

# 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 2019/2020*

**Prof. Giuseppe LA REGINA**



**SAPIENZA**  
UNIVERSITÀ DI ROMA

## **Parte Terza**

### **Principi Generali**

*“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

## *Definizione*

- Si definisce soluzione una miscela omogenea di 2 o più sostanze, la cui composizione, entro certi limiti, può variare a piacere.
- Le soluzioni possono derivare dalla miscelazione di un solido in un liquido, di un liquido in un altro liquido oppure di un gas in un liquido.
- Generalmente, la sostanza che si trova in maggior quantità nella miscela si chiama solvente, mentre le sostanze disciolte si chiamano soluti.

# Soluzioni

## *Acqua come solvente*

- Il solvente più comune, sia in laboratorio che in natura, è l'acqua.
- Dal momento che è una sostanza polare ed ha un'elevata costante dielettrica, l'acqua è un buon solvente per molte sostanze ioniche.
- Per la sua polarità l'acqua può formare legami dipolo-ione e può solvatare cationi e anioni.
- Per il grande valore della sua costante dielettrica (80), l'acqua può dissociare ioni e diminuire l'attrazione tra ioni di carica opposta quando essi siano stati solvatati.

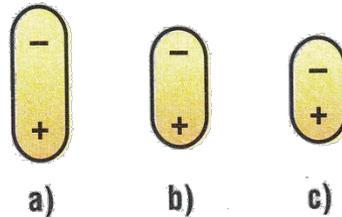
# Soluzioni

## *Dissoluzione delle sostanze*

- E' molto importante per il chimico conoscere la solubilità delle sostanze, ma non è sempre facile spiegare o prevedere i motivi per cui una determinata sostanza è molto o poco solubile in un determinato solvente.
- I fattori che determinano la solubilità di una sostanza in un'altra sono vari e complessi, spesso agiscono in contrasto tra di loro e in maniera imprevedibile.

# Soluzioni

## *Dissoluzione delle sostanze*



Distribuzione delle cariche in una molecola polare (a), debolmente polare (b) e apolare (c).

- Ad esempio, quando si mette il cloruro solido cristallino in acqua, le molecole di acqua si orientano verso gli ioni che si trovano sulla superficie di ogni cristallo, disponendosi con la parte negativa verso gli ioni positivi o con la parte positiva verso gli ioni negativi.

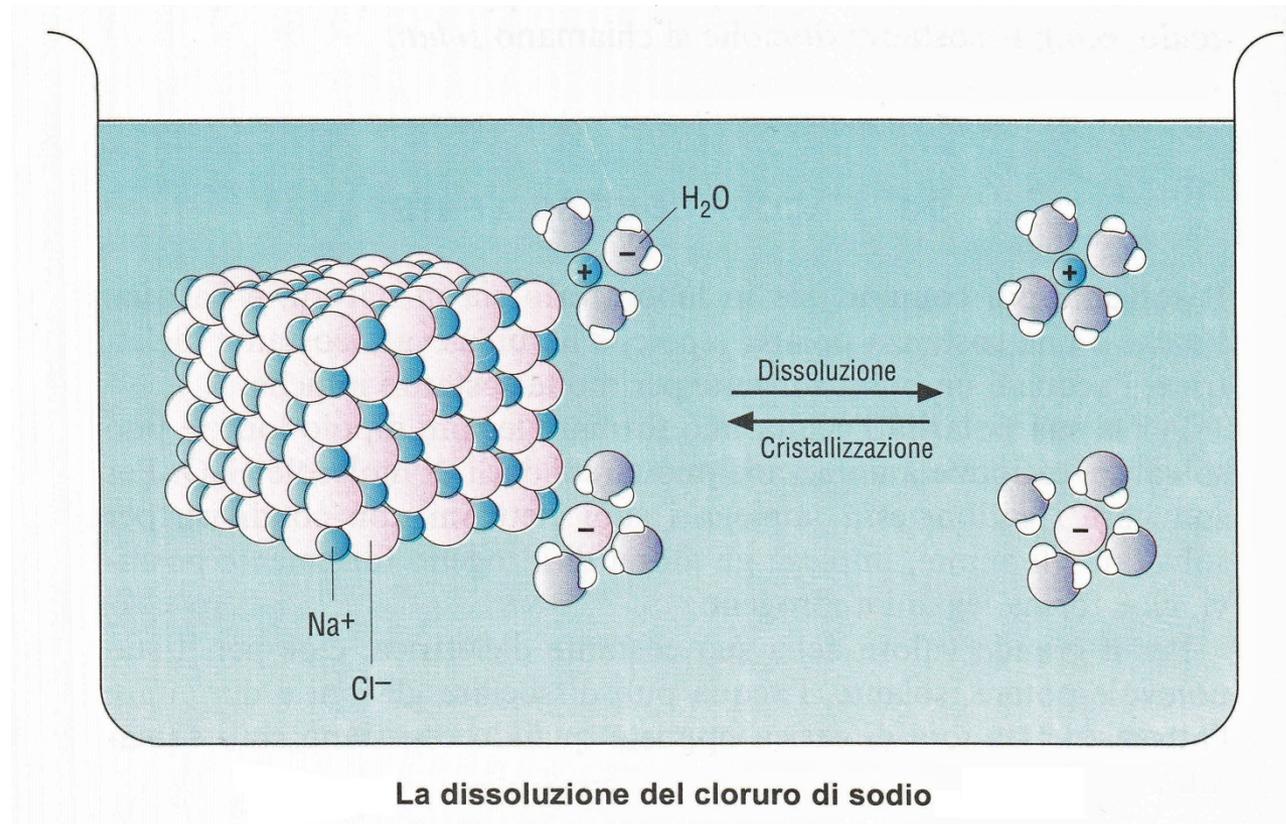
# Soluzioni

## *Dissoluzione delle sostanze*

- Esse attraggono gli ioni del sale, indebolendo l'attrazione elettrostatica fra i cationi  $\text{Na}^+$  e gli anioni  $\text{Cl}^-$ .
- Possono, quindi, agire sempre più profondamente nel reticolo cristallino, circondando i singoli ioni con un involucro di molecole d'acqua, cioè isolando gli ioni stessi l'uno dall'altro e consentendo loro di disperdersi nel solvente, cioè di sciogliersi.

