

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.*

Acidità e Basicità

Teoria di Brønsted e Lowry

- La definizione tradizionale degli acidi e delle basi, dovuta ad Arrhenius, non è soddisfacente per vari motivi.
- In primo luogo, uno ione H^+ , essendo semplicemente un protone, non può esistere come tale in soluzione acquosa, ma tende ad attrarre molecole di acqua.
- In secondo luogo, la teoria tradizionale afferma che gli idrossidi si ionizzano dando luogo a ioni OH^- quando sono sciolti in acqua.
- E', tuttavia, noto che i composti ionici esistono come ioni anche allo stato cristallino.

Acidità e Basicità

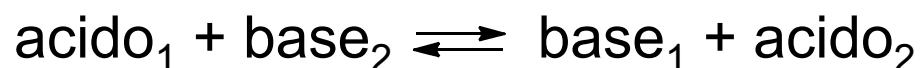
Teoria di Brønsted e Lowry

- Inoltre, numerose sostanze che non contengono gruppi OH^- si comportano da basi.
- Sono state, pertanto, formulate altre teorie, quali quella di Brønsted e Lowry e di Lewis.
- Secondo la teoria di Brønsted e Lowry, ogni molecola o ione capace di cedere protoni (*donatore di protoni*) è un *acido*, mentre ogni molecola o ione capace di combinarsi con il protone (*accettore di protoni*) è una *base*.

Acidità e Basicità

Teoria di Brønsted e Lowry

- La relazione tra acidi e basi è quindi espressa dal seguente equilibrio:

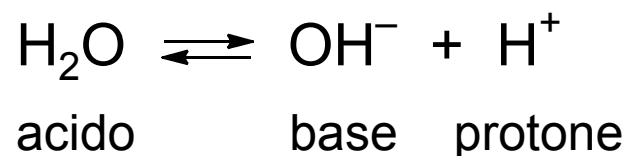


- Tale equilibrio è sempre spostato verso l'acido e la base più deboli.
- La base_1 è detta la *base coniugata* dell' acido_1 ; l' acido_2 è l'*acido coniugato* della base_2 .

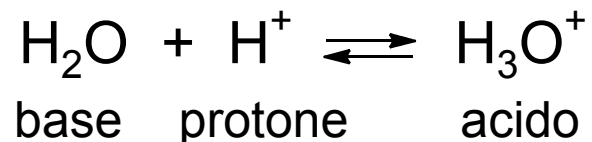
Acidità e Basicità

Teoria di Brønsted e Lowry

- In soluzione acquosa, una delle coppie coniugate che entrano nell'equilibrio è data dall'acqua stessa, la quale in presenza di una base più forte si comporta da *acido*:



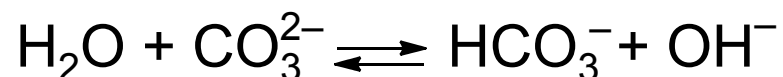
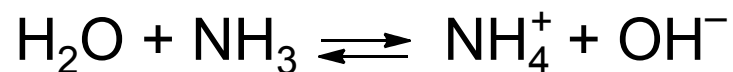
ed in presenza di un acido più forte si comporta da *base*:



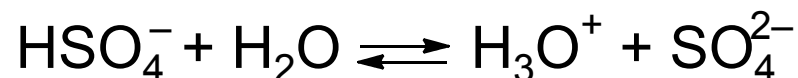
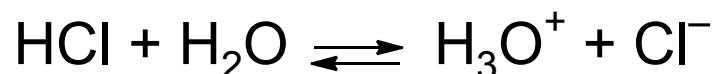
Acidità e Basicità

Teoria di Brønsted e Lowry

- In questa reazione, l'*acqua si comporta da acido*:



- In queste altre, l'*acqua si comporta da base*:



Acidità e Basicità

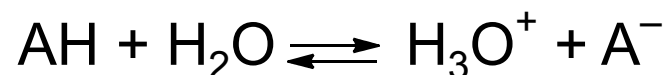
Teoria di Brønsted e Lowry

- La forza di un acido dipende dalla sua maggiore o minore tendenza a cedere protoni.
- Reciprocamente, la forza di una base dipende dalla sua tendenza ad acquistare protoni.
- Per una coppia coniugata, se l'acido è forte, la base corrispondente risulta debole, e viceversa.
- La forza di un acido si può misurare dal valore della costante di equilibrio.

