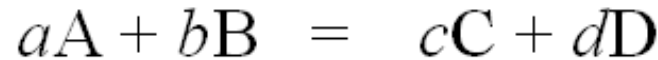


# Equilibrio Chimico

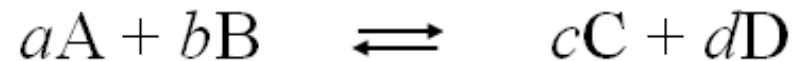
## Equilibrio Omogeneo



Se A, B, C, D sono tutti nella stessa fase (gas, soluzione), l'equazione rappresenta un sistema *omogeneo*.

Lo stato di equilibrio viene raggiunto quando l'*energia libera* dei prodotti è uguale all'*energia libera* dei reagenti ( $\Delta G = 0$ ), e quindi le pressioni parziali (o le concentrazioni) dei reagenti e dei prodotti non variano più.

Questo è un equilibrio *dinamico*, cioè  $v(\rightarrow) = v(\leftarrow)$  e viene rappresentato con  $\rightleftharpoons$



essendo

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q_p \quad \text{dove} \quad Q_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \quad \text{detto } \textit{quoziente di reazione}.$$

**TABELLA 15.1** Tre approcci all'equilibrio nella reazione<sup>a</sup>



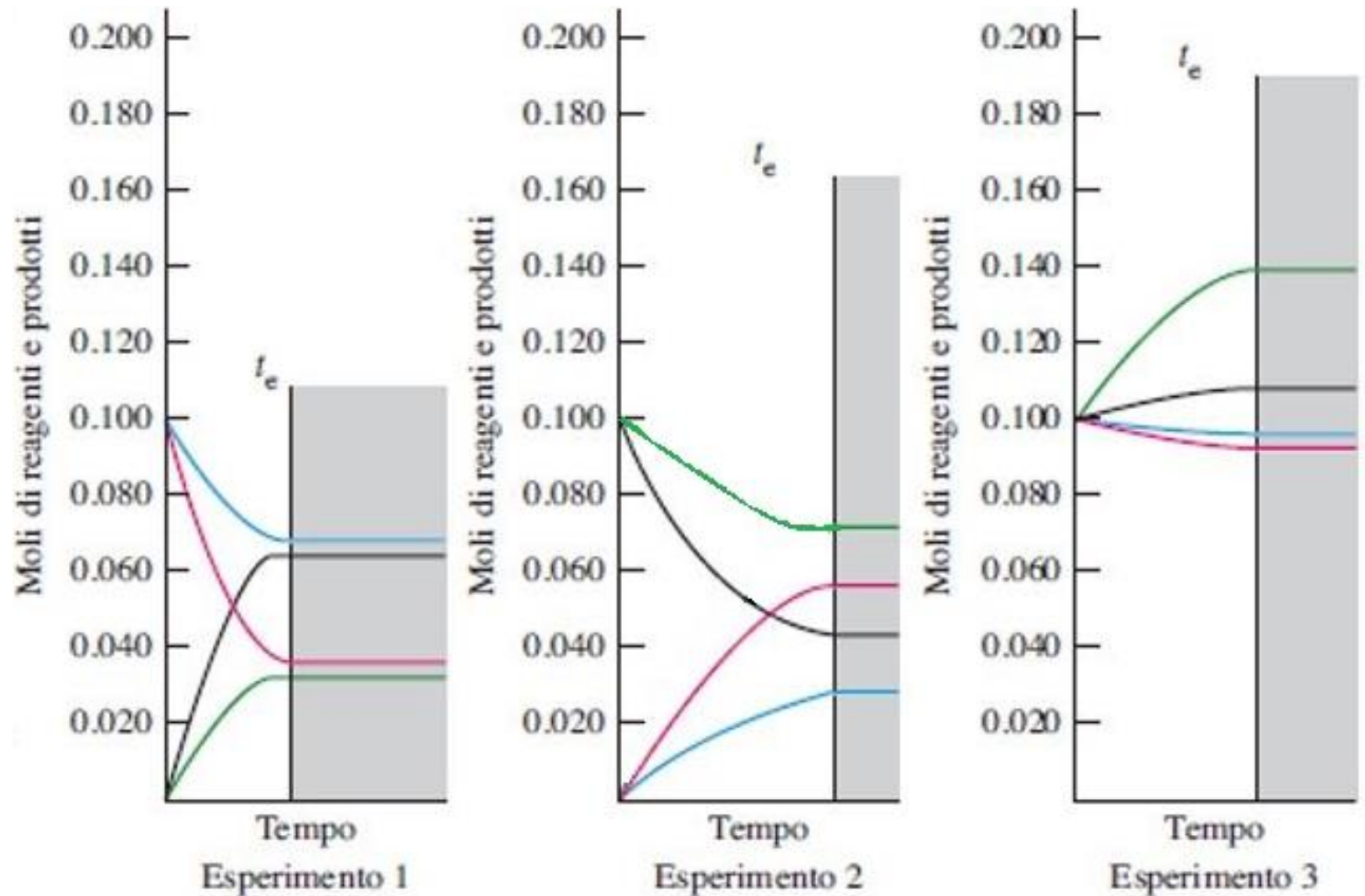
	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$	$\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	$\text{Cu}^{+}(\text{aq})$	$\text{Sn}^{4+}(\text{aq})$
<b>Esperimento 1</b>				
Quantità iniziali, mol	0.100	0.100	0.000	0.000
Quantità all'equilibrio, mol	0.0360	0.0680	0.0640	0.0320
Concentrazioni all'equilibrio, mol/L	0.0360	0.0680	0.0640	0.0320
<b>Esperimento 2</b>				
Quantità iniziali, mol	0.000	0.000	0.100	0.100
Quantità all'equilibrio, mol	0.0567	0.0283	0.0433	0.0717
Concentrazioni all'equilibrio, mol/L	0.0567	0.0283	0.0433	0.0717
<b>Esperimento 3</b>				
Quantità iniziali, mol	0.100	0.100	0.100	0.100
Quantità all'equilibrio, mol	0.0922	0.0961	0.1078	0.1039
Concentrazioni all'equilibrio, mol/L	0.0922	0.0961	0.1078	0.1039

Le concentrazioni in blu sono usate nei calcoli della Tabella 15.2.

<sup>a</sup> Reazione effettuata in un pallone da 1.00 L a 298 K.

$t_e$  = tempo in cui viene raggiunto l'equilibrio  
 — mol  $\text{Cu}^{2+}$   
 — mol  $\text{Sn}^{2+}$   
 — mol  $\text{Cu}^+$   
 — mol  $\text{Sn}^{4+}$

▲ FIGURA 15-3  
 Tre approcci all'equilibrio nella reazione



**TABELLA 15.1 Tre approcci all'equilibrio nella reazione<sup>a</sup>**  
 $2 \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{Cu}^{+}(\text{aq}) + \text{Sn}^{4+}(\text{aq})$

**TABELLA 15.2**

Esperim.	Prova 1: $\frac{[\text{Cu}^{+}][\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Sn}^{2+}]}$	Prova 2: $\frac{(2 \times [\text{Cu}^{+}])[\text{Sn}^{4+}]}{(2 \times [\text{Cu}^{2+}])[\text{Sn}^{2+}]}$	Prova 3: $\frac{[\text{Cu}^{+}]^2[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Cu}^{2+}]^2[\text{Sn}^{2+}]}$
1	$\frac{0.0640 \times 0.0320}{0.0360 \times 0.0680} = 0.837$	$\frac{(2 \times 0.0640) \times 0.0320}{(2 \times 0.0360) \times 0.0680} = 0.837$	$\frac{0.0640^2 \times 0.0320}{0.0360^2 \times 0.0680} = 1.49$
2	$\frac{0.0433 \times 0.0717}{0.0567 \times 0.0283} = 1.93$	$\frac{(2 \times 0.0433) \times 0.0717}{(2 \times 0.0567) \times 0.0283} = 1.93$	$\frac{0.0433^2 \times 0.0717}{0.0567^2 \times 0.0283} = 1.48$
3	$\frac{0.1078 \times 0.1039}{0.0922 \times 0.0961} = 1.26$	$\frac{(2 \times 0.1078) \times 0.1039}{(2 \times 0.0922) \times 0.0961} = 1.26$	$\frac{0.1078^2 \times 0.1039}{0.0922^2 \times 0.0961} = 1.48$

I dati di concentrazione all'equilibrio sono ricavati dalla Tabella 15.1. Nella Prova 1, le concentrazioni all'equilibrio di  $\text{Cu}^{+}$  e  $\text{Sn}^{4+}$  sono poste al numeratore e il prodotto delle concentrazioni all'equilibrio dei reagenti,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Sn}^{2+}$ , al denominatore. Nella Prova 2, ogni concentrazione è moltiplicata per il suo coefficiente stechiometrico. Nella Prova 3, ogni concentrazione è elevata a una potenza uguale al suo coefficiente stechiometrico. La Prova 3 ha lo stesso valore in ogni esperimento, e questo valore rappresenta la costante di equilibrio  $K$ .

<sup>a</sup>Questo valore rappresenta la costante di equilibrio  $K$ .

$K_p$  viene chiamata *costante di equilibrio*.

Questa relazione, trovata sperimentalmente da Guldberg e Waage (1879), rappresenta la *legge dell'equilibrio chimico*, detta anche *legge d'azione delle masse*.

*Il prodotto delle pressioni parziali delle sostanze di destra (prodotti), elevate ai rispettivi coefficienti stechiometrici, diviso il prodotto delle pressioni parziali delle sostanze di sinistra (reagenti), elevate ai rispettivi coefficienti stechiometrici, è costante a temperatura costante.*

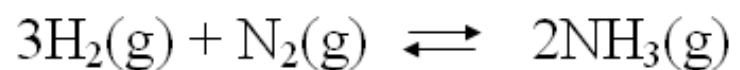
Nel caso di sistemi in soluzione sostituire le *pressioni parziali* con le *concentrazioni*.

## Relazione tra $K_p$ e $K_c$

Essendo  $PV = nRT \longrightarrow P = (n/V) RT \longrightarrow P = c RT$

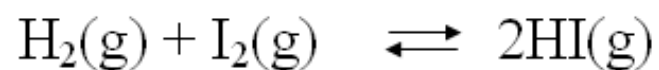
$$K_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} = \frac{(c_C)^c (c_D)^d}{(c_A)^a (c_B)^b} (RT)^{d+c-a-b} = K_c (RT)^{\Delta v} \quad \text{dove } \Delta v = (c + d) - (a + b)$$

esempio



$$\Delta v = (2) - (3 + 1) = -2$$

$$K_p = K_c (\text{R T})^{-2}$$

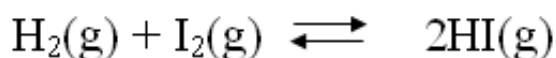


$$\Delta v = (2) - (1 + 1) = 0$$

$$K_p = K_c (\text{R T})^0 = K_c$$

Il valore della costante di equilibrio si può determinare dal  $\Delta G^\circ$  oppure conoscendo le pressioni parziali (o concentrazioni) all'equilibrio (misure sperimentali).

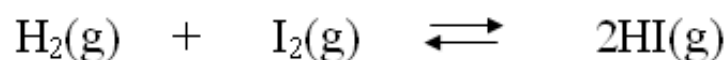
Es.



Se mettiamo a reagire 1 mol  $\text{H}_2$  e 2 mol  $\text{I}_2$  in un recipiente di *Volume* = 1 litro a  $T = 458^\circ\text{C}$ , e misuriamo all'equilibrio una concentrazione  $[\text{HI}] = 1.868 \text{ mol l}^{-1}$  otteniamo:

condizioni iniziali:

$$[\text{H}_2] = 1.0 \text{ mol l}^{-1} ; [\text{I}_2] = 2.0 \text{ mol l}^{-1} ; [\text{HI}] = 0.0 \text{ mol l}^{-1}$$



$$I: \quad 1.0 \quad 2.0 \quad 0.0$$

$$E: \quad 1.0 - x \quad 2.0 - x \quad 2x = 1.868$$

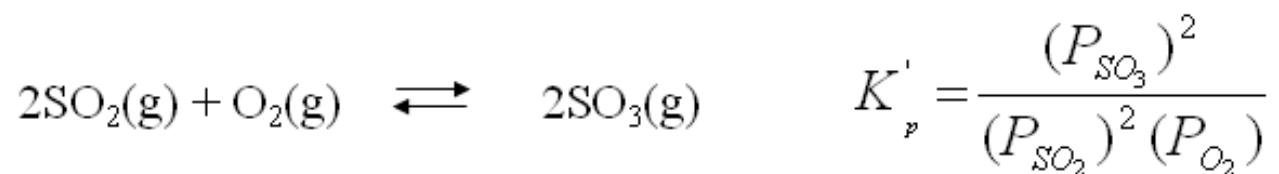
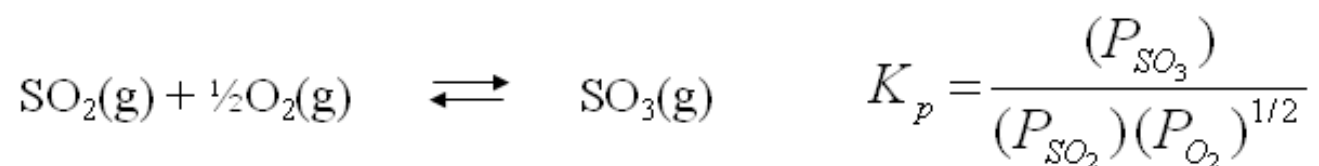
Da cui

$$x = \frac{1,868}{2} = 0.934$$

**Quindi**

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \quad a \quad 458^\circ\text{C}$$
$$= \frac{(1.868)^2}{(1 - 0.934)(2. - 0.934)} = 49.6$$

il valore della costante di equilibrio è legato ai coefficienti stechiometrici dell'equazione chimica:



$$K'_p = K_p^2$$



**(a) interpretazione qualitativa della costante di equilibrio**

$K_p$  o  $K_c \gg 1$  favoriti i prodotti

$K_p$  o  $K_c \ll 1$  favoriti i reagenti

$K_p$  o  $K_c \approx 1$  non favoriti né reagenti né prodotti

**(b) Previsione della direzione di una reazione**

$Q > K \rightarrow$  più prodotti che reagenti  $\rightarrow$  la reazione procede verso sinistra

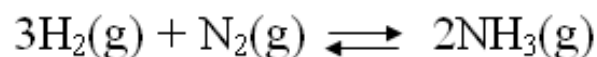
$Q < K \rightarrow$  più reagenti che prodotti  $\rightarrow$  la reazione procede verso destra

$Q = K \rightarrow$  la reazione è all'equilibrio

**(c) Calcolare le concentrazioni all'equilibrio**

Conoscendo i valori delle concentrazioni iniziali, si possono determinare le concentrazioni all'equilibrio.

Esempio **(b) Previsione della direzione di una reazione**



$$\text{il } \Delta G^\circ = -33 \text{ kJ mol}^{-1} = -RT \ln K_p \rightarrow K_p = e^{(33/RT)}$$

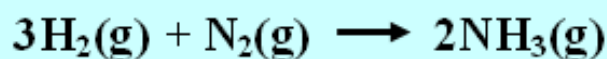
$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad T = 25 \text{ }^\circ\text{C} + 273 = 298 \text{ K}$$

$$K_p = e^{[33/(0.008314 \cdot 298)]} = \mathbf{6.0 \cdot 10^5}$$

Nel caso in cui le pressioni parziali dei 3 composti è per tutti 10 atm, allora

$$Q_p = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{H}_2})^3} = \frac{(10)^2}{(10)(10)^3} = 10^{-2}$$

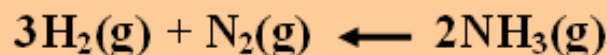
$Q_p < K_p$  la reazione procede verso destra



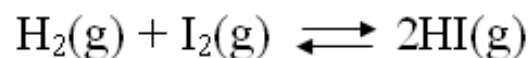
Nel caso in cui le pressioni parziali dei reagenti è  $10^{-1}$  atm, e quella di  $\text{NH}_3$  è di 10 atm, allora

$$Q_p = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{H}_2})^3} = \frac{(10)^2}{(10^{-1})(10^{-1})^3} = 10^6$$

$Q_p > K_p$  la reazione procede verso sinistra



Es **(c) Calcolare le concentrazioni all'equilibrio**



Dati iniziali  $[\text{H}_2] = 1,0 \text{ mol } t^{-1}$

$$[\text{I}_2] = 1,0 \text{ mol } t^{-1}$$

$$K_c = 49,6 \quad (T = 458 \text{ }^\circ\text{C}) \quad \rightarrow$$

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{(2x)^2}{(1,0 - x) \cdot (1,0 - x)}$$

$$K_c \cdot (1,0 - x)^2 = 4 \cdot x^2$$

$$(K_c - 4) \cdot x^2 - 2K_c \cdot x + K_c = 0$$

$$K_c - 2K_c \cdot x + K_c \cdot x^2 - 4 \cdot x^2 = 0$$

**all'equilibrio  $[\text{HI}] = 1,556 \text{ mol } t^{-1}$**

	$\text{H}_2(\text{g})$	+	$\text{I}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2\text{HI}(\text{g})$
<i>I:</i>	1.0		1.0		0.0
<i>E:</i>	$1.0 - x$		$1.0 - x$		$2x$

$$x = \frac{2K_c \pm \sqrt{(2K_c)^2 - 4 \cdot (K_c - 4) \cdot K_c}}{2 \cdot (K_c - 4)}$$

$$x = \frac{2K_c \pm \sqrt{16 \cdot K_c}}{2 \cdot (K_c - 4)} \Rightarrow x = \frac{99,2 \pm 28,17}{91,2}$$

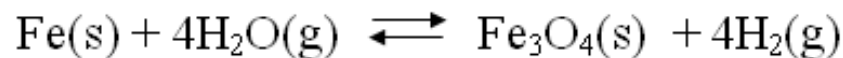
$$x_1 = 1,397$$

$$\underline{x_2 = 0,779}$$

## Equilibrio eterogeneo

Reagenti e prodotti si trovano in fasi diverse.