# Soluzioni

## *Dissoluzione delle sostanze*



# Soluzioni

## *Dissoluzione delle sostanze*

- Si può, pertanto, dire che NaCl si scioglie nell'acqua perché l'attrazione degli ioni per le molecole d'acqua è maggiore dell'attrazione reciproca degli ioni nel reticolo cristallino: similia similibus solvuntur.
- Infatti, in un solvente come il benzene (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), la cui molecola non è polare, NaCl non si scioglie.
- In generale si può dire che ogni sostanza tende a sciogliersi in solventi simili ad essa (es., composti ionici in solventi polari, sostanze non ioniche in solventi non polari).

# Soluzioni

## *Solubilità delle sostanze*

- La quantità di una sostanza che si può sciogliere in un determinato solvente dipende, oltre che dalla natura del soluto e del solvente, anche dalla temperatura.
- Se ad una data temperatura mescoliamo una sostanza solubile in una quantità limitata di acqua, questa tende a disperdere le particelle del solido facendole passare gradualmente in soluzione.
- Allo stesso tempo, tuttavia, le particelle hanno una tendenza opposta di ritornare allo stato cristallino.

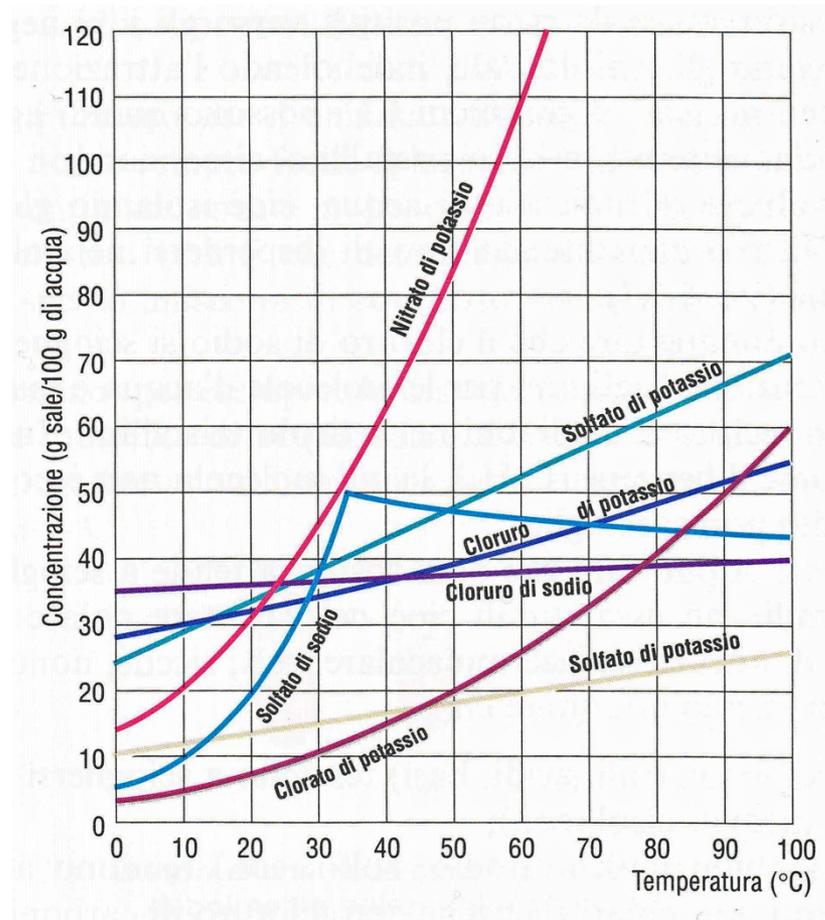
# Soluzioni

## *Solubilità delle sostanze*

- Queste 2 tendenze agiscono continuamente fino a quando non si raggiunge uno stato di equilibrio in cui esse si bilanciano.
- A questo punto non è più possibile disciogliere altra sostanza, vale a dire la soluzione è satura, a quella temperatura.
- La quantità massima di sostanza che si può sciogliere in una determinata quantità di solvente ad una certa temperatura, vale a dire la concentrazione della soluzione satura, rappresenta la solubilità di quella sostanza in quel solvente, alla temperatura indicata.

# Soluzioni

## Solubilità delle sostanze



# Soluzioni

## *Solubilità delle sostanze*

- Nella maggior parte dei casi, con l'aumentare della temperatura la solubilità di una sostanza in un'altra aumenta.
- Una soluzione satura si può ottenere sia aggiungendo il solido al liquido sino al limite di solubilità, sia evaporando una soluzione diluita in modo da allontanare una parte del solvente.
- Di norma, quando in una soluzione vi è un eccesso di soluto, cioè un corpo di fondo che persiste anche dopo agitazione, la soluzione è satura.

# Soluzioni

## *Solubilità dei composti e dimensioni degli ioni*

- La solubilità di una sostanza nell'acqua dipende principalmente da 2 fattori: l'energia reticolare del solido e l'energia di idratazione degli ioni.
- L'energia reticolare è una misura dell'attrazione elettrica tra gli ioni di carica opposta.
- Quanto più piccoli sono gli ioni e quanto maggiori sono le loro cariche, tanto maggiore è l'energia reticolare, e quindi tanto più stabile è il cristallo.

