potassico, si ha la formazione di tiocianato ferrico di colore rosso:





# Equilibri Chimici in Soluzione

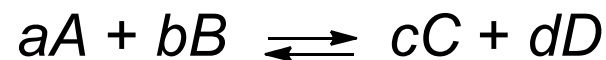
## *Reazioni di equilibrio*

- Questa reazione, come indicato dalla doppia freccia, può avvenire sia in un senso che nell'altro, cioè è una reazione reversibile.
- Infatti, se si fa avvenire la reazione partendo da  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{KSCN}$  (reagenti), questi si trasformano progressivamente in  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  e  $\text{KCl}$  (prodotti) fino a quando le concentrazioni dei reagenti e quelle dei prodotti raggiungono ciascuna un valore costante che dipende dalle condizioni di reazione (temperatura, pressione, ecc.).

# Equilibri Chimici in Soluzione

## *Reazioni di equilibrio*

- Se nelle medesime condizioni mettiamo a reagire  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  e  $\text{KCl}$ , la reazione procede nel senso contrario, fino a raggiungere le medesime concentrazioni che si ottengono partendo da  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{KSCN}$ .
- In tali condizioni si dice che la reazione ha raggiunto l'equilibrio.
- Considerando una generica reazione:



dove  $A$  e  $B$  sono i reagenti,  $C$  e  $D$  i prodotti e  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $d$  sono i coefficienti di reazione.

# Equilibri Chimici in Soluzione

## *Reazioni di equilibrio*

- Le concentrazioni molari delle sostanze  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$  presenti all'equilibrio sono legate tra loro dalla relazione:

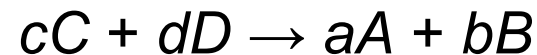
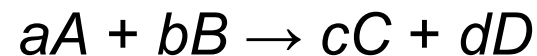
$$\frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b} = K$$

dove  $K$  è una costante, detta costante di equilibrio, che ha un valore fisso per ogni reazione, ad una data temperatura.

# Equilibri Chimici in Soluzione

## *Reazioni di equilibrio*

- All'equilibrio le 2 reazioni:



non sono arrestate, ma le quantità delle sostanze  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  non variano perché la velocità con cui  $A$  e  $B$  reagiscono tra loro per formare  $C$  e  $D$  è uguale alla velocità con cui  $C$  e  $D$  reagiscono tra loro per formare  $A$  e  $B$ .

# Equilibri Chimici in Soluzione

## *Reazioni di equilibrio*

- Tale relazione permette di enunciare la seguente legge degli equilibri chimici:

“In una reazione reversibile, all’equilibrio, il rapporto fra il prodotto delle concentrazioni delle sostanze che si formano ed il prodotto delle concentrazioni delle sostanze reagenti è una costante, chiamata costante di equilibrio,  $K$ .”

- A rigore, le concentrazioni dovrebbero essere moltiplicate per un coefficiente (attività) che tiene conto delle deviazioni dal comportamento ideale.

# Equilibri Chimici in Soluzione

## *Reazioni di equilibrio*

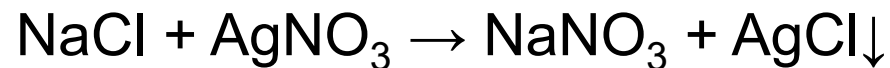
- La costante  $K$  ha un valore numerico che per una data temperatura rimane invariato anche se varia la concentrazione delle sostanze.
- In generale, nelle reazioni di equilibrio, se si aggiunge un eccesso di un reagente si favorisce la formazione dei prodotti, cioè la reazione si sposta verso destra.
- Nel caso opposto, la reazione si sposta verso sinistra.

# Equilibri Chimici in Soluzione

## *Reazioni di equilibrio: spostamento dell'equilibrio*

- Interessante è il caso in cui una delle sostanze, in un modo qualsiasi, scompare dall'equilibrio.

- Nella reazione:



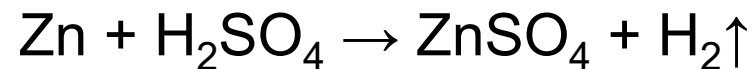
il cloruro di argento essendo poco solubile man mano che si forma si separa dalla soluzione e si deposita allo stato solido, annullando la sua concentrazione nella soluzione stessa.

- L'equilibrio si sposta verso destra sino a rendere completa la reazione.

# Equilibri Chimici in Soluzione

## *Reazioni di equilibrio: spostamento dell'equilibrio*

- In modo analogo procede la reazione dello zinco con acido solforico:



- L'idrogeno gassoso, man mano che si forma, abbandona la soluzione.
- L'equilibrio si sposta verso destra, cioè nel senso della formazione dell'idrogeno, fino alla completa scomparsa dello zinco.



# Equilibri Chimici in Soluzione

## *Reazioni di equilibrio: spostamento dell'equilibrio*

- Si può concludere che le reazioni in cui uno dei prodotti abbandona la soluzione, in forma di composto poco solubile oppure molto volatile, sono reazioni complete, in quanto l'equilibrio è completamente spostato verso destra.
- In alcuni casi, per rendere completa una reazione in cui si forma un composto volatile si allontana quest'ultimo riscaldando la soluzione.

# Equilibri Chimici in Soluzione

## *Dissociazione elettrolitica*

- Gli acidi, le basi e i sali danno soluzioni che conducono la corrente elettrica a causa della presenza di ioni liberi in soluzione e si chiamano perciò elettroliti.
- Gli elettroliti che si dissociano completamente sono noti come elettroliti forti.
- Nelle loro soluzioni non esistono molecole neutre, ma solo ioni positivi (cationi) e negativi (anioni).

# Equilibri Chimici in Soluzione

## *Dissociazione elettrolitica*

- Sono elettroliti forti:
  - quasi tutti i sali, es. NaCl, KNO<sub>3</sub>;
  - alcuni acidi inorganici, es. HCl, HBr, HI, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;
  - gli idrossidi dei metalli alcalini e alcalino-terrosi, es. NaOH, Ba(OH)<sub>2</sub>.
- La dissociazione di queste sostanze si indica con le equazioni:



# Equilibri Chimici in Soluzione

## *Dissociazione elettrolitica*

- Gli elettroliti che si dissociano solo parzialmente vengono definiti elettroliti deboli.
- Nelle loro soluzioni sono presenti molecole indissociate e molecole dissociate nei corrispondenti ioni.
- Sono elettroliti deboli:
  - molti acidi inorganici, es.  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , ecc.;
  - numerosi idrossidi, es.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , ecc.;
  - quasi tutti gli acidi organici, es.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , ecc.;
  - quasi tutte le basi organiche, es. idrazina ( $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ ).

# Equilibri Chimici in Soluzione

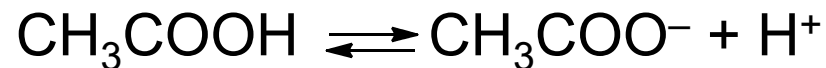
## *Dissociazione elettrolitica*

- La dissociazione degli elettroliti in soluzione è una reazione di equilibrio.
- Nelle soluzioni degli elettroliti deboli, le molecole non dissociate sono in equilibrio con gli ioni provenienti dalle molecole dissociate.
- L'equilibrio è caratterizzato da una costante di equilibrio che in questo caso prende il nome di costante di dissociazione ionica.

# Equilibri Chimici in Soluzione

## *Dissociazione elettrolitica*

- L'acido acetico  $\text{CH}_3\text{COOH}$  si dissocia secondo la reazione di equilibrio:



- Questo equilibrio è caratterizzato dalla seguente costante, detta costante di dissociazione dell'acido:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 0,00001 = 1 \cdot 10^{-5}$$

# Equilibri Chimici in Soluzione

## *Dissociazione elettrolitica*

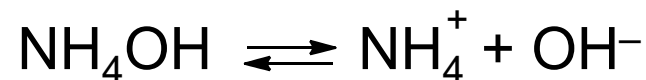
dove le parentesi indicano le concentrazioni espresse in moli/litro o in grammo-ioni/litro.

- Il basso valore della costante indica che il numeratore della frazione ha un valore piccolo rispetto al denominatore e cioè che l'equilibrio è molto spostato verso sinistra.
- Ciò significa che l'acido è poco dissociato, ossia è un acido debole.

# Equilibri Chimici in Soluzione

## *Dissociazione elettrolitica*

- L'ammoniaca in soluzione acquosa,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , nota anche come idrossido di ammonio ed indicata abitualmente con la formula  $\text{NH}_4\text{OH}$ , si dissocia secondo la reazione:



- Per questo equilibrio vale la relazione:

$$\frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 0,00001 = 1 \cdot 10^{-5}$$

dove  $K_B$  è detta costante di dissociazione della base.



# Equilibri Chimici in Soluzione

## *Dissociazione elettrolitica*

- Dall'equilibrio è possibile osservare che l'idrossido di ammonio si comporta come una base debole.
- La costante di dissociazione degli acidi e delle basi deboli è una grandezza di notevole interesse, perché fornisce una misura della loro dissociazione, cioè della forza.
- Quanto più piccola è la costante  $K_A$  o  $K_B$ , tanto più debole è l'acido o la base.
- Ad esempio, l'acido cianidrico (HCN) che ha una costante  $K_A = 1 \cdot 10^{-10}$  è più debole dell'acido acetico.

# Equilibri Chimici in Soluzione

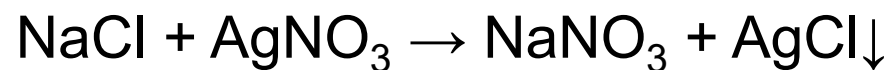
## *Dissociazione elettrolitica*

- Per gli elettroliti molto forti, non ha senso parlare di costanti di dissociazione, in quanto l'equilibrio di dissociazione è completamente spostato a destra.

# Equilibri Chimici in Soluzione

## *Dissociazione elettrolitica: reazioni fra ioni*

- Molte reazioni degli elettroliti avvengono soltanto quando essi sono disciolti in acqua.
- Ad esempio, se si miscelano cloruro di sodio e nitrato di argento allo stato secco, essi non reagiscono.
- Al contrario, in presenza di acqua, avviene immediatamente la reazione:

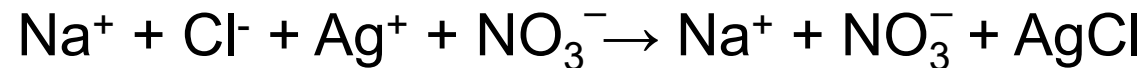


cioè si ha la formazione di cloruro d'argento, bianco, poco solubile.

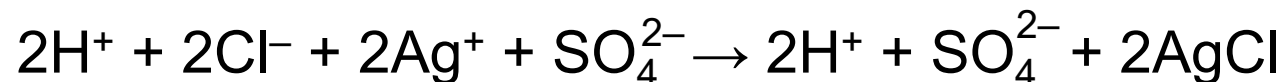
# Equilibri Chimici in Soluzione

## *Dissociazione elettrolitica: reazioni fra ioni*

- Poiché in soluzione acquosa i sali solubili sono dissociati in ioni, l'equazione precedente si può scrivere:



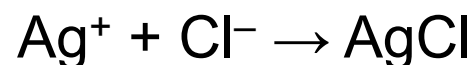
- Il cloruro di argento non si scrive separato nei suoi ioni perché questi nella soluzione sono presenti in maniera trascurabile.
- Facendo reagire una soluzione di acido cloridrico con solfato di argento, si ha la reazione:



# Equilibri Chimici in Soluzione

## *Dissociazione elettrolitica: reazioni fra ioni*

- Si può, pertanto, dire che nella formazione del cloruro d'argento contribuiscono solo gli ioni  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cl}^-$ .
- Gli altri ioni presenti in soluzione (es.,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , ecc.) non intervengono in maniera diretta nella reazione e, pertanto, si possono trascurare.
- Le 2 reazioni suddette si possono dunque rappresentare, più semplicemente, con la seguente equazione ionica:



# Equilibri Chimici in Soluzione

## *Dissociazione elettrolitica: reazioni fra ioni*

- In generale, l'uso delle reazioni ioniche, oltre che molto semplice, è anche molto pratico.
- Esso, infatti, mette immediatamente in evidenza le sostanze che effettivamente interessano ai fini di una determinata reazione.

# Equilibri Chimici in Soluzione

## *Equilibri chimici e analisi qualitativa*

- Nel corso dell'analisi sistematica, i vari cationi passano attraverso una successione di vari equilibri.
- Essi possono essere realizzati e controllati variando opportunamente le condizioni operative nella soluzione (es., pH, complessanti).
- In tal modo, i vari cationi presenti nella soluzione si trovano insieme finché non vengono raggiunte le condizioni adatte alla separazione.

# Equilibri Chimici in Soluzione

## *Equilibri chimici e analisi qualitativa*

- Nell'analisi qualitativa si profitta di equilibri eterogenei ed equilibri omogenei.
- I primi si realizzano per esempio nelle precipitazioni, nelle dissoluzioni, ecc. e vengono utilizzati particolarmente per separare i vari gruppi o le varie sostanze di ciascun gruppo fra di loro.
- I secondi, invece, si realizzano specialmente nelle reazioni in cui si formano complessi solubili o colorati e vengono usati piuttosto per il riconoscimento degli ioni.



# Acidità e Basicità

## Acidi di interesse analitico

### Costanti di dissociazione degli acidi

Acido [Formula]	$K_A$	Acido [Formula]	$K_A$
Acetico [CH <sub>3</sub> COOH]	$1,8 \cdot 10^{-5}$	Fosforoso [H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> ]	$K_{A1} 1 \cdot 10^{-2}$
Arsenico [H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> ]	$K_{A1} 6 \cdot 10^{-3}$		$K_{A2} 2,6 \cdot 10^{-7}$
	$K_{A2} 1,7 \cdot 10^{-7}$	Ipobromoso [HBrO]	$2 \cdot 10^{-9}$
	$K_{A3} 4 \cdot 10^{-12}$	Ipocloroso [HClO]	$3 \cdot 10^{-8}$
Arsenioso [H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> ]	$6 \cdot 10^{-10}$	Ipofosforoso [H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> ]	$1 \cdot 10^{-2}$
Benzoico [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH]	$6,5 \cdot 10^{-5}$	Ipiodoso [HIO]	$2,3 \cdot 10^{-11}$
orto-Borico [H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ]	$K_{A1} 7,3 \cdot 10^{-10}$	Iodico [HIO <sub>3</sub> ]	$1,7 \cdot 10^{-1}$
	$K_{A2} 1,8 \cdot 10^{-13}$	Nitroso [HNO <sub>2</sub> ]	$4,5 \cdot 10^{-4}$
	$K_{A3} 1,6 \cdot 10^{-14}$	Ossalico [HOOC-COOH]	$K_{A1} 5,8 \cdot 10^{-2}$
Carbonico [H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	$K_{A1} 4,3 \cdot 10^{-7}$		$K_{A2} 6,5 \cdot 10^{-5}$
	$K_{A2} 5,6 \cdot 10^{-11}$	Pirofosforico [H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]	$K_{A1} 1,4 \cdot 10^{-1}$
Cianico [HOCN]	$1,6 \cdot 10^{-4}$		$K_{A2} 3,2 \cdot 10^{-2}$
Cloroacetico [ClCH <sub>2</sub> COOH]	$1,4 \cdot 10^{-3}$		$K_{A3} 1,7 \cdot 10^{-6}$
Cromico [H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ]	$K_{A1} 1,8 \cdot 10^{-1}$		$K_{A4} 6 \cdot 10^{-9}$
	$K_{A2} 4 \cdot 10^{-7}$	Solfidrico [H <sub>2</sub> S]	$K_{A1} 1 \cdot 10^{-7}$
Dicloroacetico [Cl <sub>2</sub> CHCOOH]	$3,3 \cdot 10^{-2}$		$K_{A2} 1 \cdot 10^{-15}$
Fluoridrico [HF]	$7,5 \cdot 10^{-2}$	Solforoso [H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ]	$K_{A1} 1,7 \cdot 10^{-2}$
Fosforico [H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ]	$K_{A1} 7,3 \cdot 10^{-3}$		$K_{A2} 1 \cdot 10^{-7}$
	$K_{A2} 6,2 \cdot 10^{-8}$	Tricloroacetico [Cl <sub>3</sub> CCOOH]	$2 \cdot 10^{-1}$
	$K_{A3} 2,2 \cdot 10^{-13}$		

# Acidità e Basicità

## *Basi di interesse analitico*

### Costanti di dissociazione delle basi

Base [Formula]	$K_B$
Ammoniaca [NH <sub>3</sub> ]	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Calcio idrossido [Ca(OH) <sub>2</sub> ]	$K_{B1} 3,7 \cdot 10^{-3}$ $K_{B2} 4 \cdot 10^{-2}$
Esametilentetrammina [C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> ]	$8 \cdot 10^{-10}$
Idrazina [NH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> ]	$1,7 \cdot 10^{-6}$
Idrossilamina [NH <sub>2</sub> -OH]	$1 \cdot 10^{-8}$
Piridina [C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N]	$2,3 \cdot 10^{-9}$

# Acidità e Basicità

## *Dissociazione degli acidi*

- Per quanto concerne la dissociazione degli acidi alogenidrici, si può affermare che mentre l'acido fluoridrico è un acido di media forza, gli altri 3 hanno forza crescente nell'ordine:  $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ .
- La progressiva acidità andando da HCl a HI è dovuta al fatto che l'anione coniugato risulta progressivamente più stabile ( $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ ) a causa della maggiori dimensioni dell'atomo.
- La carica negativa dello ione ioduro viene, infatti, dispersa su una superficie più grande rispetto agli ioni bromuro e cloruro.

# Acidità e Basicità

## *Dissociazione degli acidi*

- L'acido fluoridrico si differenzia dagli altri acidi alogenidrici per 2 motivi principali:
  - l'energia di legame H–F è molto alta;
  - lo ione F<sup>-</sup> ha un'energia di idratazione molto alta.
- Il primo fattore ostacola la dissociazione, mentre il secondo la favorisce.

# Acidità e Basicità

## *Dissociazione degli acidi*

- La debolezza dell'acido fluoridrico, dovuta alla prevalenza del primo fattore sul secondo, è una diretta conseguenza della forza del legame H–F.
- Soltanto in soluzioni molto concentrate, dove sono presenti molecole  $\text{H}_2\text{F}_2$  (dissociate in  $\text{H}^+ + \text{HF}_2^-$ ), l'acido fluoridrico appare come un acido abbastanza forte.

# Acidità e Basicità

## *Dissociazione degli acidi*

- Riguardo gli ossiacidi di formula generale  $H_xMO_y$ , il valore di  $K_A$  dipende dalla carica formale che è presente sull'atomo centrale M.
- Quanto più è grande la carica positiva, più facile risulta la perdita dei protoni.
- Per un ossiacido di formula  $H_xMO_y$ , la carica formale positiva su M è uguale a  $(y-x)$ .

# Acidità e Basicità

## *Dissociazione degli acidi*

- Risulta allora che, a seconda del valore di  $y-x$ , le costanti  $K_A$  hanno generalmente i seguenti valori:

$$y-x = 0 \quad pK_A \approx 8-10$$

$$y-x = 1 \quad pK_A \approx 2-4$$

$$y-x = 2 \quad pK_A < 0$$

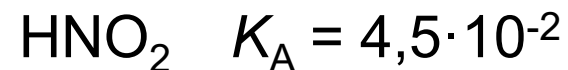
- In sostanza, gli acidi ossigenati che hanno tanti atomi di ossigeno quanti atomi di idrogeno, sono molto deboli; ad esempio:



# Acidità e Basicità

## *Dissociazione degli acidi*

- Gli acidi che hanno un atomo di ossigeno in più degli atomi di idrogeno sono di media forza; ad esempio:



- Gli acidi che hanno 2 atomi di ossigeno in più degli atomi di idrogeno sono forti; ad esempio:





# Acidità e Basicità

## *Dissociazione degli acidi*

- Gli acidi del tipo  $\text{HMO}_4$ , come l'acido perclorico ( $\text{HClO}_4$ ), l'acido permanganico ( $\text{HMnO}_4$ ) sono molto forti; ciò non vale per l'acido periodico ( $\text{HIO}_4$ ), che in soluzione è presente come  $\text{H}_5\text{IO}_6$ , poco dissociato.
- E' da osservare che l'acido fosforoso ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ) è un acido biprotico di struttura  $(\text{HO})_2\text{PHO}$ ; l'acido ipofosforoso ( $\text{H}_3\text{PO}_2$ ) è monoprotico con struttura  $\text{HOP}(\text{H}_2)\text{O}$ .
- Tali acidi, pertanto, fanno parte degli acidi con  $y-x = 1$ , cioè hanno un atomo di ossigeno in più degli atomi di idrogeno.

# Acidità e Basicità

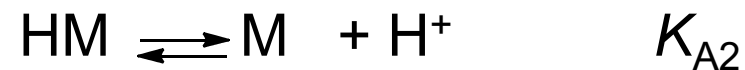
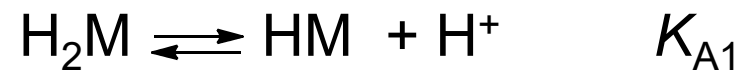
## *Dissociazione degli acidi*

- L'acido carbonico fa eccezione solo in apparenza, in quanto la costante  $K_{A1} = 4,3 \cdot 10^{-7}$  non si riferisce esattamente all'equilibrio  $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ .
- L'anidride carbonica in soluzione è presente non solo come  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , ma anche come  $\text{CO}_2(\text{aq})$  meno idrata.
- In molti casi, la differenza fra pK successivi è 4-5; ad esempio, per l'acido fosforico:  $K_{A1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{A2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_{A3} = 2,2 \cdot 10^{-13}$ .

# Acidità e Basicità

## *Dissociazione degli acidi*

- I rapporti tra i valori delle costanti di dissociazione di un acido poliprotico si possono spiegare in base a considerazioni elettrostatiche.
- Si consideri un acido biprotico  $H_2M$ , che si dissocia secondo gli equilibri:



# Acidità e Basicità

## *Dissociazione degli acidi*

- Da un punto di vista statistico, si può dire che, per il primo equilibrio, la dissociazione può avvenire in 2 modi (cioè vi sono 2 protoni, ciascuno dei quali può dissociarsi), ma la ricombinazione può avvenire in un modo solo.
- Al contrario, nel secondo equilibrio la dissociazione può avvenire in un modo, mentre la ricombinazione può avvenire in 2 modi, (cioè il protone può ritornare in 2 punti diversi, e, pertanto, è doppia la probabilità di ricombinazione).

# Acidità e Basicità

## *Dissociazione degli acidi*

- Ne consegue che, da un punto di vista puramente statistico, deve essere  $K_{A1}/K_{A2} = (2:1)/(1:2) = 4$ .
- Nel caso degli acidi bicarbossilici,  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ , il rapporto  $K_{A1}/K_{A2}$  è sempre maggiore di 4, ma tende ad avvicinarsi a 4 per valori di  $n$  abbastanza grandi.
- Infatti, quando i protoni dissociabili sono molto vicini nella molecola, la carica negativa che si origina nel punto in cui si stacca il primo protone, ostacola, per attrazione elettrostatica, la dissociazione del secondo protone.

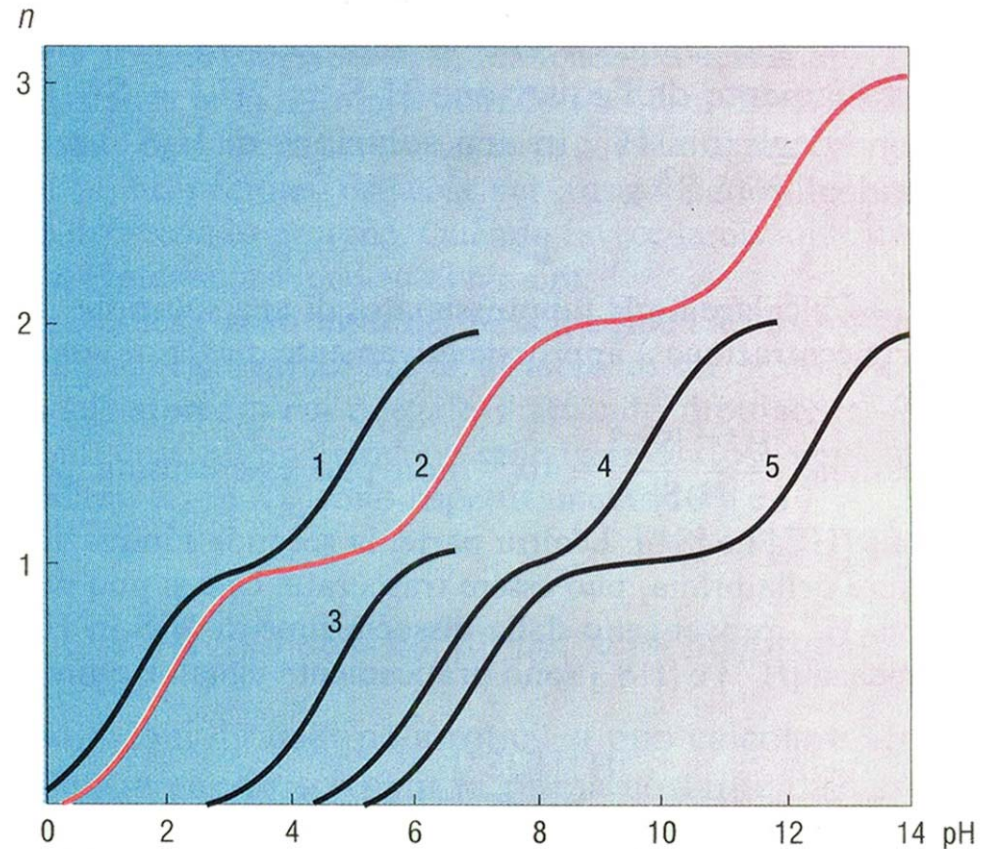
# Acidità e Basicità

## *Dissociazione degli acidi*

- Quando, invece, la distanza fra i 2 punti aumenta, l'interazione tende a diminuire.
- Nel caso degli acidi biprotici binari, es.  $\text{H}_2\text{S}$ , in cui la carica negativa dovuta al distacco di un protone è concentrata proprio sull'atomo a cui è legato il secondo protone, la differenza nei valori delle costanti può risultare anche molto grande.
- Per l'acido solfidrico le costanti  $K_{A1}$  e  $K_{A2}$  sono pari a  $1 \cdot 10^{-7}$  e  $1 \cdot 10^{-15}$ , rispettivamente.

# Acidità e Basicità

## Dissociazione degli acidi in funzione del pH



Il numero medio di protoni liberi ( $n$ ) in funzione del pH per alcuni acidi.

- |                |              |
|----------------|--------------|
| 1) $C_2O_4H_2$ | 4) $H_2CO_3$ |
| 2) $H_3PO_4$   | 5) $H_2S$    |
| 3) $CH_3COOH$  |              |

# Acidità e Basicità

## *Dissociazione degli acidi in funzione del pH*

- L'acido fosforico libera il primo protone a  $\text{pH} = 4$ ; tra  $\text{pH} = 4$  e  $\text{pH} = 5$  predomina lo ione  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ; tra  $\text{pH} = 6$  e  $\text{pH} = 8$  esistono simultaneamente  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ .
- Il successivo gradino della curva è intorno a  $\text{pH} = 9$  per  $n = 2$  con predominanza di ioni  $\text{HPO}_4^{2-}$ ; gli ioni  $\text{PO}_4^{3-}$  predominano solo verso  $\text{pH} = 14$ .
- La curva di un acido poliprotico presenta gradini ben netti e orizzontali solo se il rapporto tra le costanti di equilibrio successive è abbastanza grande, es.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ .



## Acidità e Basicità

### *Dissociazione degli acidi in funzione del pH*

- Se, invece, i valori delle costanti successive sono poco differenti, il tratto orizzontale è meno evidente, es. acido ossalico.

## Acidità e Basicità

### *Influenza del pH sulla dissociazione di H<sub>2</sub>S*

- L'acido solfidrico ha una costante di dissociazione globale:

$$K_A = \frac{[H^+]^2 [S^{2-}]}{[H_2S]} = 1 \cdot 10^{-22}$$

- Poiché una soluzione acquosa satura di acido solfidrico (pH  $\approx$  4) corrisponde in pratica ad una concentrazione di H<sub>2</sub>S = 0,1 M, si ha:

$$[H^+]^2 [S^{2-}] = (1 \cdot 10^{-22}) \cdot (1 \cdot 10^{-1}) = 1 \cdot 10^{-23}$$

## Acidità e Basicità

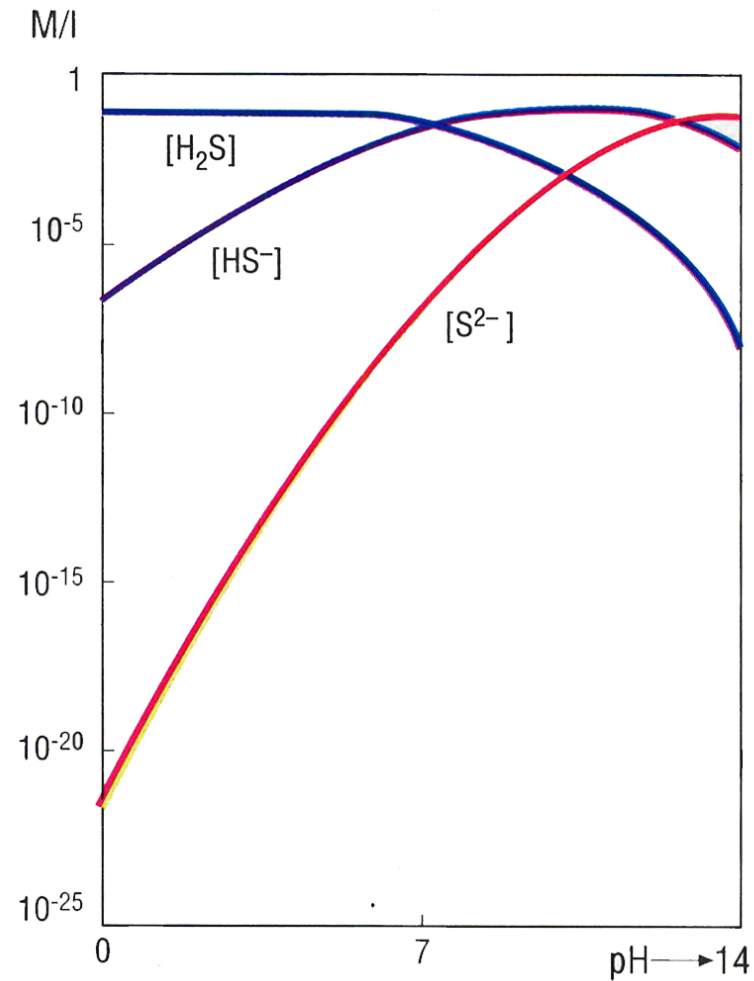
### *Influenza del pH sulla dissociazione di H<sub>2</sub>S*

- Tale espressione permette di calcolare la concentrazione dello ione S<sup>2-</sup> nelle soluzioni sature di H<sub>2</sub>S, in funzione della concentrazione degli ioni H<sup>+</sup>, cioè in funzione del pH.
- Ad esempio, la concentrazione degli ioni S<sup>2-</sup> in una soluzione di acido cloridrico 0,3 N, cioè a pH ≈ 0,5, è:

$$[S^{2-}] = \frac{10^{-23}}{0,3^2} = \sim 1 \cdot 10^{-22}$$

# Acidità e Basicità

## *Influenza del pH sulla dissociazione di $H_2S$*

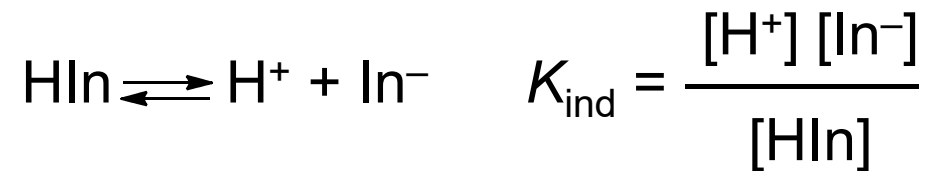


La dissociazione di  $H_2S$  in funzione del pH

# Acidità e Basicità

## *Indicatori di pH*

- Per conoscere l'acidità di una soluzione possono essere usati gli indicatori di pH.
- Essi sono sostanze organiche, basiche o più spesso acidi debolissimi, che hanno colore variabile a seconda del pH della soluzione.
- Un generico indicatore acido (HIn) si dissocia secondo l'equazione:



# Acidità e Basicità

## *Indicatori di pH*

- In eccesso di ioni  $H^+$ , l'equilibrio di dissociazione si sposta verso sinistra e, pertanto, prevale il colore della molecola indissociata  $HIn$ .
- Al contrario, in difetto di ioni  $H^+$ , l'equilibrio si sposta verso destra e prevale il colore dello ione  $In^-$ .
- Quando nella soluzione vi è il 50% di molecole  $HIn$  e di ioni  $In^-$  si ha un colore intermedio, detto colore di viraggio.
- A questo punto, essendo  $[In^-]/[H_{in}] = 1$ , si ricava  $K_{ind} = [H^+]$ , e quindi  $pK_{ind} = pH$ .

# Acidità e Basicità

## *Indicatori di pH*

- L'indicatore, pertanto, assume il colore di viraggio quando il pH della soluzione è numericamente uguale al  $pK_{ind}$ .
- Naturalmente, il cambiamento di colore dell'indicatore non è improvviso, ma avviene gradualmente entro un certo intervallo di pH, generalmente di 2 unità, detto *zona di viraggio*.
- Usando, ad esempio, come indicatore il metilarancio ( $pK_{ind} = 4$ ), se la soluzione ha  $pH < 3$  si ha il colore dell'indicatore indissociato (rosso); se la soluzione ha  $pH > 5$  si ha il colore dell'anione (giallo); a valori di pH intermedi la soluzione è più o meno aranciata.

# Acidità e Basicità

## *Indicatori di pH*

- Un indicatore molto usato nella pratica analitica è il tornasole, che dà una colorazione rossa per soluzioni acide ( $\text{pH} < 7$ ) e una colorazione azzurra per soluzioni basiche ( $\text{pH} > 7$ ); per soluzioni neutre si ha una colorazione violacea.
- Il tornasole è un colorante di origine vegetale generalmente ottenuto per estrazione con alcali dai licheni del genere *Rocella*.
- Chimicamente esso è costituito da una miscela di sostanze, di cui la principale è il 7-idrossi-2-fenazinone.



# Acidità e Basicità

## *Indicatori di pH*

- Il tornasole non fornisce nessuna misura di pH per valori lontani dalla neutralità, così come, in generale, qualsiasi indicatore non dà alcuna misura di pH per valori lontani dalla zona di viraggio.
- Per conoscere il pH di una soluzione può essere usato l'indicatore universale, che è una miscela di vari indicatori, opportunamente preparata e assorbita su una striscia di carta che presenta colori diversi ai differenti pH.

# Acidità e Basicità

## *Indicatori di pH*

- La composizione di un indicatore universale comunemente usato nella pratica è la seguente:

0,1 g di blu timolo ( $pK_{\text{ind}} = 2$ ), 0,06 g di giallo metile ( $pK_{\text{ind}} = 3,5$ ), 0,04 g di rosso metile ( $pK_{\text{ind}} = 5$ ), 0,08 g di blu bromotimolo ( $pK_{\text{ind}} = 7$ ), 0,02 g di fenolftaleina ( $pK_{\text{ind}} = 9$ ) in 100 ml di alcol etilico vengono trattati con NaOH sino al color giallo-bruno corrispondente alla neutralità.

# Acidità e Basicità

## *Indicatori di pH*

- Un altro indicatore molto utile nell'analisi e utilizzabile nell'intervallo tra  $\text{pH} = 0$  e  $\text{pH} = 7$  è il violetto di metile.
- Esso può essere usato su cartine, che si trovano in commercio, o in soluzione acquosa allo 0,1%.
- Per saggiare il pH di una soluzione con una cartina indicatrice non si deve immergere la cartina nella soluzione.
- Si deve immergere nella soluzione l'estremità di una bacchetta di vetro e con questa poi si tocca la cartina.

# Acidità e Basicità

## *Indicatori di pH*

- Se l'indicatore è in soluzione, se ne versa qualche goccia su un pezzo di carta da filtro, e si aggiunge qualche goccia della soluzione in esame o si saggia alla tocca.

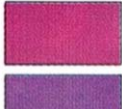
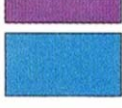

# Acidità e Basicità

## Indicatori di pH





### Indicatore universale

porpora		pH = 1	acidi forti acidi forti diluiti
ciclamino		2	
rosso		3	acidi deboli
arancione		4	
giallo		5	tampone $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$
bruno		6	
terra		7	soluzione neutra
verde		8	
azzurro		9	tampone $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$
blu		10	basi deboli
viola		11	basi forti diluite

### Tornasole

rosso		pH < 7	soluzione acida
violetto		~ 7	soluzione neutra
azzurro		> 7	soluzione basica

### Violetto di metile

violetto		pH ≥ 7	soluzione basica o neutra
azzurro		= 1	HCl 0,1 N
verde		~ 0,5	HCl 0,3 N
giallo		~ 0,3	HCl 0,5 N

# Acidità e Basicità

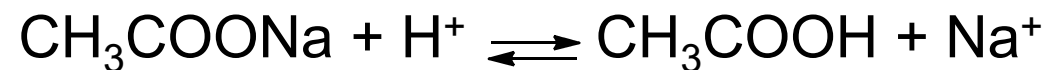
## *Soluzioni tampone*

- Le soluzioni contenenti un acido debole e un sale dell'acido con una base forte, oppure una base debole e un sale della base con un acido forte, hanno la capacità di mantenere il pH costante a seguito dell'aggiunta di quantità moderate di acidi o di basi.
- Tali soluzioni vengono definite soluzioni tampone.
- Si consideri una soluzione formata da volumi eguali di acido acetico N e acetato sodico N.
- Questa soluzione, come si può constatare con una cartina all'indicatore universale, ha un  $\text{pH} \approx 5$ .

# Acidità e Basicità

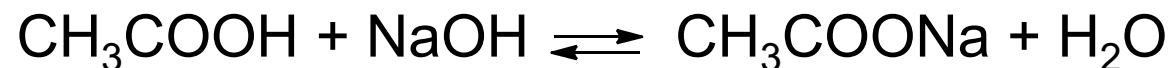
## *Soluzioni tampone*

- L'aggiunta di un acido forte, in quantità moderata, a questa soluzione provoca la reazione:



cioè fa aumentare di poco la concentrazione dell'acido debole  $C_A$ , e diminuire la concentrazione del sale  $C_S$ .

- A sua volta, l'aggiunta di una base forte, es. NaOH, in quantità moderata, provoca la reazione:



# Acidità e Basicità

## *Soluzioni tampone*

cioè fa aumentare di poco la concentrazione del sale  $C_S$  e diminuire di altrettanto quella dell'acido debole  $C_A$ .



# Acidità e Basicità

## *Soluzioni tampone di interesse analitico*

- In analisi, le soluzioni tampone più usate e più importanti sono quelle costituite da  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$  ( $\text{pH} \approx 5$ ) e quelle costituite da  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{pH} \approx 9$ ).
- Nello svolgimento dell'analisi, quando si vuole ottenere una determinata concentrazione di ioni  $\text{H}^+$ , si deve tener conto della possibilità che nella soluzione, a causa della presenza di certi sali (es., acetati, sali ammoniacali, ecc.), si possono formare tamponi non desiderati.

# Acidità e Basicità

## *Soluzioni tampone di interesse analitico*

### Soluzioni tampone di uso comune

	Composizione	pH
	HCl 1N	0
	HCl 0,5N	0,3
	HCl 0,3N	0,5
10 ml	HCl 1N + 5 ml CH <sub>3</sub> COONa 1N	0,5
	HCl 0,1N	1
48,5 ml	HCl 0,2N + 25 ml KCl; diluire a 100 ml	1
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1M	1,5
5,3 ml	HCl 0,2N + 25 ml KCl 0,2N; diluire a 100 ml	2
	CH <sub>3</sub> COOH 1N	2,5
48,5 ml	HCl 1M + 50 ml CH <sub>3</sub> COONa 1M; diluire a 250 ml	3
	CH <sub>3</sub> COOH 0,1N	3
8 ml	CH <sub>3</sub> COOH 0,2M + 2 ml CH <sub>3</sub> COONa 0,2M	4
	CH <sub>3</sub> COOH 1M + CH <sub>3</sub> COONa 1M; volume uguali	~5
3 ml	CH <sub>3</sub> COOH 0,2M + 7 ml CH <sub>3</sub> COONa 0,2M	5
0,5 ml	CH <sub>3</sub> COOH 0,2M + 9,5 ml CH <sub>3</sub> COONa 0,2M	6
29,6 ml	NaOH 0,1M + 50 ml KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 0,1M; diluire a 100 ml	7
46,8 ml	NaOH 0,1M + 50 ml KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 0,1M; diluire a 100 ml	8
21,3 ml	NaOH 0,1M + 50 ml H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0,1M; diluire a 100 ml	8
	NH <sub>4</sub> OH 1M + NH <sub>4</sub> Cl 1M; volumi uguali	9
	NaHCO <sub>3</sub> saturo + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1M	9,5
44 ml	NaOH 0,1M + 50 ml H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0,1M; diluire a 100 ml	10
	CH <sub>3</sub> COONa 0,1M	10
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,1M	11,5
	NaOH 0,1N	13

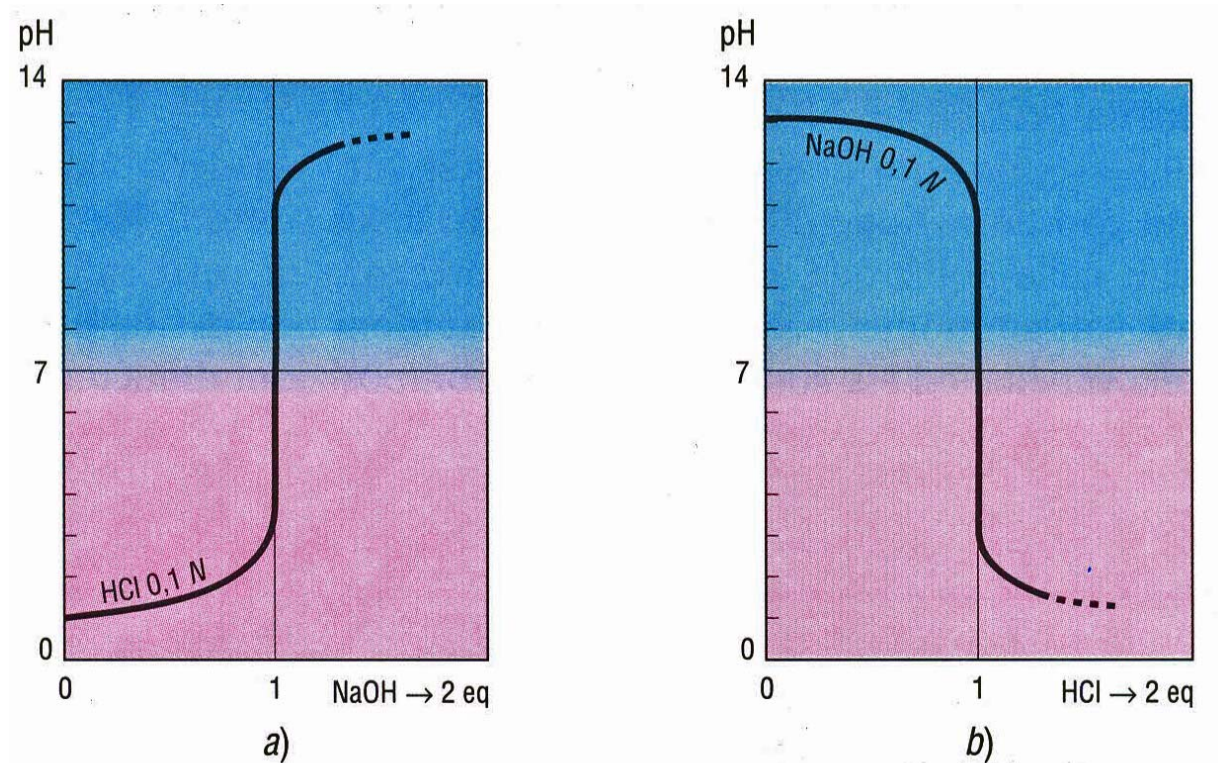
# Acidità e Basicità

## *Soluzioni tampone di interesse analitico*

- Gli acidi e le basi forti, sufficientemente concentrati, si comportano come soluzioni tampone, fino a quando non sono quasi completamente neutralizzati.
- Ciò appare chiaro dalle curve di neutralizzazione, in cui si nota un tratto iniziale quasi orizzontale.
- E' da notare, tuttavia, che al minimo eccesso di base o di acido oltre il punto di equivalenza stechiometrica, il pH varia bruscamente.

# Acidità e Basicità

## *Soluzioni tampone di interesse analitico*

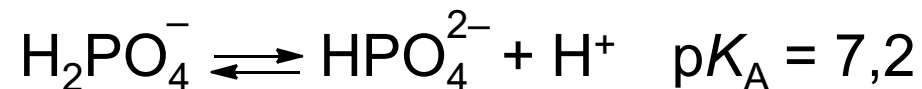
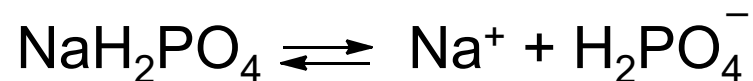
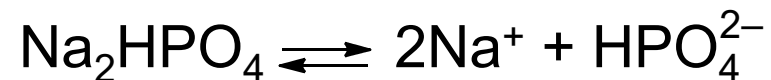


a) Curva di neutralizzazione dell'HCl 0,1 N con NaOH;  
b) Curva di neutralizzazione dell'NaOH 0,1 N con HCl.

# Acidità e Basicità

## *Soluzioni tampone di interesse analitico*

- Due sali del medesimo acido poliprotico, corrispondenti a 2 diversi gradi di sostituzione, costituiscono una miscela tampone.
- Ad esempio, per la miscela  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$  si ha:



$$\text{pH} = 7,2 + \log \frac{[\text{Na}_2\text{HPO}_4]}{[\text{NaH}_2\text{PO}_4]}$$

# Acidità e Basicità

## *Soluzioni tampone di interesse analitico*

- Per rendere neutra una soluzione acida, si può usare il bicarbonato di sodio.
- L'acido forte presente nella soluzione reagisce con il bicarbonato secondo la reazione:



- Se il bicarbonato è aggiunto in eccesso, in soluzione si forma la miscela tampone  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ , per cui si ha:

# Acidità e Basicità

## *Soluzioni tampone di interesse analitico*

$$\text{pH} = 6,8 = \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

- In pratica,  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  non supera mai  $1 \cdot 10^{-2}$ ; se il bicarbonato è aggiunto in eccesso tale che alla fine la sua concentrazione sia compresa tra  $1 \cdot 10^{-2}$  e  $1 \cdot 10^{-1}$  M, il pH della soluzione sarà compreso tra 6,8 e 7,8.

# Acidità e Basicità

## *Diagramma di Flood*

- Per illustrare graficamente i concetti e le formule sul pH, è molto utile il diagramma di Flood, che dà i valori del pH di soluzioni acide o basiche in funzione della concentrazione.
- Tale diagramma può servire per determinare il pH di soluzioni di acidi o basi, forti o deboli, di sali, ecc., in funzione della concentrazione, anche nei casi in cui le formule approssimate non sono più applicabili.
- Il diagramma di Flood è stato ottenuto in base a calcoli accurati effettuando misure elettrochimiche.



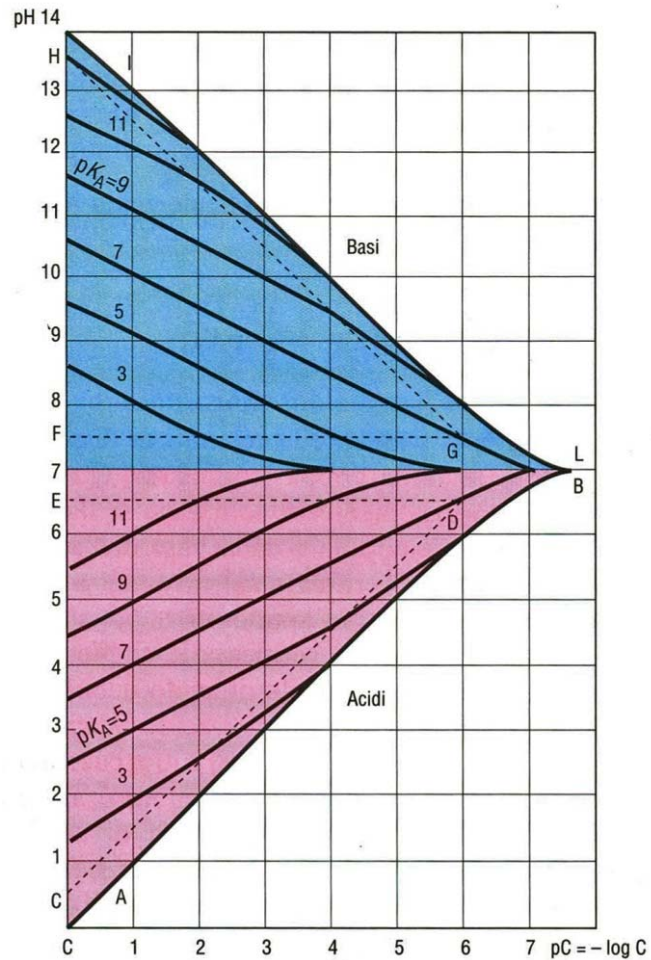
# Acidità e Basicità

## *Diagramma di Flood*

- Le varie curve corrispondono ai diversi valori delle costanti  $K_A$  di dissociazione degli acidi, o, più esattamente all'inverso dei logaritmi delle costanti ( $pK_A = -\log K_A$ ).
- Per le basi si considerano non le costanti  $K_B$ , bensì le costanti  $K_A$  degli acidi coniugati ad esse corrispondenti, calcolate tenendo presente che  $K_A \cdot K_B = K_W$ .
- La parte del diagramma limitata dalle linee tratteggiate comprende il campo in cui le formule approssimate sono valide.

