

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 2013/2014*

Dott. Giuseppe La Regina



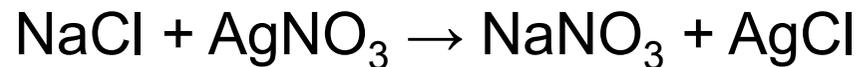
SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

*“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.*

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:

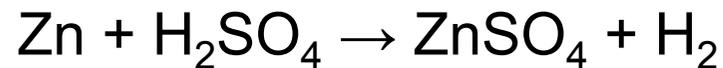


- Tale reazione procede sino alla scomparsa praticamente totale dei reagenti iniziali, cioè è una *reazione completa*.
- Ciò si indica scrivendo il segno di reazione “→”.

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

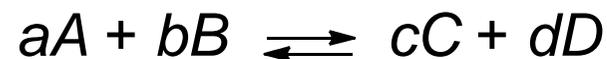
Reazioni di equilibrio

- 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:

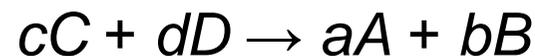
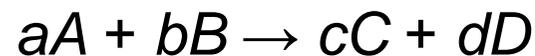


dove A e B sono i reagenti, C e D i prodotti e a , b , c e d sono i coefficienti di reazione.

Equilibri Chimici in Soluzione

Reazioni di equilibrio

- 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

- 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

- 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

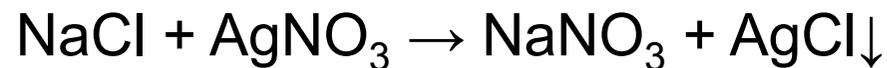
- La costante K ha un valore numerico che per una data temperatura rimane invariato anche se varia la concentrazione delle sostanze.
- In generale, nelle reazioni di equilibrio, se si aggiunge un eccesso di un reagente si favorisce la formazione dei prodotti, cioè la reazione si sposta verso destra.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



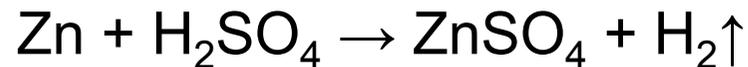
il cloruro di argento essendo poco solubile man mano che si forma si separa dalla soluzione depositandosi allo stato solido e annullando la sua concentrazione nella soluzione stessa.

- 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.

Equilibri Chimici in Soluzione

Dissociazione elettrolitica

- Gli acidi, le basi e i sali danno soluzioni che conducono la corrente elettrica a causa della presenza di ioni liberi in soluzione e si chiamano perciò *elettroliti*.
- Gli elettroliti che si dissociano completamente sono noti come *elettroliti forti*.
- Nelle loro soluzioni non esistono molecole neutre, ma solo ioni positivi (cationi) e negativi (anioni).

Equilibri Chimici in Soluzione

Dissociazione elettrolitica

- Sono elettroliti forti:
 - quasi tutti i sali, es. NaCl, KNO₃;
 - alcuni acidi inorganici, es. HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄;
 - gli idrossidi dei metalli alcalini e alcalino-terrosi, es. NaOH, Ba(OH)₂.
- La dissociazione di queste sostanze si indica con le equazioni:



Equilibri Chimici in Soluzione

Dissociazione elettrolitica

- Gli elettroliti che si dissociano solo parzialmente vengono definiti *elettroliti deboli*.
- Nelle loro soluzioni sono presenti molecole indissociate e molecole dissociate nei corrispondenti ioni.
- Sono elettroliti deboli:
 - molti acidi inorganici, es. H_2CO_3 , H_2S , H_2SO_3 , ecc.;
 - numerosi idrossidi, es. NH_4OH , ecc.;
 - quasi tutti gli acidi organici, es. CH_3COOH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, ecc.;
 - quasi tutte le basi organiche, es. idrazina ($\text{NH}_2\text{-NH}_2$).

