

Chimica Analitica



Analisi qualitativa

Analisi quantitativa

Procedimento Analitico:

- Definizione del problema
- Campionamento
- Pretrattamento del campione
- Misura
- Presentazione dei dati
- Controllo di qualità del dato

Definizione del problema

Informazione richiesta, sensibilità del metodo, accuratezza e precisione dell'analisi, tipo di matrice, probabili interferenze, in che tempi è necessario dare il risultato, quanti campioni vanno analizzati, quali sono i metodi disponibili, costo per analisi

Campionamento

Il tipo di campione dipende dall'informazione necessaria, il campionamento deve produrre un campione **rappresentativo** della intera massa di campione (p.es. cereali o acqua di lago) alcune volte è richiesto un tipo particolare di campione per l'analisi (p.es. prelievo del sangue a digiuno)

Pretrattamento del campione

Prevede molto spesso una separazione per rendere il campione fisicamente disponibile per la misura e per eliminare possibili interferenze.

Misura

I metodi si dividono in strumentali e non. Ognuno ha le sue caratteristiche tipiche di sensibilità, selettività, accuratezza, precisione e rapidità. La selezione di una tecnica dipende anche dal tipo di esperienza dell'analista. La maggior parte dei metodi strumentali sono relativi, si servono cioè di **standards** per la costruzione di curve di lavoro.

Presentazione dei dati

Dipende dal tipo di richiesta e di analisi

Controllo di qualità del dato

E' necessario avvalersi di sistemi di controllo di qualità del dato sia che la procedura venga effettuata saltuariamente sia che sia di routine

ANALISI QUALITATIVA:

identificazione delle sostanze presenti in
un campione

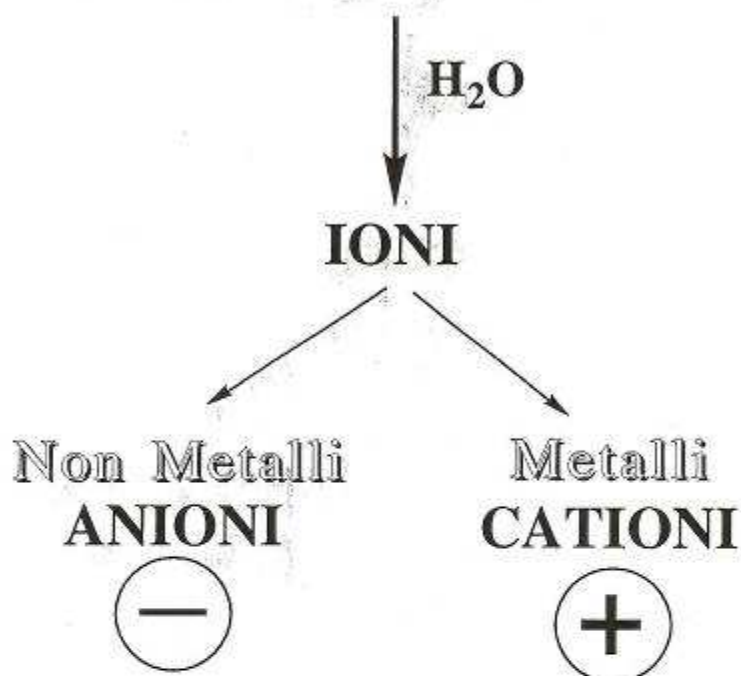
Metodi Strumentali	Metodi Chimici
utilizzano una differenza in proprietà fisiche (p.f., p.e., colore)	utilizzano differenze di reattività (solubilità in ambiente acido o basico etc.)
rapidi ma necessitano di apparecchiature specifiche e spesso costose	applicabili in un "normale laboratorio" economici

L'analisi di un campione **completamente**
incognito e' un compito **MOLTO**
difficile



L3

COMPOSTI INORGANICI



**identificazione di quali anioni e cationi
sono presenti in una miscela**

base dell'identificazione: colore, risultato di reazioni
etc.

non un elenco di specifici test per ogni
anione e ogni catione ma razionalizzazione
dei metodi dell'analisi qualitativa e dei
principi su cui tali metodi sono basati

L15

Schema dell' analisi qualitativa:
anioni e cationi vengono riuniti in gruppi in
funzione delle loro proprieta' e reattivita'

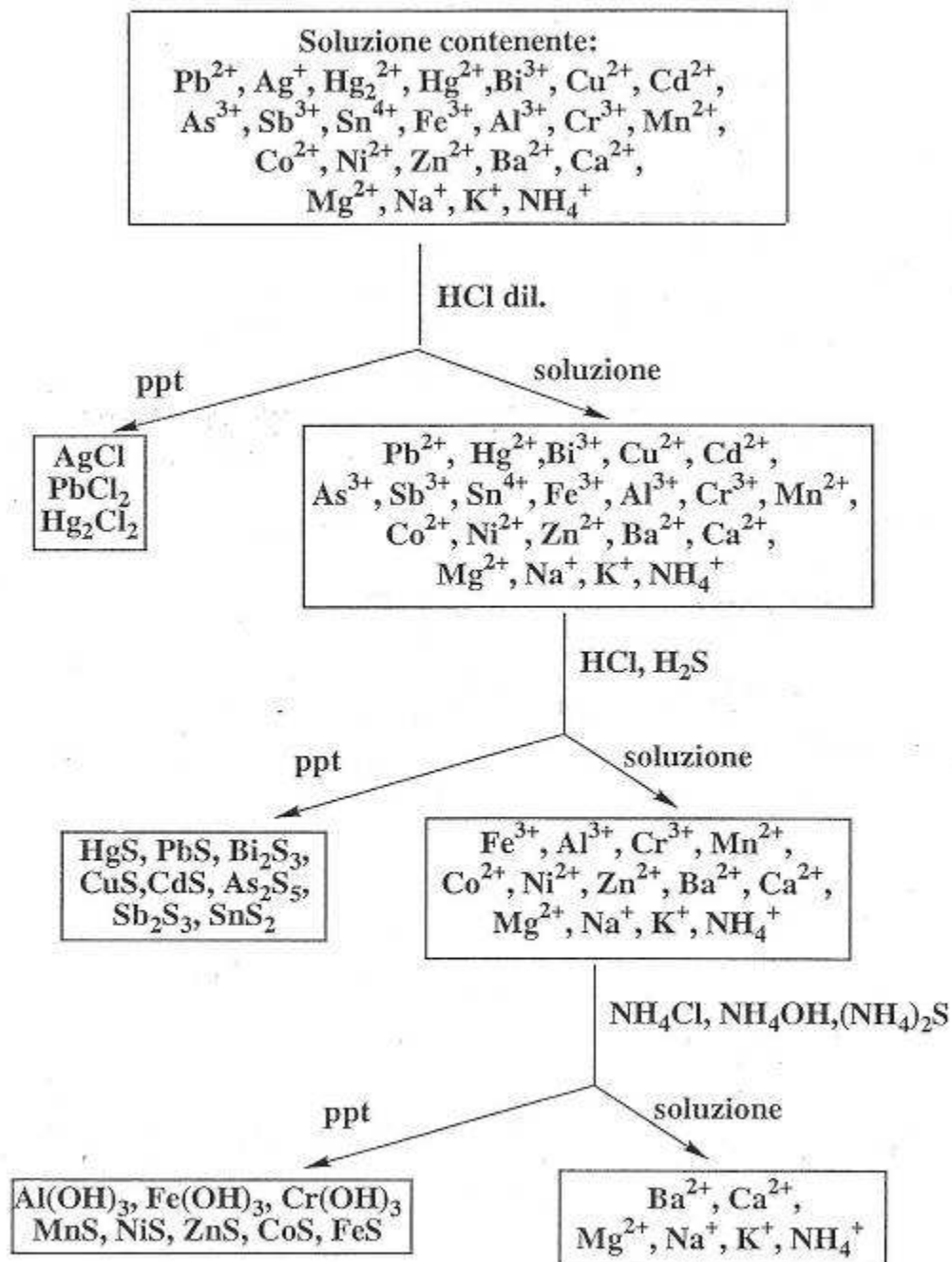
Gruppo dell'Ag	Gruppo del Cu e dell'As	Gruppo dell'Al e del Ni	Gruppo del Ba e del Mg	Anioni
Ag^+	Hg^{2+}	Al^{3+}	Ba^{2+}	Cl^-
Pb^{2+}	Pb^{2+}	Cr^{3+}	Ca^{2+}	Br^-
Hg_2^{2+}	Bi^{3+}	Fe^{3+}	Mg^{2+}	I^-
	Cu^{2+}	Mn^{2+}	Na^+	NO_3^-
	Cd^{2+}	Co^{2+}	K^+	CH_3CO_2^-
	As^{3+}	Ni^{2+}	NH_4^+	S^{2-}
	Sb^{3+}	Zn^{2+}		SO_4^{2-}
	Sn^{4+}			PO_4^{3-}
				CO_3^{2-}
				BO_3^{2-}
				CrO_4^{2-}

Effetti osservabili visivamente:



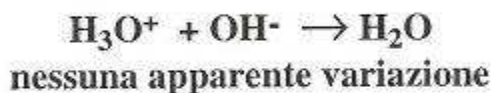
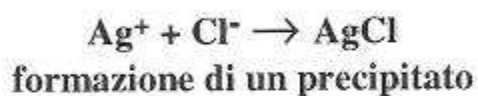
7
L20

Diagramma di flusso per l'analisi dei cationi

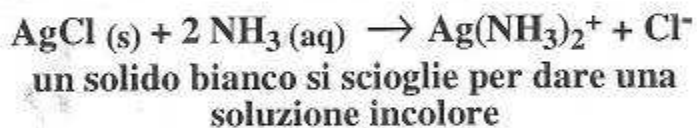


Classi di reazioni coinvolte nell'analisi qualitativa

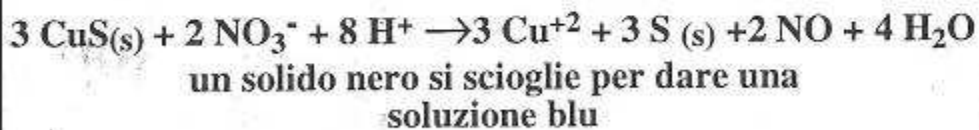
1. Combinazione diretta di un anione e di un catione:



2. Formazione di uno ione complesso:



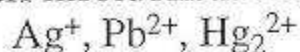
3. reazioni di ossidoriduzione (redox):



ANALISI DEI CATIONI

Gruppo dell'Argento:

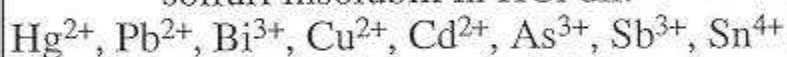
cloruri insolubili in HCl dil.



reattivo del gruppo e' HCl diluito

Gruppo del Rame e dell'Arsenico:

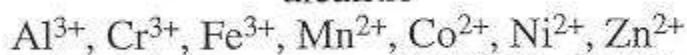
solfuri insolubili in HCl dil.



reattivo del gruppo e' H_2S

Gruppo del Nickel e dell'Alluminio:

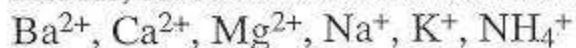
idrossidi e solfuri insolubili in ambiente
alcalino



reattivi del gruppo sono NH_4OH e $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

Gruppo del Bario e del Magnesio:

cloruri, idrossidi e solfuri solubili



non esistono specifici reattivi del
gruppo

Normalmente si avra' una miscela contenente diversi ioni:
non ci sara' un solo reattivo che permetta di riconoscerli
tutti. Si dovranno usare molti reattivi e ognuno di essi
potrebbe interferire o mascherare gli altri.

Procedura sistematica da adottare:
separazione della miscela in diverse
porzioni (anche mediante l'aggiunta di
reattivi specifici per classi di composti) ed
analisi delle diverse porzioni.

Esempio:
soluzione incolore che puo' contenere
 Ag^+ e Cd^{2+} .

