

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 2012/2013*

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

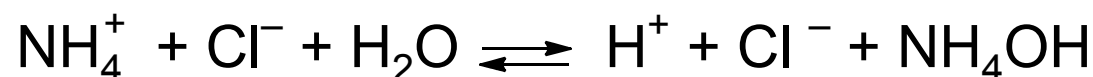
Idrolisi

- Quando si scioglie un sale in acqua, si può ottenere una soluzione neutra, acida o basica, a seconda della natura del sale.
- Se il sale deriva (o si può considerare derivante) da un acido forte e da una base forte, la soluzione risultante è neutra.
- Tra i sali che si sciolgono in acqua senza variare il pH, possiamo ricordare:
 - NaCl, derivante dalla reazione $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
 - KNO_3 , derivante dalla reazione $\text{HNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Acidità e Basicità

Idrolisi

- Al contrario, il cloruro di ammonio, derivante da un acido forte HCl e una base debole NH_4OH , in acqua si dissocia completamente e si ha la reazione:



o meglio:



- Questa reazione, reversibile e incompleta, è una reazione di equilibrio chiamata *idrolisi*.

Acidità e Basicità

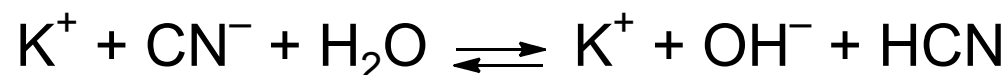
Idrolisi

- La reazione di idrolisi dà luogo allo ione Cl^- , che essendo l'anione di un acido forte, non ha alcuna tendenza a combinarsi con lo ione H^+ presente nell'acqua.
- Lo ione NH_4^+ , catione di una base debole, si combina parzialmente con lo ione OH^- dell'acqua per dare l'idrossido di ammonio poco dissociato.
- Di conseguenza, poiché nella soluzione acquosa il prodotto $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ deve rimanere costante, diminuendo la concentrazione dello ione OH^- deve aumentare la concentrazione dello ione H^+ .

Acidità e Basicità

Idrolisi

- Pertanto, *l'idrolisi di un sale formato da una base debole e da un acido forte dà luogo a soluzioni acide.*
- Nel caso di un sale formato da una base forte e da un acido debole, es. KCN, che deriva dall'acido debole HCN e dalla base forte KOH, in acqua si ha:

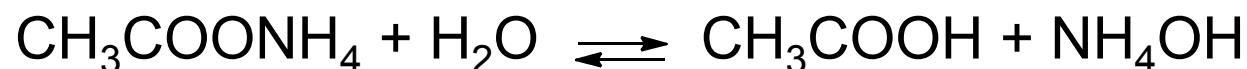


- In questo caso si formano molecole di HCN indissociato, con conseguente aumento degli ioni OH^- .

Acidità e Basicità

Idrolisi

- Pertanto, *l'idrolisi di un sale formato da una base forte e da un acido debole dà luogo a soluzioni basiche.*
- Nel caso costituito da un acido debole e da una base debole, si presentano 2 possibilità:
 1. se l'acido debole e la base debole sono dissociate in egual misura ($K_A = K_B$), la soluzione del sale risulta neutra, come ad esempio:



Acidità e Basicità

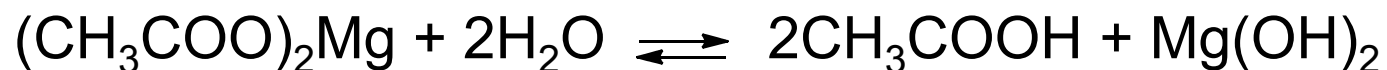
Idrolisi

2. se l'acido debole e la base debole sono dissociati in maniera diversa, si ha:

- una soluzione acida se l'acido risultante è più dissociato della base ($K_A > K_B$);

- una soluzione alcalina se la base risultante è più dissociata dell'acido ($K_B > K_A$).

- Ad esempio, l'acetato di magnesio, che si idrolizza secondo la reazione:



Acidità e Basicità

Idrolisi

fornisce una soluzione leggermente acida perché l'idrossido di magnesio è meno dissociato dell'acido acetico.

