



Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione
Insegnamento di **Chimica Generale**
083424 - CCS *CHI* e *MAT*

 POLITECNICO DI MILANO



Acidi e Basi Molli e Duri (integrazione)

Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/it/education/general-chemistry-lessons/>



Elementi: Classificazione in Acidi/basi Molli e Duri

1 H																	2 He	
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89 Ac																
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw		

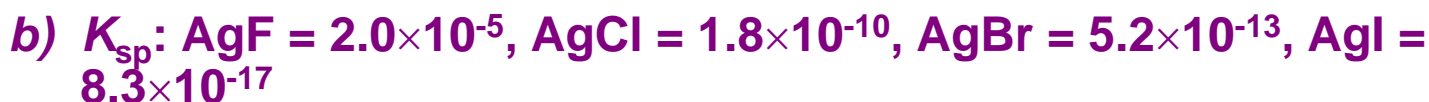
- A. duri ■ A. intermedi ■ A. molli
- B. dure ■ B. intermedie ■ B. molli ■ B. più molli



Origine del Concetto di Acidi e Basi Duri e Molli

A. Fattori diversi dalla forza acido/base (K_a/K_b) determinano la reattività acido/base (elettrofili/nucleofili)

1) Solubilità degli alogenuri di Argento



Spiegazione della Solubilità

a) *Solvatazione*: F^- è molto meglio solvatato (piccolo, carica conc.)

b) *Tipo d'interazione nel legame*: più o meno ionico/covalente,

1) I metalli nobili esistono in natura come elementi e i loro ioni si legano meglio con basi centrate al fosforo che a quelle all'azoto.

2) La Teoria HSAB può aiutare a inquadrare questi fatti

a) Gli acidi/basi duri (hard) sono piccoli e poco polarizzabili

b) Gli acidi/basi molli (soft) sono grandi e polarizzabili

c) Le interazioni Duro/Duro e Molle/Molle sono le più favorevoli

d) Polarizzabile = specie sensibile alla presenza di altri ioni carichi

Classificazione degli elementi e dei relativi ioni in base a dimensioni e polarizzabilità

- La maggior parte degli ioni metallici sono acidi duri (hard) (classe a), alcuni sono intermedi in dipendenza della carica
- Grossi ioni metallici polarizzabili sono molli (soft) (classe b)
- Le basi di Lewis si classificano anch'esse in hard e soft
- Le reazioni favoriscono gli abbinamenti hard-hard
- le interazioni hard/hard sono più energeticamente favorite di quelle soft/soft.

Polarizzabilità = grado a cui la nuvola elettronica di un atomo è distorta dall'interazione con altri ioni

- Duro (hard) = piccolo, carica compatta, nonpolarizzabile = M^{3+} , O^{2-} , F^{-}
- Molle (soft) = grosso, polarizzabile = M^0 , S^{2-}
- Il confronto è più agevole nell'ambito di una colonna della tabella periodica.



Acidi Duri (Hard)

- **Caratterizzati da:**
 - Alta carica positiva
 - Piccolo raggio ionico
 - Bassa elettronegatività
 - Alti stati di ossidazione
 - Esempi: ioni metallici piccoli e ad alta carica.
 - Ioni alcalino (Na^+ , K^+) e alcalino terrosi (Mg^{2+} , Ca^{2+})
 - Ioni di metalli di transizione all'inizio e alla fine della serie d
 - Ioni di metalli di transizione della serie 3d e 4f a N.Ox. +3
 - Atomi ad ottetto incompleto in composti (specie se sostituiti da gruppi elettrone-attrattori) Es.: BF_3 , AlCl_3 , PF_5
 - Interagiscono con basi dure formando legami di natura essenzialmente ionica.



Acidi Molli (Soft)

- **Caratterizzati da:**
 - basso rapporto carica su raggio,
 - bassi stati di ossidazione
 - normalmente grossi ioni molto polarizzabili
 - Esempi:
 - Cationi di metalli *d* a carica + 1 e + 2 (Cu^+ , Ag^+ , Hg^+ , Tl^+ , Pt^{2+})
 - Metalli di transizione (specie quelli nelle serie 4d e 5d con orbitali *d* pieni o quasi completamente pieni. (Ni, Pt, Ir, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, ecc.)
 - Interagiscono con basi molli formando legami di prevalente natura covalente.



Acidi Intermedi

- Gli acidi e le basi non sono strettamente duri o molli, con molti ioni e composti che sono classificati come intermedi.
- Gli acidi intermedi sono caratterizzati da:
 - ✓ Dimensioni e carica intermedie tra quelle delle due classi AH e AS
 - ✓ Atomi acidi in molecole sostituiti da gruppi elettron-donatori
- Esempi di acidi intermedi:
 - cationi Fe^{2+} e Pb^{2+}
 - trimetilborano, e molti organo metalli.



Basi Dure (hard)

- Classe *a* di leganti (basi dure)
 - ✓ Alte densità di carica
 - ✓ Alte elettronegatività
 - ✓ Specie legate con **ossigeno** e **fluoro**, esempi:
 - ❖ Ione Ossido
 - ❖ Ione Idrossido
 - ❖ Ione Nitrato
 - ❖ Ione Fosfato
 - ❖ Ione Fluoruro
 - Interagiscono con acidi duri formando legami di natura essenzialmente ionica.