Equilibri Chimici in Soluzione

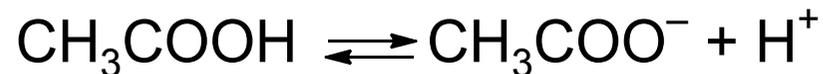
Dissociazione elettrolitica

- La dissociazione degli elettroliti in soluzione è una reazione di equilibrio.
- Nelle soluzioni degli elettroliti deboli, le molecole non dissociate sono in equilibrio con gli ioni provenienti dalle molecole dissociate.
- L'equilibrio è caratterizzato da una costante di equilibrio che in questo caso prende il nome di *costante di dissociazione ionica*.

Equilibri Chimici in Soluzione

Dissociazione elettrolitica

- L'acido acetico CH_3COOH si dissocia secondo la reazione di equilibrio:



- Questo equilibrio è caratterizzato dalla seguente costante, detta *costante di dissociazione dell'acido*:

$$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 0,00001 = 1 \cdot 10^{-5}$$

Equilibri Chimici in Soluzione

Dissociazione elettrolitica

dove le parentesi indicano le concentrazioni espresse in moli/litro o in grammo-ioni/litro.

- Il basso valore della costante indica che il numeratore della frazione ha un valore piccolo rispetto al denominatore e cioè che l'equilibrio è molto spostato verso sinistra.
- Ciò significa che l'*acido è poco dissociato*, ossia è un *acido debole*.

Equilibri Chimici in Soluzione

Dissociazione elettrolitica

- L'ammoniaca in soluzione acquosa, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, nota anche come idrossido di ammonio ed indicata abitualmente con la formula NH_4OH , si dissocia secondo la reazione:



- Per questo equilibrio vale la relazione:

$$K_B = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 0,00001 = 1 \cdot 10^{-5}$$

dove K_B è detta *costante di dissociazione della base*.

Equilibri Chimici in Soluzione

Dissociazione elettrolitica

- Dall'equilibrio è possibile osservare che l'idrossido di ammonio si comporta come una *base debole*.
- La costante di dissociazione degli acidi e delle basi deboli è una grandezza di notevole interesse, perché fornisce una misura della loro dissociazione, cioè della forza.
- Quanto più piccola è la costante K_A o K_B , tanto più debole è l'acido o la base.
- Ad esempio, l'acido cianidrico (HCN) che ha una costante $K_A = 1 \cdot 10^{-10}$ è più debole dell'acido acetico.

Equilibri Chimici in Soluzione

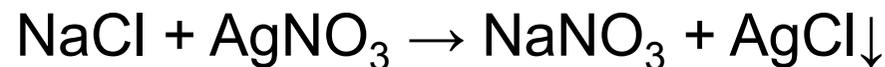
Dissociazione elettrolitica

- Per gli elettroliti molto forti, non ha senso parlare di costanti di dissociazione, in quanto l'equilibrio di dissociazione è completamente spostato a destra.

Equilibri Chimici in Soluzione

Dissociazione elettrolitica: reazioni fra ioni

- Molte reazioni degli elettroliti avvengono soltanto quando essi sono disciolti in acqua.
- Ad esempio, se si miscelano cloruro di sodio e nitrato di argento allo stato secco, essi non reagiscono.
- Al contrario, in presenza di acqua, avviene immediatamente la reazione:

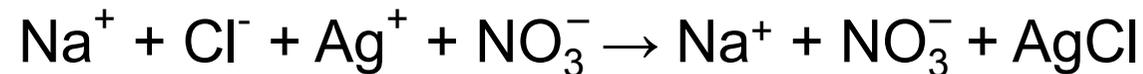


cioè si ha la formazione di cloruro d'argento, bianco, poco solubile.