# Acidità e Basicità

## Diagramma di Flood



Il diagramma di Flood

# Acidità e Basicità

## *Diagramma di Flood*

- Per gli acidi forti, il pH è dato dall'ordinata del punto della curva AB che ha per ascissa pC.
- Per gli acidi deboli, il pH è dato dall'ordinata del punto della curva corrispondente al  $pK_A$  dell'acido che ha per ascissa pC.
- Per le basi forti, il pH è dato dall'ordinata del punto della curva IL che ha per ascissa pC.
- Per le basi deboli, il pH è dato dall'ordinata del punto della curva, corrispondente al  $pK_A$  dell'acido coniugato, che ha per ascissa pC.

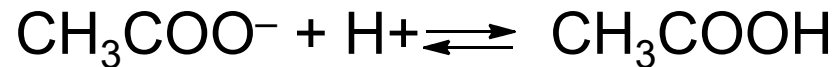
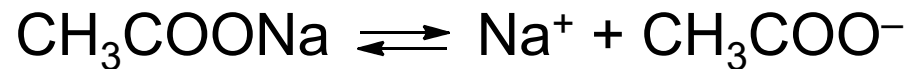
# Acidità e Basicità

## *Reazioni di spostamento*

- Nelle reazioni in cui si formano composti volatili o poco solubili, l'equilibrio è spostato verso la formazione di tali composti.
- Si può, tuttavia, aggiungere che gli equilibri in cui sono presenti composti poco dissociati sono egualmente spostati verso la formazione di quei composti.
- Ad esempio, se si ha una soluzione di un sale derivato da un acido debole, es.  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , in acqua si hanno i seguenti equilibri:

# Acidità e Basicità

## *Reazioni di spostamento*



- Se si aumenta la concentrazione degli ioni  $\text{H}^+$  aggiungendo un acido forte, es.  $\text{HCl}$ , il secondo equilibrio si sposta verso destra, sottraendo una parte degli ioni  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .
- La diminuzione degli ioni acetato richiede che altri se ne formino a spese dell'acetato di sodio, vale a dire che anche il primo equilibrio viene spostato verso destra.

# Acidità e Basicità

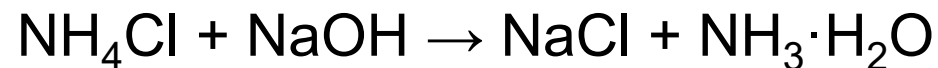
## *Reazioni di spostamento*

- Con una sufficiente quantità di acido cloridrico si può spostare completamente l'acido acetico dal suo sale.
- Come regola generale, gli acidi forti spostano gli acidi deboli dai loro sali.
- Le reazioni di spostamento di questo tipo sono spesso utilizzate in analisi, come ad esempio nella ricerca degli acetati, dei carbonati, dei solfiti, dei solfuri, e nei saggi preliminari con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{KHSO}_4$ .

# Acidità e Basicità

## *Reazioni di spostamento*

- Lo spostamento reciproco delle basi è del tutto analogo a quello degli acidi, cioè le basi forti spostano le basi deboli dai loro sali.
- L'idrossido di sodio e l'idrossido di potassio spostano reciprocamente tutte le altre basi dai loro sali.
- Ad esempio, con il cloruro di ammonio si ha:



# Acidità e Basicità

## *Reazioni di spostamento*

- Se in una reazione si forma un composto poco solubile, la regola dello spostamento degli acidi deboli con gli acidi forti non è più valida.
- In questo caso, l'equilibrio è regolato dall'insolubilità del composto che si forma.
- Ad esempio, se si fa reagire una soluzione di cloruro di rame con acido solfidrico, si ha la reazione:



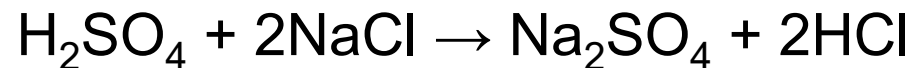


# Acidità e Basicità

## *Reazioni di spostamento*

cioè si forma il solfuro di rame, che essendo poco solubile, sposta l'equilibrio verso destra, in modo che nella soluzione la concentrazione degli ioni  $H^+$  aumenta.

- Nel caso della reazione di spostamento fra  $HCl$  e  $H_2SO_4$ , benché l'acido solforico sia meno forte dell'acido cloridrico, se si tratta un cloruro solido con un eccesso di acido solforico concentrato, si ottiene lo spostamento totale dell'acido cloridrico:

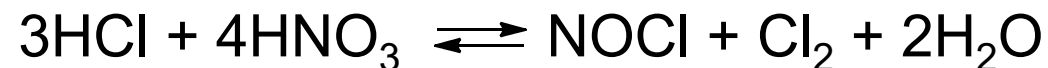


# Acidità e Basicità

## *Reazioni di spostamento*

ciò è dovuto al fatto che l'acido cloridrico essendo un gas si allontana man mano che si forma.

- Nel caso della reazione di spostamento fra acido nitrico e cloridrico, bisogna tener conto che ciascuno di essi può essere spostato completamente da un eccesso dell'altro secondo la reazione:



# Acidità e Basicità

## *Reazioni di spostamento*

- Pertanto, quando si vuol trasformare un cloruro in nitrato, si evapora la soluzione del cloruro con acido nitrico; si ha una reazione del tipo:



sicché per aggiunta di un eccesso di acido nitrico, tutto il cloruro viene decomposto.

- La fine della decomposizione del cloruro viene confermata dall'assenza di vapori rossi di ossido di azoto.

# Acidità e Basicità

## *Reazioni di spostamento*

- In modo del tutto analogo, per ripetuta evaporazione in presenza di un eccesso di acido cloridrico, è possibile eliminare l'acido nitrico e trasformare un nitrato nel cloruro corrispondente:



# Acidità e Basicità

## *Acidi azeotropici*

- Una soluzione di acido cloridrico al 20% (~6 N) bolle a 110 °C.
- Nessun'altra miscela di acqua ed acido cloridrico bolle a temperatura più alta, sicché, durante l'evaporazione, qualunque sia la concentrazione della soluzione di partenza, si ottiene un acido che tende a raggiungere la concentrazione azeotropica di 6N.
- Allo stesso modo si comportano, l'acido nitrico 68% (~15N, p.eb. 120 °C), acido bromidrico 50%, acido iodidrico 50%.

# Acidità e Basicità

## *Acidi azeotropici*

- Durante l'esecuzione di un'analisi, quando si vuole ottenere una soluzione avente un determinato pH, si deve tener conto che, per riscaldamento prolungato, la soluzione acida può formare una miscela azeotropica non desiderata.

# Precipitazione

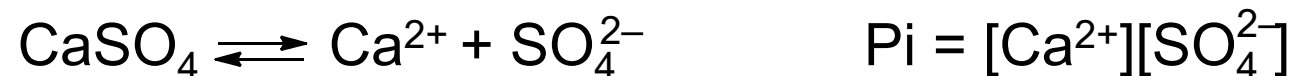
## *Introduzione*

- In analisi qualitativa, le reazioni in cui si formano precipitati, cioè composti poco solubili, sono molto utilizzate al fine di:
  - riconoscere ioni e sostanze che danno luogo a precipitati di aspetto caratteristico;
  - separare e suddividere gli ioni in gruppi.
- Generalmente si considerano poco solubili le sostanze che hanno una solubilità  $S \leq 10^{-3}$  mol/l.
- Le sostanze che hanno una solubilità  $S \leq 10^{-5}$  mol/l vengono considerate praticamente insolubili.

# Precipitazione

## *Prodotto di solubilità*

- Se si prende un composto ionico e se ne scioglie una certa quantità in acqua, si ha la dissociazione del composto nei suoi ioni.
- Si definisce prodotto ionico (Pi) di un composto il prodotto delle concentrazioni degli ioni provenienti dalla dissociazione del composto in soluzione.
- Ad esempio, nel caso del solfato di calcio si ha:





# Precipitazione

## *Prodotto di solubilità*

- Se si aumenta gradualmente la concentrazione della soluzione, per esempio aggiungendo altro sale, il valore del prodotto ionico aumenta.
- Quando si raggiunge la saturazione, il composto non si scioglie più e resta come corpo di fondo: a questo punto il prodotto ionico prende il nome di prodotto di solubilità ( $P_s$ ).
- In altri termini, il prodotto di solubilità di un composto ionico è il prodotto delle concentrazioni degli ioni che si formano dal composto nella soluzione satura.

# Precipitazione

## *Prodotto di solubilità*

- Ad esempio, nel caso del cloruro di argento si ha:



- Nel caso di un composto formato da ioni di carica diversa, si ha:



cioè, nell'espressione del prodotto di solubilità la concentrazione di ciascun ione deve essere elevata ad un esponente uguale al coefficiente che lo ione stesso ha nella formula del composto.

# Precipitazione

## *Prodotto di solubilità*

- Il prodotto di solubilità ha, per ogni temperatura, un valore costante.
- Infatti, se si tentasse di diminuire la concentrazione del composto, per esempio diluendo la soluzione, una parte del corpo di fondo si scioglierebbe e la concentrazione rimarrebbe invariata.
- Se d'altra parte si tentasse di aumentare la concentrazione, per esempio evaporando la soluzione satura, si formerebbe del composto solido, che si separerebbe come corpo di fondo, e ancora una volta la concentrazione rimarrebbe invariata.

# Precipitazione

## *Prodotto di solubilità*

- Se in una soluzione vengono a trovarsi tanti cationi  $A^+$  e tanti anioni  $B^-$  che il prodotto delle loro concentrazioni superi il valore del prodotto di solubilità del composto AB, la soluzione è satura di AB ed il prodotto precipiterà.
- Il prodotto di solubilità di un composto, per esempio AgCl, si può raggiungere sia ponendo nella soluzione concentrazioni eguali di ioni  $Ag^+$  e  $Cl^-$ , sia mescolando sostanze che diano concentrazioni qualsiasi di ioni  $Ag^+$  e  $Cl^-$ .

# Precipitazione

## *Prodotto di solubilità*

- Ad esempio, se mettiamo in acqua una certa quantità di nitrato di argento, questo si dissocerà in ioni  $\text{Ag}^+$  e  $\text{NO}_3^-$ .
- Se ora aggiungiamo, per esempio, cloruro di sodio, questo si dissocerà in ioni  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ .
- In questo caso, non vi saranno tanti ioni  $\text{Ag}^+$  quanti  $\text{Cl}^-$ : potrà esservi un eccesso di questi o di quelli, e precipiterà tanto  $\text{AgCl}$  fino a che la soluzione contenga una concentrazione di  $\text{Ag}^+$  e di  $\text{Cl}^-$  tale che il loro prodotto sia uguale al prodotto di solubilità di  $\text{AgCl}$ .

# Precipitazione

## *Prodotto di solubilità*

- Il prodotto di solubilità non deve essere confuso con la solubilità, benché sia direttamente collegato a questa.
- La determinazione sperimentale del prodotto di solubilità o della solubilità si esegue con metodi particolari dell'analisi quantitativa (conduttimetria, colorimetria, ecc.).
- Ovviamente, conoscendo il prodotto di solubilità di un composto si può conoscere la solubilità.

# Precipitazione

## *Prodotto di solubilità*

- Ad esempio, il prodotto di solubilità del cloruro di argento è  $1 \cdot 10^{-10}$ .
- Dall'espressione:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-10}$$

essendo  $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$ , si ha  $[\text{Ag}^+]^2 = 1 \cdot 10^{-10}$

da cui:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{1 \cdot 10^{-10}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} = 1,43 \text{ mg/l}$$

# Precipitazione

## *Prodotto di solubilità*

- Per un composto di formula generica  $A_mB_n$ , il prodotto di solubilità è dato dalla relazione  $P_s = [A^{a+}]^m \cdot [B^{b-}]^n$ .
- Dal momento che ogni mole di  $A_mB_n$  dà  $m$  moli di  $A^{a+}$  ed  $n$  moli di  $B^{b-}$ , la concentrazione di  $A^{a+}$  e  $B^{b-}$  in soluzione saranno:

$$[A^{a+}] = mS \quad [B^{b-}] = nS$$

per cui si ha:

$$P_s = (mS)^m \cdot (nS)^n = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n}$$



# Precipitazione

## *Prodotto di solubilità*

- Da quanto detto, si può dedurre che i composti meno solubili hanno prodotti di solubilità molto piccoli.
- Tuttavia, se si vogliono fare confronti tra prodotti di solubilità di vari composti, si deve tener presente che essi hanno un significato soltanto se i composti considerati danno luogo ad un egual numero di ioni.
- Ad esempio, il solfuro di mercurio (II) HgS ed il solfuro di argento (I) Ag<sub>2</sub>S hanno prodotti di solubilità poco diversi:  
 $P_{sHgS} = 1 \cdot 10^{-52}$  e  $P_{sAg_2S} = 1 \cdot 10^{-49}$ .

# Precipitazione

## *Prodotto di solubilità*

- Eppure il solfuro di argento è molto più solubile del solfuro di mercurio.
- Il solfuro di bismuto,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , pur avendo un prodotto di solubilità molto piccolo ( $P_s\text{Bi}_2\text{S}_3 = 1 \cdot 10^{-88}$ ) è molto più solubile del solfuro di mercurio ( $P_s\text{HgS} = 1 \cdot 10^{-52}$ ).

# Precipitazione

## *Prodotto di solubilità*

- Per le sostanze poco solubili, più che il valore della solubilità, interessa il prodotto di solubilità.
- L'importanza del prodotto di solubilità è nel fatto che tutte le volte che in una soluzione vengono a trovarsi tanti cationi  $A^+$  e tanti anioni  $B^-$  in modo che il prodotto delle loro concentrazioni superi il valore del prodotto di solubilità del composto AB, la soluzione risulta satura di AB, e il composto deve precipitare.

# Precipitazione

## *Prodotto di solubilità*

- Più esattamente:
  - se  $P_i > P_s$  si ha precipitazione finché  $P_i = P_s$
  - se  $P_i = P_s$  la soluzione è satura;
  - se  $P_i < P_s$  non si ha precipitazione; il precipitato eventualmente presente si ridiscioglie finché non si raggiunge  $P_i = P_s$ .
- Nel caso delle sostanze molto solubili la precipitazione è difficile da raggiungere, specialmente se uno degli ioni è presente in concentrazione molto piccola.

# Precipitazione

## *Effetto dello ione a comune*

- La precipitazione del cloruro di argento può servire sia per separare dalla soluzione gli ioni  $\text{Ag}^+$ , sia per separare gli ioni  $\text{Cl}^-$ .
- Nel primo caso si aggiunge alla soluzione un qualsiasi composto che dia origine a ioni  $\text{Cl}^-$ , per esempio,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{HCl}$ , ecc.
- Nel secondo caso, si aggiunge un sale di argento, per esempio  $\text{AgNO}_3$ .
- Nelle reazioni di precipitazione, per far sì che quest'ultima sia completa, si aggiunge sempre un piccolo eccesso del reattivo precipitante (solitamente 10-20%).

# Precipitazione

## *Effetto dello ione a comune*

- Nel caso degli ioni  $\text{Cl}^-$ , se si aggiunge nitrato di argento nella quantità esattamente equivalente agli ioni  $\text{Cl}^-$  presenti, rimarranno in soluzione ioni  $\text{Ag}^+$  in quantità tali da raggiungere con gli ioni  $\text{Cl}^-$  presenti il prodotto di solubilità di  $\text{AgCl}$ .
- Se si aggiunge ancora nitrato di argento, la concentrazione degli ioni  $\text{Ag}^+$  aumenta, e affinché l'equilibrio permanga, dovrà necessariamente diminuire la concentrazione di  $\text{Cl}^-$ , cioè dovrà precipitare altro cloruro d'argento.

# Precipitazione

## *Effetto dello ione a comune*

- Nel caso si volessero precipitare gli ioni  $\text{Ag}^+$ , si aggiunge un eccesso di acido cloridrico.
- Del resto, anche dalla formula del prodotto di solubilità,  $P_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ , si vede che, dovendo essere  $P_s = \text{costante}$ , se aumenta  $[\text{Ag}^+]$  deve diminuire  $[\text{Cl}^-]$ , e viceversa, se aumenta  $[\text{Cl}^-]$  deve diminuire  $[\text{Ag}^+]$ .
- Nelle reazioni di precipitazione, tuttavia, deve essere evitato un grande eccesso di reattivo precipitante in quanto può portare all'effetto opposto.

# Precipitazione

## *Effetto dello ione a comune*

- Si possono, infatti, verificare la ridissoluzione del precipitato a seguito della formazione di complessi o aumento della forza ionica.
- In generale si può affermare che un composto poco solubile in acqua pura, è ancora meno solubile in una soluzione contenente uno ione in comune con quelli del composto stesso.



# Precipitazione

## *Coefficiente di attività e forza ionica*

- A stretto rigore, l'espressione della legge degli equilibri e tutte le relazioni che ne derivano (quindi anche la relazione del prodotto di solubilità) sono valide solo per soluzioni abbastanza diluite, dove le particelle disciolte hanno un sufficiente grado di libertà.
- Se la soluzione è concentrata, gli ioni di carica opposta tendono ad attrarsi reciprocamente, sicché la loro attitudine a partecipare alle reazioni chimiche risulta diminuita.

# Precipitazione

## *Coefficiente di attività e forza ionica*

- In altri termini, quella che possiamo chiamare la concentrazione attiva degli ioni (cioè la concentrazione degli ioni liberi o attivi) risulta diminuita rispetto a quella che si avrebbe in una soluzione diluita.
- La concentrazione attiva, o attività, di ogni specie ionica è perciò minore della concentrazione reale della specie stessa.
- In sostanza, se si conosce la concentrazione  $C$ , occorre determinare un fattore, detto coefficiente di attività, per cui si deve moltiplicare la concentrazione per ottenere l'attività:

# Precipitazione

## *Coefficiente di attività e forza ionica*

$$C \cdot f = A$$

- In altri termini, i coefficienti di attività sono fattori correttivi che moltiplicati per la concentrazione reale danno la concentrazione attiva e rendono esattamente valida la legge degli equilibri.
- Tali coefficienti sono prossimi all'unità (e si possono quindi trascurare) solo in soluzioni molto diluite.
- Il coefficiente di attività di uno ione dipende dagli ioni presenti nella soluzione, e più esattamente, dalla concentrazione e dalla carica di tutti gli ioni presenti.

# Precipitazione

## *Coefficiente di attività e forza ionica*

- Si definisce forza ionica la grandezza fisica definita dall'espressione seguente:

$$F_i = \frac{1}{2} \sum C_n z_n^2 = \frac{1}{2} (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_n z_n^2)$$

dove  $C$  è la concentrazione degli ioni,  $z$  è la loro carica.

- Ad esempio, per una soluzione avente la seguente composizione:

NaCl 0,1 M, CaCl<sub>2</sub> 0,2 M, la forza ionica è:

$$F_i = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,2 \cdot 1^2) = 0,7$$

# Precipitazione

## *Coefficiente di attività e forza ionica*

- Per quanto detto, il coefficiente di attività degli ioni dipende dalla forza ionica della soluzione.
- I valori dei coefficienti di attività si possono determinare sperimentalmente in vari modi.
- Tuttavia, per soluzioni abbastanza diluite, di cui si conosca la concentrazione di tutte le specie ioniche, il coefficiente di attività di uno ione si può calcolare approssimativamente con una formula semiempirica:

$$\log f = -0,5z^2\sqrt{F_i}$$

# Precipitazione

## *Coefficiente di attività e forza ionica*

- Tale formula è valida solo per valori non molto elevati della forza ionica, cioè per  $F_i \leq 1 \cdot 10^{-2}$ .
- Per valori più elevati si deve tener conto del raggio degli ioni e di un termine correttivo che spesso è difficile da determinare.
- In ogni caso, bisogna sempre tener presente che per  $F_i \rightarrow 0$ , si ha che  $f \rightarrow 1$ .
- Per molecole prive di carica che non interagiscono in maniera apprezzabile tra loro, le attività sono generalmente uguali alle concentrazioni, cioè risulta che  $f = 1$ .

# Precipitazione

## *Coefficiente di attività e forza ionica*

Forza ionica ( $F_i$ )	Coefficienti di attività ( $f$ ) (valori medi approssimati)			
	ioni monovalenti	ioni bivalenti	ioni trivalenti	ioni tetravalenti
0,001	0,95	0,85	0,75	0,55
0,005	0,92	0,72	0,52	0,32
0,01	0,90	0,60	0,40	0,20
0,05	0,85	0,45	0,15	0,05
0,1	0,80	0,35	0,10	0,01

# Precipitazione

## *Influenza della forza ionica sulla solubilità*

- Un'elevata concentrazione di ioni in una soluzione, determinando una grande forza ionica, può influire sensibilmente sulla solubilità dei composti.
- Infatti se si sostituiscono le concentrazioni con le attività, l'espressione corretta del prodotto di solubilità per un composto AB diventa:

$$P_{sAB} = [A^+] \cdot f_A \cdot [B^-] \cdot f_B$$



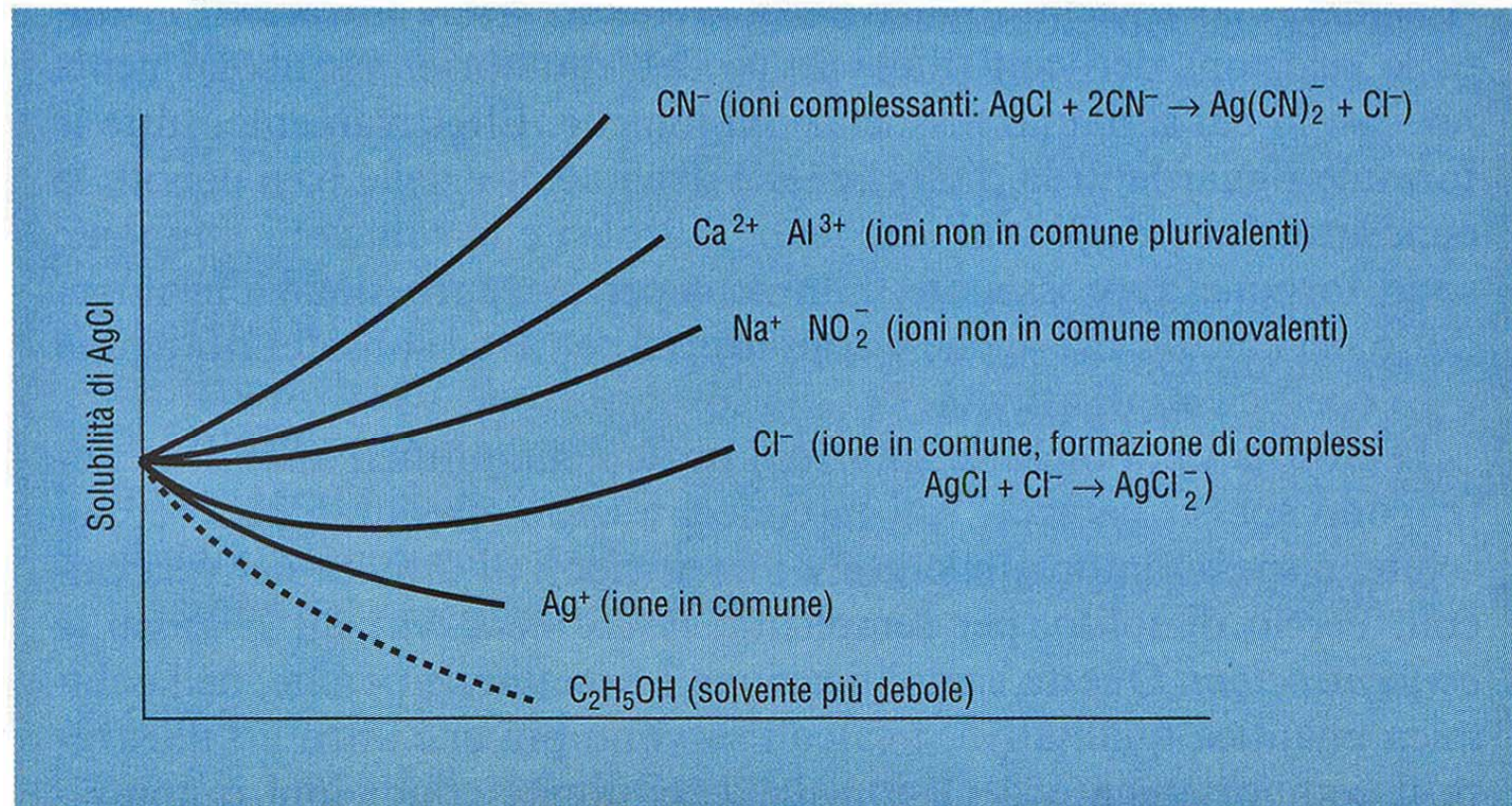
# Precipitazione

## *Influenza della forza ionica sulla solubilità*

- Poiché in soluzione concentrata i coefficienti di attività diminuiscono, si deduce che, dovendo il prodotto di solubilità rimanere costante, debbono aumentare le concentrazioni  $A^+$  e  $B^-$ .
- In altri termini, aumentando la forza ionica della soluzione, aumenta la solubilità del composto AB.

# Precipitazione

## *Influenza della forza ionica sulla solubilità*



**Solubilità del cloruro d'argento in presenza di sostanze varie**

# Precipitazione

## *Influenza della forza ionica sulla solubilità*

- A rigore, i coefficienti di attività dovrebbero essere introdotti in tutte le relazioni derivanti dalla legge dell'equilibrio, particolarmente nei casi in cui si hanno dissociazioni ioniche.
- Effettivamente, tutte le formule riguardanti la dissociazione degli acidi e delle basi deboli, la concentrazione degli ioni idrogeno, l'idrolisi e le soluzioni tampone, sono formule approssimate, non solo per approssimazioni introdotte nei calcoli, ma anche e soprattutto per aver considerato uguali a 1 i coefficienti di attività.

# Precipitazione

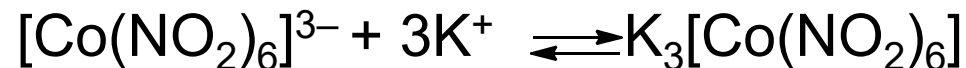
## *Influenza della forza ionica sulla solubilità*

- Pertanto, di solito per semplicità invece delle attività si usano le concentrazioni.
- Questa semplificazione è accettabile perché, nella chimica analitica qualitativa, i calcoli servono più che altro ad illustrare il comportamento degli ioni in determinate condizioni e non richiedono una accuratezza particolarmente rigorosa.
- Del resto, tali calcoli semplificati danno in generale risultati abbastanza concordanti con i risultati sperimentali.

# Precipitazione

## *Influenza della forza ionica sulla solubilità*

- L'esanitrocobaltato di sodio  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  reagisce con le soluzioni contenenti ioni  $\text{K}^+$  formando un precipitato giallo, costituito da un sale complesso poco solubile, secondo l'equazione schematica:

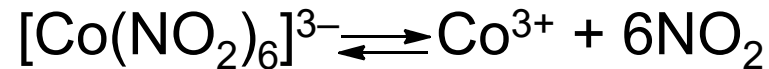


- L'aggiunta di un eccesso di reattivo, spostando l'equilibrio verso destra, rende la reazione più completa.
- Il valore del pH non dovrebbe influire su tale reazione, perché lo ione  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$  corrisponde ad un acido complesso forte.

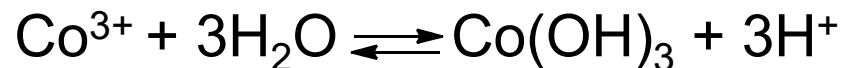
# Precipitazione

## *Influenza della forza ionica sulla solubilità*

- Tuttavia, si ha l'equilibrio:



per cui gli ioni  $\text{Co}^{3+}$ , in ambiente anche solo debolmente alcalino, danno luogo all'idrossido  $\text{Co}(\text{OH})_3$  insolubile:



- D'altra parte, in ambiente acido il complesso si decompone formando  $\text{HNO}_2$ , ecc.
- Dunque, la reazione deve essere eseguita in ambiente tamponato, solitamente a  $\text{pH} = 5$  ( $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ ).

# Precipitazione

## *Influenza della forza ionica sulla solubilità*

- In ogni caso, bisogna evitare un eccesso di tampone, perché questo comporta in generale un aumento della forza ionica e può ostacolare o ritardare la formazione del precipitato.

# Precipitazione

## *Formazione dei precipitati*

- La precipitazione di un composto in una soluzione comincia con la formazione dei germi cristallini, cioè di aggregati ionici primari, invisibili, sui quali lentamente si depositano altri ioni, in modo da formare piccolissimi cristalli.
- Questi ultimi in un primo tempo restano dispersi nelle acque madri, poi diventano sempre più grandi ed infine si separano dalla soluzione, cioè precipitano.



# Precipitazione

## *Formazione dei precipitati*

- Spesso si possono verificare fenomeni di sovrasaturazione, cioè si formano soluzioni più concentrate di quanto corrisponda alla saturazione.
- In tali casi, benché il prodotto di solubilità sia stato superato, la precipitazione non avviene immediatamente, ma richiede opportuni accorgimenti.
- Ad esempio, lo sfregamento delle pareti interne della provetta con una bacchetta a spigolo vivo fornisce la precipitazione dei sali alcalini e alcalino-terrosi, dell'idrossido di alluminio, ecc.

# Precipitazione

## *Formazione dei precipitati*

- Ciò accade in quanto lo sfregamento con la parte interna della provetta crea vibrazioni e spigolosità che costituiscono i punti di partenza per la formazione dei germi cristallini.
- Sulla solubilità delle sostanze e sulla sovrasaturazione influisce lo stato di suddivisione della sostanza, in quanto i cristalli più piccoli si sciolgono più facilmente di quelli grandi, essendo dotati di maggiore energia superficiale.
- La diversa solubilità dei cristalli a seconda della loro grandezza deriva dalla tendenza dei solidi ad assumere la minima superficie.

# Precipitazione

## *Formazione dei precipitati*

- Tale tendenza viene soddisfatta con l'ingrossamento dei cristalli più grandi a scapito di quelli più piccoli.
- Questo fenomeno è tanto più accentuato quanto maggiore è la solubilità del precipitato.
- Si supponga di avere una soluzione di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e di aggiungervi lentamente una soluzione diluita di  $\text{BaCl}_2$ .
- In tale caso, già alla prima aggiunta di  $\text{BaCl}_2$  si raggiunge il prodotto di solubilità di  $\text{BaSO}_4$ , anche se quest'ultimo non precipita in quanto si ha sovrasaturazione.

# Precipitazione

## *Formazione dei precipitati*

- Per successiva graduale aggiunta di  $\text{BaCl}_2$ , si arriva ad un punto in cui si formano molti piccoli germi cristallini.
- Da questo momento,  $\text{BaSO}_4$  ancora presente nella soluzione e quello che si forma man mano che si aggiunge lentamente  $\text{BaCl}_2$  precipita ingrossando questi germi, dimodoché si ottiene un precipitato in cristalli ben formati e facilmente filtrabili.
- Se, però, la velocità dell'aggiunta è maggiore della velocità con cui  $\text{BaSO}_4$  passa dalla soluzione sovrasatura sui germi, si formano continuamente altri germi di cristallizzazione.

# Precipitazione

## *Formazione dei precipitati*

- Ciò porta alla formazione di un precipitato fioccoso e apparentemente amorfo, costituito da cristalli molto piccoli, difficilmente separabile per filtrazione.
- Analogo risultato si ha se le soluzioni reagenti sono molto concentrate.
- In questo, come in altri casi, si possono ingrossare i cristalli piccoli lasciando il precipitato a riposo, nelle acque madri a moderato calore (digestione).

# Precipitazione

## *Formazione dei precipitati*

- I cristalli più piccoli, essendo più solubili, si ridisciolgono per ridepositarsi su quelli più grandi; cioè, come si suol dire, i cristalli più piccoli distillano su quelli più grandi.

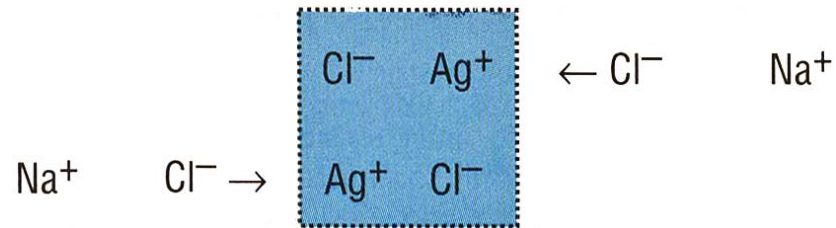
# Precipitazione

## *Precipitati colloidali*

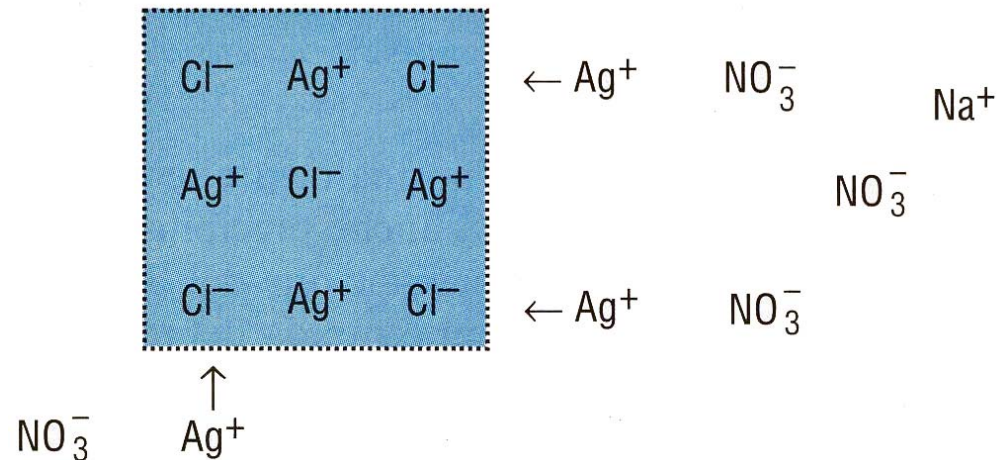
- Si supponga di avere una soluzione di cloruro sodico e di aggiungervi lentamente una soluzione di nitrato di argento.
- I primi germi di AgCl che si formano per unione degli ioni  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , trovandosi in eccesso di ioni  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , attraggono gli ioni  $\text{Cl}^-$ , cioè gli ioni adatti all'accrescimento dei germi stessi.
- In questo modo, ogni germe assume una carica elettrica totale negativa:

# Precipitazione

## *Precipitati colloidali*



- Ultimata la precipitazione con l'aggiunta di un eccesso di  $\text{AgNO}_3$ , tutti i granuli di  $\text{AgCl}$  formati attraggono gli ioni  $\text{Ag}^+$  e restano carichi positivamente:





# Precipitazione

## *Precipitati colloidali*

- In entrambi i casi, i granuli, avendo una carica del medesimo segno, si respingono tra loro.
- Se la repulsione prevale sulla tendenza che hanno i solidi ad assumere una forma geometrica regolare con la minima superficie, non si formano grossi cristalli, bensì piccolissime particelle irregolari (micelle).
- Queste restano sospese e disperse nelle acque madri, formando una sospensione colloidale, che viene chiamata sol o soluzione colloidale.

# Precipitazione

## *Precipitati colloidali*

- Per aggiunta di elettroliti o per riscaldamento, le particelle sospese perdono la loro carica elettrica, e flocculano o si raggrupmano.
- Più esattamente, se la sostanza colloidale è idrofila, cioè ha tendenza a trattenere molecole di acqua, si forma un precipitato di aspetto fioccoso, detto gel.
- Se la sostanza colloidale è idrofoba, cioè se non ha tendenza a trattenere molecole di acqua, si forma un precipitato di aspetto caseoso.

# Precipitazione

## *Precipitati colloidali*

- Esempi di precipitati di aspetto fioccoso sono  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .
- Esempi di precipitati caseosi sono gli alogenuri di argento ( $\text{AgCl}$ , ecc.) e molti solfuri ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ).
- Come accennato, il precipitato si forma dal colloide per aggiunta di elettroliti o per riscaldamento.
- L'aggiunta di elettroliti fa variare lo spessore e la densità di carica dello strato elettrico che circonda le singole micelle, per cui si ha una diminuzione del potenziale dello strato elettrico.

# Precipitazione

## *Precipitati colloidali*

- Quando il potenziale raggiunge valori troppo bassi (es.,  $< 0,01$  V), la repulsione tra le singole particelle è ridotta ad un grado tale che quelle che collidono con una certa velocità possono congiungersi stabilmente.
- Si ha, quindi, un ingrossamento delle particelle fino a dimensioni tali da permettere la loro precipitazione.
- Il riscaldamento a sua volta fa aumentare la velocità di collisione; inoltre, nel caso dei colloidi idrofili, esso fa diminuire il grado di idratazione delle micelle.

# Precipitazione

## *Precipitati colloidali*

- Infatti, i colloidi idrofili si possono far flocculare, oltre che per riscaldamento, anche con altri mezzi disidratanti, es. aggiunta di alcool, di acidi concentrati o di una soluzione salina concentrata.

### Dimensioni delle particelle

Sistema	Diametro medio delle particelle (1 $\mu$ = $10^{-3}$ mm)
Sospensione	$\geq 1 \mu$
Soluzione colloidale	1 m $\mu$ – 100 m $\mu$
Soluzione	$< 1 \mu$

# Precipitazione

## *Coprecipitazione e postprecipitazione*

- I precipitati difficilmente si separano puri: generalmente essi sono inquinati dalle sostanze presenti in soluzione, per fenomeni di coprecipitazione e postprecipitazione.
- La coprecipitazione può essere di 2 specie:
  - la prima consiste in un adsorbimento di ioni estranei alla superficie del precipitato;
  - la seconda consiste in una occlusione di ioni estranei durante il processo di ingrossamento delle particelle primarie del precipitato.

# Precipitazione

## *Coprecipitazione e postprecipitazione*

- L'adsorbimento è proporzionale all'estensione superficiale e, pertanto, i precipitati molto fini, microcristallini o amorfi, risultano molto più inquinati di quelli nettamente cristallini.
- L'occlusione dipende dal modo e dalla velocità con cui i primi cristallini del precipitato si accrescono in seno alla soluzione.
- Se l'accrescimento avviene lentamente, gli ioni estranei ne restano facilmente esclusi.
- Se, invece, l'aggregato cristallino ingrossa rapidamente, l'inclusione delle impurezze è molto facile.

# Precipitazione

## *Coprecipitazione e postprecipitazione*

- Di notevole importanza agli effetti dell'occlusione è l'isomorfismo, che dipende da valori non molto diversi dei raggi ionici.
- Nel caso dei precipitati colloidali, considerate le dimensioni piccolissime degli aggregati primari, è difficile distinguere fra adsorbimento e occlusione, e si parla solo di adsorbimento.
- L'altra causa di inquinamento dei precipitati è la postprecipitazione, cioè la precipitazione, sulla superficie del primo precipitato, di un altro composto, generalmente poco solubile e avente uno ione a comune col primo precipitato.



# Precipitazione

## *Adsorbimento*

- La materia nello stato di finissima suddivisione ha un'estensione superficiale enorme.
- Poiché gli atomi tendono a legarsi in ogni direzione dello spazio e poiché sulla superficie tale tendenza non è completamente soddisfatta, gli atomi che si trovano sulla superficie tendono a colmare tale insaturazione.
- I colloidi, che hanno un'elevata superficie, mostrano, pertanto, una particolare tendenza ad attrarre molecole o ioni mediante l'adsorbimento.

# Precipitazione

## *Adsorbimento*

- L'adsorbimento consiste in un'elevata concentrazione di ioni o molecole sulla superficie di un solido.
- I fenomeni di adsorbimento trovano nell'analisi interessanti applicazioni, come ad esempio nella ricerca del magnesio con iodo.
- L'idrossido di magnesio, se precipita in presenza di iodio, non è bianco, ma è di colore bruno, perché adsorbe una certa quantità di iodio.

# Precipitazione

## *Adsorbimento*

- Nell'analisi chimica si adoperano come reattivi anche vari composti organici, che reagiscono in vario modo.
- Fra questi vi sono:
  - EDTA (acido etilendiamminotetraacetico), che forma complessi solubili con molti cationi e perciò viene usato come mascherante;
  - dimetilgliossima, che viene usata per il riconoscimento del nichel, col quale forma un caratteristico precipitato rosso;
  - alizarina, che viene usata per la ricerca dell'alluminio, con il quale forma complessi, noti generalmente come lacche.

# Precipitazione

## *Invecchiamento dei precipitati*

- In genere i precipitati, specie quando permangono nelle acque madri (o quando vengono riscaldati in esse), subiscono delle trasformazioni strutturali più o meno profonde.
- Tali trasformazioni (es., adsorbimenti, desorbimenti, variazione del contenuto di acqua, ecc.) si manifestano con una diminuzione notevole della solubilità e sono complessivamente noti con il termine di invecchiamento.

# Precipitazione

## *Invecchiamento dei precipitati*

- Un importante esempio di invecchiamento si ha negli idrossidi, i quali per riscaldamento desorbono gradualmente l'acqua di costituzione.
- Gli idrossidi dei cationi pesanti si disidratano facilmente fino a dare l'ossido.
- Ad esempio, quando si tratta una soluzione di  $\text{AgNO}_3$  con  $\text{NaOH}$  precipita l'idrossido  $\text{AgOH}$ , giallo, che rapidamente disidrata fornendo l'ossido  $\text{Ag}_2\text{O}$ , scuro.
- Lo stesso accade per  $\text{Hg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{HgO}$  e  $2\text{CuOH} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ .

# Precipitazione

## *Invecchiamento dei precipitati*

- Un altro esempio particolarmente importante si ha nell'invecchiamento del solfuro di cobalto.
- Un tempo si riteneva che la precipitazione desse luogo a una forma alfa relativamente più solubile e che questa si trasformasse subito in una forma allotropica beta meno solubile.
- Più probabilmente l'invecchiamento del solfuro di cobalto consiste in un'ossidazione di  $\text{CoS}$  a  $\text{Co(OH)S}$ .
- Analoghe considerazioni possono essere fatte per il solfuro di nichel.

# Precipitazione

## *Invecchiamento dei precipitati*

- Per altri solfuri l'invecchiamento consiste semplicemente in un addensamento dei granuli, i quali, assumendo una struttura più compatta, divengono meno solubili.
- Le sostanze minerali, che, normalmente sono cristallizzate in grosse unità, hanno una velocità di dissoluzione generalmente molto minore di quella dei corrispondenti composti ottenuti per precipitazione.

# Precipitazione

## *Precipitazione frazionata*

- Se 2 anioni formano sali poco solubili con un medesimo catione, oppure se 2 cationi formano sali poco solubili con un medesimo anione, il composto meno solubile è il primo a precipitare quando la soluzione che li contiene entrambi viene trattata con il reattivo precipitante.
- E' un problema molto importante nella chimica analitica qualitativa conoscere le condizioni necessarie per precipitare frazionatamente i 2 sali e per ottenere una *separazione quantitativa*, cioè praticamente completa.



# Precipitazione

## *Precipitazione frazionata*

- Si consideri una soluzione contenente una miscela di cloruri e di ioduri, alla quale si aggiunga poco a poco una soluzione di nitrato di argento.
- Il primo sale che precipita è lo ioduro d'argento, molto meno solubile del cloruro.
- Quest'ultimo inizierà a precipitare quando la maggior parte dello ioduro sarà precipitato.
- A questo punto, nella soluzione gli ioni  $\text{Ag}^+$  sono in equilibrio con entrambi i sali, quindi debbono essere soddisfatte le relazioni:

# Precipitazione

## *Precipitazione frazionata*

$$[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = \text{PsAgI} = 1 \cdot 10^{-16}$$

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \text{PsAgCl} = 1 \cdot 10^{-10}$$

Da queste si ricava:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{\text{PsAgI}}{[\text{I}^-]} = \frac{\text{PsAgCl}}{[\text{Cl}^-]}$$

ossia:

$$\frac{[\text{I}^-]}{[\text{Cl}^-]} = \frac{\text{PsAgI}}{\text{PsAgCl}} = \frac{1 \cdot 10^{-16}}{1 \cdot 10^{-10}} = 1 \cdot 10^{-6}$$

# Precipitazione

## *Precipitazione frazionata*

- Ciò significa che il cloruro d'argento comincia a precipitare solamente quando la concentrazione dello ione ioduro nella soluzione è diventata la milionesima parte di quella dello ione cloruro.
- Così, ad esempio, se la soluzione ha una concentrazione iniziale  $1 \cdot 10^{-2} M$  di ioduro e  $1 \cdot 10^{-2} M$  di cloruro, la precipitazione del cloruro d'argento comincerà solo quando la concentrazione dello ioduro sarà diventata:

$$[I^-] = (1 \cdot 10^{-6}) \cdot [Cl^-] = (1 \cdot 10^{-6}) \cdot (1 \cdot 10^{-2}) = 1 \cdot 10^{-8}$$

# Precipitazione

## *Precipitazione frazionata*

cioè il cloruro d'argento precipiterà quando in soluzione non sarà rimasta che una frazione trascurabile dello ioduro inizialmente presente.

- Nel caso di una soluzione contenente una miscela di bromuro e ioduro, si ha:

$$\frac{[I^-]}{[Br^-]} = \frac{PsAgI}{PsAgBr} = \frac{1 \cdot 10^{-16}}{1 \cdot 10^{-13}} = 1 \cdot 10^{-3}$$

# Precipitazione

## *Precipitazione frazionata*

quindi la precipitazione del bromuro avverrà quando la concentrazione degli ioni  $I^-$  in soluzione è diventata la millesima parte di quella degli ioni  $Br^-$ .

- In questo caso, tuttavia, la separazione per precipitazione frazionata non è così netta come nel caso della miscela di cloruro e ioduro.
- Ciò dipende dalla molto minor differenza tra i rispettivi prodotti di solubilità.

# Precipitazione

## *Precipitazione frazionata*

- Nel caso di una soluzione contenente una miscela di cloruro e bromuro valgono considerazioni del tutto analoghe alle precedenti.
- In pratica, quando è possibile cogliere il *punto di separazione*, cioè il punto in cui la precipitazione del primo ione può considerarsi completa senza che sia cominciata la separazione del secondo ione, si può sospendere a questo punto l'aggiunta del reattivo precipitante.

# Precipitazione

## *Precipitazione frazionata*

- Si procede, quindi, alla filtrazione del precipitato e si precipita l'altro ione insieme alla trascurabile frazione rimasta del primo ione.
- Quando, invece, non è facile cogliere il punto di separazione, la precipitazione frazionata si esegue aggiungendo il reattivo a piccole porzioni successive e filtrando ogni porzione precipitata.

# Precipitazione

## *Separazione e lavaggio dei precipitati*

- Un precipitato può essere separato dalle acque madri in 2 modi:
  - per filtrazione;
  - per centrifugazione.
- La filtrazione si esegue mediante filtri di carta speciale, porosa, a forma di disco; il disco di carta viene piegato a forma di cono e adattato in un imbuto come precedentemente descritto.
- Nell'analisi semimicro e soprattutto nella microanalisi, la filtrazione è spesso sostituita dalla centrifugazione, che si esegue con appositi apparecchi, detti *centrifughe*.



# Precipitazione

## *Separazione e lavaggio dei precipitati*

- La centrifugazione ha il vantaggio di essere più rapida e permette di separare quantità anche molto piccoli di precipitati.
- Come precedentemente osservato, difficilmente i precipitati si separano puri.
- In generale, al termine della filtrazione o della centrifugazione, per eliminare le sostanze estranee che inquinano il precipitato, è necessario lavare il precipitato stesso con acqua o con altro liquido opportuno.

# Precipitazione

## *Separazione e lavaggio dei precipitati*

- Per lavare un precipitato sul filtro, si spruzza il liquido di lavaggio sul precipitato.
- Per lavare un precipitato in provetta da centrifuga si agita il precipitato con il liquido di lavaggio e si centrifuga nuovamente.
- L'eliminazione delle impurezze deve essere il più possibile completa, cioè spinta fino a quando le impurezze residue non possano più influire sulle operazioni successive.
- Generalmente i precipitati cristallini richiedono meno liquido di lavaggio rispetto ai precipitati amorfi.

# Precipitazione

## *Separazione e lavaggio dei precipitati*

- Supponiamo di lavare un precipitato versando nel filtro di carta 10 ml di acqua ogni volta.
- Immaginiamo che ogni volta filtrino 9 ml di liquido mentre 1 ml ne rimane assorbito negli interstizi del precipitato e nei pori della carta.
- Se la quantità di impurezze eliminabili per lavaggio è 10 mg, si ha:

# Precipitazione

## *Separazione e lavaggio dei precipitati*

	Quantità eliminata	Quantità rimanente
dopo il 1° lavaggio	9 mg	1 mg
dopo il 2° lavaggio	0,9	0,1
dopo il 3° lavaggio	0,09	0,01
dopo il 4° lavaggio	0,009	0,001

- Come si vede, la quantità di impurezze diventa rapidamente trascurabile.
- Se, però, si riempie il filtro dopo che sia filtrata solo una metà del liquido, si ha una progressione con un rapporto comune di  $\frac{1}{2}$  anziché  $\frac{1}{10}$  ed il lavaggio diventa molto più lungo.