- Classe *b* di leganti (basi molli)
 - ✓ Basse densità di carica
 - ✓ Basse elettronegatività
 - ❖ Carbonio
 - ❖ Zolfo
 - ❖ Fosforo
 - ❖ Iodio
 - Esempi: ioni solfuro, ioduro, molecole piridina, anilina
 - Interagiscono con acidi molli formando legami di prevalente natura covalente.



Basi Intermedie (borderline)

- Classe c di leganti
 - ✓ Intermedie tra la *a* e la *b*
 - ✓ Anioni Bromuro, e Azide
 - ✓ Leganti ambidentati
 - Tiocianato
 - ❖ NCS^- , base borderline
 - ❖ SCN^- , base soft
 - ✓ Basi inorganiche e organiche azotate (NH_3 , piridina e anilina)
 - ❖ N.B. Un elemento può variare il suo carattere duro/molle in dipendenza del suo stato di ossidazione. L'esempio più estremo è l'idrogeno, in cui H^+ è un acido duro e H^- è una base molle. Ni^{3+} (nel composto NiOOH) è un acido duro, ma Ni^0 (in $\text{Ni}(\text{CO})_4$) è un acido molle.

Classificazione di Acidi (H/S)

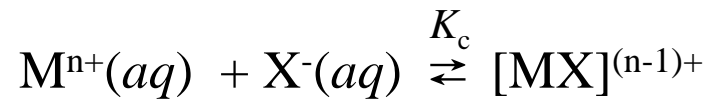
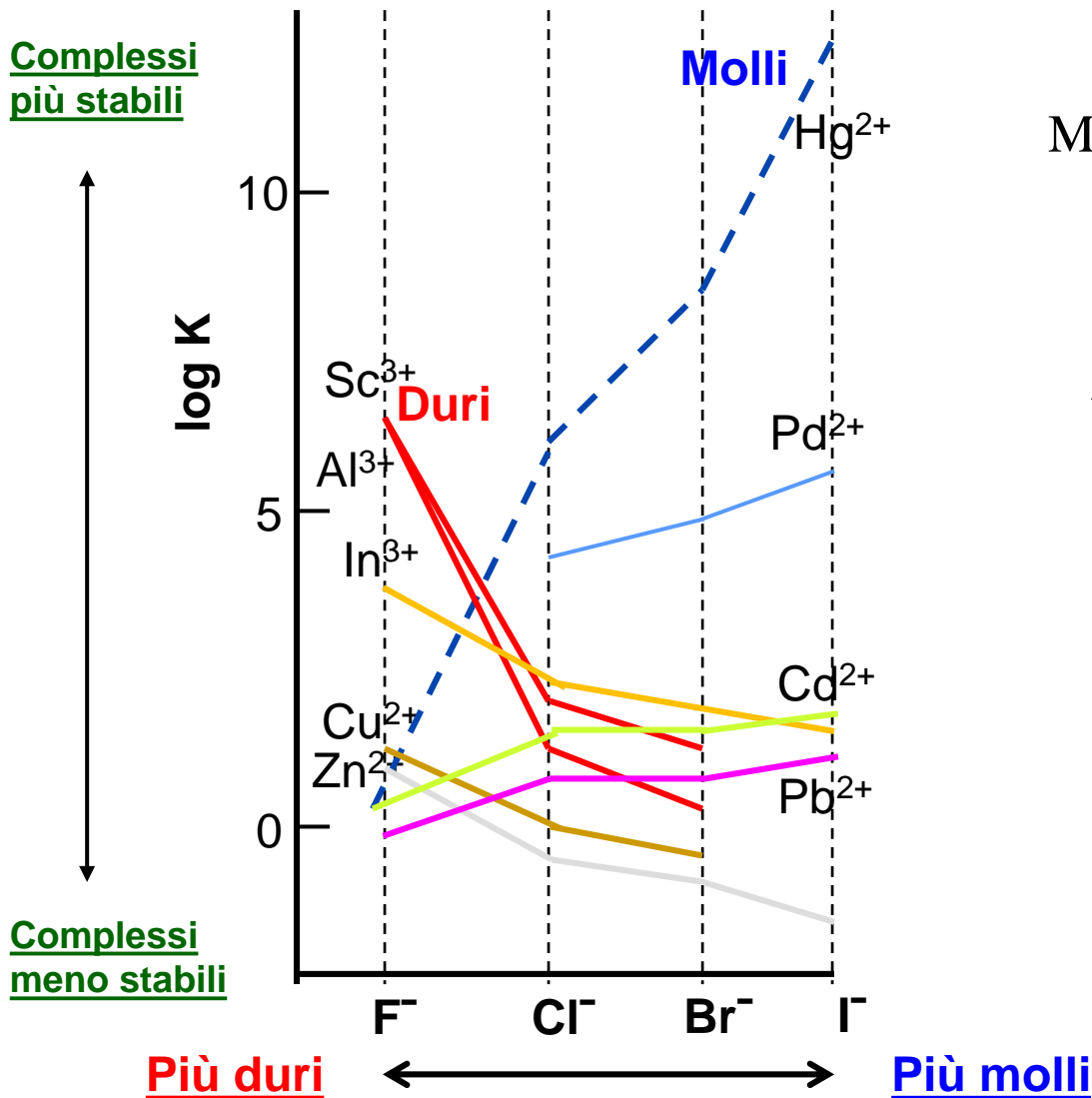
Gli acidi duri interagiscono più efficacemente con le basi dure di quanto non facciano con le basi molli, e gli acidi molli interagiscono più efficacemente con le basi molli di quanto facciano con le basi dure. Per cui, i complessi più stabili sono quelli con interazioni duro-duro e molle-molle. Questa tendenza è evidenziata nella tabella sotto, che riporta l'andamento nelle costanti di formazione per acidi duri e molli. Gli acidi duri legano gli alogenuri nell'ordine $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$, mentre gli acidi molli seguono l'andamento opposto.