Acidità e Basicità

Teoria di Brønsted e Lowry

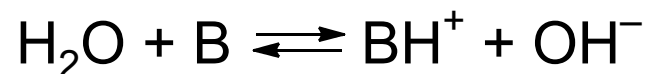
- Nel caso delle soluzioni acquose, per un acido si può scrivere:



- Scrivendo per brevità $[\text{H}^+]$ invece di $[\text{H}_3\text{O}^+]$, e considerando $[\text{H}_2\text{O}]$ costante in soluzione diluita, si ha:

$$K_A = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

- Nel caso di una base B, si ha:



Acidità e Basicità

Teoria di Brønsted e Lowry

per cui:

$$K_B = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

- Dalle espressioni precedenti, moltiplicando tra loro le costanti K_A e K_B si ottiene:

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

ossia:

$$\text{p}K_A + \text{p}K_B = \text{p}K_w = 14$$

Acidità e Basicità

Teoria di Brønsted e Lowry

- Nella teoria di Brønsted e Lowry vengono, pertanto, completamente eliminate le costanti di idrolisi.
- Tenendo presente l'ultima relazione, le formule necessarie per calcolare il pH di una soluzione composta si riducono soltanto a 4 reazioni, corrispondenti ai casi riportati di seguito.

Acidità e Basicità

Teoria di Brønsted e Lowry

- Per soluzioni contenenti un acido vale la relazione:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{A}} - \frac{1}{2} \log C_{\text{A}}$$

dove C_{A} è la concentrazione molare dell'acido.

- Tale relazione vale anche per le soluzioni dei sali formati da base debole e acido forte, es. NH_4Cl .

Acidità e Basicità

Teoria di Brønsted e Lowry

- Secondo la teoria di Brønsted e Lowry, lo ione NH_4^+ è l'acido coniugato della base di media forza NH_3 .
- Allo stesso tempo, lo ione Cl^- è la base debolissima dell'acido forte HCl .
- In definitiva, per quanto concerne il pH, la soluzione risente soltanto dell'influenza dell'acido debole NH_4^+ .

Acidità e Basicità

Teoria di Brønsted e Lowry

- Per soluzioni contenenti una base, si ha:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{A}} + \frac{1}{2} \log C_{\text{B}}$$

dove C_{B} è la concentrazione molare della base.

- Questa relazione vale anche per soluzioni dei sali di acido debole e base forte, es. CH_3COONa .
- In questo caso, agli effetti del pH, è come se nella soluzione fosse presente solo la base debole CH_3COO^- .

Acidità e Basicità

Teoria di Brønsted e Lowry

- Per una *soluzione tampone*, si ha:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{A}} + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]}$$

dove [base] e [acido] indicano rispettivamente la concentrazione molare della base e dell'acido, definiti secondo Brønsted e Lowry.

Acidità e Basicità

Teoria di Brønsted e Lowry

- Per soluzioni contenenti una miscela di 2 coppie acido-base, si ha:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{A}1} + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{A}2}$$

dove $K_{\text{A}1}$ e $K_{\text{A}2}$ sono rispettivamente le costanti di dissociazione acida della prima e della seconda coppia coniugata.

- Tale relazione è valida solo quando inizialmente in soluzione si hanno quantità equivalenti dell'acido di una coppia e della base dell'altra coppia, es. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

Acidità e Basicità

Teoria di Brønsted e Lowry

- La stessa relazione è applicabile nei seguenti casi:
 - miscela di acido debole e sale di altro acido debole e base forte, es. CH_3COOH e KF ;
 - miscela di base debole e sale di altra base debole e acido forte, es. NH_2NH_2 e NH_4Cl ;
 - miscela di acido debole e base debole, es. CH_3COONa e NH_4Cl (NH_4^+ acido debole, CH_3COO^- base debole);
 - miscela di un poliacido debole e base forte, es. NaHCO_3 .

