

# Corso di Analisi Chimico-Farmaceutica e Tossicologica I (M-Z)

*Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche  
Facoltà di Farmacia e Medicina  
Anno Accademico 2011/2012*

**Dott. Giuseppe La Regina**



**SAPIENZA**  
UNIVERSITÀ DI ROMA

*“Tu, disperato pilota, frangi ora fra gli scogli la mia  
barca già stanca e squassata per tante tempeste!  
A te accanto, mio amore! Oh schietto farmacista!  
Efficace è la tua droga. Con questo bacio io muoio.”  
W. Shakespeare. Giulietta e Romeo, Atto 5, Scena 3.*

# **Analisi Chimico-Farmaceutica e Tossicologica I**

## ***Rilevazione opinione studenti on-line (OPIS)***

- Seminario sul questionario delle opinioni studenti on-line:  
14 Novembre 2011, ore 13-14, Aula Patologia Generale.
- Si invitano almeno 2 studenti per corso alla partecipazione del seminario.

- Per informazioni e/o chiarimenti contattare:

Prof.ssa Annarita VESTRI  
Il Presidente del Nucleo di Valutazione  
Viale Regina Elena, 324  
00161 Roma  
Tel +39 06 49970738  
Email NVmedicina1@uniroma1.it

# Acidità e Basicità

## *La dissociazione dell'acqua e il pH*

- La conduttività dell'acqua è dovuta alla presenza di piccolissime quantità di ioni  $H^+$  (*idrogenioni* o *protoni*) e di ioni  $OH^-$  (*ossidrili* o *ioni idrossido*) derivanti dalla sua dissociazione:



- Applicando la legge degli equilibri si ha:

$$\frac{[H^+] [OH^-]}{[H_2O]} = K$$

da cui:

$$[H^+] [OH^-] = [H_2O] \cdot K$$

# Acidità e Basicità

## *La dissociazione dell'acqua e il pH*

- Dal momento che  $[\text{H}_2\text{O}]$  è costante (55,5 mol/l) anche il prodotto  $[\text{H}_2\text{O}] \cdot K$  sarà una costante, e quindi si può scrivere:

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = K_w$$

- $K_w$  è detta prodotto ionico dell'acqua e, alla temperatura di 25 °C, vale  $1 \cdot 10^{-14}$ .
- Da ciò si evince che in un litro di acqua pura vi sono  $1 \cdot 10^{-7}$  moli di ioni  $\text{H}^+$  e  $1 \cdot 10^{-7}$  moli di ioni  $\text{OH}^-$ .

# Acidità e Basicità

## *La dissociazione dell'acqua e il pH*

- Il logaritmo dell'inverso della concentrazione degli ioni  $\text{H}^+$  si indica con pH.
- Il logaritmo dell'inverso della concentrazione degli ioni  $\text{OH}^-$  si indica con pOH.
- Per l'acqua si ha:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

- Le soluzioni acquose in cui  $\text{pH} = \text{pOH} = 7$  si dicono *neutre*.
- Le soluzioni acquose in cui  $\text{pH} < 7$  si dicono *acide*.
- Le soluzioni in cui  $\text{pH} > 7$  si dicono *basiche* o *alcaline*.

# Acidità e Basicità

## *Gli acidi*

- Secondo la definizione tradizionale, dovuta ad Arrhenius, gli *acidi* sono sostanze che, disciolte in acqua, cedono ioni  $\text{H}^+$ , aumentando la concentrazione degli ioni  $\text{H}^+$ .
- Ad esempio, una soluzione di  $\text{HCl}$   $0,01\text{ N}$  ha una concentrazione di ioni  $\text{H}^+$  pari a  $0,01\text{ mol/l}$ , a cui corrisponde un  $\text{pH} = 2$ .
- Dal momento che la somma  $\text{pH} + \text{pOH}$  deve rimanere costante, il valore di  $\text{pOH}$  è pari a  $14 - 2 = 12$ , a cui corrisponde una concentrazione di ioni  $\text{OH}^-$  pari a  $1 \cdot 10^{-12}\text{ mol/l}$ .

# Acidità e Basicità

## *Le basi*

- Secondo la definizione tradizionale, dovuta ad Arrhenius, le *basi* sono sostanze che, disciolte in acqua, cedono ioni  $\text{OH}^-$ , aumentando la concentrazione degli ioni  $\text{OH}^-$ .
- Ad esempio, una soluzione di  $\text{NaOH}$   $0,01\text{ N}$  ha una concentrazione di ioni  $\text{OH}^-$  di  $0,01\text{ mol/l}$ , a cui corrisponde un  $\text{pOH} = 2$ .
- Dal momento che la somma  $\text{pH} + \text{pOH}$  deve rimanere costante, il valore di  $\text{pH}$  è pari a  $14 - 2 = 12$ , a cui corrisponde una concentrazione di ioni  $\text{H}^+$  pari a  $1 \cdot 10^{-12}\text{ mol/l}$ .