anione →
catione ↓

	fluoruro	cloruro	bromuro	ioduro	Classificazione acido
Fe^{3+}	6.0	1.4	0.5	-	Duro
Pb^{2+}	1.3	0.9	1.1	1.3	Intermedio
Ag^+	0.4	3.3	4.7	6.6	Molle
Hg^{2+}	1.0	6.7	8.9	12.9	Molle



Classificazione H/S dei Cationi tramite le Costanti di Stabilità dei Complessi



$$K_{stabilità} = \frac{[MX]^{(n-1)-}}{[M^{n+}] \cdot [X^{-}]}$$

J. Burgess, Metal ions in solution, Horwood, Chichester (1988)

Ioni Metallici Acidi Molli e Duri (classe b e a)

IONI METALLICI ACIDI SOFT (Classe b) Sono *ioni di metalli pesanti* chimicamente molto simili pur appartenendo a gruppi diversi della T.P.. Hanno cloruri insolubili (I gruppo dell'analisi qualitativa). In natura si trovano allo stato elementare (E° alto) o come cloruri, bromuri, ioduri, solfuri, seleniuri, ecc.. Non si trovano come ossidi, fluoruri o come sali di vari ossoanioni. In organismi viventi si fissano a zolfo e selenio in proteine ed enzimi, ma non all'ossigeno e azoto. Hanno alta χ (da 1.9 a 2.6 *metalli elettronegativi*) e dimensioni ($> 90 \text{ pm}$) ma bassa carica (+1 o +2).

IONI METALLICI ACIDI HARD (Classe a) Ai due soli atomi hard, O e F, si trovano associati gran parte degli ioni metallici della tabella periodica. Questi acidi duri hanno bassa χ (da 0.7 a 1.6, *metalli elettropositivi*) e, spesso raggio cationico piccolo ($< 90 \text{ pm}$) e alte cariche (+3 o maggiori). Le variabili carica e dimensione talvolta prevalgono sull'elettronegatività. Così, nonostante l'alta elettronegatività, si classificano come acidi hard: H^+ per le dimensioni ridottissime (0.01 pm) e B^{3+} o C^{4+} per l'effetto combinato delle piccole dimensioni ed alta carica.

In generale le proprietà hard di un elemento crescono all'aumentare del numero di ossidazione (N.Ox.) e quelle soft al diminuire del N. Ox..

Leganti Basici Molli e Duri (o di classe b e a)

LEGANTI BASICI SOFT (Classe b)

Secondo il principio HSAB, i leganti che gli ioni metallici molli tendono ad associare si indicano con il termine «leganti basici molli» o di classe *b*. I seguenti atomi donatori sono caratteristici delle basi soft: C, P, As, S, Te, Br, I (anche H in H⁻). Sono atomi di non-metalli elettronegativi ($\chi = 2.1 - 2.96$) i cui anioni hanno dimensioni notevoli (raggio anionico $> 170 \text{ pm}$).

LEGANTI BASICI HARD (Classe a)

Ossigeno e fluoro emergono tra gli atomi datori di tipo duro. Essi posseggono un'alta elettronegatività (3.5 e 4.0) e sono i più piccoli atomi non-metallici (raggi anionici di circa 120 pm).

Sebbene sembri un gruppo di atomi ristretto, i relativi leganti sono molto diffusi. In particolare, l'Ossigeno si trova in una infinità di leganti dagli ossoanioni, quali il solfato, il carbonato, il silicato, ecc., agli anioni di acidi organici come l'acetato, a diverse classi di molecole organiche quali alcoli, eteri, chetoni, ammidi, solfossidi, spesso in più unità per una stessa molecola (leganti polidentati quali eteri corona, EDTA, ecc.).

Classificazione HSAB di Basi e Acidi

Acidi duri	Acidi intermedi	Acidi molli
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺		
Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺		
BF ₃ , BCl ₃ , B(OR) ₃	B(CH ₃) ₃	BH ₃ , Tl ⁺ , Tl(CH ₃) ₃
Al ³⁺ , Al(CH ₃) ₃ , AlCl ₃ , AlH ₃		
Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ³⁺	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Cd ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ ,
Ti ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ ,	Rh ³⁺ , Ir ³⁺ , Ru ³⁺ , Os ²⁺	Hg ²⁺ , CH ₃ Hg ⁺ , [Co(CN) ₅] ³⁻ ,
		Pd ²⁺ , Pt ²⁺ , Pt ⁴⁺
Ioni con N.Ox. ≥ 4		Br ₂ , I ₂ , metalli con N.Ox=0
HX (molecole a legami H)		Accettori π: chinoni, areni,

Basi dure	Basi intermedie	Basi molli
F ⁻ ,	Br ⁻ , Cl ⁻	I ⁻ , H ⁻
H ₂ O, OH ⁻ , O ²⁻		H ₂ S, SH ⁻ , S ²⁻
ROH, RO ⁻ , R ₂ O, CH ₃ COO ⁻		RSH, RS ⁻ , R ₂ S
NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻	NO ₂ ⁻ , N ₃ ⁻	SCN ⁻ , CN ⁻ , RNC, CO
CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻	SO ₃ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻
NH ₃ , RNH ₂ , N ₂ H ₄	C ₆ H ₅ NH ₂ , C ₅ H ₅ N, N ₂	R ₃ P, (RO) ₃ P, R ₃ As, C ₂ H ₄ , C ₆ H ₆