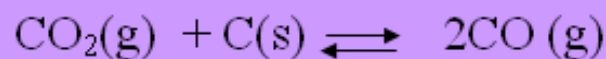
Esempio:



$$K_c = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4}$$

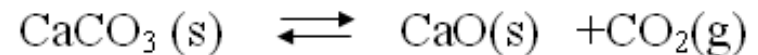
Le concentrazioni (o le pressioni parziali) dei solidi e dei liquidi puri (a T=cost) sono costanti, e quindi vengono inglobate nella costante di equilibrio (K).

Equilibrio importante in siderurgia:



$$K'_P = \frac{(P_{\text{CO}})^2}{(P_{\text{CO}_2}) \cdot (P_C)} \rightarrow K'_P \cdot (P_C) = K_P = \frac{(P_{\text{CO}})^2}{(P_{\text{CO}_2})}$$

Altro esempio



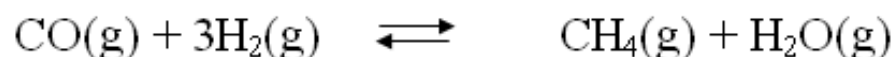
$$K_P = P_{\text{CO}_2} \quad ; \quad K_c = [\text{CO}_2]$$

## Principio dell'equilibrio mobile di *Le Chatelier*

*Un sistema in equilibrio che viene perturbato dall'esterno mediante una variazione di concentrazione, di pressione o di temperatura, modifica la propria composizione in modo da opporsi all'avvenuto cambiamento.*

a) Variazione di concentrazione

$\Delta c$ reagenti	$\Delta c$ prodotti	Spostamento equilibrio
Aumento	Diminuzione	Verso destra ( $\leftarrow \rightleftharpoons \rightarrow$ )
Diminuzione	Aumento	Verso sinistra ( $\rightarrow \rightleftharpoons \leftarrow$ )



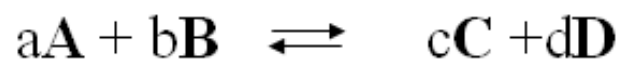
$$K_c = \frac{[\text{CH}_4(\text{g})] \cdot [\text{H}_2\text{O}(\text{g})]}{[\text{CO}(\text{g})] \cdot [\text{H}_2(\text{g})]^3}$$

T = costante

Se l'acqua viene fatta condensare sulle pareti, diminuisce la sua concentrazione in fase gassosa e quindi l'equilibrio viene spostato a ***destra***

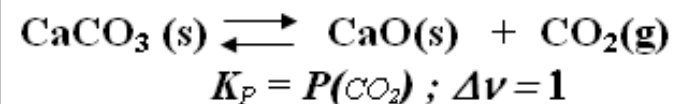
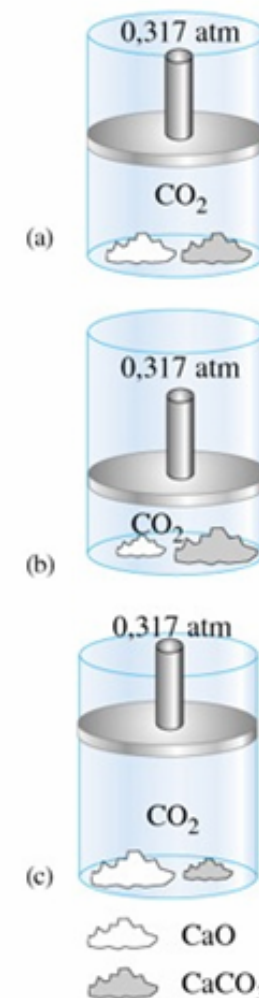
## b)Variazione di pressione

Lo spostamento dell'equilibrio dipende da  $\Delta v$ , cioè se la reazione avviene con variazione di numero di moli.

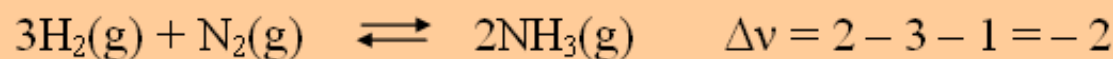


$$\Delta v = (c + d) - (a + b)$$

$\Delta P$	$\Delta v$	Spostamento equilibrio
Aumento	$> 0$	Verso sinistra ( $\leftarrow \rightleftharpoons \rightarrow$ )
	$= 0$	Nessuno ( $\rightleftharpoons$ )
	$< 0$	Verso destra ( $\rightarrow \rightleftharpoons \leftarrow$ )
Diminuzione	$> 0$	Verso destra ( $\rightarrow \rightleftharpoons \leftarrow$ )
	$= 0$	Nessuno ( $\rightleftharpoons$ )
	$< 0$	Verso sinistra ( $\leftarrow \rightleftharpoons \rightarrow$ )



Esempi

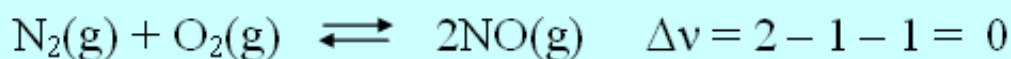


$$K_p = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{H}_2})^3}$$

*Se si raddoppia la pressione (ad es dimezzando il volume repentinamente) si raddoppiano tutte le pressioni parziali:*

$$Q_p = \frac{(2P_{\text{NH}_3})^2}{(2P_{\text{N}_2})(2P_{\text{H}_2})^3} = \frac{4(P_{\text{NH}_3})^2}{2(P_{\text{N}_2})8(P_{\text{H}_2})^3} = \frac{1}{4} \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{H}_2})^3} < K_p$$

*L'equilibrio si sposta verso destra*



$$K_p = \frac{(P_{\text{NO}})^2}{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{O}_2})}$$

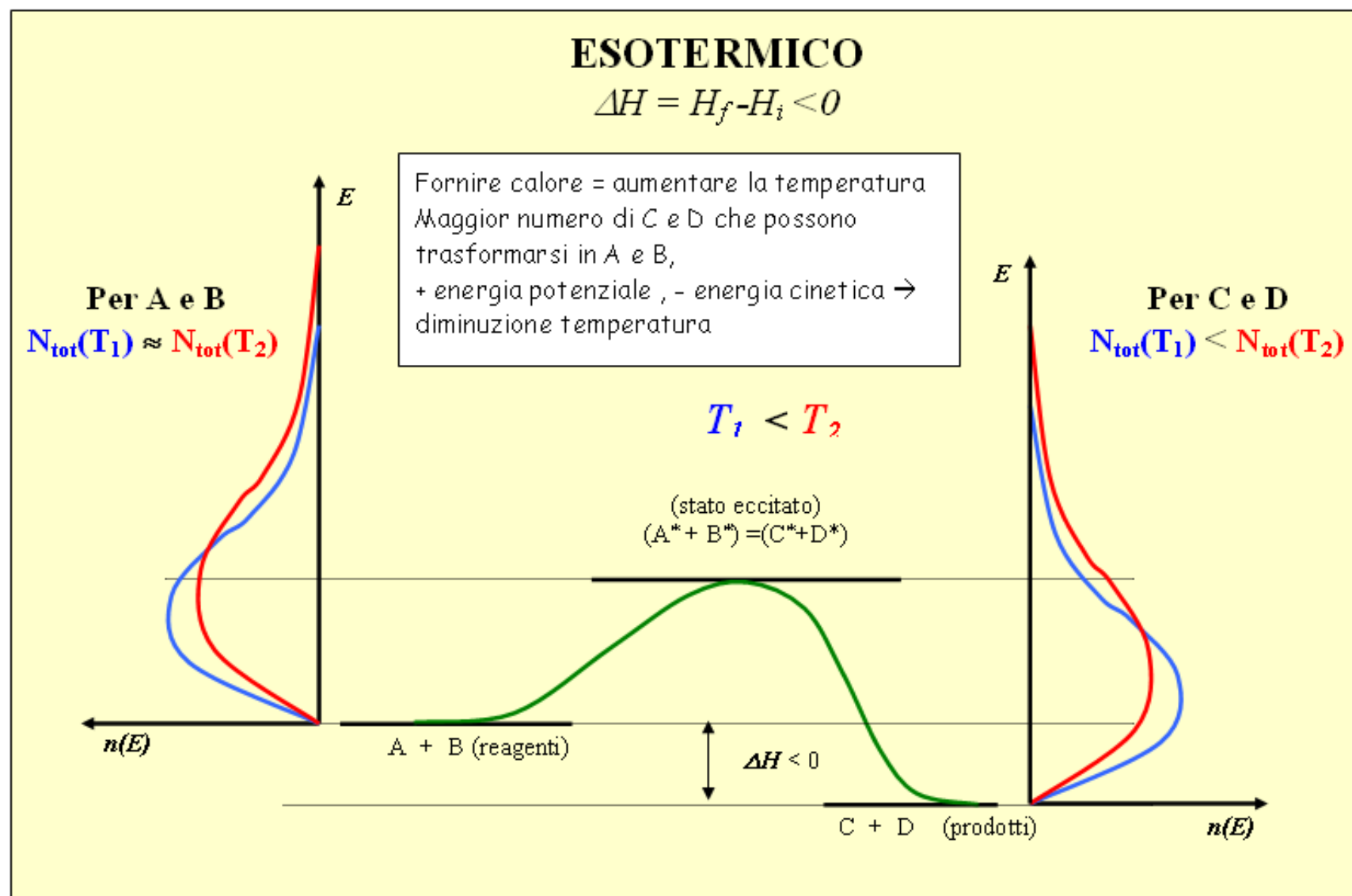
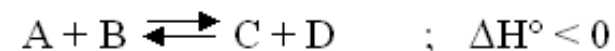
*se raddoppiamo la pressione*

$$Q_p = \frac{(2P_{\text{NO}})^2}{(2P_{\text{N}_2})(2P_{\text{O}_2})} = \frac{4(P_{\text{NO}})^2}{4(P_{\text{N}_2})(P_{\text{O}_2})} = \frac{(P_{\text{NO}})^2}{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{O}_2})} = K_p$$

*l'equilibrio non viene alterato.*

### c) Variazione di temperatura

Consideriamo una reazione esotermica ( $\Delta H^\circ < 0$ ) all'equilibrio.

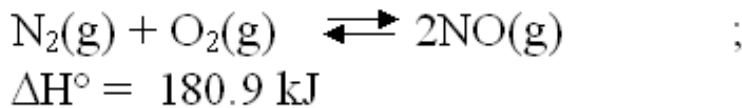
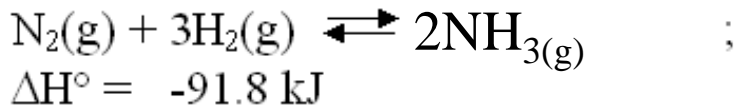
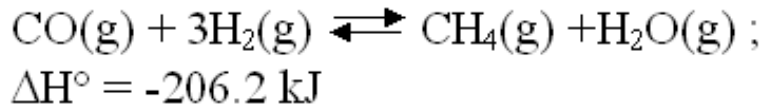




*Dipendenza della costante di equilibrio dalla temperatura:*

$$\ln(K_{p(2)}) = \ln(K_{p(1)}) + \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

Es



$\Delta T = (T_2 - T_1)$	Spostamento equilibrio	
Aumento		
$\Delta T > 0$	Endotermico; $\Delta H > 0$ $K_{p(2)} > K_{p(1)}$	Verso destra $\rightleftharpoons$
	Esotermico; $\Delta H < 0$ $K_{p(2)} < K_{p(1)}$	Verso sinistra $\leftarrow \rightleftharpoons$
Diminuzione		
$\Delta T < 0$	Endotermico; $\Delta H > 0$ $K_{p(2)} < K_{p(1)}$	Verso sinistra $\leftarrow \rightleftharpoons$
	Esotermico; $\Delta H < 0$ $K_{p(2)} > K_{p(1)}$	Verso destra $\rightleftharpoons$

Per le prime due (esotermici,  $\Delta H^\circ < 0$ ) i prodotti sono favoriti a basse temperature.

Per l'ultima (endotermica,  $\Delta H^\circ > 0$ ) i prodotti sono favoriti ad alte temperature.

# Equilibri in Soluzione

## Equilibri di solubilità

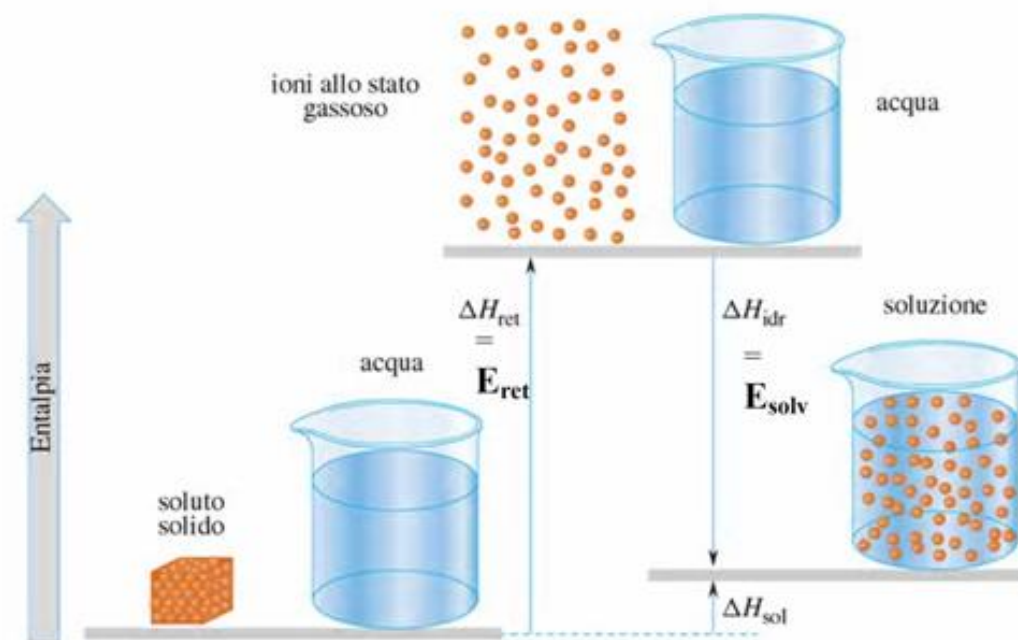


Se un sale poco solubile (o insolubile) è posto in acqua, si stabilisce un equilibrio secondo cui la velocità di dissoluzione del solido in ioni è uguale alla velocità con cui gli ioni precipitano dalla soluzione passando nuovamente alla fase solida (sale).

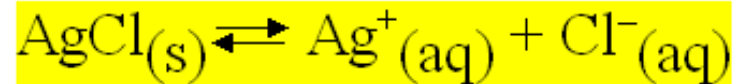
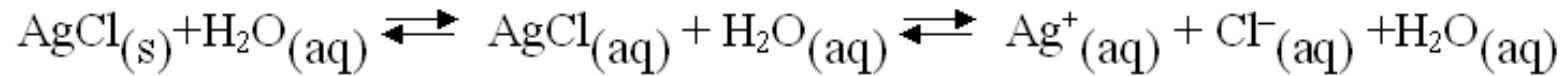
$E_{ret} \gg E_{solv}$  (insolubile es.  $PbS$ ,  $CuS$ ,  $CaCO_3$ , ecc)

$E_{ret} > E_{solv}$  (endotermico, es.  $NH_4NO_3$ )

$E_{ret} < E_{solv}$  (esotermico, es.  $CaCl_2$  o  $MgSO_4$ )



Esempio



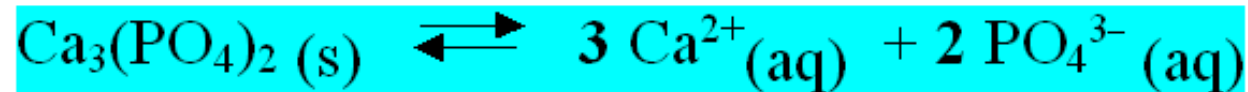
$$K = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

essendo la concentrazione di un solido puro costante

$$K \cdot [\text{AgCl}] = K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

$K_s$  si chiama *prodotto di solubilità*

Nel caso di una soluzione satura di (*orto*)fosfato di calcio



Il *prodotto di solubilità* è

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

da questi due esempi si evidenzia che:

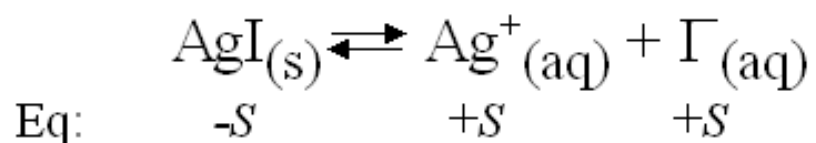
*Il prodotto delle concentrazioni ioniche, elevate ai rispettivi coefficienti stechiometrici, di una soluzione satura di un sale poco solubile, a temperatura costante è costante.*

<i>Fluoruri</i>		<i>Carbonati</i>		<i>Fosfati</i>	
MgF <sub>2</sub>	7,4·10 <sup>-11</sup>	SrCO <sub>3</sub>	5,6·10 <sup>-10</sup>	Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,5·10 <sup>-39</sup>
CaF <sub>2</sub>	1,5·10 <sup>-10</sup>	BaCO <sub>3</sub>	2,6·10 <sup>-9</sup>	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,5·10 <sup>-33</sup>
SrF <sub>2</sub>	4,3·10 <sup>-9</sup>	CaCO <sub>3</sub>	5,0·10 <sup>-9</sup>	Sr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,5·10 <sup>-31</sup>
BaF <sub>2</sub>	1,8·10 <sup>-7</sup>	MgCO <sub>3</sub>	6,8·10 <sup>-6</sup>	AlPO <sub>4</sub>	1,5·10 <sup>-21</sup>
<i>Cloruri</i>		<i>Solfati</i>		<i>solfuri</i>	
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,4·10 <sup>-18</sup>	BaSO <sub>4</sub>	1,1·10 <sup>-10</sup>	HgS	1,5·10 <sup>-52</sup>
AgCl	1,7·10 <sup>-10</sup>	PbSO <sub>4</sub>	1,8·10 <sup>-8</sup>	Ag <sub>2</sub> S	1,5·10 <sup>-51</sup>
PbCl <sub>2</sub>	1,2·10 <sup>-5</sup>	SrSO <sub>4</sub>	3,4·10 <sup>-7</sup>	CuS	1,5·10 <sup>-36</sup>
<i>Bromuri</i>		CaSO <sub>4</sub>	7,1·10 <sup>-5</sup>	PbS	1,5·10 <sup>-29</sup>
Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	6,4·10 <sup>-23</sup>	<i>Idrossidi</i>		SnS	1,5·10 <sup>-28</sup>
AgBr	5,3·10 <sup>-13</sup>	Fe(OH) <sub>3</sub>	1,5·10 <sup>-39</sup>	ZnS	1,5·10 <sup>-24</sup>
PbBr <sub>2</sub>	6,6·10 <sup>-6</sup>	Al(OH) <sub>3</sub>	1,5·10 <sup>-33</sup>	FeS	1,5·10 <sup>-18</sup>
<i>Ioduri</i>		Zn(OH) <sub>2</sub>	1,5·10 <sup>-17</sup>	MnS	1,5·10 <sup>-15</sup>
Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	5,3·10 <sup>-29</sup>	Mn(OH) <sub>2</sub>	1,5·10 <sup>-13</sup>	<i>Cromati</i>	
AgI	8,5·10 <sup>-17</sup>	Mg(OH) <sub>2</sub>	1,5·10 <sup>-12</sup>	PbCrO <sub>4</sub>	1,5·10 <sup>-10</sup>
PbI <sub>2</sub>	8,5·10 <sup>-9</sup>	Fe(OH) <sub>2</sub>	1,5·10 <sup>-10</sup>	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1,5·10 <sup>-10</sup>
				BaCrO <sub>4</sub>	1,5·10 <sup>-10</sup>

Prodotto di Solubilità ( $K_s$ ) a 25 °C di alcuni composti poco solubili

Le concentrazioni *molari* degli ioni coinvolti nel prodotto di solubilità sono collegate alla *solubilità molare del composto* (numero di moli di composto che si sciolgono in un litro di di soluzione).