# Acidità e Basicità

## *Calcolo del pH per acidi e basi forti*

- Quando si conosce la concentrazione di un acido o di una base forte, espressa come normalità, il pH della soluzione si calcola facilmente tenendo presente che:
  - per gli acidi forti, la concentrazione degli  $H^+$  è uguale alla normalità dell'acido;
  - per le basi forti, la concentrazione di  $OH^-$  è uguale alla normalità della base forte.



# Acidità e Basicità

## *Calcolo del pH per acidi e basi forti*

- Ad esempio, per HCl 0,001 N, essendo  $[H^+] = 1 \cdot 10^{-3}$ , si ha:

$$pH = -(\log 1 \cdot 10^{-3}) = 3$$

- Per NaOH 0,1 N, essendo  $[OH^-] = 1 \cdot 10^{-1}$ , si ha:

$$pOH = -(\log 1 \cdot 10^{-1}) = 1$$

$$pH = 14 - 1 = 13$$

# Acidità e Basicità

## *Calcolo del pH per acidi e basi forti*

Normalità	[H <sup>+</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]	pH	pOH
HCl 1 N	1	1·10 <sup>-14</sup>	0	14
HCl 0,1 N	1·10 <sup>-1</sup>	1·10 <sup>-13</sup>	1	13
HCl 0,01 N	1·10 <sup>-2</sup>	1·10 <sup>-12</sup>	2	12
HCl 0,001 N	1·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-11</sup>	3	11
HCl 0,0001 N	1·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-10</sup>	4	10
HCl 0,00001 N	1·10 <sup>-5</sup>	1·10 <sup>-9</sup>	5	9
HCl 0,000001 N	1·10 <sup>-6</sup>	1·10 <sup>-8</sup>	6	8
HCl 0,0000001 N	1·10 <sup>-7</sup>	1·10 <sup>-7</sup>	7	7
Neutralità	1·10 <sup>-7</sup>	1·10 <sup>-7</sup>	7	7
NaOH 0,0000001 N	1·10 <sup>-7</sup>	1·10 <sup>-7</sup>	7	7
NaOH 0,000001 N	1·10 <sup>-8</sup>	1·10 <sup>-6</sup>	8	6
NaOH 0,00001 N	1·10 <sup>-9</sup>	1·10 <sup>-5</sup>	9	5
NaOH 0,0001 N	1·10 <sup>-10</sup>	1·10 <sup>-4</sup>	10	4
NaOH 0,001 N	1·10 <sup>-11</sup>	1·10 <sup>-3</sup>	11	3
NaOH 0,01 N	1·10 <sup>-12</sup>	1·10 <sup>-2</sup>	12	2
NaOH 0,1 N	1·10 <sup>-13</sup>	1·10 <sup>-1</sup>	13	1
NaOH 1 N	1·10 <sup>-14</sup>	1	14	0

# Acidità e Basicità

## *Calcolo del pH per acidi e basi deboli*

- Per un acido debole:

$$[H^+] = \sqrt{K_A \cdot C_A}$$

- Ad esempio, per l'acido acetico si ha che  $K_A = 1 \cdot 10^{-5}$ ; il pH di una soluzione di acido acetico 0,001 N si calcola dalla relazione:

$$[H^+] = \sqrt{(1 \cdot 10^{-5}) \cdot (1 \cdot 10^{-3})} = 1 \cdot 10^{-4}$$

da cui:

$$\text{pH} = 4$$

# Acidità e Basicità

## *Calcolo del pH per acidi e basi deboli*

- Per una base debole:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_B \cdot C_B}$$

- Ad esempio, per l'ammoniaca si ha che  $K_B = 1 \cdot 10^{-5}$ ; il pH di una soluzione di ammoniaca 0,001 N si calcola dalla relazione:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{(1 \cdot 10^{-5}) \cdot (1 \cdot 10^{-3})} = 1 \cdot 10^{-4}$$

da cui:

$$\text{pOH} = 4 \text{ e } \text{pH} = 14 - 4 = 10$$

# Acidità e Basicità

## *Acidi poliprotici*

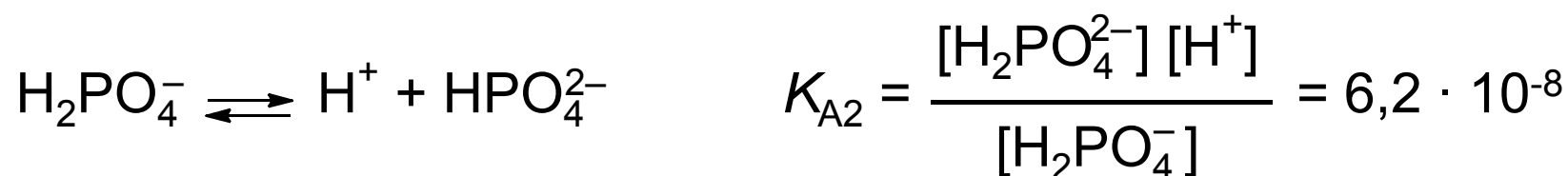
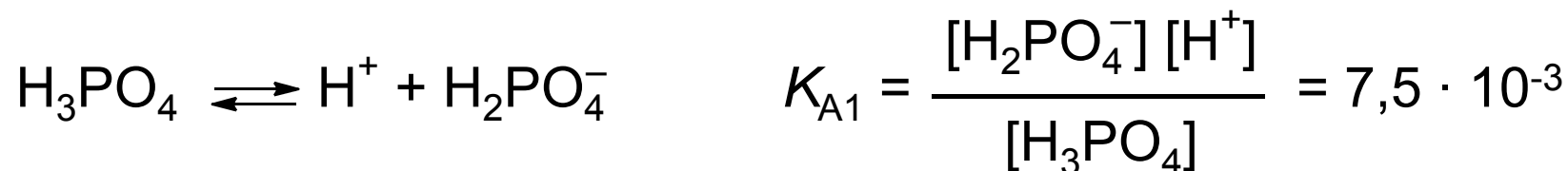
- Gli acidi poliprotici contengono più atomi di idrogeno dissociabili.
- In soluzione acquosa essi danno luogo ad una dissociazione a stadi, in cui la dissociazione del primo protone è indipendente da quella secondo.
- Quest'ultima, a sua volta, è indipendente da quella del terzo, e così via.
- Generalmente si ha che:

$$K_{A1} > K_{A2} > K_{A3} \dots$$

# Acidità e Basicità

## *Acidi poliprotici*

- Ad esempio, per l'acido fosforico si ha:



# Acidità e Basicità

## *Calcolo del pH per acidi poliprotici*

- Il pH di soluzioni di acidi poliprotici si può calcolare approssimativamente considerando soltanto la prima costante di dissociazione e trascurando le costanti successive, che di solito hanno un valore molto minore.
- Ad esempio, il pH di una soluzione 0,1 M di acido ossalico (HOOC-COOH,  $K_{A1} = 5,8 \cdot 10^{-2}$  e  $K_{A2} = 6,5 \cdot 10^{-5}$ ) è pari a:

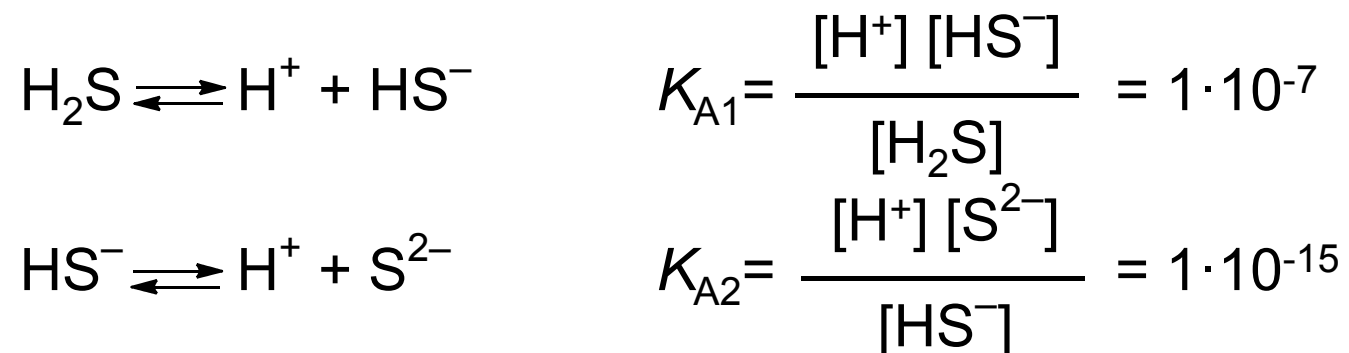
$$[H^+] = \sqrt{(5,8 \cdot 10^{-2}) \cdot (1 \cdot 10^{-1})} = 0,076$$

$$\text{pH} = \sim 1$$

# Acidità e Basicità

## Calcolo del pH per acidi poliprotici

- Un acido poliprotico molto importante in chimica analitica è l'acido solfidrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), che si dissocia negli equilibri:



a cui corrisponde *la costante di dissociazione globale*:

$$K_A = K_{A1} \cdot K_{A2} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = (1 \cdot 10^{-7}) \cdot (1 \cdot 10^{-15}) = 1 \cdot 10^{-22}$$