I. Ioni metallici "tipo" gas nobili

Li	Be	B	
Na	Mg	Al	
K	Ca	Sc	Zr
Rb	Sr	Y	Hf
Cs	Ba	La, Ce, Lu	Th

II. Ioni metallici con orbitali *d* od *f* incompleti

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu(II)
Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag(II)	
Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au(III)	
Terre rare e attinidi							

III. Ioni metallici con orbitali *d* completi

Cu(I)	Zn	Ga	Ge	As	
Ag(I)	Cd	In	Sn	Sb	Te
Au(I)	Hg	Tl	Pb	Bi	Po

Cationi Ossofilii e Tiofilii (Duri e Molli)

Li	Be*	B*	
Na	Mg	Al*	
K	Ca	Sc	Zr*
Rb	Sr	Y	Hf*
Cs	Ba	La, Ce, Lu	Th

*Fluoruri insolubili o fluoro complessi poco dissociati. Elementi con scarsa tendenza a complessarsi con Γ^- e Cl^- . Forte tendenza a legarsi ad O.

Ti*	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu(II)
Nb*	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag(II)	
Ta*	W	Re	Os	Ir	Pt	Au(III)	

Proprietà intermedie

Terre rare e attinidi

Cu(I)	Zn	Ga	Ge	As	
Ag(I)	Cd	In	Sn	Sb	Te
Au(I)	Hg	Tl	Pb	Bi	Po

Elementi con maggior tendenza a legarsi con S che non con O. In acqua formano solfuri poco solubili o tiocomplessi anionici.



I Fondamenti delle Reazioni HSAB

Le reazioni HSAB sono dovute alla formazione del prodotto stabile ionico HA:HB

Elettronegatività secondo Pauling :

$$\Delta H (E-X) = 1/2 [\Delta H (X-X) + \Delta H (E-E) + k (\text{carica par. pos.}) \times (\text{carica par. neg.})]$$

ipotesi : Carica par. pos. = - Carica par. neg. = $k' [\chi_p(X) - \chi_p(E)]$

se $-k \times k' = 96.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H (E-X) = 1/2 [\Delta H (X-X) + \Delta H (E-E)] + 96.5 [\chi_p(X) - \chi_p(E)]^2$

Per una generica reazione HSAB in fase gas si avrà :



$$\Delta H = 96.5 \times \Delta \chi < 0$$

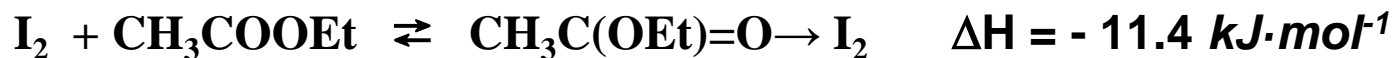
$$\Delta \chi = ([\chi_p(\text{HA}) - \chi_p(\text{SB})]^2 + [\chi_p(\text{SA}) - \chi_p(\text{HB})]^2 - [\chi_p(\text{HA}) - \chi_p(\text{HB})]^2 - [\chi_p(\text{SA}) - \chi_p(\text{SB})]^2)$$

Es. : per atomi con $\chi_p(\text{HA}) = 1.6$; $\chi_p(\text{HB}) = 3.4$; $\chi_p(\text{SA}) = \chi_p(\text{SB}) = 2.5$

l'esotermicità sarà $\Delta H = 96.5 (+0.81 + 0.81 - 3.24 - 0) = -156 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



Esistono interazioni AB poco esotermiche, mentre altre lo sono molto :



L'entità dell'interazione non è linearmente dipendente dalle proprietà atomiche semplici (elettronegatività, dimensioni, polarizzabilità, ecc.) ma risente della coesistenza nell'addotto di legami elettrostatici e covalenti. Risulta che i ΔH sperimentali tra specie neutre correlano con una equazione a quattro parametri (due tipici della base, C_b e E_b , e due tipici dell'acido, C_a e E_a) (Drago e Vyland):

$$\Delta H \text{ (kJ/mol)} = - 4.18 (C_a C_b + E_a E_b)$$

I due parametri dell'acido e della base misurano forze di tipo diverso:

- **E valuta le interazioni elettrostatiche** (separazione di carica),
- **C valuta le interazioni covalenti.**

I confronti sono omogenei solo all'interno di una singola classe. Lo iodio per convenzione è stato assunto avere E e $C = 1.00$.

Le predizioni sono accurate, con l'esclusione delle basi molto ingombrate.

Parametri C_A C_B in Acidi e Basi di Lewis

<i>Acido</i>	Atomo acc.	E_A	C_A	C/E
Iodio	I	1.00	1.00	1.00
Iodio monocloruro	I	2.41	1.56	0.65
Anidride solforosa	S	0.92	0.81	0.88
Boro trifluoruro	B	9.88	1.62	0.16
Acqua	H	1.64	0.57	0.35
Etanolo	H	3.88	0.45	0.12
Porfirinato di Zinco (II)	Zn	5.15	0.62	0.12
Trimetilalluminio	Al	16.9	1.43	0.08
Clorotrimetilstannano	Sn	5.76	0.03	0.01
<i>Base</i>	Atomo don.	E_B	C_B	C/E
Dimetil solfuro	S	0.343	7.46	38.4
Dietil etere	O	0.936	3.25	3.5
Acetone	O	0.937	2.33	2.5
trifenilfosfina	P	0.838	6.55	7.8
Piridina	N	1.17	6.40	5.5
Ammoniaca.	N	1.15	4.75	4.1
Benzene	C	0.28	0.59	2.1

E misura la forza dei legami elettrostatici.

