

Lezione 4

Solubilità ed equilibri nell'analisi farmaceutica.

Solubilità dei sali e dissociazione degli elettroliti; equilibri di precipitazione, complessazione e ossidoriduzione alla base dei saggi di riconoscimento di anioni e cationi.

Da cosa dipende la solubilità di un sale in acqua?

1) ENERGIA DI IDRATAZIONE

È associata alle interazioni tra gli ioni e le molecole d'acqua.

A parità di carica, **quanto più piccolo è lo ione, tanto maggiore è la sua densità di carica e più forti sono le interazioni ione-dipolo con l'acqua.**

→ L'idratazione degli ioni favorisce la dissoluzione.

2) ENERGIA RETICOLARE

È associata alle forze elettrostatiche che tengono uniti gli ioni nel reticolo cristallino.

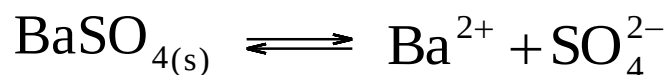
Aumenta, in generale, **all'aumentare della carica degli ioni e al diminuire della loro distanza.**

→ Una maggiore energia reticolare **si oppone alla dissoluzione.**

→ La solubilità dipende quindi dal bilancio tra la stabilità del reticolo cristallino e la stabilizzazione degli ioni da parte dell'acqua.

Gli equilibri di solubilità sono equilibri eterogenei in quanto si stabiliscono tra due fasi: un solido e la soluzione satura dei suoi ioni.

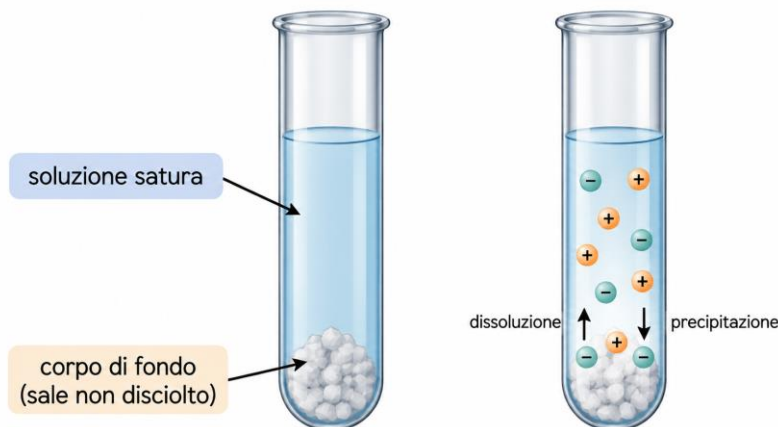
Sono gli equilibri che coinvolgono le reazioni di dissoluzione di solidi ionici in acqua. Se per esempio poniamo in acqua BaSO_4 , una parte del sale si scioglierà e si stabilirà un equilibrio tra il solido indisciolto (corpo di fondo) e la soluzione satura dei suoi ioni. La massima quantità di solido che si può sciogliere in acqua è detta solubilità.



$$K = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{BaSO}_4]}$$

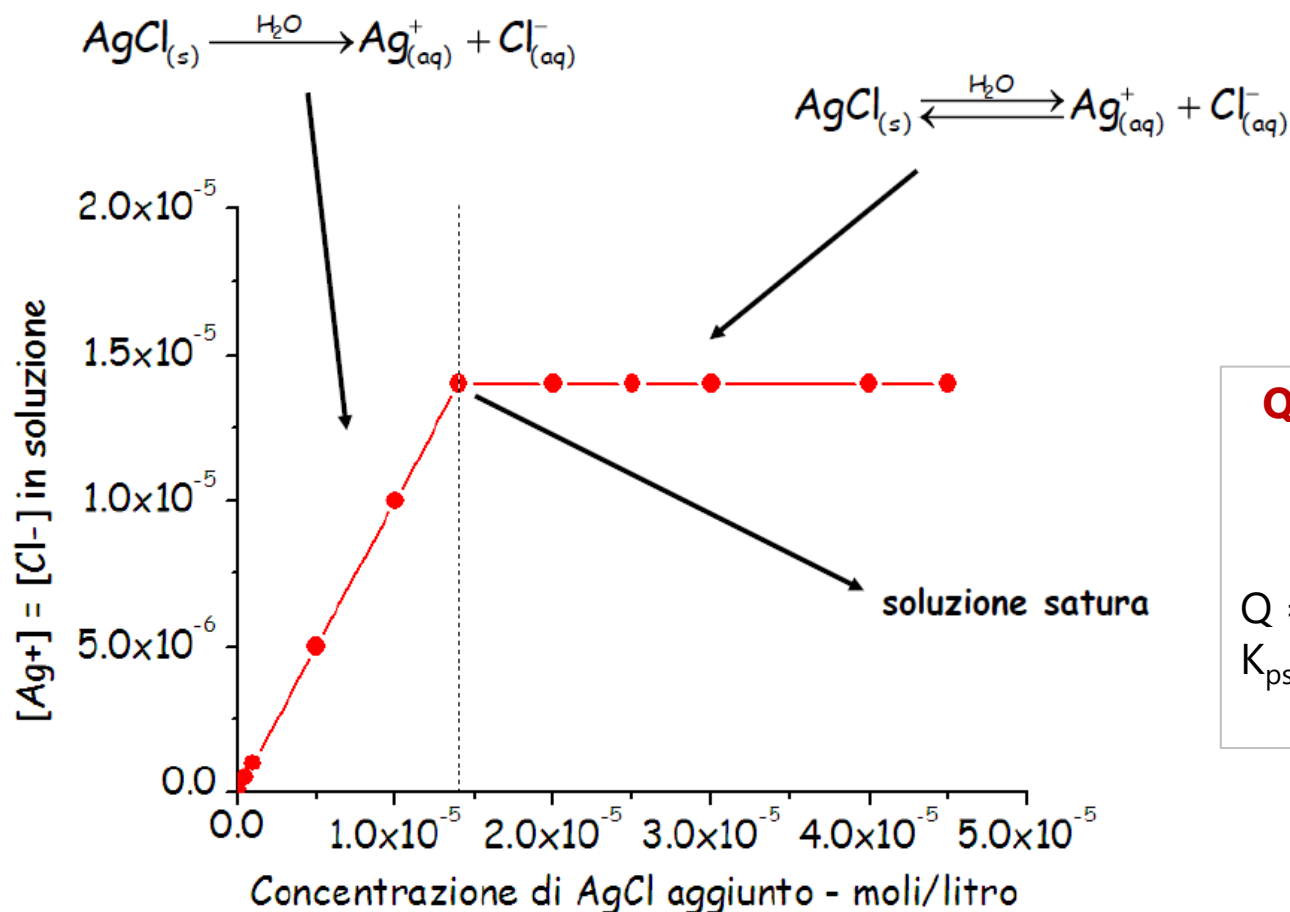
BaSO_4 è una costante quindi:

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$



$$K_{ps} = \text{prodotto di solubilità}$$

Ad una data temperatura K_{ps} ha un valore costante; se una soluzione satura viene diluita, parte del corpo di fondo si scioglie fino a ristabilire l'equilibrio. A volume fisso e in presenza di corpo di fondo, un'ulteriore aggiunta di BaSO_4 solido non aumenta la concentrazione degli ioni in soluzione..



**Q : prodotto ionico della
soluzione**

$$Q = [Ag^+][Cl^-]$$

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] \text{ all'equilibrio}$$

Q (il prodotto della concentrazione degli ioni) permette di prevedere se si avrà precipitazione confrontandolo con K_{ps} .

- **$Q < K_{ps}$** → soluzione **insatura**, $AgCl$ non precipita
- **$Q = K_{ps}$** → soluzione **satura, all'equilibrio**;
- **$Q > K_{ps}$** → soluzione **sovrasatura** → **precipita $AgCl$** fino a riportare $Q = K_{ps}$

Solubilità: **concentrazione** massima di soluto che può essere presente in soluzione all'equilibrio, a determinate condizioni di temperatura e pressione.



Massima quantità di sostanza che si scioglie in un solvente ad una certa T

Prodotto di solubilità: prodotto della concentrazione degli ioni di un composto in una soluzione satura ad una certa temperatura.



Costante che descrive l'equilibrio di dissoluzione di un sale poco solubile a una certa T.

Il prodotto di solubilità (K_{ps}) e la solubilità (s) sono correlati.

La **solubilità** di un composto dipende dalla temperatura e dalla composizione chimica della soluzione (pH, presenza di altre specie,...)

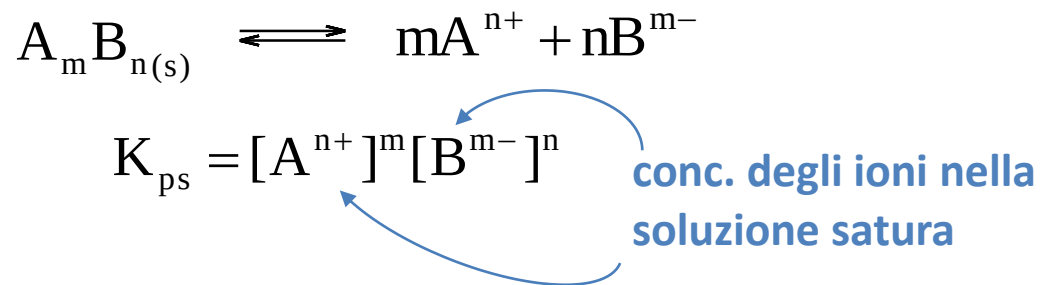
Il **prodotto di solubilità**, invece, è una **costante di equilibrio**, misurata ad una certa temperatura in soluzione satura.

Si definisce solubile un prodotto per cui $s > 10^{-1}$ moli/litro.

Si definisce poco solubile un prodotto per cui $s < 10^{-3}$ moli/litro.

Si definisce insolubile un prodotto per cui $s < 10^{-5}$ moli/litro.

La relazione tra K_{ps} e s dipende dalla stechiometria del composto. Per un generico composto:

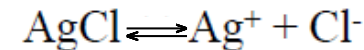


È possibile confrontare direttamente tra di loro i prodotti di solubilità di due o più sali solo se hanno la stessa stechiometria ed in questo caso il sale meno solubile sarà quello con il valore di K_{ps} inferiore.

Stechiometria 1:1

$$s = \sqrt{K_{ps}}$$

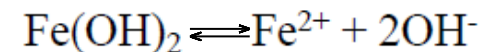
ex: AgCl



Stechiometria 2:1 o 1:2

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}}$$

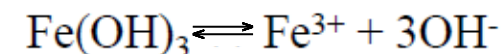
ex: Fe(OH)₂



Stechiometria 3:1 o 1:3

$$s = \sqrt[4]{\frac{K_{ps}}{27}}$$

ex: Fe(OH)₃



Esempio 1: $K_{ps}^{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$ $K_{ps}^{\text{AgBr}} = 5,0 \cdot 10^{-13}$ $K_{ps}^{\text{AgI}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$

$$s^{\text{AgCl}} > s^{\text{AgBr}} > s^{\text{AgI}}$$

Esempio 2: $K_{ps}^{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$ $K_{ps}^{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = 27 \cdot 10^{-20}$

$$s^{\text{AgCl}} = s^{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = 10^{-5} \text{ moli / L}$$

[Ag⁺] sarà uguale nelle
soluzioni sature di
AgCl e Ag₃PO₄?