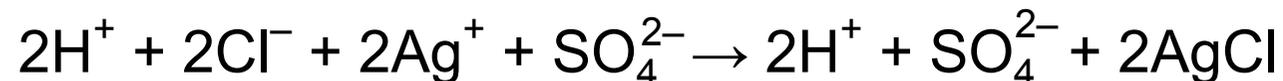
Equilibri Chimici in Soluzione

Dissociazione elettrolitica: reazioni fra ioni

- Poiché in soluzione acquosa i sali solubili sono dissociati in ioni, l'equazione precedente si può scrivere:



- Il cloruro di argento non si scrive separato nei suoi ioni perché questi nella soluzione sono presenti in maniera trascurabile.
- Facendo reagire una soluzione di acido cloridrico con solfato di argento, si ha la reazione:



Equilibri Chimici in Soluzione

Dissociazione elettrolitica: reazioni fra ioni

- Si può, pertanto, dire che nella formazione del cloruro d'argento contribuiscono solo gli ioni Ag^+ e Cl^- .
- Gli altri ioni presenti in soluzione (es., H^+ , Na^+ , ecc.) non intervengono in maniera diretta nella reazione e, pertanto, si possono trascurare.
- Le 2 reazioni suddette si possono dunque rappresentare, più semplicemente, con la seguente equazione ionica:



Equilibri Chimici in Soluzione

Dissociazione elettrolitica: reazioni fra ioni

- In generale, l'uso delle reazioni ioniche, oltre che molto semplice, è anche molto pratico.
- Esso, infatti, mette immediatamente in evidenza le sostanze che effettivamente interessano ai fini di una determinata reazione.

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: entalpia

- Lo stato energetico di una sostanza è misurato dal suo contenuto termico, noto come *entalpia* (H).
- L'entalpia di una sostanza non si può misurare in modo assoluto, ma si possono registrare soltanto le variazioni che una sostanza subisce nel corso di trasformazione.
- Per poter avere dati confrontabili e riferiti tutti ad un medesimo stato, si assume come *stato standard* di una sostanza la forma fisica più stabile alla pressione di 1 atm e alla temperatura di 25 °C.

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: entalpia

- Inoltre, si adotta una convenzione per cui le entalpie degli elementi puri nel loro stato standard vengono considerate uguali a zero.
- Ogni reazione chimica è accompagnata da emissione o assorbimento di una certa quantità di calore, che corrisponde ad una variazione dei contenuti termici delle varie sostanze.
- La variazione di entalpia che accompagna una determinata reazione rappresenta la differenza fra le entalpie dei prodotti e le entalpie dei reagenti.

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: entalpia

- Se si indica con ΔH la differenza tra il contenuto termico del sistema nello stato finale ed il contenuto termico del sistema nello stato iniziale, si può dire che ΔH corrisponde allo scambio di energia termica tra il sistema e l'ambiente.
- Il valore numerico ΔH è la variazione di entalpia che corrisponde alla reazione di quantità molari delle sostanze considerate.
- Nel caso particolare che ogni sostanza si trovi nel suo stato standard, la variazione di entalpia si indica con ΔH^0 .

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: entalpia

- La reazione di formazione del cloruro sodico (solido) da sodio metallico e cloro gassoso a 25 °C e a 1 atm si indica come segue:



- La formazione del cloruro di sodio dai suoi elementi, a temperatura e a pressione costanti, avviene con svolgimento di calore: ΔH è negativo, cioè la *reazione è esotermica*.
- La variazione di entalpia di tale reazione corrisponde all'entalpia di formazione di 1 mole di sostanza (*variazione di entalpia di formazione standard*).

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: entalpia

- Come visto, in chimica analitica hanno molta importanza le reazioni ioniche.
- Dal momento che non è possibile misurare le entalpie di formazione dei singoli ioni in soluzione, si adotta la convenzione per cui l'entalpia di formazione dello ione H^+ in soluzione acquosa, a 25 °C e a diluizione infinita, è uguale a zero.
- Mediante questa convenzione e con opportuni calcoli è stato possibile attribuire ad uno ione un'entalpia di formazione e sono state calcolate le sue variazioni per numerose reazioni.