- I sali degli acidi molto deboli (es., H_2S , H_2CO_3) con le basi molto deboli (es., $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$) sono tanto idrolizzati da non essere stabili in soluzione acquosa.
- Ciò rende ragione del fatto che alcuni sali non possono essere ottenuti per via umida, es. solfuro di alluminio, solfuro di cromo.

Acidità e Basicità

Idrolisi

- Interessante è il caso in cui l'acido o la base che si formano per idrolisi, si separano dalla soluzione, in forma di gas o di composto poco solubile.
- Allora uno dei costituenti dell'equilibrio viene a mancare e l'equilibrio stesso si sposta continuamente fino a quando il sale sia completamente idrolizzato.
- Ad esempio, il tricloruro di antimonio dà la reazione:



Acidità e Basicità

Idrolisi

- L'idrossido di antimonio si separa allo stato solido, portando tutto il tricloruro di antimonio ad idrolizzarsi.
- Tenendo presente che la dissoluzione dei sali avviene generalmente con raffreddamento della soluzione, è possibile affermare che:
 - se si vuole favorire l'idrolisi, si deve operare in soluzione diluita e calda;
 - se si vuole impedire l'idrolisi, si deve operare in soluzione concentrata e fredda.

Acidità e Basicità

Idrolisi: calcolo del pH di sali idrolizzabili

- Il pH di una soluzione di un sale idrolizzabile si può calcolare conoscendo la costante di dissociazione dell'acido o della base debole e la concentrazione del sale.
- Per un *sale formato da un acido forte e da una base debole* vale la relazione:

$$[H^+] = \sqrt{(K_w/K_B)C_S}$$

- La soluzione è tanto più acida quanto più è debole la base.

Acidità e Basicità

Idrolisi: calcolo del pH di sali idrolizzabili

- Ad esempio, nel caso di una soluzione 0,1 M di NH_4Cl , sapendo che la K_B dell'ammoniaca è pari a $1 \cdot 10^{-5}$, si ha che:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{((1 \cdot 10^{-14}) / (1 \cdot 10^{-5})) \cdot (1 \cdot 10^{-1})} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ e } \text{pH} = 5$$

- Analogamente, per un *sale formato da una base forte e da un acido debole*, vale la relazione:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{(K_w / K_A) C_S}$$

- La soluzione risulta tanto più alcalina quanto più debole è l'acido.

Acidità e Basicità

Idrolisi: calcolo del pH di sali idrolizzabili

- Ad esempio, nel caso di una soluzione contenente 0,65 g/l di KCN (PM = 65, $K_A = 1 \cdot 10^{-10}$), il pH della soluzione è:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{((1 \cdot 10^{-14}) / (1 \cdot 10^{-10})) \cdot (0,01)} = 1 \cdot 10^{-3}$$

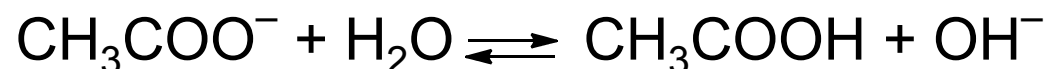
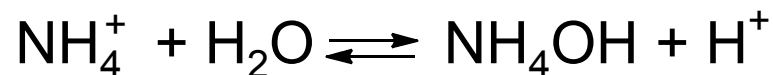
$$\text{pOH} = 3 \text{ e } \text{pH} = 11$$

- *I sali derivanti da un acido e da una base entrambi deboli subiscono l'idrolisi per entrambi i costituenti.*

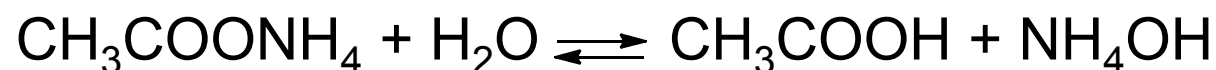
Acidità e Basicità

Idrolisi: calcolo del pH di sali idrolizzabili

- Nel caso dell'acetato di ammonio, si ha:



cioè complessivamente:



- Se la concentrazione del sale non né troppo grande né troppo piccola si può dire che:

Acidità e Basicità

Idrolisi: calcolo del pH di sali idrolizzabili

$$[H^+] = \sqrt{(K_A \cdot K_W) / K_B}$$

- Per una soluzione di acetato di ammonio, CH_3COONH_4 ($K_A = 1 \cdot 10^{-5}$, $K_B = 1 \cdot 10^{-5}$), si ha:

$$[H^+] = \sqrt{((1 \cdot 10^{-5}) \cdot (1 \cdot 10^{-14})) / (1 \cdot 10^{-5})} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ e } pH = 7$$