4 possibilita': sono presenti in soluzione

1. ne' Ag^+ ne' Cd^{2+}
2. solo Ag^+
3. solo Cd^{2+}
4. sia Ag^+ che Cd^{2+}

**Assumere reale sempre la situazione
piu' complessa:**

Sono presenti sia Ag^+ che Cd^{2+}

Possibili reattivi :

Cl^- , S^{2-} , OH^-

effetto dei reattivi sui due cationi:

Ag^+

AgCl	bianco	poco solubile ($K_s = 2.8 \cdot 10^{-10}$)
Ag_2S	nero	poco solubile ($K_s = 6.0 \cdot 10^{-37}$)
Ag_2O	marrone	poco solubile ($K_s = 1.8 \cdot 10^{-13}$)

Cd^{2+}

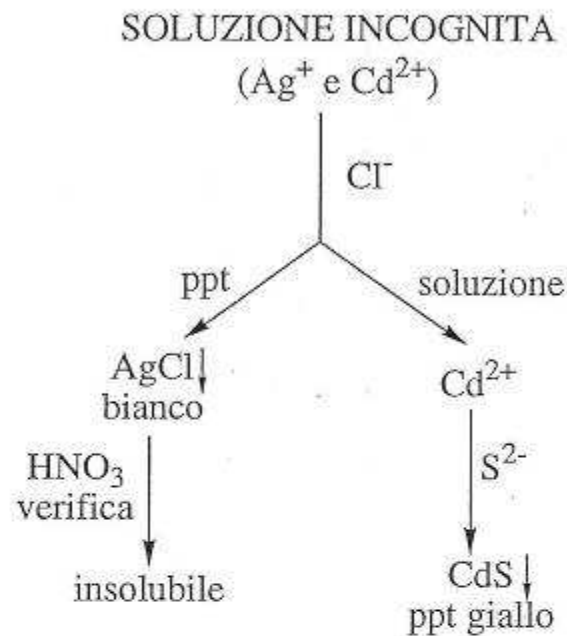
CdCl_2	bianco	solubile
CdS	giallo	poco solubile ($K_s = 8.0 \cdot 10^{-28}$)
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	bianco	poco solubile ($K_s = 2.0 \cdot 10^{-14}$)

L'aggiunta di S^{2-} causerebbe la formazione di precipitati sia se e' presente solo Ag^+ , sia se e' presente solo Cd^{2+} , sia se sono presenti entrambi

L'aggiunta di OH^- causerebbe la formazione di precipitati sia se e' presente solo Ag^+ , sia se e' presente solo Cd^{2+} , sia se sono presenti entrambi

L'aggiunta di Cl^- e' **l'unica** discriminante:
dei due cloruri (AgCl e CdCl_2) quello di
 Ag e' l'unico insolubile.

Diagramma di flusso dell'esperimento:



I colori sono importanti per
l'identificazione

La formazione di un precipitato e' un
metodo di separazione

L'ordine in cui si usano i reagenti e'
importante

14

identificazione dello ione Cl^-

1. soluzione incolore
2. si aggiunge AgNO_3
3. si forma un precipitato
4. il precipitato e' insolubile in HNO_3



nessuna altra specie darebbe
le stesse reazioni:

e' necessario conoscere almeno alcune
proprietà chimiche e chimico-fisiche dei
composti in esame:

1. AgCl e' bianco
2. AgCl e' poco solubile ($K_s = 2.8 \cdot 10^{-10}$)
3. AgCl e' l'unico cloruro insolubile in
 HNO_3

Termodinamica



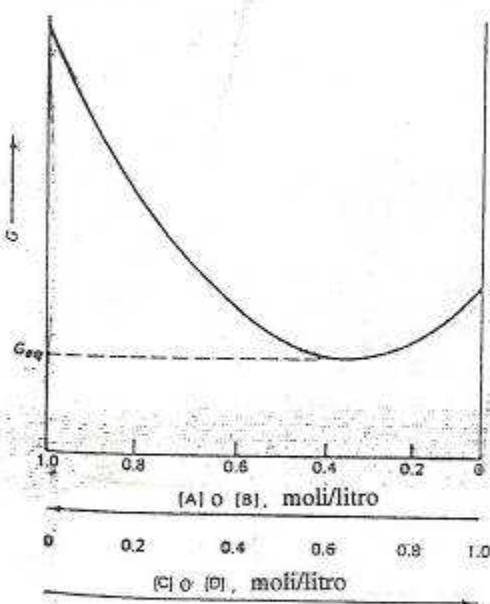
$$K = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

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

Variazione di G per il sistema
 $A + B \rightleftharpoons C + D$
 in funzione della composizione
 della miscela di reazione.
 Il minimo di G si ha per
 $[A] = [B] = 0.4 \text{ mol/l}$ e
 $[C] = [D] = 0.6 \text{ mol/l}$

**L'ENERGIA LIBERA
 (G) DI UN SISTEMA
 CHIMICO DIPENDE
 DALLE QUANTITA'
 RELATIVE DELLE
 SPECIE PRESENTI.**

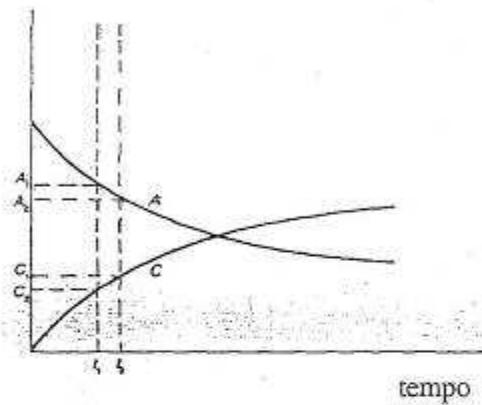


**OMOGENEI (K_a)
 ETEROGENEI (K_s)**

Cinetica



concentrazione



$$v = - \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$$

legge cinetica:

$$v = k [A]^x [B]^y$$

k = costante di velocità

$x + y$ = ordine di reazione

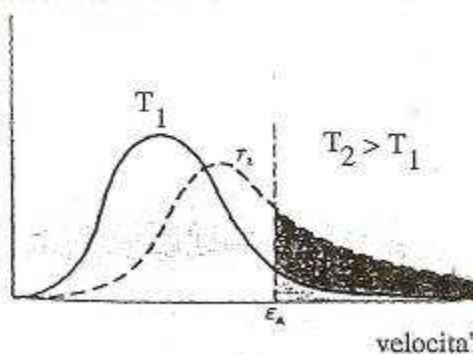
fattori che influenzano la velocità di reazione

1. Temperatura:

$> T \rightarrow > E_{cin} \rightarrow > \text{velocità} \rightarrow$

$> \text{numero di urti efficaci}$

numero di molecole
con data velocità



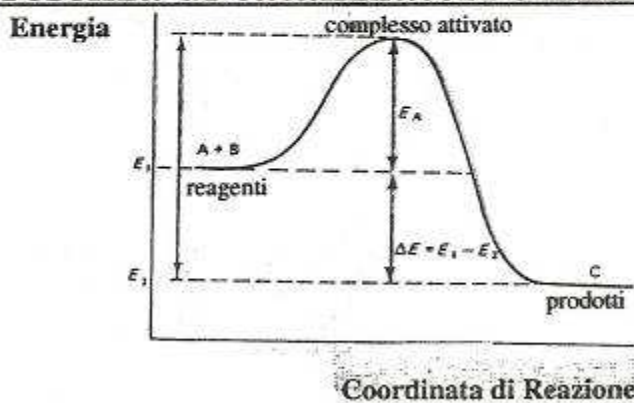
regola empirica:

per T vicine a 25°C la velocità di una reazione raddoppia per ogni incremento di T di 10°C .

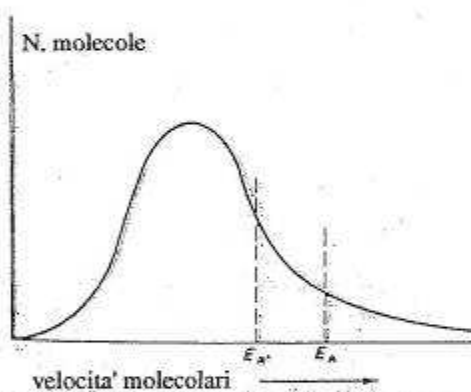
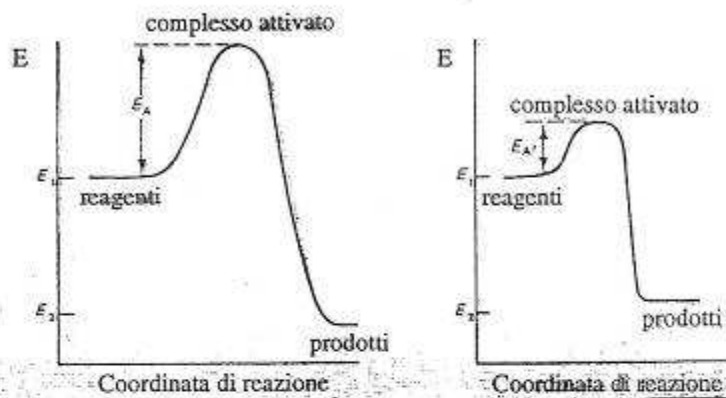
2. Concentrazione:

$$v = k [A]^x [B]^y$$

3. Presenza di catalizzatori o inibitori



L'aggiunta di un catalizzatore fa procedere una reazione secondo un percorso che richiede un'Energia di attivazione minore.



La presenza del catalizzatore abbassa l'energia di attivazione da E_A a $E_{A'}$.

Alla stessa T un maggior numero di molecole avra' cosi' $E > E_A$ di quella necessaria perche' avvenga la reazione, la cui velocita' aumentera'.

catalisi omogenea ed eterogenea

EQUILIBRI ACIDO-BASE IN SOLUZIONE ACQUOSA

pH

La relazione:

$$\text{pH} = -\log \{H^+\}$$

permetterebbe di calcolare il pH se fosse nota l'attività degli ioni H^+ .

Di fatto il pH viene misurato per via strumentale mediante pH-metri.

Per questo motivo del pH si deve dare una definizione operativa (v. corso di Laboratorio di Chimica Analitica IB).

Tuttavia, possiamo stimare il pH e la sua dipendenza da variabili quali la concentrazione analitica c (g mol^{-1}) e le costanti degli equilibri in soluzione, almeno nel caso di soluzioni ideali (diluite), per le quali:

$$\{H^+\} = [H^+]$$

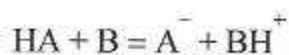
DEFINIZIONE DI ACIDO E BASE IN SOLUZIONE ACQUOSA

Definizione di Bronsted

Un acido HA è un donatore di protoni.

Una base B è un accettore di protoni.

Un acido può manifestare la sua capacità di cedere protoni solo in presenza di una base:



ACIDI E BASI

in H_2O definizione di Bronsted-Lowry:

A e' una specie in grado di cedere un protone ad una B



B e' una specie in grado di accettare un protone da un A



Definizioni relative:

H^+ non esiste da solo: genera un campo elettrico molto elevato a causa delle sue piccole dimensioni ($r = r_{\text{nucleare}} \approx 10^{-13} \text{ cm}$) e si lega elettrostaticamente ad H_2O

Una sostanza puo' manifestare il suo carattere acido (o basico) solo in presenza di una base (o acido).

L'acqua e' il nostro sistema di riferimento.

Quando la K di dissociazione di un A (o di una B) e' troppo elevata per essere misurabile in H_2O (effetto livellante del solvente) esso si definisce A (o B) forte



COSTANTI DI DISSOCIAZIONE DI ACIDI E BASI IN ACQUA

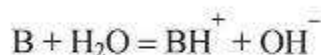
- L'equilibrio di dissociazione di un acido protico in soluzione acquosa:



è governato dalla costante termodinamica di dissociazione acida:

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

- L'equilibrio di dissociazione di una base protica in soluzione acquosa:

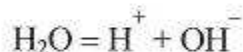


è governato dalla costante termodinamica di dissociazione basica:

$$K_B = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

La molarità dell'acqua è inglobata nelle costanti.

- L'equilibrio di autoprotolisi dell'acqua :



è governato dalla costante K_W (prodotto ionico dell'acqua):

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

da cui:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

- Considerando un acido HA e la sua base coniugata $\text{B} = \text{A}^-$ si ha:

$$K_A K_B = K_W$$

cioè:

$$\text{p}K_A + \text{p}K_B = 14$$

- HA tanto più forte (debole) quanto più K_A elevata $\Leftrightarrow$ $\text{p}K_A$ basso (alto).
- HA_1 è più forte di HA_2 se $K_{A1} > K_{A2}$ ovvero $\text{p}K_{A1} < \text{p}K_{A2}$.