Concentrazione iniziale	solido	0	0
Concentrazione finale	solido	x	x

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = x^2 = 1,8 \times 10^{-10} \quad x = 1,34 \times 10^{-5} \text{ mol / L}$$

Applicazione del principio di Le Chatelier:

la solubilità di un sale diminuisce se nella soluzione satura è presente uno ione in comune con quelli del sale disciolto.

Per esempio la solubilità di AgCl diminuisce in presenza di NaCl 0,030M perché aumenta la concentrazione di Cl^- .



Concentrazione iniziale	solido	0	0,030
Concentrazione finale	solido	y	y+0,030

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = y(y + 0,030) \sim 0,030y = 1,8 \cdot 10^{-10} \quad y = 6 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

trascurabile perché molto piccolo

La **FORZA IONICA** è una misura della concentrazione totale degli ioni in soluzione:

$$F_i = \frac{1}{2} \sum C_n z_n^2$$

C è la concentrazione degli ioni e z è la carica

> carica dello ione > il contributo

> numero di ioni > il contributo

Esempio: una soluzione con NaCl 0.1M e CaCl₂ 0.2M

$$F_i = \frac{1}{2} \overbrace{(0.1 \cdot 1)}^{\text{Na}^+} + \overbrace{(0.1 \cdot 1)}^{\text{Cl}^-} + \overbrace{(0.2 \cdot 4)}^{\text{Ca}^{++}} + \overbrace{(0.4 \cdot 1)}^{2 \cdot \text{Cl}^-} = 0.7$$

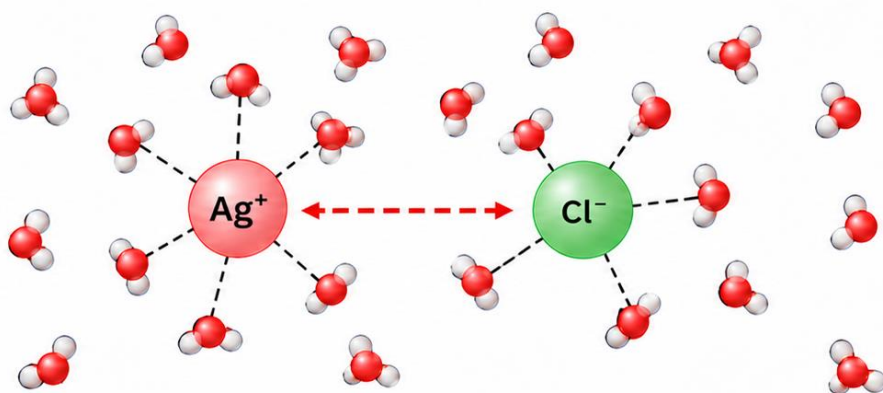
La forza ionica di una soluzione influenza la concentrazione attiva degli ioni presenti.

I cationi tenderanno ad essere circondati da anioni e gli anioni da cationi formando una regione chiamata atmosfera ionica con una carica netta minore rispetto a quella dello ione centrale.

L'atmosfera ionica scherma parzialmente la carica degli ioni, riducendo l'interazione elettrostatica tra ioni di carica opposta e favorendone la permanenza in soluzione.

Bassa forza ionica

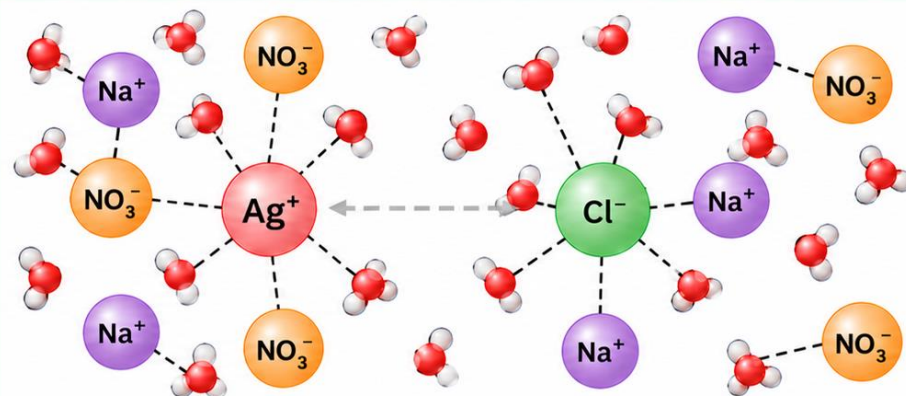
(solo il sale scarsamente solubile in acqua)



Forte attrazione elettrostatica tra Ag^+ e Cl^-
→ maggiore tendenza alla formazione del solido
(precipitazione)

Alta forza ionica

(dopo aggiunta di un sale inerte, es. NaNO_3)



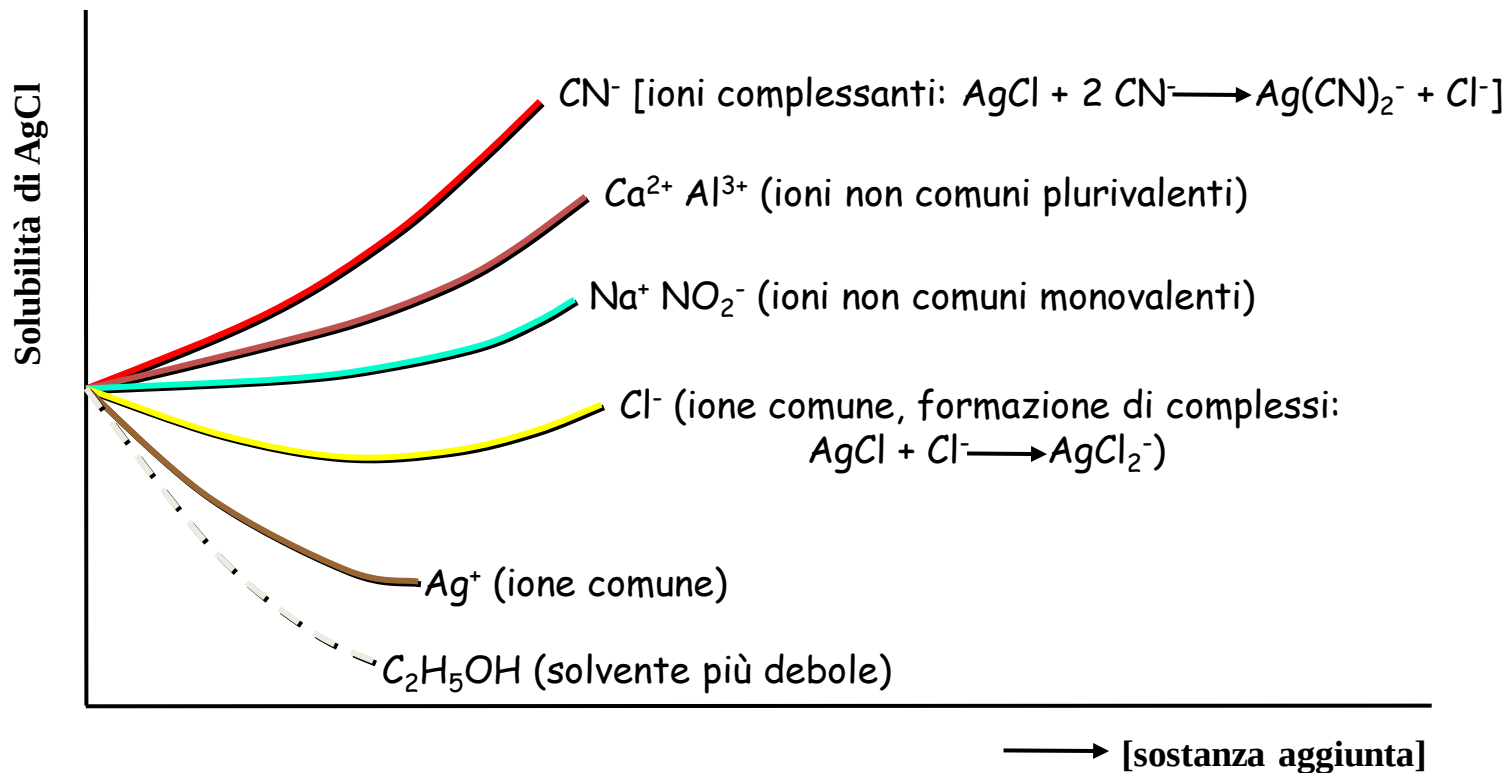
L'atmosfera ionica scherma parzialmente la carica degli ioni
→ minore attrazione tra Ag^+ e Cl^-
→ maggiore tendenza a rimanere in soluzione

Aggiungendo un sale ad una soluzione aumenta la forza ionica:

La presenza di un sale "inerte" (elettrolita i cui ioni non partecipano direttamente all'equilibrio di solubilità considerato, cioè non formano né complessi né precipitati e non hanno ioni in comune) aumenta la solubilità di un sale scarsamente solubile

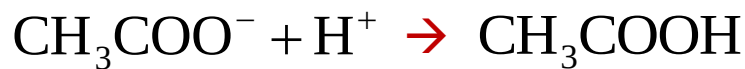
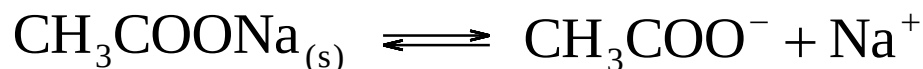
Un'elevata forza ionica causa una diminuzione della concentrazione attiva degli ioni A^+ e B^- e questo aumenta la solubilità del composto AB

$$K_{ps} = [A^+] \cdot f_A \cdot [B^-] \cdot f_B$$

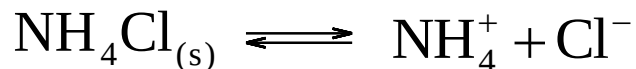


Il pH può influenzare in maniera diversa la solubilità di un solido ionico.

I sali derivanti da acidi deboli si sciolgono in presenza di un acido **forte** perché parte degli anioni vengono sottratti dall'equilibrio. Per esempio:



I sali derivanti da basi deboli si sciolgono in presenza di una base **forte** perché parte dei cationi vengono sottratti dall'equilibrio. Per esempio:



➡ Se gli ioni del sale non danno idrolisi, la solubilità non sarà influenzata dal pH.