# Precipitazione

## *Separazione e lavaggio dei precipitati*

- Mentre le acque madri vengono eliminate quasi completamente dopo 3 o 4 lavaggi, le impurezze trattenute per adsorbimento richiedono un lavaggio più prolungato.
- Si noti, tuttavia, che, allontanando completamente le acque madri saline, oppure diluendo oltre un certo limite, i precipitati colloidali possono peptizzare (cioè defloccolare, ossia disperdersi in forma colloidale) e quindi finiscono per passare attraverso il filtro.

# Precipitazione

## *Separazione e lavaggio dei precipitati*

- Pertanto, i precipitati colloidali si lavano non con acqua pura, bensì con acqua contenente una sufficiente quantità di sostanze saline.
- Inoltre, si deve tener presente che l'eccesso di uno degli ioni di cui è costituito un precipitato fa diminuire la solubilità di questo.
- Ad esempio, i solfuri si lavano con acqua solfidrica, gli idrossidi si lavano con acqua ammoniacale, ecc.

# Precipitazione

## *Separazione e lavaggio dei precipitati*

### Dimensioni delle particelle

Sistema	Diametro medio delle particelle (1 $\mu$ = $10^{-3}$ mm)
Sospensione	$\geq 1 \mu$
Soluzione colloidale	1 m $\mu$ – 100 m $\mu$
Soluzione	$< 1 \mu$

### Porosità dei filtri di carta

Filtri "Schleicher-Schuell"	Diametro medio dei pori (1 $\mu$ = $10^{-3}$ mm)
Filtri per analisi quantitativa	
N. 589 <sup>1</sup> ( <i>fascia nera</i> )	7 $\mu$
N. 589 <sup>2</sup> ( <i>fascia bianca</i> )	6
N. 589 <sup>3</sup> ( <i>fascia blu</i> )	2
Filtri per analisi qualitativa	3-4

# Precipitazione

## *Ridissoluzione dei precipitati*

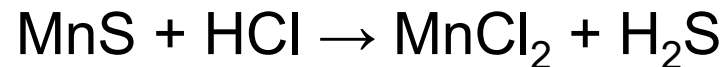
- Quando il prodotto delle concentrazioni diventa minore del prodotto di solubilità, il precipitato si ridiscioglie.
- Il meccanismo di ridissoluzione di un precipitato per effetto dell'aggiunta di un reattivo consiste nella diminuzione della concentrazione di una o di tutte le specie ioniche del precipitato.
- La concentrazione degli ioni può diminuire per 4 principali motivi.



# Precipitazione

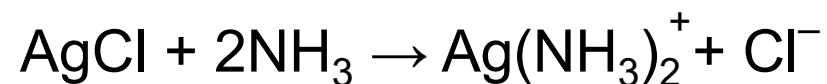
## *Ridissoluzione dei precipitati*

- 1. Formazione di un composto ionico poco dissociato. Esempio: la dissociazione del solfuro di manganese con acido cloridrico; avviene la reazione:



in cui si forma  $\text{H}_2\text{S}$  poco dissociato.

- 2. Formazione di complessi. Esempio: la dissociazione del cloruro di argento in ammoniaca; avviene la reazione:

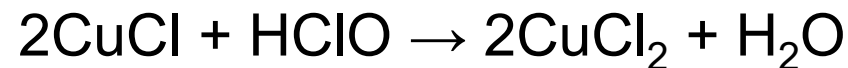


# Precipitazione

## *Ridissoluzione dei precipitati*

in cui si forma il complesso solubile  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ .

- 3. Cambiamento dello stato di ossidazione. Esempio: l'ossidazione del cloruro di rame(I) con acido ipocloroso; avviene la reazione:



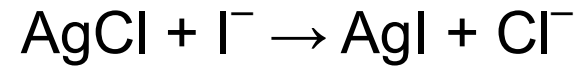
in cui si forma  $\text{CuCl}_2$  solubile.

- 4. Trasformazione di un composto poco solubile in un altro ancor meno solubile. Esempio: la precipitazione del cloruro di argento in ioduro di argento mediante una soluzione di KI;

# Precipitazione

## *Ridissoluzione dei precipitati*

avviene la reazione:

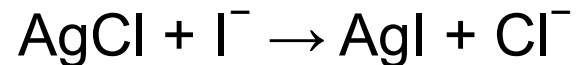


in cui si forma AgI che è ancor meno solubile di AgCl.

# Precipitazione

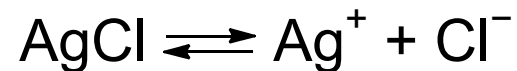
## *Interconversione di sostanze poco solubili*

- La reazione:



è un esempio di conversione di una sostanza poco solubile in un'altra ancora meno solubile.

- Nella sospensione di AgCl si ha l'equilibrio:



- Gli ioni  $\text{Ag}^+$ , quando viene aggiunto KI, reagiscono con gli ioni  $\text{I}^-$ .

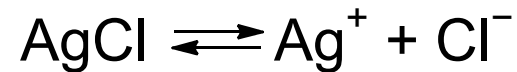
# Precipitazione

## *Interconversione di sostanze poco solubili*

- Dal momento che AgI è meno solubile di AgCl, la concentrazione degli ioni  $\text{Ag}^+$  è sufficiente a superare il prodotto di solubilità di AgI, che quindi precipita.
- La diminuzione di ioni  $\text{Ag}^+$  rende la soluzione insatura rispetto ad AgCl, che, pertanto, passa in soluzione.
- Gli ioni  $\text{Ag}^+$  che si formano, reagiscono con altri ioni  $\text{I}^-$ , e così via.
- L'intero processo può essere schematizzato come segue:

# Precipitazione

## *Interconversione di sostanze poco solubili*



- In presenza di una sufficiente quantità di KI, questo processo continua fino alla completa conversione di AgCl in AgI.
- Ciò risulta relativamente facile in quanto AgI è circa un milione di volte meno solubile di AgCl.

# Precipitazione

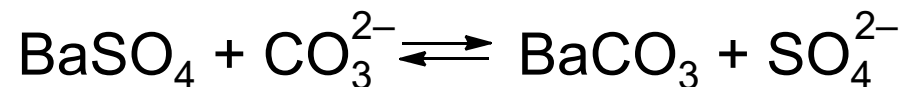
## *Interconversione di sostanze poco solubili*

- Da quanto detto si può capire che, mentre è facile convertire il cloruro d'argento in ioduro d'argento, non è altrettanto facile eseguire la reazione inversa: e in effetti, la conversione di AgI in AgCl, per semplice aggiunta di ioni  $\text{Cl}^-$ , è praticamente impossibile.
- Tuttavia, la conversione di un composto insolubile in un altro composto avente un prodotto di solubilità più grande, benché non sia facile, è talvolta realizzabile.

# Precipitazione

## *Interconversione di sostanze poco solubili*

- Condizione necessaria è che i prodotti di solubilità dei 2 sali non siano molto diversi.
- Così, per esempio, è possibile convertire  $\text{BaSO}_4$  in  $\text{BaCO}_3$ , in quanto  $P_s\text{BaSO}_4 = 1 \cdot 10^{-10}$ , mentre  $P_s\text{BaCO}_3 = 1 \cdot 10^{-8}$ .
- E', tuttavia, interessante notare che la conversione di  $\text{BaSO}_4$  in  $\text{BaCO}_3$  non può essere completa.
- Infatti, nell'equazione:





# Precipitazione

## *Interconversione di sostanze poco solubili*

appare evidente che, durante la reazione, la concentrazione degli ioni  $\text{CO}_3^{2-}$  diminuisce, mentre quella degli ioni  $\text{SO}_4^{2-}$  aumenta.

- Di conseguenza, quando il rapporto di queste concentrazioni risulta uguale a  $10^{-8}/10^{-10} = 100$ , l'equilibrio si stabilizza e la conversione non prosegue.
- Tuttavia, se si allontana il liquido dal precipitato e si riscalda quest'ultimo con una nuova dose di carbonato sodico, la reazione ricomincia; ripetendo tale operazione 2-3 volte, si può convertire tutto  $\text{BaSO}_4$  in  $\text{BaCO}_3$ .

# Precipitazione

## *Sensibilità delle reazioni*

- Una reazione è tanto più sensibile quanto minore è la concentrazione della sostanza che, entro un certo tempo, può essere rivelata dal rispettivo reagente.
- Il limite di sensibilità è la concentrazione al di sotto della quale la sostanza non può essere più identificata; generalmente viene indicato in milligrammi per litro, cioè in  $\gamma/\text{cm}^3$ , corrispondenti al numero di parti per milione (ppm) che si possono identificare.
- Generalmente il limite di sensibilità dei reattivi è  $\sim 1 \gamma/\text{cm}^3$ , corrispondente a  $10^{-5}$  moli di sostanza per litro.

# Precipitazione

## *Sensibilità delle reazioni*

- Reazioni generalmente molto sensibili sono quelle che danno origine a composti intensamente colorati e solubili.
- Ad esempio, le reazioni in cui si forma lo ione  $\text{MnO}_4^-$  violetto, o il tiocianato di ferro  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ , rosso, hanno una sensibilità di  $\sim 0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ .
- Abbastanza sensibili sono anche alcune reazioni di precipitazione usate in chimica analitica, come per esempio la precipitazione del nichel con dimetilgliossima e la precipitazione del magnesio con fosfato alcalino.

# Precipitazione

## *Sensibilità delle reazioni*

- I sali di magnesio reagiscono con il fosfato bisodico o biammonico, in presenza di ammoniaca e cloruro ammonico, formando un precipitato bianco cristallino di fosfato doppio di magnesio e ammonio, secondo la reazione:



- Una soluzione contenente 0,001 mg di magnesio per cm<sup>3</sup> reagisce dopo pochi minuti; una soluzione contenente 0,01 mg di Mg per cm<sup>3</sup> reagisce dopo pochi secondi; una soluzione contenente 0,1 mg di Mg reagisce istantaneamente.

# Precipitazione

## *Sensibilità delle reazioni*

- Se la concentrazione del magnesio è superiore a  $1 \text{ mg/cm}^3$  il precipitato può formarsi amorfo.
- In tal caso, poiché questa reazione di riconoscimento del magnesio è assolutamente sicura solo quando il precipitato può essere ottenuto nettamente cristallino, si ripete la prova diluendo la soluzione prima di aggiungere il fosfato.
- E' necessario che la soluzione in cui si ricerca il magnesio non contenga assolutamente altri cationi alcalino-terrosi o cationi di metalli pesanti.

# Precipitazione

## *Concentrazione dei reagenti*

- In analisi, per poter confrontare la sensibilità delle varie reazioni e per valutare approssimativamente la concentrazione delle sostanze in esame, occorre usare reagenti aventi concentrazioni confrontabili e comunque note.
- In particolare, per le sostanze da analizzare la concentrazione più conveniente è  $\sim 1 \cdot 10^{-2}$  mol/l, che corrisponde a  $\sim 1$  mg/cm<sup>3</sup>.
- In pratica, nel caso di una miscela di vari sali, si sciolgono  $\sim 100$  mg in 10 cm<sup>3</sup> di solvente.

# Precipitazione

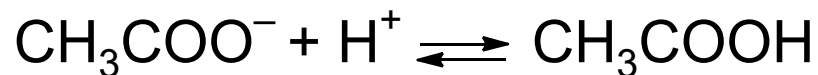
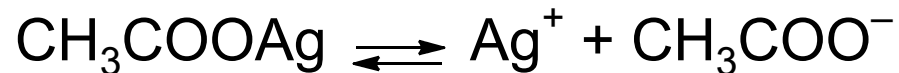
## *Concentrazione dei reagenti*

- Si può calcolare la quantità di un reagente contenuto in una goccia di soluzione, sapendo che 20 gocce equivalgono a  $\sim 1 \text{ cm}^3$ .
- Ad esempio, una soluzione di  $\text{AgNO}_3$  0,1 N, contenente cioè 17 mg di  $\text{AgNO}_3$  per  $\text{cm}^3$ , contiene circa 1 mg di  $\text{AgNO}_3$  per goccia.

# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità dei sali poco solubili al variare del pH*

- Dal momento che l'acido acetico è un acido debole ( $K_A = 1 \cdot 10^{-5}$ ), nella soluzione risultano i seguenti equilibri:



- Se si aumenta la concentrazione degli ioni  $\text{H}^+$  aggiungendo acido nitrico, il secondo equilibrio si sposta verso destra, sottraendo una parte degli ioni  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .
- La diminuzione di questi ioni richiede che altri se ne formino a spese dell'acetato di argento.



# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità dei sali poco solubili al variare del pH*

- Tale processo, con una sufficiente quantità di acido forte, continua sino alla completa dissoluzione del sale.
- E' evidente che in casi simili, la dissoluzione di un sale in un acido non è semplice un fenomeno fisico, come la dissoluzione del cloruro di sodico in acqua, ma è la conseguenza di una reazione chimica, che altera completamente la natura del sale.
- Le reazioni in cui un sale si scioglie in un acido sono molto usate in analisi qualitativa inorganica, per portare in soluzione sostanze che non si sciolgono in acqua.

# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità dei sali poco solubili al variare del pH*

- In generale, per un sale di formula generica MX derivante dall'acido debole HX, la solubilità S in funzione di  $[H^+]$  è data dalla relazione:

$$S = [M^+] = \sqrt{P_s(1 + [H^+]/K_A)}$$

- Da questa relazione si vede che la solubilità S è tanto maggiore quanto maggiore è il prodotto di solubilità  $P_s$  ed il pH della miscela.
- Inoltre, la solubilità è tanto maggiore quanto minore è la costante di dissociazione  $K_A$  dell'acido.

# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità dei sali poco solubili al variare del pH*

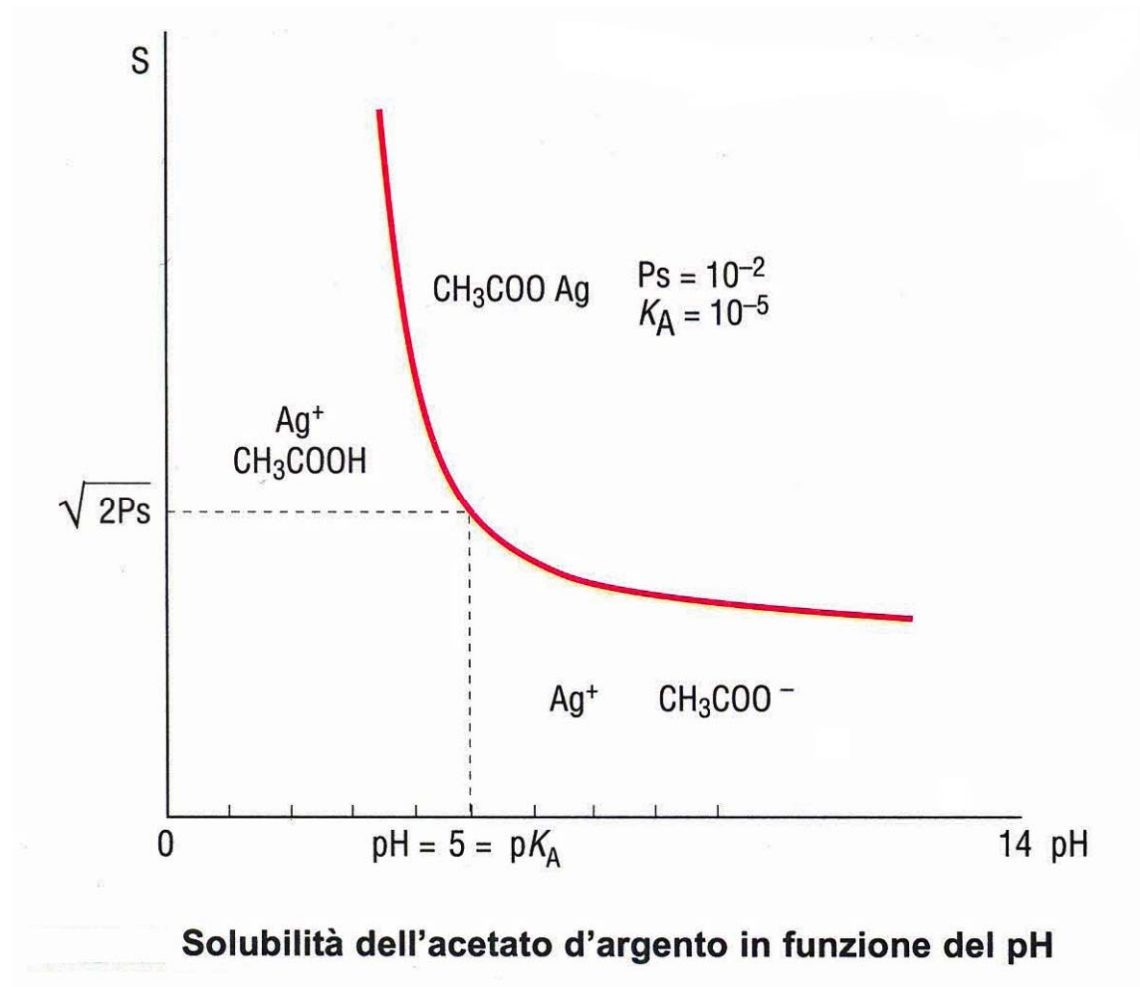
- Dalla formula si vede anche quando  $[H^+] = K_A$ , si ha:

$$S = \sqrt{2Ps}$$

- Per piccoli valori di  $[H^+]$ , la solubilità risulta praticamente indipendente dal pH.
- A partire da  $[H^+] > K_A$ , cioè quando  $pH < pK_A$ , la solubilità aumenta rapidamente.

# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità dei sali poco solubili al variare del pH*



# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità dei sali poco solubili al variare del pH*

- Si considerino 3 sali poco solubili, quali carbonato, cromato e solfato di bario.
- Il primo deriva da un acido debole ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), il secondo da un acido di media forza ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ), il terzo da un acido forte ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
- Questi 3 sali hanno solubilità in acqua poco diverse tra loro.
- Tuttavia, il carbonato si scioglie facilmente in  $\text{HCl}$  2 M, il cromato in  $\text{HCl}$  6 M, il solfato non si scioglie in  $\text{HCl}$  12 M.

# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità dei sali poco solubili al variare del pH*

- Tale esempio dimostra che gli acidi forti sciolgono più facilmente il sale che deriva dall'acido più debole.
- I sali poco solubili derivanti da acidi forti (cloruri, bromuri, tiocianati) sono praticamente insensibili all'azione degli altri acidi forti.
- Questo comportamento si può illustrare mediante diagrammi solubilità/pH, analoghi a quello dell'acetato di argento.

## Precipitazione e Acidità

### *Solubilità dei sali poco solubili al variare del pH*

- Bisogna, tuttavia, tener presente che i sali estremamente poco solubili ( $\text{HgS}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ , ecc.), benché derivanti da acidi molto deboli, possono rimanere praticamente indisciolti anche negli acidi molto forti.

# Precipitazione e Acidità

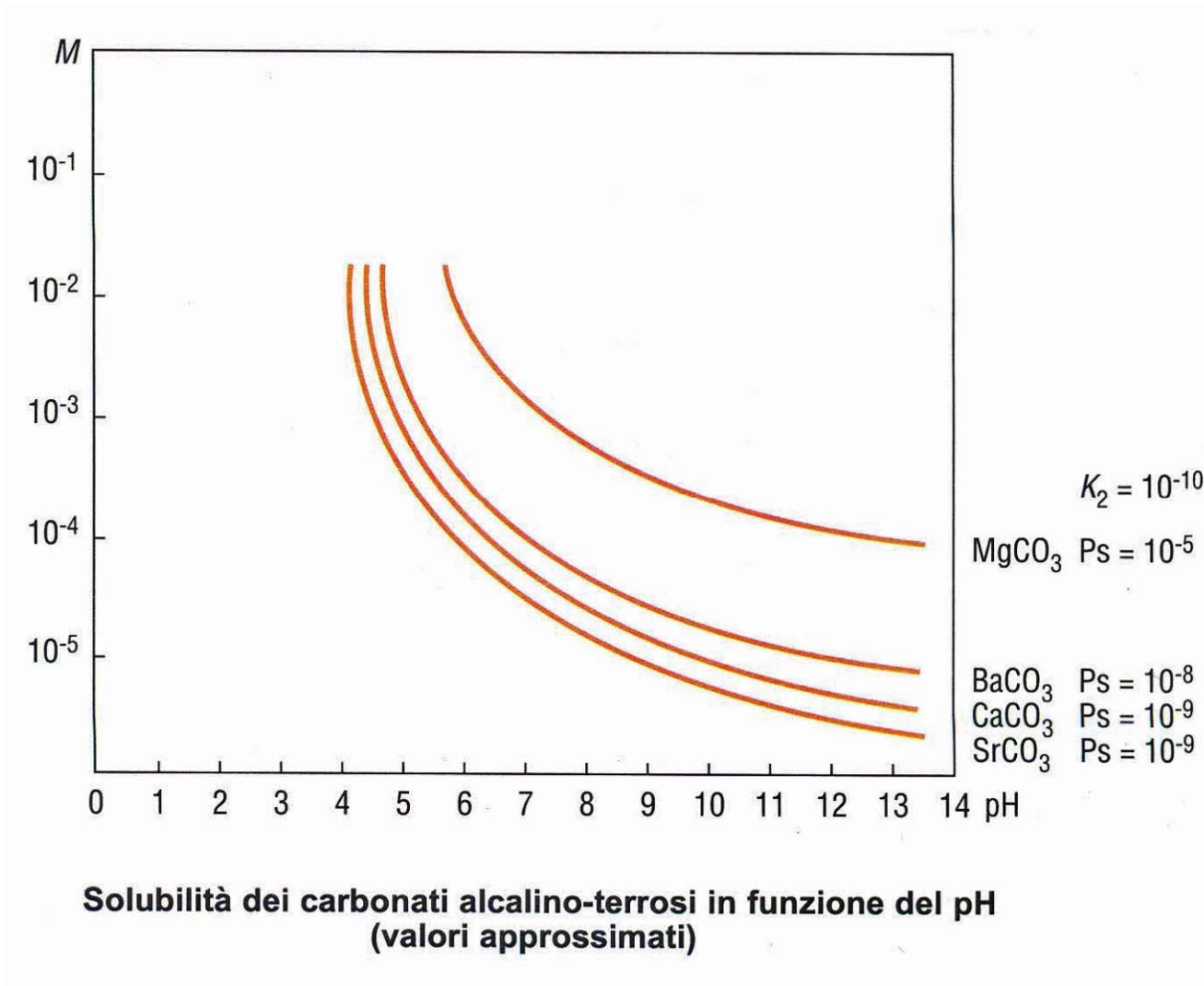
## *Solubilità dei carbonati alcalino-terrosi*

- La solubilità dei carbonati di calcio, stronzio, bario e magnesio variano al variare del pH.
- Questi sali derivanti da un acido molto debole hanno una solubilità che comincia ad aumentare già partendo da elevati valori di pH.
- Tuttavia, ad un determinato pH, i carbonati di calcio, stronzio e bario sono meno solubili di  $\text{MgCO}_3$  perché hanno un più basso prodotto di solubilità.



# Precipitazione e Acidità

## Solubilità dei carbonati alcalino-terrosi



# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità dei carbonati alcalino-terrosi*

- Per un valutazione più esatta della solubilità dei sali considerati si dovrebbero prendere in considerazione tutte le reazioni secondarie, e cioè tutti gli equilibri inerenti non soltanto all'anione, ma anche al catione.
- Infatti, a certi valori di pH, la formazione di alcuni ioni complessi solubili, es.  $\text{Ca}(\text{OH})^+$ , non è più trascurabile.
- Inoltre, in ambiente sufficientemente basico, può precipitare l'idrossido anziché il carbonato.

# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità dei carbonati alcalino-terrosi*

- I cationi  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$  possono essere precipitati come carbonati mediante carbonato ammonico.
- Dal grafico precedentemente considerato risulta evidente che conviene eseguire la precipitazione ad un pH possibilmente alto, però non tanto alto che possa precipitare anche il magnesio.
- L'optimum è di eseguire la precipitazione in soluzione tamponata a  $\text{pH} \approx 9$  ( $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

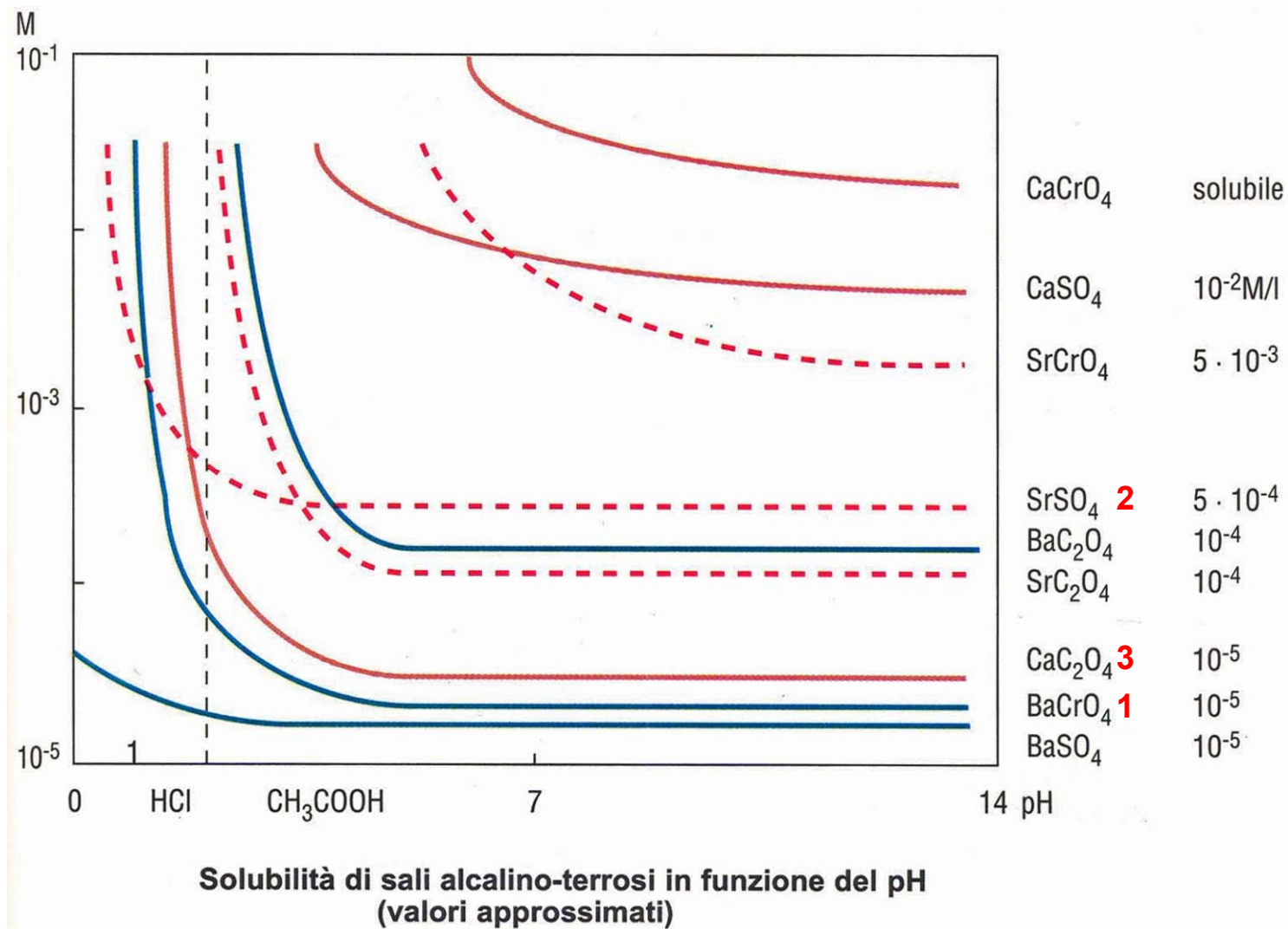
# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità dei carbonati alcalino-terrosi*

- E' importante tener presente che la precipitazione si considera quantitativa, cioè completa, quando la concentrazione della sostanza nella soluzione si è ridotta a  $\sim 1 \cdot 10^{-5}$  mol/l.
- A questa concentrazione, i reattivi comunemente usati in analisi qualitativa inorganica cessano di rivelare gli ioni in soluzione.
- In analisi, la concentrazione iniziale che si usa comunemente è uguale a  $\sim 10^{-2}$  mol/l.
- Pertanto, la precipitazione si considera completa quando la sua concentrazione è ridotta a  $\sim 1/1000$  dal valore iniziale.

# Precipitazione e Acidità

## Separazione calcio - stronzio - bario



# Precipitazione e Acidità

## *Separazione calcio - stronzio - bario*

- Dal grafico risulta che una separazione dei 3 cationi si può eseguire precipitando prima il bario come cromato, poi lo stronzio come solfato ed infine il calcio come ossalato.
- Infatti, seguendo un ordine diverso, le separazioni risulterebbero impossibili.
- Ad esempio, se si volesse cominciare col precipitare il bario come solfato, precipiterebbe anche lo stronzio.

# Precipitazione e Acidità

## *Separazione calcio - stronzio - bario*

- In queste condizioni operative, tuttavia, la precipitazione dello stronzio come solfato non è completa, e pertanto piccole quantità di stronzio che restano in soluzione potrebbero precipitare successivamente allo stato di ossalato di stronzio.
- Si può evitare questo inconveniente operando ad un pH tale che la solubilità degli ossalati risulti opportunamente aumentata.
- Per l'acido ossalico si ha  $pK_2 \approx 4$ ; si può, pertanto, operare in ambiente di acido acetico in eccesso ( $pH \approx 2$ ).

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione degli elementi come solfuri o idrossidi*

- Molti elementi formano solfuri e idrossidi poco solubili, la cui solubilità dipende da molti fattori.
- Per i sali ionizzati, la solubilità dipende soprattutto dalle dimensioni degli ioni, dalla loro carica e dalla stechiometria del composto.
- Per le sostanze covalenti, la solubilità dipende dalla differenza di elettronegatività degli elementi che costituiscono il composto.



# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione degli elementi come solfuri o idrossidi*

- Nel caso dei solfuri, dalla definizione stessa di elettronegatività si può desumere che, quanto più l'elettronegatività del metallo si avvicina a quella dello zolfo (2,5), tanto minore diventa la capacità dello zolfo di sottrarre elettroni al metallo per formare ioni S<sup>2-</sup>.
- Pertanto, tanto minore risulta la tendenza del solfuro a passare in soluzione secondo l'equazione:



# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione degli elementi come solfuri o idrossidi*

- I metalli alcalini e alcalino-terrosi, che hanno bassa elettronegatività, danno solfuri molto solubili.
- D'altra parte, considerando le elettronegatività dello zinco (1,6), del cadmio (1,7) e del mercurio (1,9), risulta che la solubilità dei solfuri di questi metalli deve diminuire nell'ordine:



- E, infatti, si ha:  $pK_{\text{ps}}\text{ZnS} = 23$ ,  $pK_{\text{ps}}\text{CdS} = 27$ ,  $pK_{\text{ps}}\text{HgS} = 52$ .

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione degli elementi come solfuri o idrossidi*

- Inoltre, poiché l'elettronegatività di un elemento aumenta con l'aumentare dello stato di ossidazione, risulta che, in generale, con l'aumentare dello stato di ossidazione del metallo, diminuisce la tendenza del solfuro a dissociarsi in ioni  $\text{Me}^{n+}$  e  $\text{S}^{2-}$ .

- Ciò porta ad una diminuzione della solubilità; ad esempio, si ha:



- Dunque, la solubilità dei solfuri dipende molto dalla differenza di elettronegatività dei 2 elementi considerati.

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione degli elementi come solfuri o idrossidi*

- Nel caso degli idrossidi, che sono covalenti più o meno come i solfuri, si nota un comportamento analogo.
- La solubilità degli idrossidi dipende, infatti, dalla differenza di elettronegatività tra il metallo e l'ossigeno, la cui elettronegatività è sostanzialmente uguale a quella del gruppo  $\text{OH}^-$ .
- Per alcuni elementi i cui solfuri precipiterebbero a pH relativamente alti, può accadere che la solubilità dell'idrossido sia minore di quella del solfuro.

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione degli elementi come solfuri o idrossidi*

- In tal caso, invece del solfuro, precipita l'idrossido; ad esempio, l'alluminio ed il cromo(III) precipitano come  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  e non come solfuri.
- Infatti, dato che l'elettronegatività degli elementi diminuisce verso la parte sinistra della tavola periodica, la solubilità sia dei solfuri che degli idrossidi aumenta verso sinistra.
- Tuttavia, la solubilità dei solfuri aumenta più rapidamente della solubilità degli idrossidi.

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione degli elementi come solfuri o idrossidi*

- Ne risulta che in sostanza gli elementi che si trovano a destra del manganese, precipitano come solfuri piuttosto che come idrossidi.
- Viceversa, gli elementi che si trovano a sinistra del manganese precipitano come idrossidi piuttosto che come solfuri, quando il pH della soluzione ha raggiunto un valore opportuno.
- Ad esempio, nel caso dell'antimonio, la concentrazione di ioni  $\text{Sb}^{3+}$  necessaria per precipitare il solfuro  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  è molto minore di quella necessaria per precipitare l'idrossido  $\text{Sb}(\text{OH})_3$ .

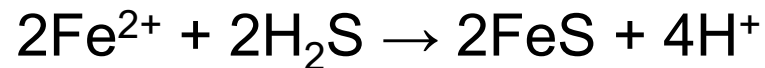
# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione degli elementi come solfuri o idrossidi*

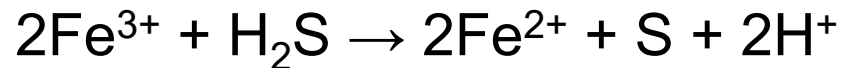
- Per il lantanio, invece, accade il contrario, sicché, in soluzione acquosa, precipita l'idrossido  $\text{La}(\text{OH})_3$  e non il solfuro.
- Il manganese(II) precipita sia come idrossido che come solfuro.
- Il ferro(III) rappresenta un caso limite; cioè: quando il rapporto  $[\text{S}^{2-}]/[\text{OH}^-]$  è elevato precipita  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ , mentre quando è basso precipita  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .
- Ovviamente, in soluzione acida non avviene né l'una né l'altra di queste reazioni, perché si può avere la precipitazione del solfuro di ferro(II):

## Precipitazione e Acidità

### *Precipitazione degli elementi come solfuri o idrossidi*



oppure, se la soluzione è molto acida, si ha la riduzione dello ione  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ :



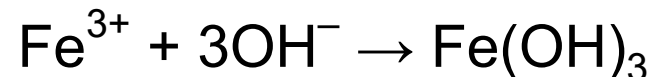
- Si deve, tuttavia, aggiungere che, aumentando lo stato di ossidazione di un determinato elemento (cioè aumentando l'elettronegatività) la precipitazione dell'idrossido è favorita rispetto a quella del solfuro.



# Precipitazione e Acidità

## *pH di precipitazione degli idrossidi*

- Molti cationi formano idrossidi poco solubili; ad esempio, le soluzioni di ferro(III), trattate con una base, danno luogo a precipitazione dell'idrossido  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , molto poco solubile:



- Il pH di precipitazione di un idrossido si può calcolare facilmente se è noto il prodotto di solubilità dell'idrossido stesso.
- Ad esempio, si consideri una soluzione di  $\text{FeCl}_3$  0,01 M. Il prodotto di solubilità dell'idrossido di ferro è:

$$P_s = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 1 \cdot 10^{-35}$$

# Precipitazione e Acidità

## *pH di precipitazione degli idrossidi*

- Poiché  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,01$ , risulta:

$$[\text{OH}^-]^3 = (1 \cdot 10^{-35}) / (1 \cdot 10^{-2}) = 1 \cdot 10^{-33}$$

da cui:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{1 \cdot 10^{-33}} = 1 \cdot 10^{-11}$$

$$\text{pOH} = 11 \text{ e } \text{pH} = 3$$

cioè l'idrossido di ferro(III) comincia a precipitare a  $\text{pH} = 3$ .

- Per ottenere la precipitazione completa del ferro, cioè affinché resti  $[\text{Fe}^{3+}] = 1 \cdot 10^{-5}$ , si calcola:

# Precipitazione e Acidità

## *pH di precipitazione degli idrossidi*

$$[\text{OH}^-]^3 = (1 \cdot 10^{-35}) / (1 \cdot 10^{-5}) = 1 \cdot 10^{-30}$$

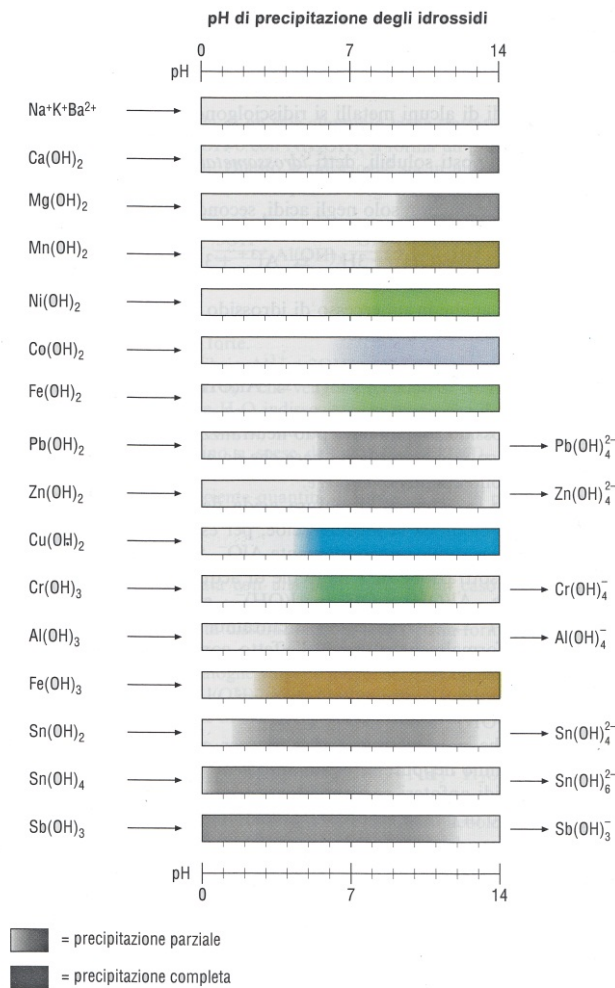
$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{1 \cdot 10^{-30}} = 1 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{pOH} = 10 \text{ e } \text{pH} = 4$$

la precipitazione dell'idrossido di ferro(III) avviene tra  
pH = 3 e pH = 4.

# Precipitazione e Acidità

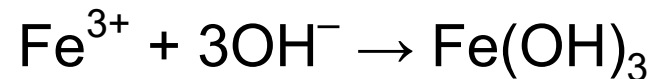
## *pH di precipitazione degli idrossidi*



# Precipitazione e Acidità

## *Anfoterismo degli idrossidi*

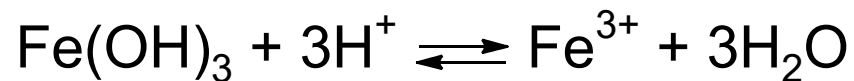
- Gli idrossidi di tutti i metalli, eccetto quelli dei metalli alcalini, di calcio, stronzio, bario e tallio(I), sono poco solubili e vengono precipitati dalle soluzioni dei corrispondenti sali per aggiunta di alcali; ad esempio:



- L'insolubilità degli idrossidi significa che il legame tra il catione e lo ione  $\text{OH}^{-}$  è molto forte.
- Per trattamento con acidi, gli idrossidi si ridisciolgono più o meno facilmente; ad esempio:

# Precipitazione e Acidità

## *Anfoterismo degli idrossidi*

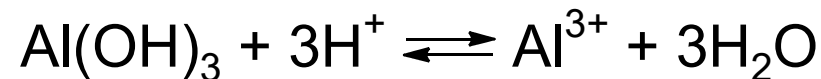


- Infatti, gli ioni  $\text{H}^+$  attraggono gli ioni  $\text{OH}^-$  abbastanza fortemente per formare  $\text{H}_2\text{O}$  indissociata, liberando lo ione  $\text{Fe}^{3+}$ , che passa in soluzione.
- In questo senso, la dissoluzione di un idrossido in acido si può considerare come la reazione inversa dell'idrolisi.
- Gli idrossidi di alcuni metalli si ridisciolgono non solo negli acidi ma anche in un eccesso di alcali.

# Precipitazione e Acidità

## *Anfoterismo degli idrossidi*

- Ciò avviene in quanto essi legano a sé altri ioni  $\text{OH}^-$ , formando composti solubili, detti idrossimetallati, in cui è presente un anione complesso.
- Ad esempio, l'idrossido di alluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  si scioglie non solo negli acidi:



ma anche in un eccesso di idrossido di sodio:



# Precipitazione e Acidità

## *Anfoterismo degli idrossidi*

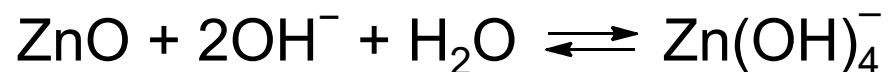
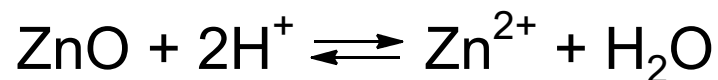
- Dunque, l'idrossido di alluminio può neutralizzare sia gli acidi che le basi, e cioè esso può agire sia da base che da acido; sostanze di questo tipo vengono definite anfotere.
- Oltre a  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , tra gli idrossidi anfoteri più comuni vi sono, per esempio,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , ecc.
- I cationi che non subiscono idrolisi (es.,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ) non danno neppure idrossidi anfoteri.
- Agli idrossidi anfoteri corrispondono generalmente ossidi anfoteri.



# Precipitazione e Acidità

## *Anfoterismo degli idrossidi*

- Un esempio di ossido anfotero è l'ossido di zinco, per cui si ha:



- Generalmente in composti di questo tipo, il contenuto di acqua è variabile, sicché in molti casi, piuttosto che di ossidi e idrossidi, si dovrebbe parlare di ossidi idrati.

## Precipitazione e Acidità

### *Anfoterismo degli idrossidi*

- E' questo, per esempio, il caso dell'ossido di wolframio  $WO_3$ , che nella forma idrata  $WO_3 \cdot H_2O$  è noto anche come acido wolframico ( $H_2WO_4$ ) e ha proprietà basiche così deboli da risultare praticamente insolubile negli acidi.

# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: dimensioni atomiche*

- Le dimensioni atomiche hanno notevole importanza, nel senso che gli idrossidi anfoteri derivano spesso da cationi aventi piccolo raggio ionico ed alta carica.
- Tali piccoli cationi, infatti, esercitano una forza di attrazione molto intensa sugli atomi circostanti.
- Ciò ostacola la dissociazione dello ione  $\text{OH}^-$ , cioè rende debole la base, e contemporaneamente favorisce l'addizione di altri ioni  $\text{OH}^-$ , cioè rende possibile la formazione di idrossimetallati.

# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: dimensioni atomiche*

- Così, ad esempio, lo ione  $\text{Al}^{3+}$  attrae la carica elettronica dalle molecole di acqua circostanti, facilitando la rimozione dei loro protoni e dando luogo all'idrossoalluminato  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .
- Ne consegue che il catione ha comportamento acido (cioè neutralizza le basi), mentre l'anione  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  è una base (cioè neutralizza gli acidi).
- Il cromo(III), che ha un raggio ionico poco diverso da quello dell'alluminio(III) (cioè di  $\sim 0,5 \text{ \AA}$ ), si comporta in modo analogo.

# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: elettronegatività del metallo*

- Quando da un idrossido di un determinato elemento si stacca uno ione  $\text{OH}^-$ , un elettrone, originariamente condiviso tra l'ossigeno e quell'elemento, passa esclusivamente all'ossigeno.
- Ciò può accadere solo se il legame tra l'ossigeno e l'altro elemento è già abbastanza polare, ossia, se quell'elemento ha una bassa elettronegatività.
- Ne consegue che gli idrossidi più basici sono quelli dei metalli alcalini e alcalino-terrosi.

# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: elettronegatività del metallo*

- Altri idrossidi sono non soltanto più deboli, cioè meno dissociati, ma anche meno solubili.
- Quando l'ossigeno di un gruppo  $\text{OH}^-$  ha una forte carica negativa, una parte di questa passa sull'idrogeno.
- Sicchè l'atomo di idrogeno perde quasi completamente la possibilità di dissociarsi come protone.
- Pertanto, una base forte non può avere anche proprietà acide.

# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: elettronegatività del metallo*

- D'altra parte quando l'ossigeno di un gruppo  $\text{OH}^-$  ha solo una debole carica negativa, l'idrogeno è facilmente dissociabile come protone ed il composto risulta acido.
- Inoltre, poiché il legame fra l'ossigeno e l'altro elemento non è molto polare, la separazione di un gruppo  $\text{OH}^-$  risulta difficile.
- Pertanto, un acido forte non può agire come base.
- Infine, quando il legame tra l'ossigeno e l'altro elemento è solo moderatamente polare, l'idrossido risulta avere proprietà anfotere.

# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: elettronegatività del metallo*

- Infatti, gli idrossidi anfoteri possono essere solo debolmente acidi e debolmente basici.
- Da questo punto di vista, pertanto, si può far rientrare l'anfoterismo nella questione più generale delle proprietà acido-base dei composti.
- Pertanto, se si considera la tavola periodica degli elementi da sinistra a destra, passando dagli elementi metallici a quelli non metallici, si nota una completa inversione delle proprietà degli ossidi.



# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: elettronegatività del metallo*

- Si passa così da ossidi nettamente basici ad ossidi nettamente acidi.
- Più esattamente, si nota che i metalli che formano ossidi o idrossidi anfoteri si trovano in una zona compresa fra gli elementi significativamente metallici (a sinistra della tavola) e quelli significativamente non metallici (a destra della tavola).
- Negli idrossidi anfoteri, tra il metallo e l'ossigeno vi è una differenza di elettronegatività troppo piccola perché gli idrossidi siano basi forti, ma troppo grande perché siano acidi forti.

# Precipitazione e Acidità

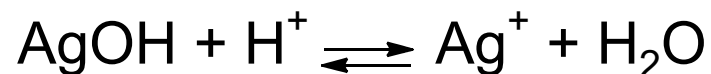
## *Cause dell'anfoterismo: elettronegatività del metallo*

- Nell'idrossido di cesio  $\text{CsOH}$ , la differenza di elettronegatività tra il cesio e l'ossigeno è abbastanza grande ( $3,5 - 0,7 = 2,8$ ) sicchè esso è una base forte.
- Nel composto  $\text{ClOH}$ , invece, la differenza di elettronegatività è molto piccola ( $3,5 - 3 = 0,5$ ) ed il composto risulta acido.
- Nell'idrossido di argento  $\text{Ag(OH)}$ , la differenza di elettronegatività ha un valore intermedio ( $3,5 - 1,8 = 1,7$ ).

# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: elettronegatività del metallo*

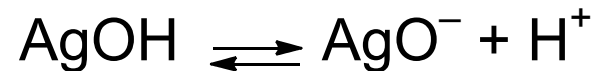
- L'atomo di argento attrae gli elettroni dell'ossigeno abbastanza da non perdere facilmente lo ione  $\text{OH}^-$ , ma non tanto da liberare facilmente lo ione  $\text{H}^+$ .
- Dimodoché, se l'idrossido viene trattato con un acido forte, esso agisce da base, in quanto gli ioni  $\text{H}^+$  attraggono gli ioni  $\text{OH}^-$  abbastanza fortemente per formare  $\text{H}_2\text{O}$ :



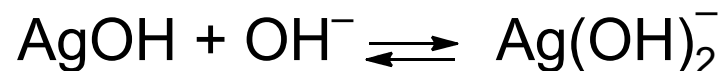
# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: elettronegatività del metallo*

- Se, invece, l'idrossido di argento viene trattato con una base forte si comporta da acido, cioè cede ioni  $H^+$ :



o meglio addiziona ioni  $OH^-$ :



- Interessante è il caso di alcuni elementi che danno luogo a diversi ossidi e idrossidi, corrispondenti a differenti stati di ossidazione.

# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: elettronegatività del metallo*

- Poiché per un dato elemento l'elettronegatività aumenta all'aumentare del numero di ossidazione, risulta che:
  - gli ossidi e gli idrossidi corrispondenti agli stati di ossidazione più bassi sono basici;
  - gli ossidi e gli idrossidi corrispondenti agli stati di ossidazione più alti sono acidi;
  - gli ossidi e gli idrossidi corrispondenti agli stati di ossidazione intermedi sono anfoteri.