Se indichiamo con  $S$  la solubilità (mol/l) di un sale poco solubile, allora:



cioè in soluzione avremo che le concentrazioni  $[\text{Ag}^+] = S$  (mol/l) ;  $[\text{I}^-] = S$  (mol/l)

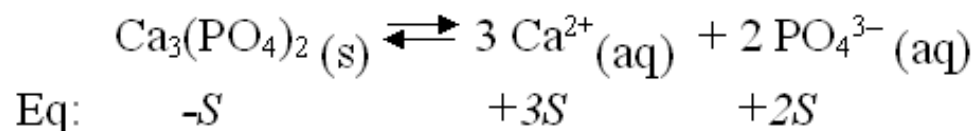
$$K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-] = S \text{ (mol/l)} \cdot S \text{ (mol/l)} = S^2 \text{ (mol/l)}^2 = 8.5 \cdot 10^{-17}$$

$$S = (K_s)^{1/2} = (8.5 \cdot 10^{-17})^{1/2} = 9.2 \cdot 10^{-9} \text{ (mol/l)}$$

$$\text{Pa}(\text{Ag})=108$$

$$\text{Pa}(\text{I})=127 \quad \text{pf}(\text{AgI})=235 \quad \rightarrow \quad S(\text{g/l}) = S(\text{m/l}) \times \text{pf} = 9.2 \times 10^{-9} \times 235 = 2162 \times 10^{-9} \\ = 2.16 \times 10^{-6} \text{ (g/l)}$$

## Nel caso del fosfato di calcio



Il prodotto di solubilità è  $K_s = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3S)^3 \cdot (2S)^2 = 27S^3 \cdot 4S^2 = 108S^5$

$$S = \sqrt[5]{\frac{K_s}{108}} = \sqrt[5]{\frac{1.5 \cdot 10^{-33}}{108}} = 1.07 \cdot 10^{-7} \text{ (mol/l)}$$

come si può notare la relazione tra *solubilità* ( $S$ ) e il prodotto di solubilità ( $K_s$ ) dipende dai coefficienti stechiometrici della reazione di equilibrio (cioè numero di ioni in cui si dissocia il sale).

Nel caso in cui sali poco solubili diano in soluzione lo stesso numero di ioni,

AgCl ; AgBr ; AgI ; CaSO<sub>4</sub> ; SrSO<sub>4</sub> ; BaSO<sub>4</sub> ; ....

In base al prodotto di solubilità si può stabilire chi è più o meno solubile.

$$K_{s(\text{CaSO}_4)} > K_{s(\text{SrSO}_4)} > K_{s(\text{BaSO}_4)}$$

quindi

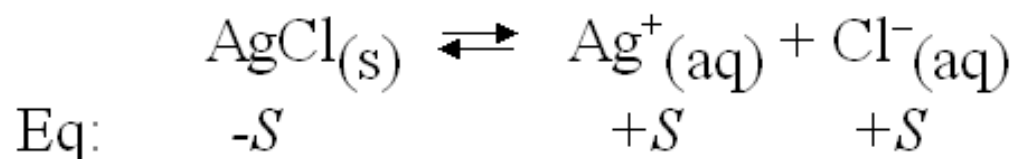
$$S_{(\text{CaSO}_4)} > S_{(\text{SrSO}_4)} > S_{(\text{BaSO}_4)}$$

Questo confronto non è possibile farlo nel caso di sali che si dissociano in un numero diverso di ioni.

## Effetto ione comune

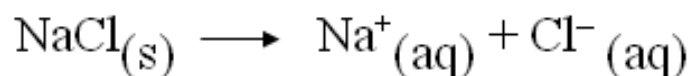
La solubilità ( $S$ ) di un sale poco solubile diminuisce per l'aggiunta di uno ione comune.

Ad esempio consideriamo una soluzione satura di



$$K_s = 1.7 \cdot 10^{-10} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = S^2 \quad \rightarrow \quad S = (K_s)^{1/2} = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Se a questa soluzione viene aggiunto del cloruro di sodio ( $\text{NaCl}$ ), solubile,



La concentrazione di  $[\text{Cl}^-]$  aumenta rispetto a quella in cui era presente solo  $\text{AgCl}$ , e per il principio di Le Chatelier l'equilibrio si sposta a sinistra.

$$K_s = 1.7 \cdot 10^{-10} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \quad \text{con } ([\text{Cl}^-] \uparrow \text{ e quindi } [\text{Ag}^+] \downarrow)$$



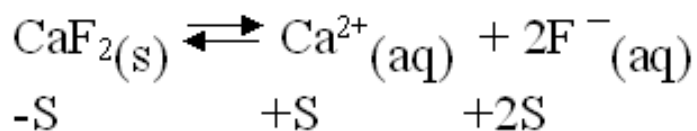
## Esempio

1] Determinare la solubilità ( $S$ ) di  $\text{CaF}_2$  ( $K_s = 1.5 \cdot 10^{-10}$ ) in:

a) acqua pura;  $(S = 3.3 \cdot 10^{-4})$

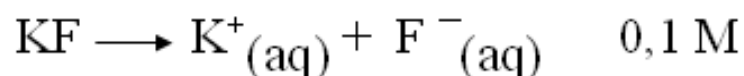
b) in una soluzione acquosa di  $\text{KF}$  0.1 M  $(S = 1.5 \cdot 10^{-8})$

c) in una soluzione acquosa di  $\text{CaCl}_2$  0.1 M  $(S = 1.9 \cdot 10^{-5})$



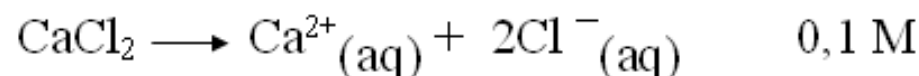
$$[\text{Ca}^{2+}] = S ; [\text{F}^{-}] = 2S$$

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^{-}]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3 \rightarrow S = (K_s/4)^{1/3} = (1.5 \cdot 10^{-10}/4)^{1/3} = (150 \cdot 10^{-12}/4)^{1/3} = 3.3 \cdot 10^{-4}$$



$$[\text{Ca}^{2+}] = S ; [\text{F}^{-}] = 2S + 0,1 \text{ ma essendo } S \ll 0,1 \rightarrow [\text{F}^{-}] \approx 0,1$$

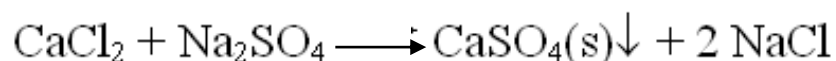
$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^{-}]^2 = S \cdot (0,1)^2 = (0,01) \cdot S \rightarrow S = K_s/0,01 = 1.5 \cdot 10^{-10}/0,01 = 1,5 \cdot 10^{-8}$$



$$[\text{Ca}^{2+}] = S + 0,1 ; [\text{F}^{-}] = 2S \text{ anche in questo caso } S \ll 0,1 \rightarrow [\text{Ca}^{2+}] \approx 0,1$$

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^{-}]^2 = 0,1 \cdot (2S)^2 = (0,1) \cdot 4S^2 \rightarrow S = (K_s/0,4)^{1/2} = (1.5 \cdot 10^{-10}/0,4)^{1/2} = 1,9 \cdot 10^{-5}$$

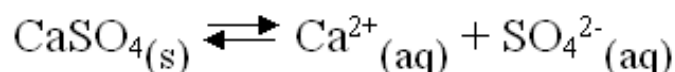
2] Se si aggiungono 70 ml di soluzione di  $\text{CaCl}_2$  0.017 M a 500 ml di una soluzione di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.020 M si osserverà la formazione di un precipitato di  $\text{CaSO}_4$  ( $K_s = 7.1 \cdot 10^{-5}$ )?



$$M = \frac{n}{V} \rightarrow n = M \cdot V \rightarrow M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

$$70 \text{ ml di } \text{CaCl}_2 \text{ 0.017 M} + 500 \text{ ml} \longrightarrow M_2 = \frac{M_1 \cdot V_1}{V_2} = \frac{0,017 \cdot 70}{570} = 0,00209$$

$$500 \text{ ml di } \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ 0.020 M} + 70 \text{ ml} \longrightarrow M_2 = \frac{M_1 \cdot V_1}{V_2} = \frac{0,020 \cdot 500}{570} = 0,0175$$



$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$Q_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 0,00209 \cdot 0,0175 = 3,66 \cdot 10^{-5} < K_s = 7,1 \cdot 10^{-5}$$

**(b) Previsione della direzione di una reazione**

$Q > K \rightarrow$  più prodotti che reagenti  $\rightarrow$  la reazione procede verso sinistra  
 $Q < K \rightarrow$  più reagenti che prodotti  $\rightarrow$  la reazione procede verso destra  
 $Q = K \rightarrow$  la reazione è all'equilibrio

Essendo  $Q_s < K_s$

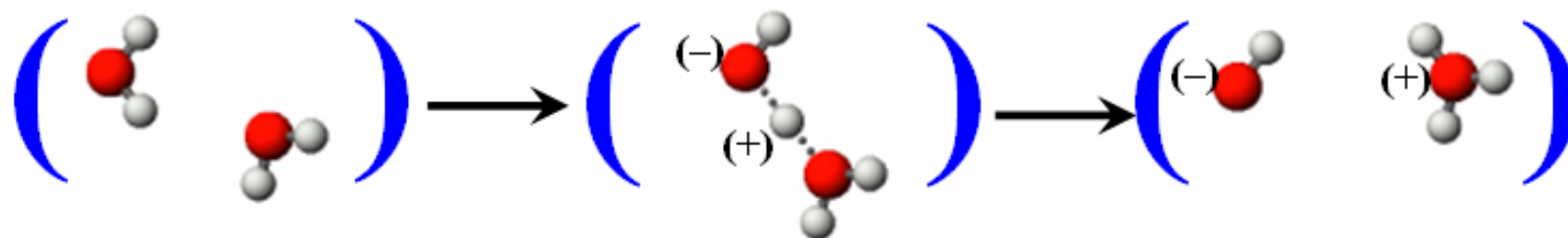
La reazione procede verso destra;

**Quindi non si ha formazione di precipitato**

# Effetto del pH

- Anche il pH può influenzare la *solubilità* di un sale poco solubile. E ciò dipende se il sale si idrolizza o meno quando passa in soluzione. Più avanti vedremo tale effetto

## Autoionizzazione dell'acqua



La quantità  $[\text{H}_2\text{O}]$  rimane costante quindi la si può inglobare nella  $K$

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$K_w$  chiamato prodotto ionico dell'acqua ed a 25 °C vale  $\rightarrow K_w = 1.0 \cdot 10^{-14}$

In acqua pura per ogni mole di  $\text{H}_2\text{O}$  che si dissocia si producono una mole di  $\text{H}_3\text{O}^+$  ed una mole  $\text{OH}^-$   $\rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$   
Quindi:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 1.0 \cdot 10^{-14}$$

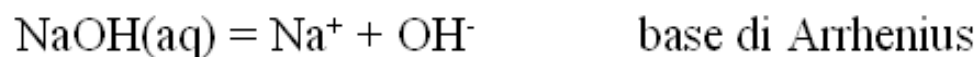
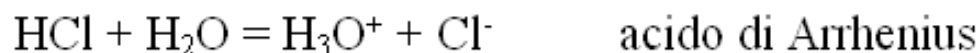
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-7}$$

essendo il  $\Delta H^\circ > 0$  la costante di equilibrio ( $K_w$ ) all'aumentare della temperatura aumenta.

Ad esempio a 50 °C vale  $\rightarrow K_w = 5.47 \cdot 10^{-14}$

Definizione di acido (Arrhenius 1859-1927):

**gli *acidi* sono sostanze che dissociandosi in soluzione acquosa liberano ioni  $H^+$ , mentre le *basi* sono sostanze che, nelle stesse condizioni, liberano ioni  $OH^-$ .**



Le proprietà *acide* o *basiche* di una soluzione sono connesse a un eccesso di ioni  $H_3O^+$  o di ioni  $OH^-$ .

Una soluzione acquosa si dice:

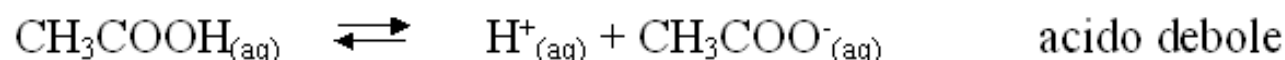
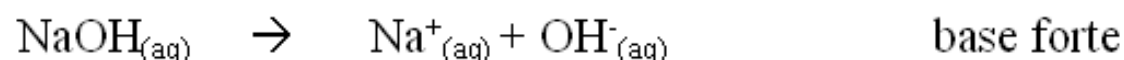
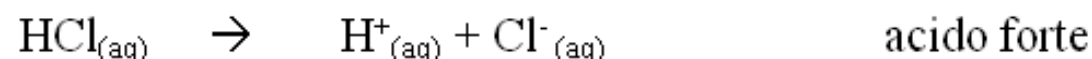
acida se  $[H_3O^+] > [OH^-]$

neutra se  $[H_3O^+] = [OH^-]$  (acqua pura)

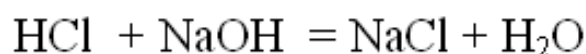
basica se  $[H_3O^+] < [OH^-]$

Un acido è *forte* quando, in soluzione, è completamente dissociato.

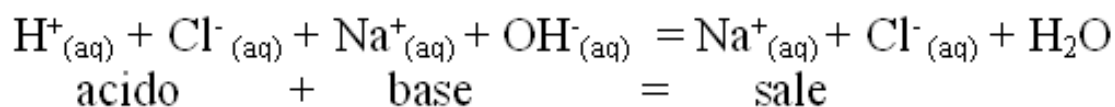
Un acido è *debole* quando, in soluzione, è parzialmente dissociato, cioè esiste un equilibrio tra la frazione indissociata e la frazione dissociate.



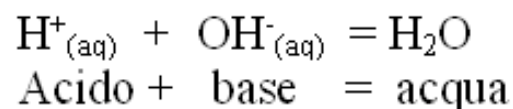
La neutralizzazione di un acido con una base porta alla formazione di un *sale*.