Calcolo della solubilità dell'acetato di argento (CH₃COOAg) al variare del pH

$$\text{Solubilità: } s = \sqrt{K_{ps}} \rightarrow s = \sqrt{[Ag^+] \cdot [CH_3COO^-]} = [Ag^+]$$

Se si aggiunge un acido, non si avrà più che $[Ag^+] = [CH_3COO^-]$, perché parte di CH_3COO^- reagisce con H^+ per formare CH_3COOH . Quindi si avrà:

$$s = [Ag^+] = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH]$$

Ricavo $[CH_3COO^-]$ dalla K_{ps} : $[CH_3COO^-] = \frac{K_{ps}}{[Ag^+]}$

e $[CH_3COOH]$ dalla K_a : $[CH_3COOH] = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{K_a}$

$$s = [Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[Ag^+]} + \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{K_a} = \frac{K_{ps}}{[Ag^+]} + \frac{K_{ps}}{[Ag^+]} \frac{[H^+]}{K_a} = \frac{K_{ps}}{[Ag^+]} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right)$$

Calcolo della solubilità dell'acetato di argento (CH₃COOAg) al variare del pH

$$[Ag^+]^2 = K_{ps} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right) \quad \Rightarrow \quad s = [Ag^+] = \sqrt{K_{ps} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right)}$$

Calcolo della solubilità dell'acetato di argento (CH₃COOAg) al variare del pH

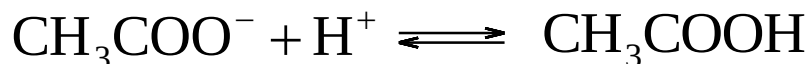
Per un sale contenente la base coniugata di un acido debole:

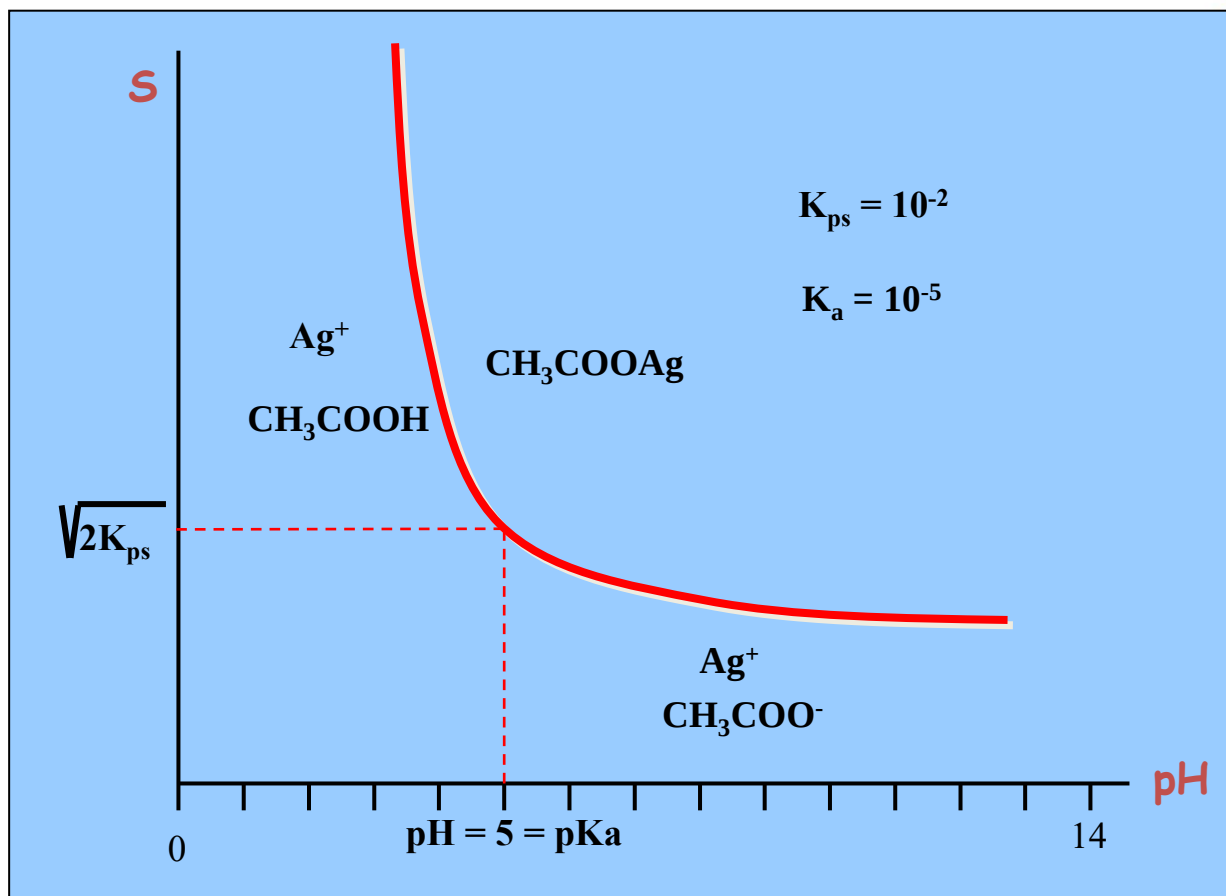
+ è acido il pH
+ è solubile il sale

$$s = [Ag^+] = \sqrt{K_{ps} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right)}$$

+ è forte l'acido
+ è difficile protonare
la sua base coniugata
- aumenta la solubilità del sale

Da questa equazione si vede che la solubilità è direttamente proporzionale al K_{ps} ed a $[H^+]$ ed inversamente proporzionale a K_a .





Solubilità dell'acetato d'argento in funzione del pH

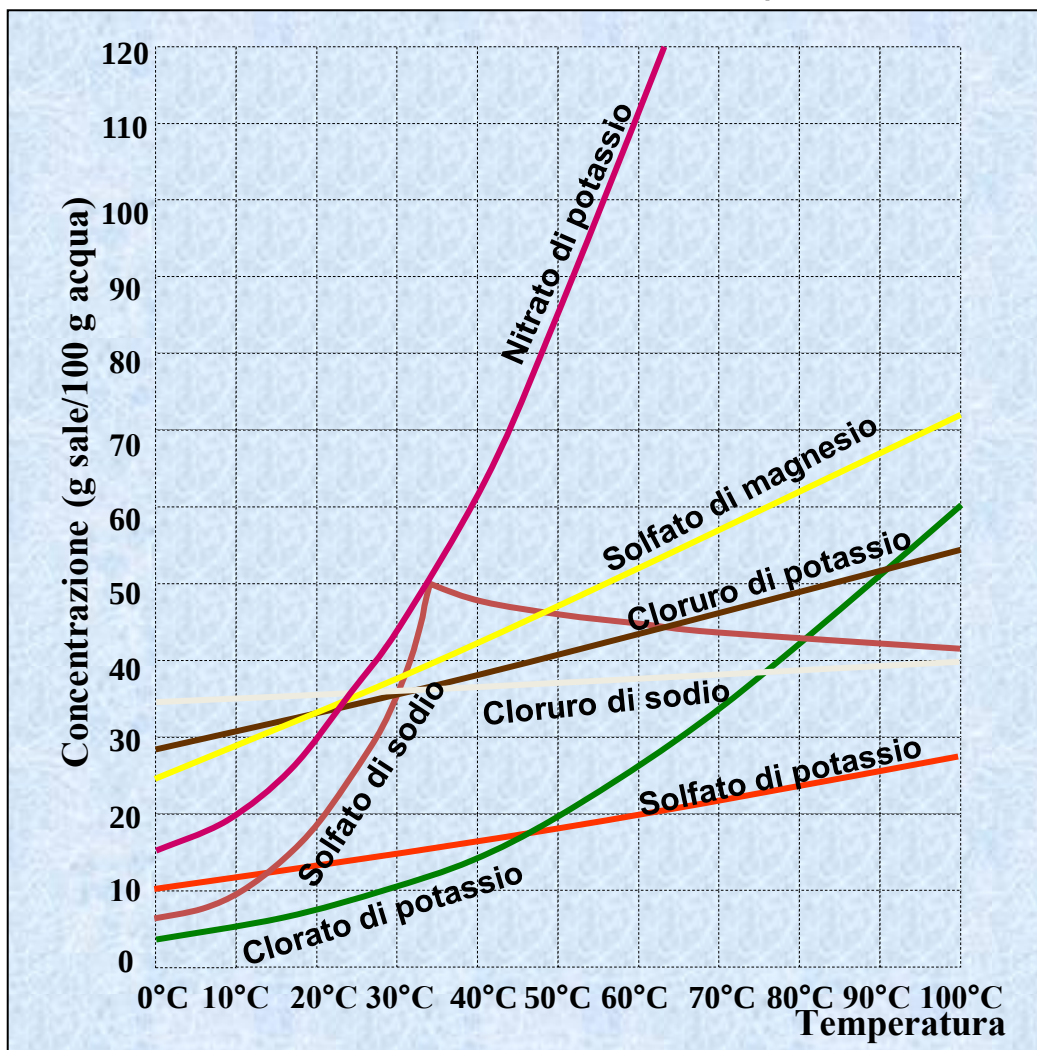
I Sali estremamente poco solubili, anche se derivanti da acidi molto deboli possono essere insolubili anche in acidi molto forti (HgS , As_2S_3)

FARMACI INORGANICI			
COMPOSTO	H ₂ O	HCl 2N	pH
Acido borico H ₃ BO ₃ *	+		H ⁺
Allume (alluminio potassio solfato)	++		H ⁺
Alluminio solfato	++		H ⁺
Ammonio cloruro*	++		H ⁺
<u>Bario solfato</u>	-	-	
Bismuto carbonato basico*	-	+	
Borace sodio tetraborato*	+		OH ⁻
Calcio carbonato	-	+	
Calcio cloruro	++		7
Calcio fosfato	-	+	
<u>Caolino (silicato di Al idrato)</u>	-	-	
Litio carbonato	+		OH ⁻
Magnesio carbonato	-	+	
Magnesio ossido	-	+	
Magnesio solfato	++		7

FARMACI INORGANICI			
COMPOSTO	H ₂ O	HCl 2N	pH
Potassio bromuro	++		7
Potassio cloruro	++		7
Potassio ioduro	++		7
Sodio bicarbonato	+		OH ⁻
Sodio bromuro	++		7
Sodio carbonato	++		OH ⁻
Sodio cloruro	++		7
Sodio fosfato	++		
Sodio ioduro	++		7
Sodio solfato	++		7
Sodio tiosolfato*	++		7
<u>Talco (silicato di Mg idrato)</u>	-	-	
<u>Titanio diossido*</u>	-	-	
Zinco ossido*	-	+	
Zinco solfato	++		H ⁺

++ : solubile → solubile rapporto soluto/solvente 1:10
 + : solubile → solubile rapporto soluto/solvente 1:30
 - : insolubile

Nella maggior parte dei casi con l'aumentare della temperatura la solubilità aumenta



- Se più ioni formano sali poco solubili con lo stesso reattivo precipitante, il **sale meno solubile precipita per primo**.
- È quindi possibile ottenere la **separazione quantitativa** di due ioni, se il secondo sale inizia a precipitare quando la concentrazione del primo ione è ormai trascurabile.
- **Esempio: miscela di I^- e Cl^- + $AgNO_3$**
 - precipita prima **AgI**, meno solubile;
 - **AgCl** inizia a precipitare successivamente, quando in soluzione rimane una quantità trascurabile di I^- .

$$K_{ps}^{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = 1,8 \times 10^{-10}$$

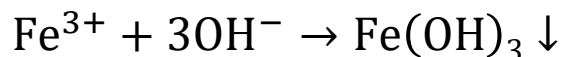
$$K_{ps}^{AgI} = [Ag^+][I^-] = 8,3 \times 10^{-17}$$

Stessa stechiometria → la solubilità può essere confrontata direttamente tramite Kps.

$$[Ag^+] = \frac{K_{psAgI}}{[I^-]} = \frac{K_{psAgCl}}{[Cl^-]} \Rightarrow \frac{[I^-]}{[Cl^-]} = \frac{K_{psAgI}}{K_{psAgCl}} = \frac{8,3 \times 10^{-17}}{1,8 \times 10^{-10}} = 4,6 \times 10^{-7}$$

- Uno ione si considera completamente (**quantitativamente**) **precipitato** quando in soluzione rimane **≤ 0,01% della quantità iniziale**.
- Ciò corrisponde a una diminuzione della sua concentrazione di almeno **10.000 volte**.