# Precipitazione e Acidità

*Cause dell'anfoterismo: elettronegatività del metallo*

N. di ossidazione	Ossido	Idrossido	Carattere	Colore
+2	MnO	Mn(OH) <sub>2</sub>	base forte	bianco
+3	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn(OH) <sub>3</sub>	base debole	bruno
+4	MnO <sub>2</sub>	Mn(OH) <sub>4</sub>	anfotero	nero
+5	Mn <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (?)	MnO(OH) <sub>3</sub> = H <sub>3</sub> MnO <sub>4</sub>	acido debole	azzurro
+6	MnO <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	acido forte	verde
+7	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	MnO <sub>3</sub> OH <sub>2</sub> = HMnO <sub>4</sub>	acido fortissimo	violetto

# Precipitazione e Acidità

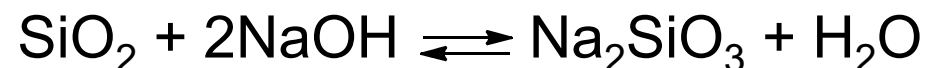
## *Cause dell'anfoterismo: solubilità dell'idrossido*

- Gli equilibri di dissociazione acida o basica degli ossidi e degli idrossidi anfoteri dipendono direttamente dall'equilibrio di dissociazione ionica dell'idrossido, cioè dal suo prodotto di solubilità.
- Gli atomi di ossigeno o i gruppi  $\text{OH}^-$  possono formare dei legami tra i cationi, detti ponti di ossigeno, che essendo abbastanza forti, conferiscono a molti di questi ossidi o idrossidi una struttura polimerica e quindi contribuiscono notevolmente alla loro insolubilità.

# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: solubilità dell'idrossido*

- In pratica, gli ossidi e gli idrossidi che non si sciolgono in acqua, sono solubili negli acidi forti se hanno proprietà basiche, oppure nelle basi forti se hanno proprietà acide.
- Dimodoché si può riconoscere se un determinato composto è di natura acida o basica.
- Ad esempio, il biossido di silicio,  $\text{SiO}_2$ , non dà alcuna reazione con gli acidi, ma reagisce con gli alcali dando un silicato:





# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: solubilità dell'idrossido*

- Se gli ossidi e gli idrossidi non si sciolgono facilmente negli acidi o nelle basi, si può ricorrere alla fusione con ossidi acidi o basici.
- In ogni caso, l'insolubilità limita notevolmente il campo di pH in cui si possono osservare le proprietà acide o basiche.
- Inoltre, essa fa sì che tali proprietà appaiano molto spesso indebolite.
- Se un ossido è assolutamente insolubile può essere difficile stabilire se esso è di natura acida o basica.

## Precipitazione e Acidità

### *Cause dell'anfoterismo: solubilità dell'idrossido*

- Molto spesso, numerosi idrossidi vengono considerati non anfoteri soltanto perché sono molto poco solubili.

# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: polarizzazione*

- E' inoltre da tener presente che il catione polarizza lo ione  $\text{OH}^-$  negli idrossidi (oppure lo ione  $\text{O}^{2-}$  negli ossidi).
- Anche questa polarizzazione, tuttavia, non può essere considerata da sola come causa dell'anfoterismo.
- Infatti, se si considera, ad esempio, la sequenza Zn-Cd-Hg, si osserva che:
  - l'idrossido di zinco è anfotero;
  - l'idrossido di cadmio non è anfotero;
  - l'idrossido di mercurio è debolmente anfotero.

# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: polarizzazione*

- Tale irregolarità dipende anche dalla stabilità del reticolo cristallino formato dall'ossido di mercurio.
- Bisogna, inoltre, aggiungere che, mentre l'idrossido di zinco è anfotero, l'idrossido di manganese  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  non lo è.
- Questa differenza di comportamento si spiega probabilmente con il fatto che il potere polarizzante dei cationi bivalenti dei sottogruppi B è più forte di quello di un catione come  $\text{Mn}^{2+}$  che deriva da un elemento situato al centro della I serie di transizione e che ha il livello  $d$  occupato solo a metà.

# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: polarizzazione*

- In generale, si può dire che, per un determinato idrossido, i 2 equilibri di dissociazione acida e di dissociazione basica si possono avere contemporaneamente se la polarizzazione dello ione  $\text{OH}^-$  da parte del catione non è né troppo forte né troppo debole.
- Se tale polarizzazione è troppo forte si ha solo il comportamento acido, mentre se è troppo debole si ha solo il comportamento basico.

# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: polarizzazione*

- Pertanto è possibile distinguere 3 tipi di ossidi:
  - 1) gli ossidi ionici, in cui l'ossigeno è scarsamente polarizzato e che risultano basici;
  - 2) gli ossidi covalenti, in cui l'ossigeno è molto polarizzato e che hanno un comportamento acido;
  - 3) ossidi anfoteri, in cui l'ossigeno è più o meno polarizzato, costituiti da reticoli molecolari covalenti indefinitamente estesi oppure da reticoli ionici a bassa coordinazione.

# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: polarizzazione*

- Si può aggiungere che, quando la concentrazione degli ioni  $\text{OH}^-$  è estremamente elevata, anche alcune sostanze che normalmente non sono affatto acide possono formare complessi e passare in soluzione.
- Ad esempio, anche l'idrossido di bario,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , che è una base molto forte è alquanto più solubile nell'idrossido di sodio concentrato che non in quello diluito.

# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: costanti di dissociazione*

- Un idrossido anfotero, di formula generica MOH, ha ovviamente 2 costanti di dissociazione: una costante acida  $K_A$  ed una costante basica  $K_B$ .
- Secondo che sia  $K_A > K_B$  oppure  $K_A < K_B$  l'idrossido ha prevalentemente proprietà acide o basiche.
- Ad esempio, l'idrossido di argento, AgOH, che ha  $pK_A = 17$  e  $pK_B = 8$ , è prevalentemente basico.
- L'idrossido di vanadile,  $VO_2OH$ , che ha  $pK_A = 8$  e  $pK_B = 15$ , è prevalentemente acido.



# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: costanti di dissociazione*

- Esistono anche elettroliti anfoteri con proprietà acide e basiche di ugual forza.
- A parte l'acqua, che è un caso particolare, si può citare per esempio l'idrossido di gallio,  $\text{Ga}(\text{OH})_3$ , le cui costanti  $K_{A1}$  e  $K_{B1}$  sono quasi uguali:  $2 \cdot 10^{-11}$  e  $3 \cdot 10^{-11}$ .

# Precipitazione e Acidità

## *Effetti dell'anfoterismo*

- Molte proprietà degli elementi variano parallelamente al carattere dei loro ossidi e, in particolare, sono collegate all'anfoterismo.
- Gli elementi che formano gli ossidi più basici, formano anche i sali meno idrolizzabili. E viceversa.
- Gli elementi che formano gli ossidi più acidi, formano anche solfuri anfoteri, noti come solfoanidridi.
- Gli elementi che formano gli ossidi più acidi, formano gli alogenuri più covalenti (più solubili nei solventi organici) e alogeno-complexi con gli alogeni più pesanti.

# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità degli idrossidi anfoteri in funzione del pH*

- Si consideri una soluzione acida, contenente un sale di formula generica MX, che è dissociato in  $M^+$  e  $X^-$ .
- Per aggiunta di un idrossido, il pH aumenta, cioè aumenta la concentrazione degli ioni  $OH^-$ , finché si raggiunge il prodotto di solubilità dell'idrossido MOH:

$$P_s = [M^+][OH^-]$$

- A questo punto, l'idrossido comincia a precipitare.

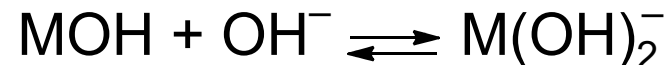
## Precipitazione e Acidità

### *Solubilità degli idrossidi anfoteri in funzione del pH*

- Tenendo presente che  $[H^+][OH^-] = K_w$ , si può scrivere:

$$[M^+] = \frac{P_s}{[OH^-]} = \frac{P_s [H^+]}{K_w}$$

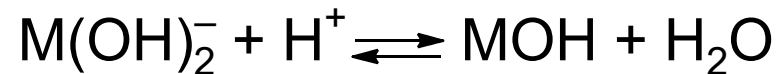
- Questa relazione ci permette di calcolare la concentrazione degli ioni  $M^+$  ai diversi valori del pH in soluzione acida.
- Se l'idrossido è anfotero, in soluzione basica si ha l'equilibrio:



# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità degli idrossidi anfoteri in funzione del pH*

- Il valore di  $[M(OH)_2^-]$  si può ricavare tenendo presente che l'equilibrio:



è caratterizzato da una costante  $K$ :

$$K = [M(OH)_2^-][H^+]$$

- La costante  $K$  è determinabile sperimentalmente ed in molti casi è conosciuta.

# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità degli idrossidi anfoteri in funzione del pH*

- Pertanto:

$$[\text{M}(\text{OH})_2^-] = \frac{K}{[\text{H}^+]}$$

- Trascurando la concentrazione di MOH disciolto, la solubilità dell'idrossido è data dall'espressione:

$$S = [\text{M}^+] + [\text{M}(\text{OH})_2^-]$$

- Cioè, per quanto detto, si ha:

$$S = \frac{P_s [\text{H}^+]}{K_w} + \frac{K}{[\text{H}^+]}$$

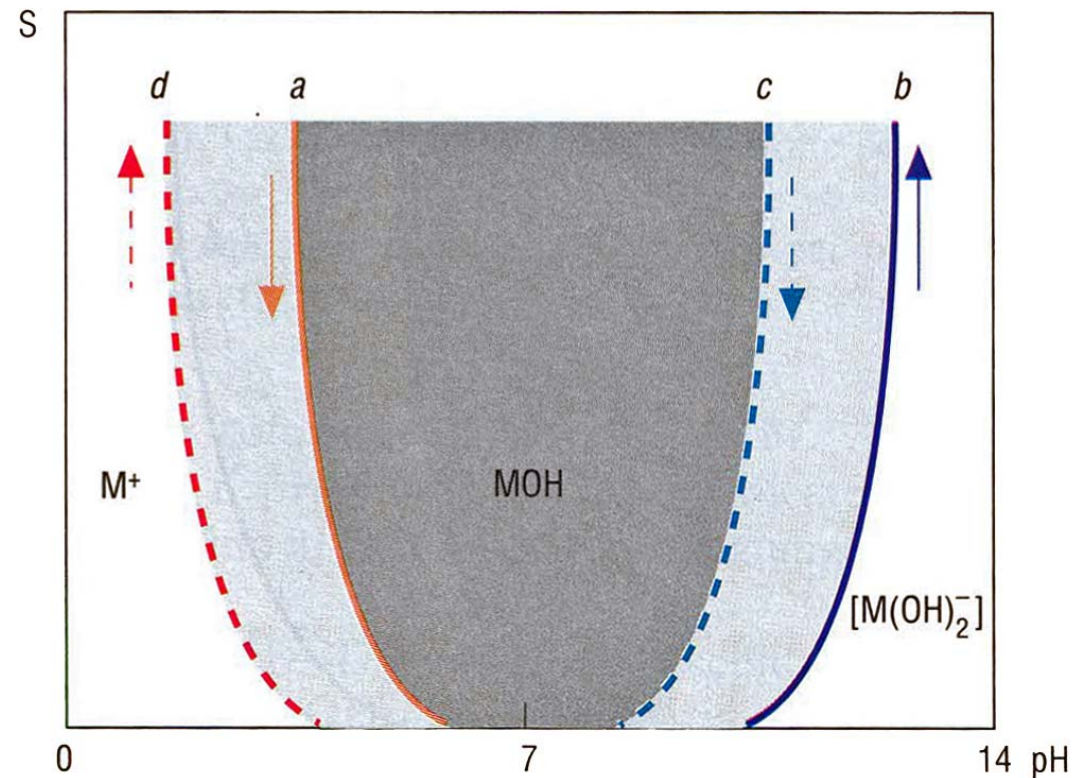
# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità degli idrossidi anfoteri in funzione del pH*

- Questa espressione è valida per la soluzione satura e si presta ad alcune approssimazioni.
- Per elevati valori di  $[H^+]$ , il termine  $K/[H^+]$  diventa trascurabile rispetto a  $Ps[H^+]/K_w$ , mentre in ambiente basico accade il contrario.
- Se si riporta in un diagramma il valore di S in funzione del pH, si ottiene una curva formata da 2 parti, in cui la prima varia secondo l'espressione  $(Ps/K_w)10^{-pH}$  e la seconda secondo l'espressione  $K10^{pH}$ .

# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità degli idrossidi anfoteri in funzione del pH*



**Solubilità di un idrossido anfotero MOH in funzione del pH**



# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità degli idrossidi anfoteri in funzione del pH*

- In teoria, i rami “c” e “d” dovrebbero coincidere rispettivamente con i rami “b” e “a”, ma in pratica ciò non avviene.
- Infatti, gli idrossidi spesso subiscono il fenomeno dell'invecchiamento, cioè si trasformano in forme addensate che richiedono per la dissoluzione un pH diverso da quello di precipitazione.
- Si potrebbero raccordare i fenomeni reali indicando vari prodotti di solubilità apparenti e quindi tracciando varie curve di solubilità a seconda del grado di invecchiamento dell'idrossido.

# Precipitazione e Acidità

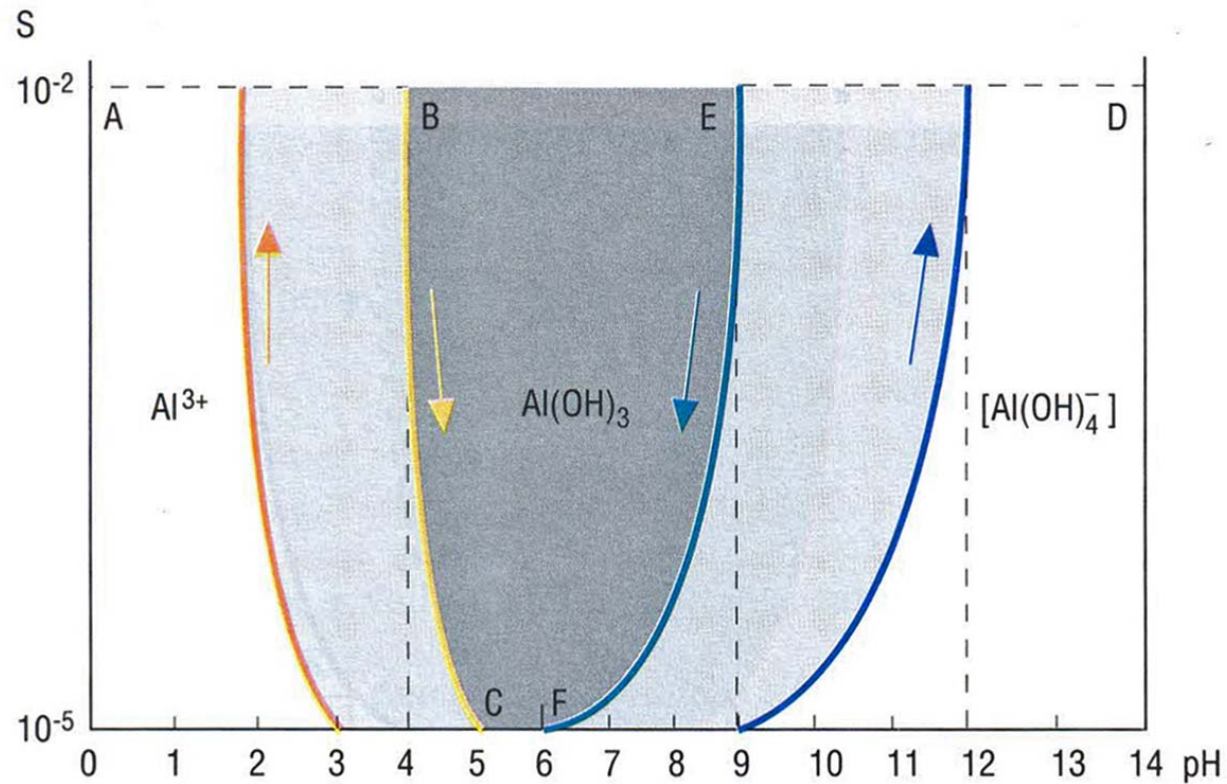
## *Solubilità degli idrossidi anfoteri in funzione del pH*

- La precipitazione dell'idrossido di un dato catione avviene in un intervallo di pH che dipende dalla carica del catione stesso.
- Approssimativamente si ha:

Reazione	Intervallo di precipitazione
$M^+ + OH^- \rightarrow MOH$	3 unità di pH
$M^{2+} + 2OH^- \rightarrow M(OH)_2$	1,5 unità di pH
$M^{3+} + 3OH^- \rightarrow M(OH)_3$	1 unità di pH
$M^{4+} + 4OH^- \rightarrow M(OH)_4$	0,75 unità di pH

# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità di $\text{Al}(\text{OH})_3$ in funzione del pH*



**Solubilità dell'idrossido di alluminio in funzione del pH  
(valori approssimati)**

# Precipitazione e Acidità

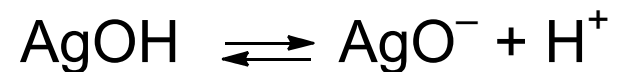
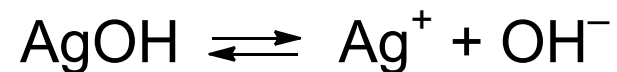
## *Disidratazione degli idrossidi*

- Alcuni cationi di metalli pesanti, quando reagiscono con una soluzione basica, danno un precipitato costituito non da un idrossido, bensì da un ossido.
- Ad esempio, se una soluzione acida di nitrato mercurico  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  viene neutralizzata con alcali, precipita l'ossido  $\text{HgO}$  e non l'idrossido  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ .
- In alcuni casi, in un primo tempo precipita l'idrossido, ma successivamente l'idrossido precipitato disidrata spontaneamente, fornendo l'ossido.

# Precipitazione e Acidità

## *Disidratazione degli idrossidi*

- Reazioni di questo tipo, in molti casi, dipendono dall'anfoterismo dell'idrossido.
- L'idrossido di argento si può dissociare secondo le equazioni:



- In soluzione, la concentrazione del composto AgOH indissociato non può superare un certo valore.

# Precipitazione e Acidità

## *Disidratazione degli idrossidi*

- Se gli ioni  $\text{Ag}^+$  e  $\text{AgO}^-$  sono presenti in concentrazione tale che il prodotto  $[\text{Ag}^+][\text{AgO}^-]$  superi tale valore, avviene la reazione:



- Analoghe considerazioni possono essere fatte per altri metalli, quali mercurio, rame, piombo, zinco, ecc.
- In vari casi, prima della precipitazione dell'idrossido, si può avere la precipitazione di idrossidosali.

# Precipitazione e Acidità

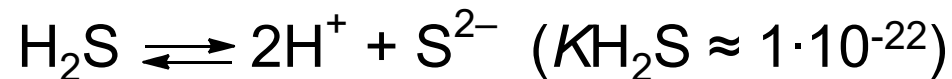
## *Disidratazione degli idrossidi*

- Ad esempio, il bismuto esiste come ione  $\text{Bi}^{3+}$  a  $\text{pH} = 0$ ; in soluzione meno acida esso forma i composti  $\text{Bi}(\text{OH})\text{Cl}_2$ ,  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$ ,  $\text{BiOCl}$ , aventi solubilità gradatamente decrescente e, infine, a  $\text{pH} = 5$ , esso dà luogo al composto  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  insolubile ( $\text{pPs} = 30$ ).

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri*

- Poiché molti elementi formano solfuri poco solubili, in analisi si profitta di ciò per precipitarli mediante ioni  $S^{2-}$  (o anche  $HS^-$ ).
- Gli ioni  $S^{2-}$  necessari per la precipitazione sono forniti dal solfuro di idrogeno,  $H_2S$ , che in soluzione acquosa è un acido molto debole, dissociandosi secondo l'equazione complessiva:



- Da questa relazione di equilibrio risulta che, diminuendo la concentrazione degli ioni  $H^+$ , l'equilibrio si sposta verso destra e quindi aumenta la concentrazione degli ioni  $S^{2-}$ .



# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri*

- In altri termini, quanto meno acida è la soluzione, tanto maggiore è la concentrazione degli ioni  $S^{2-}$ .
- Il pH di precipitazione dei vari solfuri si può calcolare conoscendo la costante di dissociazione di  $H_2S$  ed il prodotto di solubilità dei solfuri.
- Per un generico solfuro  $MeS$  il prodotto di solubilità è dato dalla relazione:

$$P_s = [Me^{2+}][S^{2-}]$$

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri*

da cui si deduce:

$$[S^{2-}] = \frac{Ps}{[Me^{2+}]}$$

- Dalla costante dell'acido risulta che:

$$K_{H_2S} = \frac{[H^+]^2 [S^{2-}]}{[H_2S]} = 1 \cdot 10^{-22}$$

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri*

- Poiché una soluzione acquosa satura di H<sub>2</sub>S, a temperatura ambiente, ha una concentrazione ~0,1 M, si può scrivere:

$$[H^+]^2[S^{2-}] = (1 \cdot 10^{-22})(0,1) = 1 \cdot 10^{-23}$$

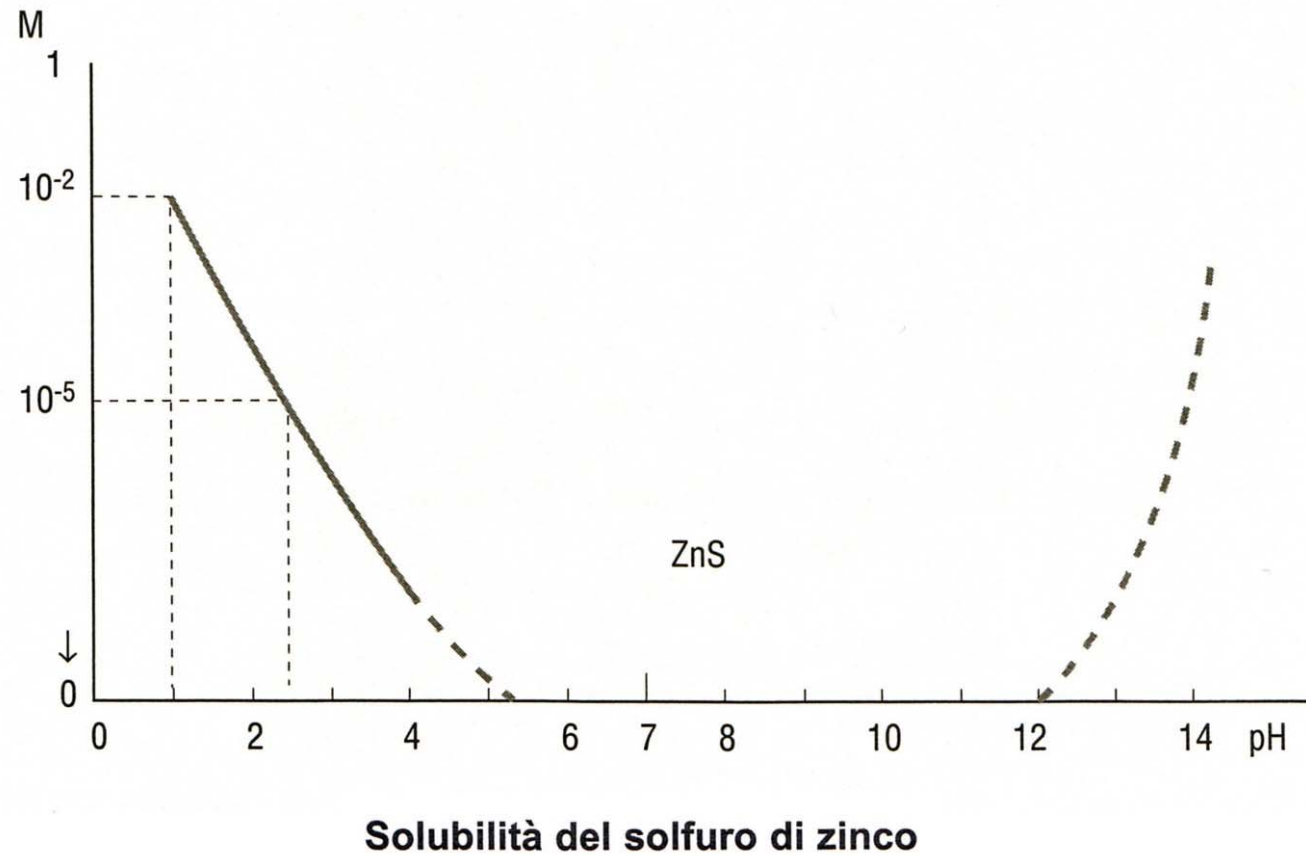
$$[H^+]^2 = \frac{1 \cdot 10^{-23}}{[S^{2-}]}$$

sostituendo in questa espressione il valore di [S<sup>2-</sup>] ricavato sopra:

$$[H^+]^2 = \frac{1 \cdot 10^{-23} [Me^{2+}]}{[Ps]}$$

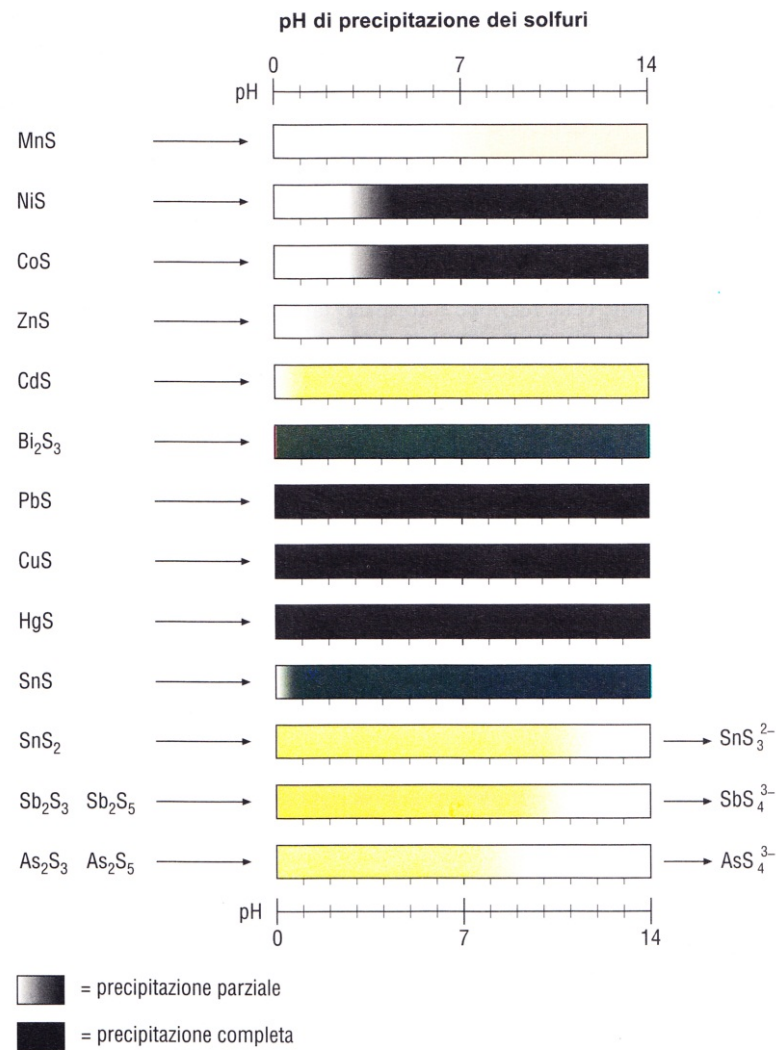
# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri*



# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri*



# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri*

- Aggiustando il pH della soluzione in maniera opportuna, cioè regolando la concentrazione degli ioni  $S^{2-}$ , si può fare in modo di precipitare solo i solfuri meno solubili.
- In questo modo, i solfuri vengono separati dai cationi che formano solfuri più solubili e che quindi restano in soluzione.
- Ad esempio, a  $pH = 0,5$  possono precipitare solo i solfuri di arsenico, antimonio, stagno, mercurio, rame, piombo, bismuto e cadmio, che hanno  $P_s < 1 \cdot 10^{-23}$ .

# Precipitazione e Acidità

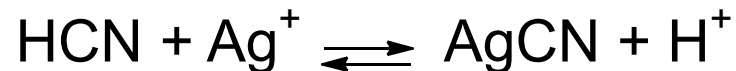
## *Precipitazione dei solfuri*

- A  $\text{pH} = 0,5$ , infatti, lo zinco, il cobalto, il nichel ed il manganese restano in soluzione e vengono precipitati solo a  $\text{pH}$  più elevato.
- Bisogna, tuttavia, tenere presente che, dato il margine di sicurezza non molto largo, e data la possibilità di fenomeni di co-precipitazione e post-precipitazione, talvolta nella pratica analitica, si può avere la precipitazione del solfuro di zinco.

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri: effetti sul pH*

- Come una variazione del pH può portare alla formazione di precipitati, così la formazione di un precipitato può portare a variazioni del pH.
- Si consideri una soluzione di HCN 1N; essendo  $pK_A = 9$ , si ha che  $pH = 4,5$ .
- Per aggiunta di nitrato di argento precipita il cianuro di argento, praticamente insolubile, secondo l'equazione:

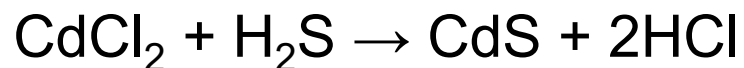




# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri: effetti sul pH*

- Se si aggiunge 1 equivalente di ioni  $\text{Ag}^+$  si può dire che si forma una concentrazione di  $[\text{H}^+] = 1$ , e cioè il pH della soluzione diminuisce da 4,5 a 0.
- La variazione di pH è particolarmente importante nel caso della precipitazione analitica dei solfuri.
- Infatti, durante la reazione di precipitazione l'acido debole scompare mentre si forma l'acido forte HCl.
- Ad esempio:



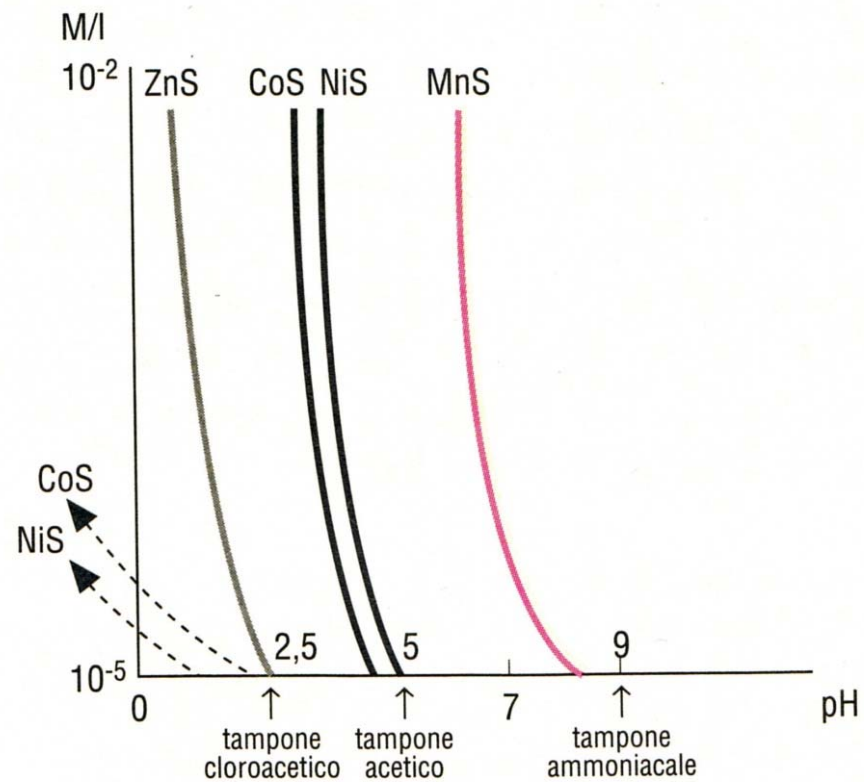
# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri: effetti sul pH*

- Ciò porta ad un sensibile aumento dell'acidità e quindi ad una variazione significativa del pH.
- Tale fenomeno può rendere incompleta la precipitazione di alcuni solfuri, specialmente quella del solfuro di cadmio.
- Di qui deriva la regola di controllare il pH della soluzione non solo prima della precipitazione con  $\text{H}_2\text{S}$ , ma anche dopo.
- Se il pH risulta diminuito, conviene ripristinarlo e trattare ancora con  $\text{H}_2\text{S}$  per completare la precipitazione.

# Precipitazione e Acidità

## Precipitazione dei solfuri: Zn, Co, Ni, Mn



**Solubilità di solfuri**

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri: Zn, Co, Ni, Mn*

- A pH = 2,5, cioè in una soluzione tamponata con acido cloroacetico/cloroacetato sodico precipita solo il solfuro di zinco.
- A pH = 5, cioè in una soluzione tamponata con acido acetico/acetato sodico precipitano i solfuri di zinco, cobalto e nichel, mentre il manganese rimane in soluzione.
- A pH = 9, cioè in una soluzione tamponata con ammonio idrossido/ammonio cloruro, precipitano tutti assieme i solfuri di zinco, cobalto, nichel e manganese.

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri: Zn, Co, Ni, Mn*

- Quindi, aggiustando il pH della soluzione con opportuni successivi tamponamenti, si può precipitare in un primo tempo esclusivamente lo zinco.
- Successivamente si precipitano insieme il cobalto e il nichel e, infine, si precipita il manganese.
- In pratica, tale separazione si esegue solo in casi particolari; in genere si preferisce precipitare i quattro solfuri insieme a  $\text{pH} \approx 9$  e successivamente si ricercano i singoli elementi.

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri: ridissoluzione*

- La dissoluzione dei solfuri negli acidi avviene generalmente in condizioni molto diverse da quelle di precipitazione.
- Infatti, nella precipitazione si opera in eccesso di  $\text{H}_2\text{S}$ , mentre nella ridissoluzione, la concentrazione del catione è dello stesso ordine di quella dello ione  $\text{S}^{2-}$ .
- Pertanto, i calcoli sul pH di ridissoluzione dei solfuri richiedono tante approssimazioni, che i risultati non sempre concordano con i valori sperimentali.

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri: ridissoluzione*

- Bisogna aggiungere che i solfuri subiscono in generale il fenomeno dell'invecchiamento, per cui essi si ridisciolgono ad un pH talvolta notevolmente inferiore a quello di precipitazione o a quello che si potrebbe calcolare.
- Particolarmente notevole è l'invecchiamento del solfuro di nichel e del solfuro di cobalto, i quali precipitano a  $\text{pH} \approx 5$ , ma una volta precipitati non si ridisciolgono facilmente nemmeno in HCl concentrato.

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri: ridissoluzione*

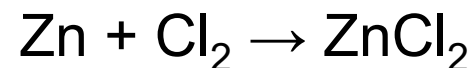
- Le curve di ridissoluzione di CoS e NiS seguono un andamento molto diverso da quelle di precipitazione.
- Nel procedimento analitico si profitta di ciò per separare i solfuri di cobalto e di nichel dai solfuri di zinco e di manganese, i quali si ridisciolgono facilmente in acido cloridrico concentrato.
- Per ridisciogliere i solfuri di cobalto e nichel si ricorre all'acido nitrico, che ossida gli ioni  $S^{2-}$  in modo da spostare l'equilibrio di dissociazione verso destra fino alla completa dissoluzione del solfuro stesso (es.,  $NiS \rightleftharpoons Ni^{2+} + S^{2-}$ ).



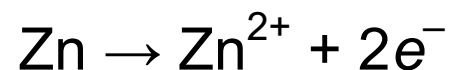
# Ossidazione e Riduzione

## *Ossidanti e riducenti*

- Ossidazioni sono tutte le reazioni che avvengono con perdita di elettroni.
- Ad esempio, la reazione tra zinco e cloro, che dà cloruro di zinco secondo l'equazione:



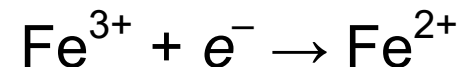
è una reazione di ossidazione in quanto lo zinco, passando da Zn a  $\text{Zn}^{2+}$  perde 2 elettroni:



# Ossidazione e Riduzione

## *Ossidanti e riducenti*

- Analogamente, riduzioni sono tutte le reazioni che avvengono con guadagno di elettroni.
- Ad esempio:



- Una sostanza per ossidarsi, cioè per cedere elettroni, richiede un reagente, detto ossidante, che acquisti quegli stessi elettroni, cioè che subisca una riduzione.

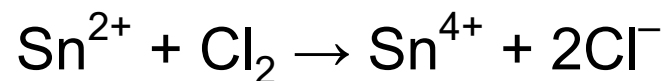
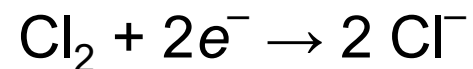
# Ossidazione e Riduzione

## *Ossidanti e riducenti*

- Pertanto, ogni reazione di ossidazione avviene contemporaneamente ad una reazione di riduzione; la reazione complessiva si chiama reazione di ossido-riduzione.
- Gli elettroni assorbiti dall'ossidante sono in numero eguale a quelli del riducente.
- Ciò appare chiaro se si scrive ogni reazione di ossido-riduzione separando le 2 equazioni parziali.
- Ad esempio, la reazione tra cloruro di stagno(II) e cloro si può schematizzare come segue:

# Ossidazione e Riduzione

## *Ossidanti e riducenti*



- Dall'esempio si evince che una perdita di elettroni equivale ad un aumento del numero di ossidazione e, analogamente, un acquisto di elettroni equivale ad una diminuzione del numero di ossidazione.

# Ossidazione e Riduzione

## *Ossidanti e riducenti*

- In generale chiamando *Ox* la forma ossidata e *Red* la forma ridotta, si ha:



- La forma ossidata e la forma ridotta che intervengono in ciascuno di tali equilibri costituiscono una coppia di ossidoriduzione o sistema redox.
- Le varie coppie redox si indicano scrivendo prima la forma ossidata e poi quella ridotta:  $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , ecc.

# Ossidazione e Riduzione

## *Ossidanti e riducenti*

- Se la forma ossidata di una coppia ha molta tendenza a prendere elettroni, si dice che è un ossidante forte.
- In tal caso, l'equilibrio è molto spostato verso la forma ridotta, che risulta quindi la forma più stabile (es.,  $\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ ).
- Viceversa, se la forma ossidata ha poca tendenza a prendere elettroni, si tratta di un ossidante debole.
- In tal caso, l'equilibrio è spostato verso la forma ossidata e la forma ridotta è poco stabile (es.,  $\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ ).

# Ossidazione e Riduzione

## *Ossidanti e riducenti*

- Se la forma ridotta è molto poco stabile, cioè se ha molta tendenza ad ossidarsi, allora si parla di forte riducente.
- Ad esempio, la coppia  $\text{Na}^+/\text{Na}$  è costituita da una forma ossidata molto stabile ( $\text{Na}^+$ ) e da una forma ridotta facilmente ossidabile ( $\text{Na}$ ); quindi il sodio è un forte riducente.

# Ossidazione e Riduzione

## *Serie dei potenziali normali*

- Poiché l'ossidazione consiste in un trasferimento di elettroni, il potere ossidante o riducente viene espresso con una grandezza fisica, nota come potenziale redox ( $E$ ) espresso in volt (V).
- Il potenziale che ha una coppia quando la concentrazione della forma ossidata, [Ox], è uguale alla concentrazione della forma ridotta [Red], si chiama potenziale normale ( $E^0$ ).
- Per le sostanze gassose la pressione deve essere pari a 1 atm; le sostanze poco solubili devono essere presenti come corpo di fondo.



# Ossidazione e Riduzione

## *Serie dei potenziali normali*

Serie dei potenziali normali (T = 25 °C; pH = 0)

$F_2/2F^-$	2,85 volt	$Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$	0,50 volt
$S_2O_8^{2-}/2SO_4^{2-}$	2,00	$Cu^{2+}/Cu$	0,34
$H_2O_2/H_2O$	1,77	$As^{3+}/As$	0,25
$PbO_2/Pb^{2+}$	1,75	$Bi^{3+}/Bi$	0,23
$HBiO_3/Bi^{3+}$	1,70	$Sn^{4+}/Sn^{2+}$	0,15
$MnO_4^-/Mn^{2+}$	1,52	$Sb^{3+}/Sb$	0,10
$Au^{3+}/Au$	1,40	$2H^+/H_2$	0,00
$Cl_2/2Cl^-$	1,36	$Pb^{2+}/Pb$	-0,13
$Ce^{4+}/Ce^{3+}$	1,30	$Sn^{2+}/Sn$	-0,14
$Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$	1,30	$Cd^{2+}/Cd$	-0,40
$MnO_2/Mn^{2+}$	1,28	$Cr^{3+}/Cr^{2+}$	-0,40
$O_2/2H_2O$	1,23	$Fe^{2+}/Fe$	-0,44
$Br_2/2Br^-$	1,00	$CO_2/C_2O_4^{2-}$	-0,5
$NO_2^-/NO$	0,99	$S/S^{2-}$	-0,60
$NO_3^-/NO$	0,96	$Zn^{2+}/Zn$	-0,76
$Ag^+/Ag$	0,81	$Al^{3+}/Al$	-1,66
$Hg^+/Hg$	0,80	$Mg^{2+}/Mg$	-2,37
$Fe^{3+}/Fe^{2+}$	0,77	$Na^+/Na$	-2,70
$AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}$	0,60	$Cs^+/Cs$	-2,90
$I_2/2I^-$	0,54	$Li^+/Li$	-3,04

# Ossidazione e Riduzione

## *Serie dei potenziali normali*

<i>ossidanti</i>	↑	biossido di piombo	ioduro	
		permanganato	solfo ferroso	
		bicromato	cloruro di stagno(II)	
		acido nitrico concentrato	stagno	
		cloro	ione solfuro	
		bromo	solfiti (SO <sub>2</sub> )	
		acqua ossigenata	zinco	
		iodio	↓	magnesio

# Ossidazione e Riduzione

## *Serie dei potenziali normali*

- In chimica analitica, le reazioni di ossido-riduzione hanno una grande importanza.
- Inoltre, molte reazioni di ossido-riduzione avvengono con cambiamenti di colore caratteristici.
- Ad esempio, il manganese(II) che è di colore rosa può ossidarsi a ione  $\text{MnO}_4^{2-}$ , che è verde, o anche a ione  $\text{MnO}_4^-$ , che è di colore violetto; lo ione  $\text{CrO}_4^{2-}$  che è giallo, può essere ridotto a ione  $\text{Cr}^{3+}$ , che è di colore verde, ecc.

# Ossidazione e Riduzione

## *Variazione del potenziale con la concentrazione*

- Il potenziale di ossido-riduzione varia con la concentrazione degli ioni secondo la relazione di Nernst:

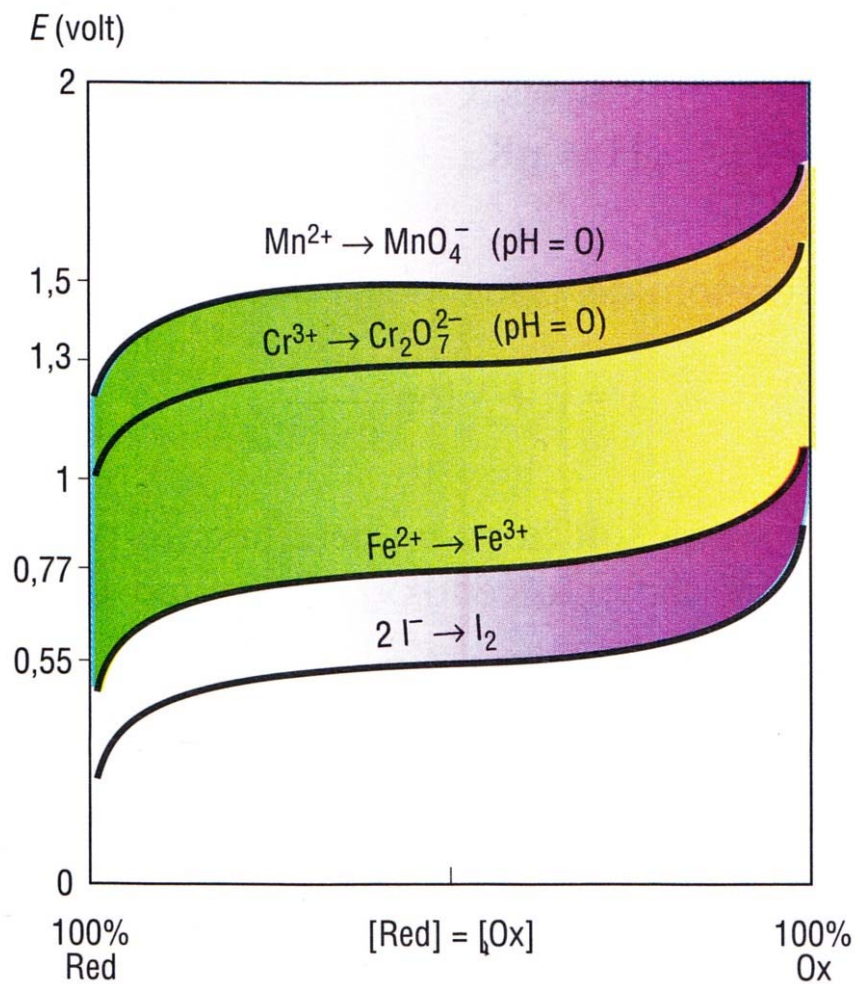
$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

dove  $n$  è il numero degli elettroni scambiati,  $E^0$  il potenziale normale di ossido-riduzione.

- Dalla formula di Nernst si vede che anche variando notevolmente il rapporto  $[\text{Ox}]/[\text{Red}]$  il potenziale non varia molto.

# Ossidazione e Riduzione

## *Variation of potential with concentration*



# Ossidazione e Riduzione

## *Tamponamento redox*

- Le soluzioni che contengono contemporaneamente un ossidante ed il riducente coniugato permettono di fissare praticamente il potenziale di ossidoriduzione ad un valore determinato.
- Esiste del resto una evidente analogia fra la formula di Nernst

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

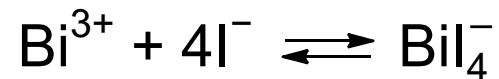
e la formula delle soluzioni tampone:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{A}} + \log \frac{C_{\text{S}}}{C_{\text{A}}}$$

# Ossidazione e Riduzione

## *Tamponamento redox*

- Ad esempio, il bismuto(III) reagisce con lo ioduro di potassio, formando un complesso arancione, secondo la reazione:



- Quando si ricerca il bismuto con questa reazione, tutti gli ossidanti degli ioduri interferiscono perché liberano iodio.
- Per evitare queste interferenze si esegue la reazione in ambiente riducente, cioè per esempio, in presenza di un eccesso di ipofosfito ( $E^0 \text{H}_3\text{PO}_3/\text{H}_3\text{PO}_2 = -0,6 \text{ V}$ ).

# Ossidazione e Riduzione

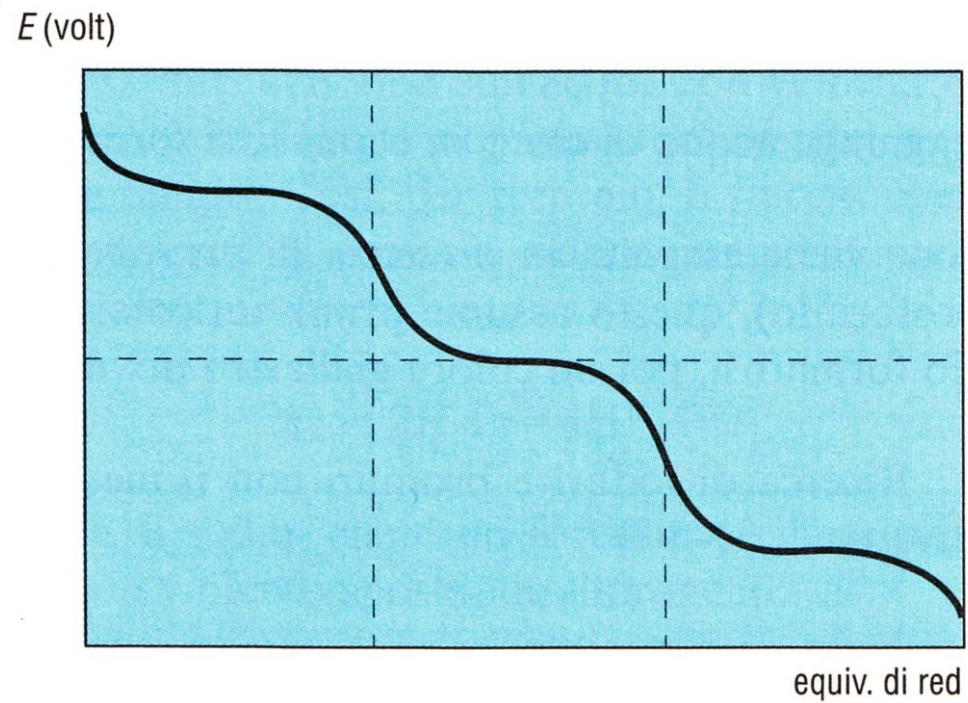
## *Reazioni di miscele redox*

- Quando una miscela di ossidanti viene trattata con un riducente, è l'ossidante più forte quello che viene ridotto per primo.
- Analogamente, quando una miscela di più riducenti viene trattata con un ossidante, è il riducente più forte quello che viene ossidato per primo.
- In altri termini, la reazione che avviene per prima è quella che corrisponde alla più grande differenza di potenziale.



# Ossidazione e Riduzione

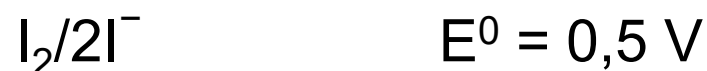
## *Reazioni di miscele redox*



# Ossidazione e Riduzione

## *Reazioni di miscele redox*

- Si considerino le coppie redox degli alogeni:

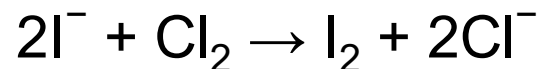


- Se una soluzione contenente ioduri e bromuri viene trattata lentamente con acqua di cloro, si ossida prima lo ioduro, che è il riducente più forte; poi si ossida il bromuro.