- Per una soluzione di cianuro di ammonio, NH_4CN , ($K_A = 1 \cdot 10^{-10}$, $K_B = 1 \cdot 10^{-5}$), si ha:

$$[H^+] = \sqrt{((1 \cdot 10^{-10}) \cdot (1 \cdot 10^{-14})) / (1 \cdot 10^{-5})} = 1 \cdot 10^{-9,5} \text{ e } pH = 9,5$$

Acidità e Basicità

Idrolisi: calcolo del pH di sali idrolizzabili

- Il pH di una soluzione di un *sale derivante da una base forte e da un acido poliprotico* (es., Na_2CO_3) si può calcolare approssimativamente mediante la formula:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{(K_w \cdot K_n) C_s}$$

dove K_n è l'ultima costante di dissociazione dell'acido.

- Ad esempio, il pH di una soluzione di Na_2CO_3 0,01 M ($K_{A1} = 1 \cdot 10^{-7}$, $K_{A2} = 1 \cdot 10^{-10}$) è pari a:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{((1 \cdot 10^{-14}) \cdot (1 \cdot 10^{-10})) / (1 \cdot 10^{-2})} = 1 \cdot 10^{-11} \text{ e } \text{pH} = 11$$

Acidità e Basicità

Idrolisi: calcolo del pH di sali idrolizzabili

- Nel caso di un *idrogenosale derivante da una base forte e da un acido biprotico* di costanti K_{A1} e K_{A2} (es., NaHCO_3), se queste sono abbastanza piccole rispetto alla concentrazione, il pH si calcola approssimativamente:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{(K_{A1} \cdot K_{A2})}$$

- Ad esempio, il pH di una soluzione satura di NaHCO_3 ($K_{A1} = 1 \cdot 10^{-7}$, $K_{A2} = 1 \cdot 10^{-10}$), è pari a:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{(1 \cdot 10^{-7}) \cdot (1 \cdot 10^{-10})} = 1 \cdot 10^{-8,5} \text{ e } \text{pH} = 8,5$$

Acidità e Basicità

Idrolisi: calcolo del pH di sali idrolizzabili

- Nel caso di un *sale monometallico derivante da un acido triprotico* (es., NaH_2PO_4) vale la medesima espressione.
- Ad esempio, il pH di una soluzione concentrata di NaH_2PO_4 ($K_{A1} = 1 \cdot 10^{-2}$, $K_{A2} = 1 \cdot 10^{-7}$, $K_{A3} = 1 \cdot 10^{-12}$) è pari a:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{(K_{A1} \cdot K_{A2})} = \sqrt{(1 \cdot 10^{-2}) \cdot (1 \cdot 10^{-7})} = 1 \cdot 10^{-4,5} \text{ e } \text{pH} = 4,5$$

- Nel caso di un *sale bimetallico derivante da un acido triprotico* (es., Na_2HPO_4) si ha analogamente:

Acidità e Basicità

Idrolisi: calcolo del pH di sali idrolizzabili

$$[H^+] = \sqrt{(K_{A2} \cdot K_{A3})}$$

- Ad esempio, il pH di una soluzione concentrata di Na_2HPO_4 ($K_{A1} = 1 \cdot 10^{-2}$, $K_{A2} = 1 \cdot 10^{-7}$, $K_{A3} = 1 \cdot 10^{-12}$) è pari a:

$$[H^+] = \sqrt{(K_{A2} \cdot K_{A3})} = \sqrt{(1 \cdot 10^{-7}) \cdot (1 \cdot 10^{-12})} = 1 \cdot 10^{-9,5} \text{ e } pH = 9,5$$

Acidità e Basicità

Soluzioni tampone

- Portare una soluzione ad un determinato pH, è abbastanza semplice: ad esempio, se si diluisce una soluzione di HCl 0,1 *N* sino a $1 \cdot 10^{-5}$ *N*, si porta la soluzione da pH = 1 a pH = 5.
- E' da notare, tuttavia, che le soluzioni molto diluite di un acido o di una base sono estremamente sensibili all'aggiunta di piccole quantità di basi o di acidi.
- Una soluzione molto diluita di un acido forte è tanto sensibile agli alcali al tal punto che l'alcalinità stessa del vetro del recipiente può far aumentare il pH di qualche unità.