# Acidità e Basicità

## Acidi di interesse analitico

### Costanti di dissociazione degli acidi

Acido [Formula]	$K_A$	Acido [Formula]	$K_A$
Acetico [ $\text{CH}_3\text{COOH}$ ]	$1,8 \cdot 10^{-5}$	Fosforoso [ $\text{H}_3\text{PO}_3$ ]	$K_{A1} 1 \cdot 10^{-2}$
Arsenico [ $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ]	$K_{A1} 6 \cdot 10^{-3}$		$K_{A2} 2,6 \cdot 10^{-7}$
	$K_{A2} 1,7 \cdot 10^{-7}$	Ipobromoso [ $\text{HBrO}$ ]	$2 \cdot 10^{-9}$
	$K_{A3} 4 \cdot 10^{-12}$	Ipocloroso [ $\text{HClO}$ ]	$3 \cdot 10^{-8}$
Arsenioso [ $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ]	$6 \cdot 10^{-10}$	Ipofosforoso [ $\text{H}_3\text{PO}_2$ ]	$1 \cdot 10^{-2}$
Benzoico [ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ]	$6,5 \cdot 10^{-5}$	Ipiodoso [ $\text{HIO}$ ]	$2,3 \cdot 10^{-11}$
orto-Borico [ $\text{H}_3\text{BO}_3$ ]	$K_{A1} 7,3 \cdot 10^{-10}$	Iodico [ $\text{HIO}_3$ ]	$1,7 \cdot 10^{-1}$
	$K_{A2} 1,8 \cdot 10^{-13}$	Nitroso [ $\text{HNO}_2$ ]	$4,5 \cdot 10^{-4}$
	$K_{A3} 1,6 \cdot 10^{-14}$	Ossalico [ $\text{HOOC-COOH}$ ]	$K_{A1} 5,8 \cdot 10^{-2}$
Carbonico [ $\text{H}_2\text{CO}_3$ ]	$K_{A1} 4,3 \cdot 10^{-7}$		$K_{A2} 6,5 \cdot 10^{-5}$
	$K_{A2} 5,6 \cdot 10^{-11}$	Pirofosforico [ $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ]	$K_{A1} 1,4 \cdot 10^{-1}$
Cianico [ $\text{HOCN}$ ]	$1,6 \cdot 10^{-4}$		$K_{A2} 3,2 \cdot 10^{-2}$
Cloroacetico [ $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ ]	$1,4 \cdot 10^{-3}$		$K_{A3} 1,7 \cdot 10^{-6}$
Cromico [ $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ]	$K_{A1} 1,8 \cdot 10^{-1}$		$K_{A3} 6 \cdot 10^{-9}$
	$K_{A2} 4 \cdot 10^{-7}$	Solfidrico [ $\text{H}_2\text{S}$ ]	$K_{A1} 1 \cdot 10^{-7}$
Dicloroacetico [ $\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$ ]	$3,3 \cdot 10^{-2}$		$K_{A2} 1 \cdot 10^{-15}$
Fluoridrico [ $\text{HF}$ ]	$7,5 \cdot 10^{-2}$	Solforoso [ $\text{H}_2\text{SO}_3$ ]	$K_{A1} 1,7 \cdot 10^{-2}$
Fosforico [ $\text{H}_3\text{PO}_4$ ]	$K_{A1} 7,3 \cdot 10^{-3}$		$K_{A2} 1 \cdot 10^{-7}$
	$K_{A2} 6,2 \cdot 10^{-8}$	Tricloroacetico [ $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$ ]	$2 \cdot 10^{-1}$
	$K_{A3} 2,2 \cdot 10^{-13}$		

# Acidità e Basicità

## *Basi di interesse analitico*

### Costanti di dissociazione delle basi

Base [Formula]	$K_B$
Ammoniaca [NH <sub>3</sub> ]	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Calcio idrossido [Ca(OH) <sub>2</sub> ]	$K_{B1} 3,7 \cdot 10^{-3}$
	$K_{B2} 4 \cdot 10^{-2}$
Esametilentetrammina [C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> ]	$8 \cdot 10^{-10}$
Idrazina [NH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> ]	$1,7 \cdot 10^{-6}$
Idrossilamina [NH <sub>2</sub> -OH]	$1 \cdot 10^{-8}$
Piridina [C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N]	$2,3 \cdot 10^{-9}$

# Acidità e Basicità

## *Dissociazione degli acidi*

- Per quanto concerne la dissociazione degli *acidi alogenidrici*, si può affermare che mentre l'acido fluoridrico è un acido di media forza, gli altri 3 hanno forza crescente nell'ordine:  $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ .
- La progressiva acidità andando da HCl a HI è dovuta al fatto che l'anione coniugato risulta progressivamente più stabile ( $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ ) a causa della maggiori dimensioni dell'atomo.
- La carica negativa dello ione ioduro viene, infatti, dispersa su una superficie più grande rispetto agli ioni bromuro e cloruro.

# Acidità e Basicità

## *Dissociazione degli acidi*

- L'acido fluoridrico si differenzia dagli altri acidi alogenidrici per 2 motivi principali:
  - l'energia di legame H–F è molto alta;
  - lo ione  $F^-$  ha un'energia di idratazione molto alta.
- Il primo fattore ostacola la dissociazione, mentre il secondo la favorisce.

# Acidità e Basicità

## *Dissociazione degli acidi*

- La debolezza dell'acido fluoridrico, dovuta alla prevalenza del primo fattore sul secondo, è una diretta conseguenza della forza del legame H–F.
- Soltanto in soluzioni molto concentrate, dove sono presenti molecole  $\text{H}_2\text{F}_2$  (dissociate in  $\text{H}^+ + \text{HF}_2^-$ ), l'acido fluoridrico appare come un acido abbastanza forte.