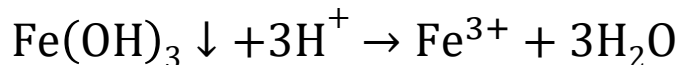
Molti cationi formano idrossidi poco solubili. Per esempio:



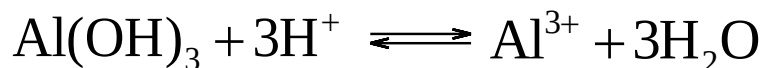
Il pH di precipitazione di un idrossido si può calcolare se è noto il prodotto di solubilità dell'idrossido stesso.

Gli idrossidi di tutti i metalli, **eccetto i metalli alcalini, calcio, stronzio, bario e tallio (I)**, sono poco solubili e vengono precipitati dalle soluzioni dei corrispondenti sali per aggiunta di alcali.

Per trattamento con acidi gli idrossidi si ridisciolgono più o meno facilmente.



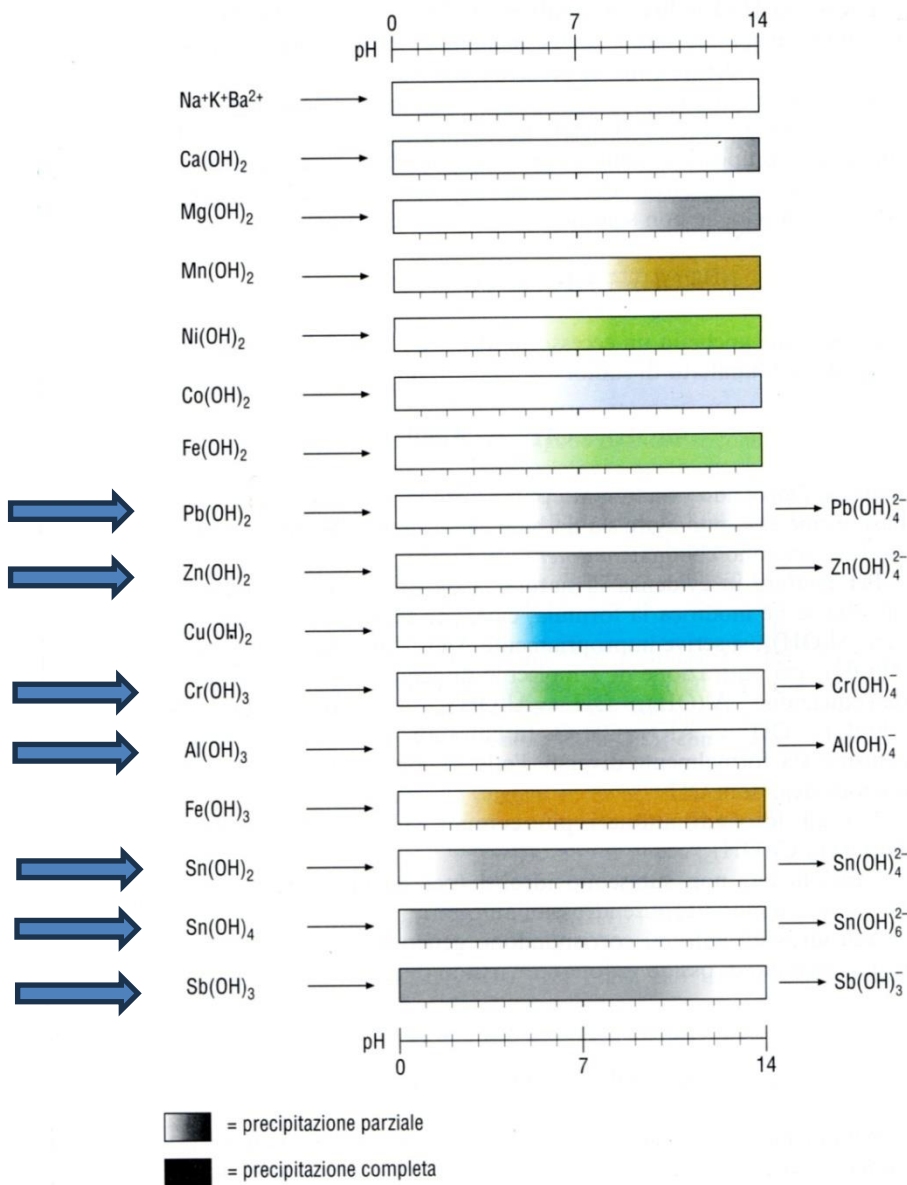
Gli idrossidi di alcuni metalli si ridisciolgono anche in un eccesso di alcali perché formano idrossometallati legando a sé altri OH^- . Per esempio:

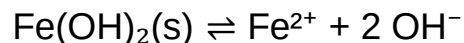


Sostanze di questo tipo vengono chiamate anfotere.

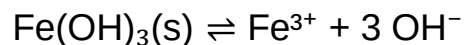
Tra gli idrossidi anfoteri più comuni vi sono **Zn**(OH)₂, **Al**(OH)₃, **Cr**(OH)₃, ...

TABELLA 9-6 pH di precipitazione degli idrossidi.





$$K_{\text{ps}} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$



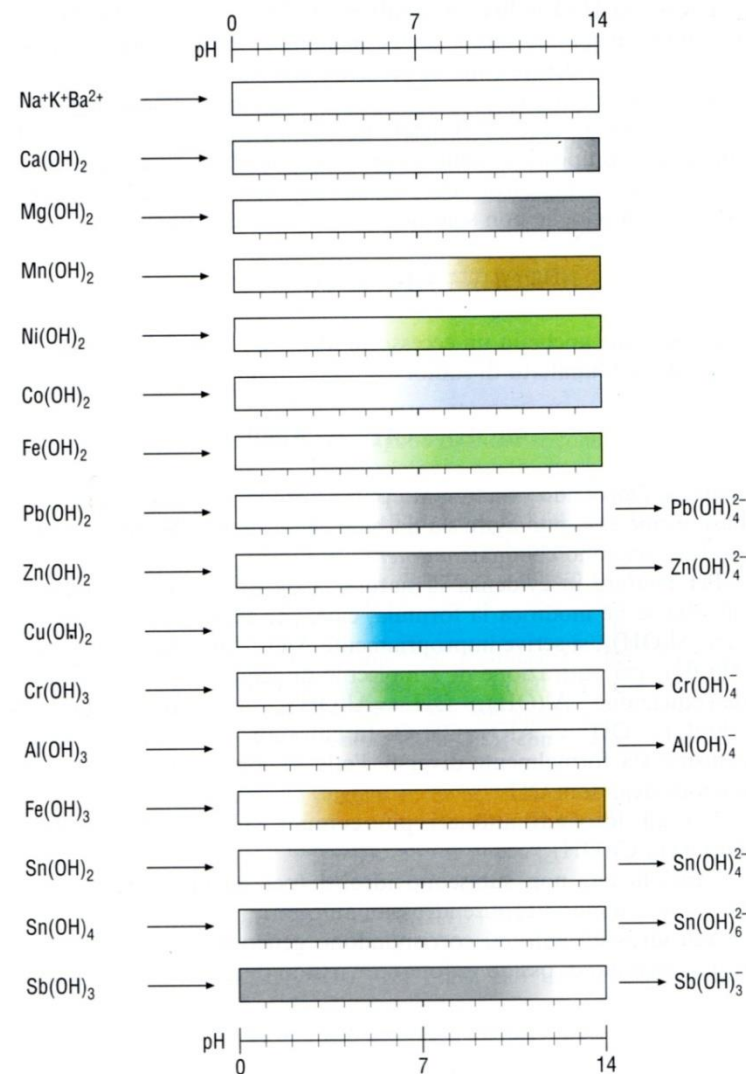
$$K_{\text{ps}} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$$

$$K_{\text{ps}}(\text{Fe(OH)}_3) < K_{\text{ps}}(\text{Fe(OH)}_2)$$

- Fe(OH)_3 è meno solubile di $\text{Fe(OH)}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ può precipitare già a pH acidi.
- Anche a pH acido gli OH^- sono presenti: a pH 3, $[\text{OH}^-] = 10^{-11} \text{ M}$.
- Se questa concentrazione di OH^- è sufficiente a raggiungere il $K_{\text{ps}} \rightarrow$ inizia la precipitazione.
- Il Fe^{3+} trova questa $[\text{OH}^-]$ già a pH molto acidi (3-4), per il Fe^{2+} bisogna andare fino a 6-7

Più insolubile è l'idrossido $\rightarrow$ minore è $[\text{OH}^-]$ necessaria per iniziare la precipitazione $\rightarrow$ più basso è il pH di precipitazione.

TABELLA 9-6 pH di precipitazione degli idrossidi.



 = precipitazione parziale
 = precipitazione completa

È possibile separare quantitativamente come idrossidi i cationi Fe^{3+} e Mg^{2+} ?

Data una soluzione contenente Fe^{3+} e Mg^{2+} , entrambi alla concentrazione di **0,10 M**, indicare in quale intervallo di $[\text{OH}^-]$ è consentita la **precipitazione frazionata**.

$$K_{ps}^{\text{Fe}(\text{OH})_3} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 2 \times 10^{-39}$$

$$K_{ps}^{\text{Mg}(\text{OH})_2} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 7,1 \times 10^{-12}$$

Calcoliamo quale idrossido precipita prima:
 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ inizierà a precipitare quando:

$$K_{ps}^{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 0,1 \times [\text{OH}^-]^3 = 2 \times 10^{-39}$$

$$[\text{OH}^-] = 2,7 \times 10^{-13} \text{ M} \rightarrow \text{pOH} = 12,57 \rightarrow \text{pH} = \mathbf{1,43}$$

Precipiterà prima $\text{Fe}(\text{OH})_3$ perchè richiede un $[\text{OH}^-]$ inferiore

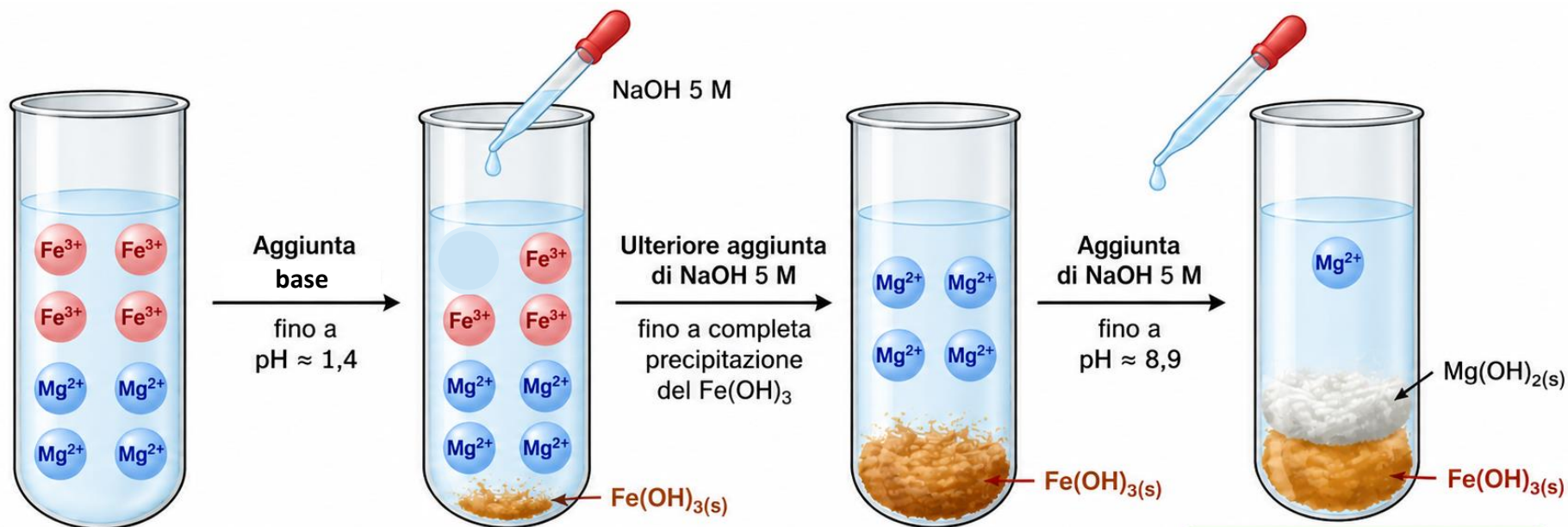
pH nettamente acido

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ inizierà a precipitare quando:

$$K_{ps}^{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 0,1 \times [\text{OH}^-]^2 = 7,1 \times 10^{-12}$$

$$[\text{OH}^-] = 8,4 \times 10^{-6} \text{ M} \rightarrow \text{pOH} = 5,08 \rightarrow \text{pH} \approx \mathbf{8,92}$$

pH leggermente basico



Soluzione iniziale

$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Mg}^{2+}] = 0.1\text{M}$
(pochi OH^-)

pH molto acido

pH $\approx 1,4$

Inizio precipitazione
 Fe(OH)_3

ioni Mg^{2+} rimangono
in soluzione

pH ????