Acidità e Basicità

Soluzioni tampone

- Analogamente, una soluzione altrettanto diluita di una base forte, che può avere inizialmente un $\text{pH} \approx 10$, è sensibilissima all'azione del biossido di carbonio presente nell'atmosfera.
- In analisi, d'altra parte, molte reazioni debbono essere eseguite ad un pH costante, per esempio, ad un pH debolmente acido o debolmente basico.

Acidità e Basicità

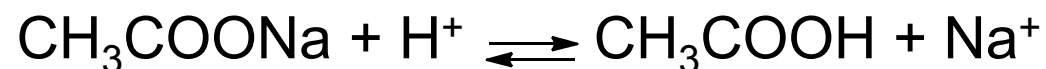
Soluzioni tampone

- Le soluzioni contenenti *un acido debole e un sale dell'acido con una base forte*, oppure *una base debole e un sale della base con un acido forte*, hanno la capacità di mantenere il pH costante a seguito dell'aggiunta di quantità moderate di acidi o di basi.
- Tali soluzioni vengono definite *soluzioni tampone*.
- Si consideri una soluzione formata da volumi eguali di acido acetico N e acetato sodico N .
- Questa soluzione, come si può constatare con una cartina all'indicatore universale, ha un $\text{pH} \approx 5$.

Acidità e Basicità

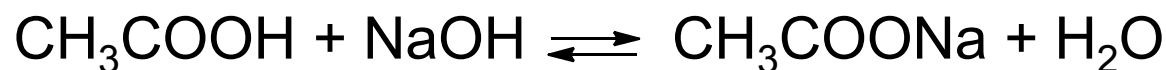
Soluzioni tampone

- L'aggiunta di un acido forte, in quantità moderata, a questa soluzione provoca la reazione:



cioè fa aumentare di poco la concentrazione dell'acido debole C_A , e diminuire la concentrazione del sale C_S .

- A sua volta, l'aggiunta di una base forte, es. NaOH, in quantità moderata, provoca la reazione:



Acidità e Basicità

Soluzioni tampone

cioè fa aumentare di poco la concentrazione del sale C_S e diminuire di altrettanto quella dell'acido debole C_A .

Acidità e Basicità

Soluzioni tampone: calcolo del pH

- Considerando il caso di una soluzione contenente un generico acido debole HA e un sale dell'acido con una base forte, si ha:

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

- Ponendo in prima approssimazione $[HA] = C_A$ e trascurando gli anioni provenienti dalla dissociazione dell'acido, cioè ponendo $[A^-] = C_s$, si ha:

$$[H^+] = K_A \frac{[C_A]}{[C_s]}$$

Acidità e Basicità

Soluzioni tampone: calcolo del pH

- Nel caso di una soluzione di una base debole in presenza di un suo sale con un acido forte, analogamente si ha:

$$[\text{OH}^-] = K_B \frac{[C_B]}{[C_S]}$$

- Ad esempio, per una soluzione contenente volumi eguali di acido acetico 1 M e acetato sodico 1 M, essendo $K_A = 1 \cdot 10^{-5}$, si ha che:

$$[\text{H}^+] = (1 \cdot 10^{-5})(1/1) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ e } \text{pH} = 5$$

Acidità e Basicità

Soluzioni tampone: calcolo del pH

- Allo stesso modo, il pH di una soluzione contenente volumi eguali di NH_4OH 0,1 N e NH_4Cl 0,1 N, è dato dalla relazione:

$$[\text{OH}^-] = (1 \cdot 10^{-5})(0,1/0,1) = 1 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = 5 \quad \text{e} \quad \text{pH} = 9$$