Acidità e Basicità

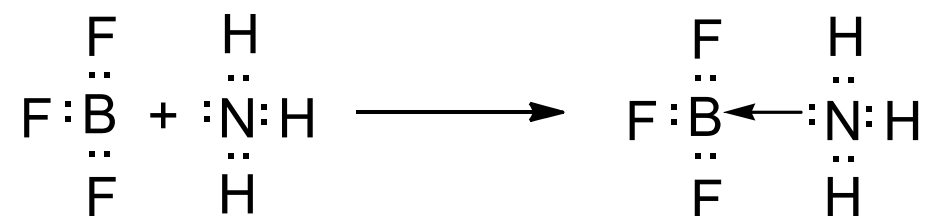
Teoria di Lewis

- Mentre Brønsted e Lowry hanno esteso i concetti di acido e base dati da Arrhenius, lasciandone però essenzialmente invariato il significato, Lewis estende ulteriormente tali concetti, ma il significato ne risulta profondamente modificato.
- Un *acido di Lewis* è una specie chimica in grado di accettare uno o più lone pair.
- Una *base di Lewis* è una specie chimica in grado di fornire uno o più lone pair.

Acidità e Basicità

Teoria di Lewis

- Una reazione acido di Lewis + base di Lewis consiste, pertanto, nella formazione di uno o più legami dativi o di coordinazione.
- Ad esempio, la reazione tra trifluoruro di boro ed ammoniaca:

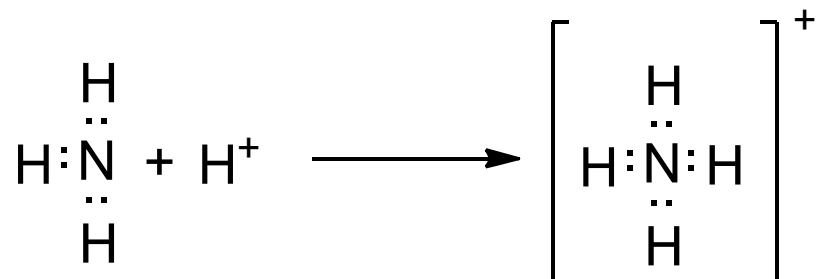


è una reazione fra un acido di Lewis (BF_3) ed una base di Lewis (NH_3) con formazione di un addotto.

Acidità e Basicità

Teoria di Lewis

- Le basi di Brønsted e Lowry rientrano per definizione fra le basi di Lewis.
- La specie chimica che accetta un protone, e che perciò è una base secondo Brønsted e Lowry, lo fa legandolo per mezzo di un lone pair e quindi è anche una base di Lewis.
- Ad esempio:



Acidità e Basicità

Teoria di Lewis

- Meno immediatamente, si inquadrano gli acidi secondo Brønsted e Lowry fra gli acidi di Lewis.
- Gli acidi HCl, H₂SO₄, CH₃COOH sono molecole sature di elettroni che non hanno la possibilità di accettare lone pair e quindi non dovrebbero rientrare fra gli acidi di Lewis.
- Essi, tuttavia, possono fornire protoni, e poiché il protone H⁺ è un acido di Lewis (può accettare un lone pair), gli acidi di Brønsted e Lowry possono rientrare indirettamente fra gli acidi di Lewis.

Acidità e Basicità

Diagramma di Flood

- Per illustrare graficamente i concetti e le formule sul pH, è molto utile il diagramma di Flood, che dà i valori del pH di soluzioni acide o basiche in funzione della concentrazione.
- Tale diagramma può servire per determinare il pH di soluzioni di acidi o basi, forti o deboli, di sali, ecc., in funzione della concentrazione, anche nei casi in cui le formule approssimate non sono più applicabili.
- Il diagramma di Flood è stato ottenuto in base a calcoli accurati effettuando misure elettrochimiche.