Fe^{3+} quantitativamente
precipitato come Fe(OH)_3

Mg^{2+} rimane
in soluzione

pH $\approx 8,9$

Inizia a precipitare
 Mg(OH)_2

Fe(OH)_3 rimane
precipitato

È possibile separare quantitativamente come idrossidi i cationi Fe^{3+} e Mg^{2+} ?

Data una soluzione contenente Fe^{3+} e Mg^{2+} , entrambi alla concentrazione di **0,10 M**, indicare in quale intervallo di $[\text{OH}^-]$ è consentita la **precipitazione frazionata**.

$$K_{ps}^{\text{Fe}(\text{OH})_3} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 2 \times 10^{-39}$$

$$K_{ps}^{\text{Mg}(\text{OH})_2} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 7,1 \times 10^{-12}$$

Calcoliamo quale idrossido precipita prima:
 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ inizierà a precipitare quando:

$$K_{ps}^{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 0,1 \times [\text{OH}^-]^3 = 2 \times 10^{-39}$$

$$[\text{OH}^-] = 2,7 \times 10^{-13} \text{ M} \rightarrow \text{pOH} = 12,57 \rightarrow \text{pH} = \mathbf{1,43}$$

Precipiterà prima $\text{Fe}(\text{OH})_3$ perchè richiede un $[\text{OH}^-]$ inferiore

pH nettamente acido

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ inizierà a precipitare quando:

$$K_{ps}^{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 0,1 \times [\text{OH}^-]^2 = 7,1 \times 10^{-12}$$

$$[\text{OH}^-] = 8,4 \times 10^{-6} \text{ M} \rightarrow \text{pOH} = 5,08 \rightarrow \text{pH} \approx \mathbf{8,92}$$

pH leggermente basico

Consideriamo di avere rimosso quantitativamente il Fe^{3+} quando la sua concentrazione sia 1/10000 rispetto a quella iniziale, quindi $[\text{Fe}^{3+}] \leq 1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$.

$$K_{ps}^{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 1,0 \times 10^{-5} [\text{OH}^-]^3 = 2 \times 10^{-39}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{2 \times 10^{-39}}{1,0 \times 10^{-5}}} = 5,85 \times 10^{-12} \text{ M}$$

cioè **pH = 2,77**.

Poiché la concentrazione di $[\text{OH}^-]$ richiesta per rimuovere tutto il Fe^{3+} è inferiore a quella richiesta per precipitare $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i due cationi si possono separare quantitativamente

In alternativa possiamo calcolare quale sarà la $[Fe^{3+}]$ nel momento in cui incomincia a precipitare $Mg(OH)_2$:

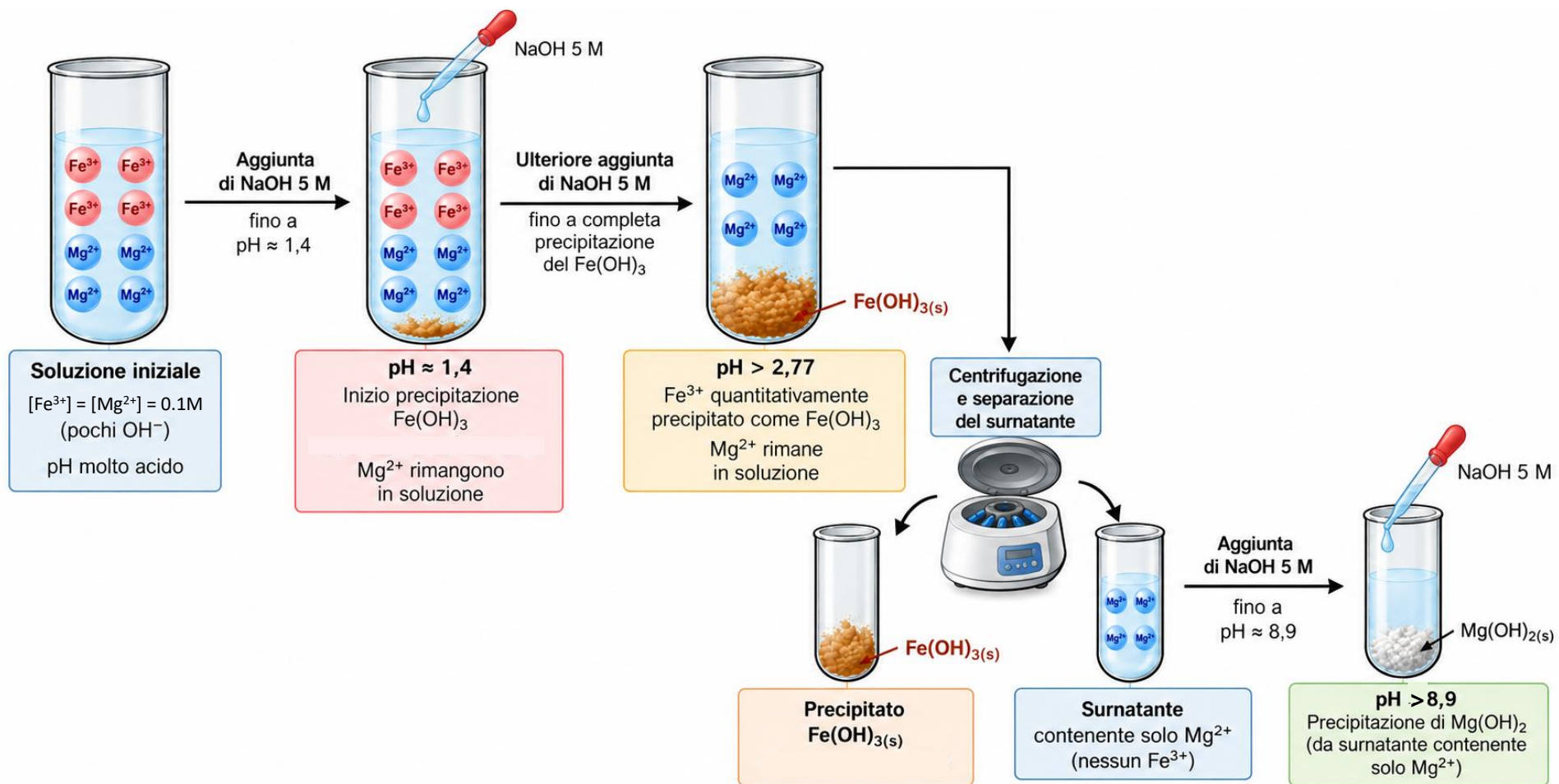
$$K_{ps}^{Fe(OH)_3} = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = 2 \times 10^{-39}$$

$$K_{ps}^{Fe(OH)_3} = [Fe^{3+}] \times [8,4 \times 10^{-6}]^3 = 2 \times 10^{-39}$$

[OH⁻] necessari per far precipitare $Mg(OH)_2$

$$[Fe^{3+}] = \frac{2 \times 10^{-39}}{5,9 \times 10^{-16}} = 3,4 \times 10^{-24} M$$

Poiché la concentrazione di $[Fe^{3+}]$ nel momento in cui incomincia a precipitare $Mg(OH)_2$ è inferiore a quella richiesta per considerare completa la precipitazione ($1,0 \times 10^{-5} M$), **i due cationi si possono separare quantitativamente.**

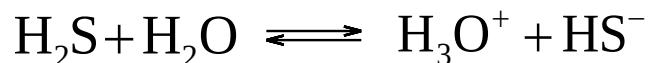


Molti cationi formano solfuri poco solubili con K_{ps} che variano da 10^{-10} a 10^{-90} .

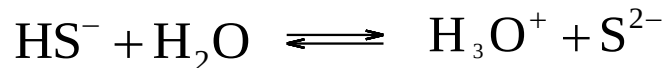


In analisi vengono quindi precipitati mediante ioni S^{2-} la cui concentrazione può essere variata in un intervallo

$$0,1 \text{ M} < [S^{2-}] < 10^{-22} \text{ M:}$$



$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]} = 9,6 \times 10^{-8}$$



$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1,3 \times 10^{-14}$$

? Solubilità = $[M^{2+}]$

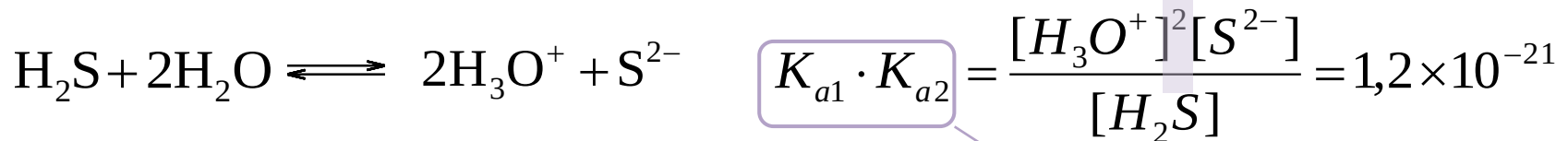
Essendo una soluzione satura di solfuro di idrogeno circa 0,1 M