- Dalla suddette espressioni si ricava che:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log(C_S/C_A) \quad \text{e} \quad \text{pH} = (14 - \text{pK}_B) + \log(C_S/C_B)$$

che diventano quando $C_S = C_A$ e $C_S = C_B$, rispettivamente:

$$\text{pH} = \text{pK}_A \quad \text{e} \quad \text{pH} = 14 - \text{pK}_B$$

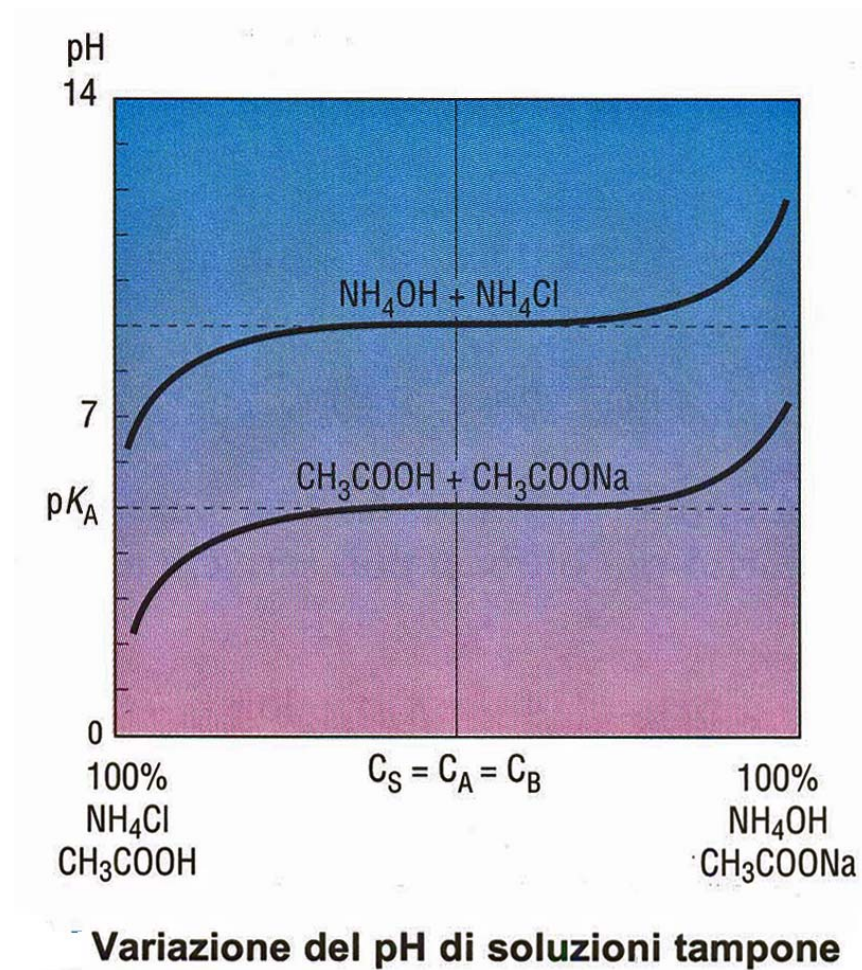
Acidità e Basicità

Soluzioni tampone: calcolo del pH

- Da tali formule è possibile osservare che il pH di una soluzione tampone non varia molto per aggiunte di moderate quantità di acidi o di basi, cioè non varia di molto quando il rapporto delle concentrazioni C_S/C_A è vicino all'unità.
- Nel caso del tampone $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ e $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$, per rapporti di concentrazione diversi dall'unità, il pH varia come riportato nel grafico.

Acidità e Basicità

Soluzioni tampone: calcolo del pH



Acidità e Basicità

Soluzioni tampone: calcolo del pH

- Le curve corrispondono ad una funzione del tipo $y = a + \log(x)/(b-x)$.
- L'*effetto tampone*, cioè la stabilità del pH al variare del rapporto C_S/C_A , è massimo quando le concentrazioni dei componenti sono uguali, cioè quando $C_S/C_A = 1$.
- Tuttavia, questo effetto rimane notevole fino a rapporti di circa 1 : 10 ovvero 10 : 1.
- Entro certi limiti, infatti, le curve presentano la minima inclinazione.