C misura la forza dei legami covalenti.

I_2 forma legami per lo più covalenti, mentre composti contenenti metalli danno legami più ionici (C/E basso). Parallelamente i solfuri sono più polarizzabili degli ossidi ed hanno parametri $C_B \gg E_B$.



Proprietà di Acidi e Basi Molli e Duri

Proprietà	Acidi Hard	Basi Hard	Acidi Soft	Base Soft
Elettronegatività	0.7-1.6	3.4-4.0	1.9-2.5	2.1-3.0
Raggio Ionico	Piccolo	Piccolo	Grande	Grande
Carica Ionica	Alta	--	Bassa	--

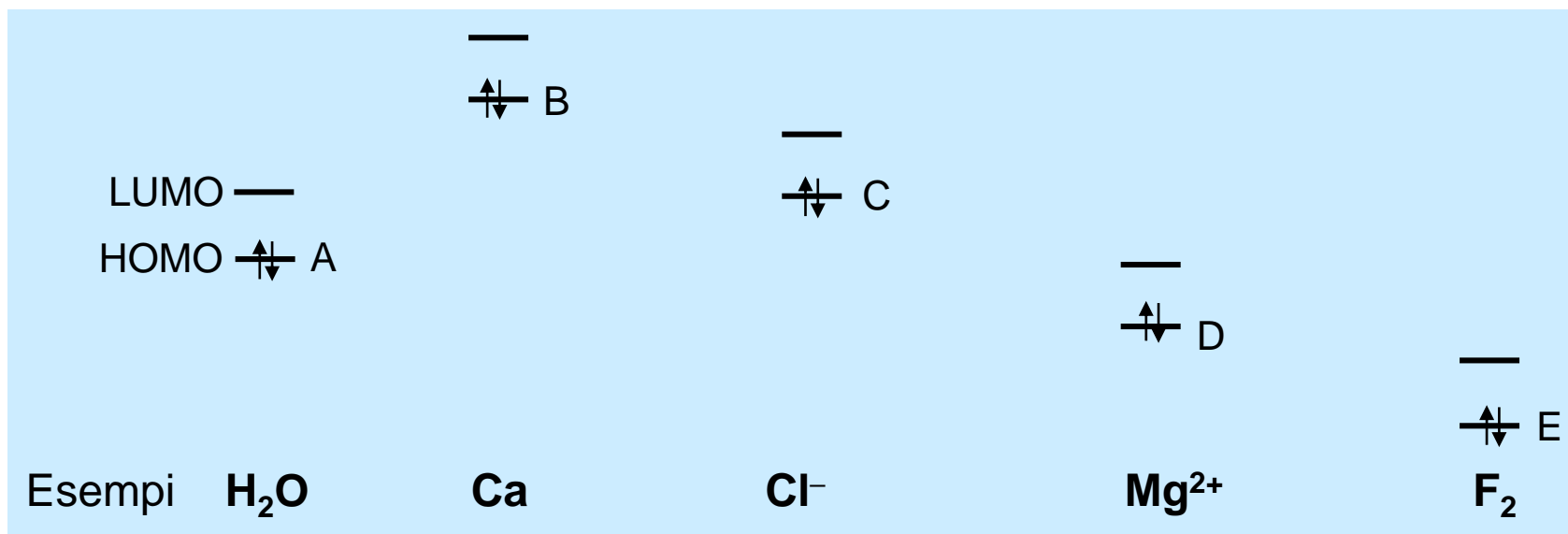
I parametri E e C di Drago, recuperati dalla fase gas, trattano in modo diverso ma equivalente lo stesso fenomeno. La forza di un acido (base) duro è definita tramite E e quella di un acido (base) molle tramite C.

Così il rapporto C/E è più alto per Se che per S e O in relazione alla aumentate proprietà di base molle e diminuite proprietà di base dura.

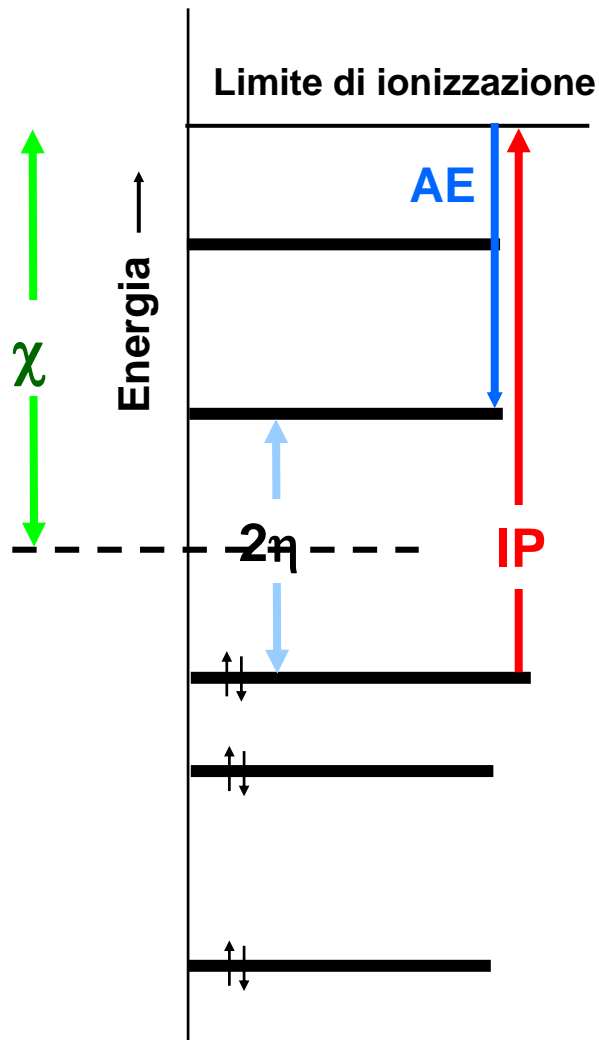
Le correlazioni non risultano complete perché il principio HSAB è valutato in soluzione (in particolare in solventi protici) e tiene perciò conto delle solvatazioni che i parametri E e C non valutano. Perciò questi ultimi si applicano bene solo a solventi apolari.