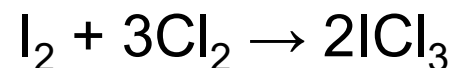
# Ossidazione e Riduzione

## *Reazioni di miscele redox*

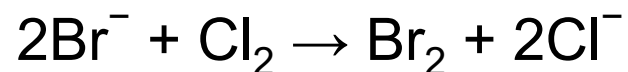
- Inizialmente lo ioduro si ossida a iodio secondo la reazione:



- In un secondo tempo lo iodio si ossida formando  $\text{ICl}_3$  e  $\text{HIO}_3$ :



- Continuando ad aggiungere acqua di cloro, il bromuro si ossida a bromo:



# Ossidazione e Riduzione

## *Reazioni di miscele redox*

- Infine, se si aggiunge acqua di cloro in eccesso, si forma il composto BrCl.
- Se la reazione viene eseguita in presenza di un solvente organico (benzene, cloroformio), questo assume prima un colore violetto dovuto allo iodio formatosi, poi un colore giallastro dovuto al bromo.

# Ossidazione e Riduzione

## *Conseguenze della velocità delle reazioni redox*

- Non sempre gli ossidanti ed i riducenti reagiscono con velocità sufficiente per scopi analitici.
- Infatti, alcuni ossidanti, nonostante il loro elevato potenziale di ossidazione, agiscono tanto lentamente da risultare praticamente inerti.
- Analoghe considerazioni possono essere altresì fatte per taluni riducenti.

# Ossidazione e Riduzione

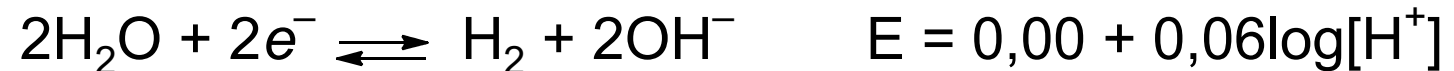
## *Conseguenze della velocità delle reazioni redox*

- In altri termini, in alcuni casi accade che, nonostante la notevole differenza di potenziale tra le 2 coppie, la reazione di ossido-riduzione procede più o meno lentamente.
- Del resto, la serie dei potenziali normali permette di prevedere se una determinata reazione è possibile, e permette anche di calcolarne la costante di equilibrio, ma non dà alcuna informazione sulla velocità con cui la reazione avviene, cioè sulla velocità con cui l'equilibrio stesso viene raggiunto.

# Ossidazione e Riduzione

## *Conseguenze della velocità delle reazioni redox*

- In molti casi, è possibile accelerare tali reazioni con il riscaldamento, con un opportuno catalizzatore, oppure variando il pH, ecc.
- Esempio 1. L'acqua può agire come ossidante :



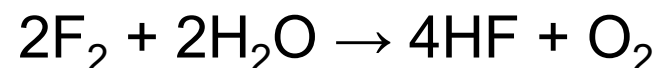
o come riducente



# Ossidazione e Riduzione

## *Conseguenze della velocità delle reazioni redox*

- Tali reazioni, tuttavia, sono tanto lente che, in assenza di catalizzatori, l'azione dell'acqua è praticamente trascurabile.
- Solo gli ossidanti ed i riducenti molto forti agiscono sull'acqua con velocità notevole; pertanto tali sostanze nell'acqua non possono esistere, oppure esistono solo per brevissimo tempo.
- Così, ad esempio, il fluoro, che è l'ossidante più forte, in presenza di acqua si riduce a ione  $F^-$  liberando ossigeno:





# Ossidazione e Riduzione

## *Conseguenze della velocità delle reazioni redox*

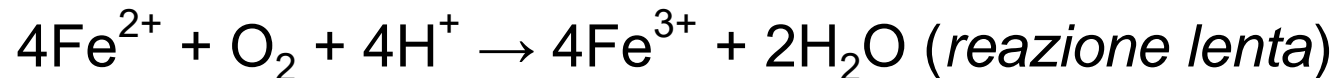
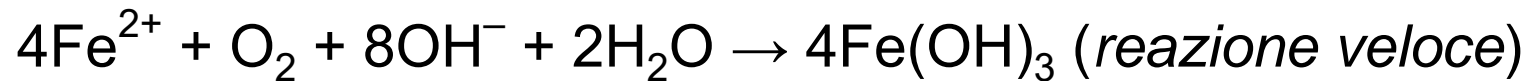
- Analogamente, il sodio, che è un fortissimo riducente, reagisce con l'acqua in modo violento liberando idrogeno:



- Esempio 2. L'ossigeno, pur avendo un elevato potenziale di ossidazione, agisce in molti casi tanto lentamente da risultare praticamente inerte.
- Ad esempio, l'ossigeno atmosferico ossida i sali di ferro(II) a ferro(III), abbastanza rapidamente in ambiente alcalino, ma solo lentamente in ambiente acido:

# Ossidazione e Riduzione

## *Conseguenze della velocità delle reazioni redox*

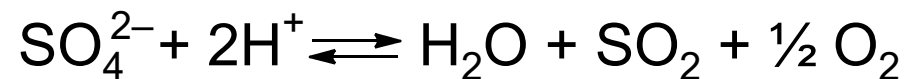


- Esempio 3. Gli ioni  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  a  $\text{pH} = 0$  hanno potenziali redox quasi uguali (0,96 e 0,99 V, rispettivamente).
- Tuttavia, l'acido nitroso agisce da ossidante molto più rapidamente dell'acido nitrico; quest'ultimo ossida rapidamente solo quando è concentrato o in presenza di riducenti molto forti.

# Ossidazione e Riduzione

## *Conseguenze della velocità delle reazioni redox*

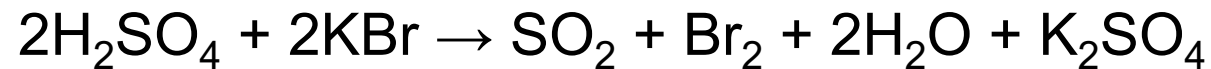
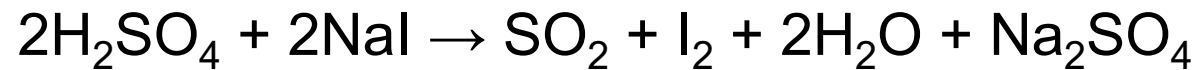
- Esempio 4. L'acido solforico agisce da ossidante secondo la reazione:



- Tale reazione decorre con velocità tanto maggiore quanto maggiore è la concentrazione dell'acido.
- L'acido solforico diluito risulta assolutamente inerte.
- Delle proprietà ossidanti dell'acido solforico concentrato si profitta per la ricerca di ioduri e bromuri:

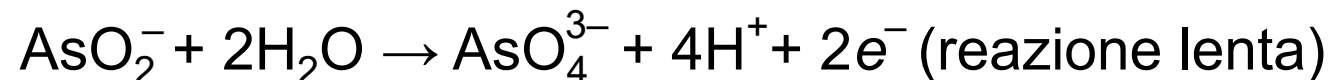
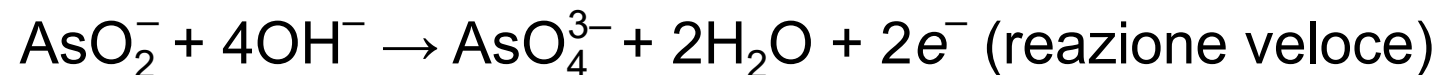
# Ossidazione e Riduzione

## *Conseguenze della velocità delle reazioni redox*



cioè si libera iodio e bromo, riconoscibili dal colore, violetto il primo, rosso-bruno il secondo.

- Esempio 5. I riducenti agiscono in generale più rapidamente in ambiente alcalino che non in ambiente acido.
- Un esempio è l'ossidazione degli arseniti ad arseniati:



# Ossidazione e Riduzione

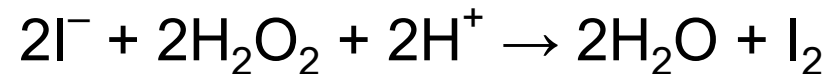
## *Conseguenze della velocità delle reazioni redox*

- E' interessante, inoltre, notare che le reazioni in cui avviene semplicemente uno scambio di elettroni (es.,  $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + e^-$ ) sono generalmente molto più veloci delle reazioni in cui la struttura degli ioni subisce una notevole modificazione (es.,  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ ).
- In alcuni casi, la velocità con cui un sistema redox reagisce con un altro può essere accelerata dalla presenza di un opportuno catalizzatore, che abbia un potenziale intermedio fra quelli dei 2 sistemi reagenti e che reagisca rapidamente in entrambi i sensi.

# Ossidazione e Riduzione

## *Conseguenze della velocità delle reazioni redox*

- Trattando una soluzione di KI con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in presenza di amido si ha la reazione:



e l'amido si colora in azzurro.

- Questa reazione in ambiente acido avviene rapidamente, ma nelle soluzioni neutre e diluite avviene molto lentamente.
- In quest'ultimo caso, la presenza di FeSO<sub>4</sub>, che agisce come catalizzatore a potenziale intermedio, rende la reazione più veloce.

# Ossidazione e Riduzione

## *Serie elettrochimica dei metalli*

- Dalla serie dei potenziali normali si può ricavare la seguente serie elettrochimica dei metalli più comuni:  
oro, argento, mercurio, rame, arsenico, antimonio, (idrogeno), piombo, stagno, cadmio, ferro, zinco, alluminio, magnesio, sodio.
- In questa serie, i metalli sono ordinati secondo la loro crescente tendenza ad ossidarsi, che è piccola per l'oro, l'argento ed il mercurio e grande per l'alluminio, il magnesio ed il sodio.

# Ossidazione e Riduzione

## *Serie elettrochimica dei metalli*

- Una conseguenza di ciò è lo spostamento reciproco dei metalli dai rispettivi sali.
- Infatti, ogni metallo sposta, cioè precipita, quelli che lo precedono, dalle soluzioni dei loro sali.
- Ad esempio, il ferro precipita il rame dalle soluzioni dei sali di rame.
- Questa reazione viene talvolta utilizzata per la separazione del rame(II) dal cadmio(II).



# Ossidazione e Riduzione

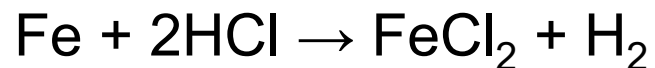
## *Serie elettrochimica dei metalli*

- La soluzione, acidificata con HCl, viene trattata con un piccolo eccesso di ferro in polvere.
- Il rame precipita come cemento, cioè in forma metallica finemente suddivisa, mentre il cadmio resta in soluzione.
- A sua volta, il rame sposta il mercurio dai sali di mercurio; tale reazione viene utilizzata per la ricerca del mercurio.
- Un filo di rame immerso in una soluzione contenente un sale di mercurio(I) o (II) si ricopre di un sottile strato di mercurio metallico di colore grigio argenteo.

# Ossidazione e Riduzione

## *Attacco dei metalli*

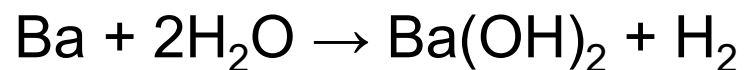
- La posizione dell'idrogeno nella serie elettrochimica spiega il comportamento dei vari metalli con gli acidi.
- L'attacco di un metallo, cioè la sua dissociazione, è una reazione di ossidazione.
- In acido cloridrico 1N (pH = 0) si solubilizzano solo i metalli che seguono l'idrogeno nella serie dei metalli e lo fanno tanto più facilmente quanto più sono riducenti.
- Ad esempio, nel caso del ferro si ha:



# Ossidazione e Riduzione

## *Attacco dei metalli*

- I metalli molto riducenti (alcalini, alcalino-terrosi, ecc.) vengono ossidati persino dagli ioni  $H^+$  dell'acqua; ad esempio:



- Al contrario, i metalli nobili si sciolgono solo negli acidi ossidanti, come l'acido nitrico; ad esempio:



- L'acido nitrico agisce come ossidante secondo la reazione:



# Ossidazione e Riduzione

## *Attacco dei metalli*

con un potenziale  $E^0 = 0,95 \text{ V}$  a  $\text{pH} = 0$  (per l'acido nitrico concentrato si assume il valore empirico  $E \approx 1,4 \text{ V}$ ).

- Anche  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HClO}_4$ , concentrati e caldi, agiscono da ossidanti; altri ossidanti sono:  $\text{Br}_2/\text{HCl}$ ,  $\text{ClO}_3^-/\text{HCl}$ ,  $\text{HCl}/\text{HNO}_3$ .
- La miscela costituita da  $\text{HCl}$  (3 volumi) e  $\text{HNO}_3$  (1 volume) viene chiamata acqua regia ed è particolarmente usata per sciogliere l'oro e altri metalli nobili.

# Ossidazione e Riduzione

## *Attacco dei metalli*

- Per alcuni metalli l'attacco può risultare impedito a causa della passivazione oppure della sovratensione di idrogeno.
- La passivazione consiste nella formazione di uno strato di ossidato poco solubile, che impedisce l'ulteriore attacco.
- Ad esempio, il cromo non si scioglie in  $\text{HNO}_3$  ed il piombo non si scioglie in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a causa della formazione di  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{PbSO}_4$ , rispettivamente.

# Ossidazione e Riduzione

## *Attacco dei metalli*

- La sovratensione di idrogeno è il fenomeno per cui l'idrogeno su vari metalli presenta una tensione di ossidoriduzione minore (cioè più negativa) di quella calcolata.
- Il fenomeno, causato da un'inerzia dello svolgimento gassoso, rende in pratica alcuni metalli alquanto “più nobili”.
- Ad esempio, lo zinco ( $E^0 = -0,7 \text{ V}$ ), se è molto puro, non si scioglie facilmente in HCl (le impurezze, agendo da catalizzatori, possono favorirne la dissoluzione).

# Ossidazione e Riduzione

## *Attacco dei metalli*

- Altre cause che possono modificare profondamente la velocità di attacco dei metalli sono lo stato di suddivisione ed il grado di purezza.
- Generalmente una finissima suddivisione del metallo favorisce l'attacco.
- Un'elevata purezza in molti casi favorisce l'attacco, ma in qualche caso (es., zinco) lo ostacola.

# Ossidazione e Riduzione

## *Potenziale di ossidazione e potenziale di ionizzazione*

- Il potenziale di ionizzazione del litio è il più alto di quello degli altri metalli alcalini (Li:  $I = 5,4$  eV; Cs:  $I = 3,9$  eV).
- Dalla serie dei potenziali normali risulta che il potenziale redox del litio in soluzione acquosa ( $E^0 = -3$  V) è più negativo di quello del cesio ( $E^0 = -2,9$  V).
- Ciò significa che la trasformazione degli atomi isolati di litio a ioni  $\text{Li}^+$  richiede più energia della trasformazione degli atomi isolati di cesio a ioni  $\text{Cs}^{2+}$ , mentre per la trasformazione dei metalli solidi nei rispettivi ioni idrati accade il contrario.



# Ossidazione e Riduzione

## *Potenziale di ossidazione e potenziale di ionizzazione*

- Ciò dipende dal fatto che la ionizzazione consiste nella semplice estrazione di elettroni da atomi isolati, mentre l'ossidazione di un metallo in soluzione acquosa comprende almeno 3 passaggi:
  1. sublimazione: si rompe la struttura cristallina del metallo e si formano atomi liberi;
  2. ionizzazione: ogni atomo libero perde il suo elettrone per formare uno ione;
  3. idratazione: lo ione semplice viene idratato.

# Ossidazione e Riduzione

## *Potenziale di ossidazione e potenziale di ionizzazione*

- L'energia del processo globale di ossidazione è la risultante degli effetti energetici di tutti e 3 i passaggi e, come si evince, il potenziale di ionizzazione ne costituisce solo una parte, cioè corrisponde solo al secondo passaggio.
- In verità, oltre che dai 3 suddetti effetti, i valori di  $E^0$  che si trovano nelle tabelle dipendono anche da un altro fattore e cioè dalla variazione di entropia.

# Ossidazione e Riduzione

## *Potenziale di ossidazione e potenziale di ionizzazione*

- Quando si scioglie in acqua una certa quantità di ioni  $\text{Li}^+$ , che sono piccoli e con elevata densità di carica, le molecole di acqua tendono ad addensarsi intorno ai singoli ioni, dimodochè la libertà di movimento ne risulta diminuita.
- Questo effetto è meno intenso per quegli ioni (es.,  $\text{Cs}^{2+}$ ) che hanno maggiori dimensioni, cioè un minor rapporto carica/raggio.

# Ossidazione e Riduzione

## *Elettropositività ed elettronegatività*

- La serie elettrochimica dei metalli, che deriva dalla serie dei potenziali redox, si può considerare anche come scala delle elettropositività.
- I metalli più elettropositivi (sodio, potassio, ecc.) sono quelli che hanno potenziali redox più negativi.
- In particolare, dai valori di  $E^0$  risulta che il litio è più elettropositivo del cesio ( $E_0\text{Li}^+/\text{Li} = -3 \text{ V}$ ;  $E_0\text{Cs}^+/\text{Cs} = -2,9 \text{ V}$ ).
- Dai valori di elettronegatività si ha che il litio è più elettronegativo del cesio ( $X\text{Li} = 1$ ;  $X\text{Cs} = 0,7$ ).

# Ossidazione e Riduzione

## *Elettropositività ed elettronegatività*

- Ciò potrebbe sembrare una contraddizione ma non lo è: infatti, l'elettropositività e l'elettronegatività non sono l'una il contrario dell'altra, ma sono 2 proprietà completamente diverse.
- L'elettropositività indica se un dato metallo è più o meno riducente; l'elettronegatività indica se quell'elemento forma legami più o meno ionici.
- E' da notare, inoltre, che il cosiddetto carattere metallico di un determinato elemento può assumere parecchi significati più o meno diversi tra loro.

# Ossidazione e Riduzione

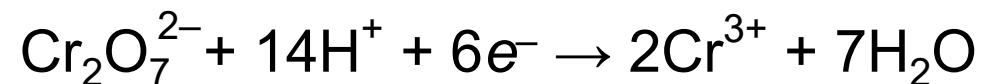
## *Elettropositività ed elettronegatività*

- Ciò dipende dal fatto che, per avere una misura quantitativa del carattere metallico, vengono usate, a seconda dei casi, diverse grandezze: il potenziale di ionizzazione, la conducibilità elettrica, la conducibilità termica, l'elettropositività, l'elettronegatività, la forza della base ossia la costante di dissociazione dell'idrossido.
- Tali grandezze, tuttavia, non sempre sono concordanti tra loro.

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione*

- Il potenziale di ossidazione di un ossidante può variare notevolmente al variare del pH.
- Ciò accade se l'ossidante reagisce secondo una reazione in cui intervengono ioni H<sup>+</sup>.
- Ad esempio, il bicromato di potassio reagisce secondo la reazione:



# Ossidoriduzione e Acidità

## *Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione*

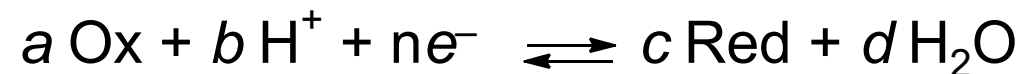
- In questo caso il pH ha molta importanza in quanto gli ioni  $H^+$  compaiono nell'equazione con un coefficiente molto elevato, cioè, durante la reazione si consumano molti ioni  $H^+$ .
- Di conseguenza, al diminuire dell'acidità della soluzione, diminuisce anche il potenziale.
- Il potenziale del sistema  $Cr^{IV}/Cr^{III}$ , che a  $pH = 0$  ha un valore di 1,3 V, a  $pH = 14$  ha il valore di 0,1 V.



# Ossidoriduzione e Acidità

## *Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione*

- Di conseguenza, mentre in soluzione acida il bicromato agisce da forte ossidante, riducendosi a sale di  $\text{Cr}^{3+}$ , in soluzione alcalina, invece, è il cromo(III) che si ossida facilmente a cromato.
- In termini più generali si può dire che se una coppia redox reagisce secondo una reazione del tipo:



cioè secondo una reazione che richiede l'intervento di protoni, il potenziale redox della coppia varia al variare del pH secondo la relazione:

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione*

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a [\text{H}^+]^b}{[\text{Red}]^c [\text{H}_2\text{O}]^d}$$

- Poiché la reazione avviene in soluzione diluita si può trascurare la variazione di concentrazione dell'acqua e si può scrivere:

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^c} - \frac{0,06 \cdot b}{n} \text{ pH}$$

- Questa relazione, per  $\text{pH} = 0$ , coincide con la formula di Nernst; ciò significa che, per avere il potenziale normale di tali coppie deve essere  $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$  e  $\text{pH} = 1$ .

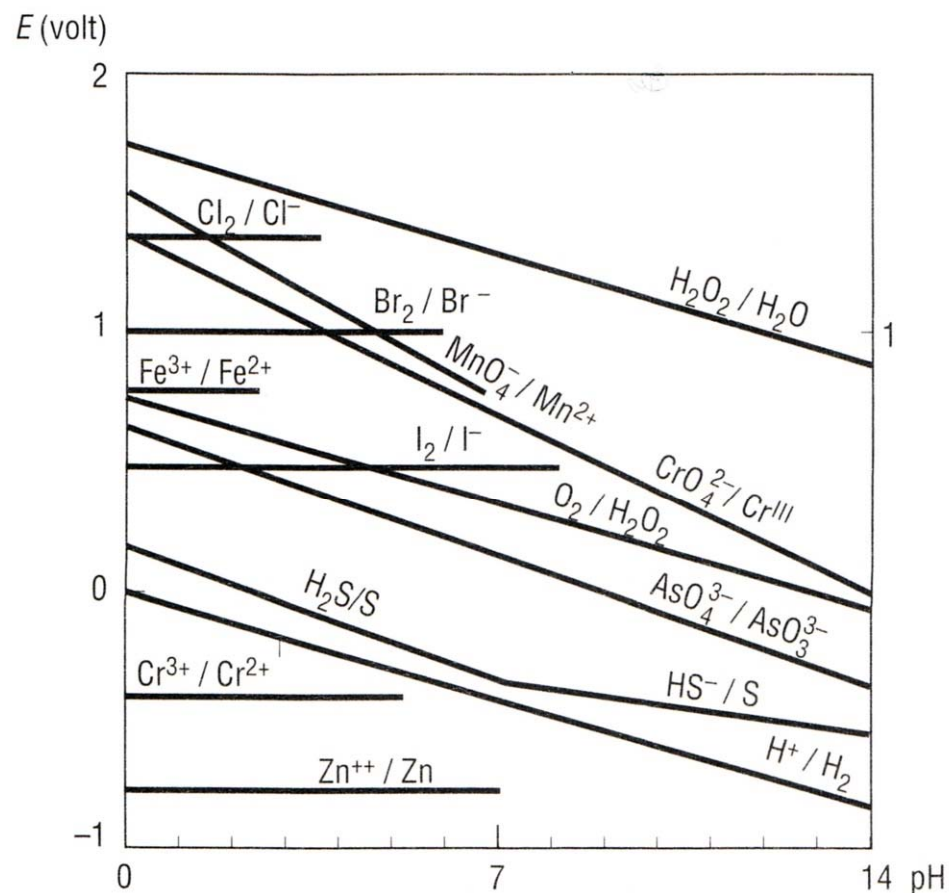
# Ossidoriduzione e Acidità

## *Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione*

- L'equazione precedente è quella di una retta con tangente negativa, cioè di una retta inclinata da sinistra a destra.
- Riportando in un grafico il potenziale di ossido-riduzione in funzione del pH per diverse coppie redox, è possibile prevedere le reazioni di ossido-riduzione dei vari sistemi redox nelle più diverse condizioni di acidità.

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione*

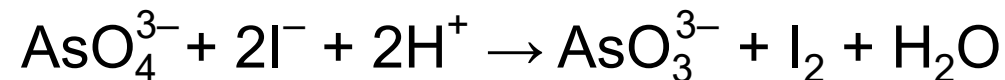


Potenziali redox in funzione del pH

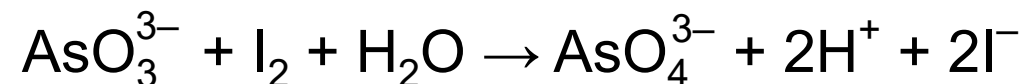
# Ossidoriduzione e Acidità

## *Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione*

- Considerando le curve relative ai sistemi  $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$  e  $\text{I}_2/2\text{I}^-$ , risulta che in ambiente molto acido l'acido arsenico ossida gli ioduri a iodio:



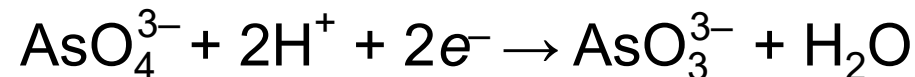
- Al contrario, in ambiente debolmente acido o neutro o debolmente alcalino è lo iodio che ossida l'arsenito, secondo la reazione:



# Ossidoriduzione e Acidità

## *Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione*

- Infatti, per l'equazione:



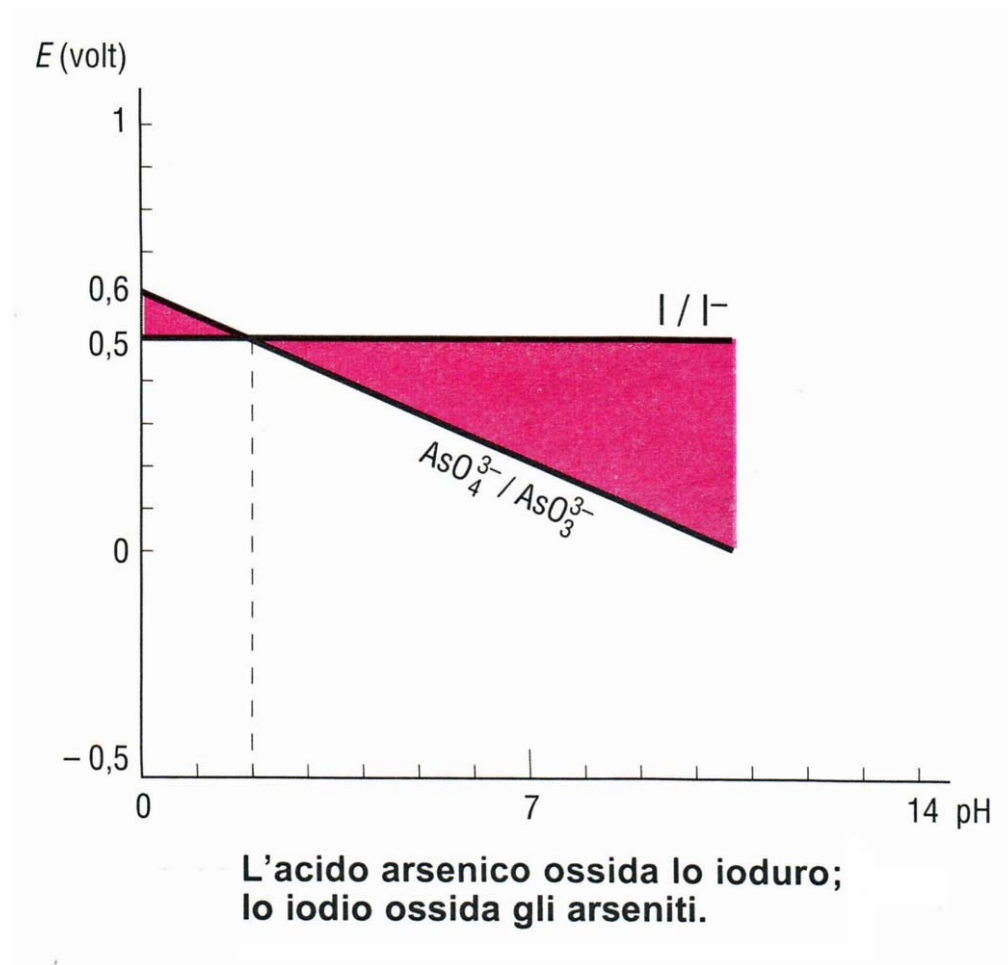
- A pH = 8, si calcola:

$$E = 0,6 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{AsO}_4^{3-}][\text{H}^+]^2}{[\text{AsO}_3^{3-}]} = \sim 0,1$$

- Dall'esempio si vede, inoltre, che, se in una reazione si consumano ioni  $\text{H}^+$ , la reazione deve essere eseguita in soluzione acida; viceversa, se si formano ioni  $\text{H}^+$ , la reazione deve essere eseguita in ambiente basico.

# Ossidoriduzione e Acidità

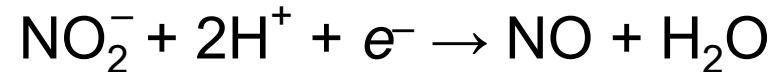
## *Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione*



# Ossidoriduzione e Acidità

## *Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione*

- I nitriti possono agire come ossidanti:



oppure come riducenti:

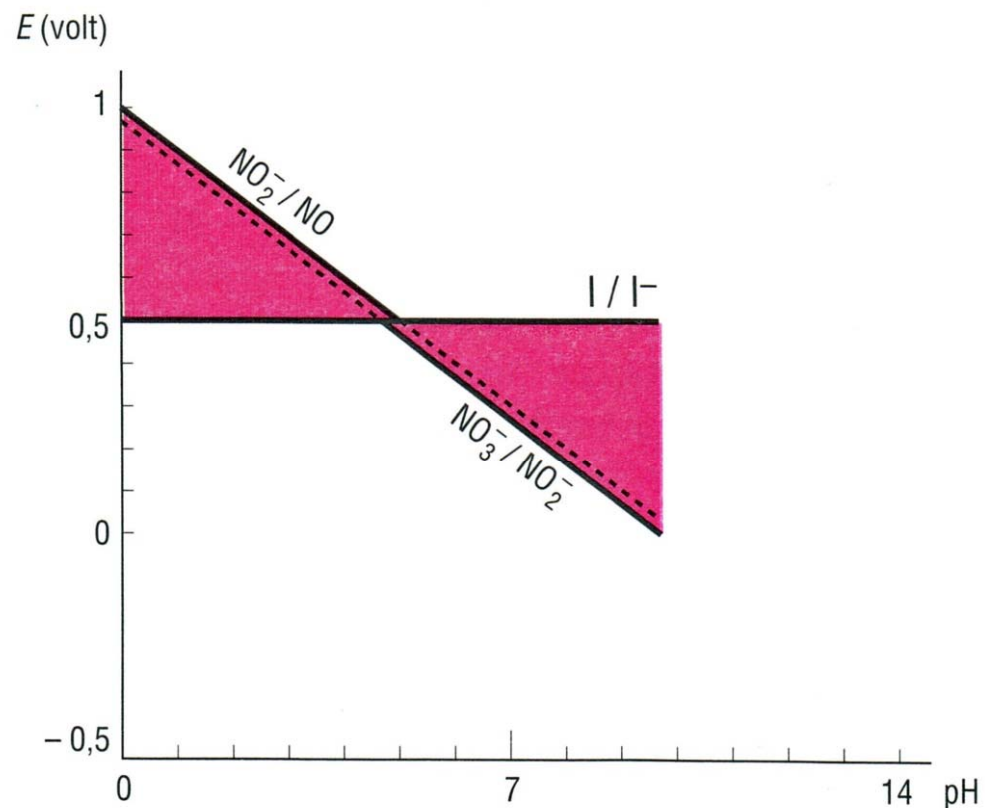


- Considerando le curve redox, risulta che in ambiente acido i nitriti ossidano gli ioduri, mentre in ambiente neutro è lo iodio che ossida i nitriti.



# Ossidoriduzione e Acidità

## *Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione*



**L'acido nitroso ossida lo ioduro; lo iodio ossida i nitriti.**

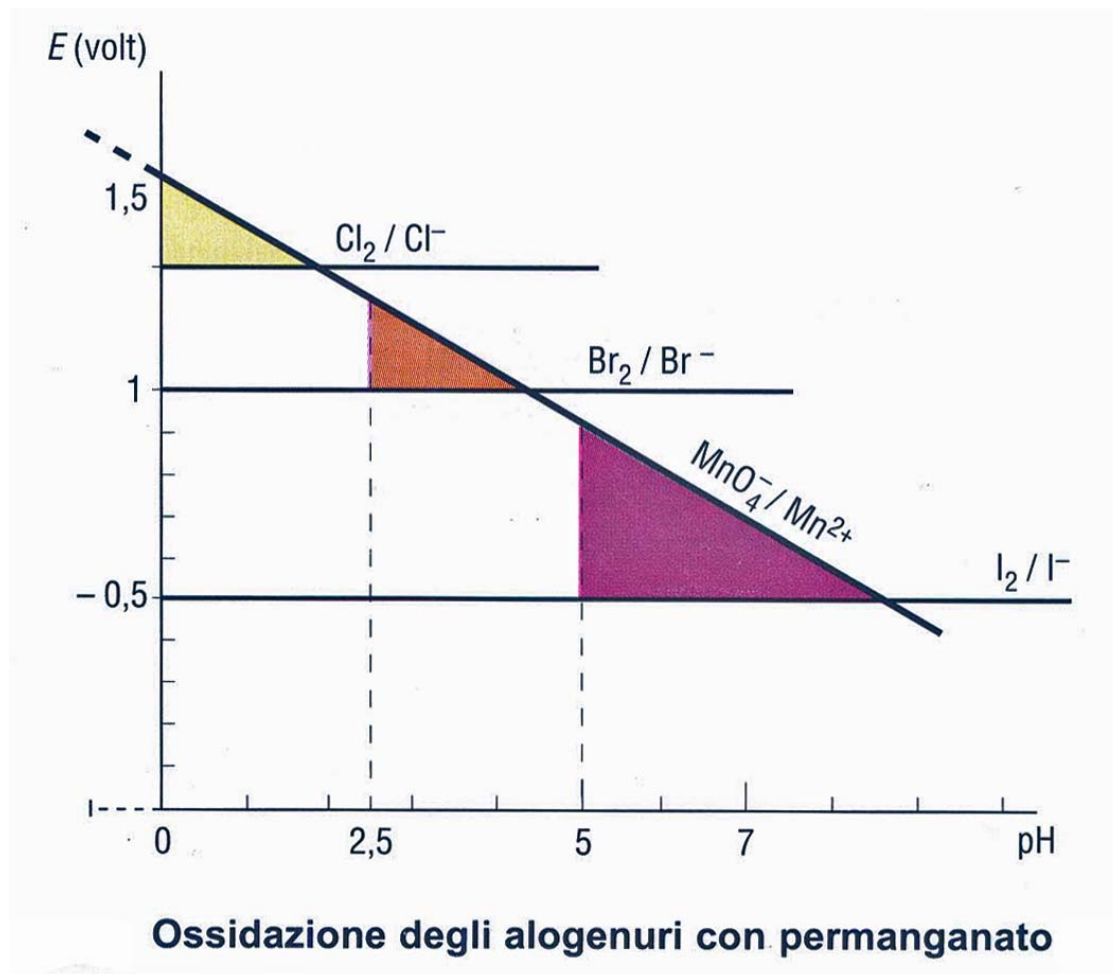
# Ossidoriduzione e Acidità

## *Ossidazione degli alogenuri con permanganato*

- I potenziali dei sistemi  $I_2/2I^-$ ,  $Br_2/2Br^-$ ,  $Cl_2/2Cl^-$  sono rispettivamente 0,5 V, 1 V, 1,36 V e sono indipendenti dal pH.
- Il sistema  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  ha un potenziale che varia con il pH secondo la relazione  $E = 1,5 - 0,09pH$ .
- A  $pH \approx 5$ , il permanganato ossida solo lo ioduro; a  $pH \approx 2,5$  ossida anche il bromuro; a  $pH \approx 0$  ossida anche il cloruro.
- Se si devono ricercare  $I^-$ ,  $Br^-$  e  $Cl^-$  si può ossidare prima soltanto lo ioduro in tampone acetico e si mette in evidenza lo iodio formatosi.

# Ossidoriduzione e Acidità

## Ossidazione degli alogenuri con permanganato



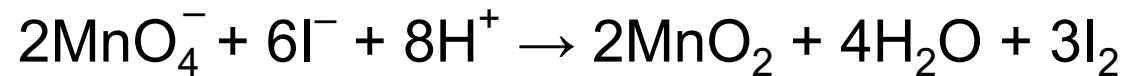
# Ossidoriduzione e Acidità

## *Ossidazione degli alogenuri con permanganato*

- Successivamente, si ossida il bromuro in acido acetico concentrato (o anche in acido solforico diluito) e si elimina il bromo formatosi; infine si ossida il cloruro.
- Praticamente, alla soluzione tamponata a  $\text{pH} = 5$  con  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$  si aggiunge un po' di cloroformio e, goccia a goccia e agitando vigorosamente di volta in volta, una soluzione di  $\text{KMnO}_4$  all'1% finché la soluzione rimane colorata in rosa.
- Se è presente lo ioduro, il cloroformio si colora in violetto:

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Ossidazione degli alogenuri con permanganato*

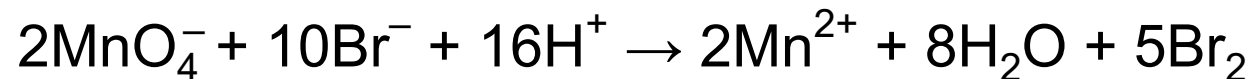


- Si filtra su filtro bagnato per eliminare il cloroformio ed il biossido di manganese precipitato.
- Il filtrato viene trattato nuovamente con 1-2 ml di cloroformio e si ripete l'operazione finché tutto lo iodio sia stato estratto, filtrando ogni volta su un filtro bagnato.
- Alla soluzione filtrata si aggiungono ancora 2 ml di cloroformio e si acidifica sino a pH = 2,5 con acido acetico in largo eccesso o con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 N e si aggiunge 1 ml di KMnO<sub>4</sub> 1%.

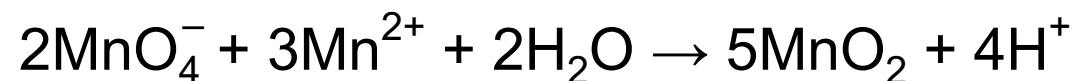
## Ossidoriduzione e Acidità

### *Ossidazione degli alogenuri con permanganato*

- Si agita fortemente e si lascia decantare; in presenza di bromuri il cloroformio si colora in giallo:



- Si scalda la soluzione in una capsula di porcellana per eliminare il cloroformio; si aggiungono 5-10 ml di  $\text{KMnO}_4$  1% e si fa bollire per alcuni minuti sino a completa eliminazione del bromo.
- Si filtra per eliminare il biossido di manganese formatosi per la reazione:



## Ossidoriduzione e Acidità

### *Ossidazione degli alogenuri con permanganato*

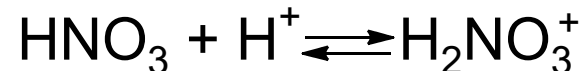
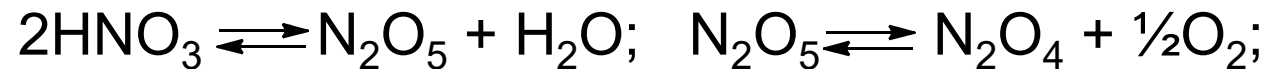
e se la soluzione è ancora colorata dall'eccesso di  $\text{KMnO}_4$ , si decolora con alcune gocce di acido solforoso.

- Si aggiunge  $\text{HNO}_3$  diluito e  $\text{AgNO}_3$ : in presenza di cloruri si forma  $\text{AgCl}$ .

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Ossidazione di ioduri e bromuri con acido nitrico*

- L'acido nitrico ha un potere ossidante che aumenta fortemente all'aumentare della concentrazione.
- Nell'acido nitrico concentrato sono presenti diversi equilibri:



- Il forte potere ossidante dell'acido nitrico concentrato è dovuto alla presenza dell'ossido  $\text{N}_2\text{O}_5$  che è molto instabile e si decompone facilmente in  $\text{N}_2\text{O}_4$  e  $\text{O}_2$ .



## Ossidoriduzione e Acidità

### *Ossidazione di ioduri e bromuri con acido nitrico*

- Per la coppia  $\text{NO}_3^-/\text{NO}$  ( $\text{HNO}_3$  1N) si ha  $E^0 = 0,96$  V; all'acido nitrico concentrato ( $\text{HNO}_3 \sim 15\text{N}$ ) si attribuisce un potenziale di 1,4 V; all'acido nitrico di media concentrazione ( $\text{HNO}_3$  4-5N) si può attribuire un potenziale di  $\sim 1,1$  V.
- Pertanto, l'acido nitrico di media concentrazione ossida gli ioduri ed i bromuri, ma non i cloruri.
- Di conseguenza, quando si cerca lo ione  $\text{Cl}^-$  in presenza degli ioni  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$  si può operare nel seguente modo:

## Ossidoriduzione e Acidità

### *Ossidazione di ioduri e bromuri con acido nitrico*

- si ossidano ioduri e bromuri con  $\text{HNO}_3$  al 50%;
- si scalda per eliminare lo iodio ed il bromo formatisi;
- si tratta con  $\text{AgNO}_3$  per precipitare il cloruro.

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Separazione cromo-manganese*

- Il cromo(III) ed il manganese(II) si possono ossidare in vari modi:
  1. per ossidazione in soluzione acida ( $\text{PbO}_2 + \text{HNO}_3$ ) passano rispettivamente a  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  arancione e  $\text{MnO}_4^-$  violetto;
  2. per ossidazione in soluzione alcalina ( $\text{PbO}_2 + \text{NaOH}$ ) passano rispettivamente a  $\text{CrO}_4^{2-}$  giallo e  $\text{MnO}_2$  bruno, insolubile;
  3. per ossidazione in fusione alcalina ( $\text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) passano rispettivamente a  $\text{CrO}_4^{2-}$  giallo e a  $\text{MnO}_4^{2-}$  verde.
- La colorazione violetta del permanganato (1) e quella verde del manganato (3) mascherano il giallo o l'arancione del cromo(VI).

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Separazione cromo-manganese*

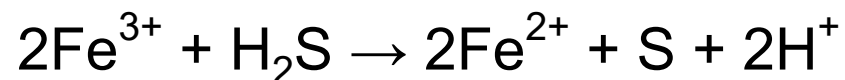
- Per riconoscere il  $\text{Cr}^{\text{III}}$  in presenza di  $\text{Mn}^{\text{II}}$  si può eseguire l'ossidazione con  $\text{PbO}_2$  in soluzione alcalina (2); il biossido che si forma precipita come polvere scura e non interferisce.

# Ossidoriduzione e Acidità

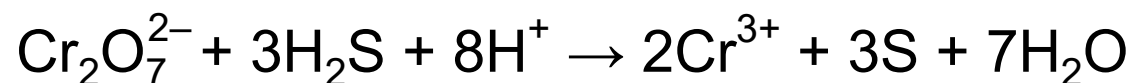
## *Variazioni del pH durante le reazioni di ossidoriduzione*

- Un esempio di variazione del pH in conseguenza di reazioni redox si ha nella precipitazione dei solfuri con H<sub>2</sub>S in soluzione acida.

- Infatti, in presenza di ferro(III) si ha la reazione:



- In presenza di bicromati si ha la reazione:



# Ossidoriduzione e Acidità

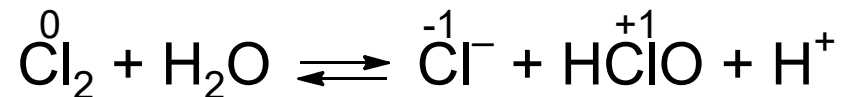
## *Disproporzionamento e pH*

- Le reazioni di disproporzionamento sono reazioni in cui un elemento in parte si ossida ed in parte si riduce.
- In altri termini, l'elemento che disproporziona passa a 2 nuovi stati di ossidazione, uno maggiore e l'altro minore di quello iniziale.
- Nelle reazioni di disproporzionamento l'influenza del pH assume particolare importanza.

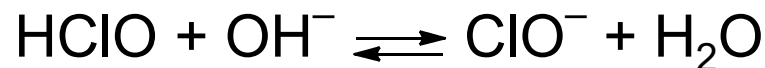
# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*

- Nel caso del cloro in soluzione acquosa, se il pH della soluzione supera un certo valore, il cloro dà luogo alla seguente reazione:



- In ambiente basico si ha:



- La coppia  $\text{HClO}/\text{Cl}_2$  ( $E^0 = 1,6 \text{ V}$ ), cui corrisponde l'equilibrio  $2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , ha un potenziale che varia al variare di  $[\text{H}^+]$  secondo la relazione:

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*

$$E = 1,6 + 0,03 \log \frac{[\text{HClO}]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}_2]}$$

per cui  $E$  diminuisce all'aumentare del pH secondo la relazione  $E = 1,6 - 0,06 \text{ pH}$  (linea inclinata).

- Il potenziale della coppia  $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$  ( $E^0 = 1,4 \text{ V}$ ) è, invece, indipendente dal pH (linea orizzontale).
- Il valore del pH a cui si ha che  $E = E_{\text{HClO}/\text{Cl}_2} = E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}$  è dato da:



# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*

$$E = 1,6 - 0,06 \text{ pH} = 1,4 \text{ da cui } \text{pH} = 3,3$$

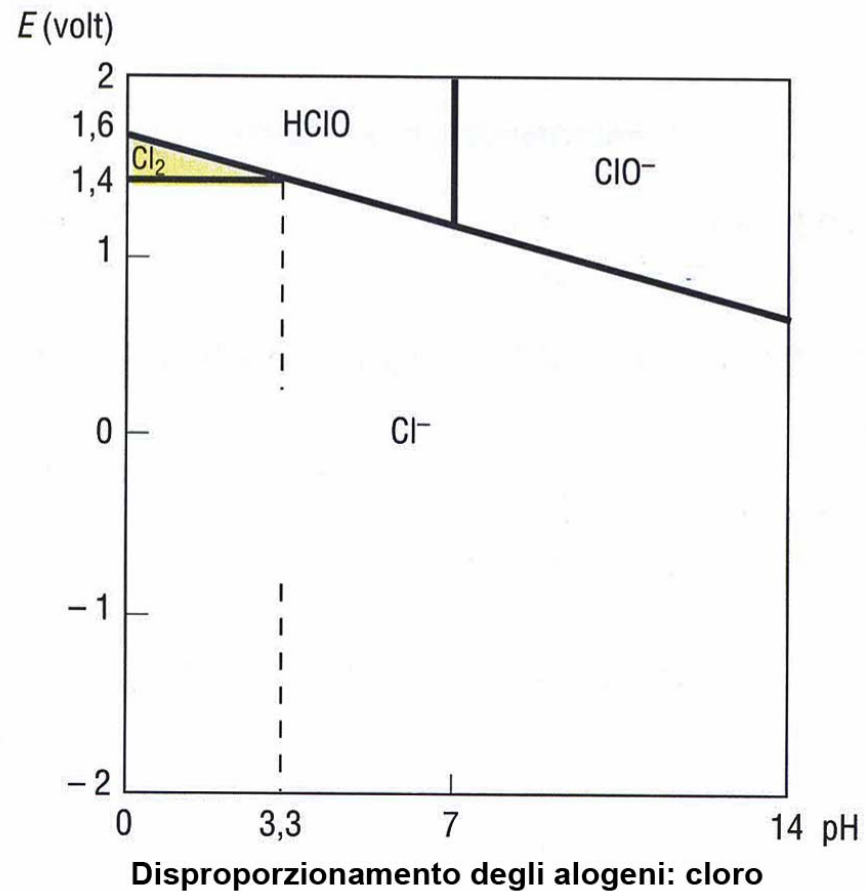
- E' da aggiungere che l'acido ipocloroso si dissocia secondo l'equilibrio  $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$ , per il quale vale la relazione:

$$\frac{[\text{ClO}^-] [\text{H}^+]}{[\text{HClO}]} = K_A = 1 \cdot 10^{-7,5}$$

- Il valore di pH al quale si ha  $[\text{HClO}] = [\text{ClO}^-]$  si ricava facilmente dalla relazione precedente ed è pari a 7,5; tale valore non varia al variare delle condizioni redox (linea verticale).

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*



# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*

- Il diagramma risulta così suddiviso in 4 zone, corrispondenti ai campi di stabilità di  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$  e  $\text{Cl}^-$ ; in ciascuna zona, la specie indicata è in concentrazione pari a  $1 \cdot 10^{-2}$  M.
- Le linee di separazione corrispondono alle condizioni di coesistenza di 2 specie coniugate, ciascuna in concentrazione pari a  $1 \cdot 10^{-2}$  M.
- I punti di intersezione, a loro volta, indicano la coesistenza di 3 componenti, ciascuno in concentrazione pari a  $1 \cdot 10^{-2}$  M.

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*

- Le linee di separazione orizzontali dividono i campi di stabilità di 2 specie, le quali, trasformandosi l'una nell'altra, implicano un trasferimento di elettroni e non di protoni.
- E' questo nel caso della linea di separazione tra le zone  $\text{Cl}_2$  e  $\text{Cl}^-$ , corrispondente all'equilibrio  $\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ .
- Le linee di separazione verticali dividono i campi di stabilità di 2 specie, le quali, trasformandosi l'una nell'altra, implicano un trasferimento di protoni e non di elettroni.

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*

- E' questo il caso della linea di separazione tra le zone HClO e ClO<sup>-</sup>, corrispondente all'equilibrio  $\text{ClO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HClO}$ , cui partecipa un protone e nessun elettrone.
- Le linee di separazione inclinate dividono i campi di stabilità di 2 componenti, i quali, trasformandosi l'uno nell'altro, implicano contemporaneamente trasferimento di protoni e di elettroni.
- E' questo il caso della linea di separazione tra le zone HClO e Cl<sub>2</sub>, corrispondente all'equilibrio  $\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ , a cui partecipano 2 elettroni e 2 protoni.