CALCOLO DEL pH IN SOLUZIONE ACQUOSA IDEALE

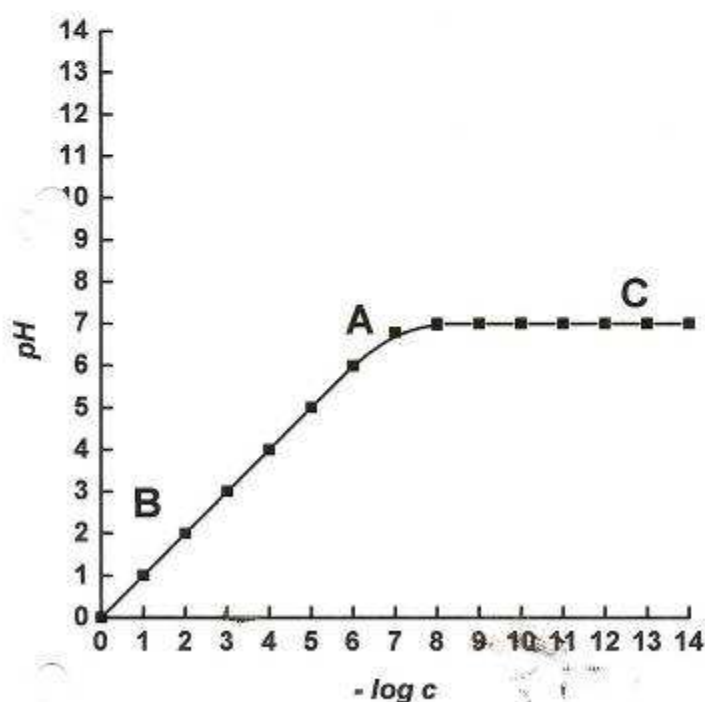
L'incognita $[H^+]$, ed in generale una qualunque concentrazione incognita, viene calcolata impostando tante equazioni quante sono le specie in soluzione. Tali equazioni si ottengono scrivendo:

- 1) COSTANTI DI EQUILIBRIO per tutti gli equilibri presenti
 - 2) BILANCI DI CARICA: la somma delle concentrazioni delle cariche positive deve uguagliare la somma delle concentrazioni delle cariche negative
 - 3) BILANCI DI MASSA: la somma delle concentrazioni delle specie prodotte da un analita disciolto in concentrazione c deve essere uguale a c .
-

pH di una soluzione di acido forte HA a concentrazione analitica c .Specie in soluzione: A^- , H^+ , OH^- (1) Costanti di equilibrio: $K_w = [H^+][OH^-]$ (2) Bilanci di carica: $[H^+] = [OH^-] + [A^-]$ (3) Bilanci di massa: $[A^-] = c$

Combinando si ottiene:

(A) $[H^+]^2 - c[H^+] - K_w = 0$

(B) Caso limite I: $c \gg 10^{-7} \Leftrightarrow [OH^-]$ trasc. in (2) $\Rightarrow [H^+] = c \Rightarrow$
 $pH = -\log c$ (C) Caso limite II: $c \ll 10^{-7} \Leftrightarrow [A^-]$ trasc. in (2) $\Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_w} \Rightarrow$
 $pH = 7$ 

La figura mostra le
equazioni corrispondenti ai
tre casi.

In modo del tutto analogo
si procede per calcolare il
pH, e graficarlo in funzione
di $-\log c$, nel caso di basi
forti MOH, completamente
dissociate in
 M^+ e OH^-

pH di una soluzione di base forte MOH a concentrazione analitica c .Specie in soluzione: M^+ , H^+ , OH^-

(1) Costanti di equilibrio: $K_w = [H^+][OH^-]$

(2) Bilanci di carica: $[H^+] + [M^+] = [OH^-]$

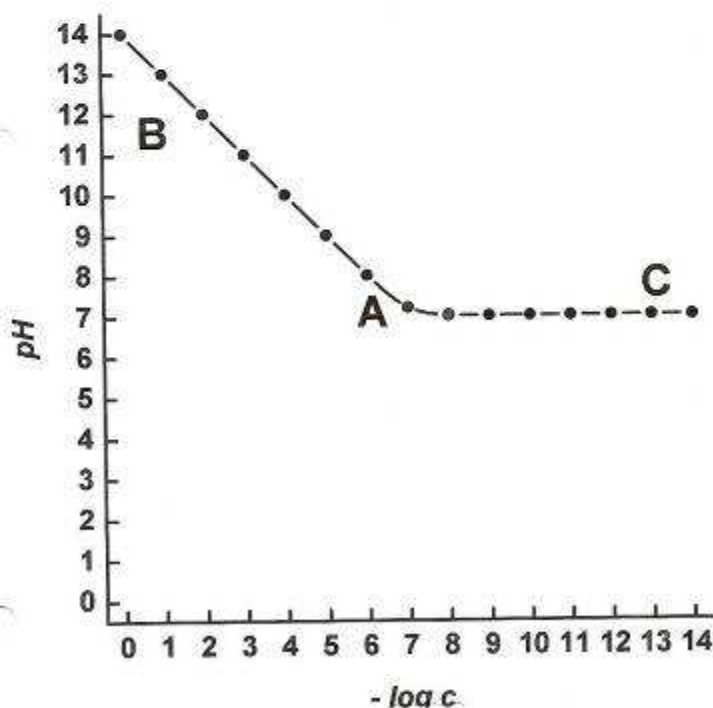
(3) Bilanci di massa: $[M^+] = c$

Combinando si ottiene:

(A) $[OH^-]^2 - c [OH^-] - K_w = 0$

(B) Caso limite I: $c \gg 10^{-7} \Leftrightarrow [H^+]$ trascurabile in (2) $\Rightarrow [OH^-] = c \Rightarrow$
 $pOH = -\log c \Rightarrow pH = 14 + \log c$

(C) Caso limite II: $c \ll 10^{-7} \Leftrightarrow [M^+]$ trasc. in (2) $\Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_w} \Rightarrow$
 $pOH = pH = 7$



La figura mostra le equazioni corrispondenti ai tre casi.

pH di una soluzione di acido debole HA a concentrazione analitica c .

Specie in soluzione: HA , A^- , H^+ , OH^-

(1) Costanti di equilibrio: (a) $K_A = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$, (b) $K_W = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$

(2) Bilanci di carica: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$

(3) Bilanci di massa: $[\text{HA}] + [\text{A}^-] = c$

Soluzione esatta: $[\text{H}^+] = \frac{K_W}{[\text{H}^+]} + \frac{c K_A}{[\text{H}^+] + K_A}$

(A) Caso limite I: $c \gg K_A \Rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{K_A c}$

Dim: $[\text{OH}^-]$ trascurabile in (2), cioè $[\text{H}^+] \cong [\text{A}^-]$ e $[\text{A}^-]$ trascurabile in (3), cioè $[\text{HA}] \cong c \Rightarrow$ sostituendo in (1a) segue la tesi.

(B) Caso limite II: $c \approx K_A \Rightarrow \frac{[\text{H}^+]^2}{c - [\text{H}^+]} = K_A$

Dim: $[\text{OH}^-]$ trasc. in (2), cioè $[\text{H}^+] \cong [\text{A}^-]$ e la (3) può essere scritta come $[\text{HA}] = c - [\text{A}^-] = c - [\text{H}^+] \Rightarrow$ sostituendo in (1a) segue la tesi.

(C) Caso limite III: $c \ll K_A \Rightarrow [\text{H}^+] = c$

Dim: $[\text{OH}^-]$ trascurabile in (2), cioè $[\text{H}^+] \cong [\text{A}^-]$ e $[\text{HA}]$ trascurabile in (3), cioè $[\text{A}^-] \cong c \Rightarrow$ tesi.

(D) Caso limite IV: $c \approx 10^{-7} \Rightarrow [\text{H}^+]^2 - c[\text{H}^+] - K_W = 0$

Dim: $[\text{HA}]$ trasc. in (3), cioè $[\text{A}^-] \cong c$, sostituendo in (2) si ha la tesi

(E) Caso limite V: $c \ll 10^{-7} \Rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{K_W}$

Dim: $[\text{A}^-]$ trasc. in (2) $\Rightarrow [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ e sost. in (1b) si ha la tesi

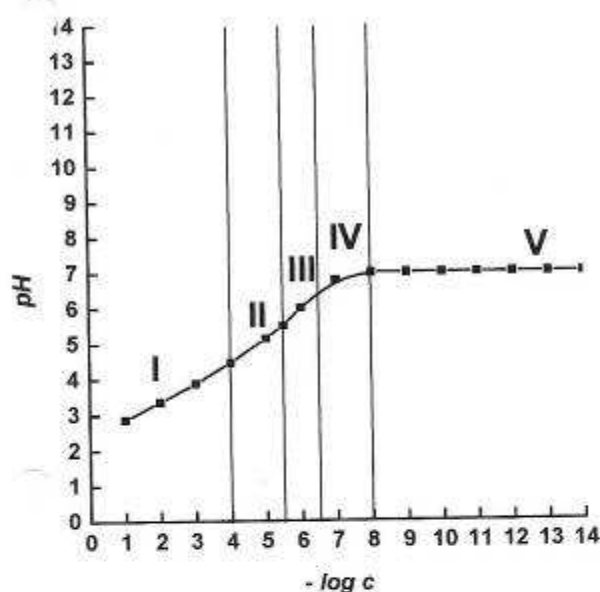
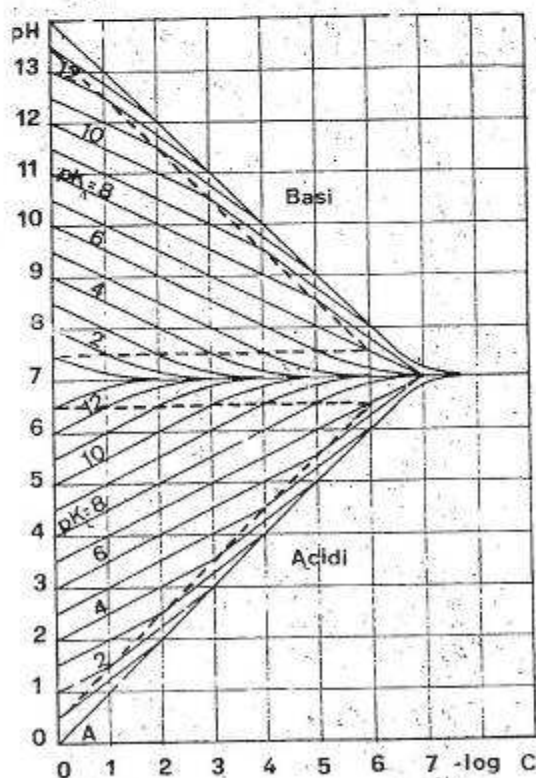


Diagramma di Flood



$$\text{I: } c \gg K_A \Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_A c}$$

$$\text{II: } c \approx K_A \Rightarrow \frac{[H^+]^2}{c - [H^+]} = K_A$$

$$\text{III: } c \ll K_A \Rightarrow [H^+] = c$$

$$\text{IV: } c \approx 10^{-7} \Rightarrow$$

$$[H^+]^2 - c [H^+] - K_w = 0$$

$$\text{V: } c \ll 10^{-7} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_w}$$

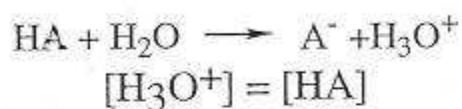
Nel caso di una base debole B, il diagramma di Flood si ottiene da quello di un acido debole HA disegnando la curva simmetrica rispetto a $\text{pH}=7$. Le equazioni si ottengono sostituendo $[H^+]$ con $[OH^-]$ e K_A con K_B .

A lato
i Diagrammi di Flood
per gli acidi e le basi deboli
per vari pK .