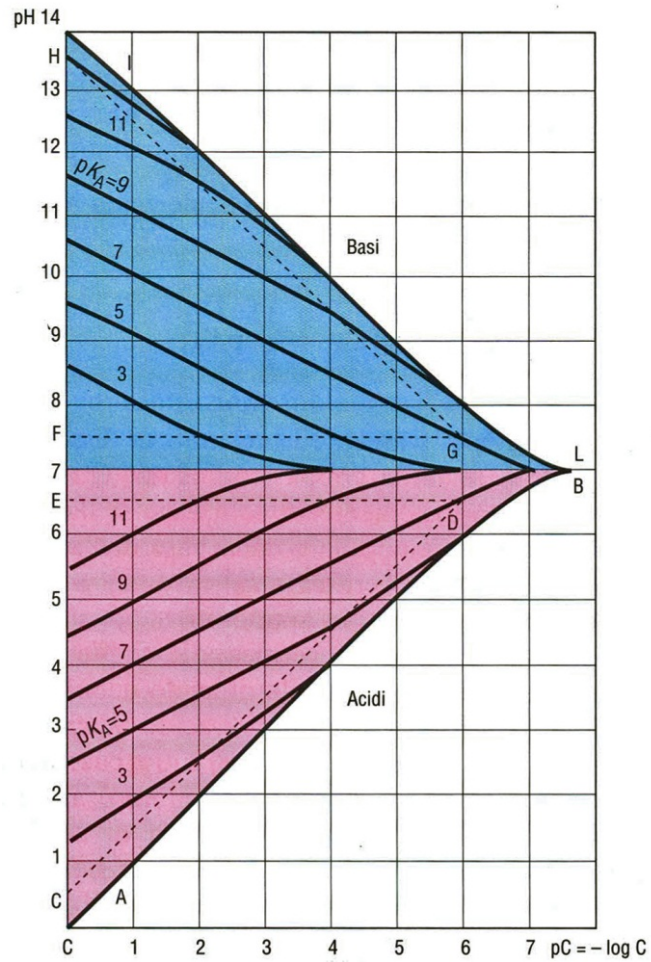
Acidità e Basicità

Diagramma di Flood

- Le varie curve corrispondono ai diversi valori delle costanti K_A di dissociazione degli acidi, o, più esattamente all'inverso dei logaritmi delle costanti ($pK_A = -\log K_A$).
- Per le basi si considerano non le costanti K_B , bensì le costanti K_A degli acidi coniugati ad esse corrispondenti, calcolate tenendo presente che $K_A \cdot K_B = K_W$.
- La parte del diagramma limitata dalle linee tratteggiate comprende il campo in cui le formule approssimate sono valide.

Acidità e Basicità

Diagramma di Flood



Il diagramma di Flood

Acidità e Basicità

Diagramma di Flood

- Per gli *acidi forti*, il pH è dato dall'ordinata del punto della curva AB che ha per ascissa pC.
- Per gli *acidi deboli*, il pH è dato dall'ordinata del punto della curva corrispondente al pK_A dell'acido che ha per ascissa pC.
- Per le *basi forti*, il pH è dato dall'ordinata del punto della curva IL che ha per ascissa pC.
- Per le *basi deboli*, il pH è dato dall'ordinata del punto della curva, corrispondente al pK_A dell'acido coniugato, che ha per ascissa pC.

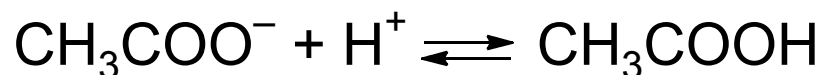
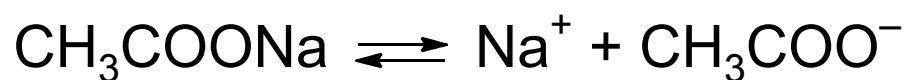
Acidità e Basicità

Reazioni di spostamento

- Nelle reazioni in cui si formano composti volatili o poco solubili, l'equilibrio è spostato verso la formazione di tali composti.
- Si può, tuttavia, aggiungere che gli equilibri in cui sono presenti composti poco dissociati sono egualmente spostati verso la formazione di quei composti.
- Ad esempio, se si ha una soluzione di un sale derivato da un acido debole, es. CH_3COONa , in acqua si hanno i seguenti equilibri:

Acidità e Basicità

Reazioni di spostamento



- Se si aumenta la concentrazione degli ioni H^+ aggiungendo un acido forte, es. HCl , il secondo equilibrio si sposta verso destra, sottraendo una parte degli ioni CH_3COO^- .
- La diminuzione degli ioni acetato richiede che altri se ne formino a spese dell'acetato di sodio, vale a dire che anche il primo equilibrio viene spostato verso destra.