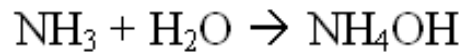
In forma ionica



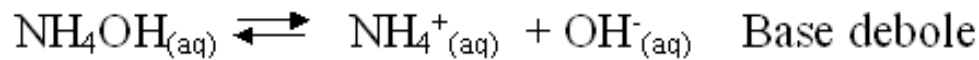
equazione ionica netta:



L'ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ), in acqua libera ione  $\text{OH}^-$ , quindi può essere considerata come una base di Arrhenius se si ammette che in acqua si forma l'idrossido di ammonio



Che dà luogo all'equilibrio



## pH e pOH

per evitare il problema di esprimere le concentrazioni di  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  e di  $[\text{OH}^-]$  come potenze di 10, si utilizza la scala logaritmica in base 10:

definizione di pH (e di pOH):

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]) \quad \text{(p indica } -\log_{10}\text{)}$$

cioè il negativo del logaritmo decimale della concentrazione degli ioni idrogeno (opp. *idronio*). →

In base a questa definizione se facciamo il logaritmo del prodotto ionico dell'acqua  $K_w$ , cambiato di segno

$$-\log(K_w) = pK_w = -\log([H_3O^+][OH^-]) = -\log([H_3O^+]) - \log([OH^-]) = pH + pOH$$

$$pK_w = pH + pOH$$

a  $T=25\text{ }^\circ\text{C}$

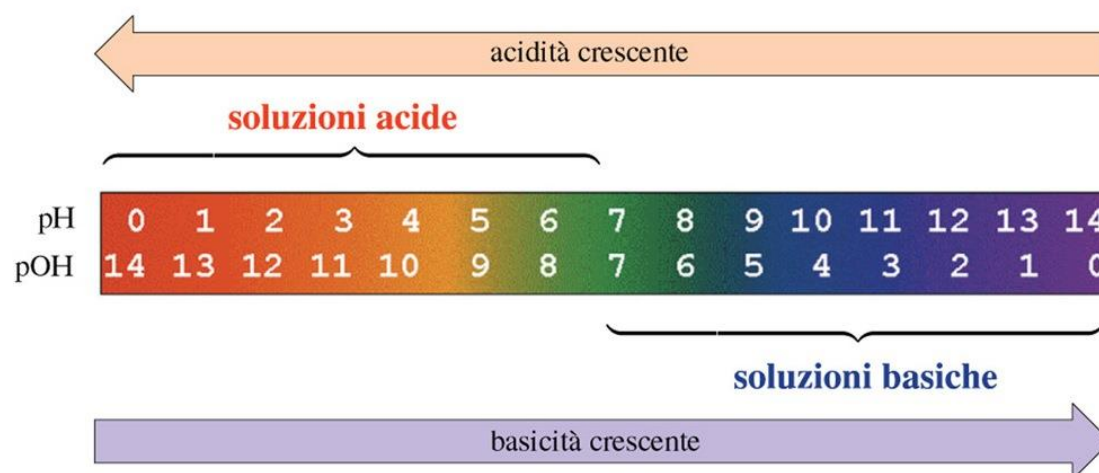
$$K_w = 1.0 \cdot 10^{-14} \rightarrow pK_w = 14$$

In acqua pura

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1.0 \cdot 10^{-7} \rightarrow pH = pOH = 7$$

una soluzione acquosa (a  $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ ) può essere, quindi, definita acida, neutra o basica in funzione della scala del pH:

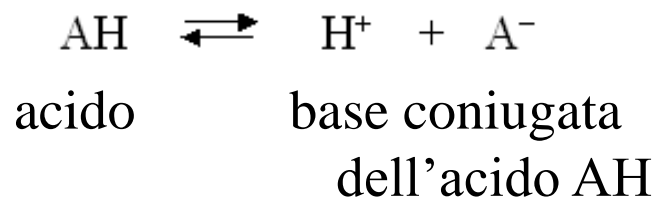
acida se  $pH < 7$   
neutra se  $pH = 7$   
basica se  $pH > 7$



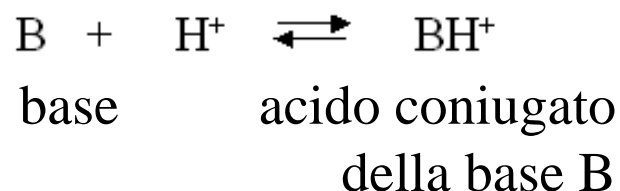


definizione di acido e base secondo Brønsted e Lowry:

Un *acido* è una sostanza che cede *protoni* trasformandosi nella sua *base coniugata*:

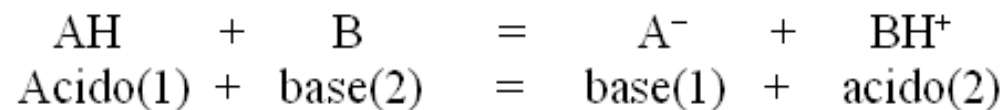


mentre una *base* è una sostanza che acquista *protoni* trasformandosi nel suo *acido coniugato*:

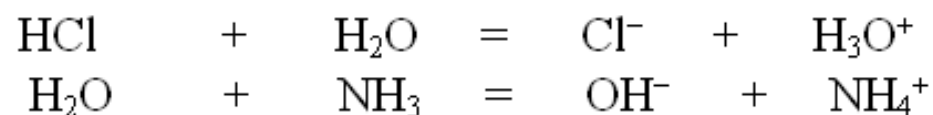


Il protone  $\text{H}^+$  è una particella molto piccola che può avvicinarsi molto alle nuvole elettroniche delle molecole, risultando quindi molto reattivo.

Processi Acido-Base



Es.



Le reazioni acido-base sono quindi reazioni di trasferimento di protoni, e i sistemi acido-base sono chiamati *sistemi protolitici*.

Le sostanze che, come  $\text{H}_2\text{O}$ , a seconda dei casi si comportano o da acido o da base sono dette *anfiprotiche*.

I solventi inerti al trasferimento di protoni ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CCl}_4$ , ..) sono detti *aprotici*.

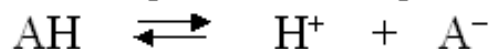
Dal confronto tra le definizioni di acido (e di base) di Brønsted e di Arrhenius, si vede come gli acidi (e le basi) di quest'ultima definizione siano compresi in quella, più generale, di Brønsted.

In analogia con le reazioni *ox-red*, si evidenzia che con la definizione di acido di Brønsted, un *acido* si comporta come tale se è in presenza di (e quindi reagisce con) una *base*.

Infatti  $\text{H}_2\text{O}$ , come abbiamo visto si comporta da acido o da base a seconda del composto con cui reagisce. (reazioni *acido-base*)

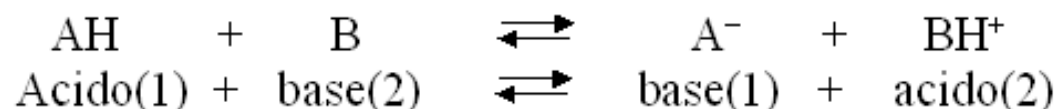
## Forza degli acidi e delle basi

un acido è tanto più *forte* (base coniugata tanto più debole) quanto più *l'equilibrio*



*è spostato a destra*, ed è tanto più *debole* (base coniugata tanto più forte) quanto più *l'equilibrio è spostato a sinistra*.

Essendo per definizione i processi di tipo Acido-Base



La forza di un acido è strettamente correlata alla base con la quale reagisce:

- *un acido è tanto più forte quanto più forte è la base con cui reagisce;*
- *una base è tanto più forte quanto più forte è l'acido con cui reagisce.*

Per poter confrontare la forza relativa tra i vari acidi (basi) si fa riferimento al solvente più comune, l'acqua (*anfiprotica*).

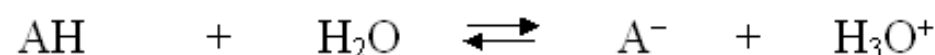
### Alcuni acidi e basi di Brønsted-Lowry

<i>acidi forti</i>		<i>acidi deboli</i>	
acido perclorico	HClO <sub>4</sub>	Ione idronio	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
acido iodidrico	HI	acido nitroso	HNO <sub>2</sub>
acido bromidrico	HBr	acido acetico	CH <sub>3</sub> COOH
acido cloridrico	HCl	acido solfidrico	H <sub>2</sub> S
acido solforico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	acido ipocloroso	HClO
acido nitrico	HNO <sub>3</sub>	acido cianidrico	HCN

### *Basi forti*

<i>Basi forti</i>		<i>Basi deboli</i>	
ione ossido	O <sup>2-</sup>	Ammoniaca	NH <sub>3</sub>
ione idruro	H <sup>-</sup>	ione perclorato	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
ione idrossido	OH <sup>-</sup>	ione nitrato	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
ione carbonato	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	ione cloruro	Cl <sup>-</sup>

Per stabilire in modo quantitativo la forza degli acidi (basi) si usa la costante di equilibrio dell'acido (base) in acqua:

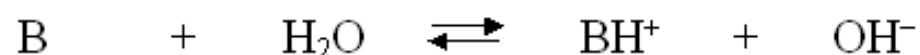


$$K = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH] \cdot [H_2O]}$$

dato che la concentrazione [H<sub>2</sub>O] può essere ritenuta costante anziché la costante di equilibrio K, si riportano i valori di  $K_a = K \cdot [H_2O] \rightarrow$

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH]}$$

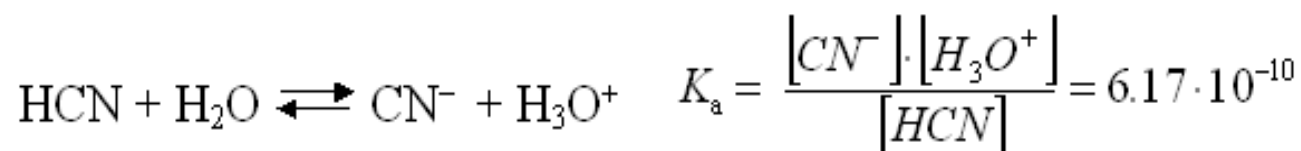
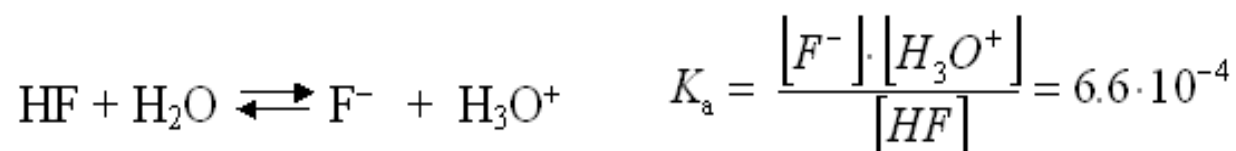
analogamente per una base:



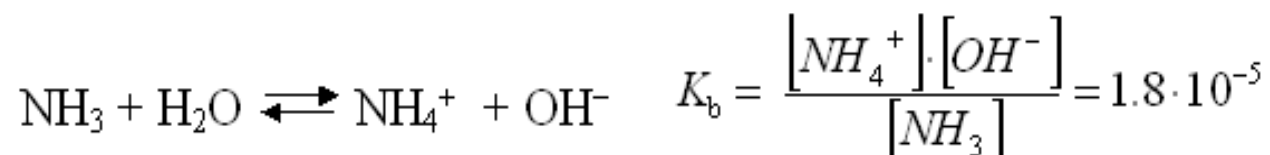
$$K_b = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]}$$

$K_a$  e  $K_b$  sono chiamate costante di dissociazione *acida* e *basica*, rispettivamente, e tanto più piccolo è il valore di queste costanti tanto più l'equilibrio è spostato a sinistra (*tanto più deboli*).

### Acidi deboli



### Base deboli



Per semplicità anche le  $K_a$  e  $K_b$  vengono riportate in scala logaritmica:

$$\text{p}K_a = -\log(K_a) ; \quad \text{p}K_b = -\log(K_b)$$

$$K_a(\text{HF}) = 1.6 \cdot 10^{-4} \quad \text{p}K_a = 3.18$$

$$K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \cdot 10^{-5} \quad \text{p}K_b = 4.75$$

Per ogni *acido* (o base) esiste la sua *base* (o acido) coniugata



$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

La cui reazione di equilibrio  
in acqua sarà



$$K_b = \frac{[\text{AH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

Il prodotto delle costanti di dissociazione  $K_a \cdot K_b$  per tutte le coppia *acido-base coniugate* nello stesso solvente ha sempre lo stesso valore.

Infatti

$$K_a \cdot K_b = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \cdot \frac{[\text{AH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$$

$$K_a \cdot K_b = K_w = 1.0 \cdot 10^{-14} \longrightarrow \text{in scala logaritmica} \longrightarrow \text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w = 14$$

quindi nota la *costante di dissociazione acida* il valore della *costante di dissociazione basica* della sua base coniugata sarà:

$$\text{p}K_b = 14 - \text{p}K_a \quad \text{e viceversa} \quad \text{p}K_a = 14 - \text{p}K_b$$

Nome	Acido	Base coniugata	$K_a$	$pK_a$
Acido perclorico	HClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	molto grande	
Acido iodidrico	HI	I <sup>-</sup>	molto grande	
Acido bromidrico	HBr	Br <sup>-</sup>	molto grande	
Acido cloridrico	HCl	Cl <sup>-</sup>	molto grande	
Acido clorico	HClO <sub>3</sub>	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	molto grande	
Acido solforico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	molto grande	
Acido nitrico	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	molto grande	
Acido iodico	HIO <sub>3</sub>	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$1,6 \cdot 10^{-1}$	0,80
Acido solforoso	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> (aq)	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$1,54 \cdot 10^{-2}$	1,85
Ione idrogenosolfato	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Acido cloroso	HClO <sub>2</sub>	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,94
Acido fosforico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$7,6 \cdot 10^{-3}$	2,12
Acido cloroacetico	CH <sub>2</sub> ClCOOH	CH <sub>2</sub> ClCOO <sup>-</sup>	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,85
Acido fluoridrico	HF	F <sup>-</sup>	$6,6 \cdot 10^{-4}$	3,18
Acido nitroso	HNO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$4,6 \cdot 10^{-4}$	3,34
Acido formico	HCOOH	HCOO <sup>-</sup>	$1,77 \cdot 10^{-4}$	3,75
Acido benzoico	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	$6,46 \cdot 10^{-5}$	4,19

**Tabella 12.4**

Costanti di dissociazione acida  
in acqua a 25 °C.

Nome	Acido	Base coniugata	$K_a$	$pK_a$
Acido azotidrico	HN <sub>3</sub>	N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$1,9 \cdot 10^{-5}$	4,72
Acido acetico	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,75
Acido carbonico	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> (aq)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$4,3 \cdot 10^{-7}$	6,35
Ione idrogenosolfito	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$1,02 \cdot 10^{-7}$	6,91
Acido solfidrico	H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	$9,1 \cdot 10^{-8}$	7,04
Ione diidrogenofosfato	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
Acido ipocloroso	HClO	ClO <sup>-</sup>	$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,53
Acido cianidrico	HCN	CN <sup>-</sup>	$6,17 \cdot 10^{-10}$	9,21
Ione ammonio	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	$5,6 \cdot 10^{-10}$	9,25
Acido borico	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	B(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$7,3 \cdot 10^{-10}$	9,27
Fenolo	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,00
Ione idrogenocarbonato	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Ione metilammonio	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64
Perossido di idrogeno	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$2,4 \cdot 10^{-12}$	11,62
Ione idrogenofosfato	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	$2,1 \cdot 10^{-13}$	12,68
Ione idrogenosolfuro	HS <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	$1,2 \cdot 10^{-13}$	12,92
Etanolo	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	molto piccola	
Ammoniaca	NH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	molto piccola	
Idrogeno	H <sub>2</sub>	H <sup>-</sup>	molto piccola	

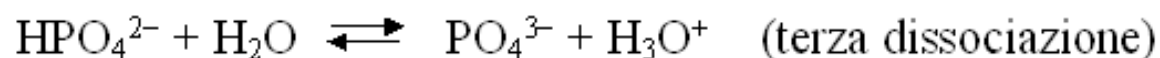
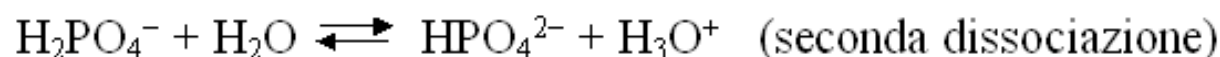
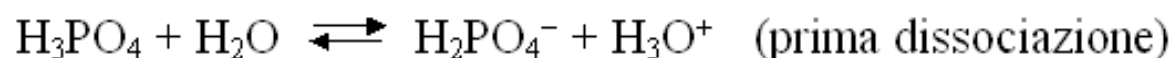
Vengono riportati solo i valori di  $K_a$  e  $pK_a$  relativi alla costante di dissociazione acida, perché  $K_b$  e  $pK_b$  sono facilmente ricavabili tramite le relazioni:  $K_a \cdot K_b = 10^{-14}$  e  $pK_a + pK_b = 14$ .

A causa dell'effetto Livellante dell'acqua la costante degli acidi forti non può essere determinata (valori negativi dai dati termodinamici)

### Acidi *poliprotici* e basi *poliprotici*:

sono gli **acidi** (basi) che possono **cedere** (accettare) *più protoni*.

La dissociazione avviene a stadi, e per ognuno di questi si instaura un equilibrio:



A questi tre equilibri vengono associate tre costanti di dissociazione acida  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$  e  $K_{a3}$ .

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7.6 \cdot 10^{-3} \quad \text{p}K_{a1} = 2.12$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6.2 \cdot 10^{-8} \quad \text{p}K_{a2} = 7.21$$

$$K_{a3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 2.1 \cdot 10^{-13} \quad \text{p}K_{a3} = 12.68$$

l'acido fosforico è quindi:  
***medio-forte*** per la prima dissociazione,  
***debole*** per la seconda (**diidrogenofosfato**) e  
***debolissimo*** per la terza (**idrogenofosfato**).



Questo comportamento è spiegabile in termini elettrostatici: rimuovere ed allontanare un protone (carica +1) da una molecola neutra è più facile che rimuoverlo da uno ione negativo.

In generale, per tutti gli *acidi poliprototici* si ha che:

$$K_{a1} > K_{a2} \text{ ed eventualmente } K_{a2} > K_{a3}$$

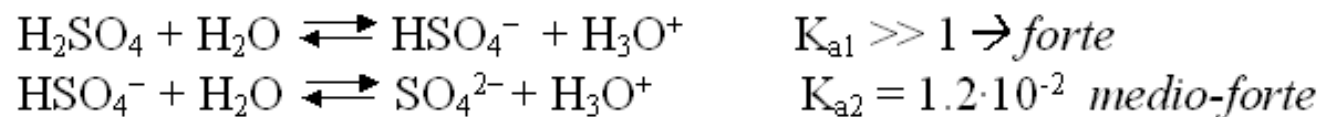
E per molti *acidi poliprototici* inorganici si ha

$$K_{a1}/K_{a2} \approx 10^5 \quad (\text{ed eventualmente } K_{a2}/K_{a3} \approx 10^5)$$

Per cui la concentrazione degli ioni *idronio*,  $[H_3O^+]$ , nelle soluzioni acquose di *acidi poliprototici* è dovuta essenzialmente alla prima dissociazione.

## Esempi

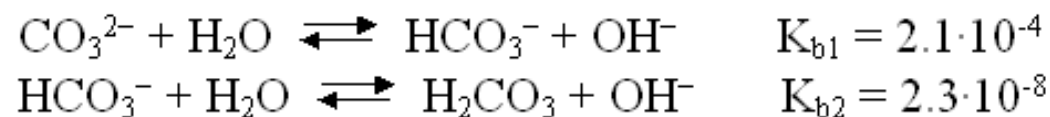
### Acido solforico



### Acido solfidrico



### Basi poliprotiche



# Correlazione tra Struttura Molecolare e Forza degli Acidi

1) A cosa è dovuto il carattere acido (basico) di un composto?