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*

- Come risulta dal diagramma, a pH = 0 si ha:
  - per  $E < 1,4$  V prevale  $\text{Cl}^-$ , in concentrazione pari a  $1 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ;
  - per  $E = 1,4$  V si ha  $[\text{Cl}_2] = [\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ;
  - per  $1,4 < E < 1,6$  V prevale  $\text{Cl}_2$ , in concentrazione pari a  $1 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ;
  - per  $E = 1,6$  V si ha  $[\text{HClO}] = [\text{Cl}_2] = 1 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ;
  - per  $E > 1,6$  V prevale HClO in concentrazione pari a  $1 \cdot 10^{-2}\text{M}$ .

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*

- All'aumentare del pH, il campo di stabilità di Cl<sub>2</sub> si restringe; in particolare si ha:
  - per pH < 3,3 HClO reagisce con Cl<sup>-</sup> per dare Cl<sub>2</sub> fino a preponderanza più o meno forte del cloro;
  - per pH = 3,3, Cl<sub>2</sub>, HClO e Cl<sup>-</sup> sono in equilibrio in concentrazione pari a 1·10<sup>-2</sup>M;
  - per pH > 3,3 Cl<sub>2</sub> non è più stabile in concentrazione pari a 1·10<sup>-2</sup>M, ma disproporziona secondo la reazione:

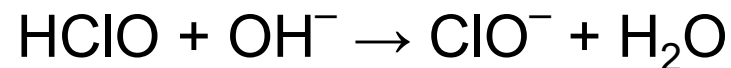


# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*

- Come si può osservare dall'ultima equazione, durante la reazione di disproporzionamento si formano ioni  $H^+$ , quindi il pH diminuisce, e ad un certo punto il disproporzionamento può cessare.

- Ovviamente, in ambiente alcalino si ha:

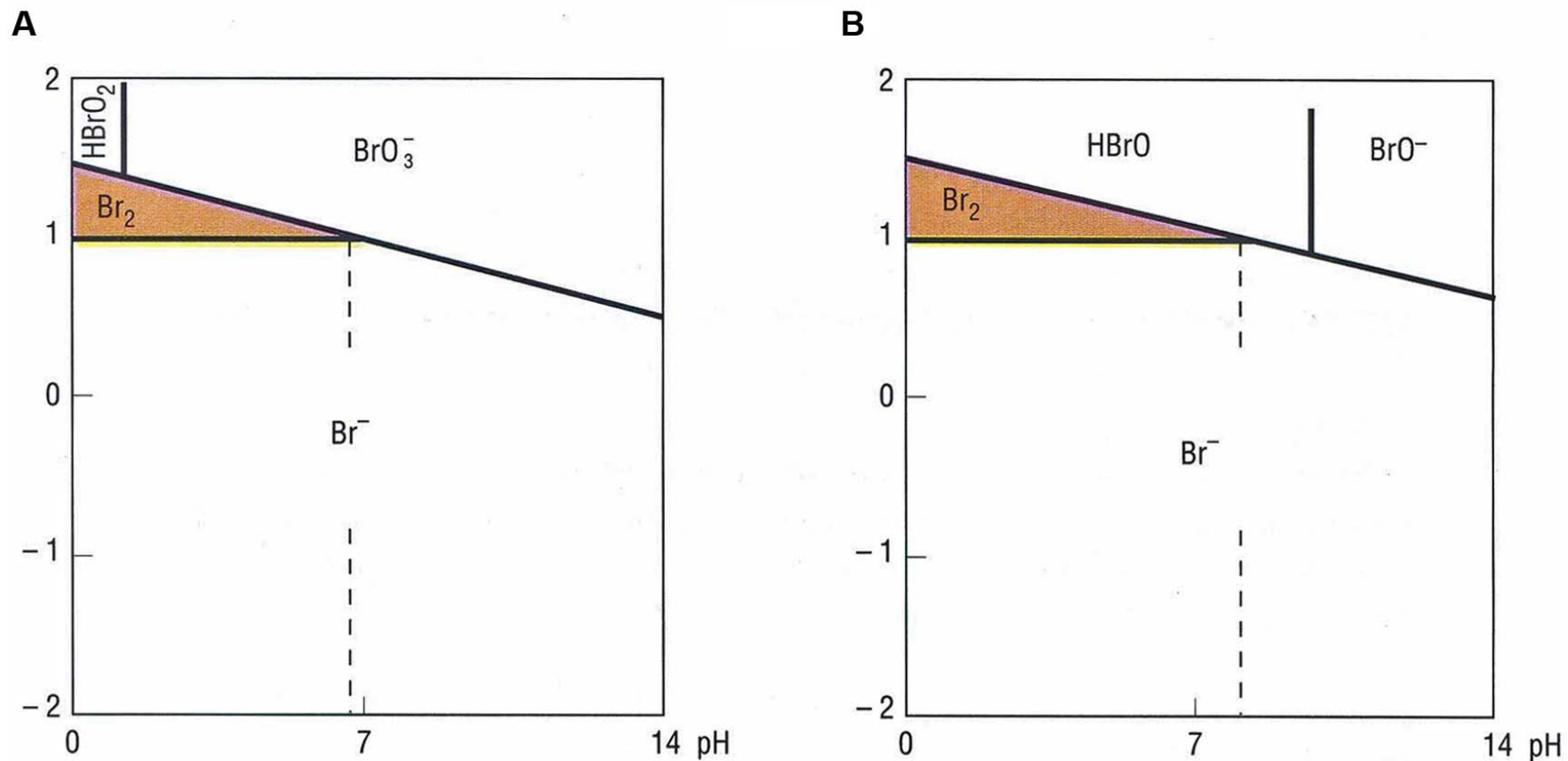


- A  $pH > 3,3$ , per riduzione di  $HClO$  o di  $ClO^-$  non si può ottenere cloro, ma si ottiene direttamente  $Cl^-$ ; reciprocamente, per ossidazione di  $Cl^-$  si ottiene  $HClO$  oppure  $ClO^-$ .



# Ossidoriduzione e Acidità

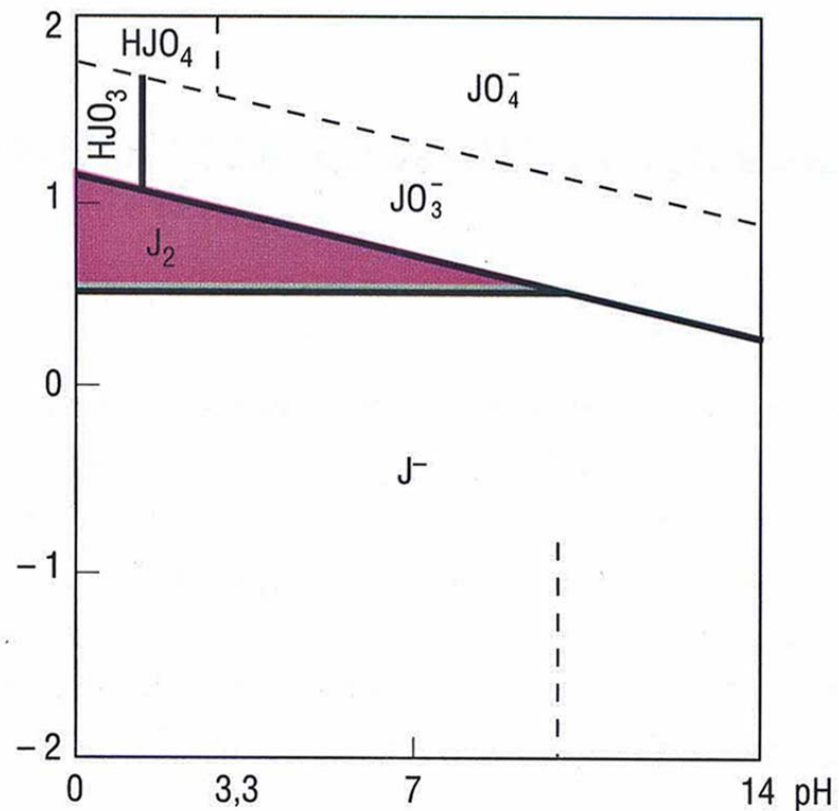
## Disproporzionamento e pH: alogeni



Disproporzionamento degli alogeni: bromo a caldo (A) e a freddo (B)

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*



Disproporzionamento degli alogeni: iodio

# Ossidoriduzione e Acidità

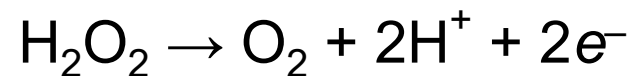
## *Disproporzionamento e pH: perossido di idrogeno*

- Il perossido di idrogeno o acqua ossigenata,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ha un comportamento molto interessante, in quanto può agire sia come ossidante che come riducente.
- In soluzione acida, con forti ossidanti essa si comporta da riducente (es., riduce  $\text{MnO}_4^-$  a  $\text{Mn}^{2+}$ ); e solo eccezionalmente agisce da ossidante (es., ossida gli ioduri a iodio).

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: perossido di idrogeno*

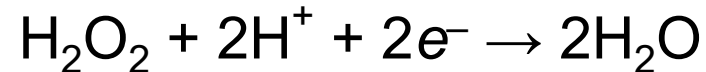
- In soluzione alcalina, essa si comporta da energico ossidante (es., ossida i cromiti a cromato, l'idrossido di manganese(II) a biossido di manganese(IV)); e solo eccezionalmente, si comporta da riducente (riduce  $\text{MnO}_4^-$  a  $\text{Mn}^{2+}$ ).
- Quando agisce da riducente, l'acqua ossigenata si ossida ad ossigeno molecolare:



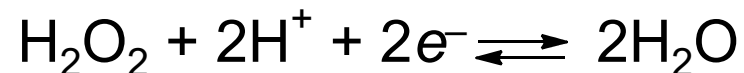
# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: perossido di idrogeno*

- Quando agisce da ossidante, essa si riduce ad acqua:



- E' possibile dimostrare che l'acqua ossigenata è in equilibrio instabile.
- Infatti, quando  $\text{H}_2\text{O}_2$  reagisce da ossidante, si ha la coppia  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ , cui corrisponde l'equilibrio:



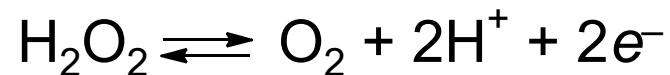
# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: perossido di idrogeno*

- Dalla formula di Nernst, essendo  $E^0 = 1,7 \text{ V}$ , e ponendo  $[\text{H}_2\text{O}] = 1$ , si ha:

$$E = 1,7 + 0,03 \cdot \log[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^2 \quad (\text{a pH} = 14 \text{ si ha } E \approx 0,9 \text{ V})$$

- Quando, invece, agisce da riducente, si ha la coppia  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ , cui corrisponde l'equilibrio:



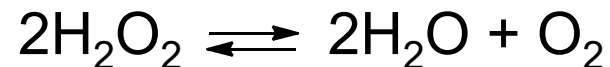
- Essendo  $E^0 = 0,7 \text{ V}$ , e ponendo  $[\text{O}_2] = 1$ , si ha:

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: perossido di idrogeno*

$$E = 0,7 + 0,03 \log \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (\text{a pH} = 14 \text{ si ha } E = -0,07 \text{ V})$$

- Ovviamente  $\text{H}_2\text{O}_2$  può agire come ossidante su  $\text{H}_2\text{O}_2$  riducente, secondo la reazione:



che è una reazione di disproporzionamento.

- All'equilibrio i potenziali dei 2 sistemi devono essere uguali, cioè si deve avere:

## Ossidoriduzione e Acidità

### *Disproporzionamento e pH: perossido di idrogeno*

$$E = 1,7 + 0,03 \cdot \log[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^2 = 0,7 + 0,03 \log \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$$

da cui è possibile ricavare che  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \cdot 10^{-17}$  mol/l.

- Ciò significa che all'equilibrio l'acqua ossigenata dovrebbe avere una concentrazione praticamente nulla, perché tende a disproporzionarsi.



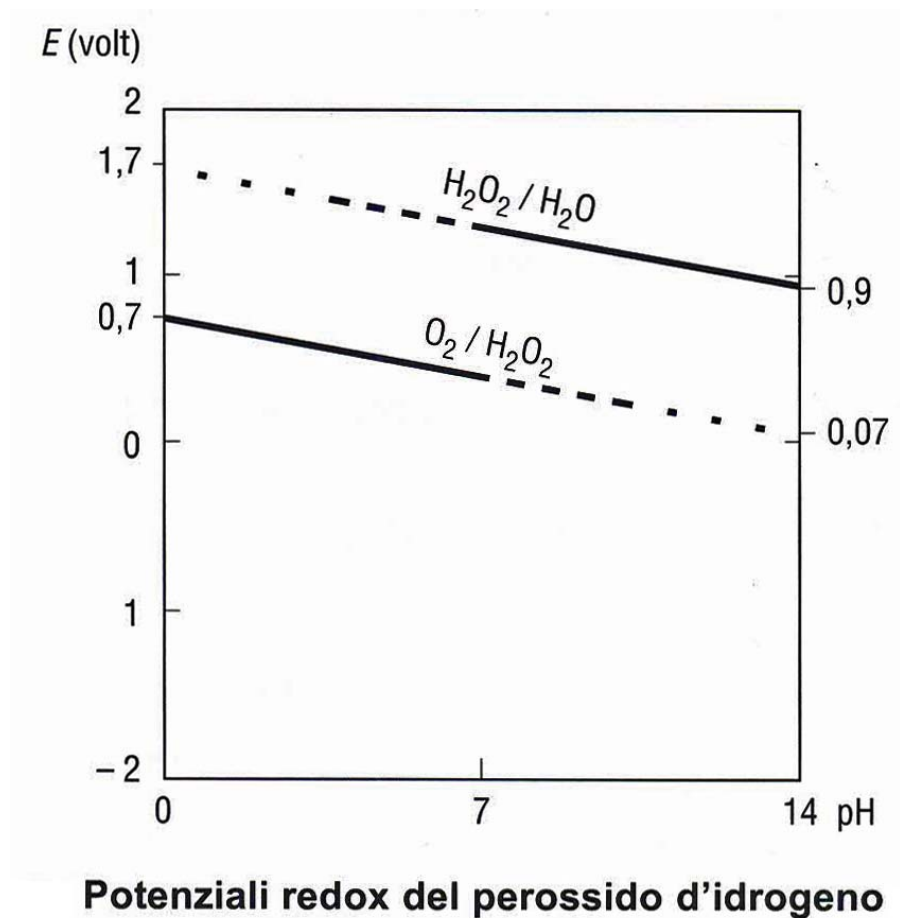
# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: perossido di idrogeno*

- Tuttavia, essendo la reazione di ossido-riduzione molto lenta, la decomposizione avviene con tanta lentezza che le soluzioni di acqua ossigenata possono essere conservate anche per lungo tempo solo in contenitori di plastica e non di vetro.
- La lunga conservazione può essere favorita aggiungendo piccole quantità di sostanze come  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ecc., che agiscono da stabilizzanti.
- Piccole quantità di polvere o di certi cationi favoriscono, invece, la decomposizione, talvolta in modo violento.

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: perossido di idrogeno*



# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Potenziali redox in funzione del pH*

- Le proprietà ossido-riduttive di una coppia redox dipendono dalle concentrazioni della specie ossidata [Ox] e della specie ridotta [Red].
- Quando una delle 2 specie precipita, la sua concentrazione diminuisce, e di conseguenza, il potere riducente od ossidante della specie coniugata aumenta.
- Ad esempio, si consideri la coppia  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , per la quale si ha:

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Potenziali redox in funzione del pH*

$$E = 0,77 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

- Questo potenziale è indipendente dal pH fino a quando non inizia la precipitazione di  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .
- Dal prodotto di solubilità  $P_s\text{Fe}(\text{OH})_3 = 1 \cdot 10^{-35}$ , si calcola che  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  comincia a precipitare a  $\text{pH} = 3$ .
- Quindi, a  $\text{pH} \geq 3$  gli ioni  $\text{Fe}^{3+}$  scompaiono gradualmente dalla soluzione, sicchè, col diminuire di  $[\text{Fe}^{3+}]$ , diminuisce anche il potenziale.

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Potenziali redox in funzione del pH*

- Ciò significa che lo ione  $\text{Fe}^{2+}$  è più ossidabile; esso, infatti, si ossida anche all'aria, lentamente se la soluzione è acida, rapidamente a  $\text{pH} \geq 3$ , quando precipita  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .
- I sali di ferro(II) sono, pertanto, tanto più riducenti quanto più è elevato il pH.
- Analoghe considerazioni possono essere fatte nel caso della coppia  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$ , per la quale si ha:

$$E = -0,44 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Fe}^{2+}]$$

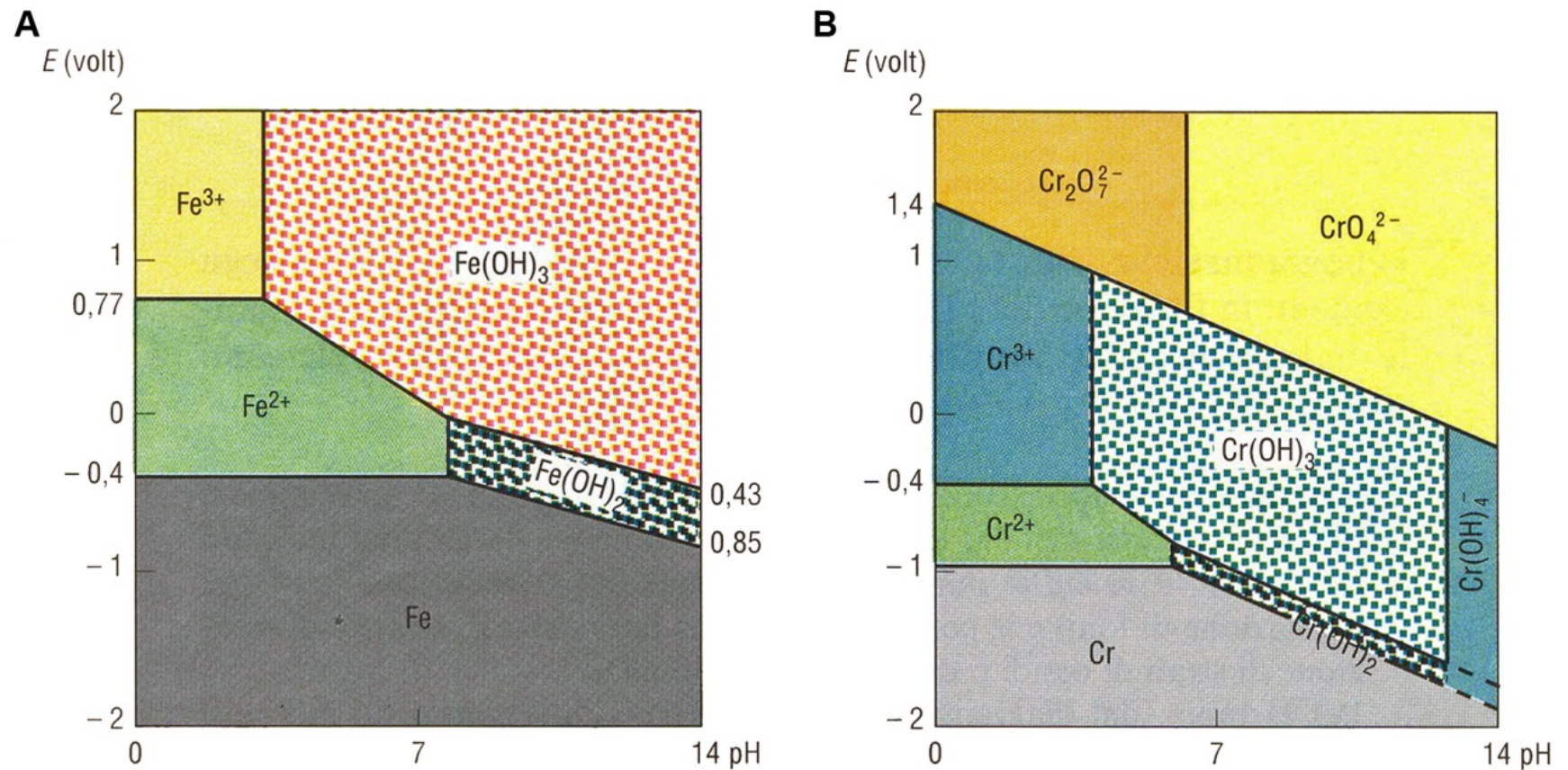
# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Potenziali redox in funzione del pH*

- Il potenziale di questa coppia diminuisce notevolmente a  $\text{pH} \geq 8$ , quando precipita  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ( $\text{PsFe}(\text{OH})_2 = 1 \cdot 10^{-15}$ ); ad esempio, a  $\text{pH} = 14$   $E = -0,85 \text{ V}$ .

# Ossidoriduzione e Precipitazione

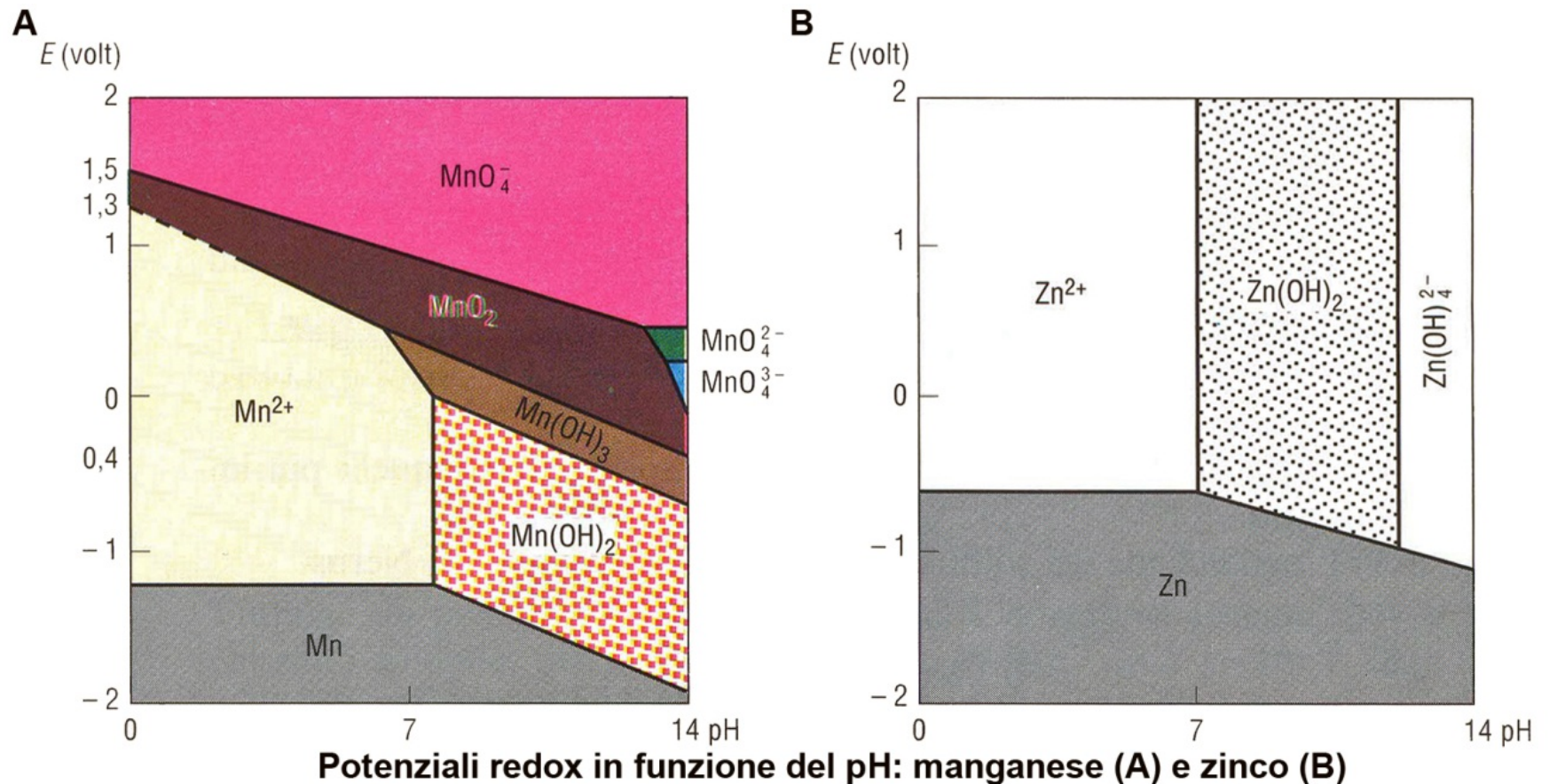
## Potenziali redox in funzione del pH



Potenziali redox in funzione del pH: ferro (A) e cromo (B)

# Ossidoriduzione e Precipitazione

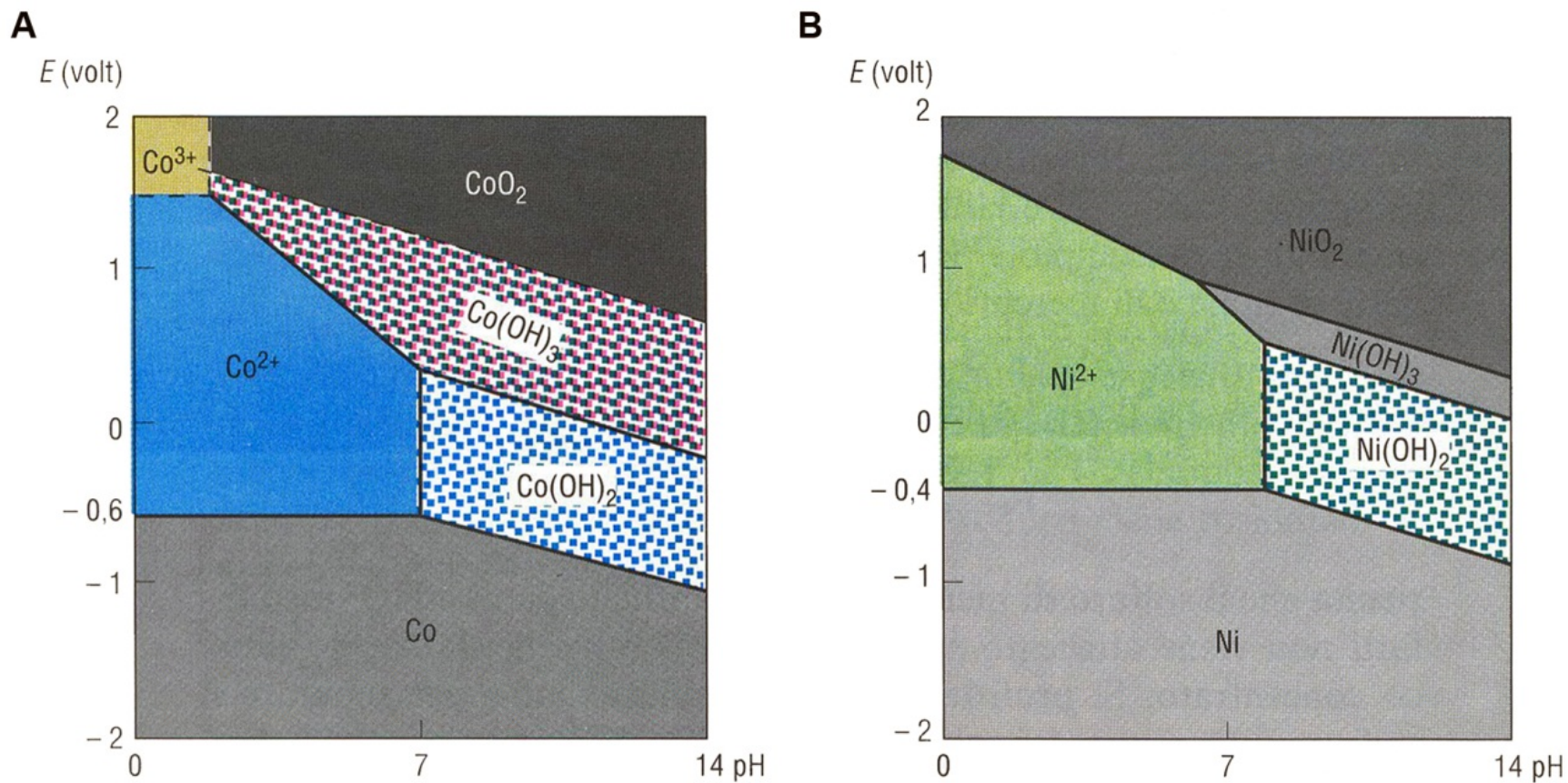
## Potenziali redox in funzione del pH





# Ossidoriduzione e Precipitazione

## Potenziali redox in funzione del pH



Potenziali redox in funzione del pH: cobalto (A) e nickel (B)

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Proprietà ossido-riduttive e precipitazione di sali*

- Esempio 1. L'ossidazione dei solfuri è regolata dalla relazione di Nernst:

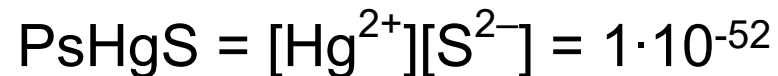
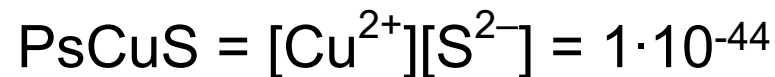
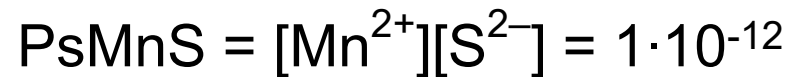
$$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[S]}{[S^{2-}]} = 0,2 - 0,03 \log [S^{2-}]$$

- Per un solfuro poco solubile, il valore di  $[S^{2-}]$  è limitato dal prodotto di solubilità del solfuro stesso; quanto più piccolo è  $[S^{2-}]$  tanto più grande risulta  $E$  e tanto meno ossidabile risulta il solfuro.

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Proprietà ossido-riduttive e precipitazione di sali*

- Considerando, ad esempio, i prodotti di solubilità dei solfuri di manganese, rame e mercurio:



risulta che HgS è il più difficile da ossidare: esso, infatti, non viene attaccato apprezzabilmente nemmeno dall'acido nitrico concentrato.

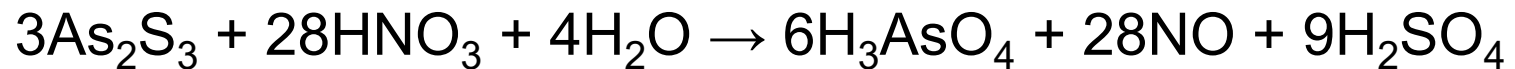
# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Proprietà ossido-riduttive e precipitazione di sali*

- Ciò viene sfruttato per separare HgS dai solfuri di Pb, Bi, Cu e Cd, i quali, poiché danno origine ad una concentrazione sufficientemente elevata, si sciolgono in HNO<sub>3</sub>; ad esempio:



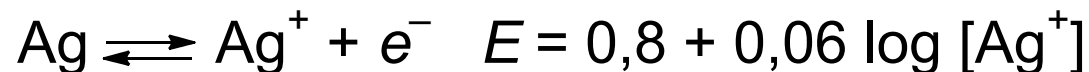
- Per sciogliere il solfuro di mercurio è necessaria l'acqua regia oppure una miscela di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% + HCl concentrato.
- Il solfuro di arsenico si scioglie in HNO<sub>3</sub> concentrato secondo la reazione:



# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Proprietà ossido-riduttive e precipitazione di sali*

- I solfuri di Cd(II), Mn(II), ecc. quando sono umidi si ossidano anche per semplice azione dell'ossigeno atmosferico; i solfuri solubili, come Na<sub>2</sub>S, all'aria si ossidano ancora più facilmente.
- Esempio 2. L'argento, essendo un metallo "nobile", viene attaccato solo da ossidanti forti:



- Tuttavia, in presenza di ioni Cl<sup>-</sup> si forma il cloruro di argento, poco solubile, per il quale si ha  $P_{\text{sAgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-10}$ .

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Proprietà ossido-riduttive e precipitazione di sali*

- Di conseguenza, in HCl 1N si avrà al massimo  $[Ag^+] = 1 \cdot 10^{-10}$ ; il potenziale allora risulta:

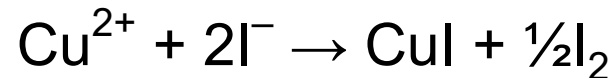
$$E = 0,8 + 0,06 \log 1 \cdot 10^{-10} = 0,2 \text{ V}$$

- Ciò significa che l'argento in HCl diventa abbastanza ossidabile; la sua ossidabilità aumenta in acido iodidrico.
- Esempio 3. Lo ione  $Cu^{2+}$  ha scarsa capacità ossidanti ( $E^0Cu^{2+}/Cu^+ = 0,18 \text{ V}$ ;  $E^0Cu^{2+}/Cu^0 = 0,34 \text{ V}$ ).
- Tuttavia, il potere ossidante di  $Cu^{2+}$  può aumentare notevolmente.

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Proprietà ossido-riduttive e precipitazione di sali*

- Ad esempio, in presenza di ioni  $I^-$ , che precipitano il rame(I) in forma di  $CuI$ , una parte dello ioduro viene ossidato a iodio ( $E^0_{I_2/2I^-} = 0,54 \text{ V}$ ), secondo la reazione:



- Infatti, il composto  $CuI_2$  non esiste.
- Esempio 4. I cianoferrati(III) in ambiente acido non ossidano gli ioduri.
- Infatti, per la coppia  $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$  si ha:

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Proprietà ossido-riduttive e precipitazione di sali*

$$E_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{CN}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{CN}} = 0,50 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}$$

mentre per la coppia  $\text{I}_2/2\text{I}^-$  si ha:

$$E_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,54 + 0,03 \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2}$$

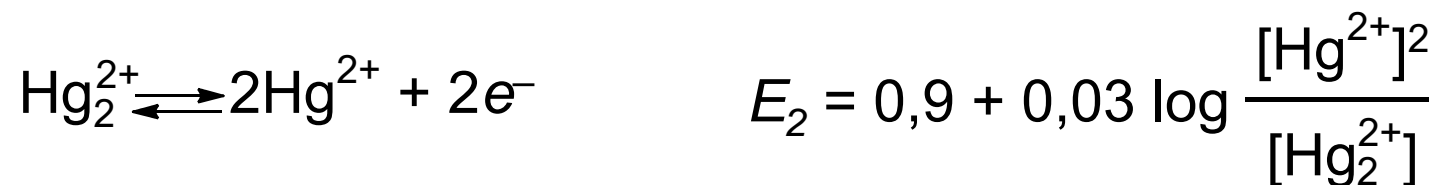
- In presenza di un sale di zinco, tuttavia, gli ioni  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  precipitano come ferrocianuro di zinco; il potenziale  $E_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{CN}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{CN}}$  allora aumenta, cioè il cianoferrato diventa più ossidante e riesce ad ossidare gli ioduri.



# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Stabilizzazione mediante precipitazione*

- La formazione di composti poco solubili può rendere stabili alcuni stati di ossidazione.
- Si considerino le coppie redox del mercurio:



# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Stabilizzazione mediante precipitazione*

- In presenza di HCl, lo ione  $\text{Hg}_2^{2+}$  precipita formando  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  e quindi  $[\text{Hg}_2^{2+}]$  diminuisce; di conseguenza diminuisce anche il potenziale  $E_1$  ed il mercurio metallico risulta più ossidabile.
- D'altra parte il potenziale  $E_2$  aumenta e  $\text{Hg}^{2+}$  risulta più riducibile.
- Il rame(I), il piombo(IV), il manganese(IV), ecc., sostanzialmente non esistono sotto forma di ioni semplici in soluzione, ma sono presenti sotto forma di composti poco solubili, come  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ , ecc.

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Stabilizzazione mediante precipitazione*

- In generale, alcuni stati di ossidazione, che sono poco stabili in forma di ioni semplici, possono risultare stabili in forma di composti insolubili, oppure in forma di complessi.

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: mercurio*

- Un interessante esempio di disproporzionamento causato dalla formazione di un precipitato si ha con il mercurio, relativamente alle specie  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Hg}$  e  $\text{HgO}$ .
- L'equilibrio fra  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Hg}_2^{2+}$  è retto dalla relazione:



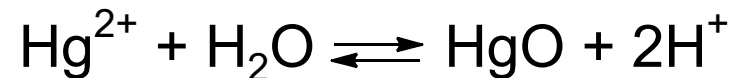
- L'equilibrio tra  $\text{Hg}_2^{2+}$  e  $\text{Hg}$  è retto dalla relazione:



# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: mercurio*

- In entrambi i casi, vi è scambio di elettroni e non di protoni, perciò il potenziale non varia al variare del pH e le linee di separazione sono orizzontali.
- L'equilibrio tra  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{HgO}$  (soluzione satura, essendo  $\text{HgO}$  poco solubile) è dato da:

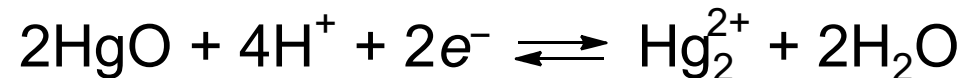


- In questo caso vi è trasferimento di protoni e non di elettroni, non vi è, pertanto, influenza del potenziale (linea verticale).

# Ossidoriduzione e Precipitazione

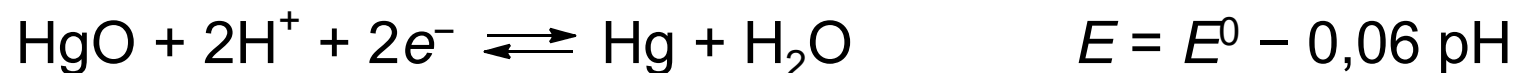
## *Disproporzionamento indotto da precipitato: mercurio*

- L'equilibrio tra  $\text{Hg}_2^{2+}$  e  $\text{HgO}$  è dato da:



$$E = E^0 - 0,03 \log \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{H}^+]^4} = E^0 - 0,03 \log [\text{Hg}_2^{2+}] - 0,12 \text{ pH}$$

- Infine, l'equilibrio tra  $\text{HgO} + \text{Hg}$  è dato da:



- In questi 2 ultimi casi vi è trasferimento di elettroni e protoni, vi è perciò influenza sia del potenziale sia del pH (linee inclinate).

# Ossidoriduzione e Precipitazione

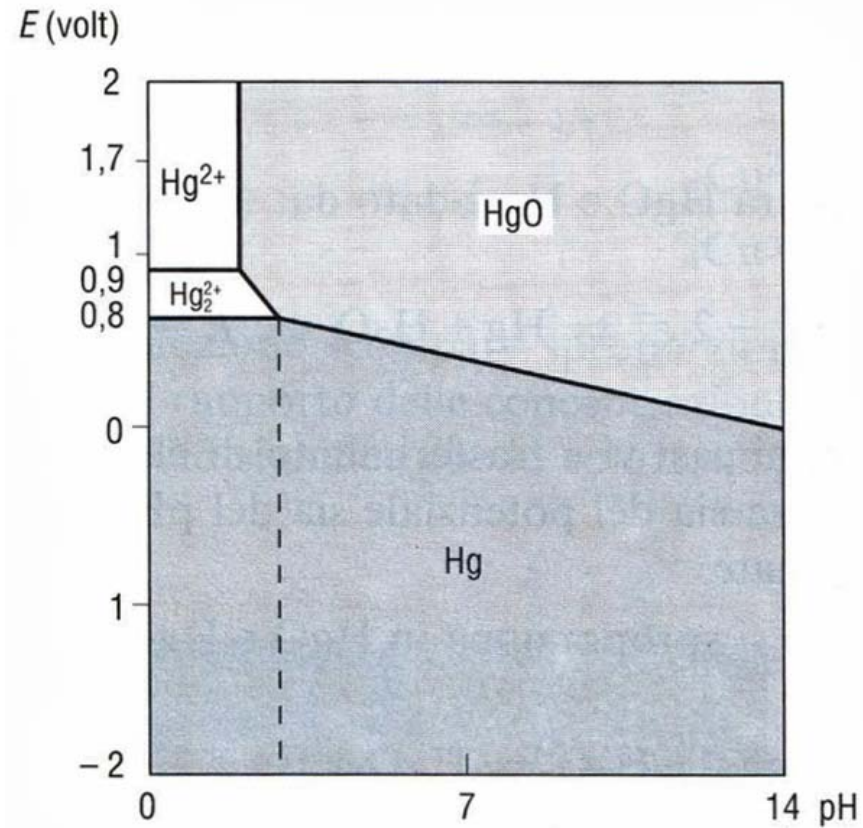
## *Disproporzionamento indotto da precipitato: mercurio*

- A pH  $\approx$  3,  $\text{Hg}_2^{2+}$  disproporziona in HgO e Hg secondo la reazione:



# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: mercurio*



Sistemi redox del mercurio



# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: rame*

- Si considerino i potenziali dei 2 sistemi redox:



- Da tali valori si deduce che il secondo sistema ossida il primo, cioè  $\text{Cu}^{+}$  reagisce con se stesso secondo la reazione:



- Con la precipitazione del metallo si raggiunge un equilibrio molto spostato verso destra, in cui l'uguaglianza dei potenziali dei 2 sistemi:

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: rame*

$$0,8 + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = 0,52 + 0,06 \log [\text{Cu}^+]$$

cioè

$$\log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = 6 \quad \text{ovvero} \quad \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = 1 \cdot 10^{-6}$$

- Pertanto  $\text{Cu}^+$  in soluzione scompare disproporzionando in  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cu}$ , fino a quando il rapporto delle concentrazioni ioniche non assume il valore di  $1 \cdot 10^{-6}$ .

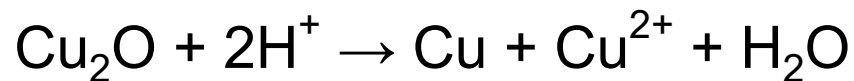
# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: rame*

- Ciò significa che in soluzione gli ioni  $\text{Cu}^+$  praticamente non esistono e che il sistema di significato pratico è  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ , per il quale si ha:

$$E = 0,34 + 0,03 \log [\text{Cu}^{2+}]$$

- Al diminuire del pH,  $\text{Cu}_2\text{O}$  disproporziona secondo la reazione:



a cui corrisponde il potenziale:

$$E = E^0 + 0,03 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2}$$

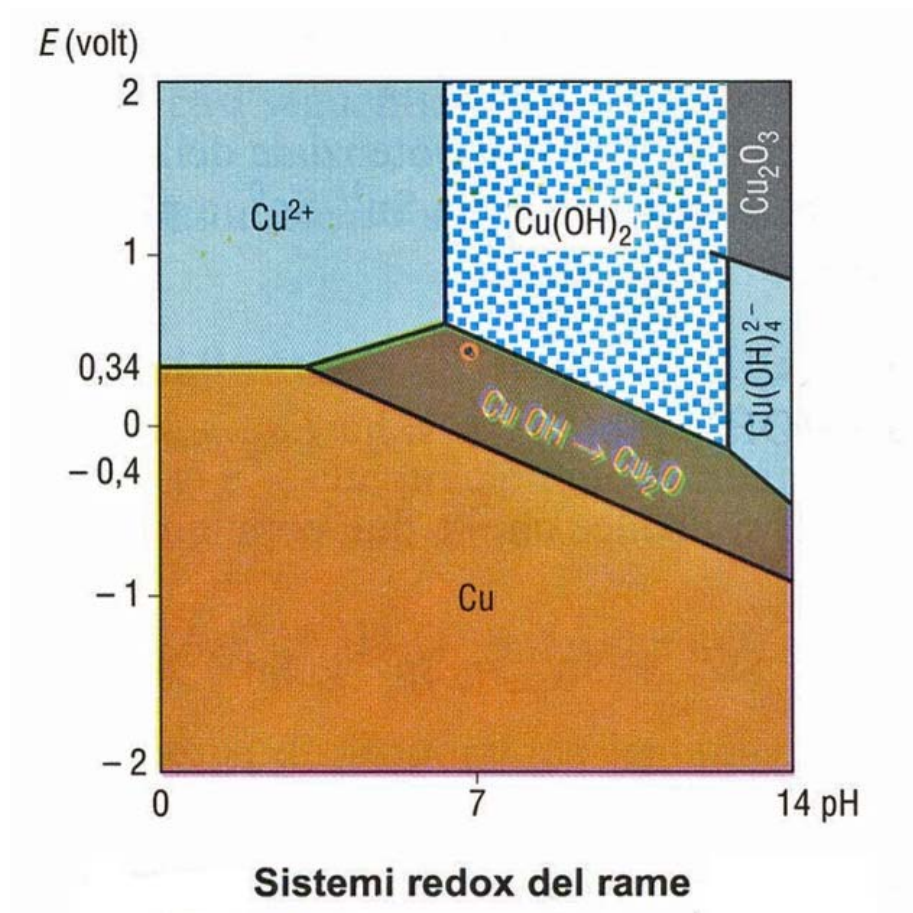
# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: rame*

- Tale potenziale aumenta al diminuire di  $[H^+]$ , cioè aumenta all'aumentare del pH.

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: rame*



# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: stagno*

- A  $\text{pH} \geq 12$  lo stagno(IV) disproporziona dando luogo a stagno(0) e idrossistannato(IV),  $\text{Sn}^{\text{IV}}(\text{OH})_6^{2-}$ .
- Infatti, a  $\text{pH} \approx 12$ , l'idrossido  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  forma idrossistannato(II) (o stannito), secondo la reazione:

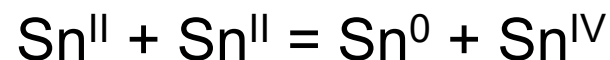


- Il potenziale della coppia  $\text{Sn}^{\text{IV}}/\text{Sn}^{\text{II}}$ , che a  $\text{pH} < 12$  è superiore alla coppia  $\text{Sn}^{\text{II}}/\text{Sn}^0$ , a  $\text{pH} > 12$  risulta inferiore.

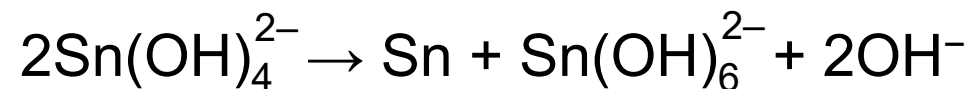
# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: stagno*

- Infatti, a pH = 14:
  - per la coppia  $\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Sn}^0$  si ha:  $E_{\text{Sn}^{\text{II}}/\text{Sn}^0} = -0,8\text{V}$ ;
  - per la coppia  $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}/\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$  si ha:  $E_{\text{Sn}^{\text{IV}}/\text{Sn}^{\text{II}}} = -1\text{V}$ ;
- Da tali potenziali si deduce che le 2 coppie reagiscono secondo lo schema:



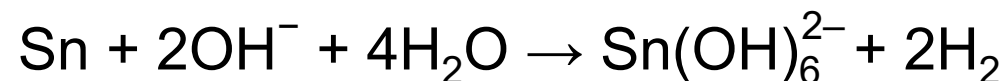
cioè avviene la dismutazione:



# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: stagno*

- A questa reazione segue lentamente l'altra:

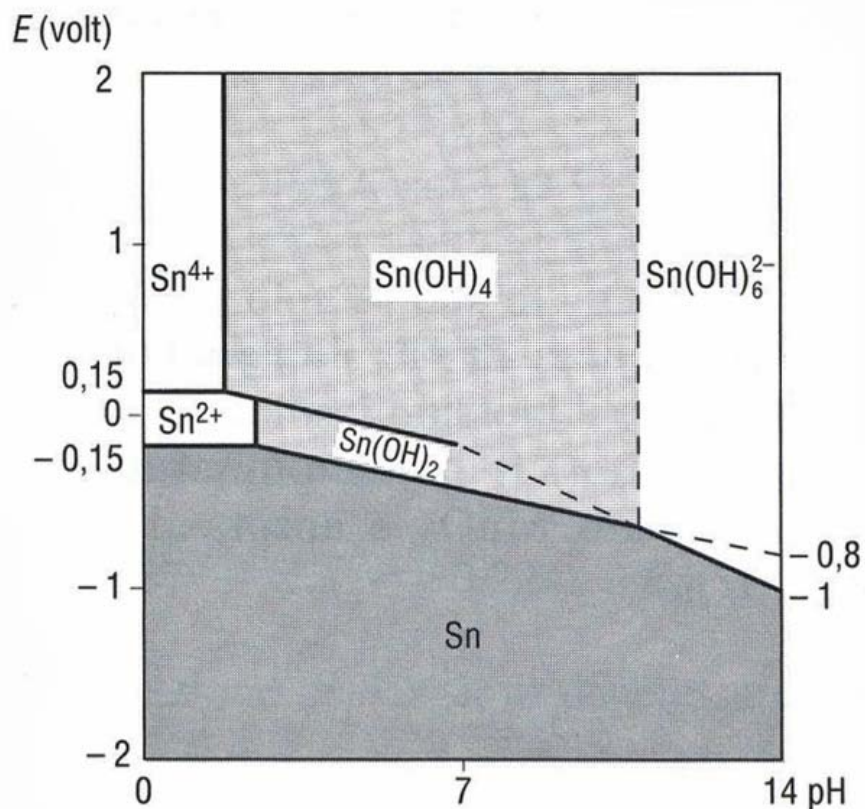


- Infatti a pH = 14 il potenziale dell'idrogeno è pari a -0,82.



# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: stagno*

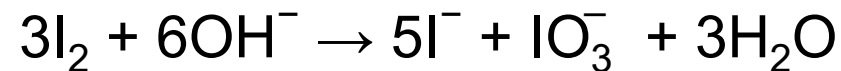


**Sistemi redox dello stagno**

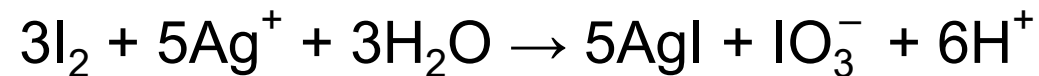
# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: altri esempi*

- Lo iodio in ambiente basico disproporziona formando ioduro e iodato:



- In presenza di ioni  $\text{Ag}^+$ , che precipitano formando AgI, lo iodio disproporziona finanche in ambiente acido:



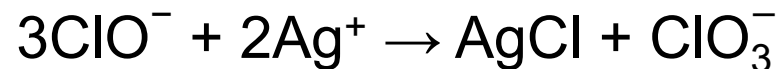
# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: altri esempi*

- Lo ione ipoclorito disproporziona lentamente formando cloruro e clorato:



- In presenza di ioni  $\text{Ag}^+$  che precipitano come  $\text{AgCl}$ , la dismutazione dell'ipoclorito avviene immediatamente:



# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: altri esempi*

- Il tetraossomanganato(V),  $\text{MnO}_4^{3-}$ , è stabile solo in ambiente fortemente alcalino; in soluzione acquosa diluita disproporziona formando il manganato(VI),  $\text{MnO}_4^{2-}$  ed il biossido insolubile,  $\text{MnO}_2$ .
- A sua volta il tetraossomanganato(VI) in difetto di alcali disproporziona formando il permanganato  $\text{MnO}_4^-$  e ancora  $\text{MnO}_2$ .

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Ossidazione dell'argento mediante solfuro d'argento*

- L'argento, pur essendo un metallo nobile, diventa scuro quando resta esposto all'aria, perché reagisce con le tracce di H<sub>2</sub>S nell'atmosfera, formando una patina superficiale di solfuro Ag<sub>2</sub>S, nero e scarsamente solubile. Si ha:



- L'ossidazione potrebbe avvenire o per azione dell'ossigeno dell'aria, oppure per azione degli ioni H<sup>+</sup> di H<sub>2</sub>S.

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Ossidazione dell'argento mediante solfuro d'argento*

- Nel primo caso si ha:



- Nel secondo caso si ha:



- L'acido solfidrico in soluzione acquosa comporta un pH non minore di 6, cioè si può porre  $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-6}$ , da cui risulta:

$$E_{\text{O}_2} = 0,87 \text{ V} \quad E_{\text{H}_2} = -0,36 \text{ V}$$

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Ossidazione dell'argento mediante solfuro d'argento*

- Dalla relazione:

$$\frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1 \cdot 10^{-22}$$

Poiché in pratica si può ritenere che nell'aria si abbia  $[\text{H}_2\text{S}] = 1 \cdot 10^{-5}$ , e poiché  $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-6}$ , risulta che  $[\text{S}^{2-}] = 1 \cdot 10^{-15}$ .

- Dal prodotto di solubilità  $P_s = [\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{2-}] = 1 \cdot 10^{-49}$  deriva, considerando  $[\text{S}^{2-}] = 1 \cdot 10^{-15}$ , che  $[\text{Ag}^+] = 1 \cdot 10^{-17}$ .

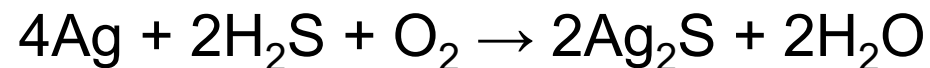
# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Ossidazione dell'argento mediante solfuro d'argento*

- Il potere riducente dell'argento risulta dunque  $E_{Ag} = -0,22 \text{ V}$ .
- Confrontando i 3 valori ottenuti:

$$E_{O_2} = +0,87 \text{ V} \quad E_{Ag} = -0,22 \text{ V} \quad E_{H_2} = -0,36 \text{ V}$$

si deduce che l'ossidazione dell'argento deve essere attribuita all'ossigeno atmosferico:





# Composti di Coordinazione

## *Generalità*

- I composti di coordinazione (o complessi) sono aggregati in cui un atomo o ione metallico lega direttamente a sé un certo numero di molecole neutre o ioni, detti leganti.
- Ad esempio, quando una soluzione di solfato di rame,  $\text{CuSO}_4$ , viene trattata con ammoniaca si nota un incupimento del colore azzurro e, in certe condizioni, si può ottenere un nuovo sale cristallino di formula  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ .
- Le 4 molecole di ammoniaca sono legate direttamente al rame, che è presente sotto forma di catione complesso  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

# Composti di Coordinazione

## *Generalità*

- Ciascuno dei 4 legami è formato da una coppia di elettroni dell'azoto, che vengono donati dall'ammoniaca ( $\text{:NH}_3$ ) al catione  $\text{Cu}^{2+}$ .
- Poiché i leganti agiscono come donatori di una coppia di elettroni, è evidente che un legante, per essere tale, deve avere almeno una coppia di elettroni disponibili.
- Tra i leganti neutri più comuni, oltre a  $\text{NH}_3$ , vi sono  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

# Composti di Coordinazione

## *Generalità*

- Oltre alle molecole neutre, si può dire che tutti gli anioni hanno elettroni disponibili e possono, in talune condizioni, agire da leganti.
- Tuttavia, la tendenza a donare gli elettroni liberi non è uguale per tutti i leganti, e può essere più o meno forte.
- Ad esempio, lo ione nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) è un donatore molto debole e quindi raramente appare negli ioni complessi.
- Gli ioni cianuro ( $\text{CN}^-$ ) hanno, invece, una forte tendenza a donare elettroni e quindi formano complessi con numerosi cationi.

# Composti di Coordinazione

## *Generalità*

- Analogamente, non tutti i cationi hanno uguale tendenza ad accettare coppie di elettroni dai leganti e quindi a formare complessi.
- I migliori accettori sono quei cationi che hanno un'elevata carica (+2, +3, +4), piccolo diametro e orbitali esterni non completamente pieni.
- L'alta carica ed il piccolo diametro agiscono nel senso che gli elettroni donati sono fortemente attratti dal nucleo positivo del catione.

# Composti di Coordinazione

## *Generalità*

- D'altra parte, uno stato di valenza incompleto indica la disponibilità di orbitali parzialmente liberi, in cui gli elettroni donati potranno disporsi.
- I migliori accettori sono quindi gli ioni dei metalli di transizione (ferro, cobalto, nichel, ecc.) ed in genere gli elementi dei sottogruppi B del sistema periodico.
- Al contrario, i cationi dei gruppi I-A e II-A (alcalini ed alcalino-terrosi) sono deboli accettori e formano pochi complessi.

# Composti di Coordinazione

## *Generalità*

- Ciò è dovuto al grande diametro, alla piccola carica e alla mancanza di orbitali d incompleti.
- Il rapporto carica/raggio ionico, noto come densità di carica o potenziale ionico, può essere considerato come una misura della forza del campo elettrico dello ione.
- Generalmente, i cationi che hanno poca attitudine a formare complessi hanno potenziali ionici minori di  $\sim 1,5$ .

# Composti di Coordinazione

## Generalità

Potenziali ionici

Catione	Raggio ionico	Potenziale ionico (carica/raggio)
Rb <sup>+</sup>	1,48 Å	0,67
K <sup>+</sup>	1,33	0,75
Na <sup>+</sup>	0,95	1,05
Ba <sup>2+</sup>	1,35	1,48
Hg <sup>2+</sup>	1,10	1,8
Ca <sup>2+</sup>	0,97	2,0
Cd <sup>2+</sup>	0,97	2,0
Cu <sup>+</sup>	0,96	2,0
Mn <sup>2+</sup>	0,80	2,5
Fe <sup>2+</sup>	0,75	2,6
Zn <sup>2+</sup>	0,74	2,7
Co <sup>2+</sup>	0,72	2,8
Ni <sup>2+</sup>	0,70	2,9
Cu <sup>2+</sup>	0,72	2,8
Cr <sup>3+</sup>	0,64	4,7
Ce <sup>3+</sup>	0,62	4,8
Fe <sup>3+</sup>	0,53	5,6
Sn <sup>4+</sup>	0,71	5,6
Al <sup>3+</sup>	0,50	6,0
Pt <sup>IV</sup>	0,64	6,2
Be <sup>2+</sup>	0,31	6,4

La carica è espressa come numero di cariche in unità elettroniche.

# Composti di Coordinazione

## *Generalità*

- I legami tra il catione centrale ed i leganti si chiamano legami coordinativi.
- Il numero di tali legami (cioè il numero di atomo legati direttamente al catione) è il numero di coordinazione del catione.
- In molti casi, i cationi monovalenti hanno numero di coordinazione 2; i cationi bivalenti hanno numero di coordinazione 4 o 6; i cationi trivalenti hanno numero di coordinazione 6.



# Composti di Coordinazione

## *Generalità*

- Ad esempio:
  - $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ : ione diamminoargento(I);
  - $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ : ione tetraidrossozincato;
  - $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ : ione tetraamminozinco;
  - $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ : ione esacianoferrato(II);
  - $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ : ione esacianoferrato(III);
  - $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ : ione esanitrocobaltato(III).

# Composti di Coordinazione

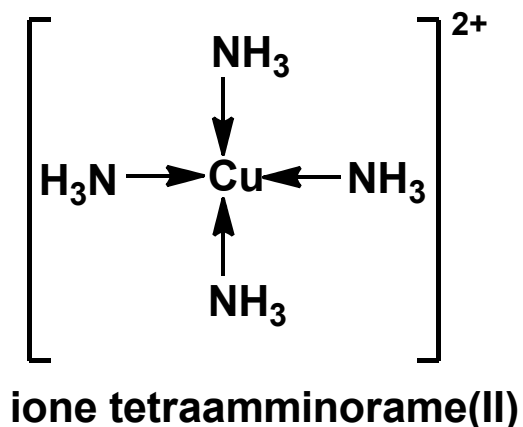
## *Generalità*

- Ciò permette di dire che nei complessi il numero di coordinazione del metallo è in genere maggiore del suo numero di ossidazione.
- La carica di un complesso è uguale alla somma algebrica delle cariche del catione e dei leganti.
- Nello scrivere le formule di struttura dei complessi, si usa distinguere il legame coordinativo a seconda che esso provenga da una molecola neutra (legame dativo) o da un anione.

# Composti di Coordinazione

## Generalità

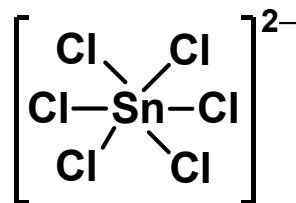
- Il legame dativo, che è formato da una coppia di elettroni del legante neutro, si indica con una freccia diretta dall'atomo donatore verso lo ione centrale:



# Composti di Coordinazione

## Generalità

- Il legame coordinativo con un anione si indica semplicemente con un trattino; ad esempio:



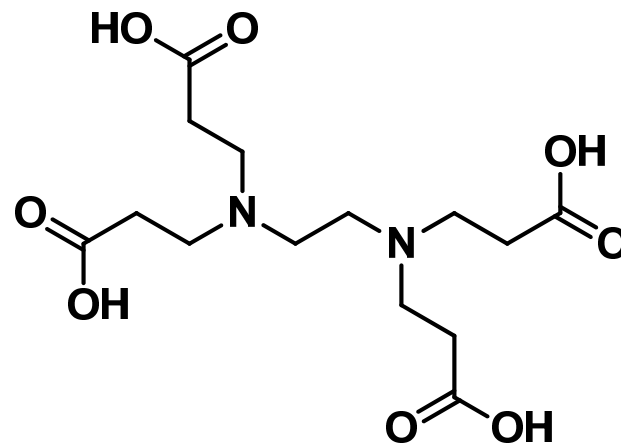
ione esaclorostannato(IV)

- Particolarmente interessanti sono quei leganti la cui molecola può legarsi all'atomo metallico mediante 2 o più atomi donatori, essendo *polidentati*.

# Composti di Coordinazione

## Generalità

- I leganti polidentati che per la loro struttura possono legarsi all'atomo metallico in modo da formare uno o più anelli, generalmente di 5-6 atomi, sono chiamati chelanti.



**Acido etilendiamminotetraacetico (EDTA)**

# Composti di Coordinazione

## *Nomenclatura*

- Nelle formule il simbolo dell'atomo centrale si scrive prima del simbolo dei leganti; nelle citazioni verbali, invece, si citano prima i leganti e poi l'atomo centrale.
- Nel caso che il complesso sia un anione, il nome dell'atomo centrale assume la desinenza -ato; nel caso che il complesso sia un catione oppure un composto neutro, il nome dell'atomo centrale resta immutato.
- Se i leganti sono anioni, il cui nome termina in -ato, -ito, -uro, il nome resta invariato.

# Composti di Coordinazione

## *Nomenclatura*

- In alcuni casi, il nome dell'anione viene abbreviato; ad esempio, fluoro- invece di fluoruro, iodo- invece di ioduro, ciano- invece di cianuro, idrosso- invece di idrossido, ecc.
- Il numero dei leganti viene indicato da un prefisso di-, tri-, tetra-, ecc.; ad esempio:
  - $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  esafluoroalluminato di sodio;
  - $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  esaidrossostannato(IV) di sodio.

# Composti di Coordinazione

## *Nomenclatura*

- Se i leganti sono neutri, il nome resta invariato; tra le eccezioni si può citare l'acqua, che viene indicata con *acquo-* e l'ammoniaca che viene indicato come *ammino-*; ad esempio:
  - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  tricloruro di esaacquocromo(III);
  - $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  dicloruro di cloropentaamminocobalto(III).
- I leganti che derivano da composti organici per la perdita di un protone assumono la desinenza *-ato*; ad esempio:
  - $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2)_2$  bis(dimetilgliossimato) nichel(II).



# Composti di Coordinazione

## *Stabilità dei complessi*

- Se si tratta una soluzione acquosa di  $\text{FeCl}_2$  con un eccesso di KCN e si concentra, si separa un composto cristallino giallo, di formula  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ .
- Se si scioglie questo composto in acqua, esso risulta completamente dissociato secondo lo schema:

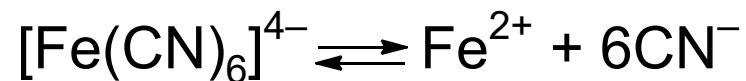


- Cioè, in soluzione si trovano gli ioni  $\text{K}^+$  e lo ione complesso esacianoferrato (detto anche ferrocianuro), ma non si trovano gli ioni  $\text{Fe}^{2+}$  né tanto meno quelli  $\text{CN}^-$ .

# Composti di Coordinazione

## *Stabilità dei complessi*

- Ciò significa che gli ioni  $\text{CN}^-$ , legandosi allo ione  $\text{Fe}^{2+}$ , formano un complesso tanto stabile che l'equilibrio di dissociazione:



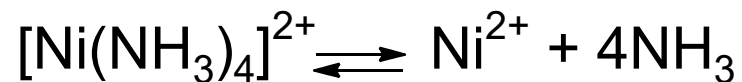
è completamente spostato verso sinistra.

- In altri casi, invece, i legami tra lo ione centrale ed i leganti non sono molto forti, sicché quando il complesso è in soluzione, si stabilisce un equilibrio tra lo ione complesso, il catione e i leganti.

# Composti di Coordinazione

## *Stabilità dei complessi*

- Ad esempio, se alla soluzione neutra di un sale di nichel(II) si aggiunge ammoniaca, in un primo tempo precipita l'idrossido  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , che però immediatamente scompare e si ha una soluzione limpida in cui è presente lo ione complesso tetraamminonichel(II),  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .
- Tale complesso è dissociato secondo l'equilibrio:



# Composti di Coordinazione

## *Stabilità dei complessi*

- La presenza di ioni  $\text{Ni}^{2+}$  nella soluzione contenente il complesso è dimostrata dal fatto che, per trattamento con  $\text{H}_2\text{S}$ , precipita il solfuro di nichel,  $\text{NiS}$ .
- Evidentemente la concentrazione degli ioni  $\text{Ni}^{2+}$  liberi è sufficiente a raggiungere il prodotto di solubilità del solfuro.
- L'equilibrio si sposta allora verso destra, fino alla completa precipitazione del nichel(II) come  $\text{NiS}$ .

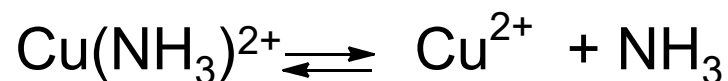
# Composti di Coordinazione

## *Stabilità dei complessi*

- Si può dunque dire che la stabilità di un complesso indica se esso ha tendenza a dissociarsi poco o molto nei suoi costituenti.
- La stabilità dei complessi in soluzione si misura applicando la legge degli equilibri alla reazione di dissociazione del complesso.
- Nel caso del solfato di tetraamminorame,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ , si può dire che in soluzione questo sale complesso è completamente dissociato nei suoi ioni  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ .
- A sua volta, il catione complesso  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  è più o meno dissociato secondo gli equilibri:

# Composti di Coordinazione

## *Stabilità dei complessi*



- A ciascuno di tali equilibri corrispondono le seguenti costanti:

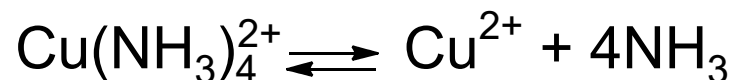
$$\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} = k_4 \qquad \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]} = k_3$$

# Composti di Coordinazione

## *Stabilità dei complessi*

$$\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]} = k_2 \qquad \frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]} = k_1$$

- La reazione di dissociazione globale è:



cui corrisponde la costante globale:

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

# Composti di Coordinazione

## *Stabilità dei complessi*

- Tra la costante globale  $K_{i,n}$  e le costanti parziali  $k_1, k_2, \dots, k_n$  esiste dunque la relazione:

$$K_{i,n} = k_1 \cdot k_2 \cdot \dots \cdot k_n$$

- La costante  $K_i$  è detta *costante di instabilità* del complesso, mentre il suo inverso  $1/K_i$  costante di stabilità o di formazione.
- Spesso si usa il logaritmo dell'inverso della costante di instabilità,  $pK_i = -\log K_i$ ; per cui si ha:

$$pK_{i,n} = pk_1 + pk_2 + \dots + pk_n$$

dove, nella maggior parte dei casi,  $pk_1 > pk_2 > \dots > pk_n$ .



# Composti di Coordinazione

## *Stabilità dei complessi*

- La costante di instabilità è una grandezza molto importante in quanto indica in quale misura un complesso si dissocia nei suoi costituenti.
- Quanto più piccolo è il suo valore (o, se si vuole, quanto più grande è il valore di  $pK_i$ ), tanto meno dissociato, cioè tanto più stabile, è il complesso.
- Come regola approssimativa si può considerare stabile un complesso che abbia  $pK_1 \approx 8$ .

# Composti di Coordinazione

## Stabilità dei complessi

Costanti di instabilità dei complessi (cont.)

Complessi	$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$	$pK_4$	$pK_5$	$pK_6$
<b>1) Acetati:</b>						
Cu <sup>2+</sup>	2,1	1,2				
Pb <sup>2+</sup>	2,5	1,5	0,5	0,-		
<b>2) Ammoniacali:</b> (Ammino-cationi)						
Ag <sup>+</sup>	3,2	3,8				
Cd <sup>2+</sup>	2,5	2,1	1,5	1		
Co <sup>2+</sup>	2,1	1,5	1	0,6		
Co <sup>3+</sup>	7,3	6,7	6,1	5,6	5,1	4,4
Cu <sup>2+</sup>	5	4	3	2		
Fe <sup>2+</sup>	4	3,4	0,-	0,-		
Hg <sup>2+</sup>	9	8,5	1	1		
Mn <sup>2+</sup>	0,8	0,5				
Ni <sup>2+</sup>	3	2	1,5	1	0,-	0,-
Zn <sup>2+</sup>	2,3	2,4	2,5	2,2		
<b>3) Bromuri:</b>						
Ag <sup>+</sup>	4	3	1	0,5		
Cd <sup>2+</sup>	2	1	0,5	0,-		
Hg <sup>2+</sup>	9	8	2	1		
<b>4) Cianuri:</b>						
Ag <sup>+</sup>	— 20 —					
Au <sup>3+</sup>	— 56 —					
Cd <sup>2+</sup>	5,5	5	4,5	3		
Co <sup>2+</sup>	— 20 —					
Cu <sup>+</sup>	— 20 —  3 1					
Cu <sup>2+</sup>	3	4	5	6		
Fe <sup>2+</sup>	— 30 —					
Fe <sup>3+</sup>	— 40 —					
Hg <sup>2+</sup>	18	17	4	3		
Ni <sup>2+</sup>	— 22 —					
Zn <sup>2+</sup>	— 56 —  3					
<b>5) Cloruri:</b>						
Ag <sup>+</sup>	3	2	0,-	0,-		
Bi <sup>3+</sup>	2,5	2	1,5	0,5	0,-	0,-
Cd <sup>2+</sup>	1,5	0,5	0,-	0,-		
Cu <sup>+</sup>	3	2				
Hg <sup>2+</sup>	— 13 —  1,5 1					

Complessi	$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$	$pK_4$	$pK_5$	$pK_6$
<b>6) Fluoruri:</b>						
Al <sup>3+</sup>	6	5	4	3	1,8	1
Cr <sup>3+</sup>	5,1	4	3	0,-	0,-	0,-
Fe <sup>3+</sup>	5,2	4	3	0,-	0,-	0,-
Ti <sup>IV</sup>	6,5	4				
Zr <sup>IV</sup>	8,5	7,5	6	5		
<b>7) Ioduri:</b>						
Ag <sup>+</sup>	— 12 —  2 1					
Bi <sup>3+</sup>	— 20 —					
Cd <sup>2+</sup>	2,5	1,5	0,5	0,5		
Cu <sup>+</sup>	— 8,6 —					
Hg <sup>2+</sup>	13	11	4	2		
Pb <sup>2+</sup>	1,5	1,5	0,5	0,5		
<b>8) Ossalati:</b>						
Al <sup>3+</sup>	7	5	3	1	0,-	0,-
Fe <sup>3+</sup>	9,5	7	4	0,-	0,-	0,-
Mn <sup>3+</sup>	10	6,5	3			
<b>9) Tiocianati:</b>						
Ag <sup>+</sup>	— 8 —  0,- 0,-					
Cu <sup>2+</sup>	— 5 —  1					
Fe <sup>3+</sup>	3	2	1	0,-	0,-	0,-
Hg <sup>2+</sup>	— 18 —  2					
<b>10) EDTA:</b>						
Na <sup>+</sup>	$pK_i = 2$					
Ba <sup>2+</sup>	7,9				Zn <sup>2+</sup>	$pK_i = 16,5$
Sr <sup>2+</sup>	8,7				Ni <sup>2+</sup>	18
Mg <sup>2+</sup>	8,7				Pb <sup>2+</sup>	18,5
Ca <sup>2+</sup>	10,7				Cu <sup>2+</sup>	18,8
Mn <sup>2+</sup>	13,8				Hg <sup>2+</sup>	22
Fe <sup>2+</sup>	14,4				Fe <sup>3+</sup>	24
Co <sup>2+</sup>	16,3				Th <sup>4+</sup>	28
Cd <sup>2+</sup>	16,5				Co <sup>3+</sup>	36

# Composti di Coordinazione

## *Tamponamento della concentrazione degli ioni*

- Se una soluzione di ferro(III) viene trattata con ioni  $F^-$ , si forma il complesso  $FeF_6^{3-}$ , cioè effettivamente si formano i complessi  $FeF^{2+}$ ,  $FeF_2^+$ ,  $FeF_3$ ,  $FeF_4^-$ ,  $FeF_5^{2-}$ ,  $FeF_6^{3-}$ , più o meno dissociati.
- E' facile prevedere che il primo di questi complessi sia il più stabile ( $pK_1 = 5,2$ ), mentre gli altri sono gradatamente meno stabili ( $pK_2 = 4$ ,  $pK_3 = 3$ , ecc.).
- Se si considera, ad esempio, l'equilibrio  $Fe^{3+} + F^- \rightleftharpoons FeF^{2+}$ , dalla costante di instabilità:

# Composti di Coordinazione

## *Tamponamento della concentrazione degli ioni*

$$k_1 = \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{F}^-]}{[\text{FeF}^{2+}]}$$
$$[\text{F}^-] = k_1 \frac{[\text{FeF}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

- Passando ai logaritmi e ponendo  $\text{pF} = -\log [\text{F}^-]$ , si può scrivere:

$$\text{pF} = \text{pk}_1 + \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{FeF}^{2+}]}$$

- Da questa formula si deduce che una soluzione contenente allo stesso tempo ioni  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{FeF}^{2+}$  si comporta come una soluzione tampone di ioni  $\text{F}^-$ .

# Composti di Coordinazione

## *Tamponamento della concentrazione degli ioni*

- La formula precedente può essere facilmente generalizzata estendendola agli altri equilibri; il concetto di tamponamento degli ioni vale in generale per tutti i complessi.
- Del resto esiste una evidente analogia formale tra la formula delle soluzioni tampone di ioni e la formula delle soluzioni tampone di acidità:

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{C_s}{C_A}$$

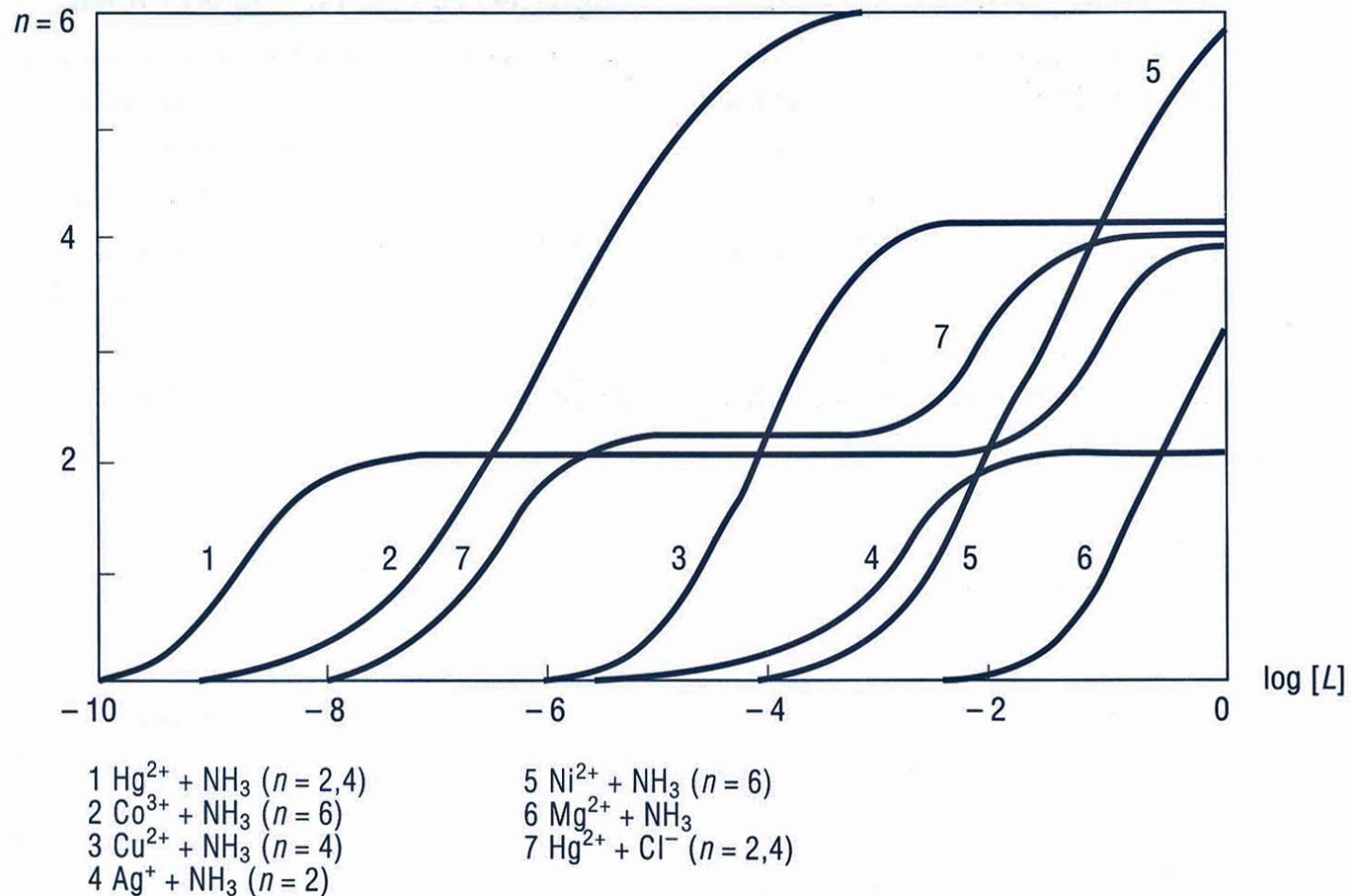
# Composti di Coordinazione

## *Tamponamento della concentrazione degli ioni*

- Se riportiamo in un grafico il numero  $n$  dei leganti L coordinati, in funzione della concentrazione del legante libero nella soluzione, si ottiene una curva da cui si può dedurre quale è la specie predominante per una determinata concentrazione del legante.
- Considerando la curva del cobalto(III), per una concentrazione  $[\text{NH}_3] \approx 1 \cdot 10^{-9} \text{M}$ , lo ione  $\text{Co}^{3+}$  comincia a fissare una prima molecola di  $\text{NH}_3$ ; quando si ha  $[\text{NH}_3] = 1 \cdot 10^{-6} \text{M}$ , predomina il complesso  $\text{Co}(\text{NH}_3)_3^{3+}$ , quando la concentrazione di  $\text{NH}_3$  libera diventa  $> 1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , tutto il cobalto è sotto forma di  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ .

# Composti di Coordinazione

## *Tamponamento della concentrazione degli ioni*



**Il numero di coordinazione e la concentrazione dei leganti**

# Composti di Coordinazione

## *Tamponamento della concentrazione degli ioni*

- Le concentrazioni delle varie specie presenti in soluzione sono legate tra loro dalle costanti di equilibrio:

$$K_{i,n} = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_{n-1}^{3+}] [\text{NH}_3]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_n^{3+}]}$$

- Ciò significa che, a meno che non sia presente un eccesso di ammoniaca, la concentrazione di  $\text{NH}_3$  libera è determinata dalla concentrazione totale del cobalto(III) e dalla concentrazione totale di  $\text{NH}_3$ .



# Composti di Coordinazione

## *Tamponamento della concentrazione degli ioni*

- In altri termini, la concentrazione di  $\text{NH}_3$  si stabilizza ad un valore ben definito, con un meccanismo molto simile a quello che regola il pH in una soluzione tampone.
- In questo caso, infatti, la debole concentrazione degli  $\text{H}^+$  è determinata dalla concentrazione dell'acido e della base che costituiscono il tampone stesso.
- Alcuni cationi formano con l'ammoniaca complessi più deboli, come ad esempio il magnesio, mentre per altri, es. mercurio(II), alcuni complessi intermedi sono decisamente più stabili.

# Composti di Coordinazione

## *Effetto della concentrazione del legante*

- Quanto più grande è la concentrazione del legante, tanto più piccola risulta essere la concentrazione del catione libero.
- Se una soluzione di ioni  $\text{Fe}^{3+}$  viene trattata con una soluzione di ioni  $\text{F}^-$ , si forma, come detto, il complesso  $\text{FeF}_6^{3-}$ .
- Dall'espressione della costante di instabilità

$$K_i = \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{F}^-]^6}{[\text{FeF}_6^{3-}]}$$

si nota che quanto maggiore è la concentrazione degli ioni  $\text{F}^-$ , tanto minore diventa la concentrazione di  $\text{Fe}^{3+}$ .

# Composti di Coordinazione

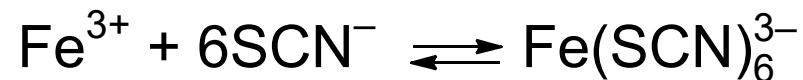
## *Effetto della concentrazione del legante*

- In generale, quando uno ione è impegnato in un complesso, le sue reazioni analitiche risultano più o meno impedito, in quanto, come si suol dire, lo ione è mascherato.

# Composti di Coordinazione

## *Effetto della concentrazione del legante: ricerca del ferro*

- Se una soluzione di ferro(III) viene trattata con una piccola quantità di tiocianato alcalino, si forma il complesso tiocianoferrato  $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$ , secondo l'equilibrio globale:



- Il complesso non è molto stabile ( $\text{p}K_i = 6$ ), ma è intensamente colorato in rosso, tanto che viene utilizzato per la ricerca del ferro(III).
- L'intensità del colore può dare un'indicazione della concentrazione del complesso.

# Composti di Coordinazione

## *Effetto della concentrazione del legante: ricerca del ferro*

- Se si aggiunge una maggiore quantità di tiocianato, la concentrazione del complesso aumenta ed il colore rosso risulta più intenso.
- Di qui la regola di eseguire la ricerca del ferro(III) usando come reattivo il tiocianato alcalino solido o in soluzione concentrata.
- E' interessante notare che, in generale, quanto minore è la costante dielettrica del solvente, tanto minore risulta il grado di dissociazione del complesso e quindi tanto maggiore risulta la sua stabilità.

# Composti di Coordinazione

## *Effetto della concentrazione del legante: ricerca del ferro*

- Pertanto, se si aggiunge alla soluzione di tiocianato ferrico una certa quantità di acetone, di alcol o di etere, che hanno una costante dielettrica minore dell'acqua, si aumenta la sensibilità della reazione.

# Composti di Coordinazione

## *Effetti della diluizione*

- Quanto più diluita è la soluzione, tanto più dissociato risulta il complesso.
- Si può dimostrare, infatti, che la dissociazione di un complesso è inversamente proporzionale alla concentrazione.
- In particolare, nel caso di un complesso di costante  $K_i$ , per piccoli valori del grado di dissociazione  $\alpha$ , si può scrivere:

$$K_i = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{(1 - \alpha)C} \approx \alpha^2 C$$

# Composti di Coordinazione

## *Effetti della diluizione*

- Se si hanno in soluzione vari complessi, si può distruggerli l'uno dopo l'altro per diluizione: resteranno soltanto i più stabili.
- Nel caso del tiocianoferrato, diluendo la soluzione, il colore rosso schiarisce, cioè il complesso viene a dissociarsi.



# Composti di Coordinazione

## *Influenza della forza ionica*

- Se la forza ionica della soluzione è elevata, cioè se nella soluzione vi è un'elevata concentrazione di ioni (estranei o comuni), i coefficienti  $f$  di attività del complesso e degli ioni da esso derivanti assumono valori sensibilmente inferiori all'unità.
- In tal caso la costante di dissociazione effettiva — cioè la costante che si ottiene considerando le attività anziché le concentrazioni — non coincide più con la costante di dissociazione  $K_j$ .

# Composti di Coordinazione

## *Effetto mascherante dei complessi*

- Quanto più stabile è un complesso, tanto più difficile è riconoscerne gli ioni mediante i reattivi analitici, cioè, come si suol dire, tanto più mascherati sono gli ioni.
- Ad esempio, prepariamo una soluzione di  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (incolore), dividiamola in varie porzioni e aggiungiamo a ciascuna di queste un diverso complessante del ferro(III), per esempio ioni cloruri, fluoruri e ossalati.

# Composti di Coordinazione

## *Effetto mascherante dei complessi*

- Con  $\text{Cl}^-$ , si ha:  $\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}^{2+}$   $pK_i = 1,5$
- con ioni  $\text{F}^-$ , si ha:  $\text{Fe}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{FeF}^{2+}$   $pK_i \approx 12$
- con ioni  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , si ha:  $\text{Fe}^{3+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$   $pK_i \approx 22$
- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$   $pK_i \approx 40$
- Come risulta dai valori crescenti dei  $pK_i$ , questi complessi sono elencati in ordine di stabilità crescente, cioè in essi lo ione  $\text{Fe}^{3+}$  è gradatamente più mascherato.
- Ciò si può mettere in evidenza aggiungendo tiocianato, che reagisce con gli ioni  $\text{Fe}^{3+}$  formando  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  di colore rosso.

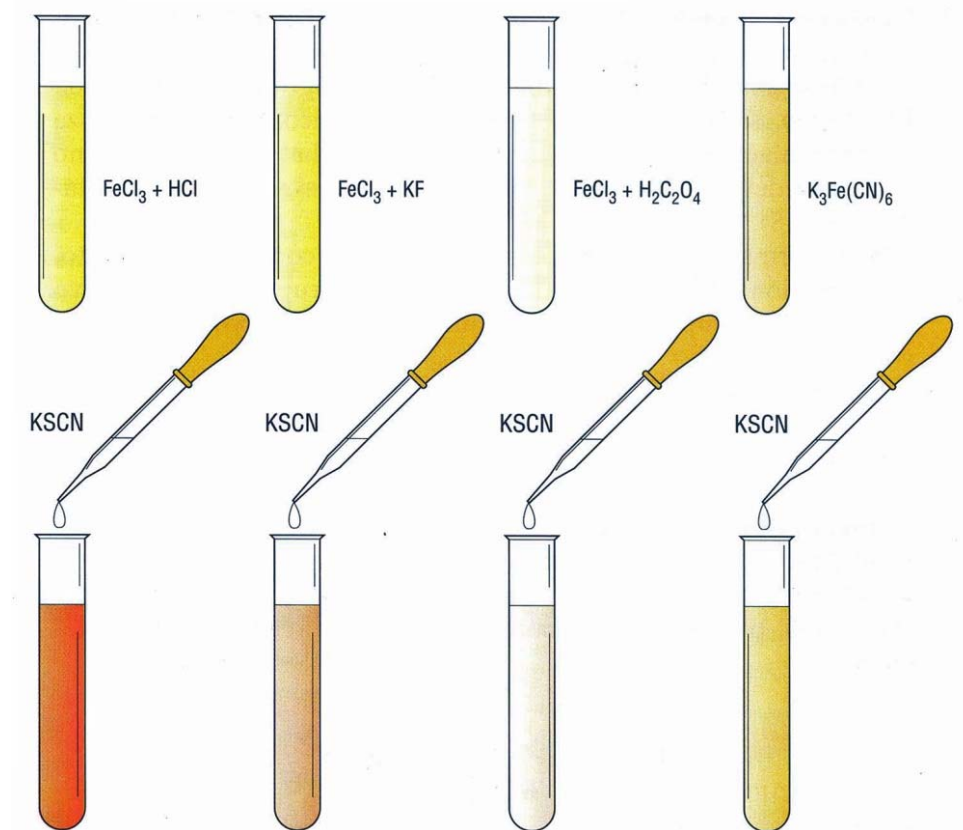
# Composti di Coordinazione

## *Effetto mascherante dei complessi*

- Per aggiunta di una determinata quantità di tiocianato, si ottiene una colorazione rossa tanto più intensa quanto maggiore è la concentrazione di  $\text{Fe}^{3+}$ , cioè quanto meno stabile è il complesso.
- Di conseguenza, la colorazione rossa sarà massima con la soluzione cloridrica e minima in una soluzione di  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , dove non è addirittura più possibile mettere in evidenza il ferro.

# Composti di Coordinazione

## *Effetto mascherante dei complessi*



L'effetto mascherante dei complessi. Soluzioni di ioni  $\text{Fe}^{3+}$  contenenti vari complessanti vengono trattate con  $\text{KSCN}$ ; il composto  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  di colore rosso vivo si forma più facilmente nella soluzione cloridrica.

# Composti di Coordinazione

## *Effetto mascherante dei complessi: applicazioni*

- L'acido etilendiamminotetraacetico (EDTA) forma complessi con quasi tutti i cationi.
- Tuttavia, i complessi con i cationi alcalino-terrosi sono relativamente poco stabili; sicché in determinate condizioni è possibile precipitare solo questi ultimi.
- Il calcio, ad esempio, si può riconoscere per precipitazione con ossalato alcalino, a  $\text{pH} \geq 5$ ; gli ioni estranei che potrebbero precipitare come ossalati o come idrossidi vengono mascherati mediante EDTA.

# Composti di Coordinazione

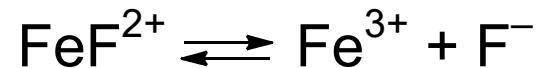
## *Effetto mascherante dei complessi: applicazioni*

- Per impedire che venga complessato anche il calcio, si può aggiungere un eccesso di  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , dal momento che l'alluminio viene complessato più fortemente del calcio ma meno fortemente degli altri ioni estranei.
- Infine, dopo aver tamponato la soluzione con  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$  si aggiunge l'ossalato alcalino che precipita il calcio come  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ .

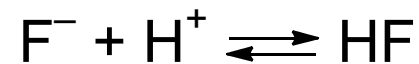
# Complessi e Acidità

## *Stabilità dei complessi in funzione del pH*

- Gli ioni  $\text{Fe}^{3+}$  reagiscono con gli ioni  $\text{F}^-$  formando il complesso  $\text{FeF}^{2+}$ , il quale si dissocia secondo l'equilibrio:



- D'altra parte, in soluzione acquosa, gli ioni  $\text{F}^-$  partecipano all'equilibrio con gli ioni  $\text{H}^+$ , secondo la reazione:



- Se alla soluzione del complesso si aggiunge un acido forte, il secondo equilibrio si sposta verso destra, provocando una diminuzione degli ioni  $\text{F}^-$ .



## Complessi e Acidità

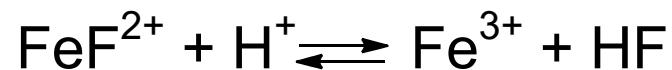
### *Stabilità dei complessi in funzione del pH*

- La diminuzione degli ioni  $F^-$  richiede che altri se ne formino a spese del complesso  $FeF^{2+}$ , sicché anche il primo equilibrio si sposta verso destra.
- Pertanto, un aumento di ioni  $H^+$  provoca la dissociazione del complesso, con conseguente aumento di  $[Fe^{3+}]$ .
- Reciprocamente, se una soluzione di HF viene trattata con ioni  $Fe^{3+}$ , gli equilibri si spostano entrambi verso sinistra: si ha, pertanto, la dissociazione di HF con conseguente aumento di  $[H^+]$ .

# Complessi e Acidità

## *Stabilità dei complessi in funzione del pH*

- Questo duplice comportamento può essere schematizzato nell'equilibrio globale:



- Da questo si può dedurre che quanto maggiore è la concentrazione degli ioni  $\text{H}^+$ , tanto maggiore è la distruzione del complesso.
- D'altra parte, quanto maggiore è la concentrazione di  $\text{Fe}^{3+}$ , tanto più dissociato risulta HF.

# Complessi e Acidità

## *Stabilità dei complessi in funzione del pH*

- In generale, la concentrazione del catione  $\text{Me}^{n+}$  in funzione di  $[\text{H}^+]$  è data dalla relazione:

$$[\text{Me}^{n+}] = \sqrt{K_i \cdot C_c (1 + [\text{H}^+]/K_A)}$$

dove  $C_c$  è la concentrazione iniziale del complesso.

- Dalla suddetta relazione è possibile osservare che la concentrazione del catione libero è direttamente proporzionale alla costante di instabilità del complesso, alla concentrazione totale e all'acidità, mentre è inversamente proporzionale alla costante  $K_A$  dell'acido.

## Complessi e Acidità

### *Stabilità dei complessi in funzione del pH*

- E' interessante notare che questa relazione è analoga alla formula che dà la solubilità dei sali al variare del pH:

$$[Me^{n+}] = \sqrt{K_i \cdot C_c (1 + [H^+]/K_A)} \quad [M^+] = \sqrt{Ps (1 + [H^+]/K_A)}$$

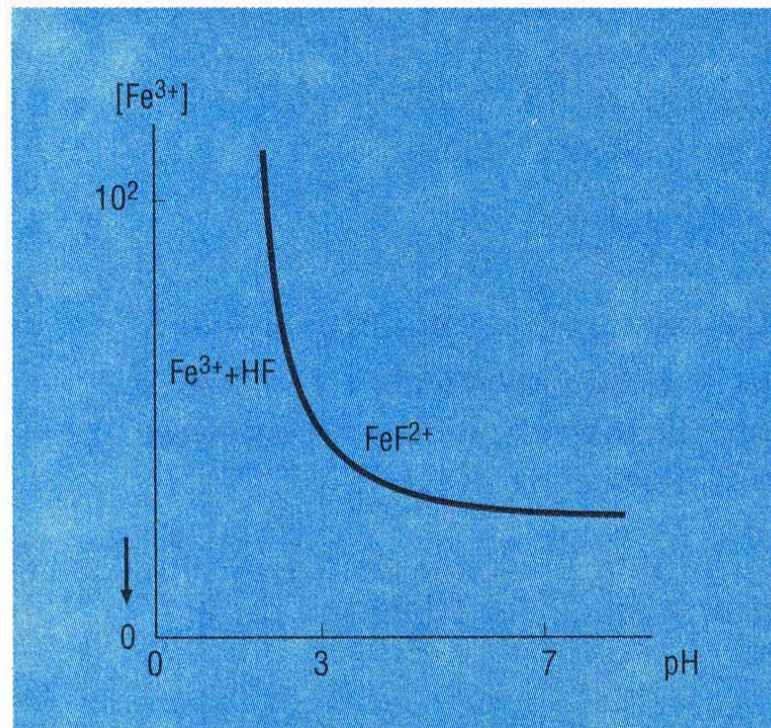
# Complessi e Acidità

## *Stabilità dei complessi in funzione del pH*

- 1. Influenza del pH. Quando si ha  $[H^+] < K_A$  (ossia  $pH > pK_A$ ), il termine  $[H^+]/K_A$  nella relazione risulta trascurabile e quindi il pH non ha sostanzialmente nessuna influenza.
- Quando si ha  $[H^+] > K_A$  (ossia  $pH < pK_A$ ), risulta che la concentrazione del catione libero aumenta all'aumentare di  $[H^+]$ .
- Nel caso del complesso  $FeF^{2+}$  si ha che  $pK_A = 3$  e, quindi, la concentrazione di  $Fe^{3+}$  diventa notevole a  $pH < 3$ .

# Complessi e Acidità

## *Stabilità dei complessi in funzione del pH*



Dissociazione del complesso  $FeF^{2+}$  al variare del pH

## Complessi e Acidità

### *Stabilità dei complessi in funzione del pH*

- Si può dunque definire un pH al di sotto del quale il complesso comincia ad essere distrutto e al di sopra del quale lo stesso può essere considerato stabile.

## Complessi e Acidità

### *Stabilità dei complessi in funzione del pH*

- 2. Influenza di  $K_A$ . Il pH a partire dal quale il complesso comincia ad essere distrutto, è uguale al  $pK_A$ .
- Pertanto, nel caso di complessi con gli anioni deboli, come l'acido solfidrico ( $pK_{A2} = 15$ ), l'acido fosforico ( $pK_{A3} = 12$ ), ecc., la distruzione del complesso comincia quando la soluzione è ancora basica.
- I complessi con anioni derivanti da acidi forti, come  $Cl^-$ ,  $I^-$ ,  $SCN^-$ , ecc., sono, invece, praticamente insensibili alle variazioni del pH.



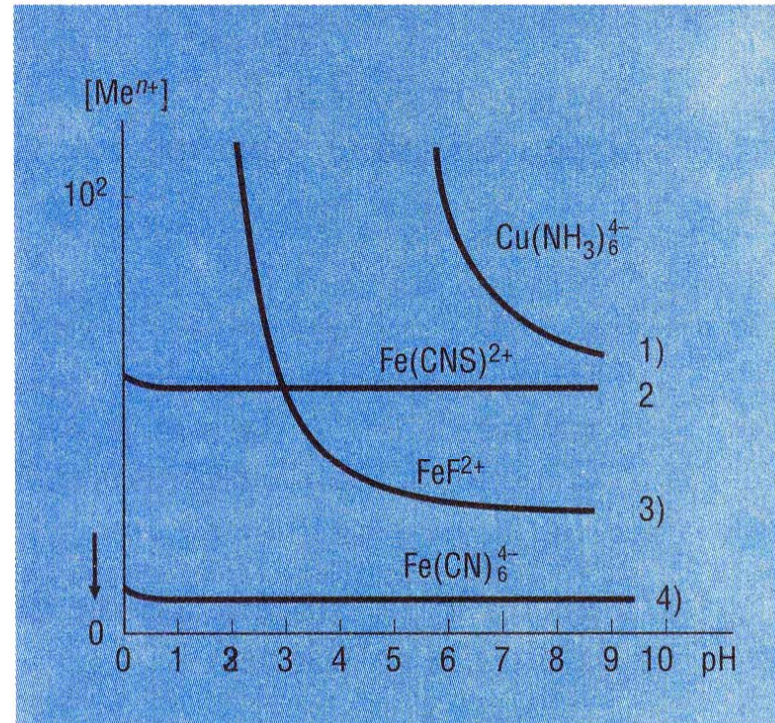
## Complessi e Acidità

### *Stabilità dei complessi in funzione del pH*

- 3. Influenza di  $K_f$ . I complessi poco stabili, quali quelli con  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , ecc., vengono distrutti facilmente dagli acidi.
- I complessi molto stabili, come  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ , ecc., non vengono distrutti apprezzabilmente neanche a  $\text{pH} = 0$ .

# Complessi e Acidità

## Stabilità dei complessi in funzione del pH



Dissociazione di vari complessi al variare del pH (valori approssimativi)

- 1) Complesso poco stabile;
- 2) complesso poco stabile derivante da acido forte;
- 3) complesso stabile derivante da acido debole;
- 4) complesso molto stabile.