Acidità e Basicità

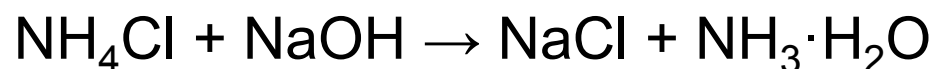
Reazioni di spostamento

- Con una sufficiente quantità di acido cloridrico si può spostare completamente l'acido acetico dal suo sale.
- Come regola generale, *gli acidi forti spostano gli acidi deboli dai loro sali*.
- Le reazioni di spostamento di questo tipo sono spesso utilizzate in analisi, come ad esempio nella ricerca degli acetati, dei carbonati, dei solfiti, dei solfuri, e nei saggi preliminari con H_2SO_4 e KHSO_4 .

Acidità e Basicità

Reazioni di spostamento

- Lo spostamento reciproco delle basi è del tutto analogo a quello degli acidi, cioè *le basi forti spostano le basi deboli dai loro sali*.
- L'idrossido di sodio e l'idrossido di potassio spostano reciprocamente tutte le altre basi dai loro sali.
- Ad esempio, con il cloruro di ammonio si ha:



Acidità e Basicità

Reazioni di spostamento

- Se in una reazione si forma un composto poco solubile, la regola dello spostamento degli acidi deboli con gli acidi forti non è più valida.
- In questo caso, l'equilibrio è regolato dall'insolubilità del composto che si forma.
- Ad esempio, se si fa reagire una soluzione di cloruro di rame con acido solfidrico, si ha la reazione:

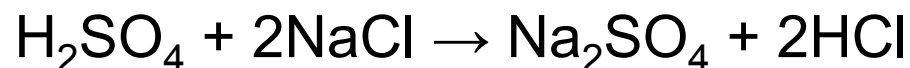


Acidità e Basicità

Reazioni di spostamento

cioè si forma il solfuro di rame, che essendo poco solubile, sposta l'equilibrio verso destra, in modo che nella soluzione la concentrazione degli ioni H^+ aumenta.

- Nel caso della reazione di spostamento fra HCl e H_2SO_4 , benché l'acido solforico sia meno forte dell'acido cloridrico, se si tratta un cloruro solido con un eccesso di acido solforico concentrato, si ottiene lo spostamento totale dell'acido cloridrico:

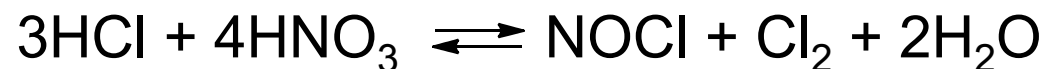


Acidità e Basicità

Reazioni di spostamento

ciò è dovuto al fatto che l'acido cloridrico essendo un gas si allontana man mano che si forma.

- Nel caso della reazione di spostamento fra acido nitrico e cloridrico, bisogna tener conto che ciascuno di essi può essere spostato completamente da un eccesso dell'altro secondo la reazione:



Acidità e Basicità

Reazioni di spostamento

- Pertanto, quando si vuol trasformare un cloruro in nitrato, si evapora la soluzione del cloruro con acido nitrico; si ha una reazione del tipo:



sicché per aggiunta di un eccesso di acido nitrico, tutto il cloruro viene decomposto.

- La fine della decomposizione del cloruro viene confermata dall'assenza di vapori rossi di ossido di azoto.

