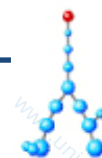




UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI TORINO

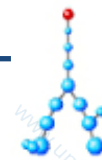
Analisi dei Medicinali I - Mod. 1

A.A. 2020-2021



DSTF
DIPARTIMENTO DI SCIENZA E
TECNOLOGIA DEL FARMACO
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TORINO

Solubilità



Da cosa dipende la solubilità di un sale?

1) ENERGIA DI IDRATAZIONE: misura dell'attrazione degli ioni verso le molecole d'acqua; quanto più piccolo è uno ione, tanto maggiore sarà l'energia di idratazione e tanto più facile sarà la sua dissoluzione. Ioni con raggio atomico grande sono difficilmente solubili.

2) ENERGIA RETICOLARE: misura dell'attrazione elettrica fra gli ioni, quanto più gli ioni sono piccoli e quanto maggiore è la loro carica, tanto maggiore sarà l'energia reticolare. Maggiore è l'energia reticolare, più insolubile sarà il composto.

Solubilità



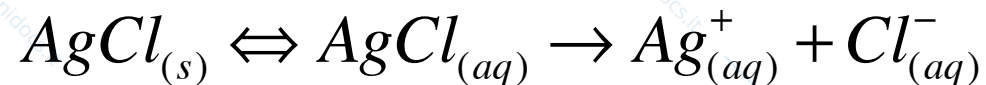
Equilibri di solubilità: premessa importante!

Quasi tutti i sali una volta disciolti in acqua si comportano come elettroliti forti e si dissociano completamente. Fanno eccezione solamente pochi sali fra cui sali di Zn, Cd, Hg e Pb.

Alcuni sali tuttavia, pur essendo elettroliti forti, sono poco dissociati in acqua. In questi casi, a soluzione satura, si stabilisce un equilibrio fra il corpo di fondo indisciolto e la parte di sale passata in soluzione.

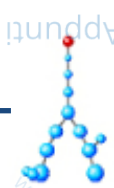


Ricordando che i sali sono elettroliti forti l'equilibrio diventa:



Sale insolubile
elettrolita forte

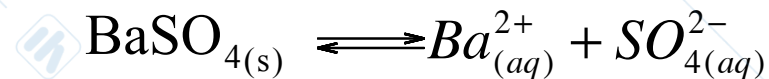
Precipitazione



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 (conc. di un solido nel solido) quindi:

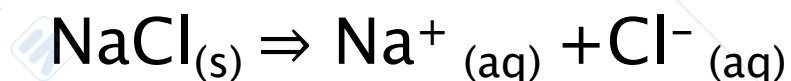
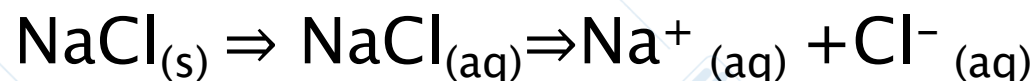
$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \quad K_{ps} = \text{prodotto di solubilità}$$

Ad una data temperatura K_{ps} ha un valore costante; se si diluisce la soluzione parte del corpo di fondo si scioglie.

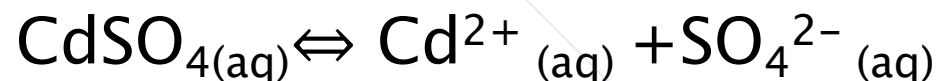
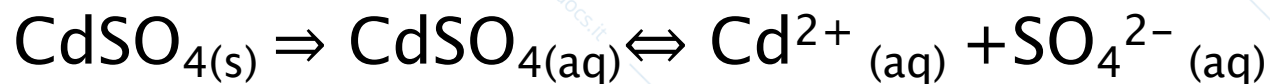
Precipitazione



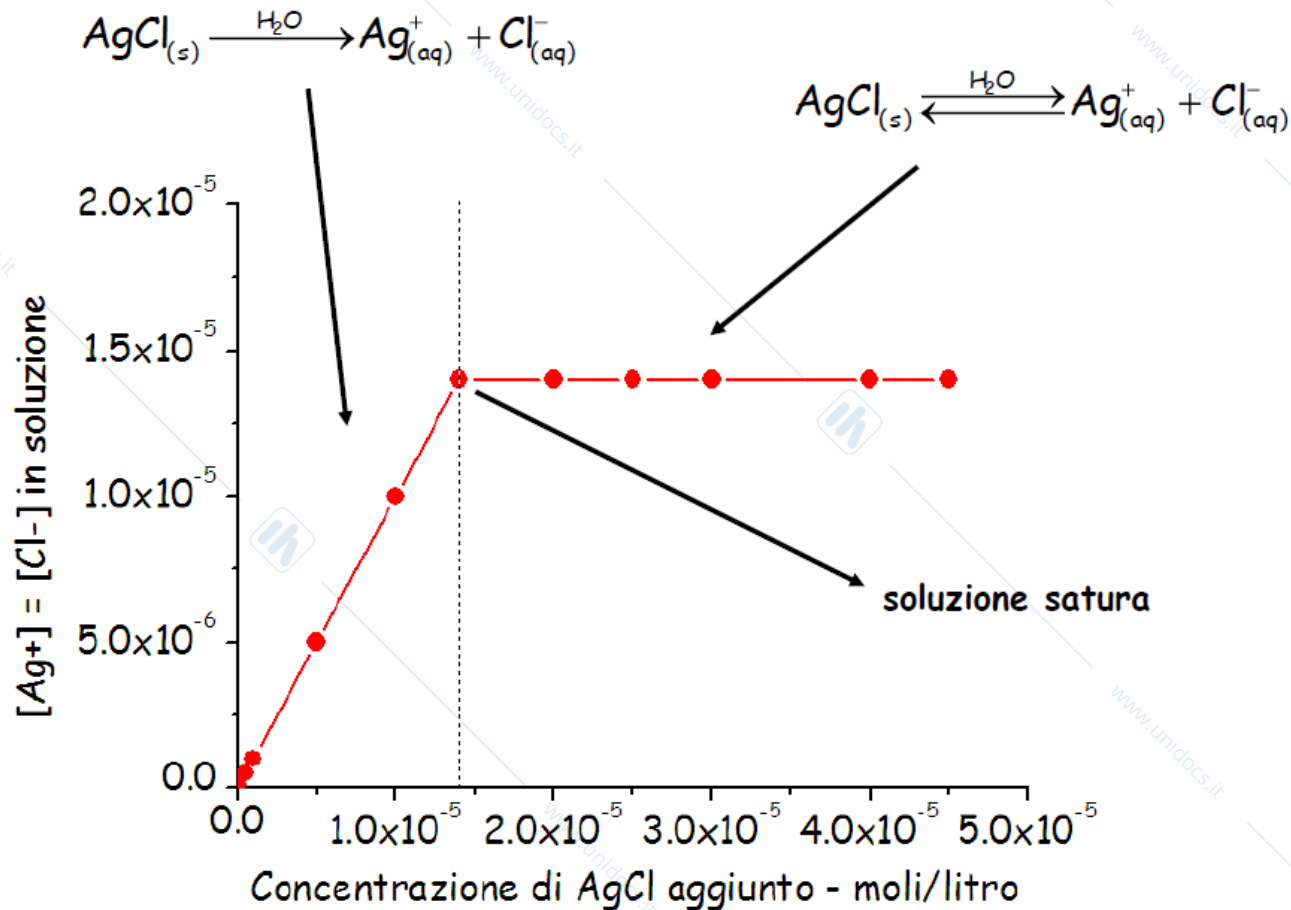
Sale solubile elettrolita forte



Sale solubile elettrolita debole



Precipitazione

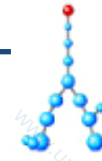


Q = quoziente di solubilità. Prodotto della concentrazione degli ioni.

Quando $Q < K_{ps}$ (il prodotto della concentrazione degli ioni è inferiore al K_{ps}) la soluzione non è satura ed il composto non precipita.

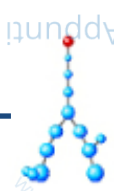
Quando $Q = K_{ps}$ o $Q > K_{ps}$ il composto precipita.

Precipitazione



Solubilità: massima quantità di sostanza che si scioglie in acqua ad una certa temperatura

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



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,...)

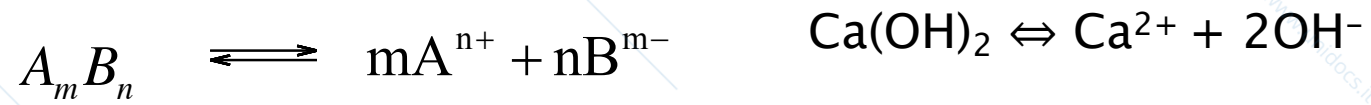
Il prodotto di solubilità, invece, è una costante di equilibrio e dipende solo dalla **temperatura**.

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:



$$K_{ps} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n \qquad \text{conc. degli ioni nella soluzione satura}$$

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

Precipitazione

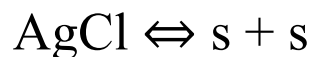


Stechiometria 1:1

ex: AgCl



$$K_{ps} = S \cdot S = S^2$$



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

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

Esempio1:

$$K_{ps}^{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$K_{ps}^{\text{AgBr}} = 5,0 \cdot 10^{-13}$$

$$K_{ps}^{\text{AgI}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$$



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

Esempio2:

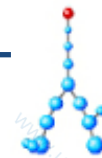
$$K_{ps}^{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$K_{ps}^{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = 27 \cdot 10^{-20}$$



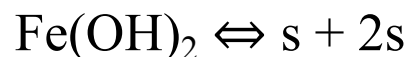
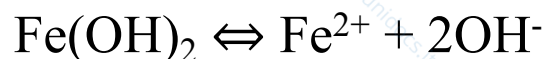
$$S^{\text{AgCl}} = S^{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = 10^{-5} \text{ moli/L}$$

Precipitazione



Stechiometria 2:1 o 1:2

ex: $\text{Fe}(\text{OH})_2$



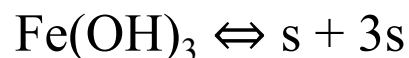
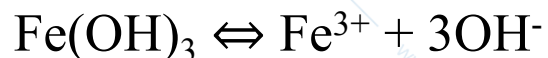
$$K_{ps} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = S \cdot (2S)^2$$

$$K_{ps} = (2S)^2 \cdot S = 4S^3$$

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

Stechiometria 3:1 o 1:3

ex: $\text{Fe}(\text{OH})_3$



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

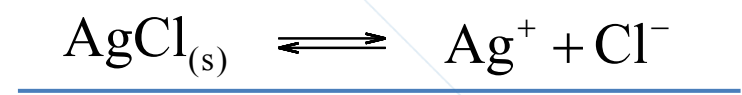
$$K_{ps} = (3S)^3 \cdot S = 27S^4$$

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

Precipitazione



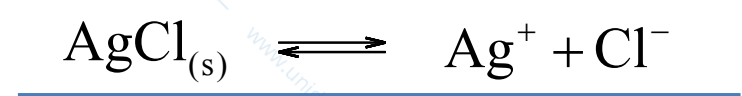
La solubilità di un sale diminuisce se nella soluzione satura è presente uno **ione in comune** con quelli del sale disciolto: applicazione del principio di Le Chatelier.



Concentrazione iniziale	solido	0	0
Concentrazione finale	solido	x	x

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

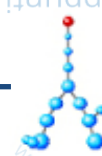
Per esempio la solubilità di AgCl diminuisce in presenza di NaCl 0,030M perché aumenta la concentrazione di Cl⁻.



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

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = x(x + 0,030) = x0,030 = 1,8 \times 10^{-10} \quad x = 6 \times 10^{-9} \text{ mol / L}$$

Precipitazione: effetto dello ione comune



La presenza di un sale “inerte” aumenta la solubilità di un sale scarsamente solubile

Sale inerte: i suoi ioni non interagiscono con gli altri ioni

Aggiungendo un sale ad una soluzione aumenta la forza ionica

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

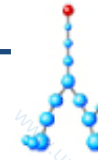
Esempio: una soluzione con NaCl 0.1M e CaCl₂ 0.2M

$$F_i = \frac{1}{2} (0.1 \cdot 1 + 0.1 \cdot 1 + 0.2 \cdot 4 + 0.4 \cdot 1) = 0.7$$

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, per questo motivo c'è meno attrazione tra ioni di carica opposta per formare sali insolubili

Precipitazione: effetto della forza ionica



Per tener conto della forza ionica le concentrazioni dovrebbero essere sostituite dalle attività:

$$A = C \cdot f$$

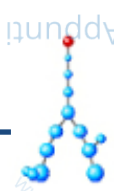
f: coefficiente di attività; misura la deviazione dal comportamento ideale. E' determinato sperimentalmente ed é compreso tra 0 e 1.

Per gli ioni è simile a 1 solo in soluzioni diluite, per le molecole neutre è sempre 1.

Forza ionica	Coeff. attività			
	Ioni monovalenti	Ioni bivalenti	Ioni trivalenti	Ioni tetravalenti
0.001	0.95	0.85	0.75	0.55
0.005	0.92	0.72	0.52	0.32
0.01	0.9	0.60	0.40	0.20
0.05	0.85	0.45	0.15	0.05
0.1	0.80	0.35	0.10	0.01

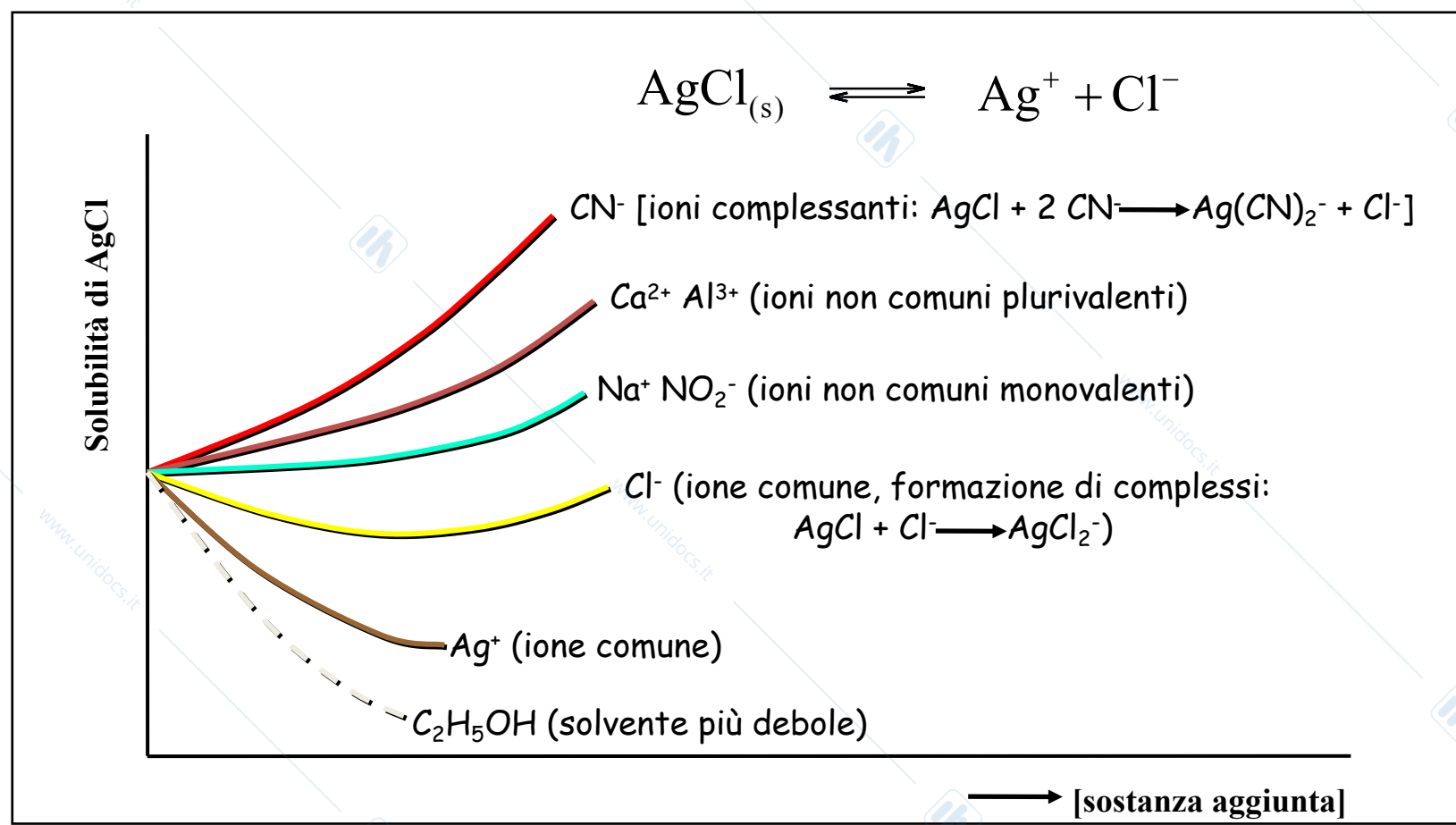
Se ↑ la forza ionica il coefficiente di attività ↓
 Se ↑ la carica degli ioni il coefficiente di attività ↓
 Se lo ione è piccolo gli effetti dell'attività sono maggiori

Precipitazione: effetto della forza ionica



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

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

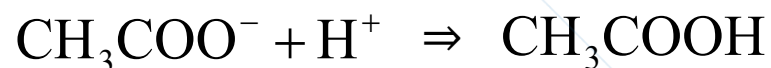
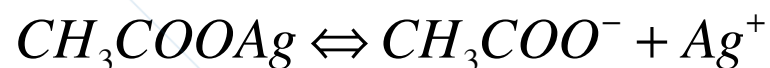


Precipitazione: effetto della forza ionica



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

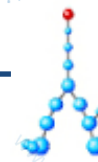
I sali derivanti da acidi deboli si sciolgono in presenza di un acido forte perché parte degli anioni vengono sottratti dall'equilibrio. Per esempio:



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

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

Precipitazione: effetto del pH



Calcolo della solubilità dell'acetato di argento (CH_3COOAg) al variare del pH

$$\text{Solubilità normale: } s = \sqrt{K_{ps}}$$

Se si aggiunge un acido, non si avrà più che $[\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, perché parte di CH_3COO^- reagisce con H^+ per formare CH_3COOH . Quindi si avrà:

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

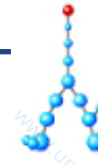
Ricavo $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ dalla K_{ps}

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{K_{ps}}{[\text{Ag}^+]}$$

e $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ dalla K_a

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

Precipitazione: effetto del pH



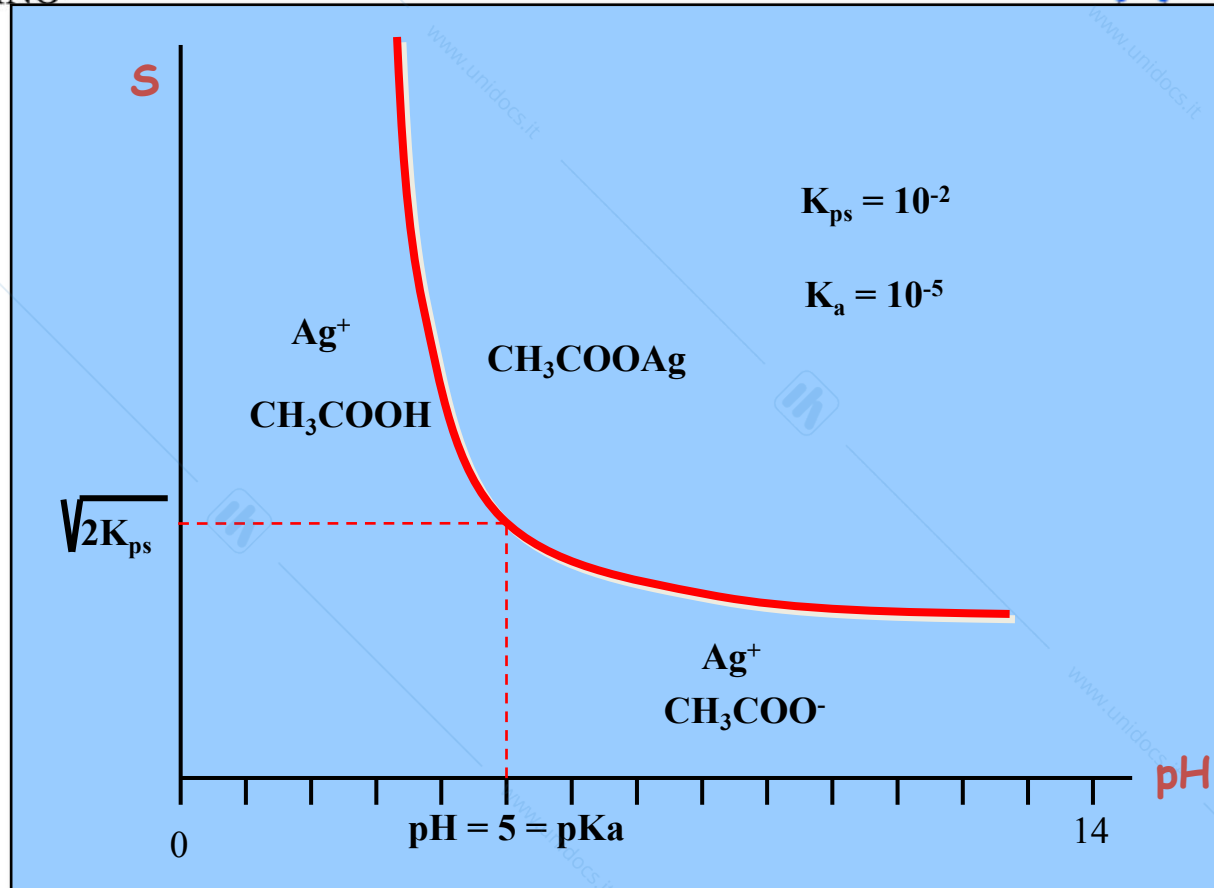
Calcolo della solubilità dell'acetato d'argento (CH_3COOAg) al variare del pH

$$s = [\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps}}{[\text{Ag}^+]} + \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{K_a} = \frac{K_{ps}}{[\text{Ag}^+]} + \frac{K_{ps}}{[\text{Ag}^+]} \frac{[\text{H}^+]}{K_a} = \frac{K_{ps}}{[\text{Ag}^+]} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right)$$

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

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

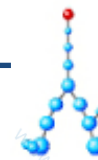
Precipitazione: effetto del pH



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)

Precipitazione: effetto del pH



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

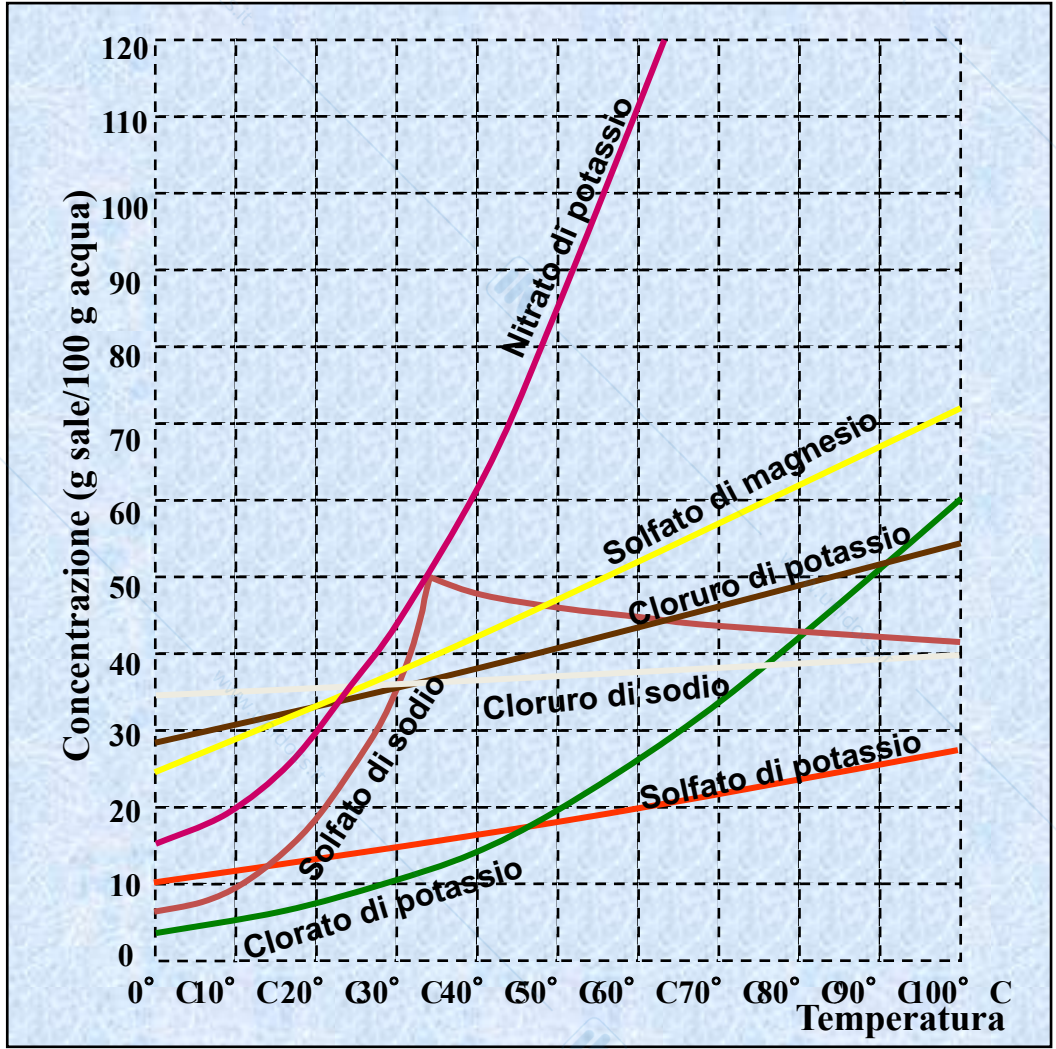
++ : solubile → solubile rapporto soluto/solvente 1:10
 + : solubile → solubile rapporto soluto/solvente 1:30
 - : insolubile

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 ⁺

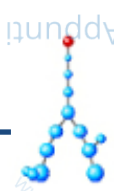
Precipitazione: effetto del pH



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



Solubilità e temperatura



Se due anioni formano sali poco solubili con un medesimo catione, oppure, se due cationi formano sali poco solubili con il medesimo anione, **il composto meno solubile è il primo a precipitare** quando la soluzione che li contiene entrambi viene trattata con il reattivo precipitante.

In questo modo è possibile separare quantitativamente due sali.

Per esempio trattando una miscela che contiene ioduri e cloruri con una soluzione di nitrato d'argento precipiterà prima lo ioduro d'argento, che è meno solubile, ed il cloruro di argento precipiterà quando in soluzione sarà rimasta solo una quantità trascurabile di ioduri.

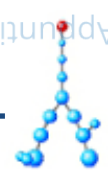
$$K_{ps}^{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = 1,8 \times 10^{-10}$$

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

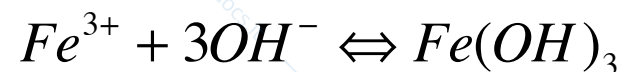
$$[Ag^+] = \frac{K_{psAgI}}{[I^-]} = \frac{K_{psAgCl}}{[Cl^-]} \rightarrow \frac{[I^-]}{[Cl^-]} = \frac{K_{psAgI}}{K_{psAgCl}} = \frac{8,3 \times 10^{-17}}{1,8 \times 10^{-10}} = 4,6 \times 10^{-7}$$

Uno ione si considera completamente precipitato quando la sua concentrazione iniziale diminuisce fino allo 0,01% cioè di 10000 volte. (Diff di concentrazione fra i sali per una separazione quantitativa 10^{-5})

Precipitazione frazionata



Molti cationi formano idrossidi poco solubili. Per esempio:

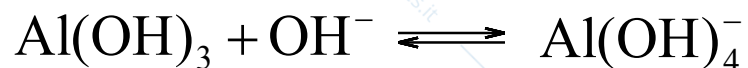
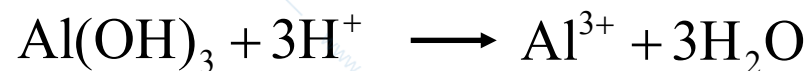


Il pH di precipitazione di un idrossido si può calcolare se è noto il prodotto di solubilità dell'idrossido stesso.

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

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:



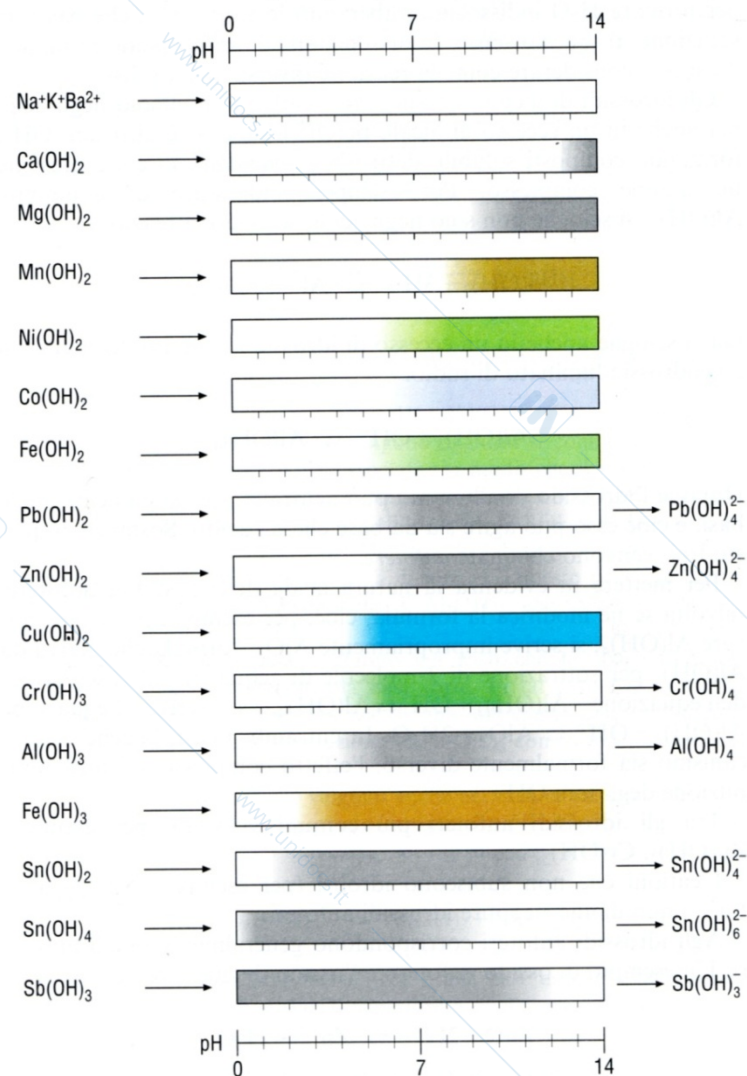
Sostanze di questo tipo vengono chiamate anfotere.

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

Precipitazione degli idrossidi

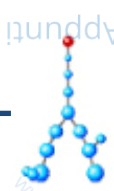


TABELLA 9-6 pH di precipitazione degli idrossidi.



= precipitazione parziale
 = precipitazione completa

Precipitazione degli idrossidi



È possibile separare quantitativamente come idrossidi da una soluzione che sia 0,10 M i cationi Fe³⁺ e Mg²⁺? Se si in quale intervallo di [OH⁻] è consentita?

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

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

Calcoliamo quale idrossido precipita prima:
Fe(OH)₃ inizierà a precipitare quando:

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

Precipiterà prima Fe(OH)₃ perchè richiede un [OH⁻] inferiore

$$[OH^{-}] = 2,7 \times 10^{-13} M \quad \text{pH nettamente acido}$$

Mg(OH)₂ inizierà a precipitare quando:

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

$$[OH^{-}] = 8,4 \times 10^{-6} M$$

Consideriamo di avere rimosso quantitativamente il Fe³⁺ quando la sua concentrazione sia 1/10000 rispetto a quella iniziale, quindi [Fe³⁺] << 1,0 × 10⁻⁵ M.

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

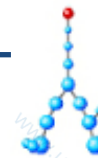
$$[OH^{-}] = \sqrt[3]{\frac{2 \times 10^{-39}}{1,0 \times 10^{-5}}} = 5,85 \times 10^{-12} M$$

Poiché la concentrazione di [OH⁻] richiesta per rimuovere tutto il Fe³⁺ è inferiore a quella richiesta per precipitare Mg(OH)₂ i due cationi si possono separare quantitativamente

Precipitazione frazionata idrossidi

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

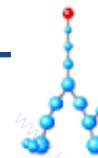


In alternativa possiamo calcolare quale sarà la $[Fe^{3+}]$ nel momento in cui incomincia a precipitare $Mg(OH)_2$:

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

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

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

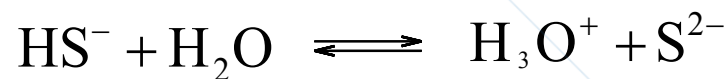


Molti cationi formano solfuri poco solubili con K_{ps} che variano da 10^{-10} a 10^{-90} .

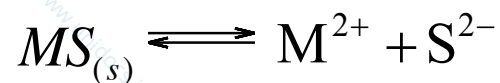
In analisi vengono quindi precipitati mediante ioni S^{2-} la cui concentrazione può essere variata in un intervallo



$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]} = 1,1 \times 10^{-7}$$



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



$$K_{ps} = [M^{2+}][S^{2-}]$$

Solubilità = $[M^{2+}]$

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

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

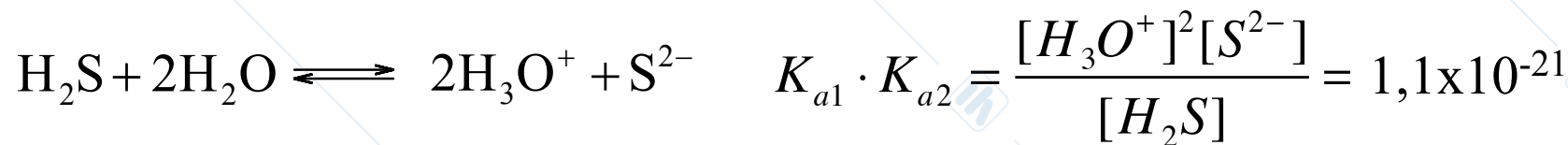
Precipitazione dei solfuri



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

Quindi

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



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

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

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

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

Precipitazione dei solfuri

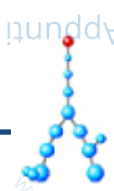
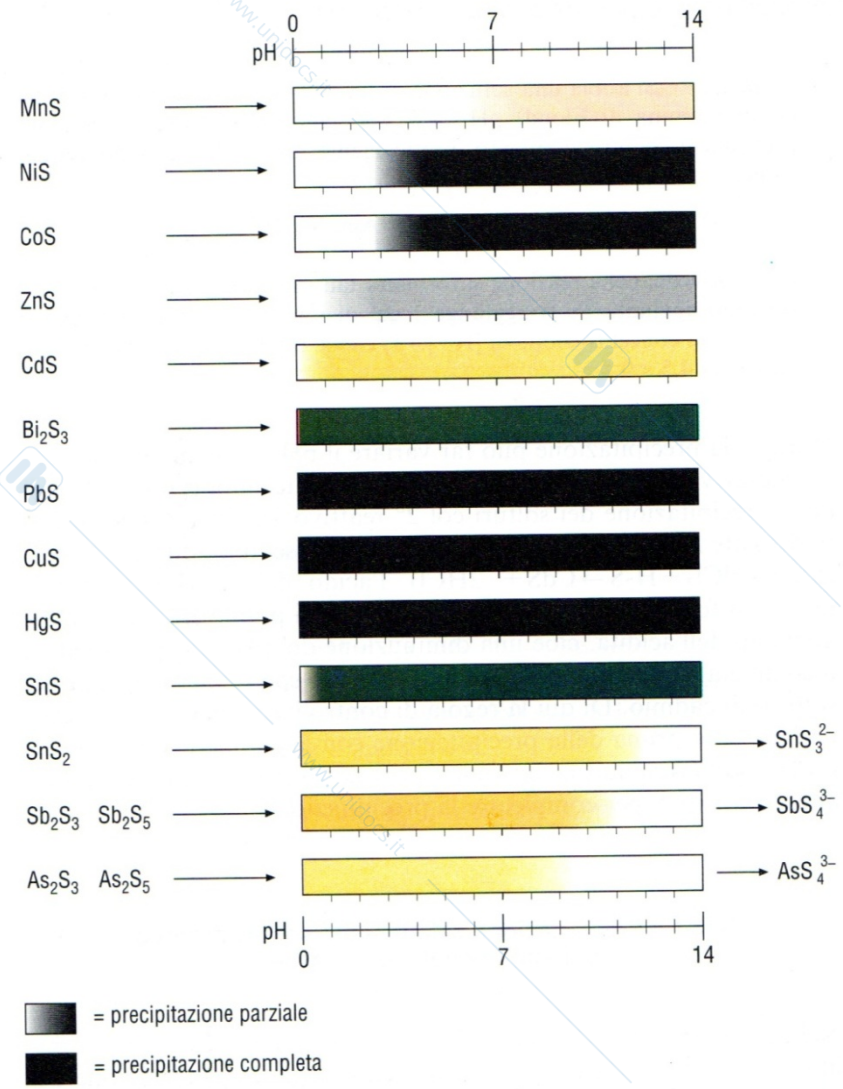


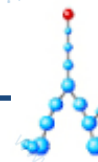
TABELLA 9-13 pH di precipitazione dei solfuri.



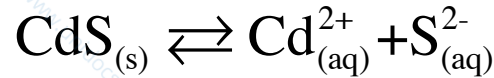
Precipitazione dei solfuri

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

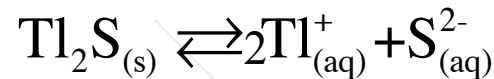
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari



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:

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

$$[\text{S}^{2-}] = 6 \times 10^{-20} \text{ M}$$

CdS inizierà a precipitare quando:

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

$$[\text{S}^{2-}] = 2 \times 10^{-26} \text{ M}$$

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

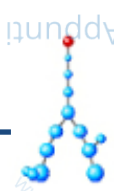
Consideriamo di avere rimosso quantitativamente il Cd^{2+} quando la sua concentrazione sia 1/10000 rispetto a quella iniziale, quindi $[\text{Cd}^{2+}] \ll 1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$.

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

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

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

Precipitazione frazionata solfuri



In alternativa possiamo calcolare quale sarà la $[Cd^{2+}]$ nel momento in cui incomincia a precipitare Tl_2S : $K_{ps}^{CdS} = [Cd^{2+}] \times [6 \times 10^{-20}] = 2 \times 10^{-27}$

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

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 .

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

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

Per incominciare la precipitazione di Tl_2S :

Per la precipitazione completa di CdS :

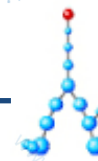
$$[H_3O^+]^2 = \frac{1,1 \times 10^{-22}}{2 \times 10^{-22}} = 0,55 M$$

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

$$[H_3O^+] = 0,74 M \quad pH = 0.13$$

$$[H_3O^+] = 0,045 M \quad pH = 1.347$$

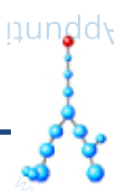
Precipitazione frazionata solfuri



Regole di solubilità dei sali

- 1) Tutti i composti costituiti da metalli alcalini (gruppo IA) sono solubili in acqua;
- 2) Tutti i nitrati (NO_3^-), perclorati (ClO_4^-), clorati (ClO_3^-), acetati (CH_3COO^-), sono solubili in acqua;
- 3) Tutti i sali d'ammonio sono solubili in acqua;
- 4) Tutti i sali contenenti cloruri, bromuri e ioduri sono solubili tranne quelli di argento, piombo e mercurio (1+);
- 5) 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+} ;
- 6) Tutti gli idrossidi sono poco solubili ad eccezione degli idrossidi del gruppo IA e dello ione ammonio;
- 7) Tutti i solfuri sono insolubili ad eccezione di quelli del gruppo IA e IIA (alcalini e alcalino terrosi);
- 8) 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;

Solubilità



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 NH₃, CO, NO, ...

Un esempio è il catione tetraamminorame in cui i quattro legami si formano per donazione di una coppia di elettroni dell'atomo di N dell'ammoniaca (:NH₃) allo ione Cu²⁺.



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 NO₃⁻ è un legante molto debole, mentre gli ioni CN⁻ hanno una forte tendenza a donare elettroni e formano complessi stabili con moltissimi cationi.



Complessi

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari



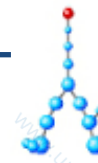
Non tutti i cationi hanno uguale tendenza ad accettare coppie di elettroni dai leganti e quindi a formare complessi. I migliori accettori sono quei cationi che hanno un'alta carica, piccolo diametro ed orbitali esterni non completamente pieni.

I migliori accettori sono gli ioni dei metalli di transizione e gli elementi dei 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.

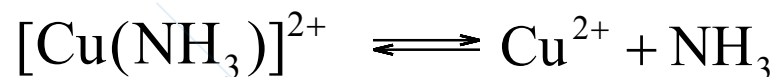
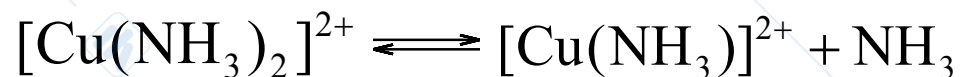
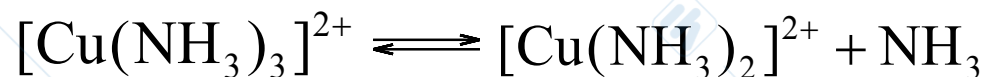
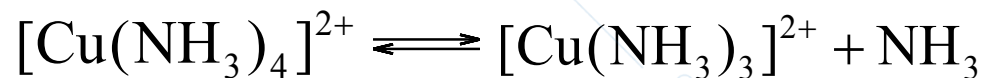
Nei complessi il numero di coordinazione del metallo è maggiore del suo numero di ossidazione. Viene determinato in modo empirico, non è correlato alla carica.

Complessi



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 di instabilità:

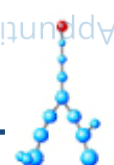
$$k_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+} [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}$$

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

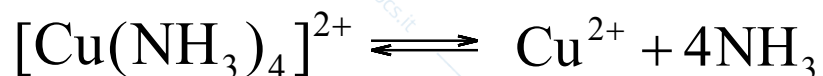
$$k_3 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+} [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}}$$

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

Complessi: stabilità



La reazione di dissociazione globale è:



cui corrisponde la costante globale:

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

$K_i =$ costante di instabilità

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

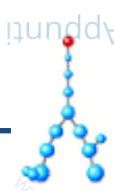
$$\text{p}K_i = -\log K_i$$



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

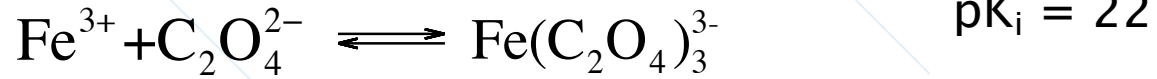
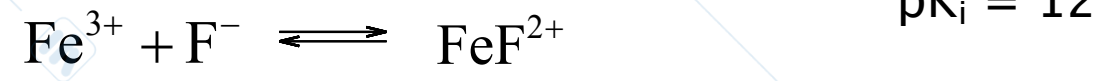
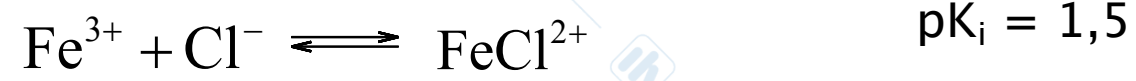
$1/K_i = \beta_n =$ costante di stabilità o di formazione

Complessi



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 Fe(NO₃)₃ aggiungiamo diversi complessanti del Fe(III) (cloruri, fluoruri, ossalati):



In questi complessi lo ione Fe³⁺ è gradatamente 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 Fe³⁺ liberi e quindi quanto meno stabile è il complesso.

Complessi: effetto mascherante

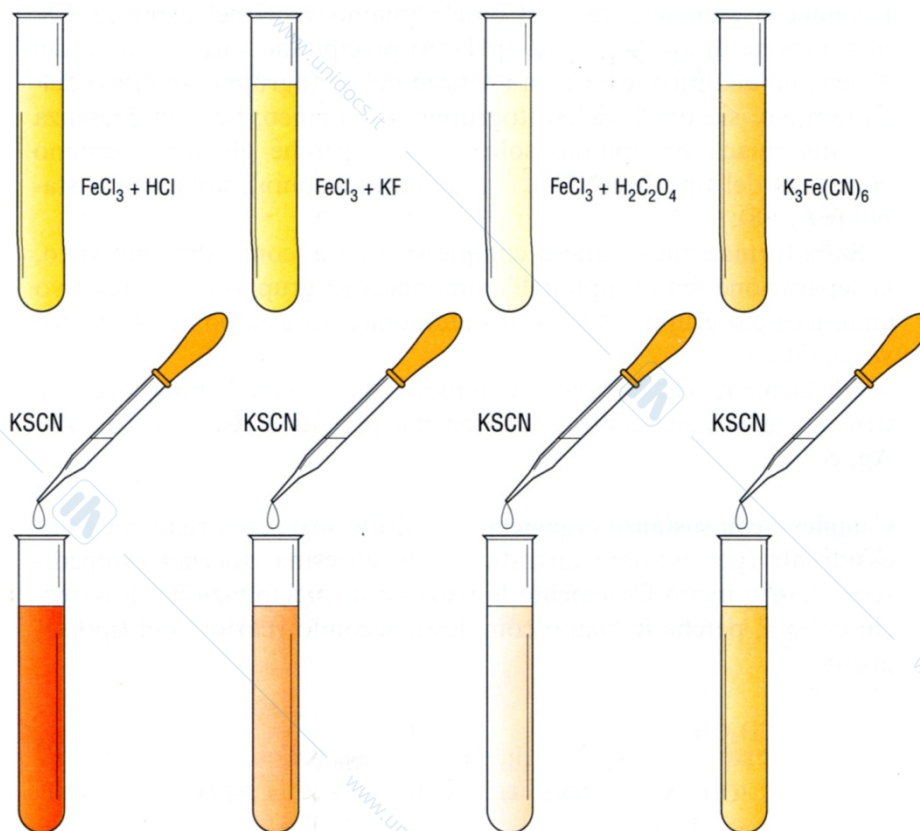
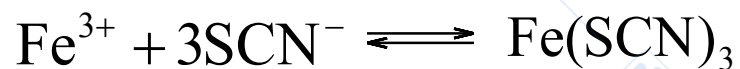
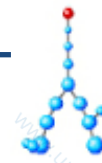


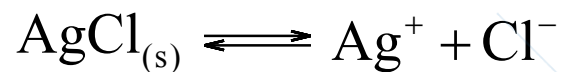
FIGURA13-8 L'effetto mascherante dei complessi. Soluzioni di ioni Fe³⁺ contenenti vari complessanti vengono trattate con KSCN; il composto Fe(SCN)₃ di colore rosso vivo si forma più facilmente nella soluzione cloridrica.



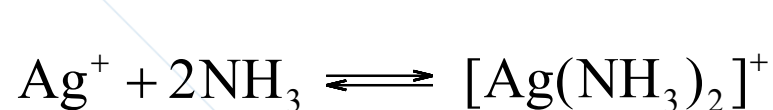
Complessi: effetto mascherante



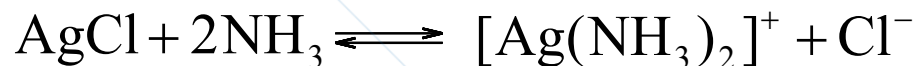
Esempio:



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

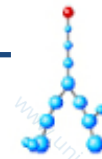


$$K_i = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 10^{-7}$$



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.

Complessi e precipitazione



Esempio:

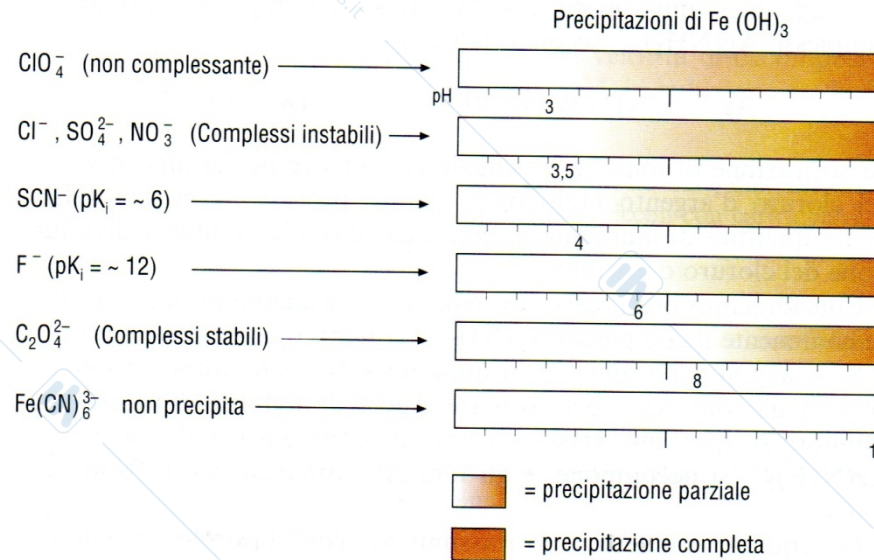


FIGURA 15-1 Il pH di precipitazione di Fe(OH)₃ in presenza di vari complessanti.

Il pH di precipitazione di Fe(OH)₃ è legato direttamente alla concentrazione degli ioni Fe³⁺ liberi e quindi alla stabilità del complesso. Minore è [Fe³⁺] maggiore è il pH di precipitazione.

In assenza di complessanti Fe(OH)₃ precipita a pH = 3.

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

Complessi: influenza di K_i



Ossidazioni sono tutte le reazioni che avvengono con perdita di elettroni.

Una riduzione è una reazione in cui un atomo o uno ione acquista uno o più elettroni.

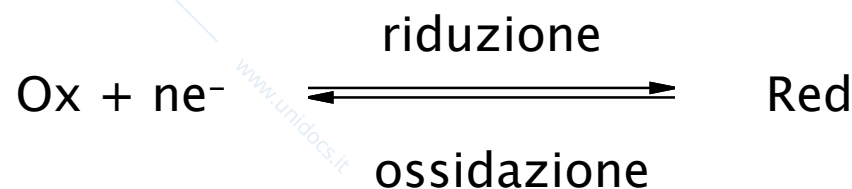
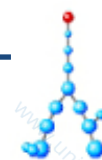
Una sostanza per ossidarsi, cioè per cedere elettroni, richiede un reagente, detto ossidante, che acquista quegli stessi elettroni, cioè che subisca una riduzione. Ogni reazione di ossidazione avviene contemporaneamente ad una reazione di riduzione: la reazione complessiva si chiama **reazione di ossido-riduzione**.

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.

Redox



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.

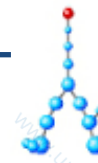
Se la forma ridotta è pochissimo stabile, cioè se ha molta tendenza ad ossidarsi, allora si parla di forte riducente.

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



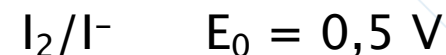
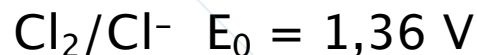
Potenziali standard di riduzione: esprimono la tendenza di una coppia redox a subire il processo di riduzione (maggiore è il potenziale maggiore è il potere ossidante)

Redox

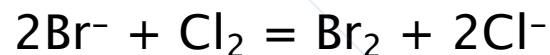
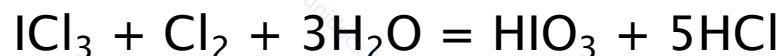
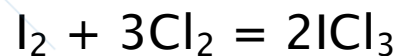
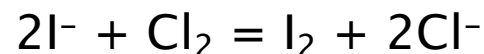


Quando una miscela di due ossidanti viene trattata con un riducente, è l'ossidante più forte quello che viene ridotto per primo.

Ossidazione di ioduri e bromuri con acqua di cloro

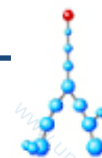


Trattando una soluzione che contiene ioduri e bromuri con acqua di cloro si ossida prima lo ioduro, il riducente più forte, e poi si ossida il bromuro.



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

Redox

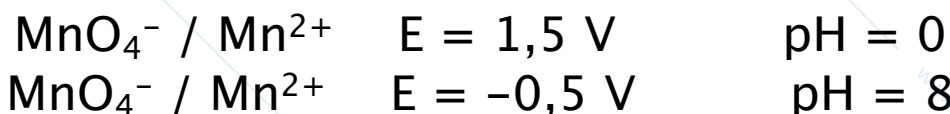


Il potenziale di ossidazione di un ossidante può variare in funzione del pH se l'ossidante reagisce secondo una reazione in cui intervengono H⁺.

Per esempio:

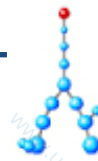


Al diminuire dell'acidità diminuisce anche il potenziale.



In soluzione acida il permanganato agisce da forte ossidante riducendosi facilmente a Mn(II), in soluzione basica invece Mn(II) si ossida facilmente a permanganato.

Redox: influenza del pH



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).

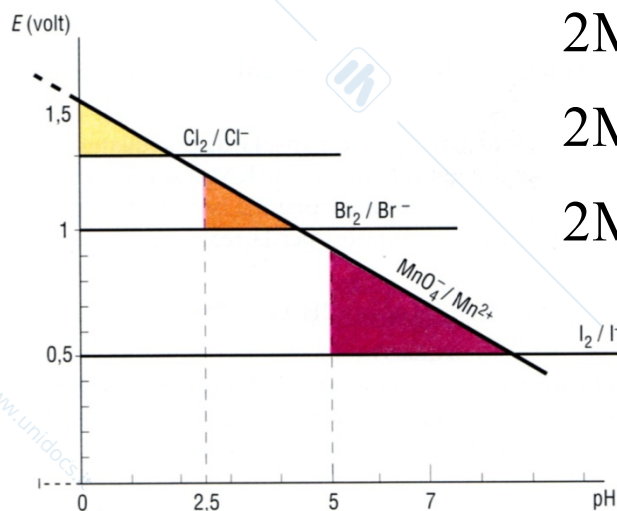
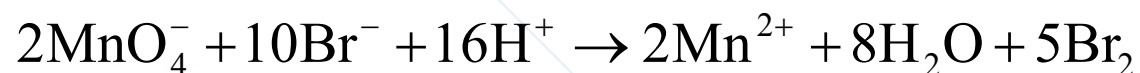
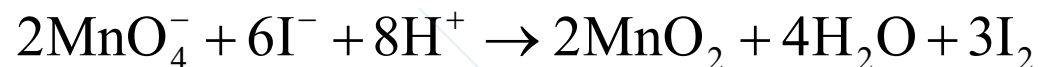


FIGURA 11-1-1 Ossidazione degli alogenuri con permanganato.



(formazione del biossido di manganese)

In provetta rimarranno solo i cloruri, iodio e bromo possono essere allontanati utilizzando una fase organica come cloroformio)

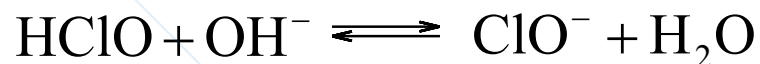
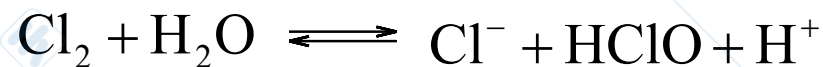
Redox



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:



Redox: dismutazione



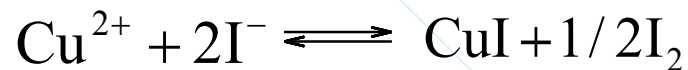
Influenza dei sali precipitati

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 (I gioielli d'argento a contatto con l'acqua (cloruri) e con l'aria (solfuri) si ossidano).

Come si pulisce l'argento?

- Prodotti contenenti ammoniaca (formazione di diaminoargento $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$)
- Fogli di alluminio (redox $\text{Al} + 3\text{Ag}^+ = 3\text{Ag} + \text{Al}^{3+}$)

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.



Redox