## Complessi e Acidità

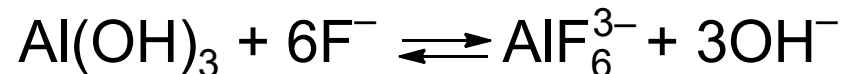
### *Stabilità dei complessi in funzione del pH*

- 4. Influenza di un eccesso di legante. Per aggiunta di un eccesso di legante, la concentrazione dei cationi liberi tende a diminuire.
- Di conseguenza, il pH al quale comincia la distruzione del complesso può scendere a valori più bassi.
- Ad esempio, il complesso  $\text{FeF}^{2+}$ , in eccesso di ioni  $\text{F}^-$ , può resistere anche a  $\text{pH} < 3$ .

## Complessi e Acidità

### *Influenza della formazione di un complesso sul pH*

- Come il pH della soluzione influisce sulla formazione dei complessi, così la formazione dei complessi influisce sul pH.
- Ad esempio, se si tratta l'idrossido di alluminio con una soluzione di ioni fluoruro, si forma il complesso  $\text{AlF}_6^{3-}$  secondo la reazione:



- A causa degli ioni  $\text{OH}^-$  che si liberano, il pH della soluzione tende ad aumentare.

# Complessi e Acidità

## *Influenza della formazione di un complesso sul pH*

- Tale reazione può essere sfruttata da un punto di vista analitico per distinguere l'alluminio dallo zinco.
- L'alluminio, come visto, reagisce con gli ioni fluoruro, facendo aumentare il pH.
- Al contrario, lo zinco in presenza di ioni fluoruro non reagisce, sicché il pH resta invariato.
- Utilizzando un apposito indicatore (es., fenolftaleina) è possibile distinguere l'alluminio dallo zinco, in quanto il primo fa virare l'indicatore.

# Complessi e Acidità

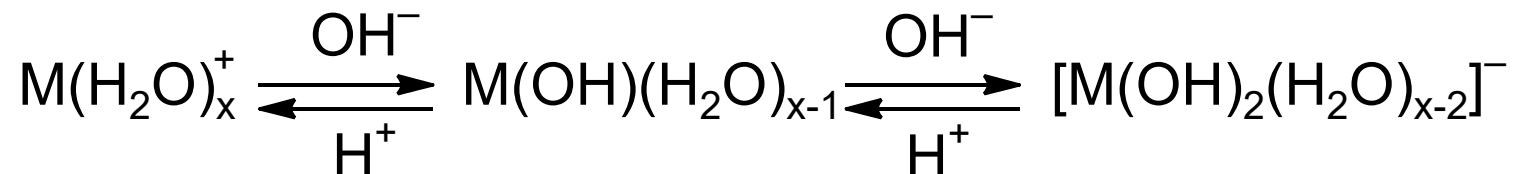
## *Complessi con gli ioni dell'acqua*

- Nelle soluzioni acquose, l'acqua e gli ioni che da essa derivano hanno un'importanza particolare.
- Agli effetti della formazione dei complessi, si può dire che dall'acqua possono derivare ioni  $H^+$ , ioni  $OH^-$  e ovviamente molecole  $H_2O$ .
- Tutti gli ioni in soluzione acquosa sono *acquoioni*, cioè sono complessi con il legante  $H_2O$ ; inoltre, molti ioni formano *idrossometallati*, cioè complessi con gli ioni  $OH^-$ .

# Complessi e Acidità

## *Complessi con gli ioni dell'acqua*

- Tali complessi, dato il tipo di leganti, sono particolarmente influenzati dal pH.
- Si consideri, ad esempio, un catione  $M^+$ , che in soluzione è presente nella forma idrata  $M(H_2O)_x^+$ .
- Nella soluzione si possono avere vari equilibri che si possono indicare come segue:



# Complessi e Acidità

## *Complessi con gli ioni dell'acqua*

- Per aggiunta di ioni  $H^+$ , tali equilibri si spostano verso sinistra, dimodoché, partendo da una soluzione alcalina e aumentando gradatamente l'acidità, si ha:
  - inizialmente, si forma l'anione idrossometallato  $[M(OH)_2(H_2O)_{x-2}]^-$ , che solitamente si indica con  $M(OH)_2^-$ ;
  - successivamente, si forma l'idrossido;
  - infine, si forma il catione  $M^+$  idrato, dove l'acqua di idratazione solitamente non viene indicata.



# Complessi e Acidità

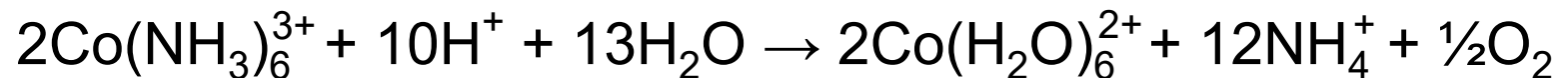
## *Velocità di reazione dei complessi*

- Un complesso, indipendentemente dalla sua stabilità, può reagire con maggiore o minore velocità, vale a dire i suoi leganti possono essere sostituiti più o meno velocemente.
- I complessi che reagiscono velocemente vengono detti labili, mentre quelli che reagiscono più lentamente sono noti come inerti.
- In molti casi, i complessi stabili sono anche inerti ed i complessi instabili sono anche labili, anche se non è sempre così.

# Complessi e Acidità

## *Velocità di reazione dei complessi*

- Ad esempio, il complesso  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ , stabile in soluzione basica, è assolutamente instabile in soluzione acida, dove si decompone secondo la reazione:



- Ciononostante, il complesso  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  può rimanere in soluzione acida anche per diverse ore, perché la sua velocità di decomposizione è bassa.
- Pertanto, il complesso  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  in soluzione acida è instabile ma inerte.

# Complessi e Acidità

## *Velocità di reazione dei complessi*

- La labilità e l'inerzia dei complessi dipendono molto dalle dimensioni e dalla carica dell'atomo centrale.
- Infatti, gli ioni piccoli con carica elevata formano generalmente complessi inerti, oltreché stabili.
- Tuttavia, di fondamentale importanza risulta essere anche la struttura elettronica dell'atomo centrale.
- In linea generale, si può dire che i complessi in cui l'atomo centrale non possiede elettroni  $d$  (es.,  $\text{Ca}(\text{EDTA})^{2-}$ ) sono labili.

# Complessi e Acidità

## *Velocità di reazione dei complessi*

- Tra i complessi labili vi sono anche quelli in cui l'atomo centrale non possiede elettroni d negli orbitali  $e_g$ , i quali sono diretti verso i 6 leganti, es.  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  ( $t_{2g}^3 e_g^2$ ),  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  ( $t_{2g}^5 e_g^2$ ),  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  ( $t_{2g}^6 e_g^2$ ).
- Tra i complessi inerti, invece, vi sono quelli ottaedrici  $d^3$ ,  $d^4$ ,  $d^5$  e  $d^6$  a basso spin, es.  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  ( $t_{2g}^3$ ),  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  ( $t_{2g}^5$ ),  $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$  ( $t_{2g}^6$ ).

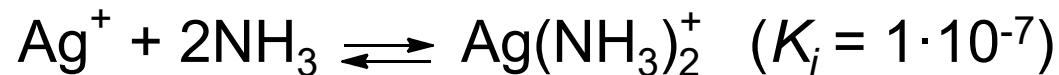
# Complessi e Precipitazione

## *Precipitazione di un composto insolubile*

- Gli ioni  $\text{Ag}^+$  reagiscono in soluzione acquosa con gli ioni  $\text{Cl}^-$  formando  $\text{AgCl}$ , il quale si dissocia secondo l'equilibrio:



- Se si aggiunge ammoniaca, questa sottrae ioni  $\text{Ag}^+$  per formare il complesso  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  secondo la reazione:



- La sottrazione di ioni  $\text{Ag}^+$  richiede che altri se ne formino a spese del cloruro d'argento indisciolto.

# Complessi e Precipitazione

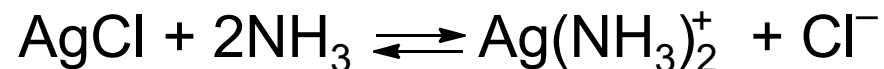
## *Precipitazione di un composto insolubile*

- Questo processo, con una sufficiente quantità di ammoniaca, continua sino alla completa dissoluzione del cloruro d'argento.
- Si consideri, adesso, il caso inverso, cioè si prenda in considerazione una soluzione contenente il complesso  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ .
- Se si aggiungono ioni  $\text{Cl}^-$  in quantità sufficiente, questi reagiscono con gli ioni  $\text{Ag}^+$  per formare  $\text{AgCl}$ , dimodochè entrambi gli equilibri si spostano verso sinistra.

# Complessi e Precipitazione

## *Precipitazione di un composto insolubile*

- Di conseguenza, il complesso  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  si decompone e gli ioni  $\text{Ag}^+$  precipitano in forma di  $\text{AgCl}$ .
- Gli equilibri suddetti possono essere riassunti nell'equilibrio globale:

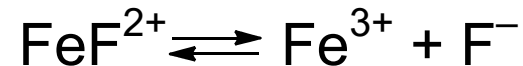


- Un eccesso di complessante favorisce la formazione del complesso e fa solubilizzare il precipitato.
- Un eccesso di precipitante distrugge il complesso e favorisce la formazione del precipitato.

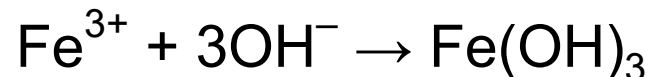
# Complessi e Precipitazione

## *Precipitazione di un composto insolubile: $K_i$*

- Si consideri una soluzione contenente ioni  $\text{Fe}^{3+}$  in presenza di ioni  $\text{F}^-$ .
- Si ha la formazione del complesso  $\text{FeF}^{2+}$  che è dissociato secondo l'equilibrio:



- Per aggiunta di ioni  $\text{OH}^-$  si ha la reazione:



che porta alla precipitazione dell'idrossido insolubile.



# Complessi e Precipitazione

## *Precipitazione di un composto insolubile: $K_i$*

- Si può affermare che il pH di precipitazione dell'idrossido dà una misura della stabilità del complesso.
- Infatti, la concentrazione degli ioni  $H^+$  è legata direttamente alla concentrazione degli  $OH^-$ , e questa, a sua volta, è correlata direttamente alla concentrazione di  $Fe^{3+}$  mediante la relazione:

$$P_s = [Fe^{3+}] [OH^-]^3$$

- Pertanto, il pH di precipitazione di  $Fe(OH)_3$  è legato direttamente alla concentrazione degli ioni  $Fe^{3+}$  liberi, e quindi alla stabilità del complesso.

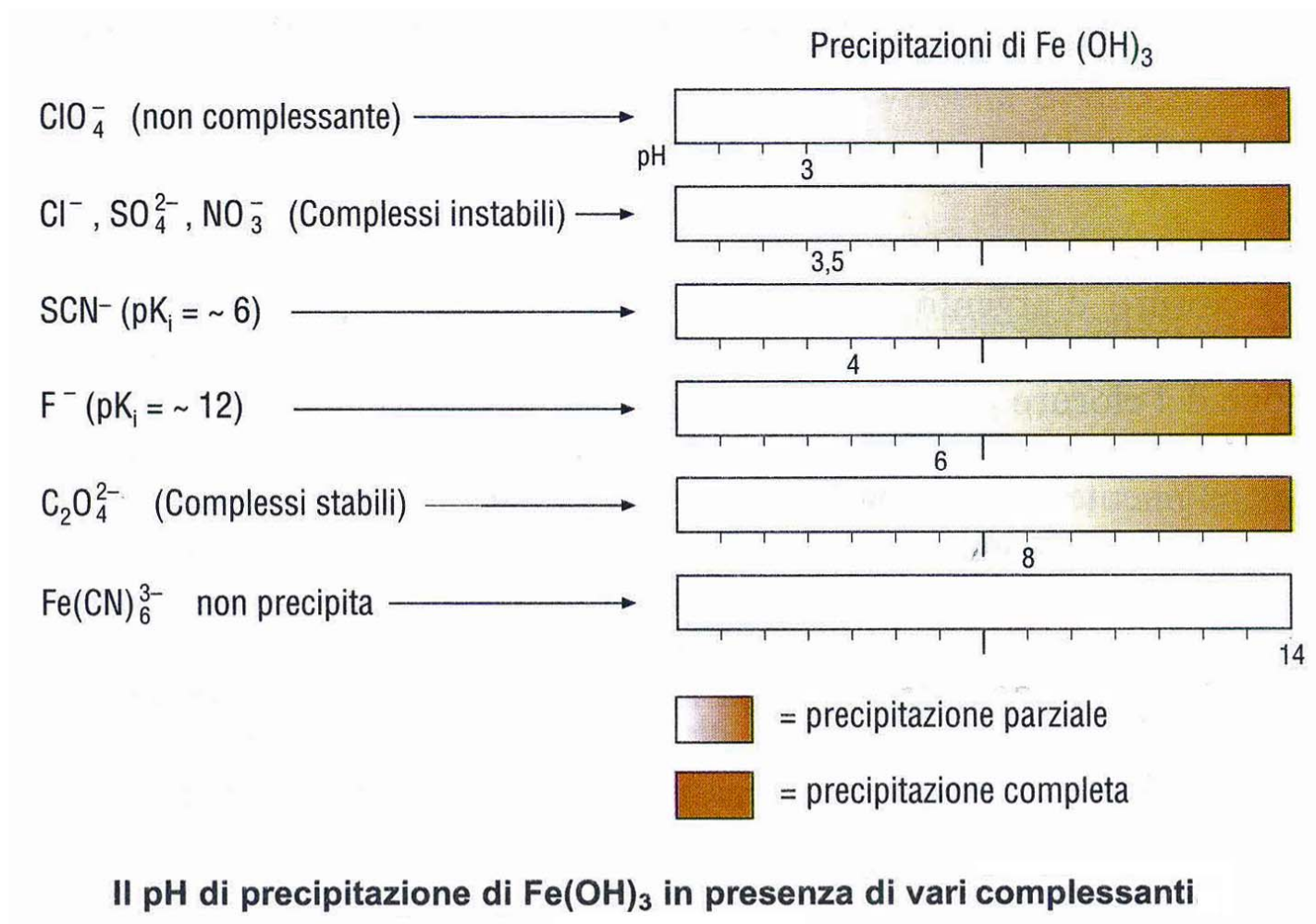
# Complessi e Precipitazione

## *Precipitazione di un composto insolubile: $K_f$*

- Quanto minore è  $[\text{Fe}^{3+}]$ , tanto più alto è il pH di precipitazione dell'idrossido.
- Pertanto, nelle soluzioni di  $\text{Fe}^{3+}$  0,01 M, la precipitazione dell'idrossido di ferro(III), in assenza di complessanti, avviene a  $\text{pH} \approx 3$ .
- Tuttavia, in presenza di una sufficiente quantità di complessanti la precipitazione dell'idrossido avviene ad un valore di pH che è tanto più alto quanto più stabile è il complesso formatosi.

# Complessi e Precipitazione

## *Precipitazione di un composto insolubile: $K_i$*



# Complessi e Precipitazione

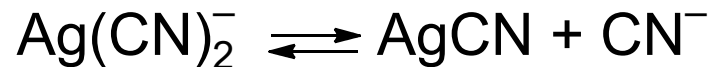
## *Precipitazione di un composto insolubile: $K_i$*

- In generale, quanto più è stabile un complesso, tanto più è difficile ottenere la precipitazione degli ioni costituenti.

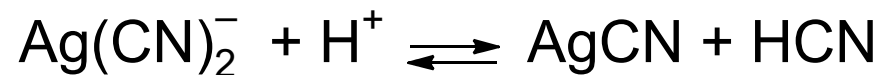
# Complessi e Precipitazione

## *Precipitazione di un composto insolubile: pH*

- La distruzione dei complessi per effetto del pH può essere favorita dalla formazione di precipitati.
- Ad esempio, si consideri la reazione:



- Per aggiunta di acido, l'equilibrio della reazione si sposta verso destra e si ha:

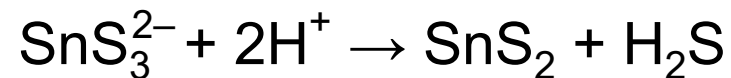


cioè il complesso  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  viene distrutto e contemporaneamente precipita  $\text{AgCN}$  o meglio  $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ .

# Complessi e Precipitazione

## *Precipitazione di un composto insolubile: pH*

- Un esempio analogo si ha nella precipitazione dei solfuri di arsenico, di antimonio e di stagno(IV) dalla soluzione dei corrispondenti solfosali, per aggiunta di acidi:



# Complessi e Precipitazione

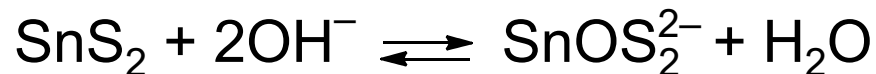
## *Reazioni dei tiocomposti*

- I solfosali o tiosali non sempre si possono considerare come complessi veri e propri.
- In alcuni casi la loro struttura non è nota, mentre in altri la loro dissociazione presenta aspetti particolari.
- Tuttavia, essi possono reagire in modo del tutto analogo ai complessi.
- I solfuri di  $\text{As}^{\text{III}}$ ,  $\text{As}^{\text{V}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{V}}$  e  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  hanno carattere di solfoanidridi, cioè sono le anidridi dei corrispondenti solfoacidi.

# Complessi e Precipitazione

## *Reazioni dei tiocomposti*

- Essi, pertanto, si sciolgono negli alcali caustici formando sali e solfosali; ad esempio:

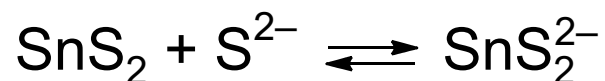
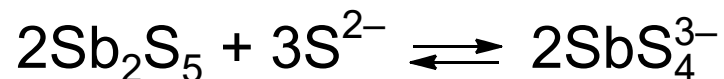
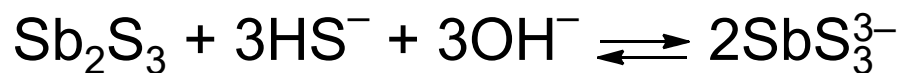
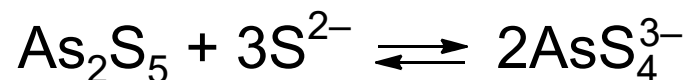
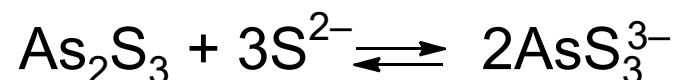




# Complessi e Precipitazione

## *Reazioni dei tiocomposti*

- Anche in presenza di una forte concentrazioni di ioni  $S^{2-}$ , quale si può avere in una soluzione di solfuro alcalino o ammonico, queste solfoanidridi si sciolgono formando solfosali, ad esempio:



# Complessi e Precipitazione

## *Reazioni dei tiocomposti*

- Profittando di queste proprietà, i solfuri che vengono precipitati al secondo gruppo possono essere suddivisi in :
  - solubili nel solfuro ammonico (solfoanidridi): solfuri di arsenico(III), arsenico(V), antimonio(III), antimonio(V), stagno(IV);
  - insolubili nel solfuro ammonico (solfossidi): solfuri di mercurio, piombo, rame, cadmio, bismuto e stagno(II).
- E' da notare che il solfuro di stagno(IV) si scioglie nel solfuro ammonico, mentre quello di stagno(II) non è solubile.

# Complessi e Precipitazione

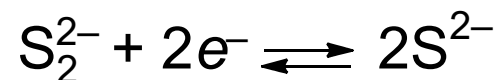
## *Reazioni dei tiocomposti*

- Per sciogliere il solfuro di stagno(II) è necessario ossidarlo a  $\text{SnS}_2$ .
- A tale scopo, anziché il solfuro ammonico  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , si usa il polisolfuro ammonico  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ , dove  $x = 2, 3, 4$ .
- Quest'ultimo si prepara sciogliendo il 2% di zolfo in una soluzione di solfuro ammonico; il polisolfuro si forma anche per spontanea ossidazione del solfuro ammonico col passare dei giorni.
- Il polisolfuro ammonico è un debole ossidante in quanto gli ioni polisolfuri si riducono a solfuro.

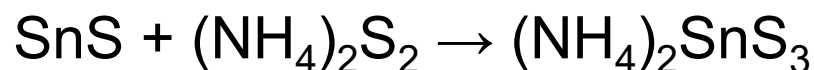
# Complessi e Precipitazione

## *Reazioni dei tiocomposti*

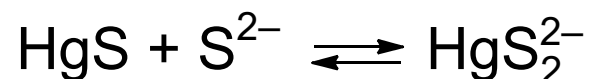
- Ad esempio:



sicché si ha:



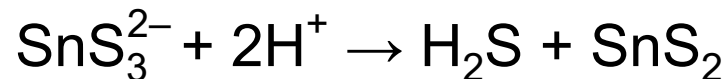
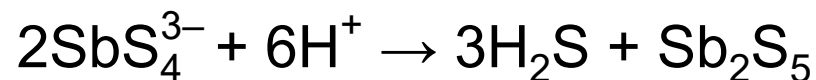
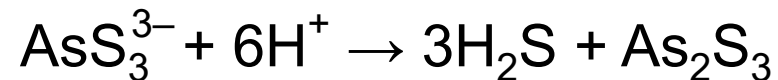
- Il solfuro di Hg<sup>II</sup> si scioglie solo in un eccesso di solfuro alcalino:



# Complessi e Precipitazione

## *Reazioni dei tiocomposti*

- Per trattamento con acidi, tutti gli equilibri suddetti si spostano verso sinistra ed i solfuri precipitano; ad esempio:



- Per spiegare la distinzione dei solfuri in solfossidi e solfoanidridi si può prendere in considerazione il potenziale di ionico dei vari cationi, ossia il rapporto  $z/r$ , tra la carica  $z$  ed il suo raggio effettivo  $r$ .

# Complessi e Precipitazione

## *Reazioni dei tiocomposti*

- Gli ioni che hanno la medesima struttura elettronica esterna ed un basso potenziale ionico, formano solfuri basici (solfossidi).
- Al contrario, gli ioni aventi un potenziale ionico elevato formano solfuri acidi (solfoanidridi) che si sciolgono nelle basi o nei solfuri acidi per formare tiosali.
- Si può dire anche che i solfuri degli elementi più elettronegativi (As, Sb, Sn<sup>IV</sup>) formano tiosali, mentre i solfuri degli elementi meno elettronegativi non danno questo tipo di composti.

# Complessi e Precipitazione

## Reazioni dei tiocomposti

Solfuri acidi e basici			
Ioni	Struttura elettronica	Potenziale ionico (z/r)	Tipo di solfuro
Cu <sup>+</sup> Cd <sup>2+</sup> Hg <sup>2+</sup> (*)	18 elettroni	1,8 - 2,0	basico
Sn <sup>2+</sup> Pb <sup>2+</sup> Bi <sup>3+</sup>	18 + 2 elettroni	1,0 - 2,5	basico
As <sup>V</sup> Sb <sup>V</sup> Sn <sup>IV</sup> (**)	18 elettroni	5,6 - 10,5	acido
As <sup>III</sup> Sb <sup>III</sup>	18 + 2 elettroni	3,3 - 4,4	acido

(\*) A questi ioni si possono aggiungere Ag<sup>+</sup> (z/r = 0,79) e Zn<sup>2+</sup> (z/r = 2,7).  
 (\*\*\*) A questi ioni si può aggiungere Ge<sup>IV</sup> (z/r = 7,5).

# Complessi e Precipitazione

## *Reazioni dei tiocomposti*

Formazione di tiosali

Elemento	Elettronegatività	Reazione del solfuro
As <sup>III</sup>	2,2	forma tiosali
Sb <sup>III</sup>	1,9	forma tiosali
Sn <sup>IV</sup>	1,9	forma tiosali
Hg <sup>II</sup>	~1,9	può formare tiosali
Bi <sup>III</sup>	1,8	non forma tiosali
Cu <sup>II</sup>	1,7	non forma tiosali
Pb <sup>II</sup>	1,7	non forma tiosali
Sn <sup>II</sup>	1,6	non forma tiosali
Cd <sup>II</sup>	1,6	non forma tiosali



# Complessi e Precipitazione

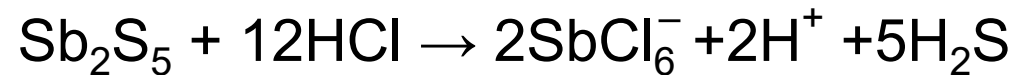
## *Reazioni dei tiocomposti*

- Il mercurio è un caso limite; esso, infatti, ha un'elettronegatività relativamente elevata ( $\sim 1,9$ ) e, pertanto, il solfuro HgS, in una soluzione di solfuro alcalino, può sciogliersi, ammesso che la concentrazione degli ioni  $S^{2-}$  sia sufficientemente elevata.
- Come già detto, per graduale aggiunta di acido, gli equilibri precedenti si spostano verso sinistra ed i solfuri precipitano.
- Così da una soluzione contenente tioarseniato, tioantimoniato e tiostannato, per aggiunta di acido cloridrico, riprecipitano i solfuri  $As_2S_5$ ,  $Sb_2S_5$  e  $SnS_2$ .

# Complessi e Precipitazione

## *Reazioni dei tiocomposti*

- C'è, tuttavia, da osservare che, continuando ad aggiungere acido cloridrico (concentrato ed in eccesso), i solfuri di antimonio e di stagno si ridisciolgono formando clorometallati, mentre il solfuro di arsenico resta indisciolto:



- Questo diverso comportamento si spiega tenendo presente che la solubilità dei solfuri dipende non solo dal prodotto di solubilità del solfuro, ma anche dalla stabilità dei complessi cloridrici.

# Complessi e Precipitazione

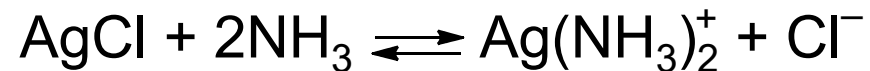
## *Reazioni dei tiocomposti*

- Come regola generale, si può dire che, quanto più è elettronegativo il metallo (cioè quanto minore è la differenza di elettronegatività fra metallo e cloro), tanto più stabile è il complesso.
- Tuttavia, poiché il cloro è più elettronegativo dello zolfo, la stabilità dei complessi varia relativamente poco, mentre la solubilità dei solfuri varia in modo più marcato.
- Così, i vari solfuri, quando vengono trattati con acido cloridrico, si sciolgono in misura diversa e non sempre prevedibile.

# Complessi e Precipitazione

## *Dissoluzione di un precipitato e formazione di complessi*

- Il cloruro di argento è solubile in ammoniaca secondo la reazione:



- Se supponiamo che, a ridissoluzione completa, si abbia una concentrazione di  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 1 \cdot 10^{-2}$ , deve essere che  $[\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-2}$ .
- Pertanto, essendo  $P_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-10}$ , è possibile calcolare che  $[\text{Ag}^+] = 1 \cdot 10^{-8}$ .

# Complessi e Precipitazione

## *Dissoluzione di un precipitato e formazione di complessi*

- Dalla costante di instabilità del complesso:

$$K_i = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = 1 \cdot 10^{-7}$$

sostituendo a  $[\text{Ag}^+]$  e a  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$  i rispettivi valori, si calcola che  $[\text{NH}_3] = 0,3 \text{ N}$ .

- Pertanto, la ridissoluzione del cloruro d'argento ( $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ ) è completa in ammoniaca 0,3 N (1 litro).

# Complessi e Precipitazione

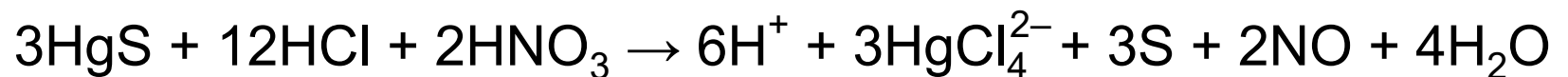
## *Dissoluzione di un precipitato e formazione di complessi*

- Quanto meno solubile è il composto precipitato, tanto più difficilmente esso forma complessi, cioè tanto più difficilmente si ridiscioglie.
- AgCl ( $P_s = 1 \cdot 10^{-10}$ ) si scioglie completamente in ammoniaca 0,3N; AgBr ( $P_s = 1 \cdot 10^{-13}$ ) si scioglie completamente solo in ammoniaca 3 N; AgI ( $P_s = 1 \cdot 10^{-16}$ ) non si scioglie apprezzabilmente neanche in ammoniaca concentrata.

# Complessi e Precipitazione

## *Applicazioni: solfuro di mercurio*

- Alcuni solfuri, come quello di cadmio, sono solubili in acido cloridrico; altri, come il solfuro di arsenico, si sciolgono in acido nitrico.
- Il solfuro di mercurio(II), HgS, non è solubile né in acido cloridrico né tanto meno in acido nitrico, ma è solubile in acqua regia secondo la reazione:



in quanto è necessaria l'azione complessante dello ione  $\text{Cl}^-$  e ossidante di  $\text{HNO}_3$ .

# Complessi e Precipitazione

## *Applicazioni: solfuro di mercurio*

- Si prendano in considerazione gli equilibri:



- Gli ioni  $\text{S}^{2-}$  provenienti dal primo equilibrio vengono ossidati dall'acido nitrico formando zolfo (o solfato).
- Gli ioni  $\text{Hg}^{2+}$  che contemporaneamente si liberano vengono impegnati nel secondo equilibrio formando il complesso  $\text{HgCl}_4^{2-}$ .



# Complessi e Precipitazione

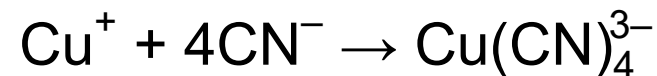
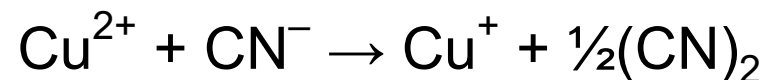
## *Applicazioni: solfuro di mercurio*

- In assenza di  $\text{HNO}_3$ , entrambi gli equilibri sono spostati a sinistra; in assenza di  $\text{HCl}$ , l'ossidazione degli ioni solfuro risulta estremamente lenta.

# Complessi e Precipitazione

## *Applicazioni: separazione del rame dal cadmio*

- Nelle soluzioni contenenti rame(II) e cadmio(II) si può riconoscere il cadmio precipitandolo come solfuro, dopo aver mascherato il rame(II) mediante cianuro.
- Infatti, il rame(II) reagisce con il cianuro riducendosi a rame(I) e formando un complesso cianocuprato(I), secondo la reazione:



# Complessi e Precipitazione

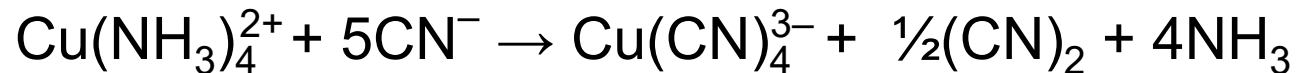
## *Applicazioni: separazione del rame dal cadmio*

- Per la grande stabilità del complesso ( $pK_i \approx 28$ ), la concentrazione degli ioni  $\text{Cu}^+$  liberi diventa tanto piccola che la precipitazione del rame come solfuro di rame(I) risulta impossibile.
- Nelle medesime condizioni, il cadmio, che forma con il cianuro complessi analoghi ma meno stabili ( $pK_i \approx 17$ ), precipita con  $\text{H}_2\text{S}$  come  $\text{CdS}$ .
- Pertanto, in presenza di un eccesso di  $\text{KCN}$ , risulta possibile separare il cadmio dal rame precipitando il cadmio come solfuro.

# Complessi e Precipitazione

## *Applicazioni: separazione del rame dal cadmio*

- In pratica, si parte da una soluzione ammoniacale, nella quale il rame(II) ed il cadmio(II) sono presenti in forma di aminocationi.
- Si aggiunge una soluzione di KCN fino a far scomparire la colorazione blu dovuta al complesso ammoniacale del rame(II):



- Infine, si tratta con  $\text{H}_2\text{S}$ , che, in queste condizioni, fa precipitare solo il solfuro di cadmio.

# Complessi e Precipitazione

## *Reazioni del mercurio (I) e (II) con l'ammoniaca*

- Gli elementi che formano con l'ammoniaca complessi stabili e utilizzabili nell'analisi, si trovano nella zona centrale del sistema periodico:

(Cr)	(Mn)	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
		(Ru)	Rh	Pd	Ag	Cd
		(Os)	Ir	Pt	Au	Hg

- I complessi costituiti da un catione circondato da molecole di  $\text{NH}_3$  prendono il nome di aminocationi.

# Complessi e Precipitazione

## *Reazioni del mercurio (I) e (II) con l'ammoniaca*

- Il cromo forma complessi amminocromici, di formula  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , abbastanza stabili a freddo ma instabili a caldo.
- Gli amminocomplessi del manganese(II) sono instabili anche a freddo, e comunque non si formano se non in ambiente anidro.
- Il ferro è un caso limite: in presenza di ammoniaca il ferro(II) forma complessi, di formula  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , abbastanza stabili, o almeno tanto stabili da impedire la completa precipitazione dell'idrossido  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

# Complessi e Precipitazione

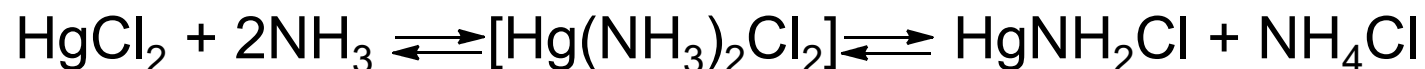
## *Reazioni del mercurio (I) e (II) con l'ammoniaca*

- Il ferro(III), invece, non forma amminocomplessi stabili: raggiunto un certo pH, si forma l'idrossido  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  che precipita.
- Gli elementi più elettronegativi del gruppo, avendo una più elevata affinità per l'azoto, possono addirittura sostituire l'idrogeno dell'ammoniaca per formare ammidi, cioè composti che contengono lo ione  $\text{NH}_2^-$ , o finanche azidi, che contengono lo ione  $\text{N}_3^-$ .

## Complessi e Precipitazione

### *Reazioni del mercurio (I) e (II) con l'ammoniaca*

- Il mercurio forma ammidi molto facilmente; in particolare, il mercurio(II) reagisce istantaneamente secondo la reazione:



- Il mercurio(I) reagisce anch'esso rapidamente, ma disproporciona formando clorammine di mercurio(II) e mercurio metallico:

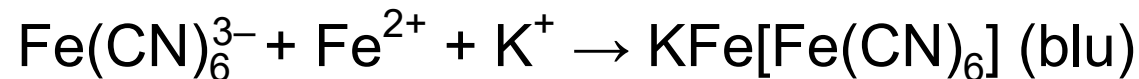
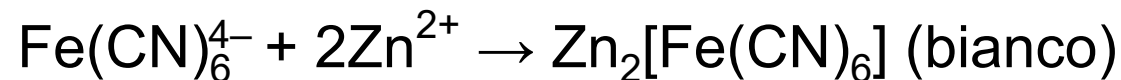
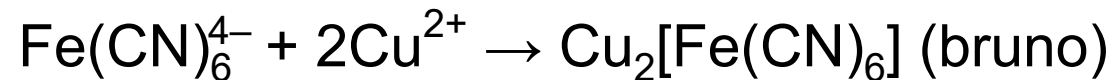




# Complessi e Precipitazione

## *Complessi poco solubili*

- Anche gli ioni complessi possono formare composti poco solubili;  
ad esempio:

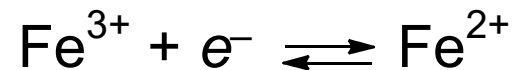


- La formazione di tali composti, poco solubili e di colore caratteristico, viene utilizzata per la ricerca analitica del ferro, del rame, ecc.

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Variazione proprietà ossidoriduttive*

- Il potenziale di una coppia redox può variare sensibilmente a causa della formazione di complessi.
- Si consideri una soluzione contenente la coppia  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , che dà luogo all'equilibrio:



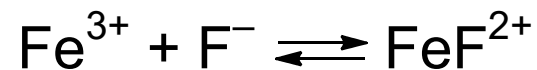
con un potenziale:

$$E = E^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Variazione proprietà ossidoriduttive*

- Se alla soluzione vengono aggiunti ioni  $F^-$ , gli ioni  $Fe^{3+}$  vengono impegnati nella formazione di complessi:



- Diminuendo  $[Fe^{3+}]$ , diminuisce il rapporto  $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$  e dalla formula di Nernst risulta che diminuisce anche  $E$ , diventando la soluzione più riducente.
- Infatti, il ferro(III) in presenza di ioni  $F^-$  non è più in grado di ossidare ad esempio lo ione ioduro a iodio molecolare.

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Variazione proprietà ossidoriduttive*

- E' dunque possibile modificare, secondo le necessità, il potenziale redox di una data coppia, aggiungendo un opportuno complessante.

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Influenza della costante di instabilità sul potenziale*

- Il potenziale di una coppia redox di cui uno ione sia impegnato in un complesso dipende dalla stabilità del complesso stesso e dalla concentrazione del complessante.
- Nel caso della coppia  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  in presenza di ioni  $\text{F}^-$ , poiché il complesso  $\text{FeF}^{2+}$  ha una costante di instabilità

$$K_i = \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{F}^-]}{[\text{FeF}^{2+}]}$$

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Influenza della costante di instabilità sul potenziale*

la concentrazione degli ioni  $\text{Fe}^{3+}$  è data da:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_i [\text{FeF}^{2+}]}{[\text{F}^-]}$$

- Sostituendo tale valore nell'equazione di Nernst si ha:

$$E = E^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E^0 + 0,06 \log \frac{K_i [\text{FeF}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}] [\text{F}^-]}$$

da cui si evince che il potenziale è tanto minore quanto minore è  $K_i$  (cioè quanto più stabile è il complesso) e quanto maggiore è la concentrazione dello ione complessante.

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Influenza della costante di instabilità sul potenziale*

- Se gli ioni di una coppia redox sono entrambi complessati, il potenziale dipende dal rapporto delle costanti di instabilità.
- Pertanto, esso può risultare anche notevolmente diverso dal potenziale della coppia semplice.
- Così, per esempio, la coppia  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  è molto ossidante, mentre la coppia  $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$  è molto riducente.
- Si consideri una soluzione contenente la coppia redox  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ , che è molto ossidante, avendo un potenziale:

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Influenza della costante di instabilità sul potenziale*

$$E = 1,8 + 0,06 \log \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]}$$

- Se si aggiungono ioni  $\text{CN}^-$  in quantità sufficiente, gli ioni  $\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  vengono entrambi impegnati nella formazione di complessi,  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$  e  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ .
- Le costanti di instabilità di questi complessi,  $K_i\text{Co(III)}$  e  $K_i\text{Co(II)}$ , sono tali che il rapporto  $K_i\text{Co(III)}/K_i\text{Co(II)} = 1 \cdot 10^{-44}$ .



# Complessi e Ossidoriduzione

## *Influenza della costante di instabilità sul potenziale*

- Poiché il complesso cianocobaltato(III) è di gran lunga più stabile del cianocobaltato(II), il rapporto  $[\text{Co}^{3+}]/[\text{Co}^{2+}]$  diminuisce a tal punto che la nuova coppia redox  $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$  assume un potenziale molto basso.
- Infatti, dalle costanti di instabilità dei complessi, si ha:

$$[\text{Co}^{3+}] = \frac{K_i \text{Co(III)} [\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{CN}^-]^6} \quad [\text{Co}^{2+}] = \frac{K_i \text{Co(II)} [\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}]}{[\text{CN}^-]^6}$$

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Influenza della costante di instabilità sul potenziale*

- Tali valori rappresentano le concentrazioni degli ioni  $\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  liberi, presenti in quantità piccolissime e non misurabili direttamente, in equilibrio con gli ioni cianocomplessi corrispondenti.
- Sostituendo tali valori nella formula di Nernst, si ha:

$$E = 1,8 + 0,06 \log \frac{[K_3\text{Co(III)}]}{[K_3\text{Co(II)}]} + 0,06 \log \frac{[\text{Co(CN)}_6^{3-}]}{[\text{Co(CN)}_6^{4-}]}$$

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Influenza della costante di instabilità sul potenziale*

cioè la coppia  $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$  ha un potenziale normale  $E^0 = 1,8 + 0,06 \log 1 \cdot 10^{-44} = -0,8 \text{ V}$ , il cui segno negativo indica che la soluzione è diventata riducente.

- In generale, tutti i complessi di cobalto(II) sono facilmente ossidabili.
- In particolare, il complesso  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  si ossida all'aria, formando  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ .

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Stabilizzazione di uno stato di ossidazione*

- La formazione di complessi può stabilizzare certi stati di ossidazione che ordinariamente sono poco stabili.
- Così, ad esempio, se un sale di manganese(II) viene trattato con un ossidante in presenza di ossalati, l'ossidazione dello ione  $\text{Mn}^{2+}$  si ferma a  $\text{Mn}^{3+}$  per la formazione di un complesso stabile  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  ( $\text{pK}_i \approx 20$ ).
- Precisamente, il manganese(III) viene complessato dagli ioni ossalato molto più fortemente di  $\text{Mn}^{\text{II}}$  e  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ .

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Stabilizzazione di uno stato di ossidazione*

- Per le coppie  $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$  e  $\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{III}}$  i potenziali sono:

$$E = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Mn}^{\text{III}}]}{[\text{Mn}^{\text{II}}]} \quad E = E_2^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Mn}^{\text{IV}}]}{[\text{Mn}^{\text{III}}]}$$

- Nelle suddette condizioni, il rapporto  $[\text{Mn}^{\text{III}}]/[\text{Mn}^{\text{II}}]$  diminuisce e quindi diminuisce anche il potenziale  $E_1$ ; di conseguenza  $\text{Mn}^{\text{II}}$  diventa più riducente, cioè più ossidabile.
- Viceversa, il rapporto  $[\text{Mn}^{\text{IV}}]/[\text{Mn}^{\text{III}}]$  aumenta e quindi aumenta anche il potenziale  $E_2$ ; di conseguenza  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  diventa più ossidante, cioè più riducibile.

# Complessi e Ossidoriduzione

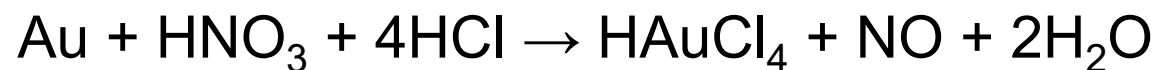
## *Stabilizzazione di uno stato di ossidazione*

- Data la differenza fra  $E_2$  e  $E_1$ , per ossidazione del manganese(II) oppure per riduzione del manganese in stati di ossidazione elevati, si arriva facilmente a  $Mn^{III}$ , cioè ad uno stato di ossidazione che, in ambiente acido, non si potrebbe ottenere in nessun altro modo.

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Applicazioni: attacco di metalli nobili con acqua regia*

- L'oro è un metallo nobile ( $E^0\text{Au}^{3+}/\text{Au} = 1,4 \text{ V}$ ) e non viene attaccato né dall'acido cloridrico né dall'acido nitrico.
- L'acqua regia, che è una miscela di acido cloridrico (3 volumi) e di acido nitrico (1 volume), non può essere ovviamente più ossidante dell'acido nitrico concentrato; ciononostante, essa attacca l'oro perché forma complessi cloroaurati:

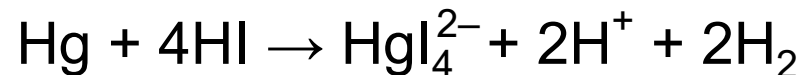


- Infatti, la coppia  $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}$  ha un potenziale  $E^0 = 1 \text{ V}$ .

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Applicazioni: attacco del mercurio con acido iodidrico*

- Il mercurio è un metallo nobile ( $E^0\text{Hg}^{2+}/\text{Hg} = 0,8 \text{ V}$ ) e, pertanto, non viene attaccato dagli acidi non ossidanti.
- Tuttavia, la grande stabilità del complesso che esso forma con gli ioni ioduro fa sì che il mercurio sia solubile in acido iodidrico con svolgimento di idrogeno:



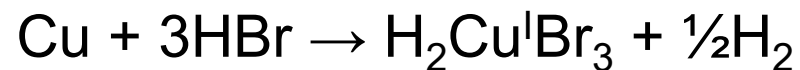
- Questa reazione non è in contraddizione col fatto che il mercurio ha un potenziale più elevato dell'idrogeno.



# Complessi e Ossidoriduzione

## *Applicazioni: attacco del mercurio con acido iodidrico*

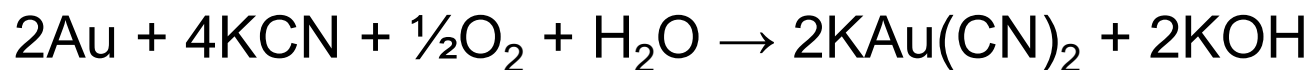
- Infatti, poiché il complesso  $\text{HgI}_4^{2-}$  è scarsamente dissociato, la concentrazione dello ione  $\text{Hg}^{2+}$  nella soluzione risulta estremamente bassa.
- Il potenziale del mercurio è dato dall'espressione  $E = E^0 + 0,06 \log [\text{Hg}^{2+}]$ ; quando il termine logaritmico assume, come in questo caso, un valore molto negativo, il potenziale  $E$  può diventare negativo, cioè minore del potenziale dell'idrogeno.
- Analogamente si comporta il rame con l'acido bromidrico:



# Complessi e Ossidoriduzione

## *Applicazioni: attacco di metalli con cianuri*

- L'oro in presenza di cianuri forma un complesso cianaurato  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  molto stabile; il potenziale di ossidoriduzione è  $E = \text{Au}^+/\text{Au} = 1,7 + 0,06 \log [\text{Au}^+]$ .
- Poiché la concentrazione di  $[\text{Au}^+]$  risulta molto piccola, il potenziale  $E_{\text{Au}^+/\text{Au}}$  diminuisce tanto che, in presenza di ossigeno atmosferico, l'oro si ossida facilmente:



- Analogamente l'argento in presenza di ioni  $\text{CN}^-$  forma un complesso  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ , molto stabile.

## Complessi e Ossidoriduzione

### *Applicazioni: attacco di metalli con cianuri*

- In questo caso il potenziale, diminuendo, diventa negativo, sicchè l'argento si scioglie nelle soluzioni di cianuro con svolgimento di idrogeno:



- In modo del tutto analogo, si comporta anche il rame.

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Applicazioni: attacco di metalli con acido fluoridrico*

- L'acido fluoridrico è un acido piuttosto debole; ciononostante alcuni metalli (wolframio, tantalio, ecc.) vengono attaccati facilmente dall'acido fluoridrico (puro o in miscela con  $\text{HNO}_3$ ), a causa della formazione di complessi fluorometallati.

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Applicazioni: riconoscimento dei fosfati*

- L'acido fosforico, l'acido arsenico e l'acido silicico possono essere precipitati da soluzioni acide in forma di eteromolibdati, cioè come sali degli acidi eteropolimolibdici:  $\text{H}_3\text{PO}_4[(\text{MoO}_3)_{12}]$ ,  $\text{H}_3[\text{AsO}_4(\text{MoO}_3)_{12}]$ ,  $\text{H}_2[\text{SiO}_3(\text{MoO}_3)_{12}]$ .
- In tali complessi il molibdeno(VI) acquista un potere ossidante che non si riscontra né nell'acido molibdico libero né nei molibdati semplici.
- Evidentemente il legame coordinativo innalza il potenziale di ossidazione del molibdeno.

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Applicazioni: riconoscimento dei fosfati*

- Così, per esempio, gli ioduri non vengono ossidati dai molibdati in soluzione acida neanche a caldo, mentre l'acido molibdofosforico li ossida completamente anche a freddo.
- Analogamente, la benzidina non viene ossidata dai molibdati semplici o dall'acido molibdico libero, mentre dall'acido molibdofosforico o dal suo sale di ammonio insolubile viene, in soluzione acetica, ossidata immediatamente.

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Applicazioni: riconoscimento dei fosfati*

- Questo comportamento degli eteropoliacidi rispetto alla benzidina consente di aumentare notevolmente la sensibilità della ricerca degli acidi fosforico, arsenico e silicico.
- La reazione di ossidazione della benzidamina è indipendente dalla formazione di un vero e proprio precipitato dell'eteropoliacido, essendone sufficiente la presenza in soluzione.

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Applicazioni: riconoscimento dei fosfati*

- Inoltre, l'intensa colorazione blu, derivante sia dall'ossidazione della benzidina, sia dalla riduzione dell'acido molibdico a "blu di molibdeno", contribuisce a rendere ancora più sensibile il saggio di riconoscimento.
- Dato che la reazione con la benzidina è una caratteristica del legame coordinativo del molibdeno negli eteropoliacidi, essa è comune agli anioni fosfati, arseniati e silicati.
- Tuttavia, in particolari condizioni, è possibile riconoscere l'anione fosfato anche in presenza degli altri due.



# Complessi e Ossidoriduzione

## *Applicazioni: riconoscimento dei fosfati*

- Per la ricerca si versano sopra un pezzo di carta da filtro una goccia della soluzione acida in esame, una goccia della soluzione di molibdato ammonico e una goccia di benzidina.
- Successivamente, si espone la carta ai vapori di ammoniaca; quando l'acidità è quasi neutralizzata, si forma una macchia blu.
- L'acido arsenico non reagisce in queste condizioni, perché la formazione del complesso molibdoarseniato avviene a freddo molto lentamente.

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Applicazioni: riconoscimento dei fosfati*

- Se al reattivo molibdico si aggiunge il 20% di acido tartarico, la reazione permette di riconoscere esclusivamente l'acido fosforico in presenza dell'acido arsenico e dell'acido silicico.
- L'acido tartarico, infatti, è in grado di formare complessi stabili con gli acidi silicico e arsenico, ma non con l'acido fosforico, il quale forma egualmente il complesso molibdofosforico.