

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 2015/2016*

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.*

Soluzioni

Solventi organici: miscibilità con acqua

- La miscibilità dipende dalla polarità del solvente organico e dalla sua attitudine a formare legami idrogeno.
- I solventi organici ossidrilati sono miscibili con l'acqua, in quanto sono in grado di formare con essa legami ad idrogeno che si sostituiscono a quelli preesistenti.
- Ad esempio, in una miscela acqua/etanolo i legami fra 2 molecole di acqua e tra 2 molecole di etanolo vengono facilmente sostituiti da legami ad idrogeno tra 1 molecola di acqua e 1 molecola di etanolo.

Soluzioni

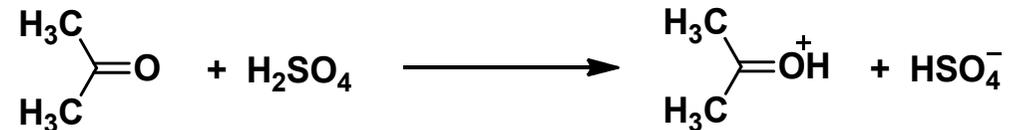
Solventi organici: miscibilità con acqua

- Bisogna, inoltre, considerare che i solventi ossidrili (es., metanolo, etanolo) sono composti polari.
- Le interazioni dipolo-dipolo che tengono unite fra loro le molecole d'acqua da una parte e le molecole dell'alcol dall'altra, possono essere facilmente sostituite da forze di attrazione molto simili che uniscono le molecole di acqua a quelle dell'alcol.
- L'acetone (CH_3COCH_3) può formare anch'esso legami a idrogeno e quindi è miscibile con l'acqua.

Soluzioni

Solventi organici: miscibilità con acqua

- L'acetone è miscibile anche con sostanze di natura acida, con cui esso si comporta da accettore di protoni; ad esempio, con acido solforico si ha:



- Il cloroformio (CHCl_3), il benzene (C_6H_6), il solfuro di carbonio (CS_2) non sono miscibili con l'acqua, perché le loro molecole sono apolari.

Soluzioni

Solventi organici: miscibilità con acqua

- Gli eteri presentano nella loro struttura un atomo di ossigeno, ma i loro atomi di idrogeno sono legati soltanto da atomi di carbonio.
- Essi, pertanto, non sono abbastanza positivi per legarsi apprezzabilmente con l'ossigeno.
- Ciò, ad esempio, rende ragione del fatto che l'etere dietilico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$) e l'acqua sono immiscibili tra loro.

Soluzioni

Solventi organici: potere solvente

- Il potere solvente dei solventi organici dipende dalla natura del solvente e dalla natura della sostanza che si desidera sciogliere.
- I solventi molto polari possono sciogliere sostanze fortemente polari.
- I solventi apolari o debolmente polari sciolgono sostanze apolari o debolmente polari.

Soluzioni

Solventi organici: potere solvente

Solvente	Formula	Costante dielettrica a 20 °C [#]	Miscibilità con acqua
Acqua	H ₂ O	80	-
Acido formico	HCOOH	55	miscibile
Nitrobenzene	C ₆ H ₅ NO ₂	35	~ immiscibile
Metanolo	CH ₃ OH	30	miscibile
Acetone	CH ₃ COCH ₃	20	miscibile
Acido acetico	CH ₃ COOH	10	miscibile
Cloroformio	CHCl ₃	5	~ immiscibile
Etere dietilico	CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	4,5	~ immiscibile
Benzene	C ₆ H ₆	2,5	~ immiscibile
<i>n</i> -Esano	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	2	immiscibile

[#]La costante dielettrica varia con la temperatura; Per esempio, per l'acqua la costante dielettrica è 88 a 0 °C, 80 a 20 °C, 55 a 100 °C.

Soluzioni

Solventi organici: potere solvente

- I solventi che hanno una costante dielettrica elevata, avendo un forte potere ionizzante, possono essere buoni solventi per gli elettroliti.
- I solventi che hanno una costante dielettrica bassa, generalmente non solubilizzano sostanze ioniche.
- E' da notare, tuttavia, che un solvente come l'acetone, pur essendo poco polare e pur avendo una costante dielettrica relativamente bassa, può essere un buon solvente per sostanze polari.