# Soluzioni

## *Solubilità dei composti e dimensioni degli ioni*

- L'energia di idratazione (o calore o entalpia di idratazione) è una misura dell'attrazione degli ioni verso le molecole polari di acqua.
- Quanto più è piccolo lo ione, tanto maggiore è l'energia di idratazione, e quindi tanto più facile è la dissoluzione dello ione.
- Tuttavia, non sempre è facile trovare una relazione tra l'andamento della solubilità e i valori delle energie reticolari e dei calori di idratazione.
- E' spesso necessario considerare anche la variazione di entropia che si registra a seguito della dissoluzione della sostanza.

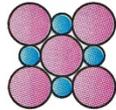
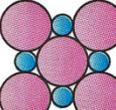
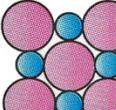
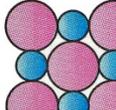
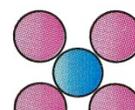
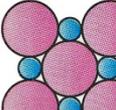
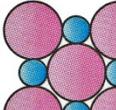
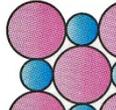
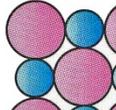
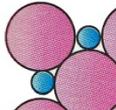
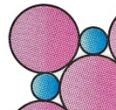
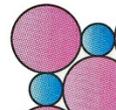
# Soluzioni

## *Solubilità dei composti e dimensioni degli ioni*

- Se si considera la solubilità degli alogenuri alcalini in relazione alle dimensioni degli ioni, è possibile notare che:
  - i fluoruri sono tanto più solubili quanto più è grande il catione (es.,  $\text{CsF} > \text{RbF} > \text{KF} > \text{NaF} > \text{LiF}$ );
  - gli ioduri sono tanto più solubili quanto più piccolo è il catione ( $\text{CsI} < \text{RbI} < \text{KI} < \text{NaI} < \text{LiI}$ );
  - i sali che hanno gli ioni entrambi piccoli ( $\text{LiF}$ ) o entrambi grossi ( $\text{CsI}$ ) sono tra i meno solubili.

# Soluzioni

## *Solubilità dei composti e dimensioni degli ioni*

	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>
F <sup>-</sup>	 2,7	 43	 930	 m.sol.	 m.sol.
Cl <sup>-</sup>	 640	 360	 355	 770	 m. sol.
Br <sup>-</sup>	 1460	 900	 680	 1000	 1240
I <sup>-</sup>	 m. sol.	 m. sol.	 1480	 1200	 440

# Soluzioni

## *Solubilità dei composti e dimensioni degli ioni*

- Si consideri la solubilità in acqua dei solfati di calcio, stronzio e bario:  $\text{CaSO}_4$  solubile,  $\text{SrSO}_4$  poco solubile,  $\text{BaSO}_4$  insolubile.
- La solubilità di questi sali diminuisce all'aumentare del raggio del catione.
- Le energie reticolari di queste 3 sostanze sono quasi uguali, dipendendo dalla somma dei raggi ionici  $1/(r^+ + r^-)$ .
- Dal momento che il raggio dell'anione è molto più grande di quello dei cationi, la somma  $r^+ + r^-$  resta quasi costante al variare del raggio del catione.

# Soluzioni

## *Solubilità dei composti e dimensioni degli ioni*

- La diminuzione di solubilità lungo la serie deve essere attribuita allora alla diversa energia di idratazione dei cationi.
- Dal momento che questa è tanto più grande quanto più piccolo è il catione, risulta che, dei 3 cationi, il calcio è quello che ha più tendenza a circondarsi di molecole di acqua, giustificando la maggiore solubilità del solfato di calcio.

# Soluzioni

## *Solubilità dei composti e dimensioni degli ioni*

- Si consideri la solubilità dei fluoruri:  $\text{CaF}_2$  insolubile,  $\text{SrF}_2$  poco solubile,  $\text{BaF}_2$  solubile.
- La solubilità dei 3 fluoruri ha un andamento contrario a quello dei solfati.
- Lo ione fluoruro, infatti, ha un raggio piccolo, sicché il calcio risulta il più fortemente legato nel reticolo cristallino, giustificando la minore solubilità del fluoruro di calcio.

# Soluzioni

## *Solubilità dei composti e dimensioni degli ioni*

- Si può, dunque, dire che, in generale, i sali di calcio, stronzio e bario derivanti da anioni di grandi dimensioni (es., solfati, cromati) hanno solubilità decrescente dal calcio al bario.
- Al contrario, i composti derivanti da anioni piccoli (es., fluoruri) hanno solubilità crescente dal calcio al bario.
- I sali derivanti da anioni di dimensioni intermedie (es., carbonati) hanno solubilità quasi uguali tra loro.

# Soluzioni

## *Solubilità dei composti e dimensioni degli ioni*

- Si consideri la solubilità di una serie di sali costituiti da ioni entrambi monovalenti, o entrambi bivalenti o entrambi trivalenti, come NaCl, MgSO<sub>4</sub>, AlPO<sub>4</sub>.
- Si deve tener presente che, quanto maggiore è la carica di uno ione, tanto maggiore è l'attrazione che esso esercita sulle molecole polari di H<sub>2</sub>O, ma tanto maggiore risulta anche l'attrazione tra ioni nel solido.
- Un aumento della carica sembra favorire sia la solubilità sia l'insolubilità.

# Soluzioni

## *Solubilità dei composti e dimensioni degli ioni*

- In molti casi, tuttavia, sembra che un aumento di carica sia del catione che dell'anione favorisca l'insolubilità.
- La solubilità dei 3 sali diminuisce nell'ordine:  
 $\text{NaCl} > \text{MgSO}_4 > \text{AlPO}_4$ .
- D'altra parte, un aumento della carica di uno solo dei 2 ioni non fa variare di molto la solubilità.
- $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  e  $\text{AlCl}_3$  sono tutti notevolmente solubili, come anche  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .

# Soluzioni

## *Concentrazione delle soluzioni*

- La concentrazione di una soluzione indica la quantità del soluto rispetto alla quantità del solvente.
- Essa viene espressa generalmente in unità basate sul rapporto peso/peso o sul rapporto peso/volume.
- Per soluzioni di liquidi in liquidi si usa anche il rapporto volume/volume.

# Soluzioni

## *Concentrazione delle soluzioni*

- In chimica analitica i modi più usati per esprimere la concentrazione delle soluzioni sono i seguenti:
  - percentuale in peso (peso/peso);
  - quantità in peso nel volume (peso/volume);
  - molarità (peso/volume);
  - normalità (peso/volume).

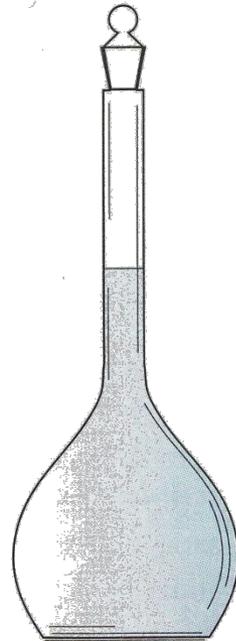
# Soluzioni

## *Concentrazione delle soluzioni*

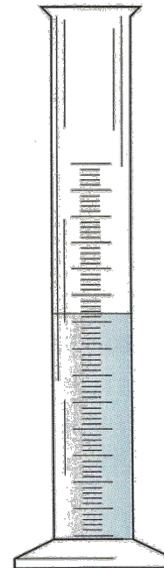
- Per preparare soluzioni a titolo noto (o titolate), cioè di concentrazione esattamente nota, si utilizzano speciali recipienti, chiamati matracci, che hanno inciso sul collo un segno con l'indicazione esatta del volume.
- Se per preparare le soluzioni titolate si adoperano sali che si trovano cristallizzati in forma di idrati, si deve tener conto dell'acqua di cristallizzazione, cioè del numero delle molecole di acqua unite con una molecola del sale.

# Soluzioni

## *Concentrazione delle soluzioni*



a)



b)

a) Matraccio o palloncino tarato; b) Cilindro graduato

# 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

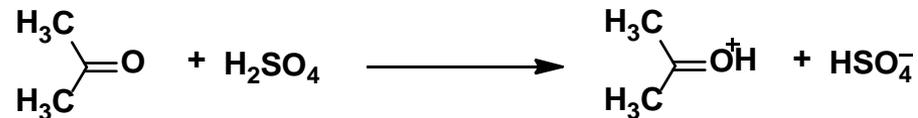
## *Solventi organici: miscibilità con acqua*

- 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 ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) 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 ( $\text{CHCl}_3$ ), il benzene ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), il solfuro di carbonio ( $\text{CS}_2$ ) 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 <sup>#</sup>	Miscibilità con acqua
Acqua	H <sub>2</sub> O	80	-
Acido formico	HCOOH	55	miscibile
Nitrobenzene	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	35	~ immiscibile
Metanolo	CH <sub>3</sub> OH	30	miscibile
Acetone	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	20	miscibile
Acido acetico	CH <sub>3</sub> COOH	10	miscibile
Cloroformio	CHCl <sub>3</sub>	5	~ immiscibile
Etere dietilico	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4,5	~ immiscibile
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2,5	~ immiscibile
<i>n</i> -Esano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	2	immiscibile

<sup>#</sup>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  $\text{CaSO}_4$  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 qualitativa.
- 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  $\text{CrO}_5$  formato dai composti del cromo, se ne estrae il colore blu con etere.

# Soluzioni

## *Estrazione*

- Alcuni alogenuri metallici meno ionici (es.,  $\text{AlCl}_3$ ) 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,  $\text{BiCl}_3$  si scioglie in alcol o in acetone,  $\text{BiBr}_3$  si scioglie anche in etere,  $\text{BiI}_3$  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  $\text{Fe}^{3+}$ , trattata con ioni  $\text{SCN}^-$ , 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;

$V'_{\text{solv}}$  = 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:

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

prima dell'estrazione                      dopo un'estrazione

# Soluzioni

## Estrazione

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

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

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

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

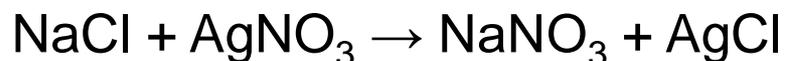
da cui si può calcolare  $[A']_{\text{H}_2\text{O}}$  e quindi la quantità di A che resta nell'acqua dopo un'estrazione.

- 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:

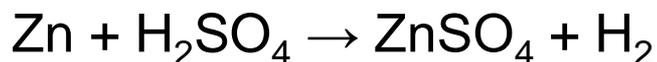


- Tale reazione procede sino alla scomparsa praticamente totale dei reagenti iniziali, cioè è una reazione completa.
- Ciò si indica scrivendo il segno di reazione “→”.

