

Fattori che influenzano il pH; oltre alla $[H^+]$ e $[OH^-]$ si ha:
 (i) effetto solvente (vedi livellamento H_2O o andamento K_w versus T)

Effetto della temperatura: $pK_a^{H_3PO_4} = 2.15$ a $25^\circ C$ diventa 2.28 a $50^\circ C$

Effetto solvente diverso da H_2O : $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$ $K_{autoprot.}^{EtOH} = 7.9 \cdot 10^{-20}$
 $K_{autoprot.}^{NH_3} = 2 \cdot 10^{-28}$ pH^{EtOH} da 0 a 19.1, pH^{NH_3} da 0 a 27.7!!

ACIDI e BASI FORTI

In prima approssimazione per acidi e basi forti con C_A o C_B
 $> 1.0 \cdot 10^{-6} M$ $[H^+] = C_A$ $[OH^-] = C_B$

Attenzione a quando $[H^+] < 1.0 \cdot 10^{-6} M$ o addirittura $[H^+] < 1.0 \cdot 10^{-7} M$
 (idem per OH^-). Come si affronta il problema?

Es. HNO_3 $1.10^{-8} M$ si si approssima $[H^+] = 1.10^{-8} M$ verrebbe fuori l'assurdo $pH = 8!$ (ma è un acido!). Allora si procede così:

$[H^+]_{HNO_3} = C_{HA}$ (è forte infatti)

$[H^+]_{H_2O} = [OH^-]_{H_2O}$

$[OH^-]_{H_2O} = [OH^-]$

$[OH^-] = K_w / [H^+]_{TOT}$

$[H^+]_{TOT} = C_{HA} + \frac{K_w}{[H^+]_{TOT}}$ 2° grado in $[H^+]$ (vedi sotto)
 d'altra parte $[H^+]_{TOT} = [H^+]_{H_2O} + [H^+]_{HNO_3}$ ne consegue

$[H^+]_{TOT}^2 = C_{HA} [H^+]_{TOT} + K_w$ $[H^+]_{TOT}^2 - C_{HA} [H^+]_{TOT} - K_w = 0$

Sostituendo $C_{HA} = 1.10^{-8} M$ e $K_w = 1.10^{-14}$ si ha, risolvendo,

$[H^+]_{TOT} = 1.05 \cdot 10^{-7}$ che porta $pH = 6.98$ leggermente acido

Per una base sarebbe identico fatto salvo che l'eq. ne

di II grado diventa $[H^+]_{TOT}^2 + C_B [H^+]_{TOT} - K_w = 0$ e quindi

se fosse $NaOH$ $1.10^{-8} M$ pH verrebbe 7.02 .

ACIDI e BASI DEBOLI

Si ricorda quanto già appreso nel corso di Chimica Generale.

Le formule per il calcolo del pH sono nella pagina che segue:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{C_{HA} - [H^+]}$$

da cui se $[H^+] = [A^-] = x$ $K_a = \frac{x^2}{C_{HA} - x}$

$$K_b = \frac{[OH^-][B^+]}{C_{BOH} - [OH^-]}$$

da cui se $[OH^-] = [B^+] = x$ $K_b = \frac{x^2}{C_{BOH} - x}$

Approssimazione $\begin{cases} C_{HA} \gg x & \text{se } K_a \text{ e } \bar{e} < 1 \cdot 10^{-4} \text{ M} \\ C_{BOH} \gg x & \text{se } K_b \text{ e } \bar{e} < 1 \cdot 10^{-4} \text{ M} \end{cases}$

Attenzione al problema dell'attività (vedi Tab. 8.5 pag. 190)

ES. $[H^+] = 1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ $\gamma_{H^+} = 0,825$ $pH_{reale} = 1,08$ $pH_{fittizio} = 1,00$

Quello che conta in fatti è $a_{H^+} = \gamma_{H^+} [H^+]$. Idem per OH^-

Cosa accade se ad un acido o ad una base deboli aggiunge il suo coniugato? Semplice, es. ad HA si aggiunge A^-

$$\begin{cases} [HA] = C_{HA} - [H^+] \\ [A^-] = C_{A^-} + [H^+] \end{cases}$$

In fatti se si aggiunge A^- questo è uguale alla sua $C_{anionica}$ maggiorata degli A^- provenienti dall'acido che sono uguali agli H^+ .

Combinando le due $[H^+]^2 + (C_{A^-} + K_a)[H^+] - K_a C_{HA} = 0$

Analogia formula per le basi, ricordando sempre che $K_a \cdot K_b = K_w$ (regola della coppia acido-base coniugata).

SOLUZIONI TAMPONE

ACIDI o BASI DEBOLI in PRESENZA DI LORO CONIUGATI: si oppongono a variazioni di pH per aggiunte moderate di acidi o basi.

L'equazione che le regola è facilmente derivabile dall'equilibrio e si chiama eq.ne di Henderson-Hasselbach:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \log K_a = \log [H^+] + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad \text{da cui}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad \text{da cui} \quad \frac{[A^-]}{[HA]} = 10^{(pH - pK_a)}$$

Si nota che per tamponi equimolecolari $pH = pK_a$

POTERE TAMPONE = CAPACITA' di OPPOSISI A SIGNIFICATIVE

VARIACIONI DI PH IN SEGUITO ALL'AGGIUNTA DI ACIDI O BASI, OSSIA Q.TA' IN MOLLI DI ACIDO O BASE FORTE CHE DEVE ESSERE AGGIUNTA A 1 LITRO DI SOLUZIONE TAMPONE PER AVERE VARIAZIONE DI UN'UNITA PH.