- **Combinazione degli orbitali HOMO-LUMO**
 - Le reazioni Acido-Base danno nuovi orbitali di frontiera del prodotto
- **Esempio:** $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$
 - NH_3 il doppietto elettronico risiede su un OM (a_1) = HOMO (base)
 - H^+ ha solo un OA 1s vuoto = LUMO (acido)
- **Simmetria, Energia, e Occupazione degli Orbitali di Frontiera consentono di predire il risultato di una reazione Acido-Base**



Durezza Assoluta di un Atomo (Pearson)



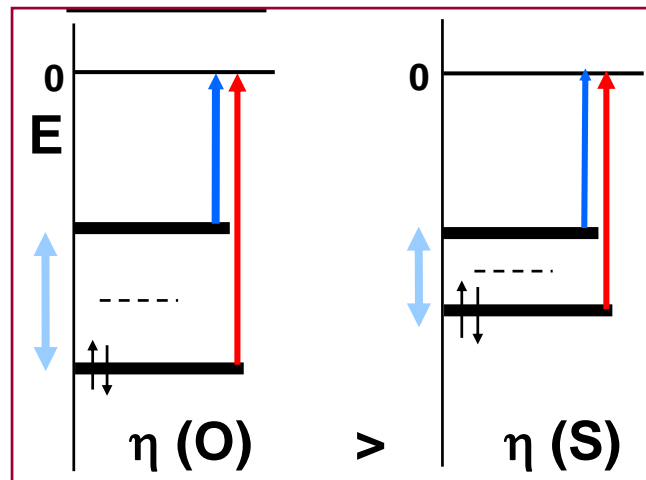
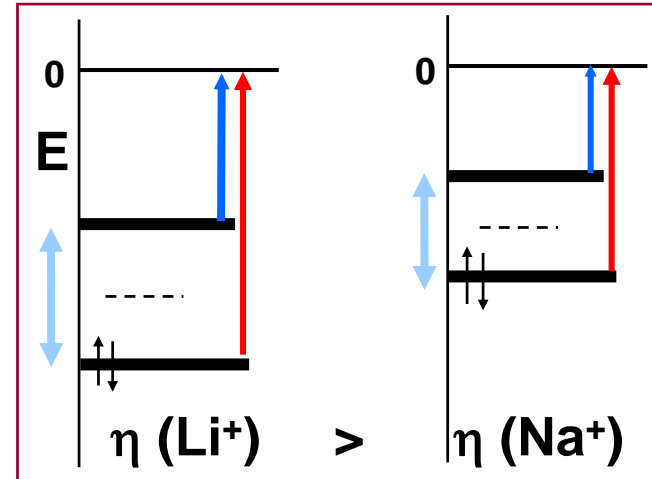
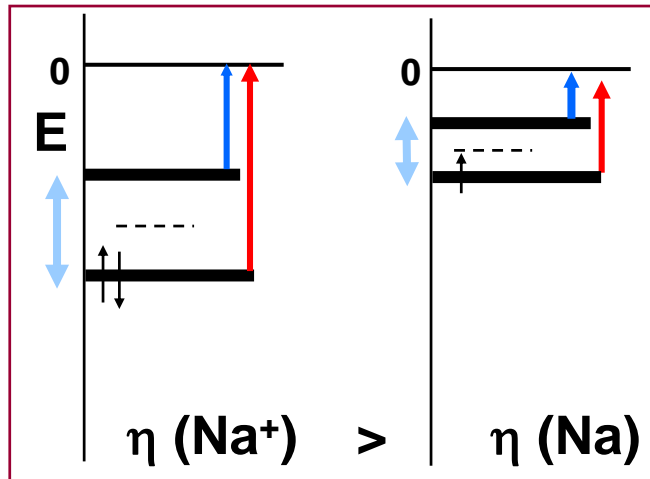
- 1) Metodo che quantifica la durezza e morbidezza di atomi; è predittivo!;
- 2) La definizione usa l'energia di Ionizzazione (IP) e l'Affinità Elettronica (AE);
- 3) La durezza è correlata all'elettronegatività secondo Mulliken (χ)

$$\eta = \frac{IP - AE}{2} \quad \chi = \frac{IP + AE}{2}$$

IP = Potenziale di ionizzazione
AE = Affinità elettronica
 χ = Elettronegatività assoluta
 η = Durezza assoluta

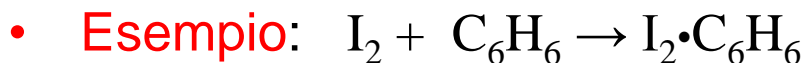
$$\text{Mollezza} = 1/\eta$$

Confronti di Durezza per Atomi e Ioni





Alcune Osservazioni sul Sistema



$$-\Delta H = 4.18 (1.00 \times 0.688 + 1.00 \times 0.525) = 5.04 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(debole addotto)

3) Vantaggi del Sistema AB di Drago

- Enfasi sui due fattori implicati nella forza acido-base
 - Elettrostatica
 - Covalenza
- La durezza di Pearson tiene solo conto della covalenza
- Buona capacità predittiva se E e C sono stati misurati
- Se non ci sono dati disponibili, il metodo HSAB di Pearson permette ancora una prima stima della rilevanza della reazione acido-base.