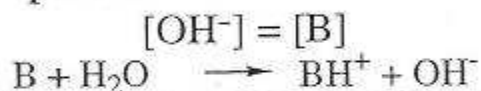
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

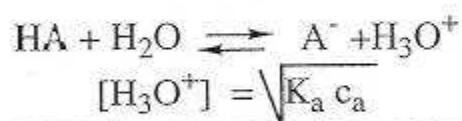
per soluzioni di A forti:



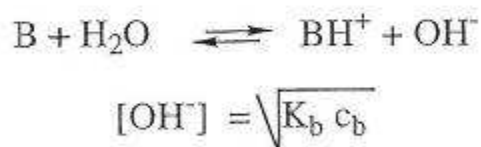
per soluzioni di basi forti:



per soluzioni di A deboli:



per soluzioni di B deboli:



per acidi poliprotici (o basi poliacide) la II
dissociazione si trascura se $K_1 \geq 10^3 K_2$

CALCOLO ESATTO DEL pH



5 incognite:

$[\text{H}_2\text{A}]$, $[\text{HA}^-]$, $[\text{A}^{2-}]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{OH}^-]$



5 EQUAZIONI

$$1) \quad K_1 = \frac{[\text{HA}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$

$$2) \quad K_2 = \frac{[\text{A}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}^-]}$$

$$3) \quad K_w = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]$$

4) bilancio di massa:

$$[\text{H}_2\text{A}]_0 = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$$

5) bilancio di carica:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HA}^-] + \cancel{\text{X}} [\text{A}^{2-}]$$

IL SISTEMA SI PUO' RISOLVERE!

ACIDI POLIPROTICI: ACIDO SOLFORICO

L'acido solforico è un acido diprotico forte in prima dissociazione, debole in seconda dissociazione: $K_1 = 10^3$, $K_2 = 10^{-2}$

In una soluzione di H_2SO_4 , quindi, le specie presenti sono:



$$(1) [H^+][SO_4^{2-}] = K_2 [HSO_4^-]$$

$$(2) [H^+][OH^-] = K_w$$

$$(3) [H^+] = [OH^-] + [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}]$$

$$(4) [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] = c$$

Combinando (1) e (4) si ha $[H^+][SO_4^{2-}] = K_2 (c - [SO_4^{2-}])$, cioè:

$$(5) [SO_4^{2-}] = \frac{K_2 c}{[H^+] + K_2}$$

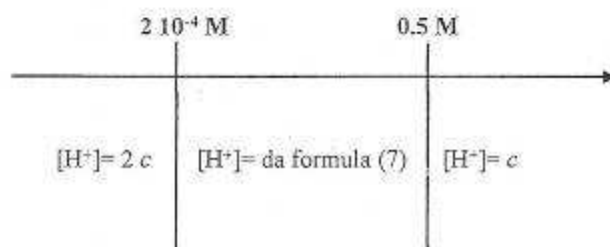
e combinando (5) con (4) si ottiene:

$$(6) [HSO_4^-] = c - \frac{K_2 c}{[H^+] + K_2} = \frac{c[H^+]}{[H^+] + K_2}$$

Sostituendo (5) e (6) nella (3), nella quale si sia trascurata $[OH^-]$:

$$[H^+] = \frac{c[H^+]}{[H^+] + K_2} + 2 \frac{K_2 c}{[H^+] + K_2} \quad \text{cioè}$$

$$(7) [H^+]^2 + (K_2 - c)[H^+] - 2K_2 c = 0$$



ACIDI POLIPROTICI: ACIDO CARBONICO

L'acido carbonico H_2CO_3 è un acido diprotico, avente:

$$pK_1 = 3.77$$

$$pK_2 = 10.25$$

L'acido carbonico si forma per discioglimento della CO_2 in acqua:



Ma questo equilibrio è molto più lento dei seguenti:



Di conseguenza $[H_2CO_3]$ risulta trascurabile rispetto a $[CO_2]$.

Sarebbe quindi più corretto considerare il seguente equilibrio come equilibrio di prima dissociazione:



GRADO DI DISSOCIAZIONE E GRADO DI FORMAZIONE PER UN ACIDO DEBOLE HA

Si definisce grado di dissociazione di HA:

$$\alpha_A = \frac{[A^-]}{c}$$

dove c è la concentrazione analitica. Si ha:

$$\alpha_A = \frac{K_A}{K_A + [H^+]}$$

Infatti:

$$\alpha_A = \frac{[A^-]}{c} = \frac{c - [HA]}{c} = 1 - \frac{[HA]}{c} = 1 - \frac{[H^+][A^-]}{K_A c} = 1 - \frac{[H^+]}{K_A} \alpha_A \Rightarrow \text{tesi.}$$

Si definisce grado di formazione di HA:

$$\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{c}$$

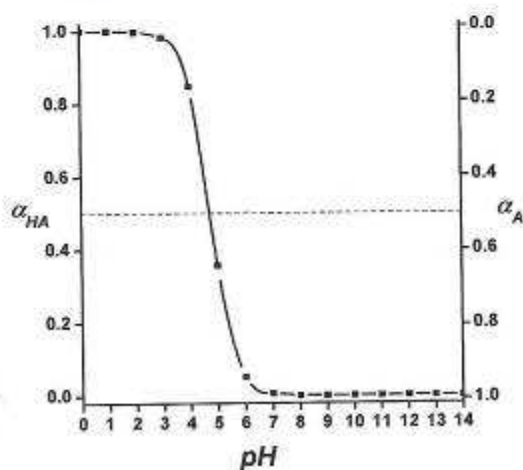
Si ha:

$$\alpha_{HA} = \frac{[H^+]}{K_A + [H^+]}$$

Infatti: $\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{c} = \frac{c - [A^-]}{c} = 1 - \alpha_A \Rightarrow \text{tesi.}$

Osservare che dall'ultima dim. segue anche ovviamente: $\alpha_A + \alpha_{HA} = 1$

Diagrammi di distribuzione (Diagrammi di Sillén)



È facile dimostrare che per $\alpha = 0.5$ si ha $pH = pK_A$.

L'esempio a lato è per l'acido acetico ($K_A = 1.8 \cdot 10^{-5}$).

ACIDI POLIPROTICI: ACIDO FOSFORICO

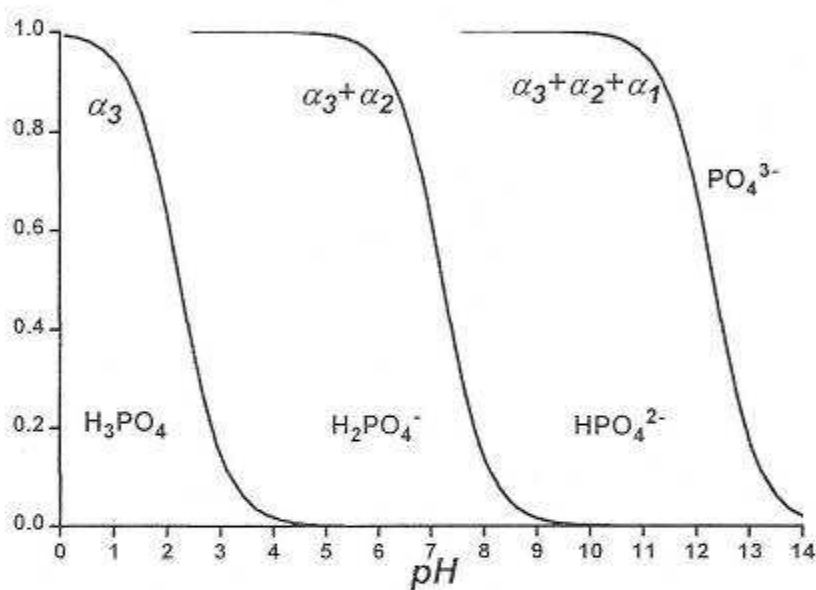
L'acido fosforico H_3PO_4 è un acido triprotico avente:

$$pK_1 = 2.23$$

$$pK_2 = 7.21$$

$$pK_3 = 12.32$$

Si dimostra valido il seguente diagramma di distribuzione:



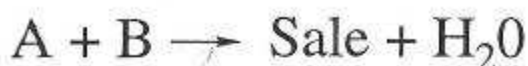
dove:

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

$$\alpha_2 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{c}$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{c}$$

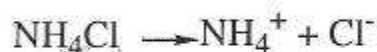
Reazioni di neutralizzazione



reazioni sempre spontanee

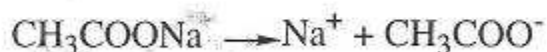
reazioni sempre complete

Se A e' forte e B e' debole:
idrolisi acida



$$K_i = \frac{[NH_3] [H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_b}$$

Se A e' debole e B e' forte
idrolisi alcalina



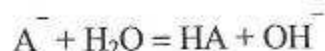
$$K_i = \frac{[CH_3COOH] [OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{K_w}{K_a}$$

IDROLISI BASICA: SALI DI ACIDO DEBOLE E BASE FORTE

Consideriamo MA, sale di HA (debole) con MOH (forte).

M^+ rimane dissociato in soluzione, mentre l'anione A^- subisce IDROLISI

BASICA: reagisce con l'acqua e produce HA indissociato e ioni OH^- :



La costante di questo equilibrio, o COSTANTE DI IDROLISI, è data da:

$$K_i = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{K_w}{K_{HA}} \text{ con } K_{HA} = \text{costante di dissociazione acida di HA.}$$

Il pH si calcola usando le stesse formule viste per il calcolo del pH di una base debole, salvo sostituire K_B con la costante di idrolisi.

Esempio: pH di una soluzione 0.1 M di CH_3COONa .

$$K_i = 10^{-14} / 1.8 \cdot 10^{-5} = 5.56 \cdot 10^{-10}. c \gg K_i \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{5.56 \cdot 10^{-10} \cdot 0.1} = 7.45 \cdot 10^{-6} \Rightarrow pOH = 5.13, pH = 8.87.$$

Calcolo esatto del pH. Specie in soluzione: M^+ , A^- , HA, H^+ , OH^- .

(1a) Costanti di equilibrio: $K_i = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{K_w}{K_A}$

(1b) Costanti di equilibrio: $K_w = [H^+][OH^-]$

(2) Bilanci di carica: $[M^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-]$

(3a) Bilanci di massa: $[HA] + [A^-] = c$

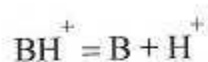
(3b) Bilanci di massa: $[M^+] = c$

La combinazione dei bilanci di carica e di massa dà la

CONDIZIONE PROTONICA: $[HA] + [H^+] = [OH^-]$

IDROLISI ACIDA: SALI DI ACIDO FORTE E BASE DEBOLE

Consideriamo il sale BHA, tale che HA è un acido forte e B è una base debole. A^- rimane dissociato mentre BH^+ subisce IDROLISI ACIDA: produce base B libera e ioni H^+ :



La COSTANTE DI IDROLISI, è data da:

$$K_i = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]} = \frac{K_w}{K_B}$$

con K_B = costante di dissociazione basica di B.

Il pH si calcola usando le stesse formule viste per il calcolo del pH di un acido debole, salvo sostituire K_A con la costante di idrolisi.

Esempio: pH di una soluzione 0.1 M di NH_4Cl .

$$K_i = 10^{-14} / 1.8 \cdot 10^{-5} = 5.56 \cdot 10^{-10}$$

$$c \gg K_i \Rightarrow [H^+] = \sqrt{5.56 \cdot 10^{-10} \cdot 0.1} = 7.45 \cdot 10^{-6} \Rightarrow pH = 5.13$$

IDROLISI: SALI DI ACIDO DEBOLE E BASE DEBOLE

Cons. il sale BHA, tale che HA è un acido debole e B è una base debole.

A^- subisce IDROLISI BASICA mentre BH^+ subisce IDROLISI ACIDA.

Se $c_{BHA} \gg 10^{-7}$, si avrà:

$$\text{pH acido} \Leftrightarrow K_{i,acida} > K_{i,basica} \Leftrightarrow K_{HA} > K_B$$

$$\text{pH basico} \Leftrightarrow K_{i,acida} < K_{i,basica} \Leftrightarrow K_{HA} < K_B$$

Calcolo esatto del pH.