Nei composti binari (idruri)  $R\div H$

Se  $R$  è più elettronegativo di  $H$ , gli elettroni di legame sono più spostati su  $R \rightarrow {}^{(\delta-)}R:-H^{(\delta+)}$  ed il composto tende a liberare ioni  $H^+$

Nei composti ternari (ossoacidi o idrossidi)  $R\div O\div H$

i) Se  $R$  è più elettronegativo di  $H$ , il legame  ${}^{(\delta-)}O:-H^{(\delta+)}$  è più polare del legame  $R\div O$  ed il composto tende a perdere ioni  $H^+$

ii) Se  $R$  è meno elettronegativo di  $H$ , il legame  ${}^{(\delta+)}R-:O^{(\delta-)}$  è più polare del legame  $O\div H$ , ed il composto tende a decomporsi in ioni  $R^+$  e ioni  $OH^-$  comportandosi da base

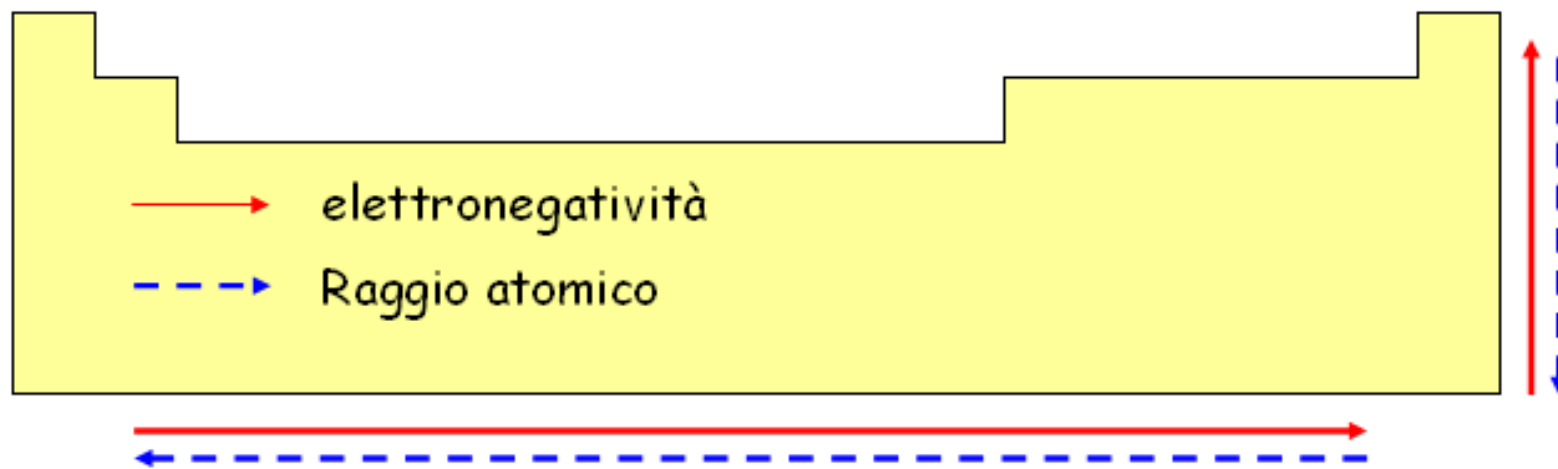
## Correlazione struttura molecolare – forza degli acidi e delle basi

Composti binari (idruri):

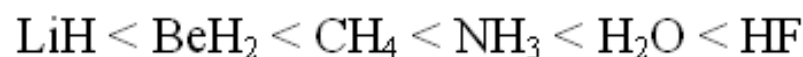
la tendenza a cedere un protone (carica +1) è tanto più alta quanto più l'elemento a cui è legato l'idrogeno

1) è **elettronegativo**

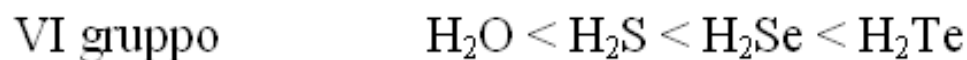
2) ed ha **raggio atomico** grande (anione carica -)



lungo un periodo prevale l'elettronegatività, quindi il carattere acido aumenta lungo un periodo

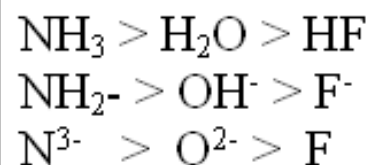


Lungo un gruppo prevale la dimensione dell'anione, quindi il carattere acido aumenta scendendo lungo un gruppo



**Comportamento inverso per le basi**

Lungo il periodo  
Carattere basico

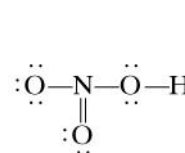


Lungo un gruppo  
Carattere basico

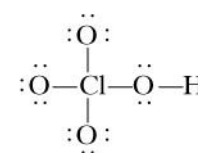


## Per gli *ossoacidi*

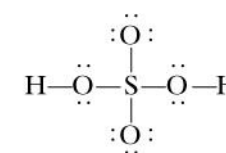
Formula di struttura generalizzata  $R - O - H$



HNO<sub>3</sub>  
acido nitrico



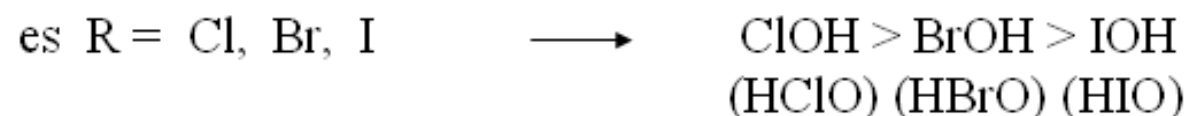
HClO<sub>4</sub>  
acido perclorico



H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
acido solforico

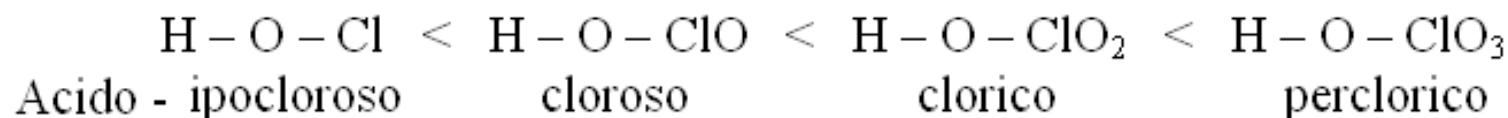
Il carattere acido dipende essenzialmente dall'elettronegatività del gruppo R che:

1) quando R è composto da un solo elemento aumenta salendo lungo un gruppo



2) quando R è composto da *più elementi*,

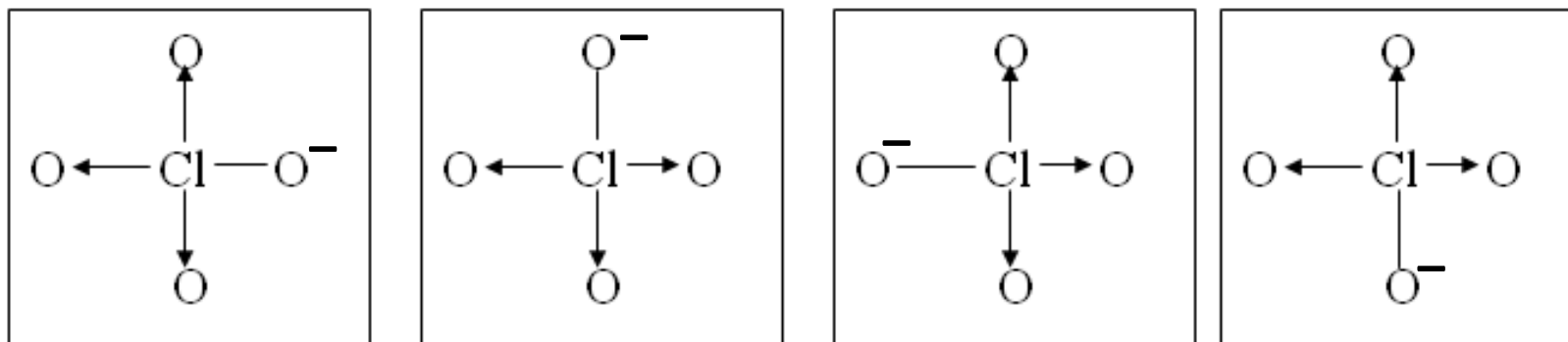
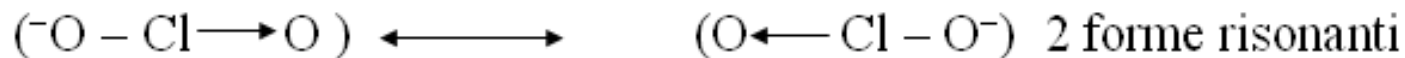
a) aumenta all'aumentare del numero di atomi fortemente elettronegativi (ossigeno o cloro)



Nel Caso di ossoacidi dei non metalli (X) con formula generale  $XO_m(OH)_n$  vale la seguente regola empirica (L. Pauling ):

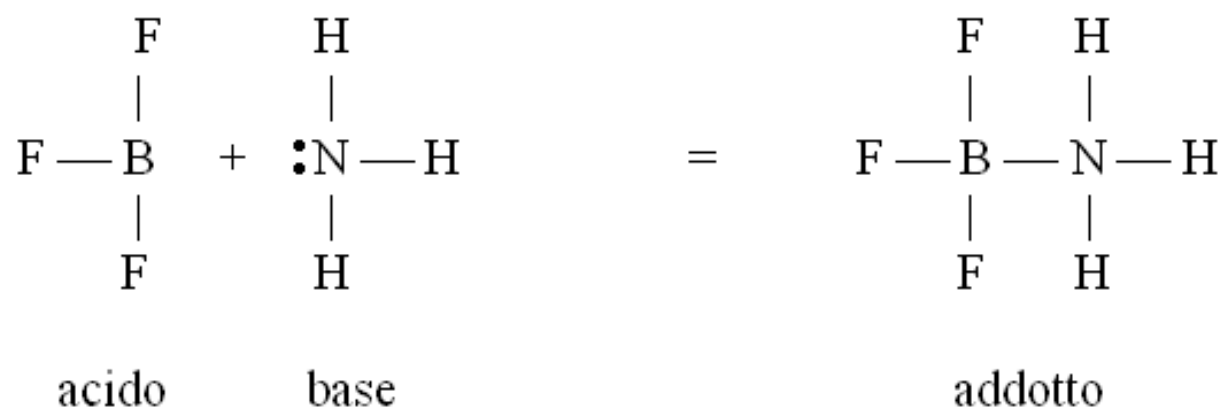
1)m=0 → acido debolissimo ( $pK_a > 7$ )	$[pK_a]$ Cl(OH) [7,5];	$[pK_a]$ I(OH) [10].
2)m=1 → acido media forza ( $pK_a \sim 2$ )	$[pK_a]$ ClO(OH) [2,0];	$[pK_a]$ NO(OH) [3,3].
3)m=2 → acido forte	( $pK_a \sim -2$ ) ClO <sub>2</sub> (OH) [-1,0];	NO <sub>2</sub> (OH) [-1,4].
4)m=3 → acido fortissimo	( $pK_a \sim -10$ ) ClO <sub>3</sub> (OH) [-10];	

b) per effetti di risonanza



## Acidi e basi secondo Lewis:

una *base* è una specie, atomo, molecola o ione, che, possedendo una coppia elettronica non condivisa, può formare un legame covalente (dativo) con un atomo una molecola o uno ione, in grado di accettare un doppietto elettronico. Un *acido* è invece una specie che può formare un legame covalente accettando una coppia elettronica da una base.

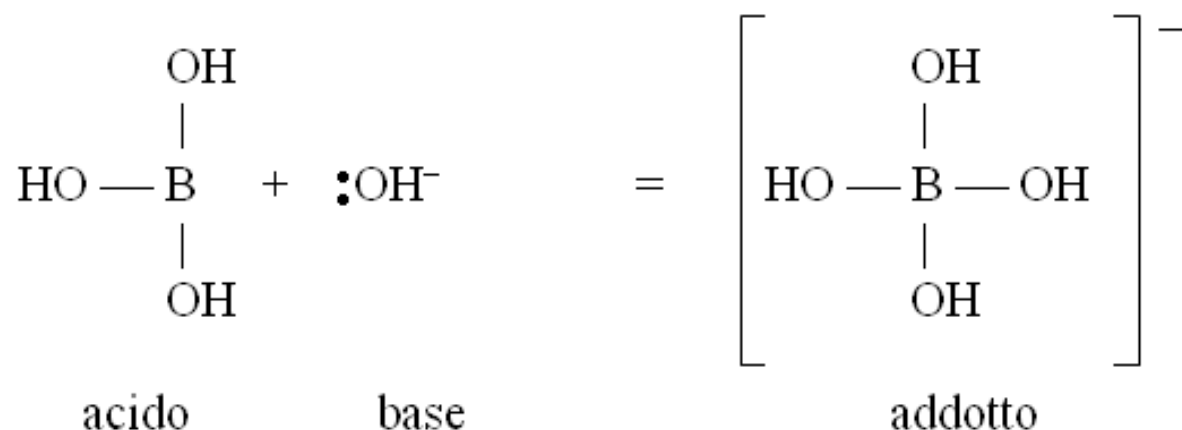


*gli acidi di Lewis sono detti **elettrofili** (accettano coppie elettroniche);  
le basi sono dette **nucleofili** (cedono coppie elettroniche).*

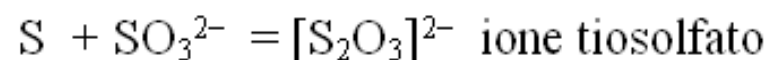
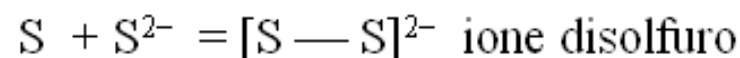
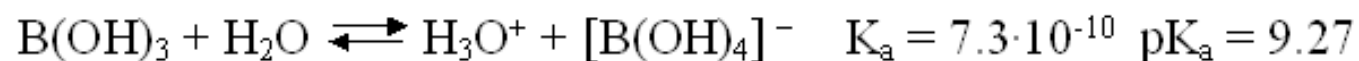


## *Sono acidi di Lewis*

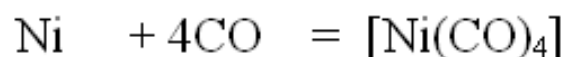
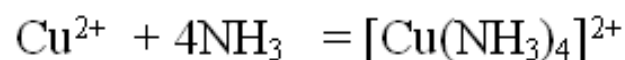
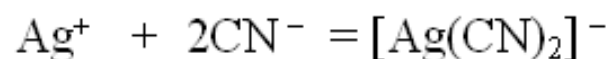
(a) molecole e atomi che hanno ottetti incompleti



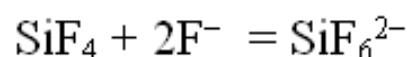
$\text{B(OH)}_3$ , acido borico, anche se non rientra nella classe di acido secondo Brønsted, libera ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  dall'acqua con cui reagisce.



(b) cationi metallici, atomi metallici e il protone

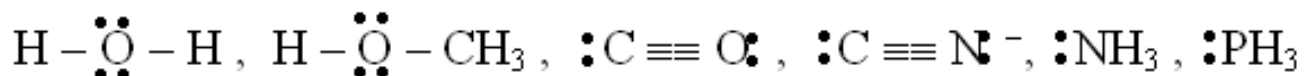


(c) composti che, accettando coppie elettroniche, espandono la sfera di valenza:



### *Basi di Lewis:*

- (a) tutti gli ioni negativi come  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ , ecc.
- (b) molecole e ioni che hanno coppie solitarie (da donare):



- (c) sostanze con doppi legami capaci di donare elettroni  $\pi$ .

Per le Basi: *Brönsted = lewis* ;

Per gli Acidi:

- per *Brönsted* è la molecola che perde il protone,

mentre

- per *Lewis* è il protone stesso (che accetta coppie elettroniche).



a  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$

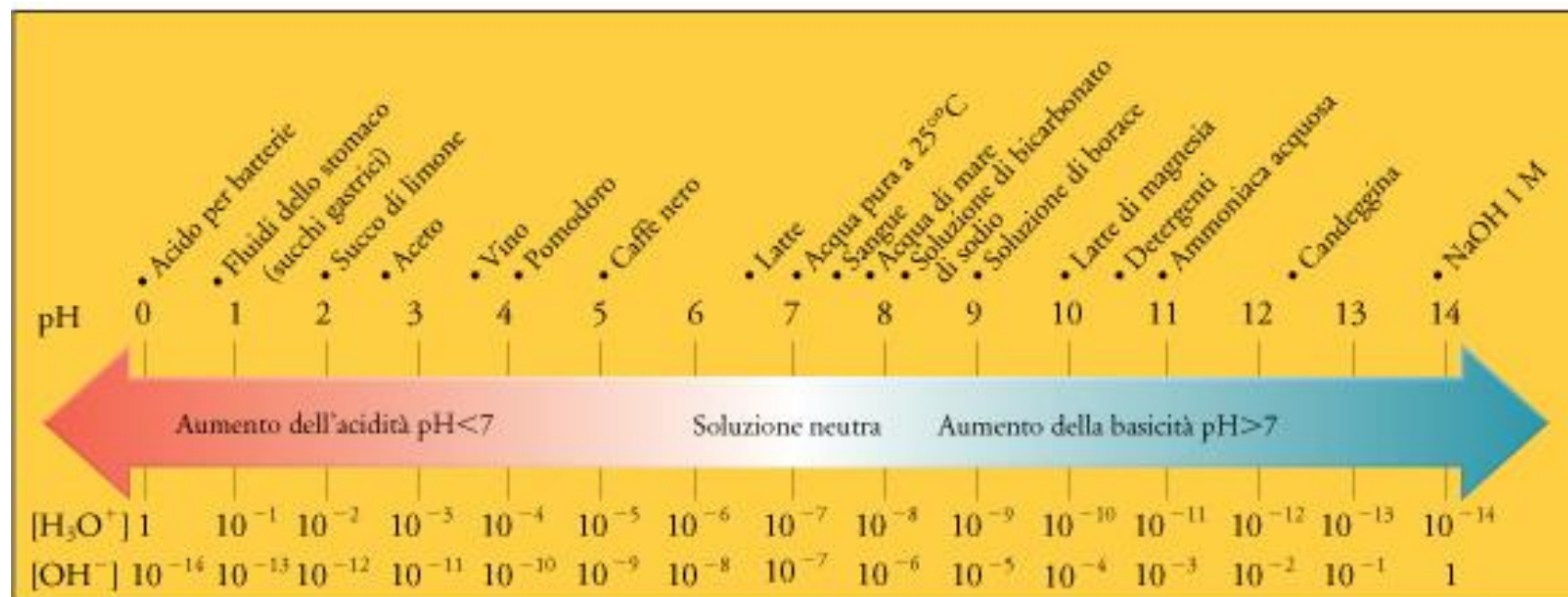
$$K_w = 1.0 \cdot 10^{-14} \rightarrow \text{pK}_w = 14$$

In acqua pura

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-7} \rightarrow \text{pH} = \text{pOH} = 7$$

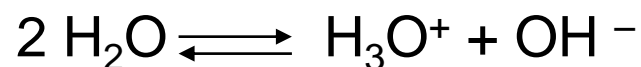
una soluzione acquosa (a  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) può essere, quindi, definita acida, neutra o basica in funzione della scala del pH:

acida se  $\text{pH} < 7$   
 neutra se  $\text{pH} = 7$   
 basica se  $\text{pH} > 7$



La costante del prodotto ionico dell'acqua  $K_w$ , alla temperatura di 10, 25 e 40 °C risulta  $3.0 \times 10^{-15}$ ,  $1.0 \times 10^{-14}$  e  $3.0 \times 10^{-14}$ , rispettivamente.