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: entalpia

- E' da notare che, in generale, l'entalpia di reazione non varia molto al variare della temperatura.
- Nel caso di un composto ionico sciolto in acqua, il processo è accompagnato da una variazione di entalpia (ΔH_{sol}) e si può immaginare diviso in 2 stadi:
 1. sublimazione del solido, cioè formazione di ioni gassosi liberi;
 2. idratazione degli ioni gassosi, cioè formazione di ioni idratati in soluzione.

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: entalpia

- Al primo stadio corrisponde un'entalpia di sublimazione (ΔH_{sub}), che è l'energia che bisogna fornire per trasformare una mole di sostanza solida cristallina nei rispettivi ioni liberi.
- Al secondo stadio, corrisponde un'entalpia di idratazione (ΔH_{idr}), che è l'energia che si libera nell'idratazione degli ioni.
- Pertanto si ha: $\Delta H_{\text{sol}} = \Delta H_{\text{sub}} + \Delta H_{\text{idr}}$
- E' da notare che l'energia che si libera quando si forma 1 mole di sostanza solida cristallina dai rispettivi ioni (energia reticolare) è pari a: $\Delta H_{\text{sub}} = - \Delta H_{\text{ret}}$.

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: entropia

- L'altro fattore di cui si deve tener conto nelle trasformazioni spontanee, è la tendenza di ogni sistema a raggiungere lo stato più disordinato possibile.
- Questa tendenza è dovuta al fatto che il moto naturale delle molecole, avvenendo in modo del tutto casuale, tende a portare qualsiasi sistema da uno stato più ordinato ad uno stato sempre più disordinato.
- Lo stato di disordine di un sistema viene misurato mediante una grandezza nota come *entropia* (S).

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: entropia

- Un sistema in uno stato disordinato ha un'entropia maggiore che in uno stato ordinato.
- Ad esempio, l'acqua allo stato liquido ha un'entropia maggiore dell'acqua allo stato solido; a sua volta, l'acqua allo stato di vapore ha un'entropia maggiore che allo stato liquido.
- Così come sono favorite quelle trasformazioni che avvengono con diminuzione di entalpia ($\Delta H < 0$), allo stesso modo sono favorite quelle trasformazioni che avvengono con un aumento di entropia ($\Delta S > 0$).

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: entropia

- Per alcune reazioni, questi 2 fattori sono entrambi favorevoli; in altri casi, possono andare in senso opposto.
- Se si considera la fusione di un solido, al di sopra del punto di fusione prevale l'aumento di entropia, cosicché ad alte temperature la fusione è spontanea.
- Al di sotto del punto di fusione, invece, prevale la diminuzione di entalpia, cosicché è spontanea la solidificazione.
- Come si nota, è la temperatura il fattore che determina se prevarrà l'aumento di entropia o la diminuzione di entalpia.

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: entropia

- Alla temperatura dello zero assoluto, il contributo del termine entropia nel determinare la direzione della trasformazione spontanea è nullo, cosicché lo stato più stabile è quello in cui il sistema ha contenuto termico minimo.
- All'aumentare della temperatura, aumenta il moto molecolare e la tendenza al disordine diventa sempre più forte.
- A temperature sufficientemente alte il fattore entropia diviene abbastanza grande da invertire la tendenza determinata dalla variazione di entalpia.

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: energia libera

- L'entalpia e l'entropia sono legate tra loro da una relazione che permette di definire una grandezza nota come *energia libera*.
- L'energia libera viene generalmente indicata col simbolo G ed è definita dalla relazione:

$$G = H - TS$$

dove H è l'entalpia, S è l'entropia e T è la temperatura assoluta.

- Di grande interesse sono le variazioni di energia libera tra uno stato iniziale e uno finale.