Acidità e Basicità

Reazioni di spostamento

- In modo del tutto analogo, per ripetuta evaporazione in presenza di un eccesso di acido cloridrico, è possibile eliminare l'acido nitrico e trasformare un nitrato nel cloruro corrispondente:



Acidità e Basicità

Acidi azeotropici

- Una soluzione di acido cloridrico al 20% (~6 N) bolle a 110 °C.
- Nessun'altra miscela di acqua ed acido cloridrico bolle a temperatura più alta, sicché, durante l'evaporazione, qualunque sia la concentrazione della soluzione di partenza, si ottiene un acido che tende a raggiungere la concentrazione azeotropica di 6N.
- Allo stesso modo si comportano, l'acido nitrico 68% (~15N, p.eb. 120 °C), acido bromidrico 50%, acido iodidrico 50%.

Acidità e Basicità

Acidi azeotropici

- Durante l'esecuzione di un'analisi, quando si vuole ottenere una soluzione avente un determinato pH, si deve tener conto che, per riscaldamento prolungato, la soluzione acida può formare una miscela azeotropica non desiderata.

Precipitazione

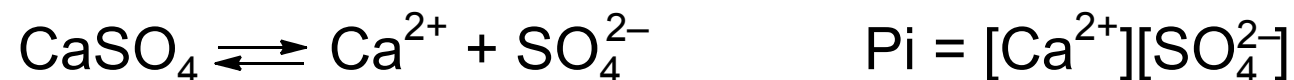
Introduzione

- In analisi qualitativa, le reazioni in cui si formano precipitati, cioè composti poco solubili, sono molto utilizzate al fine di:
 - riconoscere ioni e sostanze che danno luogo a precipitati di aspetto caratteristico;
 - separare e suddividere gli ioni in gruppi.
- Generalmente si considerano *poco solubili* le sostanze che hanno una solubilità $S \leq 10^{-3}$ mol/l.
- Le sostanze che hanno una solubilità $S \leq 10^{-5}$ mol/l vengono considerate *praticamente insolubili*.

Precipitazione

Prodotto di solubilità

- Se si prende un composto ionico e se ne scioglie una certa quantità in acqua, si ha la dissociazione del composto nei suoi ioni.
- Si definisce *prodotto ionico* (Pi) di un composto il prodotto delle concentrazioni degli ioni provenienti dalla dissociazione del composto in soluzione.
- Ad esempio, nel caso del solfato di calcio si ha:



Precipitazione

Prodotto di solubilità

- Se si aumenta gradatamente la concentrazione della soluzione, per esempio aggiungendo altro sale, il valore del prodotto ionico aumenta.
- Quando si raggiunge la saturazione, il composto non si scioglie più e resta come corpo di fondo: a questo punto il prodotto ionico prende il nome di *prodotto di solubilità* (P_s).
- In altri termini, il prodotto di solubilità di un composto ionico è il prodotto delle concentrazioni degli ioni che si formano dal composto nella soluzione satura.

Precipitazione

Prodotto di solubilità

- Ad esempio, nel caso del cloruro di argento si ha:



- Nel caso di un composto formato da ioni di carica diversa, si ha:



cioè, nell'espressione del prodotto di solubilità la concentrazione di ciascun ione deve essere elevata ad un esponente uguale al coefficiente che lo ione stesso ha nella formula del composto.

Precipitazione

Prodotto di solubilità

- Il prodotto di solubilità ha, per ogni temperatura, un valore costante.
- Infatti, se si tentasse di diminuire la concentrazione del composto, per esempio diluendo la soluzione, una parte del corpo di fondo si scioglierebbe e la concentrazione rimarrebbe invariata.
- Se d'altra parte si tentasse di aumentare la concentrazione, per esempio evaporando la soluzione satura, si formerebbe del composto solido, che si separerebbe come corpo di fondo, e ancora una volta la concentrazione rimarrebbe invariata.

Precipitazione

Prodotto di solubilità

- Se in una soluzione vengono a trovarsi tanti cationi A^+ e tanti anioni B^- che il prodotto delle loro concentrazioni superi il valore del prodotto di solubilità del composto AB, la soluzione è satura di AB ed il prodotto precipiterà.
- Il prodotto di solubilità di un composto, per esempio AgCl, si può raggiungere sia ponendo nella soluzione concentrazioni eguali di ioni Ag^+ e Cl^- , sia mescolando sostanze che diano concentrazioni qualsiasi di ioni Ag^+ e Cl^- .