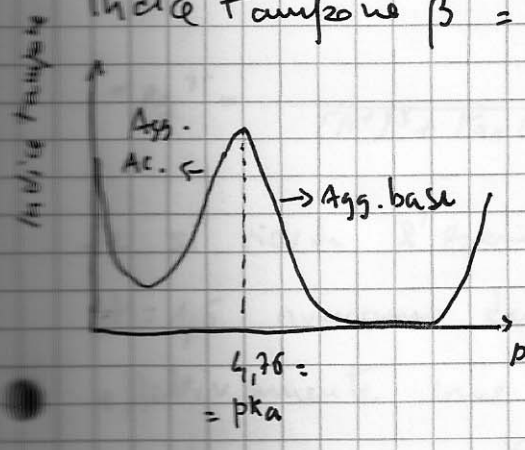
Si abbia 1 L tampone $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 0,1 M in entrambi $K_{a \text{HCO}_3^-} = 4,69 \cdot 10^{-11}$ $\text{pKa} = 10,329$ $\text{pH tampone} = \text{pKa}$

Es. aggiunta acido forte $\text{pH} = 9,329 = 10,329 + \log \left(\frac{0,1-x}{0,1+x} \right)$
variazioni un'unita $\text{A}^-_{iniz.}$ $\text{HA}_{iniz.}$

Infatti l'acido fa diminuire A^- perché ci reagisce e fa aumentare HA di conseguenza. $0,1 = \frac{0,1-x}{0,1+x}$ togliendo i pH/pKa e i log.

$x = 0,081$ moli acido forte per 1 L tampone.

Indice tampone $\beta = - \frac{d \text{Acido}}{d \text{pH}} = \frac{d \text{Base}}{d \text{pH}}$ vedi grafico 8,7 pg. 197



2. In acido e base necessarie per ottenere una data variazione di pH: max. efficienza vicino pKa. Incrementi a pH molto elevati o molto bassi dovuti ad acido o base aggiunti senza ormai più tampone: a quel punto è

l'acqua che si oppone.

ACIDI ~~MONOPROTICI~~ POLIPROTICI ~~DEBOLI~~ (POLIOSSIDRICHE) (BASI)

Acido più H^+ e OH^- originano varie specie chimiche in soluzione per cui è importante conoscere le cosiddette frazioni delle specie.

Esempio del caso di acido monoprotico $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$

$$\alpha_{\text{HA}} = \frac{[\text{HA}]}{C_{\text{HA}}} = \frac{[\text{HA}]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} \quad \alpha_{\text{A}^-} = \frac{[\text{A}^-]}{C_{\text{HA}}} = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]}$$

$$\text{Ma } K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \text{ e quindi } \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a / [\text{H}^+] \text{ allora}$$

$$\alpha_{HA} = \frac{[HA]/[A^-]}{1 + \frac{[HA]}{[A^-]}} = \frac{[H^+]/K_a}{1 + \frac{[H^+]}{K_a}} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a}$$

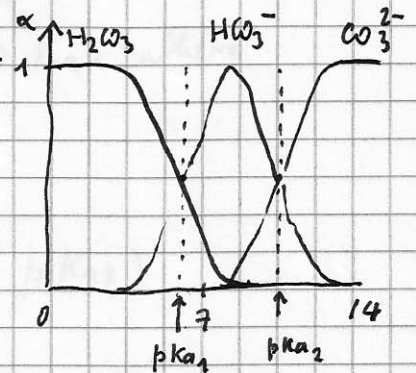
$$\alpha_{A^-} = \frac{[A^-]/[HA]}{1 + \frac{[A^-]}{[HA]}} = \frac{K_a/[H^+]}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}$$

In analogia si possono determinare anche per equilibri poliprotici e le formule, per quanto complesse, hanno una forma ben ricordabile:

$$\alpha_{H_3PO_4} = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

Esempio in grafico del H_2CO_3

$$\alpha_{H_2PO_4^-} = \frac{K_{a1}[H^+]^2}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$



$$\alpha_{HPO_4^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}[H^+]}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

$$\alpha_{PO_4^{3-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

Se si rigida l'esempio del $BaSO_4$ in presenza di acido a $pH=1,5$ avremmo detto che $SO_4^{2-} \approx 0,24$ (solfatide). Vediamo effettivamente come viene fuori

$$\alpha_{SO_4^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} = \frac{98 \cdot 1,03 \cdot 10^{-2}}{(3,2 \cdot 10^{-2})^2 + 98 \cdot 3,2 \cdot 10^{-2} + 98 \cdot 1,03 \cdot 10^{-2}} = 0,24$$

$pH=1,5 \rightarrow [H^+] = 3,2 \cdot 10^{-2} M$

Approssimando (divido tutto per K_{a1} anzitutto):

$$\alpha_{SO_4^{2-}} = \frac{K_{a2}}{\frac{[H^+]^2}{K_{a1}} + [H^+] + K_{a2}} \approx \frac{K_{a2}}{[H^+] + K_{a2}} \approx 0,24$$

$\frac{[H^+]^2}{K_{a1}} \approx 10^{-4}$
 $\frac{[H^+]}{K_{a1}} \approx 10^{-2}$
 \downarrow
 $\sim 10^{-6}$ trascurabile

pH di un acido o una base poliprotica (es. biprotico con costanti a_1 e a_2 abbastanza diverse; 4 casi.) $K_{a1} > K_{a2}$