# 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

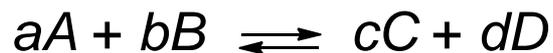
## *Reazioni di equilibrio*

- 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  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{KSCN}$  (reagenti), questi si trasformano progressivamente in  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  e  $\text{KCl}$  (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  $\text{KCl}$ , la reazione procede nel senso contrario, fino a raggiungere le medesime concentrazioni che si ottengono partendo da  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{KSCN}$ .
- 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:

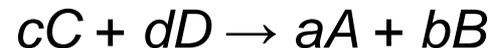
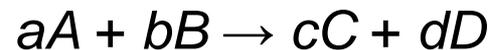
$$\frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b} = K$$

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*

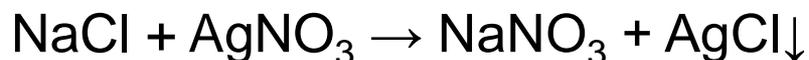
- La costante  $K$  ha un valore numerico che per una data temperatura rimane invariato anche se varia la concentrazione delle sostanze.
- In generale, nelle reazioni di equilibrio, se si aggiunge un eccesso di un reagente si favorisce la formazione dei prodotti, cioè la reazione si sposta verso destra.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



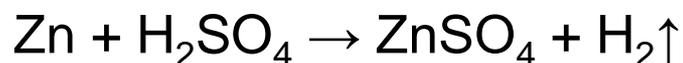
il cloruro di argento essendo poco solubile man mano che si forma si separa dalla soluzione e si deposita allo stato solido, annullando la sua concentrazione nella soluzione stessa.

- 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, KNO<sub>3</sub>;
  - alcuni acidi inorganici, es. HCl, HBr, HI, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;
  - gli idrossidi dei metalli alcalini e alcalino-terrosi, es. NaOH, Ba(OH)<sub>2</sub>.
- 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.  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , ecc.;
  - numerosi idrossidi, es.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , ecc.;
  - quasi tutti gli acidi organici, es.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , ecc.;
  - quasi tutte le basi organiche, es. idrazina ( $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ ).

# Equilibri Chimici in Soluzione

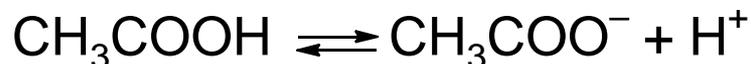
## *Dissociazione elettrolitica*

- 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  $\text{CH}_3\text{COOH}$  si dissocia secondo la reazione di equilibrio:



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

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

# Equilibri Chimici in Soluzione

## *Dissociazione elettrolitica*

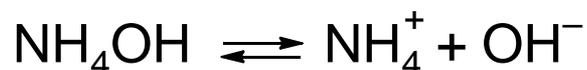
dove le parentesi indicano le concentrazioni espresse in moli/litro o in grammo-ioni/litro.

- 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  $\text{NH}_4\text{OH}$ , si dissocia secondo la reazione:



- Per questo equilibrio vale la relazione:

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

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

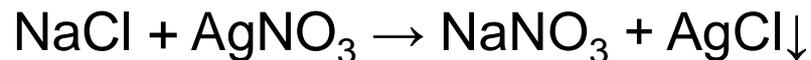
## *Dissociazione elettrolitica*

- 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:

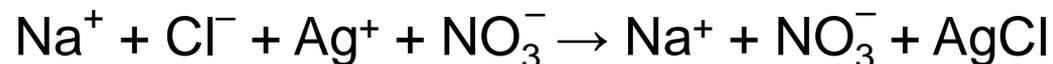


cioè si ha la formazione di cloruro d'argento, bianco, poco solubile.

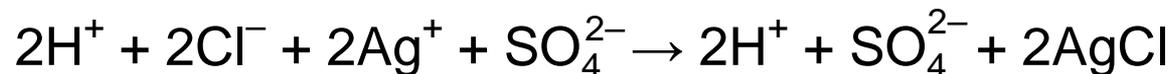
# Equilibri Chimici in Soluzione

## *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  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cl}^-$ .
- Gli altri ioni presenti in soluzione (es.,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , 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

## *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.

# Acidità e Basicità

## Acidi di interesse analitico

### Costanti di dissociazione degli acidi

Acido [Formula]	$K_A$	Acido [Formula]	$K_A$
Acetico [CH <sub>3</sub> COOH]	$1,8 \cdot 10^{-5}$	Fosforoso [H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> ]	$K_{A1} 1 \cdot 10^{-2}$
Arsenico [H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> ]	$K_{A1} 6 \cdot 10^{-3}$		$K_{A2} 2,6 \cdot 10^{-7}$
	$K_{A2} 1,7 \cdot 10^{-7}$	Ipobromoso [HBrO]	$2 \cdot 10^{-9}$
	$K_{A3} 4 \cdot 10^{-12}$	Ipocloroso [HClO]	$3 \cdot 10^{-8}$
Arsenioso [H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> ]	$6 \cdot 10^{-10}$	Ipofosforoso [H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> ]	$1 \cdot 10^{-2}$
Benzoico [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH]	$6,5 \cdot 10^{-5}$	Ipiodoso [HIO]	$2,3 \cdot 10^{-11}$
orto-Borico [H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ]	$K_{A1} 7,3 \cdot 10^{-10}$	Iodico [HIO <sub>3</sub> ]	$1,7 \cdot 10^{-1}$
	$K_{A2} 1,8 \cdot 10^{-13}$	Nitroso [HNO <sub>2</sub> ]	$4,5 \cdot 10^{-4}$
	$K_{A3} 1,6 \cdot 10^{-14}$	Ossalico [HOOC-COOH]	$K_{A1} 5,8 \cdot 10^{-2}$
Carbonico [H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	$K_{A1} 4,3 \cdot 10^{-7}$		$K_{A2} 6,5 \cdot 10^{-5}$
	$K_{A2} 5,6 \cdot 10^{-11}$	Pirofosforico [H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]	$K_{A1} 1,4 \cdot 10^{-1}$
Cianico [HOCN]	$1,6 \cdot 10^{-4}$		$K_{A2} 3,2 \cdot 10^{-2}$
Cloroacetico [ClCH <sub>2</sub> COOH]	$1,4 \cdot 10^{-3}$		$K_{A3} 1,7 \cdot 10^{-6}$
Cromico [H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ]	$K_{A1} 1,8 \cdot 10^{-1}$		$K_{A4} 6 \cdot 10^{-9}$
	$K_{A2} 4 \cdot 10^{-7}$	Solfidrico [H <sub>2</sub> S]	$K_{A1} 1 \cdot 10^{-7}$
Dicloroacetico [Cl <sub>2</sub> CHCOOH]	$3,3 \cdot 10^{-2}$		$K_{A2} 1 \cdot 10^{-15}$
Fluoridrico [HF]	$7,5 \cdot 10^{-2}$	Solforoso [H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ]	$K_{A1} 1,7 \cdot 10^{-2}$
Fosforico [H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ]	$K_{A1} 7,3 \cdot 10^{-3}$		$K_{A2} 1 \cdot 10^{-7}$
	$K_{A2} 6,2 \cdot 10^{-8}$	Tricloroacetico [Cl <sub>3</sub> 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:

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

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

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

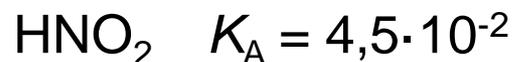
- In sostanza, gli acidi ossigenati che hanno tanti atomi di ossigeno quanti atomi di idrogeno, sono molto deboli; ad esempio:



# 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 fosforoso ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ) 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

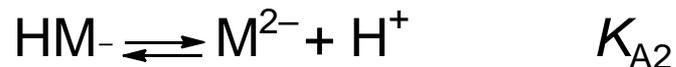
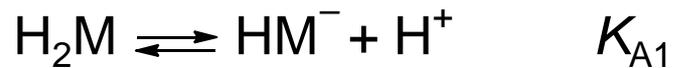
## *Dissociazione degli acidi*

- 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.

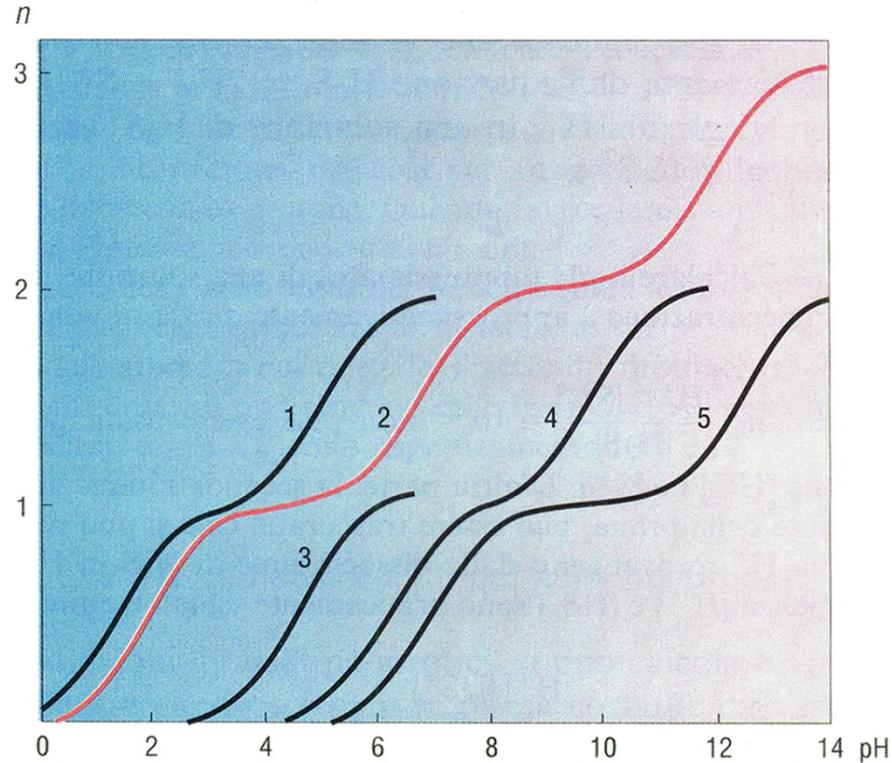
# Acidità e Basicità

## *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  $K_{A1}$  e  $K_{A2}$  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) $C_2O_4H_2$ | 4) $H_2CO_3$ |
| 2) $H_3PO_4$   | 5) $H_2S$    |
| 3) $CH_3COOH$  |              |

# 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<sub>2</sub>S*

- 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<sub>2</sub>S = 0,1 M, si ha:

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

## Acidità e Basicità

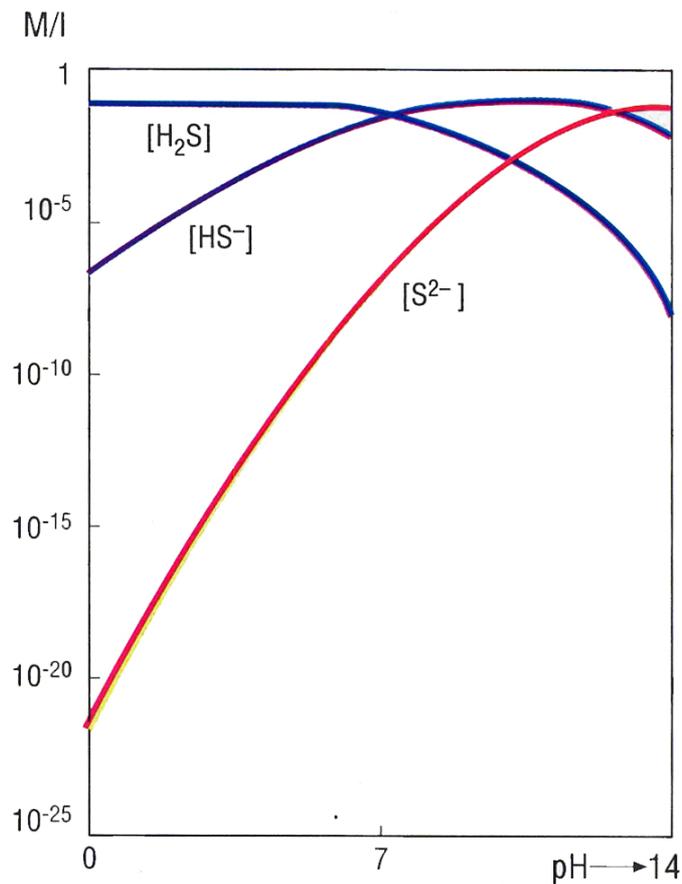
### *Influenza del pH sulla dissociazione di H<sub>2</sub>S*