- Le specie in soluzione sono: H^+ , OH^- , HA, A^- , B, BH^+
- Le equazioni tra le relative concentrazioni sono:

(1a) Costanti di equilibrio: $[H^+][A^-] = K_{HA} [HA]$

(1b) Costanti di equilibrio: $[BH^+][OH^-] = K_B [B]$

(1c) Costanti di equilibrio: $[H^+][OH^-] = K_w$

(2) Bilanci di carica: $[H^+] + [BH^+] = [OH^-] + [A^-]$

(3a) Bilanci di massa: $[HA] + [A^-] = c$

(3b) Bilanci di massa: $[B] + [BH^+] = c$

(4) Condizione protonica $[H^+] + [HA] = [OH^-] + [B]$

(Combinazione di 2, 3a, 3b)

Nota. In questo caso risulta evidente il significato della condizione protonica, che è un bilancio di massa per i protoni: la somma delle concentrazioni delle specie protonate rispetto alle specie iniziali deve uguagliare la somma delle concentrazioni delle specie deprotonate rispetto alle specie iniziali (che qui erano BH^+ , A^- , H_2O).

Moltiplicando tra loro (1a) e (1c) e dividendo per (1b) si ha:

$$(5) \quad \frac{[H^+][A^-][H^+][OH^-]}{[BH^+][OH^-]} = \frac{K_{HA}[HA]K_w}{K_B[B]}$$

cioè:

$$(6) \quad [H^+] = \sqrt{\frac{K_{HA}K_w}{K_B} \frac{[HA][BH^+]}{[A^-][B]}}$$

Se $c \gg 10^{-7}$ ed inoltre c è molto più grande di K_{HA} e K_B , allora $[H^+]$ e $[OH^-]$ sono trascurabili in (2) e (4), cosicché risulta:

$$(7) \quad [BH^+] = [A^-] \text{ e } [HA] = [B]$$

Combinando (6) e (7) resta:

$$(8) \quad [H^+] = \sqrt{\frac{K_{HA}K_w}{K_B}} \Rightarrow \text{pH} = \frac{pK_A - pK_B}{2} + 7 \quad (c \gg K_{HA}, c \gg K_B, c \gg 10^{-7})$$

Esempio. Calcolo del pH di una soluzione di acetato di ammonio 0.1 M.

In questo caso K_{HA} e K_B sono uguali, dunque il pH è 7.

SALI DI ACIDI POLIPROTICI: DI-IDROGENO FOSFATO

Sia data una soluzione di NaH_2PO_4 a concentrazione analitica c_0 .

H^+ , OH^- , Na^+ , H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}

$$(1) \quad [\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-] = K_1[\text{H}_3\text{PO}_4]$$

$$(2) \quad [\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}] = K_2[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$$

$$(3) \quad [\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}] = K_3[\text{HPO}_4^{2-}]$$

$$(4) \quad [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

$$(5) \quad [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}]$$

$$(6) \quad [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = c_0$$

$$(7) \quad [\text{Na}^+] = c_0$$

$$(8) \quad [\text{H}^+] + [\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] \quad (\text{cond. protonica})$$

In base al diagramma di distribuzione si ha che:

Na^+ e H_2PO_4^- sono dominanti, H_3PO_4 , HPO_4^{2-} e H^+ sono piccoli,

OH^- e PO_4^{3-} sono del tutto trascurabili. Quindi:

$$(6) \Rightarrow (6') \quad \text{H}_2\text{PO}_4^- = c_0$$

$$(8) \Rightarrow (8') \quad [\text{H}^+] + [\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{HPO}_4^{2-}]$$

Combinando queste equazioni con le altre si ottiene:

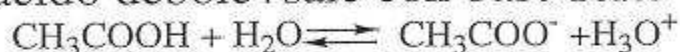
$$(9) \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_1 K_2 \frac{c_0}{K_1 + c_0}}$$

$$(9') \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_1 K_2} \Leftrightarrow c_0 \gg K_1$$

soluzioni tampone

in generale: acido (o base) e specie coniugata (miscele di acidi poliprotici)

acido debole+sale con base forte



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$



$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_w}{K_a}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{c_s}{c_a}$$

base debole+sale con acido forte

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{c_s}{c_b}$$

N.B. IL pH DI UNA SOLUZIONE TAMPONE NON VARIA CON LA DILUIZIONE

SOLUZIONI TAMPONE

Si definisce SOLUZIONE TAMPONE una soluzione contenente un acido debole e la sua base coniugata in quantità relative tali che nessuna delle due sia trascurabile rispetto all'altra. Una soluzione tampone può contenere entro un stretto intervallo la variazione di pH conseguente all'aggiunta di acidi e basi forti.

Calcolo del pH di un tampone.

Sia c_{HA} la concentrazione analitica dell'acido debole HA e c_A la concentrazione analitica della base coniugata A^- .

Specie in soluzione: H^+ , OH^- , HA, A^- , M^+

(1a) Costanti di equilibrio: $[H^+][A^-] = K_{HA}[HA]$

(1b) Costanti di equilibrio: $K_w = [H^+][OH^-]$

(2) Bilanci di carica: $[M^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-]$

(3a) Bilanci di massa: $[HA] + [A^-] = c_{HA} + c_A$

(3b) Bilanci di massa: $[M^+] = c_A$

(4) Condizione protonica: $[H^+] + [HA] = c_{HA} + [OH^-]$

Se $[H^+]$ e $[OH^-]$ sono trascurabili come termini additivi, si ha:

(4) $\Rightarrow [HA] = c_{HA}$

(3a) e (4) $\Rightarrow [A^-] = c_A$

da cui la nota **FORMULA DI HENDERSON**:

(5) $pH = pK_{HA} - \log \frac{c_{HA}}{c_A}$ (condizione di validità: $c \geq 20 K_{HA}$).

L'equazione esatta che mette in relazione la concentrazione protonica con le costanti e concentrazioni analitiche si può ottenere partendo dalla (1a):

$$[H^+] = K_{HA} \frac{[HA]}{[A^-]} \text{ e ricavando } [HA] \text{ e } [A^-] \text{ come segue:}$$

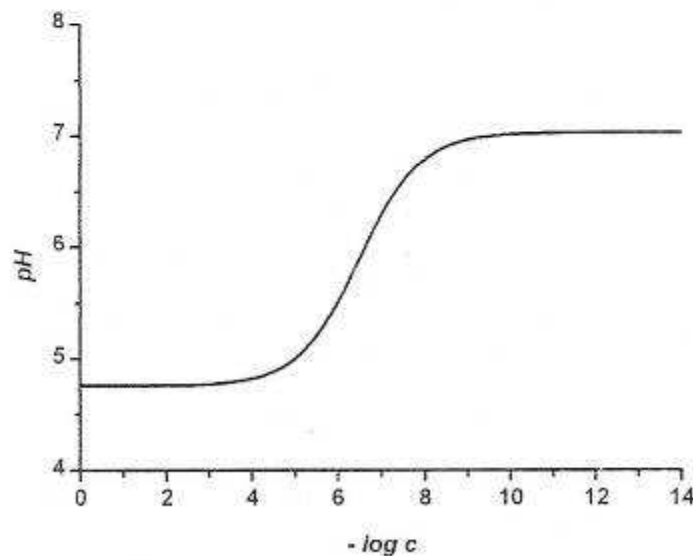
$$(\text{dalla 4 e 1b}): [HA] = c_{HA} + [OH^-] - [H^+] = \{c_{HA}[H^+] + K_w - [H^+]^2\} \frac{1}{[H^+]}$$

$$(\text{dalla 3a e 1b}): [A^-] = c_{HA} + c_A - [HA] = c_{HA} + c_A - c_{HA} - [OH^-] + [H^+] = c_A - [OH^-] + [H^+] = \{c_A[H^+] - K_w + [H^+]^2\} \frac{1}{[H^+]}$$

Segue:

$$(6) \quad [H^+] = K_{HA} \frac{c_{HA}[H^+] + K_w - [H^+]^2}{c_A[H^+] - K_w + [H^+]^2} \text{ (FORMULA ESATTA)}$$

che corrisponde all'andamento sotto riportato.



Si definisce **POTERE TAMPONE**:

$$(7) \quad \beta = \frac{dc_b}{dpH} = -\frac{dc_a}{dpH}$$

dove:

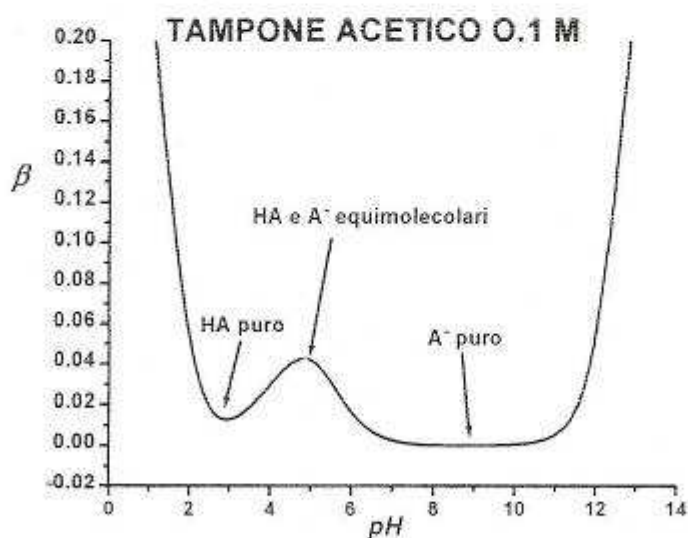
$$dc_b = dn_b/V_{tot} = (\text{n}^\circ \text{ moli base forte aggiunta})/V_{tot}$$

$$dc_a = dn_a/V_{tot} = (\text{n}^\circ \text{ moli acido forte aggiunto})/V_{tot}$$

In base alle equazioni e definizioni precedentemente riportate, si dimostra che:

$$(8) \quad \beta = \ln 10 \left\{ \frac{K_w}{[H^+]} + [H^+] + \frac{c K_{HA} [H^+]}{(K_{HA} + [H^+])^2} \right\}$$

che corrisponde al seguente andamento:



È evidente che il massimo potere tampone si ha in corrispondenza di $pH = pK_{HA}$.

Si definisce **PUNTO DI ARRESTO** quel valore di V , che indichiamo con:

V_{PA} = punto di arresto

in corrispondenza del quale l'operatore decide che si è raggiunto il punto equivalente.

Per una titolazione (acido-base, di precipitazione, di complessazione o redox) la determinazione del punto di arresto avviene sulla base di:

- (A) un cambio di colore, se la titolazione viene seguita mediante indicatore
- (B) dal punto di flesso della curva di titolazione se la titolazione viene seguita per via potenziometrica

Nel caso delle titolazioni acido base:

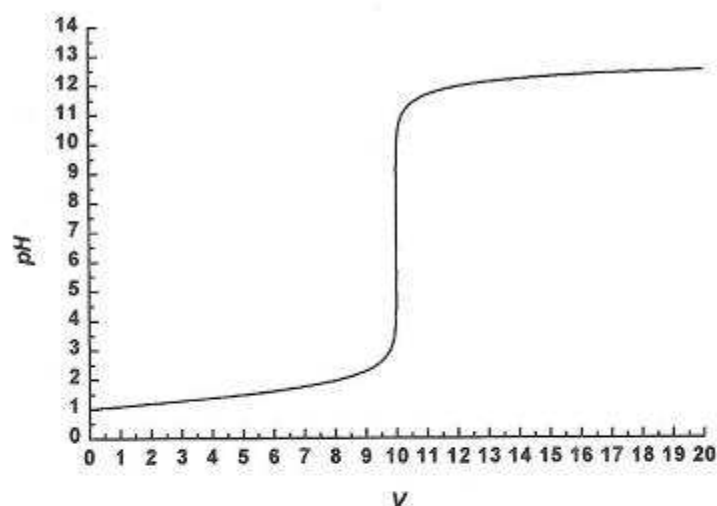
- (A) il cambio di colore è realizzato mediante indicatore acido-base
- (B) in ordinata è riportato il pH misurato mediante elettrodo a membrana di vetro

Si definisce **FRAZIONE TITOLATA** la quantità:

$$(6) \Phi = \frac{cV}{c_0 V_0}$$

Possiamo riscrivere le equazioni esatta e approssimate in termini di Φ :

(4) $\frac{cV - c_0 V_0}{V + V_0} = \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+]$	equivale a	$\frac{c_0 V_0}{V + V_0} (\Phi - 1) = \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+]$
(4a) $[H^+] = \frac{c_0 V_0 - cV}{V + V_0}$	equivalgono a	$[H^+] = \frac{c_0 V_0}{V + V_0} (1 - \Phi)$
(4b) $[OH^-] = \frac{cV - c_0 V_0}{V + V_0}$		$[OH^-] = \frac{c_0 V_0}{V + V_0} (\Phi - 1)$



L'equazione esatta (4) corrisponde alla curva sopra riportata.