# Acidità e Basicità

## *Dissociazione degli acidi*

- Riguardo gli ossiacidi di formula generale  $H_xMO_y$ , il valore di  $K_A$  dipende dalla carica formale che è presente sull'atomo centrale M.
- Quanto più è grande la carica positiva, più facile risulta la perdita dei protoni.
- Per un ossiacido di formula  $H_xMO_y$ , la carica formale positiva su M è uguale a  $(y-x)$ .

# Acidità e Basicità

## *Dissociazione degli acidi*

- Risulta allora che, a seconda del valore di  $y-x$ , le costanti  $K_A$  hanno generalmente i seguenti valori:

$$y-x = 0 \quad pK_A \approx 8-10$$

$$y-x = 1 \quad pK_A \approx 2-4$$

$$y-x = 2 \quad pK_A < 0$$

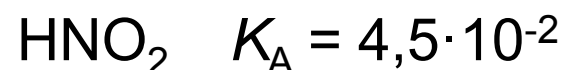
- In sostanza, gli acidi ossigenati che hanno tanti atomi di ossigeno quanti atomi di idrogeno, sono molto deboli; ad esempio:



# Acidità e Basicità

## *Dissociazione degli acidi*

- Gli acidi che hanno un atomo di ossigeno in più degli atomi di idrogeno sono di media forza; ad esempio:



- Gli acidi che hanno 2 atomi di ossigeno in più degli atomi di idrogeno sono forti; ad esempio:





# Acidità e Basicità

## *Dissociazione degli acidi*

- Gli acidi del tipo  $\text{HMO}_4$ , come l'acido perclorico ( $\text{HClO}_4$ ), l'acido permanganico ( $\text{HMnO}_4$ ) sono molto forti; ciò non vale per l'acido periodico ( $\text{HIO}_4$ ), che in soluzione è presente come  $\text{H}_5\text{IO}_6$ , poco dissociato.
- E' da osservare che l'acido ipofosforoso ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ) è un acido biprotico di struttura  $(\text{HO})_2\text{PHO}$ ; l'acido ipofosforoso ( $\text{H}_3\text{PO}_2$ ) è monoprotico con struttura  $\text{HOP}(\text{H}_2)\text{O}$ .
- Tali acidi, pertanto, fanno parte degli acidi con  $y-x = 1$ , cioè hanno un atomo di ossigeno in più degli atomi di idrogeno.

# Acidità e Basicità

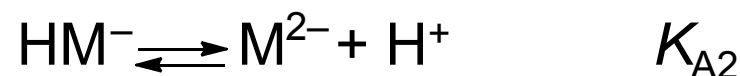
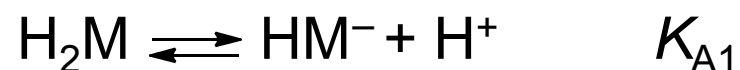
## *Dissociazione degli acidi*

- L'acido carbonico fa eccezione solo in apparenza, in quanto la costante  $K_{A1} = 4,3 \cdot 10^{-7}$  non si riferisce esattamente all'equilibrio  $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ .
- L'anidride carbonica in soluzione è presente non solo come  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , ma anche come  $\text{CO}_2(\text{aq})$  meno idrata.
- In molti casi, la differenza fra pK successivi è 4-5; ad esempio, per l'acido fosforico:  $K_{A1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{A2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_{A3} = 2,2 \cdot 10^{-13}$ .

# Acidità e Basicità

## *Dissociazione degli acidi*

- I rapporti tra i valori delle costanti di dissociazione di un acido poliprotico si possono spiegare in base a considerazioni elettrostatiche.
- Si consideri un acido biprotico  $H_2M$ , che si dissocia secondo gli equilibri:



# Acidità e Basicità

## *Dissociazione degli acidi*

- Da un punto di vista statistico, si può dire che, per il primo equilibrio, la dissociazione può avvenire in 2 modi (cioè vi sono 2 protoni, ciascuno dei quali può dissociarsi), ma la ricombinazione può avvenire in un modo solo.
- Al contrario, nel secondo equilibrio la dissociazione può avvenire in un modo, mentre la ricombinazione può avvenire in 2 modi, (cioè il protone può ritornare in 2 punti diversi, e, pertanto, è doppia la probabilità di ricombinazione).

# Acidità e Basicità

## *Dissociazione degli acidi*

- Ne consegue che, da un punto di vista puramente statistico, deve essere  $K_{A1}/K_{A2} = (2:1)/(1:2) = 4$ .
- Nel caso degli acidi bicarbossilici,  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ , il rapporto  $K_{A1}/K_{A2}$  è sempre maggiore di 4, ma tende ad avvicinarsi a 4 per valori di  $n$  abbastanza grandi.
- Infatti, quando i protoni dissociabili sono molto vicini nella molecola, la carica negativa che si origina nel punto in cui si stacca il primo protone, ostacola, per attrazione elettrostatica, la dissociazione del secondo protone.