$$0,1 = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]$$

Possiamo fare delle semplificazioni perché $[S^{2-}] + [HS^-] \ll [H_2S]$

Quindi

$$0,1 \text{ M} \approx [H_2S]$$



$$\frac{[H_3O^+]^2 [S^{2-}]}{0,1} = 1,2 \times 10^{-21}$$

Costante cumulativa

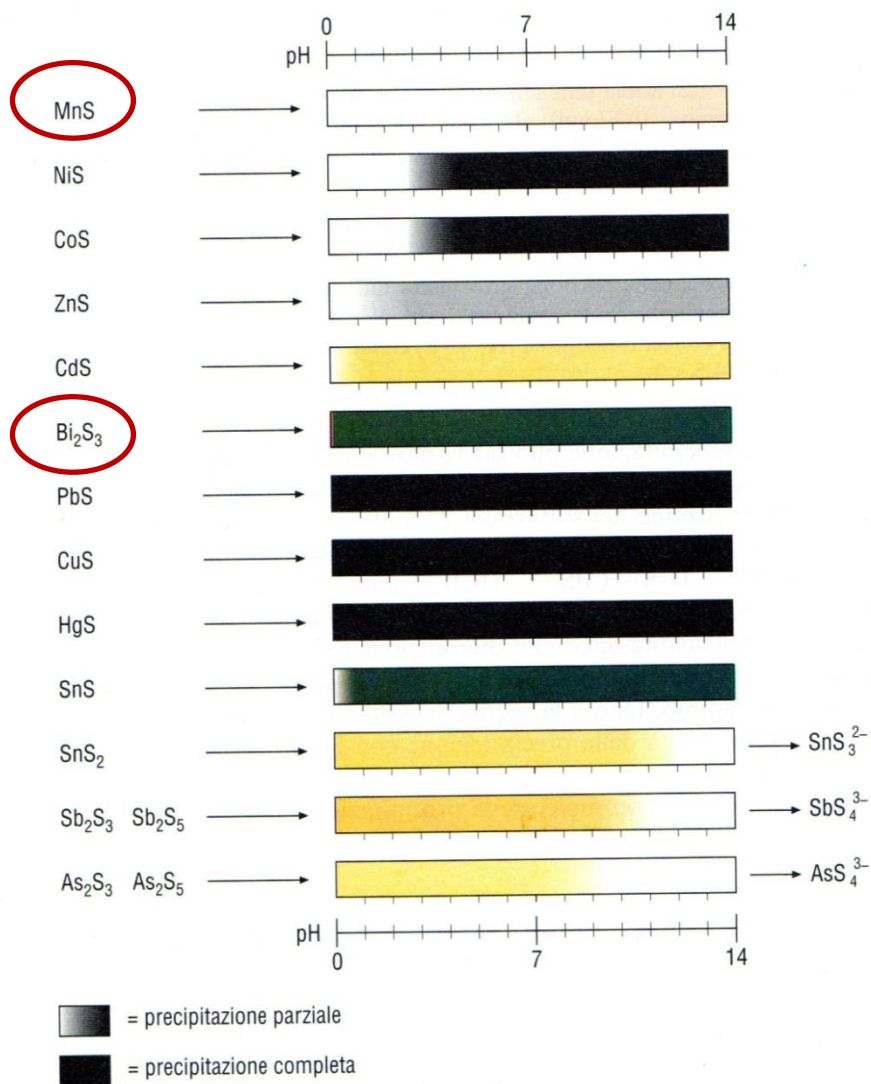
$$[S^{2-}] = \frac{1,2 \times 10^{-22}}{[H_3O^+]^2}$$

$$K_{ps} = [M^{2+}] [S^{2-}] \longrightarrow K_{ps} = [M^{2+}] \frac{1,2 \times 10^{-22}}{[H_3O^+]^2}$$

$$[M^{2+}] = \frac{[H_3O^+]^2 K_{ps}}{1,2 \times 10^{-22}}$$

+ il pH è acido
+ aumento la solubilità del sale
(se K_{ps} molto piccola: diminuisco
l'effetto positivo dato da $[H^+]$)

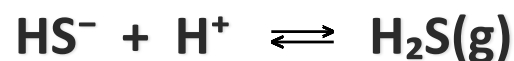
TABELLA 9-13 pH di precipitazione dei solfuri.



ATTENZIONE: SOLFURI + ACIDO $\rightarrow$ H_2S



In ambiente acido, i solfuri possono liberare acido solfidrico:



Perché è pericoloso?

- H_2S è un gas **altamente tossico per inalazione**.
- A concentrazioni elevate può causare **perdita di coscienza e arresto respiratorio**.
- È anche **estremamente infiammabile** e molto tossico per l'ambiente acquatico.

Perché l'odore non basta?

- Il tipico odore di "uova marce" si percepisce a basse concentrazioni.
- A concentrazioni più alte può comparire **affaticamento/paralisi olfattiva**: si può smettere di percepirlo mentre l'esposizione continua.

Regola pratica in laboratorio

Qualsiasi operazione che possa acidificare solfuri o liberare H_2S deve essere eseguita sotto cappa aspirante, con DPI e secondo le indicazioni della docente.

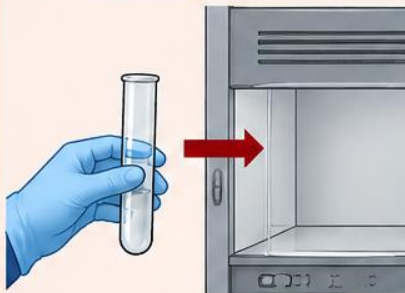
Saggio dei solfuri – Procedura operativa

1 Preparazione del campione (sul bancone)



In una provetta preparare la soluzione del sale in esame

2 Portare la provetta sotto cappa



Portare la provetta contenente il campione sotto la cappa aspirante.

3 Aggiunta del reagente (sotto cappa)



Aggiungere la soluzione di solfuro di sodio **sotto cappa aspirante!!!**

4 Osservazione del risultato (sotto cappa)



Saggio negativo



Saggio positivo

5 Smaltimento del contenuto (sotto cappa)



Rovesciare il contenuto della provetta nel bidone per rifiuti speciali.

6 Lavaggio della provetta (sotto cappa)



Sciogliere la provetta con acqua deionizzata e rovesciare i lavaggi nel bidone per rifiuti speciali.

7 Uscita dalla cappa



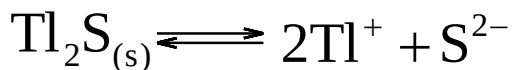
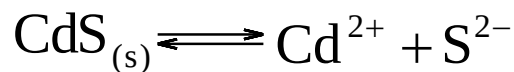
Uscire dalla cappa con la provetta risciacquata (non più maleodorante).

NON portare la provetta fuori dalla cappa prima dello smaltimento!



Il campione e i lavaggi vanno sempre smaltiti nel bidone per rifiuti speciali sotto cappa.

È possibile separare quantitativamente come solfuri da una soluzione che sia **0,10 M** i cationi Cd^{2+} e Tl^+ ?



$$K_{ps}^{\text{CdS}} = [\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 2 \times 10^{-27}$$

$$K_{ps}^{\text{Tl}_2\text{S}} = [\text{Tl}^+]^2[\text{S}^{2-}] = 6 \times 10^{-22}$$

Tl_2S inizierà a precipitare quando:

$$K_{ps}^{\text{Tl}_2\text{S}} = 0,1^2 \times [\text{S}^{2-}] = 6 \times 10^{-22}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 6 \times 10^{-22} / 0,01 = 6 \times 10^{-20} \text{ M}$$

Precipiterà prima CdS perchè
richiede una $[\text{S}^{2-}]$ inferiore

CdS inizierà a precipitare quando:

$$K_{ps}^{\text{CdS}} = 0,1 \times [\text{S}^{2-}] = 2 \times 10^{-27}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 2 \times 10^{-27} / 0,1 = 2 \times 10^{-26} \text{ M}$$

Consideriamo di avere rimosso quantitativamente il Cd^{2+} quando la sua concentrazione è:
 $[\text{Cd}^{2+}] \leq 1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$.

$$K_{ps}^{\text{CdS}} = 1 \times 10^{-5} [\text{S}^{2-}] = 2 \times 10^{-27}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 2 \times 10^{-22} \text{ M}$$

Poiché la concentrazione di $[\text{S}^{2-}]$ richiesta per rimuovere tutto il Cd $[2 \times 10^{-22}]$ è inferiore a quella richiesta per precipitare Tl_2S $[6 \times 10^{-20}]$ cationi si possono separare quantitativamente

In alternativa possiamo calcolare quale sarà la $[Cd^{2+}]$ nel momento in cui incomincia a precipitare Tl_2S :

$$K_{ps}^{CdS} = [Cd^{2+}][S^{2-}] = [Cd^{2+}] \times [6 \times 10^{-20}] = 2 \times 10^{-27}$$

$$[Cd^{2+}] = \frac{2 \times 10^{-27}}{6 \times 10^{-20}} = 3,3 \times 10^{-8} M$$

Poiché la concentrazione di $[Cd^{2+}]$ nel momento in cui incomincia a precipitare Tl_2S è inferiore a quella richiesta per considerare avvenuta la separazione ($1,0 \times 10^{-5} M$) i due cationi si possono separare quantitativamente.

Poiché la concentrazione di ioni S^{2-} dipende anche dal pH della soluzione possiamo calcolare l'intervallo $[H_3O^+]$ richiesto per avere la separazione in una soluzione satura di H_2S .

$$K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[H_3O^+]^2 [S^{2-}]}{[H_2S]} = 1,2 \times 10^{-21}$$

$$[H_3O^+]^2 = \frac{1,2 \times 10^{-21} [H_2S]}{[S^{2-}]} = \frac{1,2 \times 10^{-21} \times 0,1}{[S^{2-}]} = \frac{1,2 \times 10^{-22}}{[S^{2-}]}$$

Per la precipitazione **completa** di CdS:

$$[H_3O^+]^2 = \frac{1,2 \times 10^{-22}}{2 \times 10^{-22}} = 0,60$$

$$[H_3O^+] = 0,77 M \rightarrow pH = 0,11$$

Per **incominciare** la precipitazione di Tl_2S :

$$[H_3O^+]^2 = \frac{1,2 \times 10^{-22}}{6 \times 10^{-20}} = 2,0 \times 10^{-3}$$

$$[H_3O^+] = 0,045 M \rightarrow pH = 1,35$$

Regole di solubilità dei sali

- Tutti i composti costituiti da metalli alcalini (gruppo IA) sono solubili in acqua;
- Tutti i nitrati (NO_3^-), perclorati (ClO_4^-), clorati (ClO_3^-), acetati (CH_3COO^-), sono solubili in acqua (no acetato d'argento);
- Tutti i sali d'ammonio sono solubili in acqua;
- Tutti i sali contenenti cloruri, bromuri e ioduri sono solubili tranne quelli di argento, piombo e mercurio (1+);
- Tutti i sali contenenti ioni solfato SO_4^{2-} sono solubili tranne quelli di Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} ;
- Tutti gli idrossidi sono poco solubili ad eccezione degli idrossidi del gruppo IA e dello ione ammonio;
- Tutti i solfuri sono insolubili ad eccezione di quelli del gruppo IA e IIA (alcalini e alcalino terrosi);
- Tutti i sali contenenti SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} e PO_4^{3-} sono insolubili ad eccezione di quelli contenenti lo ione ammonio e gli elementi del gruppo IA.

I composti di coordinazione sono composti in cui un atomo o ione metallico coordina un certo numero di molecole neutre o ioni negativi, detti leganti.

I leganti agiscono come donatori di una coppia di elettroni, quindi devono possedere almeno una coppia di elettroni disponibili.

I leganti neutri più comuni sono NH_3 , CO , NO , ...

Un esempio è il catione tetraaminorame in cui i quattro legami si formano per donazione di una coppia di elettroni dell'atomo di N dell'ammoniaca ($:\text{NH}_3$) allo ione Cu^{2+} .



Tutti gli anioni hanno elettroni disponibili e possono agire da leganti.

La tendenza a donare gli elettroni liberi non è uguale per tutti i leganti e può essere più o meno forte. Per esempio NO_3^- è un legante molto debole, mentre gli ioni CN^- hanno una forte tendenza a donare elettroni e formano complessi stabili con moltissimi cationi.



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'alta carica, piccolo diametro ed orbitali esterni non completamente pieni.

I migliori accettori sono gli ioni dei metalli di transizione (sottogruppi B del sistema periodico).