Si definisce **PUNTO EQUIVALENTE** (p.e.) quel valore di V tale che:

$c V = c_0 V_0$, cioè:

$$(5) \quad V_{PE} = \frac{c_0 V_0}{c}$$

Nel caso in cui c e $c_0 \gg 10^{-7}$ si hanno le seguenti equazioni approssimate della curva di titolazione:

$$(4a) \quad \text{Prima del p.e. : } [H^+] = \frac{c_0 V_0 - c V}{V + V_0}$$

$$(4b) \quad \text{Dopo il p.e. : } [OH^-] = \frac{c V - c_0 V_0}{V + V_0} \Leftrightarrow [H^+] = K_w \frac{V + V_0}{c V - c_0 V_0}$$

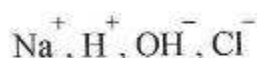
$$(4c) \quad \text{Al p.e.: pH}=7$$

TITOLAZIONE DI UN ACIDO FORTE CON UNA BASE FORTE

Supponiamo di titolare un volume V_0 di HCl a concentrazione c_0 con NaOH a concentrazione c ; chiamiamo V il volume di titolante aggiunto.

La curva di titolazione si costruisce riportando il pH in funzione di V .

Per costruire tale curva, scriviamo le specie in soluzione:



e le relazioni che le legano sono:

(1) Costanti di equilibrio:

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

(2) Bilancio di carica:

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

(3a) Bilanci di massa:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{c_0 V_0}{V + V_0}$$

(3b) Bilanci di massa:

$$[\text{Na}^+] = \frac{c V}{V + V_0}$$

Sostituendo (1), (3a) e (3b) in (2) si ottiene:

$$[\text{H}^+] + \frac{c V}{V + V_0} = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{c_0 V_0}{V + V_0}$$

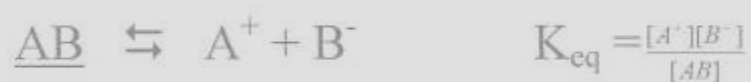
cioè:

$$(4) \frac{c V - c_0 V_0}{V + V_0} = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+]$$

che è l'equazione ESATTA della curva di titolazione pH vs. V .

EQUILIBRI ETEROGENEI DI SOLUBILITA'

Gli equilibri più interessanti sono quelli di precipitazione-dissoluzione di elettroliti poco solubili in H_2O :



Essendo la specie insolubile AB ad attività unitaria

possiamo definire il “prodotto di solubilità”

K_s , che governa la precipitazione e la dissoluzione del composto:

$$K_s = a_{A^+} \times a_{B^-}$$

Quando si instaura un equilibrio tra un insolubile e la sua soluzione satura, possiamo definire la “solubilità s” del composto e

relazionarla con il suo K_s :

Esempio:



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

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

$$s = \sqrt{K_s} = 10^{-5} \text{ g/L}$$

Esempio:



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

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 2.4 \times 10^{-4}$$

$$K_s = s \times (2s)^2 = 4s^3;$$

$$s = \sqrt[3]{K_s/4} = 3.8 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Esempio:



$$s = [\text{Al}^{3+}]$$

$$K_s = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 10^{-32}$$

$$K_s = s \cdot (3s)^3 = 27s^4 ; \quad s = \sqrt[4]{K_s/27}$$

Risulta evidente che la solubilità di un elettrolita poco solubile non è direttamente riconducibile al valore del suo K_s , cosa fondamentale quando si confrontano le solubilità di composti poco solubili.

Esempio: $\text{HgS} \rightarrow K_s = 10^{-54}$;



$$K_s(\text{HgS}) \gg K_s(\text{Bi}_2\text{S}_3),$$

ma se confrontiamo le solubilità s :



$$K_s = s^2; \quad s = \sqrt{K_s} = 10^{-12} \text{ M}$$



$$K_s = (2s)^2(3s)^3 = 108s^5;$$

$$s = \sqrt[5]{\frac{10^{-72}}{108}} = 1.7 \times 10^{-15} \text{ M}$$

ne consegue:

$$s(\text{Bi}_2\text{S}_3) \gg s(\text{HgS})$$

EFFETTO DELLO IONE A COMUNE

Se la soluzione contiene un solo elettrolita debole e se ci troviamo nel caso, ad es., di acidi o di basi nelle quali gli ioni H_3O^+ o gli OH^- dell'acqua sono trascurabili rispetto a quelli formati dall'acido o dalla base, le concentrazioni dei due ioni sono uguali. Se noi apportiamo una variazione dall'esterno, aggiungendo al sistema uno dei due ioni interessati all'equilibrio (IONE IN COMUNE), turberemo l'equilibrio stesso e se l'aggiunta di tale ione non provoca variazioni della forza ionica o se tale ione non reagisce chimicamente, la dissociazione deve essere repressa perché sia rispettato il valore della costante di equilibrio.

Esempio



- 1) Condizioni di equilibrio: K_a e K_w
- 2) condizione di elettroneutralità o bilanciamento di carica
- 3) Bilanciamento di massa:
 $C_a = [\text{HB}] + [\text{B}_a^-]$
 $C_s = [\text{Na}^+]$
 $C_a + C_s = [\text{HB}] + [\text{B}_a^-] + [\text{B}_s^-]$

Ricaviamo dalla 1) la concentrazione idrogenionica

Dalla 2) $[\text{OH}^-]$

Dal bilanciamento di massa, $[\text{HB}] = C_a + C_s - [\text{B}_s^-]$

E sostituisco tutto nella 1.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{(\text{Ca} - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-])}{(\text{Cs} + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])}$$

Approssimazioni:

$$1) \text{ se } \text{Ca e Cs} \gg ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]) \quad (\text{pH} = 4 - 10)$$

$$\text{allora } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a (\text{Ca}/\text{Cs}) \text{ e } \text{pH} = \text{p}K_a + \text{Log} (\text{Ca}/\text{Cs})$$

$$2) \text{ se } \text{Ca e Cs} \gg [\text{OH}^-] \quad (\text{pH} < 4)$$

$$\text{allora } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{(\text{Ca} - [\text{H}_3\text{O}^+])}{(\text{Cs} + [\text{H}_3\text{O}^+])}$$

$$3) \text{ se } \text{Ca e Cs} \gg [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{pH} > 10)$$

$$\text{allora } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{(\text{Ca} - [\text{OH}^-])}{(\text{Cs} + [\text{OH}^-])}$$

Il parallelismo tra i valori di K_s e i valori di solubilità vale, dunque, solo per composti omologhi dal punto di vista della formula bruta (stessi indici molecolari).

SOLUBILITA' DEI METALLI IN ACQUA

Un tipo particolare di equilibrio eterogeneo di solubilità è quello tra un elemento A con $n.\text{ox.} = 0$ (es. Me) e la soluzione acquosa nella quale esso passa sotto forma di catione.

Questa solubilizzazione è legata alla **OSSIDORIDUZIONE** tra il metallo e l'acqua e le successive reazioni **ACIDO-BASE** che possono aver luogo in soluzione.

Teoricamente i metalli riducenti ($E^\circ < 0$) reagiscono con l'acqua ossidandosi a cationi e spostando l' $H_2(\uparrow)$ elementare

Esempio: Na° si scioglie spontaneamente in H_2O con liberazione di una grande quantità di calore

$$E^\circ_{Na/Na^+} = -2.71 \text{ V}$$



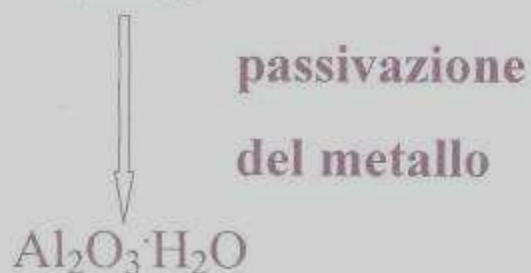
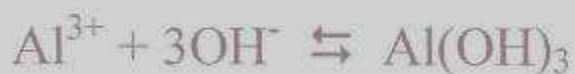
in H_2O il sodio si trova sotto forma di Na^+ e l'ambiente diventa alcalino per formazione di OH^- .

Esempio: Al^0 si ossida spontaneamente in H_2O

$$E^\circ_{\text{Al}/\text{Al}^{3+}} = -1.66 \text{ V}$$



N.B. l'ambiente alcalino produce immediatamente $\text{Al}(\text{OH})_3$ o $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ insolubile, che depositandosi in un film sottile sulla superficie del metallo, ne impedisce il contatto chimico con l'acqua:



Esempio: Cu^0 è un *ossidante*

$$E^\circ_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = +0.16\text{V}$$

la sua dissoluzione via redox in acqua è impossibile.

CONDIZIONI CHE INFLUENZANO LA SOLUBILITA' E IL K_s DI ELETTROLITI POCO SOLUBILI

1. EFFETTO DELLO IONE A COMUNE

Per la legge di azione di massa, l'aggiunta di uno ione a comune in un equilibrio di solubilità sposta l'equilibrio a sinistra aumentando la quantità insolubile:

Esempio: $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

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

L'aggiunta di Cl^- diminuisce la sua solubilità.

2. EFFETTO DELLO IONE NON A COMUNE O "EFFETTO SALE"

Se ad un sistema in equilibrio



si aggiunge un qualsiasi elettrolita insolubile, si osserva un aumento di solubilità di AgCl.

L'elettrolita ha l'effetto di aumentare la "forza ionica" della soluzione:

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

Essendo l'equilibrio regolato dal K_s :

$$K_s = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = f_{\text{Ag}^+} [\text{Ag}^+] \cdot f_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-]$$

ed è costante a temperatura costante.

Quindi anche a_{Ag^+} e a_{Cl^-} devono rimanere costanti.

Aumentando μ , f diminuisce

$\Rightarrow$ affinché a rimanga costante

$\Rightarrow$ deve aumentare la concentrazione



aumentano, quindi, $[\text{Ag}^+]$ e $[\text{Cl}^-]$ in soluzione.

3. EFFETTO DEL SOLVENTE

Tutti i valori di K_s tabulati si riferiscono alle “condizioni standard” nel solvente H_2O . Se si cambia la natura del solvente, cambiano i valori di K_s e di solubilità, in quanto cambiano i valori di attività degli ioni coinvolti nell'equilibrio eterofase.

Esempio: $CaCrO_4$

$$K_s = 10^{-3} \text{ in } H_2O$$

$$K_s = 10^{-4} \text{ in } H_2O/CH_3CO_2H (1:1)$$



$$K_s = 10^{-5} \text{ in } H_2O$$

$$K_s = 10^{-10} \text{ in } H_2O/CH_3CO_2H (1:1)$$

4. EFFETTO DELLA TEMPERATURA

Dipendendo da una reazione di equilibrio,
la solubilità di un sale in H₂O è funzione
della temperatura secondo l'equazione di
Van't Hoff:

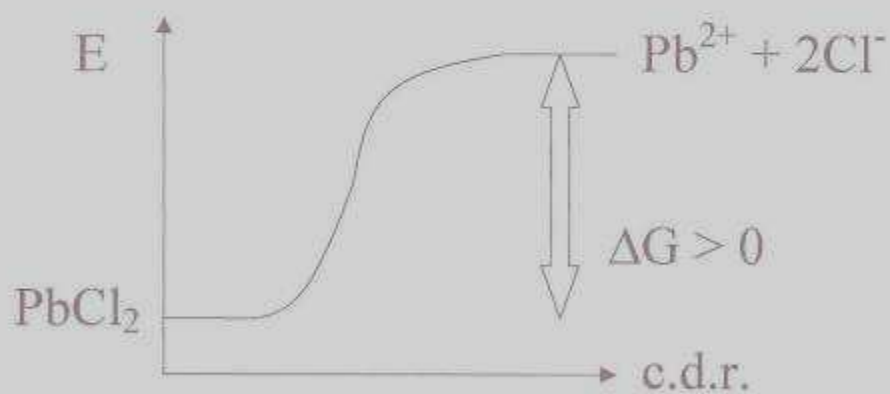


$$K_{eq} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

$$K_{eq} = E * e^{-\Delta G/RT}$$

Se $\Delta G > 0 \Rightarrow$ aumento della temperatura
 $\Rightarrow$ aumento della solubilità