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: energia libera

- Per un processo che avviene a temperatura costante, la variazione di energia libera è data dalla relazione:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

- Tale relazione è di importanza fondamentale in quanto afferma che, a temperatura e a pressione costanti, *una trasformazione avviene spontaneamente solo se si ha una diminuzione di energia libera.*

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: energia libera

- Dalla suddetta relazione si nota che un valore negativo di ΔG può risultare sia da una diminuzione dell'entalpia, sia da un aumento dell'entropia.
- Il primo caso ($\Delta H < 0$) corrisponde generalmente ad un processo energeticamente favorevole, cioè che si accompagna ad una diminuzione di energia.
- Il secondo caso ($\Delta S > 0$) corrisponde ad un processo in cui si ha un aumento dello stato di disordine del sistema.

Equilibri Chimici in Soluzione

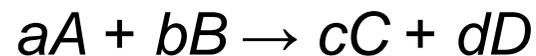
Cenni di termodinamica: energia libera

- La possibilità che una trasformazione avvenga, a temperatura e pressione costanti, si può indicare come segue:
 - $\Delta G < 0$: trasformazione spontanea;
 - $\Delta G = 0$: stato di equilibrio;
 - $\Delta G > 0$: trasformazione non spontanea.
- Per molti processi ΔH e ΔS hanno un medesimo segno; ad esempio, nella fusione di un solido sono positivi.

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: energia libera

- Una generica reazione chimica:



avviene con una variazione di energia libera ΔG , che è uguale alla differenza tra l'energia libera dei prodotti e quella dei reagenti.

- A differenza dell'entalpia, tuttavia, la variazione di energia libera varia notevolmente al variare della concentrazione dei reagenti e dei prodotti; ciò comporta la definizione di uno standard che tenga conto della concentrazione.

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: energia libera

- Lo *stato standard* è caratterizzato dalla concentrazione (o meglio dall'attività) unitaria di ciascun soluto in soluzione e dalla pressione di 1 atm per ciascun gas presente nel sistema.
- La variazione di energia libera standard ΔG^0 è la variazione che corrisponde alla trasformazione dei reagenti nei prodotti, ciascuno in concentrazione unitaria.
- Se le sostanze non si trovano in concentrazione unitaria, si deve tener conto della concentrazione nel seguente modo.

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: energia libera

- La variazione di energia libera della sostanza A dalla concentrazione unitaria alla concentrazione [A] è data dall'equazione:

$$\Delta G_A = G_A - G_A^0 = a \cdot \frac{2,3 \cdot RT \cdot [A]}{1} = 2,3 \cdot RT \cdot \log[A]^a$$

- Dal momento che equazioni analoghe si possono scrivere per le altre sostanze B, C e D, si può dire che:

$$\Delta G = \Delta G^0 + \Delta G_C + \Delta G_D - \Delta G_A - \Delta G_B$$

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: energia libera

- Dall'equazione precedente si ottiene la relazione fondamentale:

$$\Delta G = \Delta G^0 + 2,3 \cdot \log \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

- All'equilibrio la relazione fondamentale diventa:

$$\Delta G^0 = -2,3 \cdot RT \cdot \log K$$

Equilibri Chimici in Soluzione

Equilibri chimici e analisi qualitativa

- Nel corso dell'analisi sistematica, i vari cationi passano attraverso una successione di vari equilibri.
- Essi possono essere realizzati e controllati variando opportunamente le condizioni operative nella soluzione (es., pH, complessanti).
- In tal modo, i vari cationi presenti nella soluzione si trovano insieme finché non vengono raggiunte le condizioni adatte alla separazione.

Equilibri Chimici in Soluzione

Equilibri chimici e analisi qualitativa

- Nell'analisi qualitativa si profitta di *equilibri eterogenei* ed *equilibri omogenei*.
- I primi si realizzano per esempio nelle precipitazioni, nelle dissoluzioni, ecc. e vengono utilizzati particolarmente per separare i vari gruppi o le varie sostanze di ciascun gruppo fra di loro.
- I secondi, invece, si realizzano specialmente nelle reazioni in cui si formano complessi solubili o colorati e vengono usati piuttosto per il riconoscimento degli ioni.