- 1) Acido libero: ^{HA} si considera solo equilibrio 1 → diventa pH acido deb. mono
- 2) Anione senza H: si $=$ $=$ $=$ 2 → $=$ pH base deb. coniug.
- 3) Miscela dei 2: diventa tampone
- 4) Anione monoidrogeno: bisogna considerare entrambi gli equilibri, procedura laboriosa conduce a:

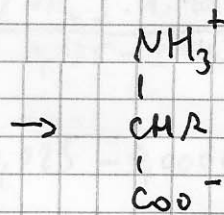
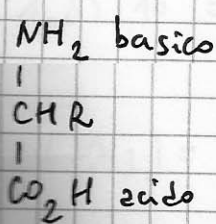
$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_{a1}(K_w + K_{a2} C_{HA^-})}{K_{a1} + C_{HA^-}}}$$

se $K_{a2} C_{HA^-} \gg K_w$ e $C_{HA^-} \gg K_{a1}$ allora

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_{a1} K_{a2} C_{HA^-}}{C_{HA^-}}} = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$$

$$-\log [H^+] = -\log (K_{a1} K_{a2})^{1/2} \Rightarrow pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2})$$

Il caso degli zwitterioni, molecole che hanno simultaneamente nella formula di struttura un gruppo acido ed uno basico. Tipico esempio gli amminozidi:



carica netta della molecola = 0
ma come somma algebrica di 2 cariche "interne" zwitterionica

Interessante notare che a pH molto ~~acidi~~ ^{basici} ci sarà prevalenza della specie NH₃⁺-CHR-CO₂⁻, a pH molto acidi prevalerà invece la specie NH₃⁺-CHR-CO₂H mentre fra le due estremità ci sarà la prevalenza della specie neutra per compensazione interna, ossia la forma zwitterionica (vedi sopra). Il punto isoelettrico è quello in cui la carica di tutti gli amminozidi presenti è 0, pI.

$$pI = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} \quad \text{dove } K_{a1} \text{ e } K_{a2} \text{ sono le costanti } \quad (27)$$

della coppia acido-base coniugata costituente lo zwitterione.

Al pI la concentrazione delle specie zwitterioniche è max, e la concentrazione delle 2 specie monocariche + e - è la medesima. Alcune sostanze zwitterioniche funzionano da tamponi (i cosiddetti tamponi di Good).

Es. 77 pag. 211

(d) α_{NH_3} in soluz. acq. ammoniacale a pH=11,0 25°C

$$1,85 \cdot 10^{-5} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H_2O]} \quad [NH_4^+] = [OH^-] = x$$

$$[NH_3] = C_b^{analitica} - x$$

$$1,85 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{C_b - x}$$

risolvendo $\sqrt{x} = \dots$ $10 \cdot 10^{-3} M$ (pH=11)

si ha $C_b = 0,055 M$

$$\alpha_{NH_3} = \frac{0,055 - 0,001}{0,055} = 0,98$$

$C_b^{analitica}$

parte che si dissocia

la differenza è la

vera $[NH_3]$ disponibile ad es. per complessazione

(b) $[NH_3] = ?$ a pH=11 ma con $C_{NH_3}^{totale} = 0,025 M$ (base in tutte le sue forme)

$$0,025 = [NH_3] + [NH_4^+]$$

$$1,85 \cdot 10^{-5} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{[NH_4^+] \cdot 10^{-3}}{[NH_3]} \quad (\text{pH}=11)$$

$$1,85 \cdot 10^{-5} = \frac{[NH_4^+] \cdot 10^{-3}}{0,025 - [NH_4^+]}$$

da cui: $[NH_4^+] = 0,00046 M$

$$[NH_3] = 0,025 - 0,00046 = 0,0245 M$$

(c) $\alpha_{NH_3} ?$ con parte (a) ma a pH=7 $C_b = 0,055$ vedi (a)

$$1,85 \cdot 10^{-5} = \frac{[NH_4^+] \cdot 10^{-7}}{[NH_3]}$$

da cui $\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = 1,85$ ma $[NH_3] + [NH_4^+] = 0,055 M$

da cui: $[NH_3] = \frac{0,055}{1,86} \approx 0,00296$ per

da cui $\alpha_{NH_3} = \frac{0,00296}{0,055} = 0,054!$ c'è più NH_3 libera a pH=11 che a pH=7!

I COMPLESSI DI COORDINAZIONE

(28)

I più semplici riguardano metalli (ioni) e leganti (spesso organici).

Spesso i leganti sono molto specifici, altre volte meno.

Storia dei Complessi Alfred Werner 1893. Perché Ag^+ non precipita con Cl^- se sono presenti anche ioni Co^{3+} ?

Perché la soluzione blu intensa di Cu^{2+} e NH_3 se si scalda libera ammoniaca e indebolisce il suo colore blu intenso?

Werner propone esistenza di leganti che "coordinano" il catione metallico grazie a doppietti elettronici di cui Cl^- e NH_3 .

La teoria acid-base di Lewis spiega bene la formazione dei leganti di coordinazione. Acido \rightarrow acquista coppia di elettroni

Base \rightarrow cede doppietto elettronico. Lewis comprende anche B-L, non è vero il contrario!