I legami tra il catione centrale ed i leganti si chiamano *legami coordinativi*; il numero di tali legami è il numero di coordinazione del catione.

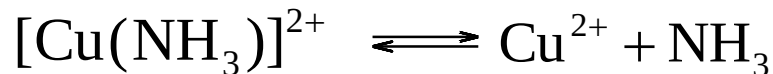
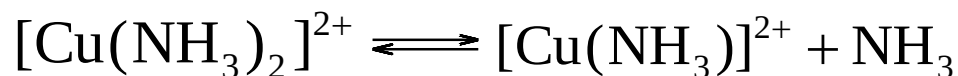
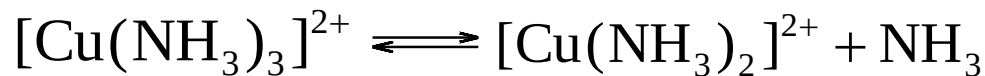
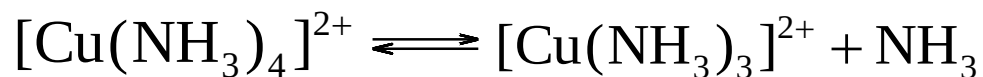
Nei complessi il numero di coordinazione del metallo è maggiore del suo numero di ossidazione.

Solitamente la stabilità di un complesso dipende da:

- Configurazione elettronica del metallo
- Fattori sterici
- Differenza di elettronegatività fra metallo e leganti

La stabilità dei complessi in soluzione si misura applicando la legge degli equilibri alla reazione di dissociazione del complesso.

Per esempio il catione complesso $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ è più o meno dissociato secondo i seguenti equilibri:



A ciascuno di questi equilibri corrispondono le seguenti costanti:

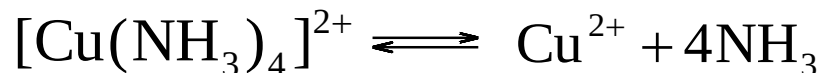
$$k_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+} [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}$$

$$k_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+} [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}}$$

$$k_3 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+} [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}}$$

$$k_1 = \frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}}$$

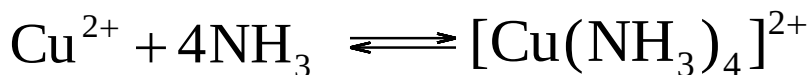
La reazione di dissociazione globale è:



cui corrisponde la costante globale:

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

$$K_{i,n} = k_1 \cdot k_2 \cdot \dots \cdot k_n$$



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

$$1/K_i = \beta_n = \text{costante di stabilità o di formazione}$$

K_i = costante di instabilità

$$\text{p}K_i = -\log K_i$$

Quindi:

K_i alta → complesso meno stabile
(dissociazione favorita)

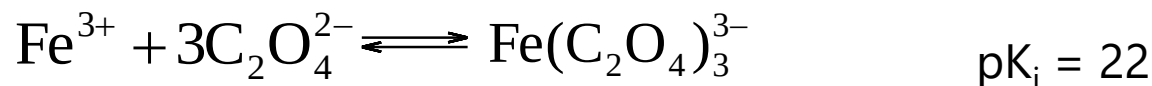
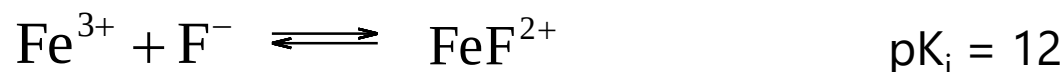
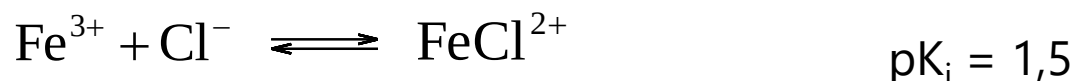
K_i bassa → complesso più stabile
(dissociazione sfavorita)

$\text{p}K_i$ alto → complesso più stabile

$\text{p}K_i$ basso → complesso meno stabile

Quanto più stabile è un complesso, tanto più difficile è riconoscere gli ioni mediante i reattivi analitici : gli ioni sono "mascherati".

Per esempio ad una soluzione di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ aggiungiamo diversi complessanti del Fe(III) (cloruri, fluoruri, ossalati):



In questi complessi lo ione Fe^{3+} è gradualmente più mascherato perché sono via via più stabili.

Aggiungendo una soluzione di tiocianato si ottiene una colorazione tanto più intensa quanto maggiore è la concentrazione di ioni Fe^{3+} liberi e quindi quanto meno stabile è il complesso.

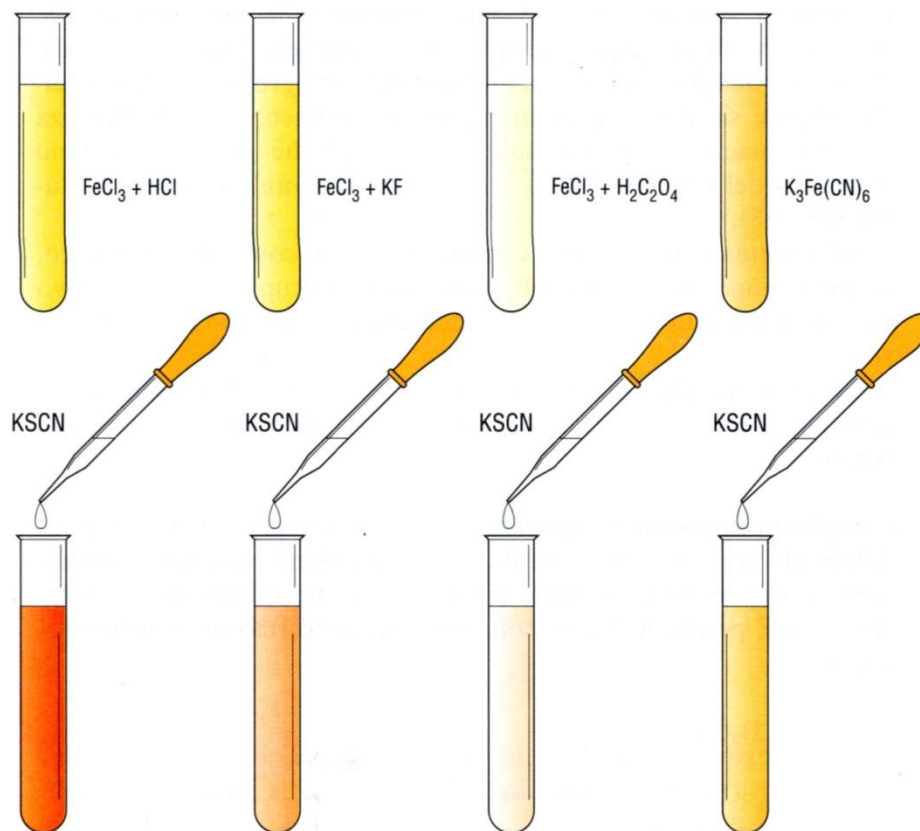
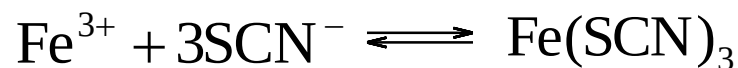


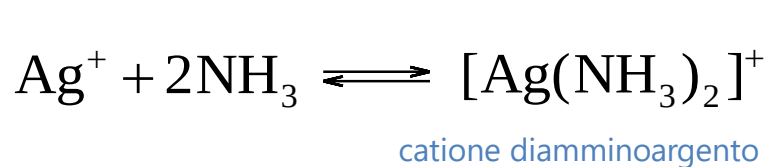
FIGURA13-8 L'effetto mascherante dei complessi. Soluzioni di ioni Fe^{3+} contenenti vari complessanti vengono trattate con KSCN; il composto $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ di colore rosso vivo si forma più facilmente nella soluzione cloridrica.



Esempio:

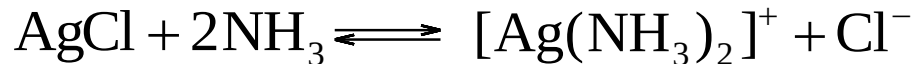


$$K_{ps}^{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-10}$$



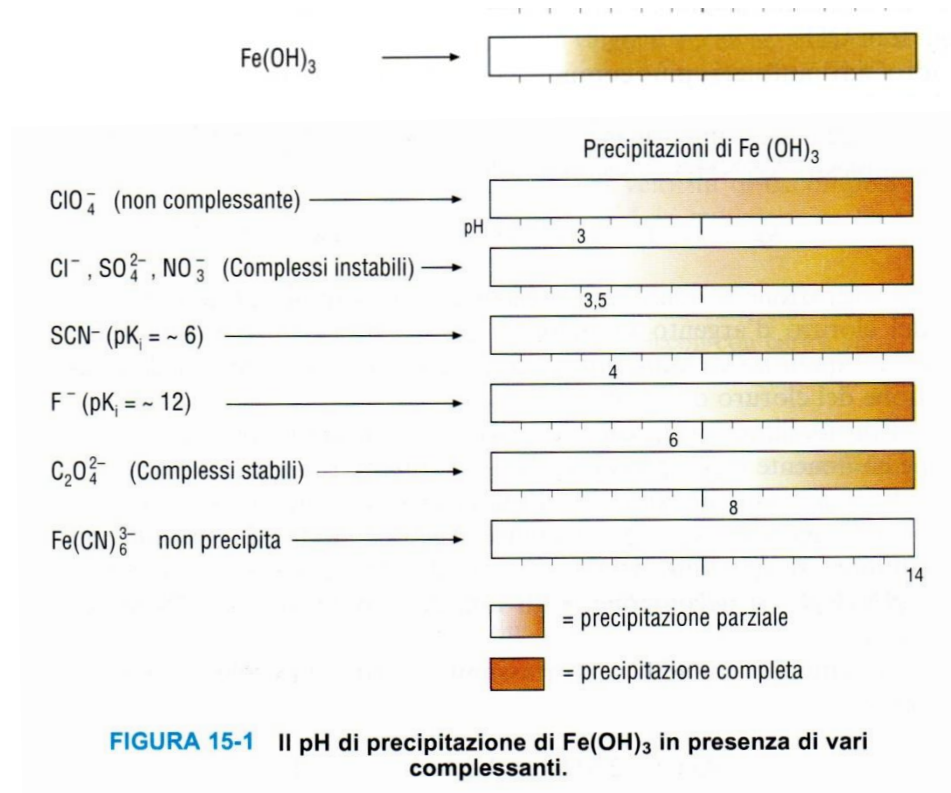
$$K_i = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 10^{-7}$$

K_i bassa → complesso
abbastanza stabile



Un eccesso di complessante (NH_3) favorisce la formazione del complesso e fa sciogliere il precipitato;
un eccesso di precipitante (Cl^-) distrugge il complesso e favorisce la formazione del precipitato.

Esempio:



Il pH di precipitazione di Fe(OH)_3 è legato direttamente alla concentrazione degli ioni Fe^{3+} liberi e quindi alla stabilità del complesso. Minore è $[\text{Fe}^{3+}]$ maggiore è il pH di precipitazione.

In assenza di complessanti Fe(OH)_3 precipita a $\text{pH} = 3$.

