



POLITECNICO
MILANO 1863

Corsa di Chimica Generale

Ing. Informatica/Automazione/Telecomunicazioni

Lezione 13 – Soluzioni Tampone e Solubilità

AA 2024/25

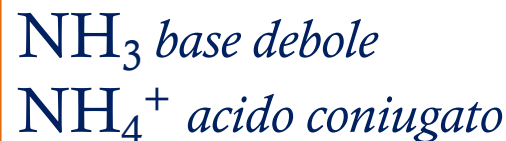
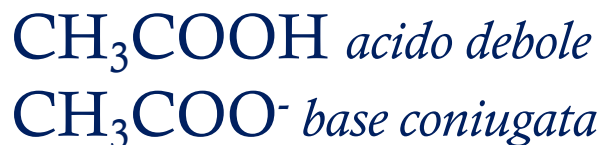
✦ Soluzioni Tampone

Per **SOLUZIONE TAMPONE** si intende una soluzione acquosa in grado di mantenere pressoché **inalterato il proprio pH**, in seguito all'aggiunta di moderate quantità di acidi o basi forti, o rispetto alla diluizione della soluzione stessa.

Una soluzione tampone è una soluzione costituita da quantità simili di:

- un **ACIDO DEBOLE** e della sua **BASE CONIUGATA**
- di una **BASE DEBOLE** e del suo **ACIDO CONIUGATO**

Esempi:



★ Soluzioni Tampone

In un campione di H₂O pura, avremo:



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \quad \text{pH} = -\log 10^{-7} = 7 \quad \text{pH neutro!}$$

Aggiungendo un acido forte HA fino ad avere $[\text{HA}] = 0.01 \text{ M}$ avremo:



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HA}] = 10^{-2} \quad \text{pH} = -\log 10^{-2} = 2 \quad \text{pH molto acido!}$$

Quindi aggiungendo piccole quantità di un acido forte si varia il pH di 5 unità! Se volessimo mantenere il pH stabile a un certo valore?



✦ Soluzioni Tampone

Occorre preparare una soluzione tampone!

Prendiamo come esempio la coppia $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ 0,1M

Dovremo avere in soluzione acido acetico (CH_3COOH 0,1M) e un suo sale, ad esempio acetato sodico (CH_3COONa 0,1M). Si avranno i seguenti fenomeni:



Quindi, in presenza del sale, la concentrazione di CH_3COO^- sarà molto più alta di quanto lo sarebbe se in soluzione avessimo solo l'acido acetico, che essendo un acido debole ionizza in piccola %.



✦ Soluzioni Tampone

Se a questa soluzione si aggiunge una certa quantità di acido forte (ad esempio: acido cloridrico, HCl) si aumenta $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

- l'acido forte reagisce con gli ioni acetato CH_3COO^- ;
- l'acido forte scompare dalla soluzione (lo ione acetato reagisce con gli ioni H_3O^+), lasciando **quasi inalterato il pH**:



Analogamente, se alla soluzione si aggiunge una certa quantità di base forte (ad esempio NaOH), si aumenta la $[\text{OH}^-]$:

- la base forte (il gruppo ossidrilico OH^-) reagisce con l'acido acetico;
- la base forte scompare dalla soluzione, lasciando inalterato il pH

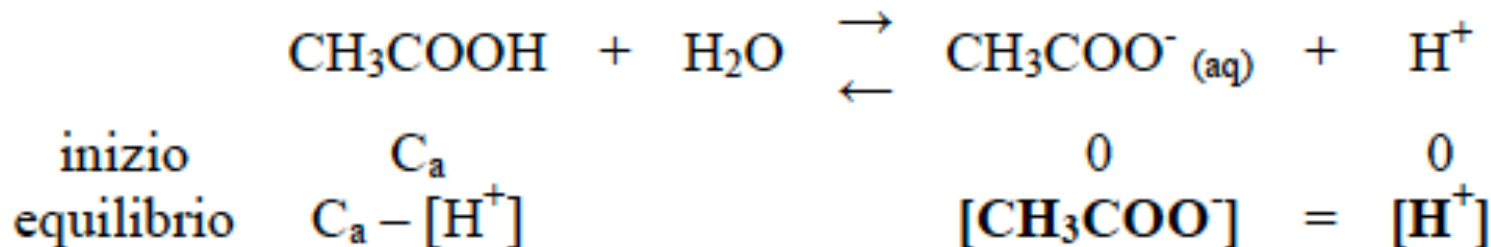


✦ Soluzioni Tampone

Come calcolare il pH quando si ha una soluzione tampone?