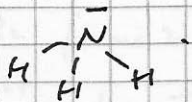
$Cu_{aq}^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Cu(H_2O)_5NH_3$ ricordiamo infatti che gli ioni sono idratati e che in assenza di NH_3 abbiamo per Cu^{2+} coordinazione ottaedrica $Cu(H_2O)_6^{2+}$ H_2O è base

di Lewis molto debole per cui anche a basse concent. di NH_3

si ha $Cu(NH_3)_4^{2+}(H_2O)_2$ a $[NH_3]$ più elevate si passa

a $Cu(NH_3)_6^{2+}$ il doppietto donatore è quello sull'atomo

di azoto



I leganti monodentati tipo NH_3 e Cl^- hanno un solo doppietto disponibile.

Complessi: tipo $AgCl_2^-$, $AgCl_3^{2-}$, $AgCl_4^{3-}$ (solubilizzano $AgCl$ in concentrazioni elevate di Cl^-); idem col Co^{3+} che quindi "segregava" tanti ioni Cl^- impedendo a questi di precipitare $AgCl$!

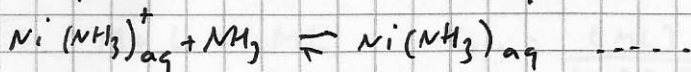
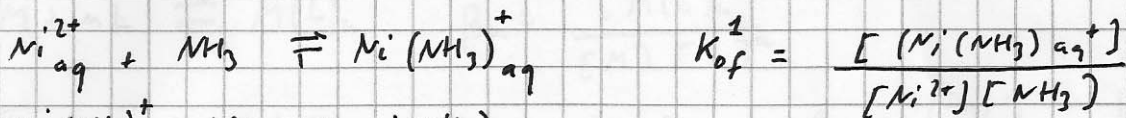
Ma anche OH^- è base di Lewis, legante monodentato. (29)

Es. $\text{Al}(\text{OH})_3$ insolubile che in eccesso forte di OH^- può dare $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ specie solubile in H_2O .

Costanti di formazione dei complessi.

Sono delle vere e proprie costanti di equilibrio e sono "graduali" nel senso che ogni molecola di legante che "entra" sostituisce una molecola di solvente (acqua) nella sfera d'idratazione.

Esempio $\text{Ni}^{2+} + \text{NH}_3$:



... con 3 NH_3 , con 4 NH_3 , con 5 NH_3 e alla fine con 6 NH_3

(con 6 coordinazione ottaedrica)

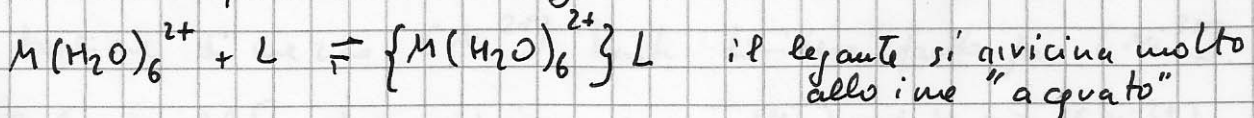
Naturalmente a rigore dovremmo avere attività a_i e coefficienti di attività γ_i . Si tenga però che la K_{of}^i diminuiscono con l'aumentare del n.º di molecole di legante che entrano. Es. $\text{NH}_3 + \text{Ni}^{2+}$ abbiamo

$$K_{\text{of}}^1 = 525 \quad K_{\text{of}}^2 = 145 \quad K_{\text{of}}^3 = 45.7 \quad K_{\text{of}}^4 = 13.5 \quad K_{\text{of}}^5 = 4.57, \quad K_{\text{of}}^6 = 0.93!$$

Le frazioni delle varie specie presenti contengono il nickel +2 da Ni^{2+} a $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ si ricavano in modo analogo al trattamento degli acidi poliprotici dove al posto di $K_{\text{a}i}$ stanno le costanti di formazione K_{of}^i (vedi Tab. 9.4 pag. 223)

~~... e così via per le successive specie.~~

Prima della formazione del legame c'è la cosiddetta associazione:



$$K_{\text{se}} = \frac{[\{ \text{M}(\text{H}_2\text{O})_6 \}^{2+} \text{L}]}{[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}][\text{L}]}$$

K_{se} dipende da distanza di L dallo ione acquato e prodotto delle cariche dello ione acquato per il legante (nel caso in oggetto è neutro, ma potrebbe essere carico).

Velocità formazione complesso =

$$= k_{-\text{H}_2\text{O}} [\{ \text{M}(\text{H}_2\text{O})_6 \}^{2+} \text{L}] \quad \text{ossia proporzionale a quanti "associati"}$$

$$= k_{-\text{H}_2\text{O}} [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}][\text{L}] K_{\text{se}} = k_{\text{f}} [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}][\text{L}] \quad \text{Tab. 9.3 pag. 222}$$

Le equazioni di formazione (costanti di formazione dei vari complessi K_{ofj}) sono relative ai vari stadi:

$$K_{of1} = \frac{[M(NH_3)^{2+}]}{[M^{2+}][NH_3]} \rightarrow [M(NH_3)^{2+}] = K_{of1}[M^{2+}][NH_3]$$

$$\vdots$$

$$K_{ofj} = \frac{[M(NH_3)_j^{2+}]}{[M(NH_3)_{j-1}^{2+}][NH_3]} \rightarrow [M(NH_3)_j^{2+}] = K_{ofj}[M(NH_3)_{j-1}^{2+}][NH_3]$$

Queste sono le costanti di formazione consecutive.