Esempi di Applicazione del Concetto HSAB

- **Solubilità dei Sali AgX e HSAB**
 - Ag^+ è grosso e polarizzabile = Molle
 - Sequenza degli ioni alogenuro molli : $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$
 - AgI ha l'interazione più forte, perciò la solubilità in H_2O è inferiore
 - Specie molli si associano via legami covalenti e non ionici
- **Solubilità di sali LiX : $\text{LiBr} > \text{LiCl} > \text{LiI} > \text{LiF}$**
 - Li^+ è uno ione duro
 - LiF ci si aspetta che sia un composto ionico ma è poco solubile in H_2O (0.27 g/100 mL (25 °C))
 - L'interazione duro-duro favorevole in LiF supera di molto la solubilità (elevata energia reticolare nel solido!)
 - LiBr, LiCl sono più solubili in H_2O per le interazioni meno favorevoli (55 g/100 mL e 160 g/100 mL, rispettivamente a 20°C)
 - LiI (165 g/100 mL) è fuori ordine per la bassa solvatazione di I^- .

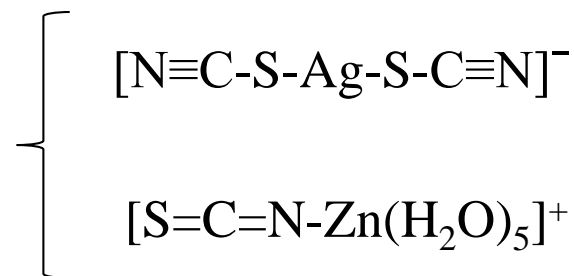


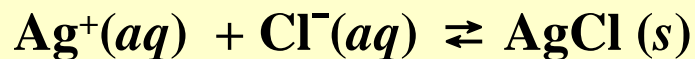
Composto	Prodotto di solubilità
AgF	2.0×10^{-5}
AgCl	1.8×10^{-10}
AgBr	5.2×10^{-13}
AgI	8.3×10^{-17}

- Ag^+ è grosso e polarizzabile.
- “mollezza” X : $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$
- AgI ha l’interazione più forte e, perciò, la solubilità minore.
- La proprietà «mollì» sono associate a legami più covalenti.
- AgF e AgCl incolori, AgI giallo.

Il legante SCN^- mostra *isomeria di legame* quando si coordina ai metalli tramite lo zolfo o l’azoto.

Lo ione Argento(I) si lega allo zolfo (una interazione soft-soft), mentre lo ione zinco si lega all’azoto.

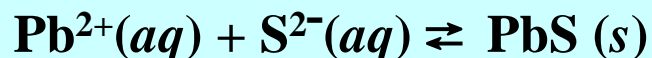




$$K_{ps} = 10^{-9.7}$$

A molle B interm.

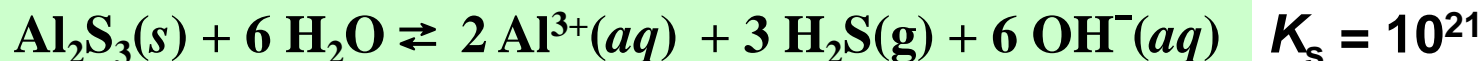
**Sale con alta percentuale di covalenza
Poco solubile in acqua (solvente molto polare
- legante molto duro per la presenza di O)**



$$K_{ps} = 10^{-27.9}$$

A molle B molle

Sale con alta percentuale di covalenza, per niente solubile in acqua (solvente polare)



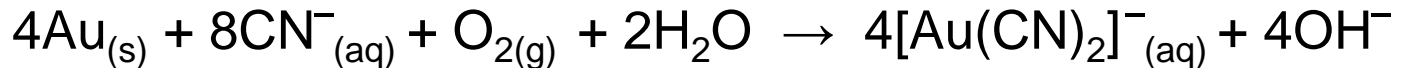
*A duro B dura A duro molle duro
B molle B dura*

Catione duro solvatato dal legante base dura H₂O per effetto elettrostatico meglio della base molle S²⁻ (inoltre H₂S è gas)



Chimica degli Ioni Au⁺ e Au³⁺

- Lo ione metallico nella tabella periodica è Au⁺_(aq). Esso forma complessi stabili con basi molli quali fosfine e cianuri (CN⁻), ma non con basi dure come O²⁻ or F⁻. L'affinità di Au⁺ per la base CN⁻ è alta e il complesso formato [Au(CN)₂]⁻ è così stabile che l'oro (di norma molto difficile da ossidare) si ossida con l'ossigeno dell'aria:



- Questa reazione si usa nelle miniere d'oro per separare piccole pepite di Au da grandi volumi di sabbie ed altri ossidi. L'Ag si comporta analogamente. I metalli preziosi sono quindi isolati dalle soluzioni usando riducenti chimici o per elettrodeposizione. L'uso di ioni CN⁻ su larga scala, però, crea un serio pericolo ambientale. Una parziale riduzione della tossicità si ha ossidando CN⁻ a OCN⁻ (cianato).
- Gli ioni Au³⁺, per la loro alta carica positiva, sono acidi più duri di Au⁺ e formano complessi con basi più dure, quali H₂O e ammine. Così il composto AuI (molle-molle) è stabile, ma AuI₃ (duro-molle) è sconosciuto. Al contrario, AuF non è noto ma AuF₃ è stabile.