Ci si riferisce all'equilibrio di ionizzazione dell'acido acetico. Siano:

- **Cs** la concentrazione del sale;
- **Ca** la concentrazione iniziale dell'acido acetico;
- **[H₃O⁺]** la concentrazione degli ioni **[H⁺]**, che è uguale alla concentrazione degli ioni acetato **[CH₃COO⁻]** provenienti dalla dissociazione dell'acido acetico puro;



✦ Soluzioni Tampone

Considerando anche la presenza del sale, all'equilibrio si hanno:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{totali}} = C_s + [\text{H}^+] \approx C_s \quad \text{con } C_s \gg [\text{H}^+]$$

$$\text{CH}_3\text{COOH} = C_a - [\text{H}^+] \approx C_a \quad \text{con } C_a \gg [\text{H}^+]$$

Sapendo che la costante di dissociazione dell'acido acetico è:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Nota: se $C_a = C_s$

$$K_a = [\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\log_{10} K_a = \text{p}K_a$$

$$\text{si ha: } K_a = \frac{C_s [\text{H}^+]}{C_a}$$

$$\text{da cui: } [\text{H}^+] = \frac{K_a C_a}{C_s}$$

$$\text{e } \text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]$$



✦ Soluzioni Tampone

Lo stesso ragionamento vale per il calcolo del pH di una soluzione tampone, costituita da una base debole (ad es.: ammoniaca, NH_3) in presenza del suo acido coniugato (sale).

$$\text{Quindi si ha: } [\text{OH}^-] = \frac{K_b C_b}{C_s}$$

$$\text{da cui: } \text{pH} = 14 - \text{pOH}.$$

Nota: se $C_b = C_s$

$$K_b = [\text{OH}^-]$$

$$\text{pOH} = -\log_{10} K_b = \text{p}K_b$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log [\text{acido}] / [\text{sale}]$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b - \log [\text{base}] / [\text{sale}]$$



✦ Soluzioni Tampone

TABELLA 17.1

Alcuni sistemi tampone comunemente usati in laboratorio

Acido debole	Base coniugata	K_a dell'acido (pK_a)	Intervallo di pH utile
Acido ftalico, $C_6H_4(CO_2H)_2$	Ione idrogeno ftalato, $C_6H_4(CO_2H)(CO_2)^-$	1.3×10^{-3} (2.89)	1.9–3.9
Acido acetico, CH_3CO_2H	Ione acetato, $CH_3CO_2^-$	1.8×10^{-5} (4.74)	3.7–5.7
Ione diidrogeno fosfato, $H_2PO_4^-$	Ione idrogeno fosfato, HPO_4^{2-}	6.2×10^{-8} (7.21)	6.2–8.2
Ione idrogeno fosfato, HPO_4^{2-}	Ione fosfato, PO_4^{3-}	3.6×10^{-13} (12.44)	11.4–13.4



J. C. Kotz, P. M. Treichel, J. R. Townsend e D. A. Treichel
Chimica, VII ed.
EdiSES Edizioni



✓ *Potere Tamponante*

Il **potere tamponante** (o capacità tamponante) è una misura della **capacità di opporsi a una variazione di pH** da parte di una soluzione tampone, **all'aggiunta di una certa quantità di acido forte o base forte**.

Esso dipende dalla **concentrazione del tampone** e dalla sua **costante di equilibrio**.

Affinché un tampone sia efficace deve avere una concentrazione almeno *un ordine di grandezza superiore alla concentrazione dell'acido o della base forti* che deve tamponare.



✦ Equilibri di Solubilità

*Processi di equilibrio che si realizzano in soluzione
(per lo più acquosa) quando il soluto è un solido.*

■ ■ ■

*Ci occuperemo in particolare degli equilibri di dissoluzione
e di precipitazione di un sale.*

■ ■ ■

*Un problema fondamentale è come ottenere
un prodotto in forma pura: per isolarlo occorre
separarlo dagli altri prodotti che si sono formati
nel processo di sintesi.*

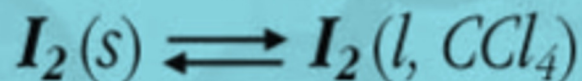


✦ Soluzione Satura

...una soluzione che esiste in equilibrio con il soluto (che sta solidificando), presente come corpo di fondo.

■ ■ ■

...un equilibrio dinamico: molecole di soluto presente come corpo di fondo si sciolgono, e molecole di soluto presente in soluzione precipitano.



Il solvente attacca la superficie del solido scalzandone le molecole: molecole del solvente solvatano molecole del soluto.



✦ Soluzione Satura



Ioduro di piombo(II) ($K_{ps} = 9.8 \times 10^{-9}$)
è un solido giallo intenso.