Esempio: PbCl_2 $K_s \cong 10^{-5}$
insolubile in H_2O a RT
solubile in H_2O calda

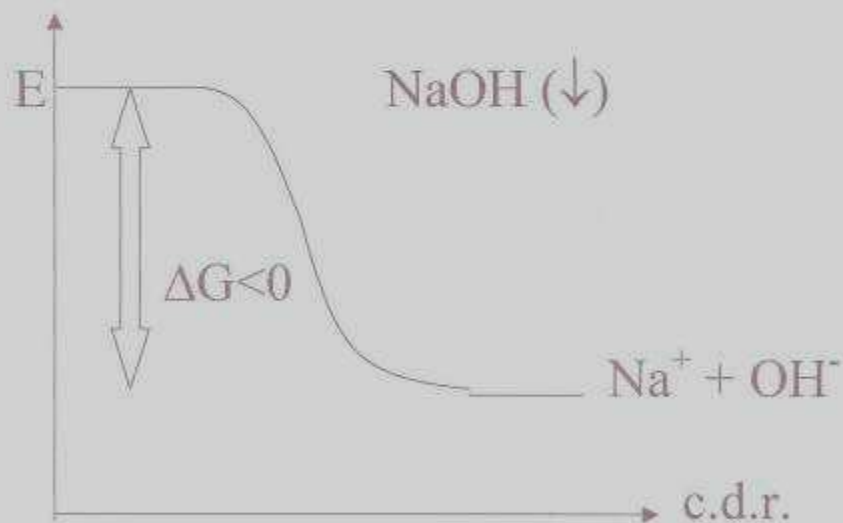


Esempio: NaOH in H₂O

$$\Delta H < 0 \quad \text{e} \quad \Delta G < 0$$

⇒ la sua dissoluzione libera calore

⇒ aumento di solubilità raffreddando il sistema ($\Delta T \downarrow$)



5. SPOSTAMENTO DELL'EQUILIBRIO DI SOLUBILITA' PER VIA CHIMICA

$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$ può essere spostato verso destra agendo chimicamente su A^+ o su B^- , trasformandoli in specie idrosolubili che sottraggono tali ioni all'equilibrio.

Il sistema tende a ripristinare le specie A^+ e B^- di equilibrio e il precipitato AB finisce con lo sciogliersi completamente.

LE TRASFORMAZIONI ESEGUIBILI

SU A^+ e/o B^- SONO:

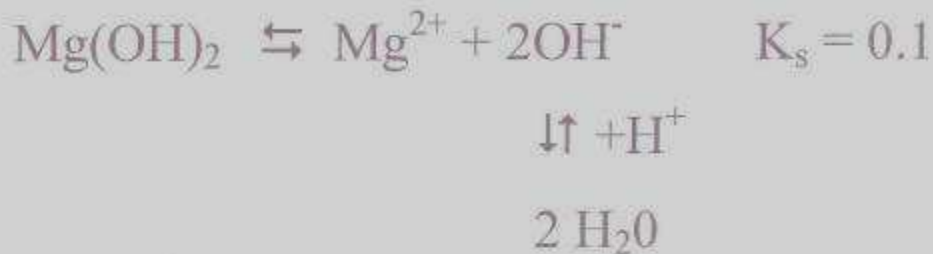
1. Reazioni acido-base

Esempio:



L'anione CO_3^{2-} è una base molto forte ($K_b=10^{-3}$) e può essere sottratta all'equilibrio usando un acido più forte di H_2CO_3 ($K_{a1}=10^{-7}$)

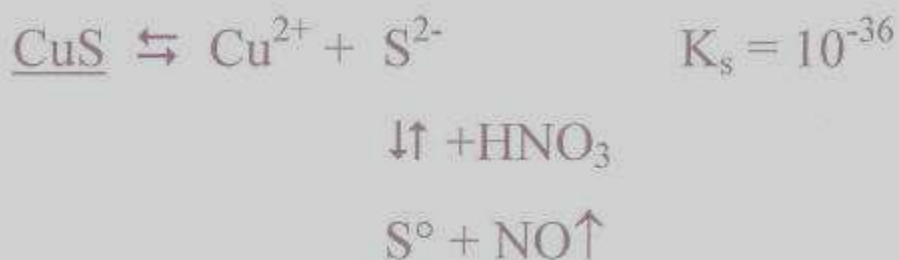
Esempio:



OH⁻ è una base forte e può essere facilmente riprotonata con un acido debole.

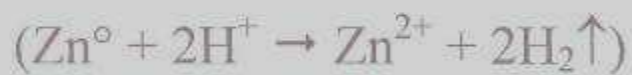
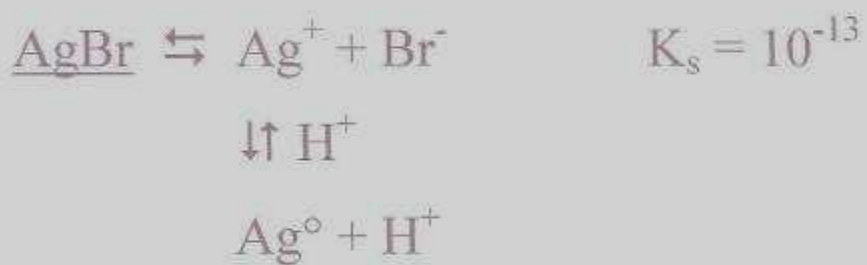
2. Reazioni redox

Es. CuS solubile in HNO₃ diluito a caldo via ossidazione di S²⁻ a S⁰



Esempio:

AgBr in Zn + H₂SO₄ si scioglie per riduzione di Ag⁺ a Ag⁰



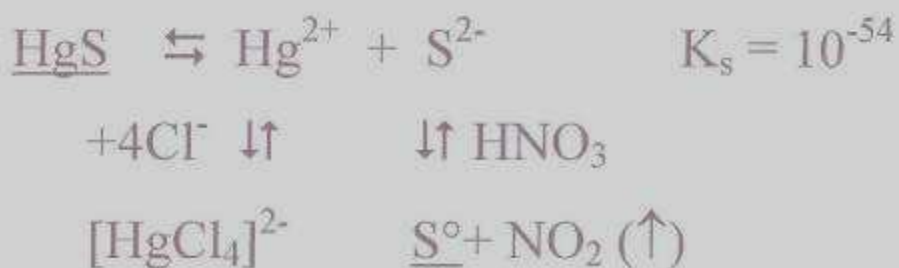
3. Dissoluzioni in acqua regia

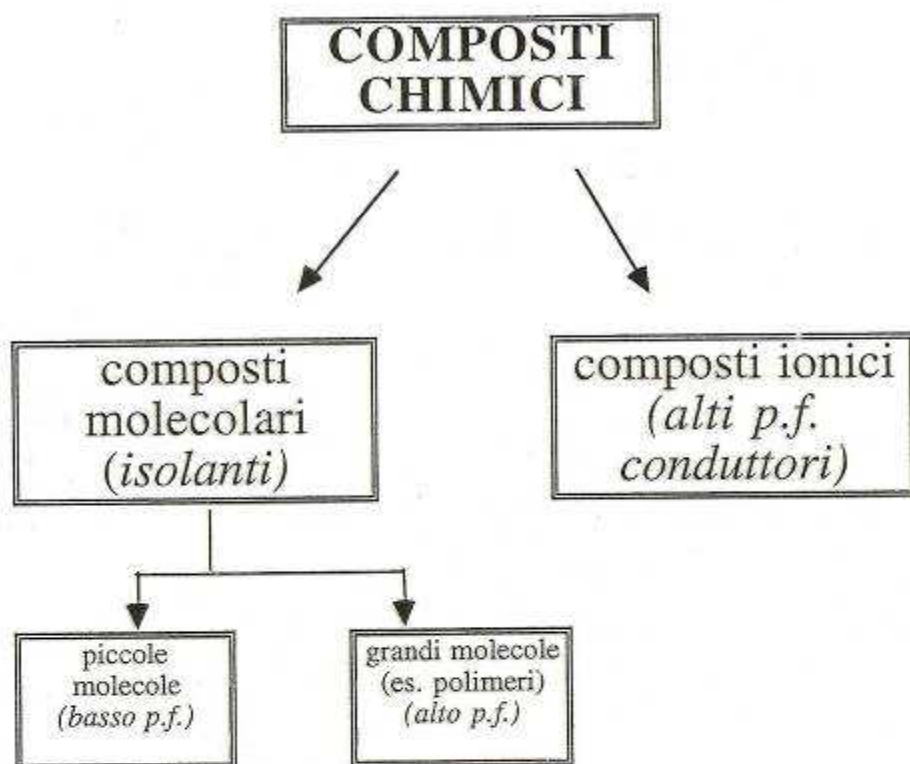
L'acqua regia è una miscela ossidante di HCl/HNO₃ (3:1). La sua azione è duplice:

a- ossidante da parte di HNO₃

b- complessante da parte di HCl

Es. HgS solubile in "acqua regia" per ossidazione di S²⁻ a S⁰ e per complessazione di Hg²⁺ a ione tetracloromercurato:





**Classificazione basata sulla base
del punto di fusione e della
conducibilita' del fuso, cioe' basata
sull'entita' delle forze attrattive
esistenti all'interno della fase
solida (non dell'E di legame!)**

In una **soluzione** le particelle di materiale disperso nel solvente hanno dimensioni ioniche o molecolari.

In una **sospensione** le particelle disperse hanno dimensioni visibili ad occhio nudo e sedimentano per effetto della gravita.'

Se le dimensioni delle particelle disperse sono maggiori di quelle molecolari (anche se le particelle sono invisibili ad occhio nudo) si ha una

SOSPENSIONE COLLOIDALE

approssimativamente si considerano in sospensione colloidale particelle il cui diametro e' $1 < d < 100 \text{ nm}$

piu' che attraverso la dimensione delle particelle disperse si possono classificare i colloiso sulla base delle loro proprieta'

FORMAZIONE DI COLLOIDI

dispersione:

suddivisione delle particelle di una vera sospensione in frammenti sempre più piccoli

condensazione:

combinazione di sostanze in forma ionica o molecolare in aggregati di dimensioni colloidali

la condensazione è il metodo più frequente in analisi qualitativa.

avviene attraverso reazioni molto rapide:
processi più lenti favorirebbero la crescita di cristalli



As_2S_3 forma un colloide che adsorbe ioni negativi



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ forma un colloide che adsorbe ioni positivi

PROPRIETA' DEI COLLOIDI

la formazione di una sospensione colloidale

non ha effetto sulle proprietà
colligative

$(\Delta T_{cr}, \Delta T_{eb}, \Delta P_{vap.}, \pi)$

da' luogo ad Effetto Tyndall:
un fascio di luce incidente
viene disperso in maniera
casuale (scattering)

da' luogo a moto Browniano:
le molecole del mezzo disperdente (H_2O)
urtano casualmente le particelle del mezzo
disperso mantenendole in sospensione

ELIMINAZIONE DI COLLOIDI: FLOCCULAZIONE O COAGULAZIONE

non si puo' ottenere per filtrazione: le
particelle disperse sono troppo piccole

riscaldamento:

l'aumento di T causa un aumento
dell'energia cinetica delle particelle
colloidali:

aumenta il numero e la forza delle collisioni:
si possono cosi' formare aggregati di
dimensioni maggiori che possono dar luogo a
precipitazione

centrifugazione:

applicabile nel caso di colloidi neutri

neutralizzazione:

applicabile nel caso di colloidi carichi.
l'aggiunta di un elettrolita neutralizza le
particelle colloidali che non si respingono
piu' e possono dar luogo alla formazione di
aggregati di dimensioni maggiori che
possono dar luogo a precipitazione
(es: l'aggiunta di NH_4Cl o $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ nella
precipitazione del gruppo del Al/Ni)

L'area superficiale delle particelle disperse
in una sospensione colloidale e' molto
elevata:

$> 5000 \text{ m}^2/\text{g}$ colloide

cio' causa facilmente

ADSORBIMENTO

di sostanze disciolte nella fase
disperdente

*La selettivita' del fenomeno di
adsorbimento e' in genere molto elevata;
ad es. su alcuni colloidali vengono adsorbiti
solamente ioni di carica positiva, su altri
solamente ioni di carica negativa.*

in caso di adsorbimento di specie di una
sola carica:

$\Rightarrow$ le particelle colloidali si respingono

$\Rightarrow$ se si applica una ddp migrano tutte
verso lo stesso elettrodo

il fenomeno di adsorbimento può rendere difficile separare un precipitato da una soluzione dei suoi ioni (gli ioni adsorbiti vengono sottratti all'equilibrio di solubilità)

questo effetto può essere però sfruttato positivamente:

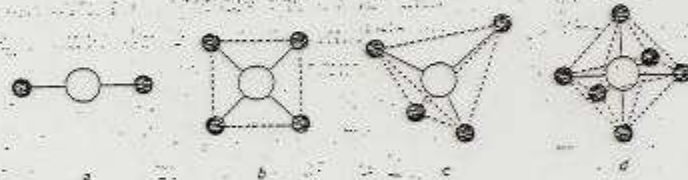
Al^{3+}
viene identificato sotto forma di $\text{Al}(\text{OH})_3$
che produce una sospensione translucida
in cui è difficile vedere la presenza di
precipitato

viene però adsorbito
da uno specifico reattivo,
l'ALUMINON,
producendo una sospensione colloidale
dalla caratteristica colorazione rossa

I COMPLESSI

Un complesso, sia esso uno ione o una molecola neutra, e' formato da un atomo o ione centrale coordinante, la cui struttura elettronica gli da' il carattere di accettore di elettroni, circondato da gruppi coordinanti (atomi, ioni o molecole neutre), definiti leganti, che hanno la capacita' di donare elettroni.