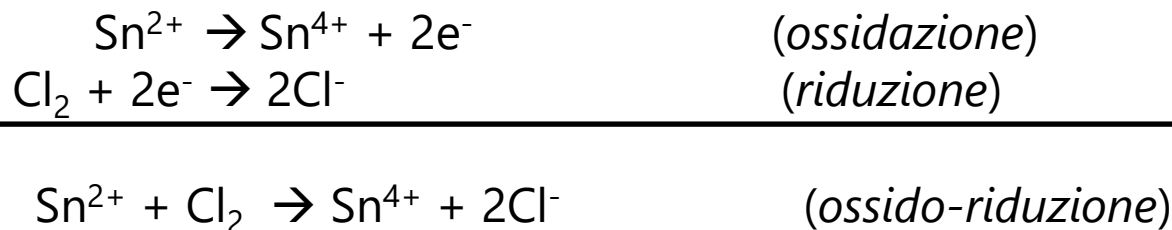
Più stabile è il complesso maggiore è il pH di precipitazione.

Ossidazione: reazione che comporta la perdita di uno o più elettroni da parte di una specie chimica.

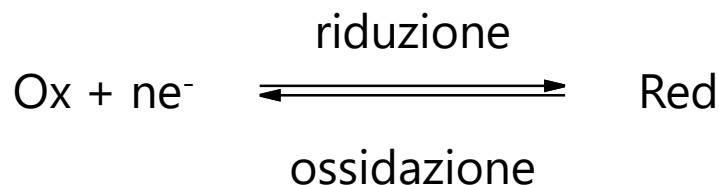
Riduzione: reazione che comporta l'acquisto di uno o più elettroni.

Una sostanza per ossidarsi, cioè per cedere elettroni, richiede un reagente, detto ossidante, che acquista quegli stessi elettroni, cioè che subisca una riduzione. Ogni reazione di ossidazione avviene contemporaneamente ad una reazione di riduzione: la reazione complessiva si chiama **reazione di ossido-riduzione**.

Gli elettroni acquistati dall'ossidante sono in numero uguale a quelli ceduti dal riducente.



Qualunque sostanza capace di acquistare elettroni è un ossidante. Ogni ossidante, acquistando elettroni, si trasforma in una forma ridotta, che a sua volta tende a cedere gli elettroni acquistati e ad agire da riducente. Si stabilisce un equilibrio tra la forma ossidata e la forma ridotta.



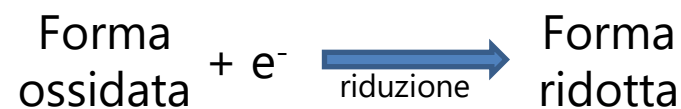
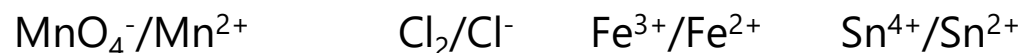
La forma ossidata e la forma ridotta che intervengono in ciascuno di tali equilibri costituiscono una coppia di ossido-riduzione o sistema redox.

Se la forma ossidata ha molta tendenza a prendere elettroni si dice che è un ossidante forte, in tal caso l'equilibrio è spostato verso la forma ridotta, più stabile.

Se la forma ossidata ha poca tendenza ad acquistare elettroni si dice che è un ossidante debole, in tal caso l'equilibrio è spostato verso la forma ossidata.

Se la forma ridotta è pochissimo stabile, cioè se ha molta tendenza ad ossidarsi, allora si parla di forte riducente.

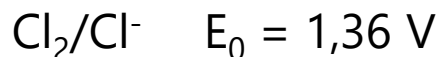
Per convenzione le coppie redox si indicano scrivendo prima la forma ossidata e poi quella ridotta, separate da una barretta; per esempio:



Potenziali standard di riduzione: esprimono la tendenza di una coppia redox a subire il processo di riduzione (maggiore è il potenziale maggiore è il potere ossidante)

Quando una miscela di due ossidanti viene trattata con un riducente, è l'ossidante più forte quello che viene ridotto per primo.

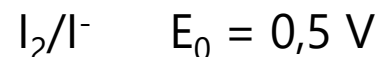
Ossidazione di ioduri e bromuri con acqua di cloro



↑ Potenziale di riduzione (più positivo)

↑ tendenza della forma ossidata ad acquistare e^- e ridursi (es: $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^-$)

↑ capacità ossidante

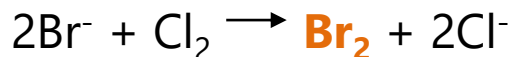
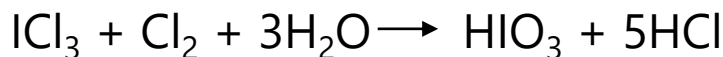
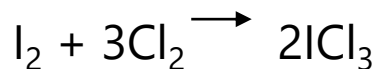
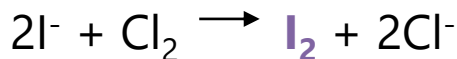


↓ Potenziale di riduzione (più negativo)

↑ tendenza della forma ridotta a cedere e^- e ossidarsi (es: $\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$)

↑ capacità riducente

Trattando una soluzione che contiene ioduri e bromuri con acqua di cloro si ossida prima lo ioduro, il riducente più forte, e poi si ossida il bromuro:

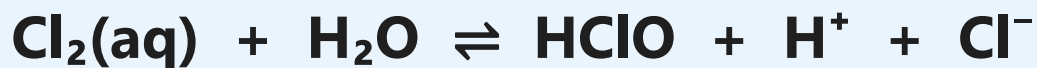


Colori osservati nella fase
organica

In presenza di solvente organico questo assume prima un colore violetto (iodio) e poi un colore giallastro (bromo).

Acqua di cloro: cosa contiene e perché è ossidante

Si ottiene sciogliendo cloro molecolare in acqua:



La soluzione si acidifica spontaneamente: la distribuzione delle specie dipende da pH e quantità di Cl_2 disciolto.

1. Specie presenti

- Cl_2 disciolto
- HClO (acido ipocloroso)
- H^+ e Cl^-

In ambiente acido la forma ClO^- è poco rappresentata.

2. Potere ossidante

Cl_2 e HClO sono specie ossidanti.

Per questo l'acqua di cloro può ossidare, ad esempio, ioduri e bromuri durante le prove in laboratorio.

3. Uso in sicurezza

Usare piccole quantità, sotto cappa, evitando l'inalazione dei vapori.

Tenere il contenitore chiuso e non mescolare con reagenti non previsti dalla procedura.

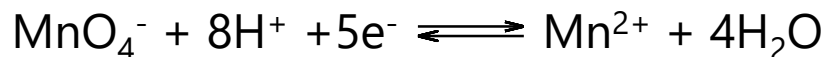
Messaggio chiave

L'acqua di cloro non è "solo acqua + cloro": è una soluzione acida contenente specie del cloro attive dal punto di vista redox.

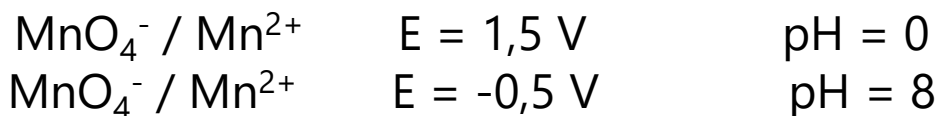
Prima di utilizzarla è necessario sapere che cosa si sta maneggiando e quali reazioni sono previste.

Il potenziale di ossidazione di un ossidante può variare in funzione del pH se l'ossidante reagisce secondo una reazione in cui intervengono H^+ .

Per esempio:



Al diminuire dell'acidità diminuisce anche il potenziale.



In soluzione acida il permanganato agisce da forte ossidante riducendosi facilmente a $Mn(II)$, in soluzione neutra o basica invece il potere ossidante diminuisce e, in condizioni opportune, MnO_4^- può ridursi a MnO_2 .

Ossidazione degli alogenuri con permanganato

La variazione di potenziale della coppia $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ in funzione del pH permette di ossidare selettivamente prima gli ioduri (in tampone acetico a pH = 5), poi i bromuri (in acido solforico diluito a pH = 2,5) e poi i cloruri (a pH = 0).

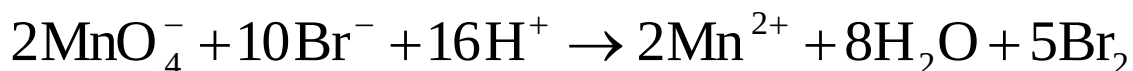
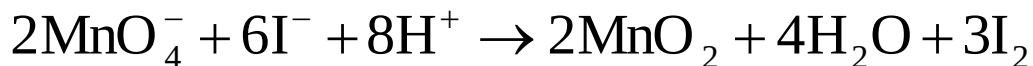
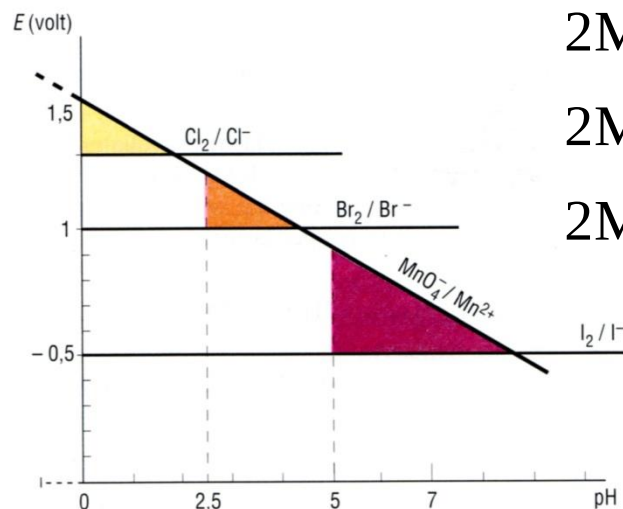
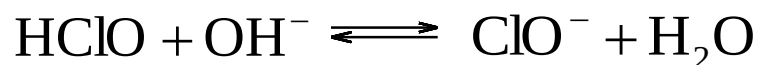
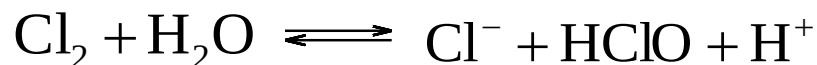


FIGURA 11-1-1 Ossidazione degli alogenuri con permanganato.

Le reazioni di disproporzionamento o di dismutazione sono reazioni in cui un elemento in parte si ossida ed in parte si riduce; cioè l'elemento passa a due nuovi stati di ossidazione, uno maggiore ed uno minore rispetto a quello iniziale.

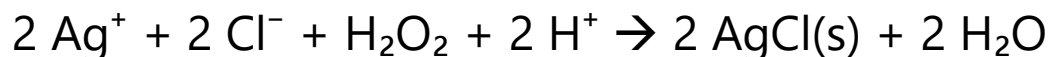
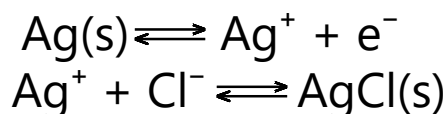
In queste reazioni l'influenza del pH è particolarmente importante.

Per esempio il cloro in soluzione acquosa dà luogo alla seguente reazione:



Influenza dei sali precipitati

L'argento essendo un metallo nobile viene attaccato solo dagli ossidanti forti, ma in presenza di HCl diventa abbastanza ossidabile perché si forma AgCl pochissimo solubile.



Lo ione Cu^{2+} non è molto ossidante ($E_0 = 0,18$ per $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$), ma in presenza di anioni in grado di precipitare Cu^+ il potere ossidante di Cu(II) aumenta notevolmente ed è in grado di ossidare gli ioduri a iodio.