J. C. Kotz, P. M. Treichel, J. R. Townsend e D. A. Treichel
Chimica, VII ed.
EdiSES Edizioni

Lo ioduro di piombo è
presente come solido
giallo.

Il solido si trova in
equilibrio con la
frazione di ioduro di
piombo in soluzione!

Equilibrio dinamico!



✦ Soluzioni Ideali

condizioni per una soluzione ideale

1 *Le molecole del soluto non devono interagire fra loro.*

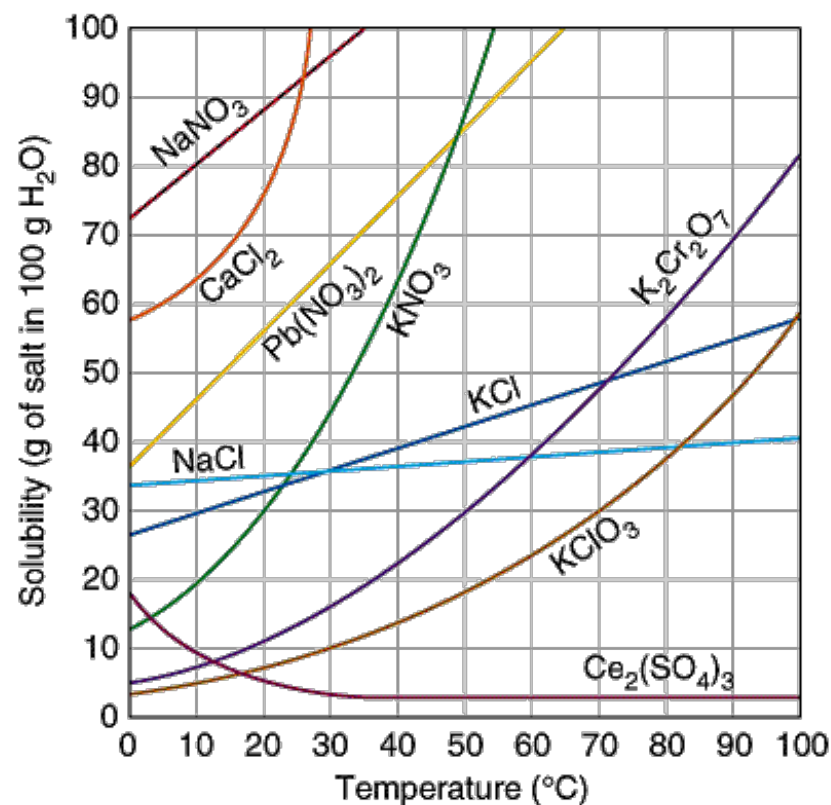
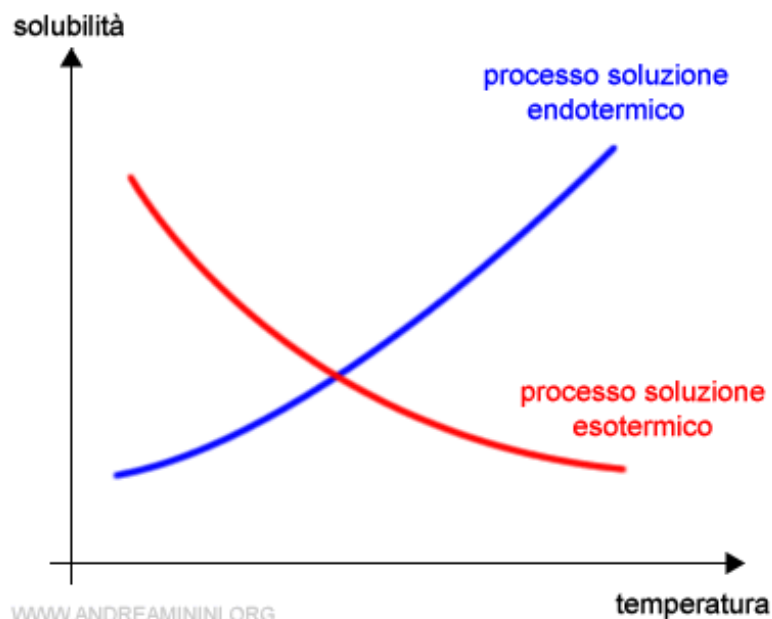
2 *Condizioni di alta concentrazione fanno deviare la soluzione dal comportamento ideale.*

3 *Le Châtelier*
L'aggiunta di un solvente a una soluzione satura fa diminuire la concentrazione delle sostanze disciolte. Il sistema tende allora a reagire per neutralizzare la modificazione: altro solido passa in soluzione.