Determinare la concentrazione di ioni idronio,  $[H_3O^+]$ , alle temperature indicate.



$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

$$K_w = [H_3O^+]^2$$

$$[H_3O^+] = (K_w)^{1/2}$$

T °C	$K_w$	$[H_3O^+]$
10	$3.0 \times 10^{-15}$	$5.5 \times 10^{-8}$
25	$1.0 \times 10^{-14}$	$1.0 \times 10^{-7}$
40	$3.0 \times 10^{-14}$	$1.7 \times 10^{-7}$

Il valore del  $K_w$ , aumenta quando la temperatura dell'acqua viene aumentata.

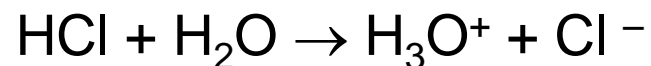
- a) Quale effetto avrà sul pH un aumento della temperatura dell'acqua pura? (il pH aumenta, diminuisce o rimane invariato?)
- b) Quando la temperatura dell'acqua aumenta, l'acqua diverrà più acida, più basica o rimarrà neutra?

T °C	$K_w$	$[H_3O^+]$	pH= $-\log_{10}[H^+]$
10	$3.0 \times 10^{-15}$	$5.5 \times 10^{-8}$	7.26
25	$1.0 \times 10^{-14}$	$1.0 \times 10^{-7}$	7.00
40	$3.0 \times 10^{-14}$	$1.7 \times 10^{-7}$	6.77

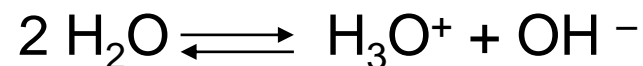
## ESEMPIO

Calcolare il pH di una soluzione acquosa 0,2 M di acido cloridrico a 25 °.

HCl è un acido forte



Per ogni mole di HCl si produce 1 mole di  $\text{H}_3\text{O}^+$  e 1 mole  $\text{Cl}^-$



$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{totale}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{acqua}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{acido}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{totale}} = \sim 10^{-7} + 0,2 = 0,2$$

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log_{10}(0,2) = 0,699$$

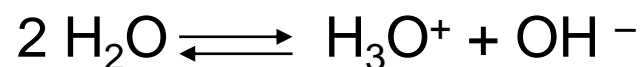
## ESEMPIO

Calcolare il pH di una soluzione acquosa 0,2 M di idrossido di potassio a 25 °.

KOH è una base forte



Per ogni mole di KOH si produce 1 mole di  $\text{K}^+$  e 1 mole  $\text{OH}^-$



$$[\text{OH}^-]_{\text{totale}} = [\text{OH}^-]_{\text{acqua}} + [\text{OH}^-]_{\text{base}}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{totale}} = \ll 10^{-7} + 0,2 = 0,2$$

$$\text{pOH} = -\log_{10}[\text{OH}^-] = -\log_{10}(0,2) = 0,699$$

$$\text{pK}_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0,699 = 13,301$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_w / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 0,2 \\ &= 5 \cdot 10^{-14} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log_{10}(5 \cdot 10^{-14}) \\ &= 13,301 \end{aligned}$$

## ESEMPIO

Calcolare il pH di una soluzione acquosa 0,2 M di acido cianidrico a 25 °. ( $K_a = 6,17 \cdot 10^{-10}$ )

HCN è un acido debole: cioè si instaura un equilibrio tra forma dissociata e forma indissociata

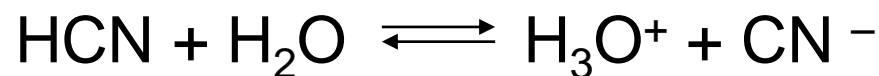
$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [CN^-]}{[HCN]}$$

Quindi di HCN se ne dissocia una frazione  $x$ , e si produce  $x$  mol di  $H_3O^+$  ed  $x$  mol  $CN^-$

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [CN^-]}{[HCN]} = \frac{x \cdot x}{0,2 - x}$$

$$x \ll 0,2 \rightarrow K_a = \frac{x^2}{0,2}$$

$$x = \sqrt{0,2 \cdot K_a} = \sqrt{0,2 \cdot 6,16 \cdot 10^{-10}} = 1,11 \cdot 10^{-5}$$



Iniziale:	0,2	0,0	0,0
-----------	-----	-----	-----

Variazione	-x	+x	+x
------------	----	----	----

Equilibrio	0,2 - x	+x	+x
------------	---------	----	----

$$[H_3O^+]_{totale} = [H_3O^+]_{acqua} + [H_3O^+]_{acido}$$

$$[H_3O^+]_{totale} = \sim 10^{-7} + x = x$$

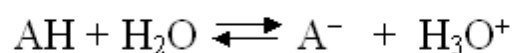
$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}[H_3O^+] = -\log_{10}(1,11 \cdot 10^{-5}) \\ &= 4,95 \end{aligned}$$



# Equilibri idrolitici o idrolisi

Gli *equilibri idrolitici* sono particolari equilibri che interessano le *proprietà acido-basiche degli ioni*, provenienti dalla *dissociazione dei sali*, a seguito della loro *reazione con l'acqua (idrolisi)*.

Per ogni *acido* (o base) esiste la sua *base* (o acido) coniugata



$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

La cui reazione di equilibrio in acqua sarà



$$K_b = \frac{[\text{AH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

Il prodotto delle costanti di dissociazione  $K_a \cdot K_b$  per tutte le coppia *acido-base coniugate* nello stesso solvente ha sempre lo stesso valore.

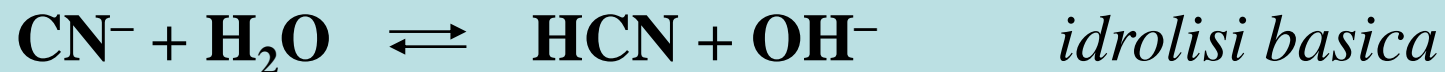
Infatti

$$K_a \cdot K_b = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \cdot \frac{[\text{AH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$$

$$K_a \cdot K_b = K_w = 1.0 \cdot 10^{-14} \longrightarrow \text{in scala logaritmica} \longrightarrow \text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w = 14$$

(a) Ioni negativi provenienti dalla dissociazione di **acidi forti** sono basi coniugate molto deboli → non reagiscono con l'acqua ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ )

(b) Ioni negativi provenienti dalla dissociazione di **acidi deboli** sono basi coniugate moderatamente forti → reagiscono con l'acqua ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ )



La costante di equilibrio viene chiamata costante di idrolisi ( $K_i$ )

$$K_i = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = K_b \quad \mapsto \quad K_w = K_a \cdot K_b = K_a \cdot K_i$$

(c) Ioni positivi provenienti dalla dissociazione di **basi forti** sono acidi coniugati debolissimi → non reagiscono con l'acqua ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , etc)

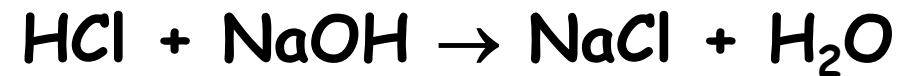
(d) Ioni positivi provenienti dalla dissociazione di **basi deboli** sono acidi coniugati deboli → reagiscono con l'acqua.



$$K_i = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = K_a \quad \mapsto \quad K_w = K_a \cdot K_b = K_i \cdot K_b$$

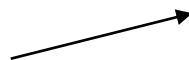
# I Sali

sono *elettroliti forti* e vengono *formalmente* ottenuti dalla reazione di un acido con una base



Quando un sale viene disciolto in acqua questo si dissocia completamente negli ioni costituenti, e questi possono (o meno) reagire con l'acqua per ri-formare l'acido o la base debole da cui provengono.

*Proprietà acido-basiche delle soluzioni saline:*



Sel il sale è formalmente ottenuto da:

<b>acido</b>	<b>base</b>	<b>pH</b>
• <i>forte</i>	<i>forte</i>	neutro
• <i>forte</i>	<i>debole</i>	acido
• <i>debole</i>	<i>forte</i>	basico
• <i>debole</i>	<i>debole</i>	dipende

## Esempio

Aggiungiamo ad un litro di acqua  $m=8,2$  gr di acetato di sodio. Calcolare il pH della soluzione ottenuta.

( $pf=82$ )

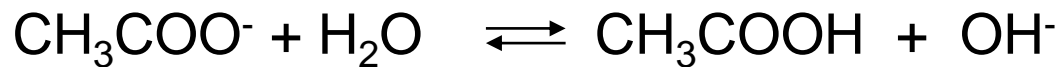
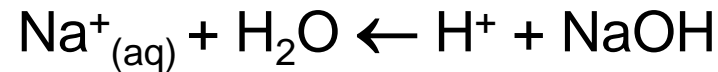
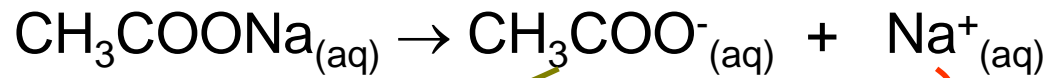
$$n = \frac{m}{pf} = \frac{8,2}{82} = 0,1 \text{ moli}$$

da cui

$$C_s = \frac{n \text{ mol}}{\text{litro}} = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{Na}^+] = C_s$$

*non succede nulla*



*si ha idrolisi*

I	$C_s$	0	0
V	$-x$	$+x$	$+x$
E	$C_s - x$	$+x$	$+x$

$$K_i = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$= K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 7,46 \cdot 10^{-6}$$

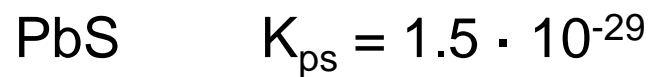
$$pOH = -\log[\text{OH}^-] = -\log(7,46 \cdot 10^{-6}) = 5,13$$

$$pK_w = pH + pOH = 14$$

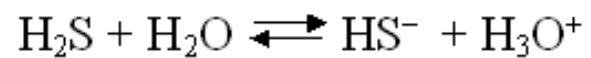
$$pH = 14 - pOH = 14 - 5,13 = 8,87$$

$$5,56 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot x}{C_s - x} \approx \frac{x^2}{C_s}$$

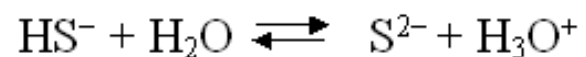
$$x = \sqrt{C_s \cdot 5,56 \cdot 10^{-10}} = \sqrt{0,1 \cdot 5,56 \cdot 10^{-10}} = 7,46 \cdot 10^{-6}$$



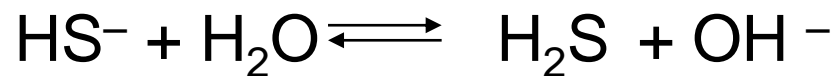
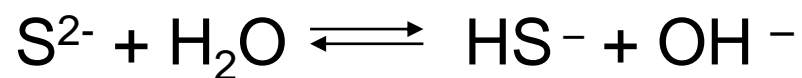
Acido solfidrico



$$K_{a1} = 9.1 \cdot 10^{-8} \text{ debole}$$



$$K_{a2} = 1.0 \cdot 10^{-19} \text{ debolissimo}$$



# Soluzioni Tampone

Calcoliamo adesso il pH di una soluzione 0,1 M di acido acetico. ( $K_a=1,8 \cdot 10^{-5}$ )



I	$C_a$	0	0
V	$-x$	$+x$	$+x$
E	$C_a - x$	$+x$	$+x$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$K_a = \frac{x \cdot x}{C_a - x} \approx \frac{x^2}{C_a} \rightarrow$$

$$x \approx \sqrt{C_a \cdot K_a} = \sqrt{0,1 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}} = 1,34 \cdot 10^{-3}$$

$$x = 1,34 \cdot 10^{-3} = [\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1,34 \cdot 10^{-3})$$

$$\text{pH} = 2,87$$

Avevamo visto che per una soluzione 0,1 M di acetato di sodio il pH risulta

$$\text{pH} = 8,87$$

Acido acetico 0,1 M  
 $\text{CH}_3\text{COOH}$

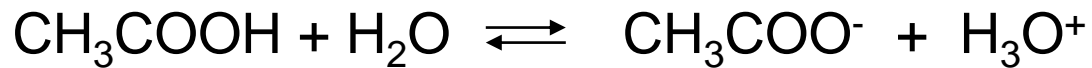
$$pH = 2,87$$

Acetato di sodio 0,1 M  
 $\text{CH}_3\text{COONa}$

$$pH = 8,87$$

$$\Delta pH = 2,87 - 1,99 = 0,88$$

Se ad 1 litro di queste soluzioni aggiungo 0,01 mol di HCl la variazione del pH sar :



I	0,1	0	0,01
V	-x	+x	+x
E	0,1-x	+x	0,01+x

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot (0,01 + x)}{0,1 - x}$$

ma  $x \ll 0,01$  quindi

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot (0,01)}{0,1} \rightarrow x = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{0,1}{0,01} = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

$$\begin{aligned} pH &= -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(x + 0,01) = \\ &= -\log(0,01 + 1,8 \cdot 10^{-4}) = -\log(0,01018) = 1,99 \end{aligned}$$



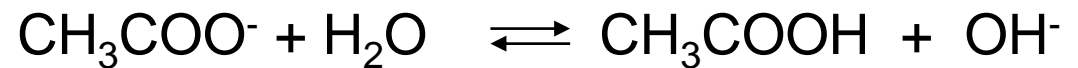
Acido acetico 0,1 M  
 $\text{CH}_3\text{COOH}$

$$pH = 2,87$$

$$\Delta pH = 2,87 - 1,99 = 0,88$$

Se ad 1 litro di queste soluzioni aggiungo 0,01 mol di HCl la variazione del pH sarà:

$$\Delta pH = 8,87 - 5,70 = 3,17$$



I	0,09	0,01	0
V	-x	+x	+x
E	0,09-x	0,01+x	+x

$$pOH = -\log[\text{OH}^-] = -\log(x) = \\ = -\log(5,04 \cdot 10^{-9}) = 8,30$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 8,30 = 5,7$$

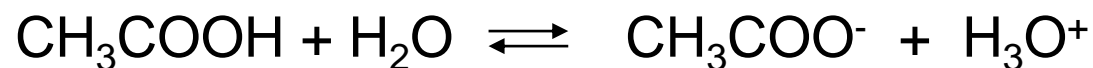
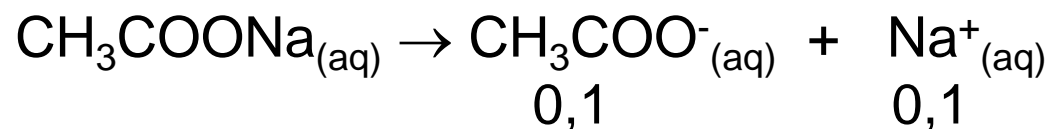
$$K_i = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 5,56 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot (0,01 + x)}{0,09 - x}$$

ma  $x \ll 0,01$  quindi

$$5,56 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot (0,01)}{0,09} \rightarrow x = 5,56 \cdot 10^{-10} \frac{0,09}{0,01} = 5,04 \cdot 10^{-9}$$

Se la nostra soluzione è costituita da 1 litro di acqua con aggiunta di 0,1 Mol di acido acetico ( $C_a$ ) e 0,1 mol di acetato di sodio ( $C_s$ ) il pH sarà:

$$pH = 4,745$$



I	$C_a$	$C_s$	0
V	$-x$	$+x$	$+x$
E	$C_a - x$	$C_s + x$	$+x$

Se a questa soluzione aggiungo 0,01 mol di HCl la variazione del pH sarà:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot (C_s + x)}{C_a - x}$$

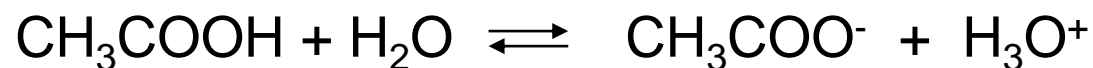
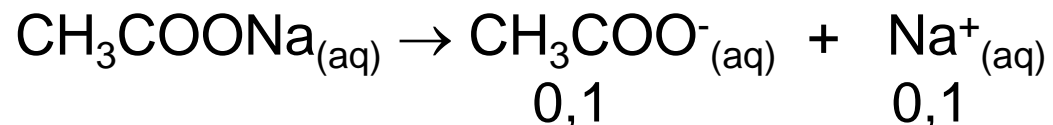
ma  $x \ll (C_a \text{ e } C_s)$  quindi

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot C_s}{C_a} \rightarrow x = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{C_a}{C_s} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(1,8 \cdot 10^{-5}) = 4,745$$

Se la nostra soluzione è costituita da 1 litro di acqua con aggiunta di 0,1 Mol di acido acetico ( $C_a$ ) e 0,1 mol di acetato di sodio ( $C_s$ ) il pH sarà:

$$pH = 4,745$$



I	$C_a + 0,01$	$C_s - 0,01$	$0$
V	$-x$	$+x$	$+x$
E	$C_a + 0,01 - x$	$C_s - 0,01 + x$	$+x$

Se a questa soluzione aggiungo 0,01 mol di HCl la variazione del pH sarà:

$$\Delta pH = 4,745 - 4,658 = 0,087$$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot (C_s - 0,01 + x)}{C_a + 0,01 - x}$$

ma  $x \ll (C_a \text{ e } C_s)$  quindi

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot (C_s - 0,01)}{C_a + 0,01} \rightarrow x = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{0,1 + 0,01}{0,1 - 0,01} = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{0,11}{0,09} = 2,2 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(2,2 \cdot 10^{-5}) = 4,658$$

Quindi l'aggiunta di 0,01 mol di acido cloridrico provoca una variazione del pH di:

**$\Delta pH$**

**5,00** in 1 litro *acqua pura*

**3,14** in 1 litro di *soluzione 0,1 M acetato di sodio*

**0,88** in 1 litro di *soluzione 0,1 M acido acetico*

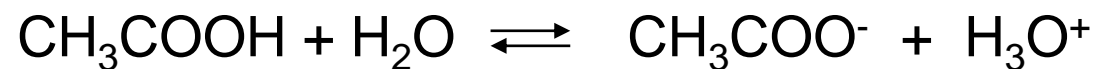
**0,087** in 1 litro di *soluzione 0,1 M acido acetico e 0,1 M acetato di sodio*

Come si vede la soluzione contenente acido acetico (acido debole) ed un suo sale (acetato di sodio), e quella che fa variare meno (tampona) il pH.