Soluzioni

Solventi organici: potere solvente

- In alcuni casi, per favorire la precipitazione del solfato di calcio da una soluzione acquosa, si aggiunge etanolo, in cui CaSO_4 è poco solubile.
- I solventi non polari, invece, si usano nelle estrazioni, cioè per estrarre da soluzioni acquose alcune sostanze covalenti o taluni composti privi di carica.

Soluzioni

Estrazione

- Si consideri una soluzione acquosa di una data sostanza.
- Se si aggiunge un solvente organico immiscibile con l'acqua e si agita, una parte della sostanza disciolta si trasferisce nel solvente organico.
- Se la sostanza è molto solubile nel solvente organico, l'*estrazione* permette di concentrare la sostanza stessa in un piccolo volume di solvente.

Soluzioni

Estrazione

- Ad esempio, se ad una soluzione acquosa di iodio si aggiunge cloroformio, dopo aver agitato e lasciato riposare brevemente, si nota la formazione di 2 strati (o *fasi*).
- Ciascuna fase (acquosa o organica) contiene una certa quantità di iodio.
- La concentrazione dello iodio in ciascuna delle 2 fasi dipende dalla solubilità dello iodio in ciascuno dei 2 solventi, solubilità che è molto maggiore nel cloroformio.

Soluzioni

Estrazione

- Le estrazioni con solventi organici sono spesso utilizzate nell'analisi quantitativa.
- Ad esempio, per mettere in evidenza la formazione di iodio si può fare un'estrazione con cloroformio o con benzene.
- Analogamente, per riconoscere il perossido CrO_5 formato dai composti del cromo, se ne estrae il colore blu con etere.

Soluzioni

Estrazione

- Alcuni alogenuri metallici meno ionici (es., AlCl_3) sono alquanto solubili in solventi organici.
- In generale, la solubilità di questi composti nei solventi organici aumenta con il numero di ossidazione del metallo e aumenta anche dai fluoruri agli ioduri.
- Così, BiCl_3 si scioglie in alcol o in acetone, BiBr_3 si scioglie anche in etere, BiI_3 si scioglie anche in benzene.

Soluzioni

Estrazione

- L'alogenuro di bismuto viene talvolta estratto dalla soluzione acquosa in forma di complesso con un acido alogenidrico, sicché l'estrazione può dipendere molto dall'acidità della soluzione.
- Interessante è il caso di composti ionici, i quali sono insolubili in solventi organici come il benzene, il cloroformio, l'etere, ecc.

Soluzioni

Estrazione

- In tal caso, se si vuole estrarre un determinato ione, si tratta la soluzione acquosa con un reattivo che forma con lo ione un composto estraibile.
- Ad esempio, una soluzione contenente ioni Fe^{3+} , trattata con ioni SCN^- , dà luogo ad un composto rosso estraibile con etere.

Soluzioni

Estrazione

- Si consideri una soluzione acquosa di una sostanza A:



$V_{\text{H}_2\text{O}}$ = volume della sol. acquosa iniziale;

$[A^0]_{\text{H}_2\text{O}}$ = conc. di A nella sol. acquosa iniziale;

V'_{solv} = volume del solvente organico usato in un'estrazione;

$[A']_{\text{solv}}$ = conc. di A nel solvente dopo un'estrazione;

$[A']_{\text{H}_2\text{O}}$ = conc. di A nella sol. acquosa dopo un'estrazione.

Soluzioni

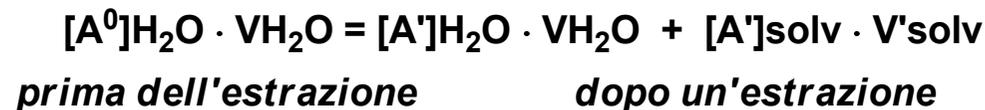
Estrazione

- K_r è detto coefficiente di ripartizione e per una data sostanza, ad una certa temperatura, dipende dai 2 solventi.
- Dal momento che il coefficiente di ripartizione è indipendente dalla quantità totale del soluto, la relazione suddetta vale anche in presenza del soluto come corpo di fondo.
- E poiché in queste condizioni i 2 liquidi immiscibili sono soluzioni sature, risulta che il coefficiente di ripartizione è uguale al rapporto tra le solubilità del soluto nei 2 solventi.