- **Elementi Litofili**

- **Acidi duri**

- ❖ Preferiscono legarsi con basi dure ossigenate
- ❖ Al_2O_3 (bauxite)
- ❖ SiO_2 (silice)
- ❖ CaCO_3 (calcare, calcite, marmo)



bauxite



calcare



- **Elementi Calcofili**

- Acidi borderline/molli

- ❖ Preferiscono legarsi con basi molli come il solfuro
- ❖ ZnS (wurzite, sfalerite)
- ❖ HgS (cinabro)



wurzite



sfalerite



cinabro

Classificazione Geochimica degli Elementi

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII	IB	IIB	III	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII		
1 H															2 He		
3 Li	4 Be										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac															
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw	

■ Atmofili
 ■ Litofili
 ■ Calcofilo
 ■ Siderofili
 ■ Non naturali

Metalli Complessanti dell'Ammoniaca

Li	Be	B						
Na	Mg	Al						
K	Ca	Sc		Zr				
Rb	Sr	Y		Hf				
Cs	Ba	La, Ce, Lu		Th				
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu(II)	
Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag(II)		
Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au(III)		
Terre rare e attinidi								
Cu(I)	Zn	Ga	Ge	As				
Ag(I)	Cd	In	Sn	Sb	Te			
Au(I)	Hg	Tl(III)	Pb	Bi	Po			

Metalli che formano complessi stabili con NH_3 .

Metalli che formano complessi poco stabili con NH_3



Li	Be	B						
Na	Mg	Al						
K	Ca	Sc	Zr					
Rb	Sr	Y	Hf					
Cs	Ba	La, Ce, Lu	Th					
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu(II)	
Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag(II)		
Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au(III)		
Terre rare e attinidi								

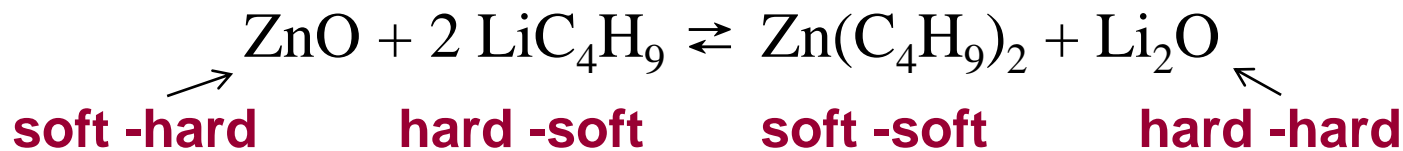
Cu(I)	Zn	Ga	Ge	As	
Ag(I)	Cd	In	Sn	Sb	Te
Au(I)	Hg	Tl(III)	Pb	Bi	Po

- Metalli che formano complessi stabili con CN^- e I^- . Gli stessi, escluso Zn, formano complessi più stabili con I^- che non con F^- .*
- Metalli che formano complessi poco stabili con CN^- .*

Forza Acido-Base e Forza Hard-Soft

E' importante prendere atto che le considerazioni hard/soft non hanno nulla a che fare con la forza acida o basica. Un acido o una base possono essere hard o soft ed anche essere sia deboli o forti. In una reazione competitiva tra due basi per lo stesso acido, si deve valutare sia la relative forza delle basi che la natura hard/soft della base e dell'acido.

Prendendo in esame per es. la reazione tra lo ZnO e il butillitio LiC_4H_9 .



Lo ione zinco è un forte acido di Lewis, e lo ione ossido è una forte base di Lewis. Tuttavia, la reazione procede a destra ($K > 1$), in quanto considerazioni hard/soft superano le considerazioni sulla forza acido-base.



- $2 \text{H}_2\text{O} + \text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-$
 - HOMO del Ca \gg LUMO della H_2O
 - Non si sovrappongono bene perché si possa formare l'addotto acido-base. Si prevede una reazione di trasferimento di elettroni (redox - ossidazione del metallo Ca da parte dell' H_2O).
- $n \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^- \rightarrow [\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$
 - Corretti valori energetici per formare un addotto acido-base stabile
 - L'acqua è l'acido; il suo LUMO è impegnato con l'HOMO della base (Cl^-) a dare l'anione idratato.
- $6 \text{H}_2\text{O} + \text{Mg}^{2+} \rightarrow [\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
 - Corretti valori energetici per formare un addotto acido-base stabile
 - L'acqua è la base; il suo HOMO è impegnato con il LUMO dell'acido Mg^{2+} a dare il catione idratato.
- $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{F}_2 \rightarrow 4 \text{F}^- + 4 \text{H}^+ + \text{O}_2$
 - HOMO dell'acqua \gg LUMO del fluoro (F_2)
 - Non si ricoprono bene per formare un addotto acido-base
 - Si prevede una reazione trasferimento di elettroni (redox - riduzione di F_2 da parte di H_2O).