Acidità e Basicità

Soluzioni tampone: calcolo del pH

- Da non confondere con l'effetto tampone è la *capacità tampone*, cioè la stabilità del pH rispetto all'aggiunta di acidi o di basi forti.
- La capacità tampone dipende non soltanto dal rapporto C_S/C_A , ma anche dalla concentrazione totale $C = C_S + C_A$.
- Più esattamente, la capacità tampone è tanto maggiore quanto maggiore è la concentrazione dei 2 costituenti.
- In altri termini, *un tampone è veramente efficace quando le concentrazioni C_S e C_A , oltre ad essere uguali, sono anche elevate.*

Acidità e Basicità

Soluzioni tampone di interesse analitico

- In analisi, le soluzioni tampone più usate e più importanti sono quelle costituite da $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ ($\text{pH} \approx 5$) e quelle costituite da $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ ($\text{pH} \approx 9$).
- Nello svolgimento dell'analisi, quando si vuole ottenere una determinata concentrazione di ioni H^+ , si deve tener conto della possibilità che nella soluzione, a causa della presenza di certi sali (es., acetati, sali ammonici, ecc.), si possono formare tamponi non desiderati.

Acidità e Basicità

Soluzioni tampone di interesse analitico

Soluzioni tampone di uso comune

	Composizione	pH
	HCl 1N	0
	HCl 0,5N	0,3
	HCl 0,3N	0,5
10 ml	HCl 1N + 5 ml CH ₃ COONa 1N	0,5
	HCl 0,1N	1
48,5 ml	HCl 0,2N + 25 ml KCl; diluire a 100 ml	1
	H ₃ PO ₄ 1M	1,5
5,3 ml	HCl 0,2N + 25 ml KCl 0,2N; diluire a 100 ml	2
	CH ₃ COOH 1N	2,5
48,5 ml	HCl 1M + 50 ml CH ₃ COONa 1M; diluire a 250 ml	3
	CH ₃ COOH 0,1N	3
8 ml	CH ₃ COOH 0,2M + 2 ml CH ₃ COONa 0,2M	4
	CH ₃ COOH 1M + CH ₃ COONa 1M; volume uguali	~5
3 ml	CH ₃ COOH 0,2M + 7 ml CH ₃ COONa 0,2M	5
0,5 ml	CH ₃ COOH 0,2M + 9,5 ml CH ₃ COONa 0,2M	6
29,6 ml	NaOH 0,1M + 50 ml KH ₂ PO ₄ 0,1M; diluire a 100 ml	7
46,8 ml	NaOH 0,1M + 50 ml KH ₂ PO ₄ 0,1M; diluire a 100 ml	8
21,3 ml	NaOH 0,1M + 50 ml H ₃ BO ₃ 0,1M; diluire a 100 ml	8
	NH ₄ OH 1M + NH ₄ Cl 1M; volumi uguali	9
	NaHCO ₃ saturo + Na ₂ CO ₃ 1M	9,5
44 ml	NaOH 0,1M + 50 ml H ₃ BO ₃ 0,1M; diluire a 100 ml	10
	CH ₃ COONa 0,1M	10
	Na ₂ CO ₃ 0,1M	11,5
	NaOH 0,1N	13