Soluzioni

Estrazione

- Ad esempio, nel caso dello iodio disciolto nell'acqua e nel cloroformio, si ha $K_r = 80$ (temperatura ambiente).
- E' chiaro che un'estrazione è tanto più efficace quanto più grande è K_r .
- Dopo un'estrazione, la quantità di A si trova ripartita tra i 2 solventi in modo che si può scrivere:



Soluzioni

Estrazione

- Tenendo presente che $[A']_{\text{solv}}/[A']_{\text{H}_2\text{O}} = K_r$, si può scrivere:

$$[A^0]_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}} = [A']_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}} + [A']_{\text{solv}} \cdot V'_{\text{solv}}$$

$$[A^0]_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}} = [A']_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}} + K_r \cdot [A']_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V'_{\text{solv}}$$

$$[A^0]_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}} = [A']_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (V_{\text{H}_2\text{O}} + K_r \cdot V'_{\text{solv}})$$

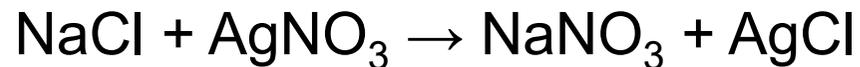
da cui si può calcolare $[A']_{\text{H}_2\text{O}}$ e quindi la quantità di A che resta nell'acqua dopo un'estrazione.

- Dalla stessa equazione è possibile derivare la regola che se si vuole estrarre totalmente una sostanza, è preferibile estrarre diverse volte con poco solvente.

Equilibri Chimici in Soluzione

Reazioni di equilibrio

- Se si fa reagire una soluzione di cloruro sodico con la quantità stechiometricamente equivalente di nitrato d'argento, si ha la reazione:

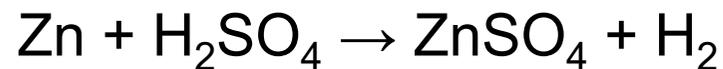


- Tale reazione procede sino alla scomparsa praticamente totale dei reagenti iniziali, cioè è una *reazione completa*.
- Ciò si indica scrivendo il segno di reazione “→”.

Equilibri Chimici in Soluzione

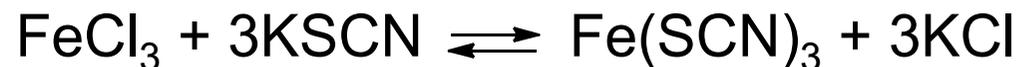
Reazioni di equilibrio

- La reazione dello zinco con acido in eccesso:



è un altro esempio di reazione completa, in quanto procede fino alla scomparsa totale dello zinco.

- Non tutte le reazioni, tuttavia, procedono fino a completezza.
- Se si fa reagire una soluzione di cloruro di ferro(III) con tiocianato potassico, si ha la formazione di tiocianato ferrico di colore rosso:



Equilibri Chimici in Soluzione

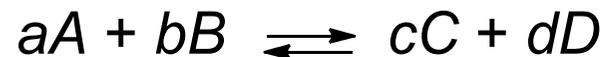
Reazioni di equilibrio

- Questa reazione, come indicato dalla doppia freccia, può avvenire sia in un senso che nell'altro, cioè è una reazione *reversibile*.
- Infatti, se si fa avvenire la reazione partendo da FeCl_3 e KSCN (reagenti), questi si trasformano progressivamente in $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ e KCl (prodotti) fino a quando le concentrazioni dei reagenti e quelle dei prodotti raggiungono ciascuna un valore costante che dipende dalle condizioni di reazione (temperatura, pressione, ecc.).