Le strutture geometriche di questi complessi sono di diverso tipo:



TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA

Questa teoria interpreta l'interazione tra l'atomo centrale ed i leganti mediante orbitali di legame localizzati, formati dalla sovrapposizione degli orbitali di valenza vuoti del metallo centrale, con gli orbitali dell'atomo donatore.

La formazione del complesso puo' modificare la configurazione elettronica dell'atomo centrale e la struttura geometrica del complesso sara' determinata dall'ibridizzazione utilizzata dal metallo centrale.

TABLE 5-3 Examples of valence bond descriptions of some common coordination species

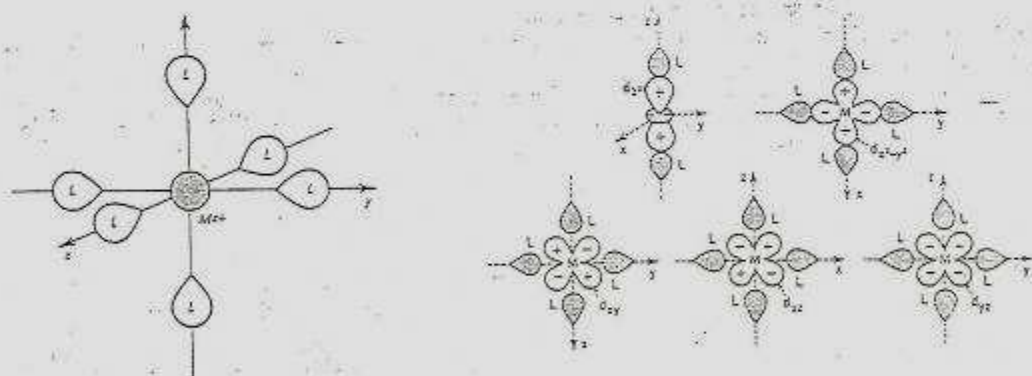
Species	Geometry	Valence Bond Electron Description		
		3d	4s	4p
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	Octahedral	$\uparrow \uparrow \uparrow \dots \dots$	$\dots$	$\dots \dots \dots$
		d^2sp^3		
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	Octahedral	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \dots \dots$	$\dots$	$\dots \dots \dots$
		d^2sp^3		
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	Square planar	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \dots$	$\dots$	$\dots \dots$
		dsp^2		
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	Square planar	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \dots$	$\dots$	$\dots \dots \uparrow$
		dsp^2		
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	Tetrahedral	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$	$\dots$	$\dots \dots \dots$
		sp^3		
MnCl_4^{2-}	Tetrahedral	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	$\dots$	$\dots \dots \dots$
		sp^3		
ZnCl_4^{2-}	Tetrahedral	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\dots$	$\dots \dots \dots$
		sp^3		

TEORIA DEL CAMPO CRISTALLINO

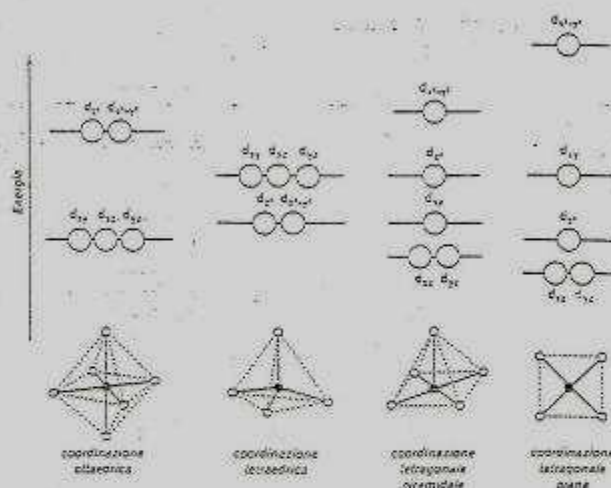
Questa teoria considera i legami tra atomo centrale e leganti come di natura puramente elettrostatica, determinati cioè dall'attrazione tra ioni di carica opposta o tra lo ione centrale e l'estremità negativa di un gruppo dipolare.

Questa interazione comporta una perturbazione sull'energia degli orbitali del metallo centrale, dovuta a repulsione sempre di tipo elettrostatico.

Ad esempio per un complesso ottaedrico:



A seconda della geometria del complesso ci sarà una diversa differenziazione nelle energie degli orbitali d del metallo centrale:



Si avranno così delle possibili diverse configurazioni elettroniche, ad alto o basso spin, per il metallo centrale. In campo ottaedrico, ad esempio:

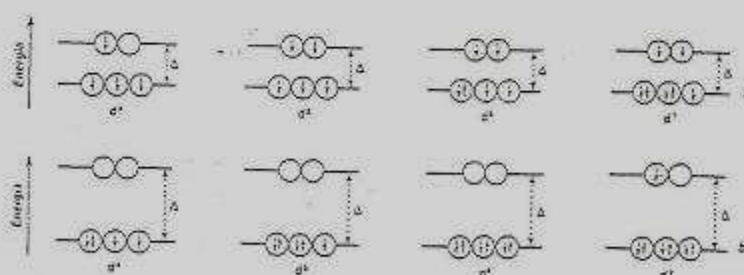
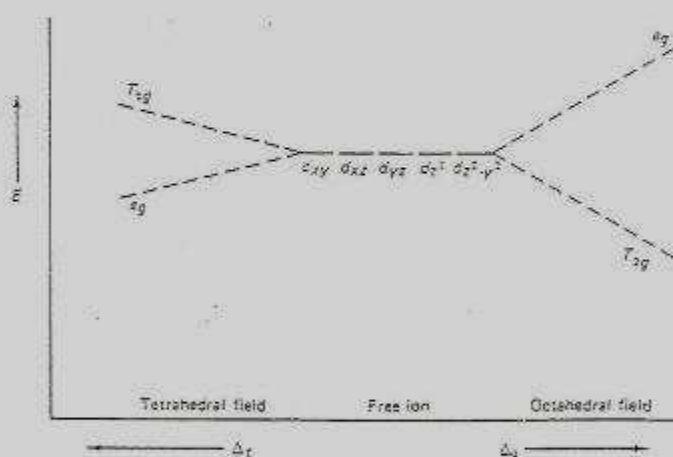


Fig. 4-130. — Configurazioni elettroniche d^1 , d^4 , d^6 , d^7 ad alto spin (a) e a basso spin (b).

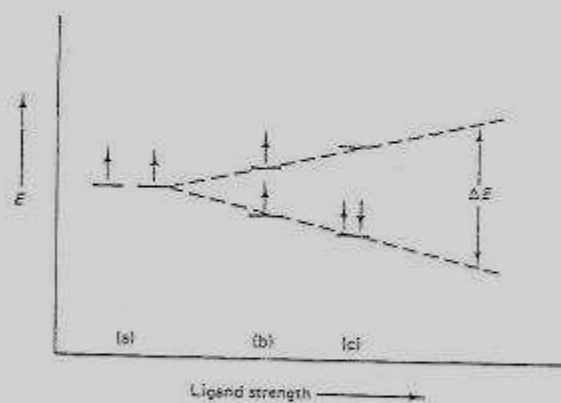
La diversa distribuzione energetica degli orbitali d del metallo centrale dipendera' sia dalla geometria del complesso, sia dal legante.

Ad esempio per un complesso tetraedrico la differenza in energia degli orbitali d e' circa la meta' di quella presente in un complesso ottaedrico.

FIGURE 5-7 The general splitting pattern for an octahedral complex compared with that of a tetrahedral complex.



Per i leganti si potrà definire una serie spettrochimica che descriverà la sua forza.



EQUILIBRI DI IONI COMPLESSI

● La formazione di un complesso può essere schematizzata secondo la seguente reazione:



↳ In genere, però, si preferisce considerare la reazione di dissociazione del complesso stesso:



in modo da poter trattare questo sistema analogamente agli equilibri di solubilità.

Per l'equilibrio si avrà, come di consueto, la relativa costante, che viene definita costante di instabilità

$$K_{\text{inst}} = \frac{[M^{z+}][X]^n}{[MX_n^{z+}]}$$

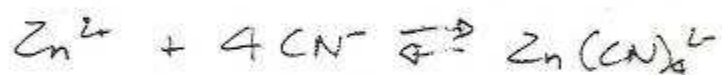
In teoria anche per i complessi
la dissociazione avviene per stadi,
ma in questo caso è in genere
difficile conoscere le costanti parziali
e si utilizza quella totale.

Tanto minore è la K_{inst} tanto
più stabile è il complesso.

La formazione di ioni complessi è
molto importante, nell'analisi qualitativa
per controllare la solubilità di un
particolare catione

Per esempio se una soluzione contiene $[Ni^{2+}] = [Zn^{2+}] = 10^{-2} M$ e si aggiunge KCN fino ad ottenere $[CN^-] = 1 M$, mantenendo $[S^{2-}] = 0.5 M$, si può prevedere quale dei due metalli rimarrà in soluzione.

Per entrambi:



le relative costanti saranno

$$K_{inst} = 10^{-22} = \frac{[Ni^{2+}][CN^-]^4}{[Ni(CN)_4^{2-}]}$$

$$K_{inst} = 1.2 \times 10^{-18} = \frac{[Zn^{2+}][CN^-]^4}{[Zn(CN)_4^{2-}]}$$

È da notare che queste costanti non si riferiscono alla formazione del complesso ma alla sua dissociazione.

Visto che $[CN^-] = 1M$ e che le K_{inst} sono molto basse, possiamo ritenere che:

$$[Ni(CN)_4^{2-}] \cong [Zn(CN)_4^{2-}] \cong 10^{-2} M$$

Quindi possiamo ricavare $[Ni^{2+}]$ e $[Zn^{2+}]$ dalle K_{inst} .

$$[Ni^{2+}] = 10^{-24} M \quad e \quad [Zn^{2+}] = 1.2 \times 10^{-23} M$$

I K_{ps} dei due sali sono

$$K_{ps} = [Ni^{2+}][S^{2-}] = 10^{-24}$$

$$K_{ps} = [Zn^{2+}][S^{2-}] = 10^{-23}$$

Dato che $[S^{2-}] = 0.5 M$

$$[Ni^{2+}][S^{2-}] = 10^{-24} \times 0.5 = 5 \times 10^{-25} < K_{ps}$$

$$[Zn^{2+}][S^{2-}] = 1.2 \times 10^{-23} \times 0.5 = 6 \times 10^{-24} > K_{ps}$$

Quindi ZnS precipita dalla soluzione, mentre il Ni^{2+} rimane in soluzione

I complessi possono essere utilizzati anche per solubilizzare precipitati.

Ad esempio, nel I gruppo cationi, l' AgCl viene sciolto aggiungendo NH_3 :



Oppure i complessi possono essere utilizzati per il riconoscimento di alcuni cationi, grazie alla formazione di complessi colorati.

Per esempio:

