

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TERAMO

CL. in BIOTECNOLOGIE

Anno Accademico 2021/2022

CHIMICA ANALITICA

EQUILIBRI IN SOLUZIONE

- Equilibri simultanei
- Solubilità
- Forza ionica
- Precipitazione frazionata
- Equilibri di complessazione

Prof. Manuel Sergi



msergi@univ-ter.it

LA SOLUBILITÀ

È la massima quantità di una sostanza che si può sciogliere in una determinata quantità di solvente a una certa temperatura



È la concentrazione della soluzione satura



Equilibri simultanei

Per calcolare la solubilità di un sale in sistemi complessi dobbiamo tenere conto di tutti gli equilibri presenti nel sistema

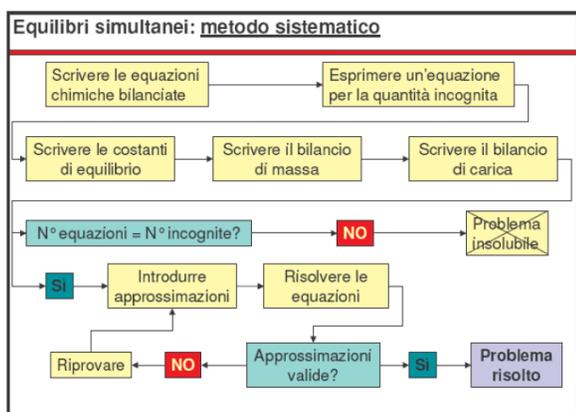
Effetto di ioni comuni

Equilibri acido-base

Equilibri di complessazione

Equilibri redox

Effetto della forza ionica



Equilibri di solubilità



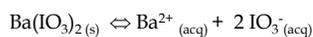
CaSO_4	$K_{ps} = 2.5 \cdot 10^{-7}$
AgCl	$K_{ps} = 1.8 \cdot 10^{-10}$
Mg(OH)_2	$K_{ps} = 7.1 \cdot 10^{-12}$
CuS	$K_{ps} = 6.0 \cdot 10^{-36}$

Un sale scarsamente solubile sarà solo parzialmente dissociato in acqua.

Questo significa che il solido è in equilibrio con i suoi ioni dissociati presenti in soluzione.

CaSO_4	$K_{ps} = 2.5 \cdot 10^{-7}$
AgCl	$K_{ps} = 1.8 \cdot 10^{-10}$
Mg(OH)_2	$K_{ps} = 7.1 \cdot 10^{-12}$
CuS	$K_{ps} = 6.0 \cdot 10^{-36}$

Per una soluzione satura di $\text{Ba(IO}_3)_2$:



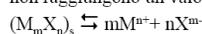
$$K_e = \frac{[\text{Ba}^{2+}] [\text{IO}_3^-]^2}{[\text{Ba(IO}_3)_2(\text{s})]}$$

$$K_e [\text{Ba(IO}_3)_2(\text{s})] = K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{IO}_3^-]^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

K_{ps} = **prodotto di solubilità**, non dipende dalla quantità di solido finché ne è presente un po'

Si possono consultare delle tabelle in cui viene riportato K_{ps} in acqua per tutti i sali scarsamente solubili

Supponiamo di aggiungere un solido ionico M_mX_n ad un certo volume di acqua. Se la quantità è piccola si ha completa dissoluzione del solido, con conseguente ionizzazione, che procede fino a quando le $[X^{n-}]_{eq}$ e $[M^{m+}]_{eq}$ non raggiungono un valore max costante.



La costante di equilibrio $K_{ps} = a_M^m \cdot a_X^n / a_{M_mX_n}$

Essendo $a_{M_mX_n}$ unitaria

$$K_{ps} = a_M^m \cdot a_X^n \quad \text{Costante del prodotto di solubilità.}$$

Le soluzioni sature sono in genere molto diluite per cui $\gamma_{\pm} = 1$, quindi la K espressa in genere con le concentrazioni:

$$K_{ps} = [X^{n-}]^n [M^{m+}]^m$$

Prodotto di solubilità: esempio 1

Calcolare la solubilità dell'Argento cloruro, AgCl ($M = 143.3 \text{ g mol}^{-1}$):

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = 10^{-10}$$

L'equilibrio è descritto dall'equazione:



Dall'equilibrio osserviamo che:

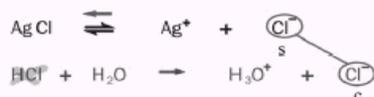
$$[Ag^+] = [Cl^-]$$

quindi $10^{-10} = [Ag^+]^2 \longrightarrow [Ag^+] = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

La solubilità di AgCl è data da: $S = 10^{-5} \cdot 143.3 = 1.433 \text{ mg L}^{-1}$

Effetto dello ione a comune

In presenza di uno ione a comune la solubilità viene sempre repressa



Il calcolo di s è ancora semplice, perché s è usualmente piccolo, ma qui diventa trascurabile rispetto a c

$$[Cl^-] = c + s \approx c$$

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

$$s(s + c) = K_{ps}$$

$$s = \frac{K_{ps}}{c}$$

Effetto della forza ionica

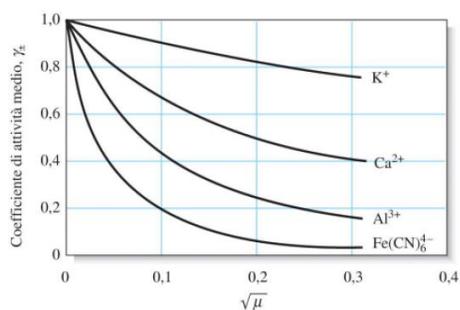
L'uso delle concentrazioni nella K_{ps} non comporta errori grossolani se la forza ionica della soluzione è bassa. In caso contrario occorre tenere conto dei valori di γ_{\pm} .

$$K_{ps} = K'_{ps} \cdot \gamma_{\pm}^{(m+n)}$$

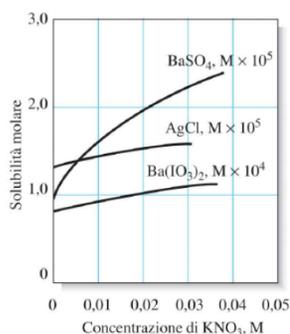
Se la forza ionica cresce, i γ_{\pm} diminuiscono. In presenza di elettroliti che non hanno ioni in comune con il composto insolubile, la solubilità aumenta.

A causa di questo effetto, anche la diminuzione di solubilità osservata per aggiunta di elettroliti aventi uno ione comune, è sempre $<$ a quella prevista usando nei calcoli la concentrazione.

Effetto della forza ionica sui coefficienti di attività



Effetto della concentrazione di un elettrolita sulla solubilità di vari sali



Separazione di ioni per precipitazione frazionata

Molti agenti precipitanti consentono la separazione degli ioni basandosi sulle differenze di solubilità. Simili separazioni richiedono un attento controllo del reagente. Spesso tale controllo viene realizzato controllando il pH della soluzione con opportuni tamponi.

Applicazioni analitiche della formazione di precipitati

La formazione di composti poco solubili può essere validamente impiegata a scopi analitici

- 1) Metodi gravimetrici: l'analita viene separato dagli altri costituenti sotto forma di fase pura, in genere un composto di composizione nota e definita



Nelle tecniche di **PRECIPITAZIONE** l'analita viene separato sotto forma di un composto insolubile, di cui si determina la massa per poi risalire alla sua concentrazione.



Gravimetria

Principali operazioni

PRECIPITAZIONE

Raffreddamento
Modifica di solvente

DIGESTIONE

Riposo a contatto con l'acqua madre: migliora purezza e filtrabilità

FILTRAZIONE

Su carta o su crogiolo filtrante di Gooch

LAVAGGIO

Rimozione delle impurezze e dell'eccesso di reattivo

ESSICCAZIONE

Rimozione dell'umidità e preliminare alla eventuale calcinazione

CALCINAZIONE

Trasforma il solido in una forma chimicamente definita

RAFFREDDAMENTO E PESATA

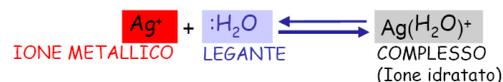
Queste ultime operazioni si ripetono fino a peso costante

Equilibri di COMPLESSAZIONE

I complessi sono composti di coordinazione tra un **catione metallico**, carente di elettroni, e come tale *acido di Lewis*, in grado cioè di acquistare coppie di elettroni, e un numero variabile di gruppi definiti **leganti**, ricchi di doppietti elettronici che si possono comportare da *basi di Lewis*, disponendosi intorno allo ione metallico.

Il numero di leganti coordinati dal metallo dipende principalmente dalle dimensioni reciproche dello ione metallico e dei leganti; tale numero viene definito **numero di coordinazione**.

In realtà uno ione metallico in soluzione acquosa non si trova isolato, ma è coordinato da un certo numero di molecole d'acqua



La formazione di un complesso, può essere quindi interpretata come la reazione di spostamento del LEGANTE H₂O da parte di un LEGANTE più energetico



Numero di coordinazione (CN):

numero massimo di legami covalenti formati da un catione in un solido ionico o in un complesso.

il metallo svolge il ruolo di centro di coordinazione

il numero di coordinazione definisce anche la geometria del complesso.

$CN = 2$. Geometria lineare: $[H_3NAgNH_3]^+$, $[ClCuCl]^-$

$CN = 3$. Geometria planare o piramidale. E' piuttosto raro.

$CN = 4$. Due geometrie principali: tetraedrica (zinco);
planare-quadrata (rame).

$CN = 6$. I sei leganti si legano in genere ai vertici di un ottaedro.

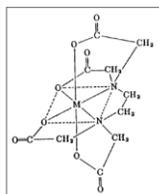
I leganti possono condividere con il metallo coordinante uno o più doppietti elettronici ovvero stabilire uno o più legami con il metallo

Leganti monodentati: NH_3 , Cl^- , H_2O

Leganti bidentati: $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$, $\begin{matrix} COO^- \\ | \\ COO^- \end{matrix}$



Legante esadentato: EDTA



leganti

Monofunzionali (monodentati)

Ogni legando dona una sola coppia di elettroni. Ad esempio CN^- si lega attraverso un solo atomo, quello di C

Polifunzionali (polidentati o chelanti)

Ogni legando dona più coppie di elettroni, formando chelati. Ad esempio l'etilidiammina dona due doppietti attraverso due atomi di azoto, l'adenosintrifosfato, ATP, attraverso 4 atomi.

La reazione di complessazione porta alla formazione del complesso:

$$M + L \rightleftharpoons ML \quad K_{f1} = \frac{a_{ML}}{a_M a_L} = \frac{[ML]}{[M][L]} \cdot \frac{\gamma_{ML}}{\gamma_M \gamma_L} = K_{f1} \cdot \frac{\gamma_{ML}}{\gamma_M \gamma_L} \quad (0.1)$$

La costante K_{f1} si chiama costante termodinamica di complesso-formazione.

Se lo ione metallico reagisce con più di una mole di legante L si ha una serie di reazioni di complesso-formazione successive:



Equazioni di massa

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]$$

$$C_L = [L] + [ML] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n]$$

Mascheramento

Si può utilizzare un complessante per evitare l'interferenza di un elemento nella determinazione di un altro. In una miscela di Al^{3+} e Mg^{2+} si può mascherare Al^{3+} con F⁻ lasciando che Mg^{2+} venga titolato con EDTA, mentre Al non è complessato da EDTA, essendo legato al fluoruro

- Il cianuro maschera Cd^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , non maschera Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} .
Il cianuro a pH inferiore a 11 è sotto forma di HCN!!
- Il fluoruro maschera Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Be^{2+} , ma in ambiente acido F⁻ diventa HF.

Solubilità e complessazione

La presenza di un legante in soluzione può modificare drasticamente la solubilità di un sale