Potrei scrivere anche le costanti di formazione complessiva β_i :

$$M + nL \rightleftharpoons M(L)_n \quad \beta_n = \frac{[M(L)_n]}{[M][L]^n}$$

Es. $M + L \rightleftharpoons ML \quad K_{of1} = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad \beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad K_{of1} = \beta_1$

$M + 2L \rightleftharpoons ML_2$ complessiva ma vale anche $ML + L \rightleftharpoons M(L)_2$
 per la quale $K_{of2} = \frac{[M(L)_2]}{[ML][L]} = \frac{[M(L)_2][ML]}{[ML][L][ML]} = K_{of2} K_{of1}$
 $\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} *$ Le due * sono uguali.
 $= \frac{[M(L)_2]}{[M][L]^2} = K_{of2} K_{of1} *$

Per cui $\beta_2 = K_{of2} K_{of1}$.

Per analogia $\beta_j = K_{of1} \cdot K_{of2} \dots K_{ofj}$

Se confrontiamo i dati K_{ofj} del M^{2+} con NH_3 (vedi tab. 9.2 pag. 221) con i dati β_j (Tab. 9.5 pag. 224) vedremo le differenze.

$$\alpha_{M^{2+}} = [M^{2+}] / \{ [M^{2+}] + \beta_1 [M^{2+}][NH_3] + \beta_2 [M^{2+}][NH_3]^2 + \dots + \beta_6 [M^{2+}][NH_3]^6 \}$$

Per togliere di mezzo $[M^{2+}]$ basta dividere tutto per $[M^{2+}]$.

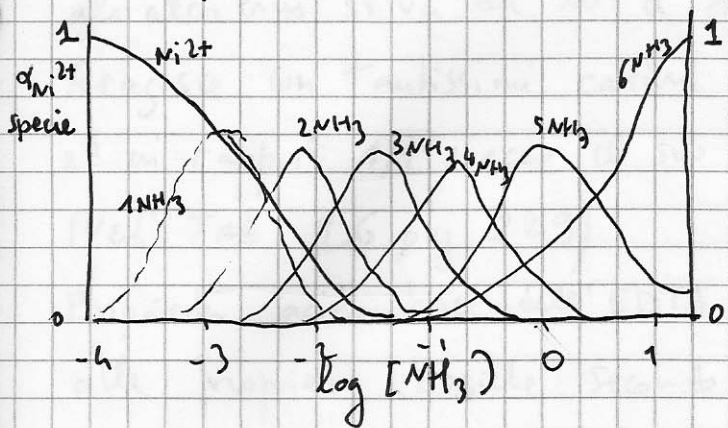
Es. 9.1 pag. 225 Approssimazioni: $[NH_3] = 1 M \gg [M^{2+}] \approx 1 \cdot 10^{-4}$

Poi conoscendo tutte le β_i si ricava $\alpha_{M^{2+}}$ quindi si trascurano NH_3 nei complessi.

Altra approssimazione pH così elevato con NH_3 1M che si trascurano formazione MH_n^+ per cui $[NH_3] = C_{ammoniacale}$.

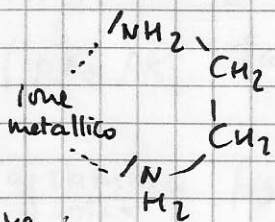
trascurano formazione MH_n^+ per cui $[NH_3] = C_{ammoniacale}$.

Grafi di frazione di specie analoghi a quelli degli (31) acidi poliprotici.



NH_3 unico legante in soluzione compete dunque solo con H_2O .
 Si trascura contributo NH_4^+ ,
 se il pH non è molto alto
 va considerato $[\text{NH}_4^+]$ e $[\text{NH}_3]$
 diventa più bassa.

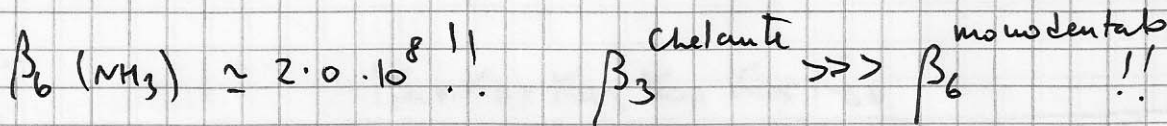
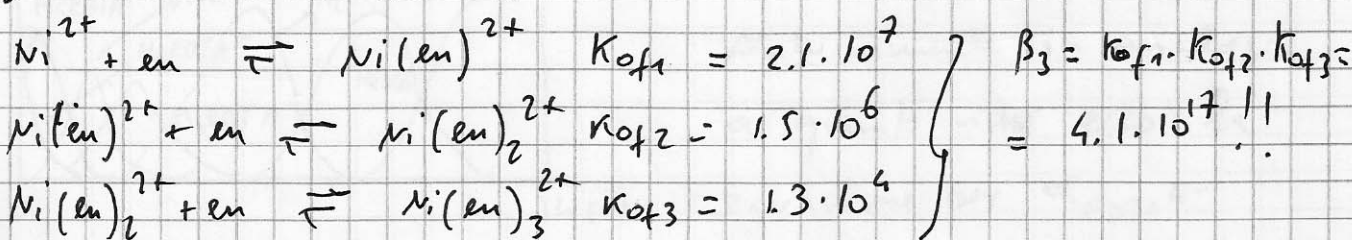
Dai leganti monodentati ai polidentati \rightarrow CHELANTI.
 Due o più atomi portanti doppietto elettronico per donazione
 ES. etilendiammina



OK! \rightarrow acronimo "en"

Vediamo un po'