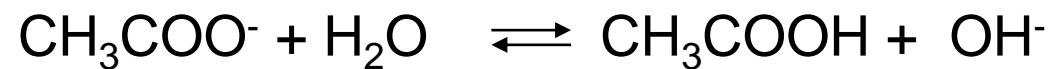
Definizione: Sono dette **soluzioni tampone** quelle soluzioni *il cui pH subisce piccole variazioni per aggiunta moderata di acido o di base.*

*Una soluzione tampone è normalmente costituita da un acido debole in presenza di un suo sale con una base forte oppure da una base debole in presenza di un suo sale con un acido forte*

Se aggiungo dell'acido (forte) che libera ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$



Se aggiungo della base (forte) che libera ioni  $\text{OH}^-$

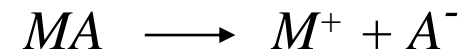


Consideriamo una soluzione di un *acido debole*, HA, in presenza di un suo *sale* con una *base forte* (MA).

Per l'acido si ha



Il sale che è un elettrolita forte è completamente dissociato.



All'equilibrio le concentrazioni [HA] ed [A<sup>-</sup>] saranno C<sub>a</sub> ed C<sub>s</sub> rispettivamente quindi:

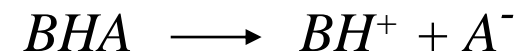
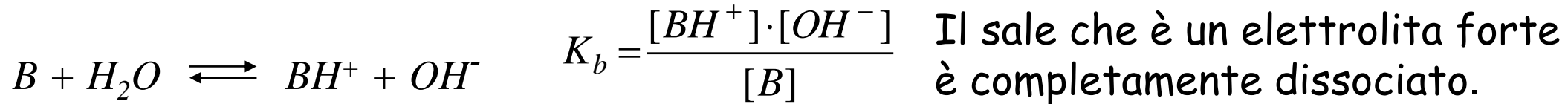
$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+] \cdot C_s}{C_a} \rightarrow [H^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_s}$$

Equazioni di Henderson e Hasselbach

$$pH = -\log\left(K_a \cdot \frac{C_a}{C_s}\right) = -\log(K_a) - \log\left(\frac{C_a}{C_s}\right) \Rightarrow pH = pK_a + \log\left(\frac{C_s}{C_a}\right)$$

Consideriamo una soluzione di un *base debole*, B, in presenza di un suo *sale* con una *acido forte* (BHA).

Per la base si ha



All'equilibrio le concentrazioni [B] ed [BH<sup>+</sup>] saranno C<sub>b</sub> ed C<sub>s</sub> rispettivamente quindi:

$$K_b = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]} = \frac{[OH^-] \cdot C_s}{C_b} \rightarrow [OH^-] = K_b \cdot \frac{C_b}{C_s}$$

$$pOH = -\log\left(K_b \cdot \frac{C_b}{C_s}\right) = -\log(K_b) - \log\left(\frac{C_b}{C_s}\right) \Rightarrow pOH = pK_b + \log\left(\frac{C_s}{C_b}\right)$$

Equazioni di Henderson e Hasselbach

$$pK_w = pH + pOH = 14 \rightarrow pH = 14 - pOH$$

Dalle equazioni di Henderson e Hasselbach si vede che se il rapporto  $C_a/C_s$  o  $C_b/C_s$  varia poco allora la variazione del pH sarà quasi nulla → quindi la quantità massima di acido o di base che si può aggiungere ad una soluzione tampone  $\sim (1/50 \div 1/100)$  di  $C_a$  e  $C_s$  (opp  $C_b$  e  $C_s$ ).

Inoltre si dimostra che a parità di aggiunta di acido o base, quando il  $C_a/C_s$  (o  $C_b/C_s$ ) = 1 la variazione del pH è minima.

Quindi il miglior potere tamponante si ha per:  $\text{pH} = \text{p}K_a$  (opp  $\text{pOH} = \text{p}K_b$ ).  
In pratica si ha una capacità tamponante soddisfacente per:

$$\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1 \quad \text{cioè per rapporti} \quad \frac{1}{10} < \frac{C_a}{C_s} < 10$$

**Definizione:** La *Capacità (o Potere) Tamponante* viene valutata in base al numero di equivalenti di acido forte (o di base forte) che bisogna aggiungere perché il pH di 1 litro di soluzione vari di 1 unità.



1) L'equilibrio di tamponamento è un equilibrio acido-base

2) Una soluzione **tampone** è una soluzione contenente un acido debole e la sua base coniugata ( o base debole ed il suo acido coniugato) in concentrazioni (circa) uguali e in ogni caso tali che  $1/10 < C_a/C_s < 10$ ;

3) Il campo di pH in cui una soluzione, come al punto 2), si comporta come tampone è

$$pH_{\text{tamponamento}} = pK_a \pm 1$$

4) Perché una soluzione **tampone** mantenga soddisfacentemente costante (variazione 2<sup>a</sup> cifra decimale) il suo pH a seguito di aggiunta o sottrazione di ioni  $[H_3O^+]$  opp  $[OH^-]$ , è necessario che le quantità di questi sia almeno 50 volte minore della quantità delle specie tamponanti

Nome	Acido	Base coniugata	$K_a$	$pK_a$
------	-------	-------------------	-------	--------

Acido solforoso	$H_2SO_3, SO_2(aq)$	$HSO_3^-$	$1,54 \cdot 10^{-2}$	1,85
Ione idrogenosolfato	$HSO_4^-$	$SO_4^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Acido cloroso	$HClO_2$	$ClO_2^-$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,94
Acido fosforico	$H_3PO_4$	$H_2PO_4^-$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	2,12
Acido cloroacetico	$CH_2ClCOOH$	$CH_2ClCOO^-$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,85
Acido fluoridrico	$HF$	$F^-$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	3,18
Acido nitroso	$HNO_2$	$NO_2^-$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	3,34
Acido formico	$HCOOH$	$HCOO^-$	$1,77 \cdot 10^{-4}$	3,75
Acido benzoico	$C_6H_5COOH$	$C_6H_5COO^-$	$6,46 \cdot 10^{-5}$	4,19
Acido azotidrico	$HN_3$	$N_3^-$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	4,72
Acido acetico	$CH_3COOH$	$CH_3COO^-$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,75
Acido carbonico	$H_2CO_3, CO_2(aq)$	$HCO_3^-$	$4,3 \cdot 10^{-7}$	6,35
Ione idrogenosolfito	$HSO_3^-$	$SO_3^{2-}$	$1,02 \cdot 10^{-7}$	6,91
Acido solfidrico	$H_2S$	$HS^-$	$9,1 \cdot 10^{-8}$	7,04
Ione diidrogenofosfato	$H_2PO_4^-$	$HPO_4^-$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
Acido ipocloroso	$HClO$	$ClO^-$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,53
Acido cianidrico	$HCN$	$CN^-$	$6,17 \cdot 10^{-10}$	9,21
Ione ammonio	$NH_4^+$	$NH_3$	$5,6 \cdot 10^{-10}$	9,25
Acido borico	$H_3BO_3 \cdot H_2O$	$B(OH)_4^-$	$7,3 \cdot 10^{-10}$	9,27
Fenolo	$C_6H_5OH$	$C_6H_5O^-$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,00
Ione idrogenocarbonato	$HCO_3^-$	$CO_3^{2-}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Ione metilammonio	$CH_3NH_3^+$	$CH_3NH_2$	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64
Perossido di idrogeno	$H_2O_2$	$HO_2^-$	$2,4 \cdot 10^{-12}$	11,62
Ione idrogenofosfato	$HPO_4^{2-}$	$PO_4^{3-}$	$2,1 \cdot 10^{-13}$	12,68
Ione idrogenosolfuro	$HS^-$	$S^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-19}$	19,00
Etanolo	$C_2H_5OH$	$C_2H_5O^-$	molto piccola	

Da quanto detto:

Un tampone costituito da:

### 1) Acido fluoridrico e ione fluoruro

$$pH_{tamp.} = pK_a \pm 1$$

$$= 3,18 \pm 1$$

$$2,18 \leq pH_{tamp.} \leq 4,18$$

### 2) Acido acetico e ione acetato

$$pH_{tamp.} = pK_a \pm 1$$

$$= 4,75 \pm 1$$

$$3,75 \leq pH_{tamp.} \leq 5,75$$

### 3) Acido solfidrico e ione idrogenosolfuro

$$pH_{tamp.} = pK_a \pm 1$$

$$= 7,04 \pm 1$$

$$6,04 \leq pH_{tamp.} \leq 8,04$$

### 4) Ammoniaca e ione ammonio

$$pH_{tampon.} = pK_a \pm 1$$

$$= 9,25 \pm 1$$

$$8,25 \leq pH_{tamp.} \leq 10,25$$

opp  $pOH_{tamp.} = pK_b \pm 1$

$$= 4,75 \pm 1$$

$$3,75 \leq pOH_{tamp.} \leq 5,75$$

ESEMPIO: In una particolare applicazione si deve usare una soluzione tampone a pH 5,00. Per questo scopo, è possibile impiegare la coppia acido acetico/acetato sodico ? E, se si, quale dovrà essere il rapporto tra ione acetato e l'acido acetico?

**Essendo per l'Acido acetico/ione acetato**

$$\begin{aligned} pH_{tamp.} &= pK_a \pm 1 \\ &= 4,75 \pm 1 \end{aligned}$$

$$3,75 \leq pH_{tamp.} \leq 5,75 \quad \rightarrow \quad \text{pH} = 5 \text{ è compreso nell'intervallo} \\ \text{è quindi possibile impiegare} \\ \text{la coppia} \\ \text{(acido acetico/acetato sodico)}$$

Per determinare il rapporto:

$$\begin{aligned} pH &= pK_a + \log\left(\frac{C_s}{C_a}\right) \quad \rightarrow \quad 5 = 4,75 + \log\left(\frac{C_s}{C_a}\right) \quad \rightarrow \\ \log\left(\frac{C_s}{C_a}\right) &= 0,25 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{C_s}{C_a}\right) = 10^{0,25} = 1,78 \end{aligned}$$

Bisogna preparare 250 ml di una soluzione tamponata a pH 9,00. Quanti grammi di clouro di ammonio devono essere aggiunti a 250 ml di  $\text{NH}_3$  0,200 M per ottenere il tampone desiderato. (assumere che V non varia)

**Avevamo visto che per la coppia  
Ammoniaca /ione ammonio**

$$\begin{aligned} \text{pH}_{\text{tampon.}} &= \text{p}K_a \pm 1 \\ &= 9,25 \pm 1 \end{aligned}$$

$$8,25 \leq \text{pH}_{\text{tamp.}} \leq 10,25$$

$$\begin{aligned} \text{opp } \text{pOH}_{\text{tamp.}} &= \text{p}K_b \pm 1 \\ &= 4,75 \pm 1 \end{aligned}$$

$$3,75 \leq \text{pOH}_{\text{tamp.}} \leq 5,75$$

$$\text{pf}(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,5$$

determiniamo il rapporto:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}\right) \rightarrow 9,00 = 9,25 + \log\left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}\right) \rightarrow$$

$$\log\left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}\right) = -0,25 \rightarrow \left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}\right) = 10^{-0,25} = 0,562 \rightarrow \frac{[\text{NH}_3]}{0,562} = [\text{NH}_4^+]$$

ed essendo  $[\text{NH}_3] = 0,200 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{0,200}{0,562} = 0,356 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Quindi il numero di moli  $n$  necessari sar\`a:

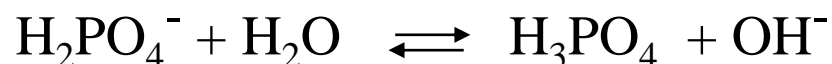
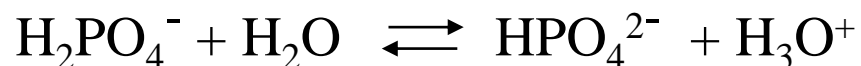
$$n = 0,356 (\text{mol/l}) \cdot 0,25 (\text{l}) = 0,089 \text{ mol di } \text{NH}_4\text{Cl}$$

In grammi sar\`a:

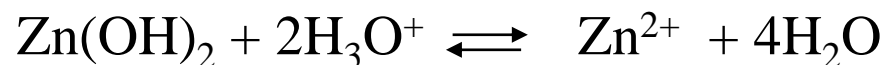
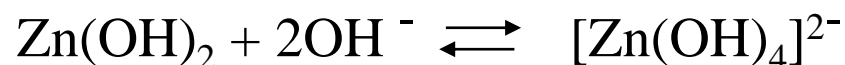
$$n \cdot \text{pf} = 0,089 \cdot 53,5 \text{ gr} = 4,76 \text{ gr di } \text{NH}_4\text{Cl}$$

*Anfotere o Anfoliti* = sostanze che a seconda delle condizioni si comportano da donatori o accettori di protoni

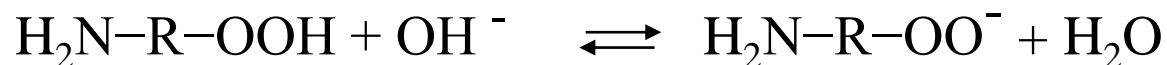
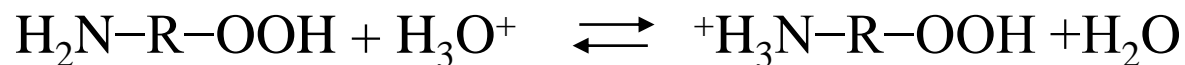
(a) Anioni intermedi di un acido poliprotico;



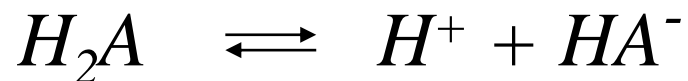
(b) Idrossidi metallici, come ad esempio  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ;



(c) Sostanze biologicamente importanti come gli *amminoacidi*



Consideriamo un acido biprotico debole,  $H_2A$ .



$$K_{a1} = \frac{[H^+] \cdot [HA^-]}{[H_2A]}$$

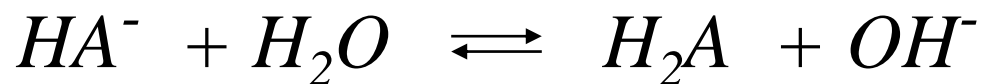


$$K_{a2} = \frac{[H^+] \cdot [A^{2-}]}{[HA^-]}$$

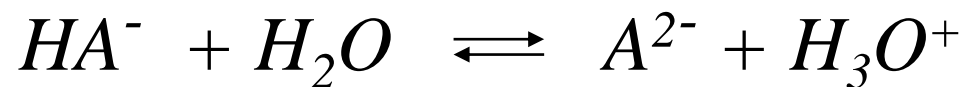
Un suo Sale idrogenato,  $MHA$ , in soluzione si dissocia completamente



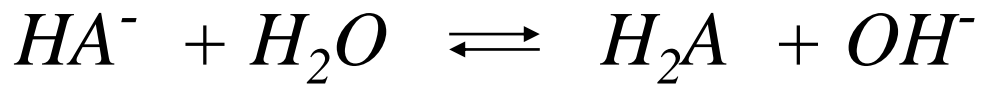
Lo ione  $M^+$  non reagisce con l'acqua, mentre  $HA^-$  instaura i seguenti equilibri



$$K_i = \frac{[H_2A] \cdot [OH^-]}{[HA^-]}$$

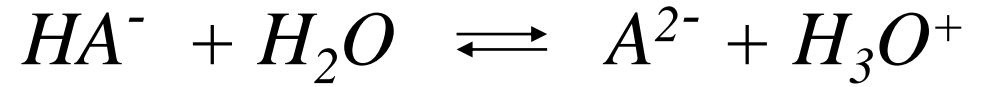


$$K_{a2} = \frac{[H^+] \cdot [A^{2-}]}{[HA^-]}$$



$$K_i = \frac{[H_2A] \cdot [OH^-]}{[HA^-]}$$

$$K_i = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}$$



$$K_{a2} = \frac{[H^+] \cdot [A^{2-}]}{[HA^-]}$$

$$\frac{K_{a2}}{K_i} = \frac{K_{a2} \cdot K_{a1}}{K_w} = \frac{[H^+] \cdot [A^{2-}]}{[HA^-]} \cdot \frac{[HA^-]}{[H_2A] \cdot [OH^-]} = \frac{[H^+]}{[OH^-]} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{[H^+]^2}{K_w}$$

Entrambi gli equilibri sono molto spostati a sinistra, quindi le concentrazioni  $[A^{2-}]$  ed  $[H_2A]$  saranno molto piccoli, e possiamo assumere con buona approssimazione che sono circa uguali:

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$$

Ad esempio il pH di una soluzione di bicarbonato di sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ) sarà:

$$K_{a1} = 4,3 \times 10^{-7};$$

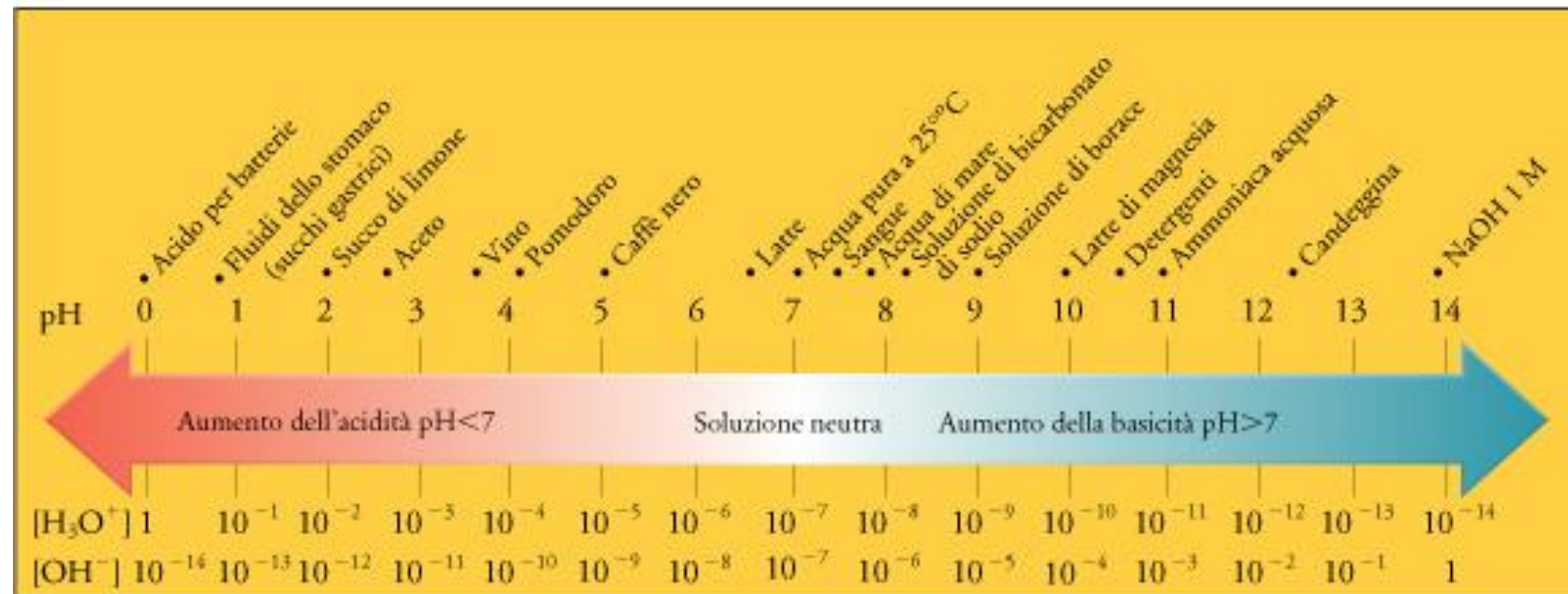


$$K_{a2} = 4,8 \times 10^{-11}.$$

$$[H^+] = \sqrt{4,3 \times 10^{-7} \cdot 4,8 \times 10^{-11}} = \sqrt{20,64 \times 10^{-18}} = 4,54 \times 10^{-9}$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log(4,54 \times 10^{-9}) = 8,34$$

sono circa uguali.





## Legge della Diluizione di “Ostwald”

Un *elettrolita debole* è tanto più dissociato quanto più la soluzione è diluita.

$$\text{Ionizzazione Percentuale (IP)} = \frac{\text{Quantità di acido (AH) ionizzato}}{\text{Quantità di acido (AH) iniziale}} \times 100$$

In generale, per tutti gli *acidi poliprotici* si ha che:

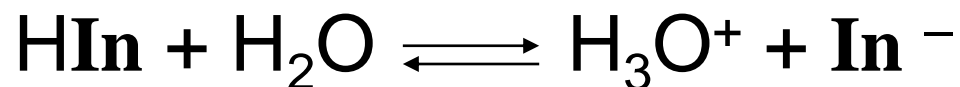
$$K_{a1} > K_{a2} \text{ ed eventualmente } K_{a2} > K_{a3}$$

E per molti *acidi poliprotici* inorganici si ha

$$K_{a1}/K_{a2} \approx 10^5 \quad (\text{ed eventualmente } K_{a2}/K_{a3} \approx 10^5)$$

Per cui la concentrazione degli ioni *idronio*,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , nelle soluzioni acquose di *acidi poliprotici* è dovuta essenzialmente alla prima dissociazione.





$$K_{\text{In}} = \frac{[\text{In}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{In}} \cdot \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}} + \log \left( \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \right)$$

	Colore indicatore	valore pH
	Metilarancio	
$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} > 10$	giallo	$\text{pH} > \text{p}K_{\text{In}} + 1$
$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 1$	arancio	$\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}}$
$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} < \frac{1}{10}$	rosso	$\text{pH} < \text{p}K_{\text{In}} - 1$

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} > 10$$

giallo

$$\text{pH} > \text{p}K_{\text{In}} + 1$$

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 1$$

arancio

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}}$$

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} < \frac{1}{10}$$

rosso

$$\text{pH} < \text{p}K_{\text{In}} - 1$$

Per pH compreso:

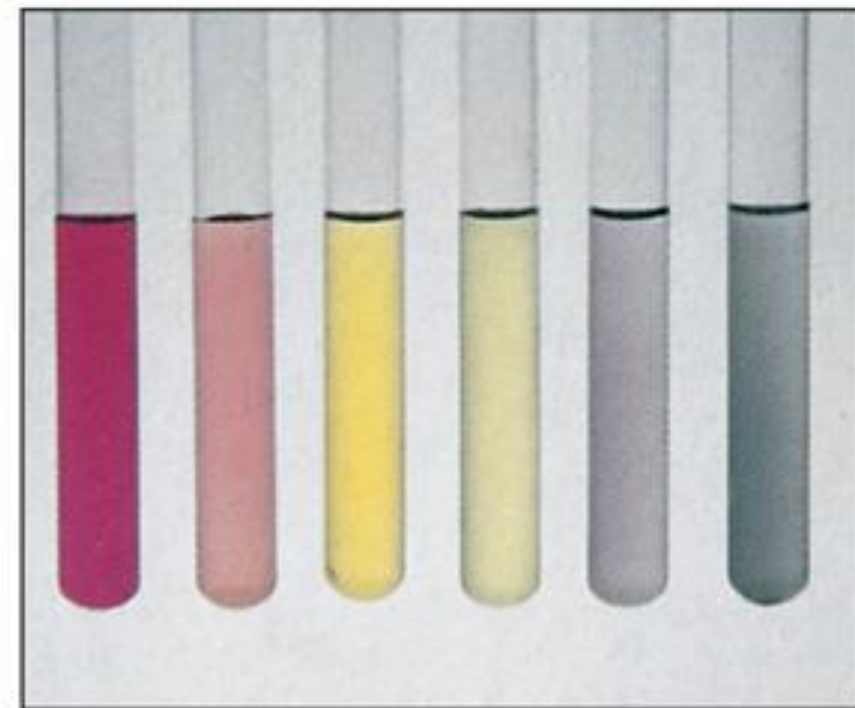
$$\text{p}K_{\text{In}} - 1 < \text{pH} = \text{p}K_{\text{In}} < \text{p}K_{\text{In}} + 1$$

Colore arancio

***Intervallo di viraggio***

Indicatore	$pK_{In}$	Colore	Intervallo di Viraggio	Colore
Fenolftaleina	9,4	Incolore per $pH < 8,3$	8,3 – 10,0	Rossa per $pH > 10,0$
Tornasole	–	Rosso per $pH < 5,0$	6,0 – 8,0	Azzurro per $pH > 8,0$
Rosso Metile	5,1	Rosso per $pH < 4,2$	4,2 – 6,3	Giallo per $pH > 6,3$
Metilarancio	3,7	Rosso per $pH < 3,1$	<b>3,1</b> – 4,4	Giallo per $pH > 4,4$

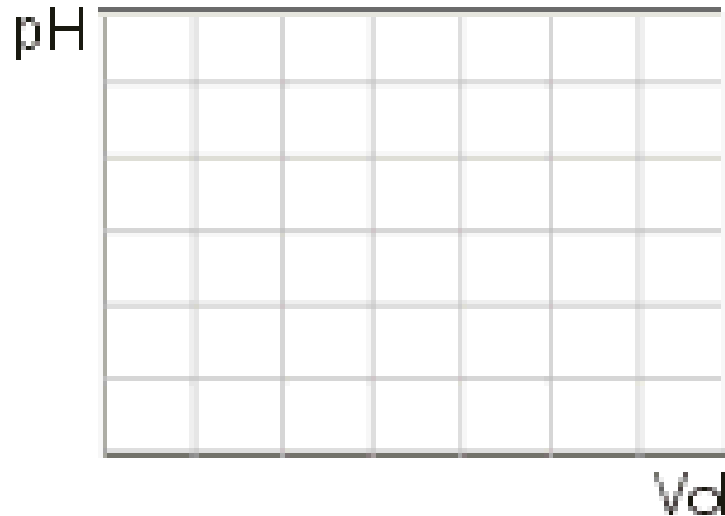
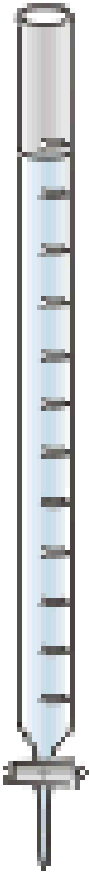
Indicatore universale, costituito da diversi indicatori che presenta diversi colori al variare del pH



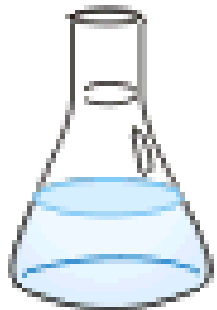
# Titolazione acido-base

La titolazione di un acido (o di una base) viene fatta aggiungendo, goccia a goccia, ad un volume noto della soluzione da titolare una soluzione di una base (o acido) a concentrazione nota (soluzione titolata) fino a raggiungere il punto di *equivalenza* (punto di salificazione completa dell'acido o della base)

buretta



becker



Per stabilire il punto di equivalenza si usano o degli indicatori (variazione del colore) opp. dei pH-metri (variazione brusca del pH)

# Titolazione *acido forte* con *base forte*

esempio

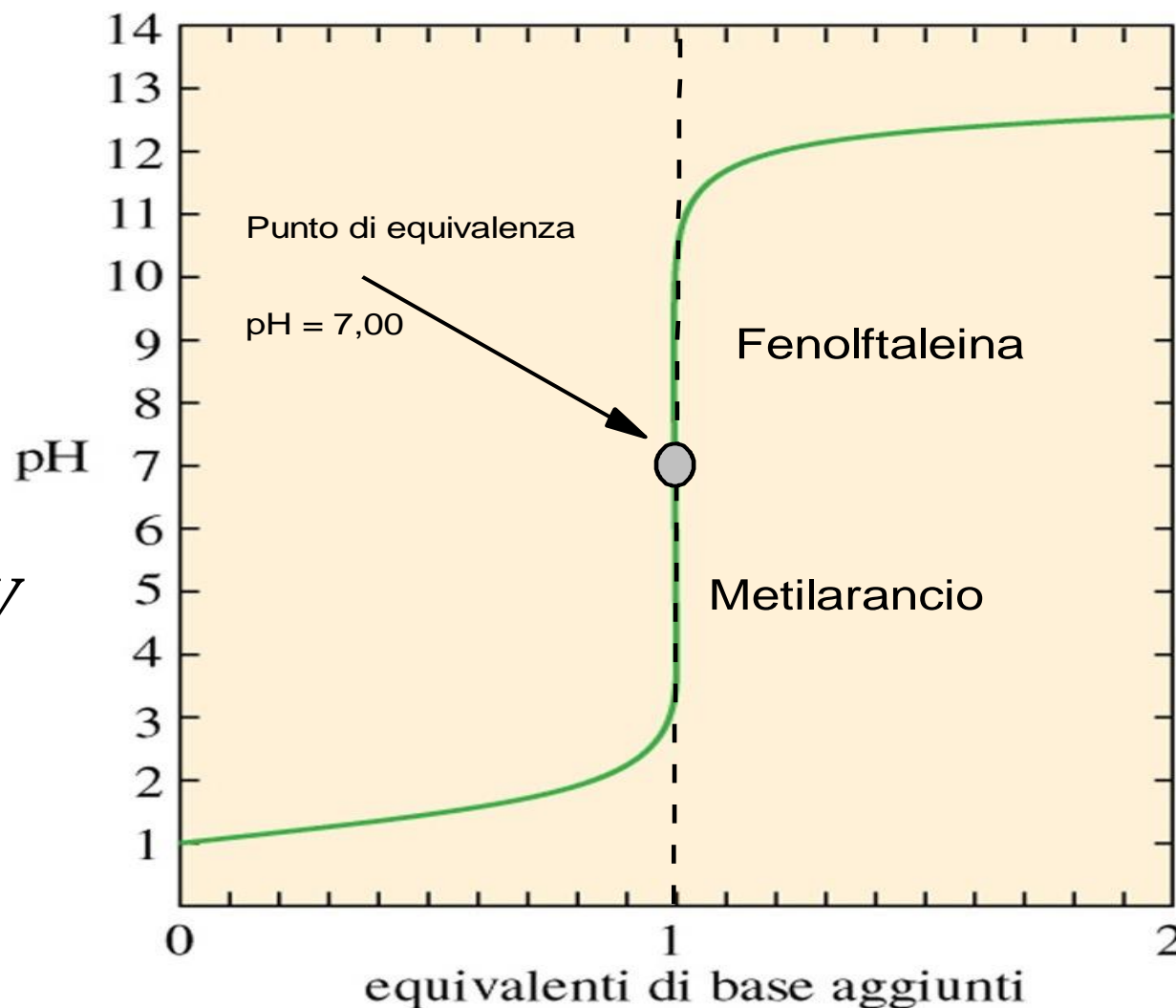
**HCl con NaOH**

$$M = \frac{n}{V} \left\{ \frac{\text{mol}}{\text{litri}} \right\} \rightarrow n = M \cdot V$$

Al punto di equivalenza si ha

$$n_A = n_{\text{titolante}}$$

$$M_A \cdot V_A = M_t \cdot V_t \rightarrow M_A = \frac{M_t \cdot V_t}{V_A}$$

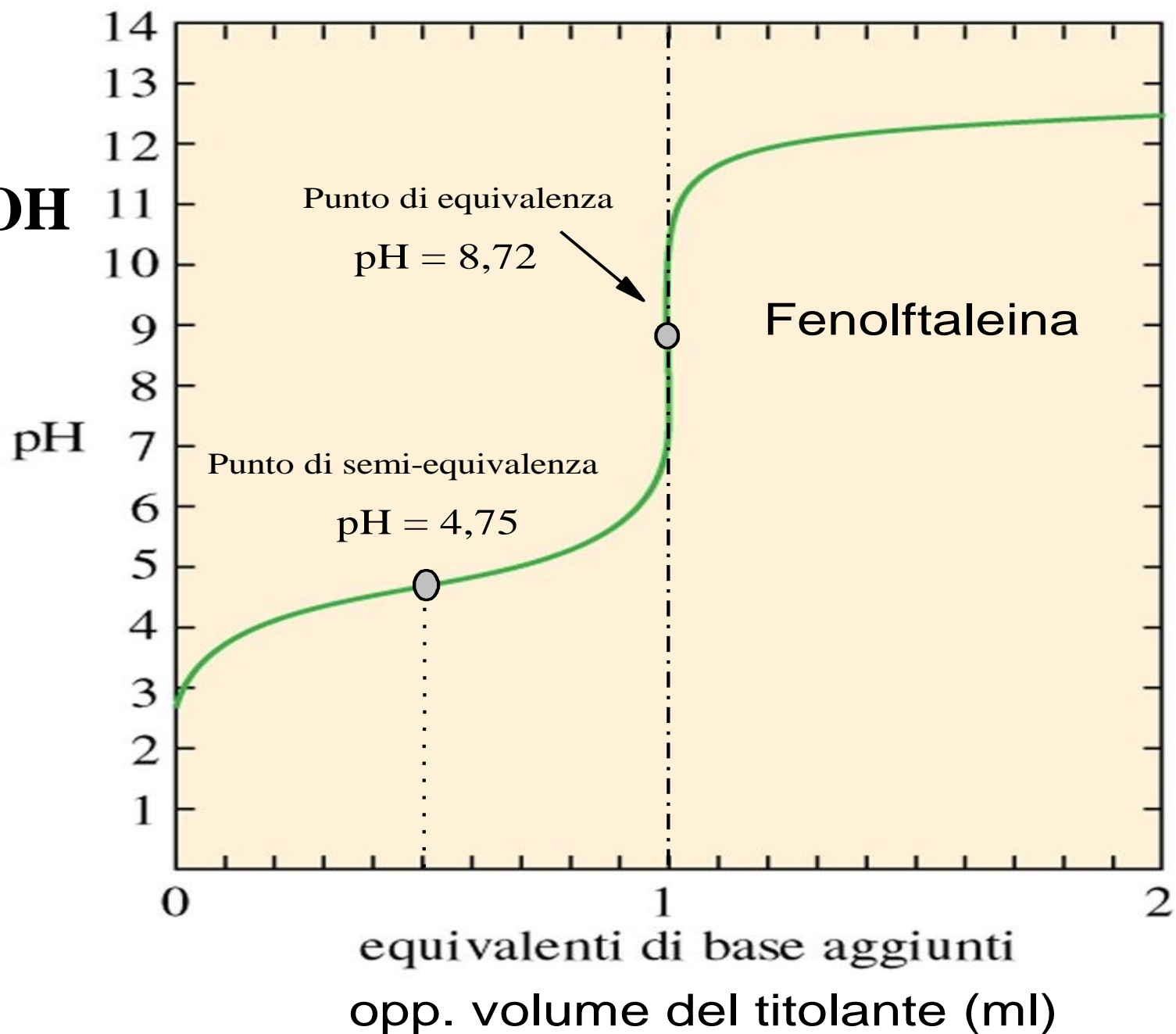


Volume del titolante (ml)

# Titolazione *acido debole con base forte*

Esempio

$\text{CH}_3\text{COOH}$  con  $\text{NaOH}$



# Titolazione *base debole con acido forte*

Esempio

$\text{NH}_3$  con  $\text{HCl}$