- Tale espressione permette di calcolare la concentrazione dello ione S<sup>2-</sup> nelle soluzioni sature di H<sub>2</sub>S, in funzione della concentrazione degli ioni H<sup>+</sup>, cioè in funzione del pH.
- Ad esempio, la concentrazione degli ioni S<sup>2-</sup> in una soluzione di acido cloridrico 0,3 N, cioè a pH ≈ 0,5, è:

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

# Acidità e Basicità

## *Influenza del pH sulla dissociazione di H<sub>2</sub>S*

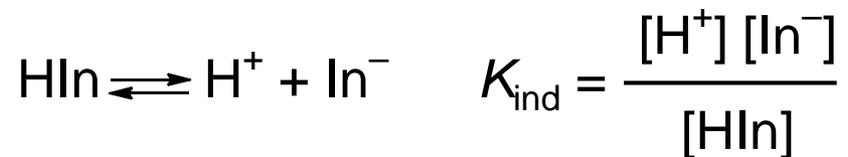


La dissociazione di H<sub>2</sub>S in funzione del pH

# 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

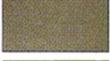
## *Indicatori di pH*

- 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

# Acidità e Basicità

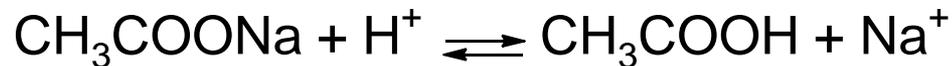
## *Soluzioni tampone*

- 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 pH  $\approx 5$ .

# Acidità e Basicità

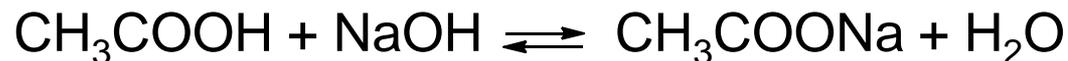
## *Soluzioni tampone*

- 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 di interesse analitico*

- In analisi, le soluzioni tampone più usate e più importanti sono quelle costituite da  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$  (pH  $\approx$  5) e quelle costituite da  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$  (pH  $\approx$  9).
- Nello svolgimento dell'analisi, quando si vuole ottenere una determinata concentrazione di ioni  $\text{H}^+$ , si deve tener conto della possibilità che nella soluzione, a causa della presenza di certi sali (es., acetati, sali ammoniacali, 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 <sub>3</sub> COONa 1N	0,5
	HCl 0,1N	1
48,5 ml	HCl 0,2N + 25 ml KCl; diluire a 100 ml	1
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1M	1,5
5,3 ml	HCl 0,2N + 25 ml KCl 0,2N; diluire a 100 ml	2
	CH <sub>3</sub> COOH 1N	2,5
48,5 ml	HCl 1M + 50 ml CH <sub>3</sub> COONa 1M; diluire a 250 ml	3
	CH <sub>3</sub> COOH 0,1N	3
8 ml	CH <sub>3</sub> COOH 0,2M + 2 ml CH <sub>3</sub> COONa 0,2M	4
	CH <sub>3</sub> COOH 1M + CH <sub>3</sub> COONa 1M; volume uguali	~5
3 ml	CH <sub>3</sub> COOH 0,2M + 7 ml CH <sub>3</sub> COONa 0,2M	5
0,5 ml	CH <sub>3</sub> COOH 0,2M + 9,5 ml CH <sub>3</sub> COONa 0,2M	6
29,6 ml	NaOH 0,1M + 50 ml KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 0,1M; diluire a 100 ml	7
46,8 ml	NaOH 0,1M + 50 ml KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 0,1M; diluire a 100 ml	8
21,3 ml	NaOH 0,1M + 50 ml H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0,1M; diluire a 100 ml	8
	NH <sub>4</sub> OH 1M + NH <sub>4</sub> Cl 1M; volumi uguali	9
	NaHCO <sub>3</sub> saturo + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1M	9,5
44 ml	NaOH 0,1M + 50 ml H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0,1M; diluire a 100 ml	10
	CH <sub>3</sub> COONa 0,1M	10
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,1M	11,5
	NaOH 0,1N	13