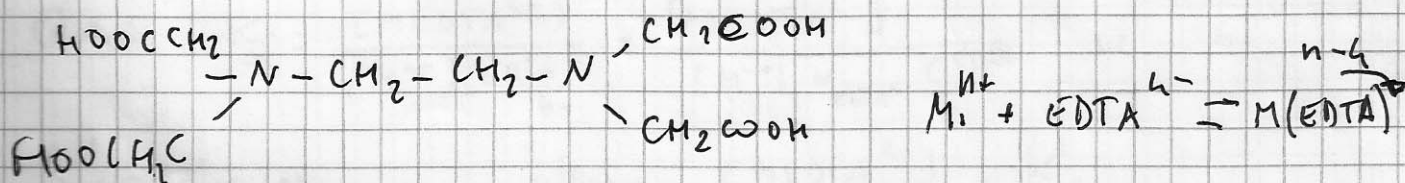
le costanti consecutive:



Effetto chelato \equiv complessi molto più stabili dei monodentati!

Questo molto importante in chimica analitica perché aumenta le probabilità di quantificare totalmente l'analita che reagisce tutto col chelante, soprattutto quando questo magari reagisce 1:1 che è l'ideale.

L'EDTA acido etilendiamminotetraacetico:



Costanti di stabilità altissime: a parte che con gli alcalini si va da 10^7 a 10^{25} !!

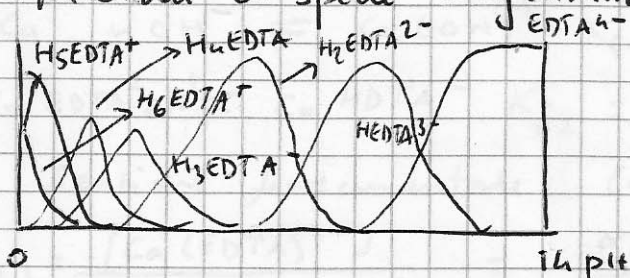
Reagisce con facilissimi cationi metallici con K_{of} altissime ed in rapporto 1/1: ecco il suo successo in chimica analitica.

(vedi Tab. 9.6 pag. 229)

Proprietà acido-base dell'EDTA. Per ovvi motivi legati alle proprietà basiche secondo Lewis dei 2 azoti e dei 4 ossigeni donatori la forma migliore è $EDTA^{4-}$

Qui le frazioni di specie diventano fondamentali: attenzione è un tetraprotico-bibasico! (quattro H^+ cedibili 2 azoti protonabili). (pKa/ K_b tab. 9.7 pag. 229)

Frazioni di specie diagramma fig. 9.7 pag. 230



Naturalmente in analogia a quanto visto ecco la equazione per $\alpha_{EDTA^{4-}}$

$$\alpha_{EDTA^{4-}} = \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4} K_{a5} K_{a6}}{[H^+]^6 + K_{a1}[H^+]^5 + K_{a1}K_{a2}[H^+]^4 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}[H^+]^3 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}[H^+]^2 + \dots}$$

Ricordiamo che $M^{n+} + EDTA^{4-} \rightleftharpoons MEDTA^{n-4}$

$$K_{of} = \frac{[MEDTA^{n-4}]}{[M^{n+}][EDTA]_{4-}} \quad \text{ma} \quad \alpha_{EDTA^{4-}} = \frac{[EDTA^{4-}]}{C_{EDTA}} \quad \text{dove}$$

$$C_{EDTA} = \sum C_i \text{ di tutte le forme di EDTA ma allora } [EDTA^{4-}] = \alpha_{EDTA^{4-}} C_{EDTA}^{EDTA}$$

$$\text{Quindi} \quad K_{of} = \frac{[MEDTA^{n-4}]}{[M^{n+}][EDTA]_{4-}} = \frac{[MEDTA^{n-4}]}{[M^{n+}] \alpha_{EDTA^{4-}} C_{EDTA}} \quad \text{se}$$

$$K_f^1 = K_{of} \cdot \alpha_{EDTA^{4-}} \quad \text{allora} \quad \frac{[MEDTA^{n-4}]}{[M^{n+}] C_{EDTA}} = K_f^1$$

K'_f si chiama costante di formazione o stabilità (33)

condizionale ossia in determinate condizioni di reazione (es. pH nel ns. caso stante che in $\alpha_{EDTA^{4-}}$ c'è il pH.)

Il grosso vantaggio di K'_f è che fa uso nelle espressioni di destra di C_{EDTA} che è un dato noto perché "pesato".

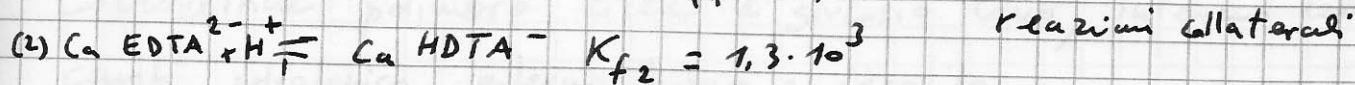
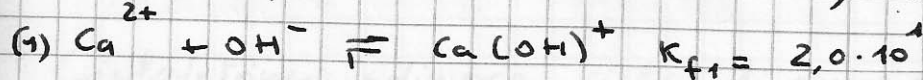
In analogia possiamo concludere che: $K'_f = K_f \alpha_{NH_3}$, ossia

$$K'_f = \frac{[Ni(NH_3)_6^{2+}]}{[Ni^{2+}] [NH_3]} \quad \text{dove } \alpha_{NH_3} = \frac{K_a NH_4^+}{[H^+] + K_a NH_4^+}$$

Effetti collaterali sulle costanti di stabilità di complessi.