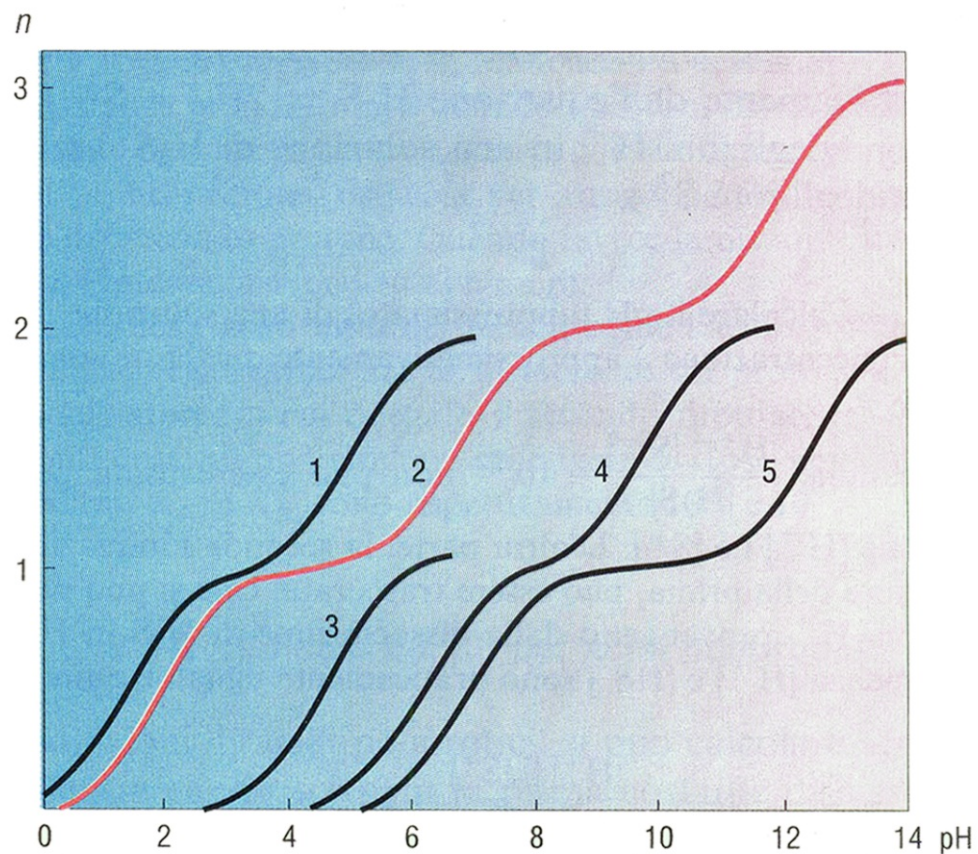
# Acidità e Basicità

## *Dissociazione degli acidi*

- Quando, invece, la distanza fra i 2 punti aumenta, l'interazione tende a diminuire.
- Nel caso degli acidi biprotici binari, es.  $\text{H}_2\text{S}$ , in cui la carica negativa dovuta al distacco di un protone è concentrata proprio sull'atomo a cui è legato il secondo protone, la differenza nei valori delle costanti può risultare anche molto grande.
- Per l'acido solfidrico le costanti  $K_{\text{A}1}$  e  $K_{\text{A}2}$  sono pari a  $1 \cdot 10^{-7}$  e  $1 \cdot 10^{-15}$ , rispettivamente.

# Acidità e Basicità

## *Dissociazione degli acidi in funzione del pH*



Il numero medio di protoni liberi ( $n$ ) in funzione del pH  
per alcuni acidi.

- |                                     |                            |
|-------------------------------------|----------------------------|
| 1) $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ | 4) $\text{H}_2\text{CO}_3$ |
| 2) $\text{H}_3\text{PO}_4$          | 5) $\text{H}_2\text{S}$    |
| 3) $\text{CH}_3\text{COOH}$         |                            |

# Acidità e Basicità

## *Dissociazione degli acidi in funzione del pH*

- L'acido fosforico libera il primo protone a  $\text{pH} = 4$ ; tra  $\text{pH} = 4$  e  $\text{pH} = 5$  predomina lo ione  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ; tra  $\text{pH} = 6$  e  $\text{pH} = 8$  esistono simultaneamente  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ .
- Il successivo gradino della curva è intorno a  $\text{pH} = 9$  per  $n = 2$  con predominanza di ioni  $\text{HPO}_4^{2-}$ ; gli ioni  $\text{PO}_4^{3-}$  predominano solo verso  $\text{pH} = 14$ .
- La curva di un acido poliprotico presenta gradini ben netti e orizzontali solo se il rapporto tra le costanti di equilibrio successive è abbastanza grande, es.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ .



# Acidità e Basicità

## *Dissociazione degli acidi in funzione del pH*

- Se, invece, i valori delle costanti successive sono poco differenti, il tratto orizzontale è meno evidente, es. acido ossalico.

## Acidità e Basicità

### *Influenza del pH sulla dissociazione di $H_2S$*

- L'acido solfidrico ha una costante di dissociazione globale:

$$K_A = \frac{[H^+]^2 [S^{2-}]}{[H_2S]} = 1 \cdot 10^{-22}$$

- Poiché una soluzione acquosa satura di acido solfidrico ( $pH \approx 4$ ) corrisponde in pratica ad una concentrazione di  $H_2S = 0,1 \text{ M}$ , si ha:

$$[H^+]^2 [S^{2-}] = (1 \cdot 10^{-22}) \cdot (1 \cdot 10^{-1}) = 1 \cdot 10^{-23}$$

## Acidità e Basicità

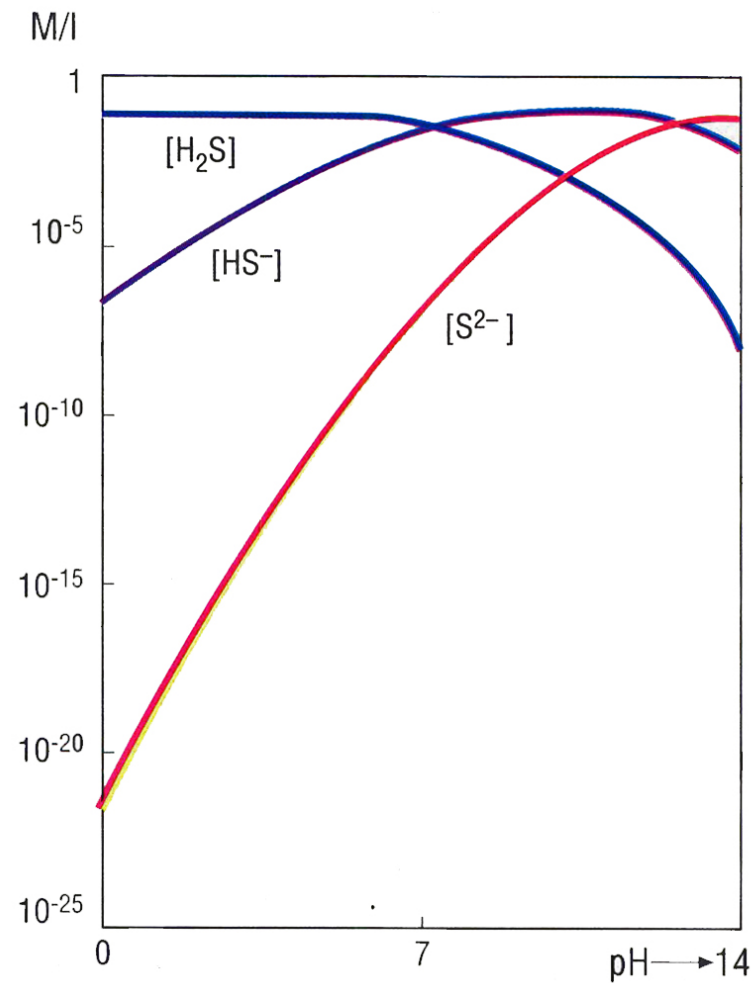
### *Influenza del pH sulla dissociazione di $H_2S$*

- Tale espressione permette di calcolare la concentrazione dello ione  $S^{2-}$  nelle soluzioni sature di  $H_2S$ , in funzione della concentrazione degli ioni  $H^+$ , cioè in funzione del pH.
- Ad esempio, la concentrazione degli ioni  $S^{2-}$  in una soluzione di acido cloridrico 0,3 N, cioè a  $pH \approx 0,5$ , è:

$$[S^{2-}] = \frac{10^{-23}}{0,3^2} = \sim 1 \cdot 10^{-22}$$

# Acidità e Basicità

## *Influenza del pH sulla dissociazione di $H_2S$*

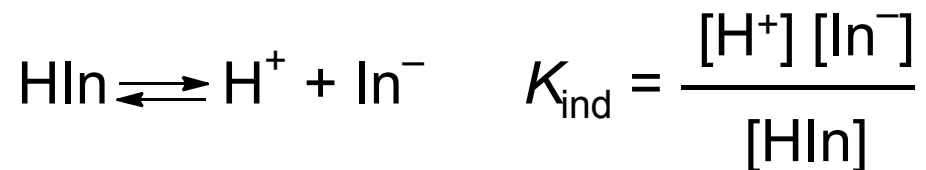


La dissociazione di  $H_2S$  in funzione del pH

# Acidità e Basicità

## *Indicatori di pH*

- Per conoscere l'acidità di una soluzione possono essere usati gli *indicatori di pH*.
- Essi sono sostanze organiche, basiche o più spesso acidi debolissimi, che hanno colore variabile a seconda del pH della soluzione.
- Un generico indicatore acido (HIn) si dissocia secondo l'equazione:



# Acidità e Basicità

## *Indicatori di pH*

- In eccesso di ioni  $H^+$ , l'equilibrio di dissociazione si sposta verso sinistra e, pertanto, prevale il colore della molecola indissociata  $HIn$ .
- Al contrario, in difetto di ioni  $H^+$ , l'equilibrio si sposta verso destra e prevale il colore dello ione  $In^-$ .
- Quando nella soluzione vi è il 50% di molecole  $HIn$  e di ioni  $In^-$  si ha un colore intermedio, detto *colore di viraggio*.
- A questo punto, essendo  $[In^-]/[H_{in}] = 1$ , si ricava  $K_{ind} = [H^+]$ , e quindi  $pK_{ind} = pH$ .

# Acidità e Basicità

## *Indicatori di pH*

- L'indicatore, pertanto, assume il colore di viraggio quando il pH della soluzione è numericamente uguale al  $pK_{\text{ind}}$ .
- Naturalmente, il cambiamento di colore dell'indicatore non è improvviso, ma avviene gradualmente entro un certo intervallo di pH, generalmente di 2 unità, detto *zona di viraggio*.
- Usando, ad esempio, come indicatore il metilarancio ( $pK_{\text{ind}} = 4$ ), se la soluzione ha  $\text{pH} < 3$  si ha il colore dell'indicatore indissociato (rosso); se la soluzione ha  $\text{pH} > 5$  si ha il colore dell'anione (giallo); a valori di pH intermedi la soluzione è più o meno aranciata.

# Acidità e Basicità

## *Indicatori di pH*

- Un indicatore molto usato nella pratica analitica è il tornasole, che dà una colorazione rossa per soluzioni acide ( $\text{pH} < 7$ ) e una colorazione azzurra per soluzioni basiche ( $\text{pH} > 7$ ); per soluzioni neutre si ha una colorazione violacea.
- Il tornasole è un colorante di origine vegetale generalmente ottenuto per estrazione con alcali dai licheni del genere *Rocella*.
- Chimicamente esso è costituito da una miscela di sostanze, di cui la principale è il 7-idrossi-2-fenazinone.



# Acidità e Basicità

## *Indicatori di pH*

- Il tornasole non fornisce nessuna misura di pH per valori lontani dalla neutralità, così come, in generale, qualsiasi indicatore non dà alcuna misura di pH per valori lontani dalla zona di viraggio.
- Per conoscere il pH di una soluzione può essere usato l'indicatore universale, che è una miscela di vari indicatori, opportunamente preparata e assorbita su una striscia di carta che presenta colori diversi ai differenti pH.

# Acidità e Basicità

## *Indicatori di pH*

- La composizione di un indicatore universale comunemente usato nella pratica è la seguente:

0,1 g di blu timolo ( $pK_{\text{ind}} = 2$ ), 0,06 g di giallo metile ( $pK_{\text{ind}} = 3,5$ ), 0,04 g di rosso metile ( $pK_{\text{ind}} = 5$ ), 0,08 g di blu bromotimolo ( $pK_{\text{ind}} = 7$ ), 0,02 g di fenolftaleina ( $pK_{\text{ind}} = 9$ ) in 100 ml di alcol etilico vengono trattati con NaOH sino al color giallo-bruno corrispondente alla neutralità.

# Acidità e Basicità

## *Indicatori di pH*

- Un altro indicatore molto utile nell'analisi e utilizzabile nell'intervallo tra  $\text{pH} = 0$  e  $\text{pH} = 7$  è il violetto di metile.
- Esso può essere usato su cartine, che si trovano in commercio, o in soluzione acquosa allo 0,1%.
- Per saggiare il pH di una soluzione con una cartina indicatrice non si deve immergere la cartina nella soluzione.
- Si deve immergere nella soluzione l'estremità di una bacchetta di vetro e con questa poi si tocca la cartina.

# Acidità e Basicità

## *Indicatori di pH*

- Se l'indicatore è in soluzione, se ne versa qualche goccia su un pezzo di carta da filtro, e si aggiunge qualche goccia della soluzione in esame o si saggia alla tocca.




# Acidità e Basicità

## Indicatori di pH





### Indicatore universale

porpora		pH = 1	acidi forti acidi forti diluiti
ciclamino		2	
rosso		3	acidi deboli
arancione		4	
giallo		5	tampone $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$
bruno		6	
terra		7	soluzione neutra
verde		8	
azzurro		9	tampone $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$
blu		10	basi deboli
viola		11	basi forti diluite

### Tornasole

rosso		pH < 7	soluzione acida
violetto		~ 7	soluzione neutra
azzurro		> 7	soluzione basica

### Violetto di metile

violetto		pH ≥ 7	soluzione basica o neutra
azzurro		= 1	HCl 0,1 N
verde		~ 0,5	HCl 0,3 N
giallo		~ 0,3	HCl 0,5 N