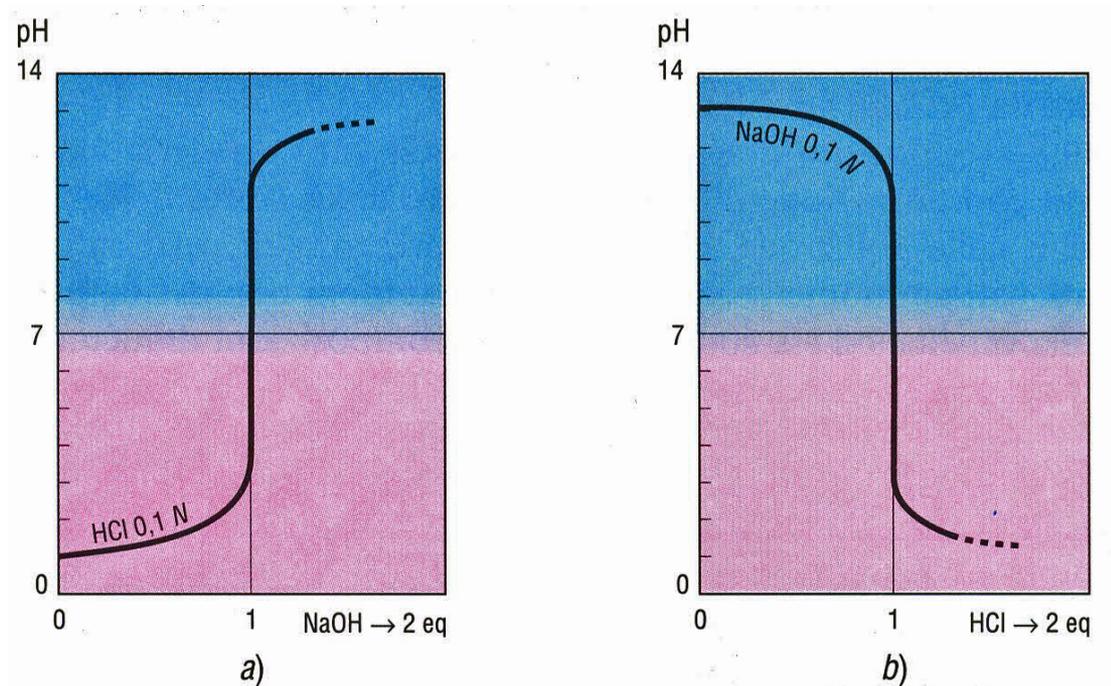
# Acidità e Basicità

## *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*

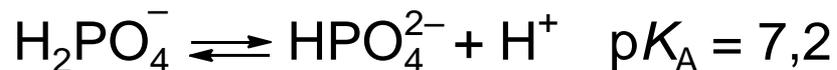
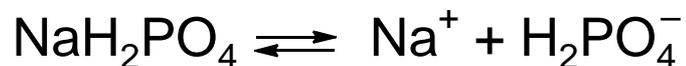
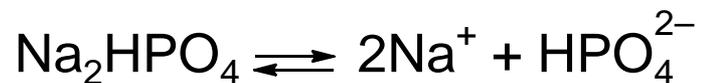


**a) Curva di neutralizzazione dell'HCl 0,1 N con NaOH;**  
**b) Curva di neutralizzazione dell'NaOH 0,1 N con HCl.**

# 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.

# 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.

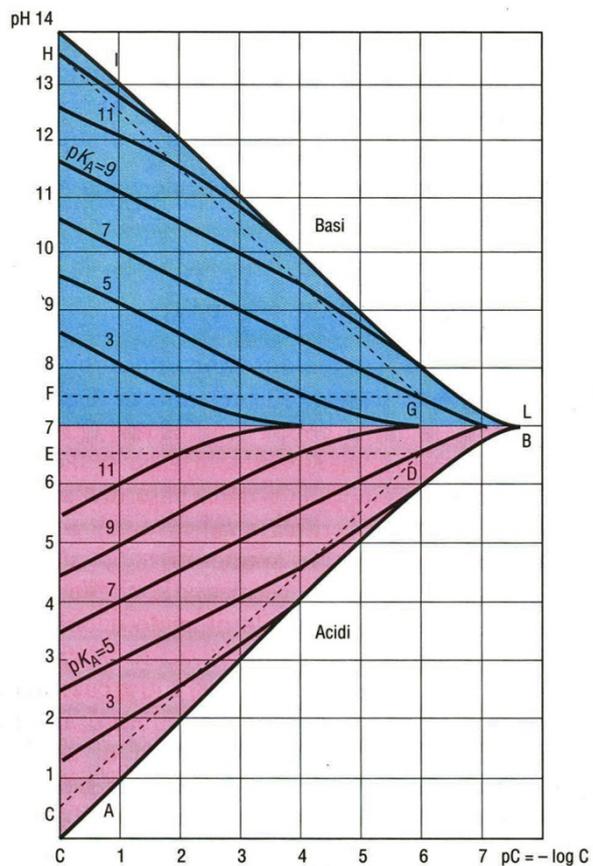
# Acidità e Basicità

## *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.

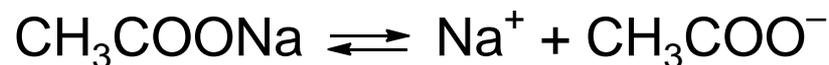
# Acidità e Basicità

## *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.  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , in acqua si hanno i seguenti equilibri:

# Acidità e Basicità

## *Reazioni di spostamento*



- Se si aumenta la concentrazione degli ioni  $\text{H}^+$  aggiungendo un acido forte, es.  $\text{HCl}$ , il secondo equilibrio si sposta verso destra, sottraendo una parte degli ioni  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .
- 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

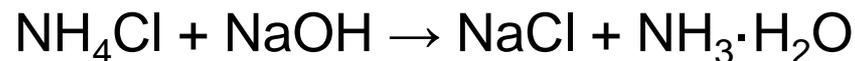
## *Reazioni di spostamento*

- 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{KHSO}_4$ .

# 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:

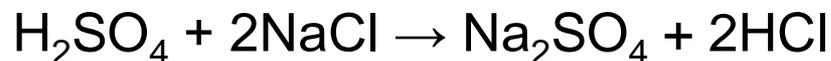


# Acidità e Basicità

## *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:

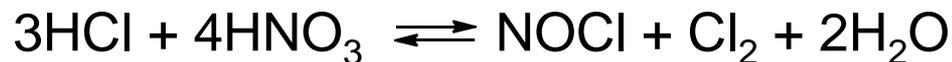


# Acidità e Basicità

## *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.