Es. pH su complessazione da parte di EDTA (vedi parte preced.).

Si usano le costanti di formazione condizionale: (es. Ca^{2+} con EDTA in presenza di OH^- consistenti) $\rightarrow Ca(OH)^+ K_f Ca(OH)^+ = 20$



$$K_{f3} = \frac{[Ca(EDTA)^{2-}]}{[Ca^{2+}] [EDTA^{4-}]} = \frac{\alpha_{Ca EDTA^{2-}} C_{Ca EDTA}}{(\alpha_{Ca^{2+}} C_{Ca}) (\alpha_{EDTA^{4-}} C_{EDTA})}$$

$$C_{Ca} = [Ca^{2+}] + [Ca(OH)^+]$$

$$C_{Ca EDTA} = [Ca EDTA^{2-}] + [Ca HEDTA^-]$$

$$\alpha_{Ca^{2+}} = \frac{1}{1 + K_{f1} [OH^-]}$$

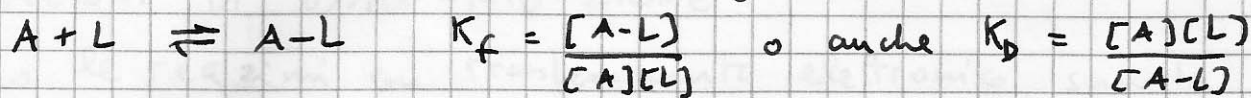
$$\alpha_{Ca EDTA^{2-}} = \frac{1}{1 + K_{f2} [H^+]}$$

$$K_{f3} \cdot \frac{\alpha_{Ca^{2+}} \cdot \alpha_{EDTA^{4-}}}{\alpha_{Ca EDTA^{2-}}} = \frac{C_{Ca EDTA}}{C_{Ca} \cdot C_{EDTA}} = K'_{f3} \quad \text{dove } i = 3$$

valori di α si ricavano dalle rispettive espressioni che contengono le K_{f1} , K_{f2} e K_{f3} e il valore del pH.

Figura 9.9 pag. 233 Commento a bassi pH compless. favorita da (2) a pH alti inibita da (1).

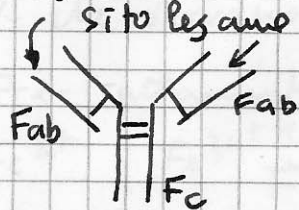
Ci sono anche altri complessi diversi da quelli fra catione metallico e legante-base di Lewis, genericamente:



f = formazione; D = dissociazione $K_D = \frac{1}{K_f}$ f = anche ad a
a = associazione

ES. enzima-substrato, antigene-anticorpo, coppia di basi azotate del DNA. Immunoglobuline tipici anticorpi

con struttura molecolare a Y:

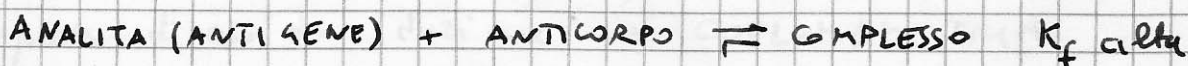


Gli aminoacidi (sequenza) presenti nei siti del legame con l'antigene determinano specificità.

PM ~ 150,000 - 160,000

Ciclodestrine: polimero ciclico di glucosio cavo; interno della cavità idrofobico; esterno polare e idrofilo.

Immuno dosaggi:

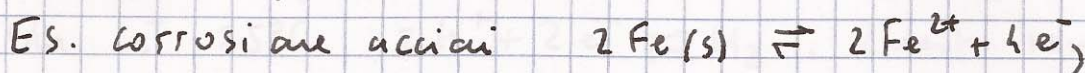


non so quanto è ANALITA. Allora faccio ANALITA marcato radioattivo e faccio incubare (far avvenire la reazione) per dato tempo a data temperatura. Poi misuro radioattività della frazione COMPLESSO separata dalla parte non reagita. Poi metto il marcato nel sistema in cui c'è anche il non marcato: i due vanno in competizione per formare complesso. Alla fine COMPLESSO separato sarà meno radioattivo. Faccio alibrazione e trovo Concentr. analita non marcato. Premio Nobel Medicina e Fisiologia 1977 Yalow Rosalyn e Solomon Bergson.

Discussione esercizio 40 pag. 239 e anche 43 stessa pagina.

REAZIONI DI OSSIDO-RIDUZIONE

Sono le reazioni con trasferimento elettronico, sono la base dell'elettrochimica, ossia della chimica nella quale sono interessati processi di trasferimento di elettroni.



Ci vuole però H^+ e O_2 per corrodere acciaio! $O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$

A che servono queste reazioni in chimica analitica?

Pre-trattamento di un campione: ~~ossidare~~^{riduco} tutti i Fe a Fe^{2+} ($Fe^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$) e poi titolo con complessazione efficace per Fe^{2+} ma non per Fe^{3+} .

Oppure: ossido un'analita che si presta ad essere ossidato con un agente ossidante a titolo noto.

Oppure: misuro gli e^- (la carica) cioè durante una reazione completa di ossido-riduzione → COULOMBOMETRIA

Oppure: misuro la variazione di corrente (e^-) in seguito a reazione redox variando il potenziale esterno con un circuito elettrico accessorio → VOLTAMMETRIA.