Precipitazione

Prodotto di solubilità

- Ad esempio, se mettiamo in acqua una certa quantità di nitrato di argento, questo si dissocerà in ioni Ag^+ e NO_3^- .
- Se ora aggiungiamo, per esempio, cloruro di sodio, questo si dissocerà in ioni Na^+ e Cl^- .
- In questo caso, non vi saranno tanti ioni Ag^+ quanti Cl^- : potrà esservi un eccesso di questi o di quelli, e precipiterà tanto AgCl fino a che la soluzione contenga una concentrazione di Ag^+ e di Cl^- tale che il loro prodotto sia uguale al prodotto di solubilità di AgCl .

Precipitazione

Prodotto di solubilità

- Il prodotto di solubilità non deve essere confuso con la solubilità, benchè sia direttamente collegato a questa.
- La determinazione sperimentale del prodotto di solubilità o della solubilità si esegue con metodi particolari dell'analisi quantitativa (conduttimetria, colorimetria, ecc.).
- Ovviamente, conoscendo il prodotto di solubilità di un composto si può conoscere la solubilità.

Precipitazione

Prodotto di solubilità

- Ad esempio, il prodotto di solubilità del cloruro di argento è $1 \cdot 10^{-10}$.
- Dall'espressione:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-10}$$

essendo $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$, si ha $[\text{Ag}^+]^2 = 1 \cdot 10^{-10}$

da cui:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{1 \cdot 10^{-10}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} = 1,43 \text{ mg/l}$$

Precipitazione

Prodotto di solubilità

- Per un composto di formula generica A_mB_n , il prodotto di solubilità è dato dalla relazione $Ps = [A^{a+}]^m \cdot [B^{b-}]^n$.
- Dal momento che ogni mole di A_mB_n dà m moli di A^{a+} ed n moli di B^{b-} , la concentrazione di A^{a+} e B^{b-} in soluzione saranno:

$$[A^{a+}] = mS \quad [B^{b-}] = nS$$

per cui si ha:

$$Ps = (mS)^m \cdot (nS)^n = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n}$$

Precipitazione

Prodotto di solubilità

- Da quanto detto, si può dedurre che i composti meno solubili hanno prodotti di solubilità molto piccoli.
- Tuttavia, se si vogliono fare confronti tra prodotti di solubilità di vari composti, si deve tener presente che essi hanno un significato soltanto se i composti considerati danno luogo ad un egual numero di ioni.
- Ad esempio, il solfuro di mercurio (II) HgS ed il solfuro di argento (I) Ag_2S hanno prodotti di solubilità poco diversi:
 $\text{PsHgS} = 1 \cdot 10^{-52}$ e $\text{PsAg}_2\text{S} = 1 \cdot 10^{-49}$.

Precipitazione

Prodotto di solubilità

- Eppure il solfuro di argento è molto più solubile del solfuro di mercurio.
- Il solfuro di bismuto, Bi_2S_3 , pur avendo un prodotto di solubilità molto piccolo ($\text{PsBi}_2\text{S}_3 = 1 \cdot 10^{-88}$) è molto più solubile del solfuro di mercurio ($\text{PsHgS} = 1 \cdot 10^{-52}$).

Precipitazione

Prodotto di solubilità

- Per le sostanze poco solubili, più che il valore della solubilità, interessa il prodotto di solubilità.
- L'importanza del prodotto di solubilità è nel fatto che tutte le volte che in una soluzione vengono a trovarsi tanti cationi A^+ e tanti anioni B^- in modo che il prodotto delle loro concentrazioni superi il valore del prodotto di solubilità del composto AB, la soluzione risulta satura di AB, e il composto deve precipitare.

Precipitazione

Prodotto di solubilità

- Più esattamente:
 - se $P_i > P_s$ si ha precipitazione finché $P_i = P_s$
 - se $P_i = P_s$ la soluzione è satura;
 - se $P_i < P_s$ non si ha precipitazione; il precipitato eventualmente presente si ridiscioglie finché non si raggiunge $P_i = P_s$.
- Nel caso delle sostanze molto solubili la precipitazione è difficile da raggiungere, specialmente se uno degli ioni è presente in concentrazione molto piccola.