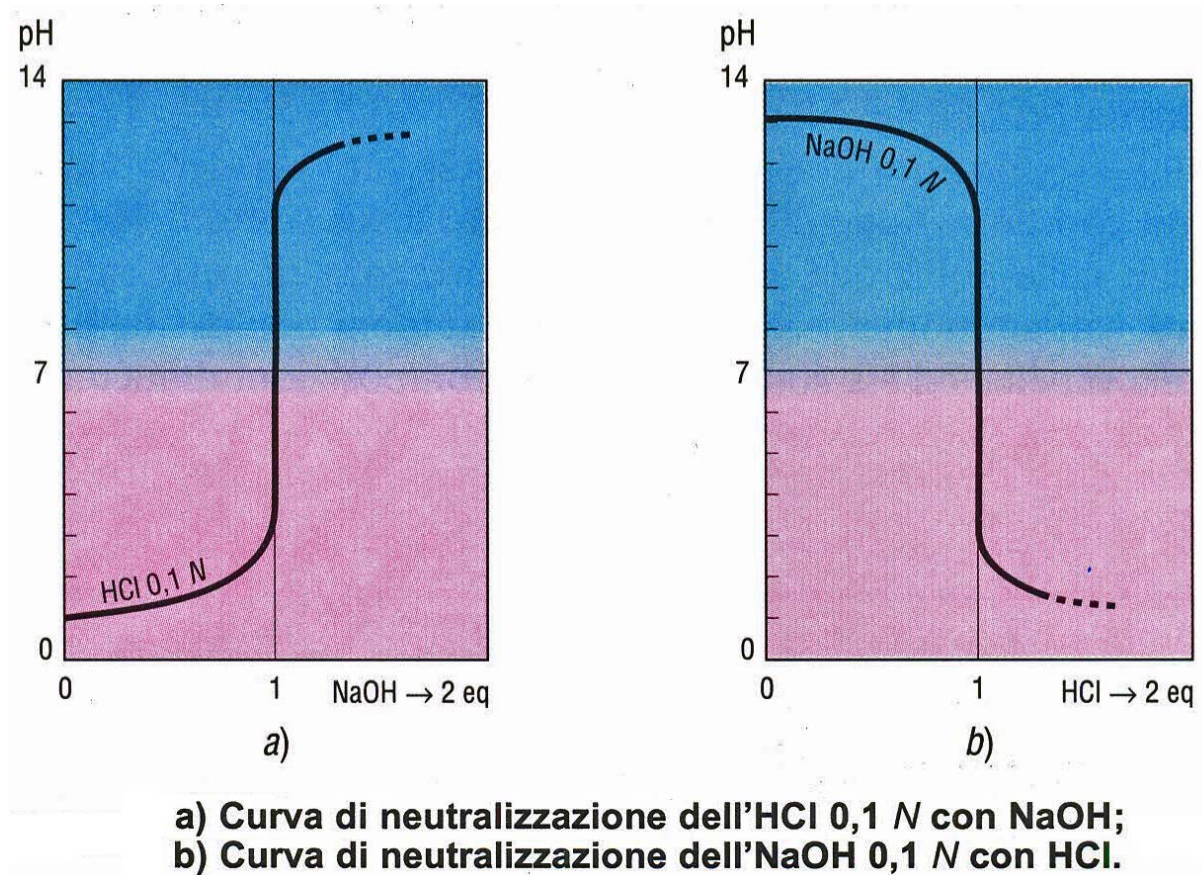
Acidità e Basicità

Soluzioni tampone di interesse analitico

- Gli acidi e le basi forti, sufficientemente concentrati, si comportano come soluzioni tampone, fino a quando non sono quasi completamente neutralizzati.
- Ciò appare chiaro dalle curve di neutralizzazione, in cui si nota un tratto iniziale quasi orizzontale.
- E' da notare, tuttavia, che al minimo eccesso di base o di acido oltre il punto di equivalenza stechiometrica, il pH varia bruscamente.

Acidità e Basicità

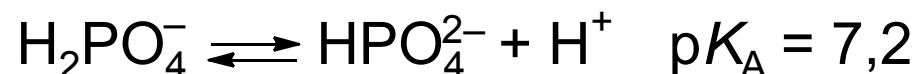
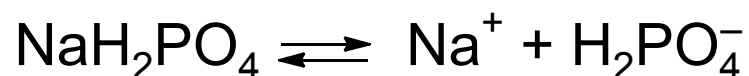
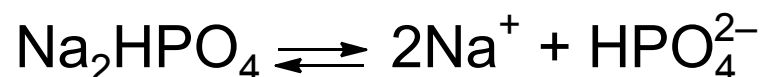
Soluzioni tampone di interesse analitico



Acidità e Basicità

Soluzioni tampone di interesse analitico

- Due sali del medesimo acido poliprotico, corrispondenti a 2 diversi gradi di sostituzione, costituiscono una miscela tampone.
- Ad esempio, per la miscela $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ si ha:



$$\text{pH} = 7,2 + \log \frac{[\text{Na}_2\text{HPO}_4]}{[\text{NaH}_2\text{PO}_4]}$$

Acidità e Basicità

Soluzioni tampone di interesse analitico

- Per rendere neutra una soluzione acida, si può usare il bicarbonato di sodio.
- L'acido forte presente nella soluzione reagisce con il bicarbonato secondo la reazione:



- Se il bicarbonato è aggiunto in eccesso, in soluzione si forma la miscela tampone $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$, per cui si ha:

Acidità e Basicità

Soluzioni tampone di interesse analitico

$$\text{pH} = 6,8 = \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

- In pratica, $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ non supera mai $1 \cdot 10^{-2}$; se il bicarbonato è aggiunto in eccesso tale che alla fine la sua concentrazione sia compresa tra $1 \cdot 10^{-2}$ e $1 \cdot 10^{-1}$ M, il pH della soluzione sarà compreso tra 6,8 e 7,8.