Equilibri Chimici in Soluzione

Reazioni di equilibrio

- Se nelle medesime condizioni mettiamo a reagire $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ e KCl , la reazione procede nel senso contrario, fino a raggiungere le medesime concentrazioni che si ottengono partendo da FeCl_3 e KSCN .
- In tali condizioni si dice che la *reazione ha raggiunto l'equilibrio*.
- Considerando una generica reazione:



dove A e B sono i reagenti, C e D i prodotti e a , b , c e d sono i coefficienti di reazione.

Equilibri Chimici in Soluzione

Reazioni di equilibrio

- Le concentrazioni molari delle sostanze A , B , C e D presenti all'equilibrio sono legate tra loro dalla relazione:

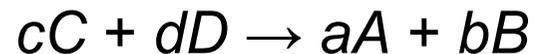
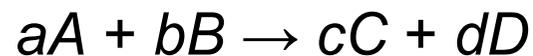
$$\frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b} = K$$

dove K è una costante, detta *costante di equilibrio*, che ha un valore fisso per ogni reazione, ad una data temperatura.

Equilibri Chimici in Soluzione

Reazioni di equilibrio

- All'equilibrio le 2 reazioni:



non sono arrestate, ma le quantità delle sostanze A , B , C , D non variano perché la velocità con cui A e B reagiscono tra loro per formare C e D è uguale alla velocità con cui C e D reagiscono tra loro per formare A e B .

Equilibri Chimici in Soluzione

Reazioni di equilibrio

- Tale relazione permette di enunciare la seguente legge degli equilibri chimici:

“In una reazione reversibile, all’equilibrio, il rapporto fra il prodotto delle concentrazioni delle sostanze che si formano ed il prodotto delle concentrazioni delle sostanze reagenti è una costante, chiamata costante di equilibrio, K .”

- A rigore, le concentrazioni dovrebbero essere moltiplicate per un coefficiente (*attività*) che tiene conto delle deviazioni dal comportamento ideale.

Equilibri Chimici in Soluzione

Reazioni di equilibrio

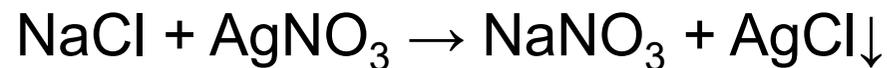
- La costante K ha un valore numerico che per una data temperatura rimane invariato anche se varia la concentrazione delle sostanze.
- In generale, nelle reazioni di equilibrio, se si aggiunge un eccesso di un reagente si favorisce la formazione dei prodotti, cioè la reazione si sposta verso destra.
- Nel caso opposto, la reazione si sposta verso sinistra.

Equilibri Chimici in Soluzione

Reazioni di equilibrio: spostamento dell'equilibrio

- Interessante è il caso in cui una delle sostanze, in un modo qualsiasi, scompare dall'equilibrio.

- Nella reazione:



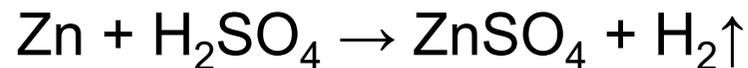
il cloruro di argento essendo poco solubile man mano che si forma si separa dalla soluzione depositandosi allo stato solido e annullando la sua concentrazione nella soluzione stessa.

- L'equilibrio si sposta verso destra sino a rendere completa la reazione.

Equilibri Chimici in Soluzione

Reazioni di equilibrio: spostamento dell'equilibrio

- In modo analogo procede la reazione dello zinco con acido solforico:



- L'idrogeno gassoso, man mano che si forma, abbandona la soluzione.
- L'equilibrio si sposta verso destra, cioè nel senso della formazione dell'idrogeno, fino alla completa scomparsa dello zinco.

Equilibri Chimici in Soluzione

Reazioni di equilibrio: spostamento dell'equilibrio

- Si può concludere che le reazioni in cui uno dei prodotti abbandona la soluzione, in forma di composto poco solubile oppure molto volatile, sono reazioni complete, in quanto l'equilibrio è completamente spostato verso destra.
- In alcuni casi, per rendere completa una reazione in cui si forma un composto volatile si allontana quest'ultimo riscaldando la soluzione.