Regole generali di assegnazione dei numeri o stati di ossidazione vedi Tab. 10.1 pag. 247 testo riferimento

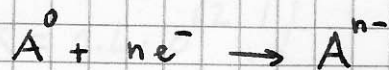
Tipica reazione ossid. COMBUSTIONE



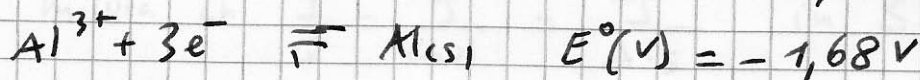
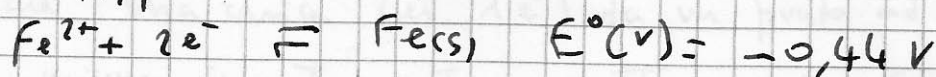
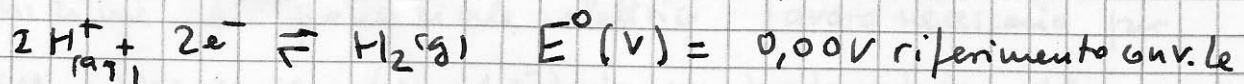
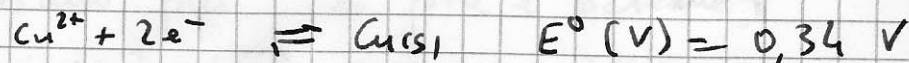
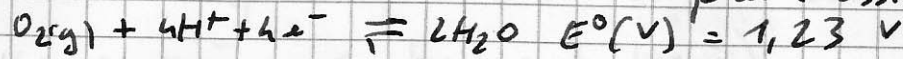
18C hanno st. oxid. medio $\frac{18}{8} = 2,25$ (negativo) e passano a +4 (50 e^- catturati da ~~25~~ 25 atomi di O che da n.ro oxid 0 passano a -2; ATTUNGA reaz. multipl. per 2).

Le semi-reazioni scritte convenzionalmente come (36)

processi di riduzione:

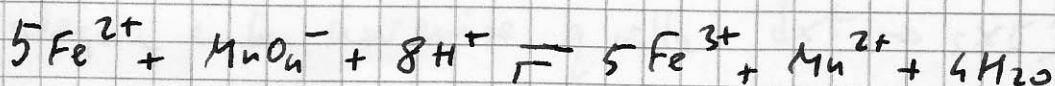


Non ha senso parlare di potere ossidante o riducente in assoluto perché una semi-reazione deve essere sempre confrontata con un'altra. L'approccio non può che essere di confronto prendendo convenzionalmente un punto di riferimento che è a 25°C $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$. Questa semi-reazione viene confrontata con tutte le possibili altre semi-reazioni e si stabilisce così una scala di potere ossidante o riducente.



|| - vuol dire che le reazioni in oggetto avvengono meno facilmente del riferimento $2H^+/H_2$, il + alla rovescia. Siccome la reaz. \rightarrow stabilisce che la specie a sxt. della freccia è un ossidante tanto maggiore e E^0 tanto più è ossidante la specie a sxt. della freccia. Analogo discorso per il meno che pertanto fa diventare specie a sxt. della freccia sempre miglior riducente se diventa sempre + negativo E^0 . Si ricorda che gas a 1 atm e soluzioni 1M (standard a 25°C).

Anche le ossido-riduzioni hanno costanti di equilibrio ma in genere molto alte:



$$K_{eq} = \frac{[Fe^{3+}]^5 [Mn^{2+}]}{[Fe^{2+}]^5 [HNO_3][H^+]^8} \quad \text{sempre con } \gamma_i = 0 \text{ ideali } \textcircled{37}$$

$K = 1.4 \cdot 10^{62} \text{ !!}$ La corrosione dell'acciaio di prima ad esempio $2Fe(s) + O_2 + 4H^+ \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + 2H_2O$

$$K_{eq} = \frac{[Fe^{2+}]^2}{[H^+]^4} = 8.2 \cdot 10^{12} \text{ !!} \quad \text{attenzione perché non c'è } H_2O$$

O_2 e $Fe(s)$ perché abbiamo stabilito le perquisite 3 specie attività = 1 e quindi se $\gamma = 1$ $a = \gamma [] = 1$ anche $[]$.

Molte reazioni redox sono usate fuori dall'equilibrio con $Q < K_{eq}$ e quando si arriva all'equilibrio non si usano più (es. pile e batterie)

Definizione di potenziale elettrico lavoro necessario per spostare una carica (es. $1e^-$) da un punto ad un altro, quindi

$$\text{si misura in } \frac{J}{Q} = \frac{J}{Coul} = \frac{J}{A \cdot s} \quad \text{in SI.}$$

In genere si dice da un punto all'infinito. Quindi i potenziali standard E^0 di riduzione espressi in Volts indicano il lavoro necessario per allontanare gli e^- da un agente che nella reazione di riduzione li prende (potenziale ossidante). Più è alto più questo agente tiene per sé questi e^- della semi-reazione di riduzione e quindi più è ossidante. In realtà poi c'è un "metro standard" di e^- $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ che poniamo = 0 ($E^0_{H^+/H_2} = 0$) per cui tutto si confronta con questo

Mettere insieme 2 semi-reazioni e stabilisce cosa accade: vince la reazione $sxt \rightarrow dxt$ con E^0 più alto, l'altra si adegua e fa avvenire quella $dxt \rightarrow sxt$!