✦ Solubilità

Per solubilità si intende la **massima quantità** in grammi o moli di una **certa sostanza** disciolta in un **certo solvente** in condizioni di equilibrio ad una **certa temperatura**.



✦ Solubilità

Solubili: Solubilità > 10 g/L

Parzialmente solubili: 1 g/L > Solubilità < 10 g/L

Insolubili: Solubilità < 1 g/L

solubilità di composti ionici in acqua

anione	solubile	parzialmente solubile	insolubile
NO_3^- (nitrati)	tutti	—	—
CH_3COO^- (acetato)	la maggior parte	—	$\text{Be}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
F^- (fluoruri)	gruppo I, AgF	$\text{SrF}_2, \text{BaF}_2, \text{PbF}_2$	$\text{MgF}_2, \text{CaF}_2$
Cl^- (cloruri)	la maggior parte	PbCl_2	$\text{AgCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2$
Br^- (bromuri)	la maggior parte	$\text{PbBr}_2, \text{HgBr}_2$	$\text{AgBr}, \text{Hg}_2\text{Br}_2$
I^- (ioduri)	la maggior parte	—	$\text{AgI}, \text{Hg}_2\text{I}_2, \text{PbI}_2, \text{HgI}_2$
SO_4^{2-} (solfati)	la maggior parte	$\text{CaSO}_4, \text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{Hg}_2\text{SO}_4$	$\text{SrSO}_4, \text{BaSO}_4, \text{PbSO}_4$
S^{2-} (solfuri)	gruppi I e II, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	—	la maggior parte
CO_3^{2-} (carbonati)	gruppo I, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	—	la maggior parte
PO_4^{3-} (fosfati)	gruppo I, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	—	la maggior parte
OH^- (idrossidi)	gruppo I, $\text{Ba}(\text{OH})_2$	$\text{Sr}(\text{OH})_2, \text{Ca}(\text{OH})_2$	la maggior parte



✦ Equilibri di Solubilità

Per *soluzione satura* si intende una soluzione in presenza del soluto indissolto. Consideriamo, per esempio, una soluzione acquosa satura di BaSO_4 , cioè una soluzione di BaSO_4 in presenza di BaSO_4 solido.

Poiché il solido è un composto ionico, esso è un elettrolita forte, cioè genera ioni $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$ e $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ quando si scioglie in acqua. Tra il solido indissolto e i suoi ioni in soluzione si instaura immediatamente il seguente equilibrio:



Poiché questa reazione di equilibrio descrive un solido che si scioglie, la sua costante di equilibrio mostra quanto il solido sia solubile in acqua ed è chiamata **costante del prodotto di solubilità** (o semplicemente **prodotto di solubilità**). La si denota con K_{ps} , dove *ps* sta per prodotto di solubilità:

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] / [\text{BaSO}_4]$$



✦ Equilibri di Solubilità

Il prodotto di solubilità è uguale al prodotto delle concentrazioni degli ioni coinvolti nell'equilibrio, ciascuna elevata ad un esponente pari al proprio coefficiente stechiometrico nell'equazione di equilibrio.

Il valore di K_{ps} per BaSO_4 è $1,1 \cdot 10^{-10}$, un numero molto piccolo che sta a significare che solo una piccola quantità di solido si scioglierà in acqua.

È importante non confondere la solubilità con la costante del prodotto di solubilità!

La solubilità di una sostanza è la quantità che si scioglie per dare una soluzione satura. La solubilità è spesso espressa in grammi di soluto per litro di soluzione (g/L). La solubilità molare è il numero di moli di soluto che si scioglie per dare un litro di soluzione satura (mol/L). La costante del prodotto di solubilità (K_{ps}) è la costante d'equilibrio adimensionale per l'equilibrio tra un solido ionico e la sua soluzione satura. Perciò la grandezza di K_{ps} è una misura di quanto un solido si scioglie per dare una soluzione satura.



✓ *Fattori che influenzano la Solubilità*

- *Temperatura*
- *pH*
- *Ione a comune*

La solubilità di una sostanza dipende non solo dalla temperatura, ma anche dalla presenza di altri soluti. La presenza di un acido, per esempio, varierà il pH della soluzione e esercitare una grande influenza sulla solubilità di una sostanza.



✓ pH

Quando l'anione che partecipa ad un equilibrio di solubilità è la base coniugata di un acido debole, essa può essere protonata dagli ioni H^+ presenti in un ambiente acido e di conseguenza la solubilità del sale poco solubile sarà influenzata dal pH.

Consideriamo ad esempio l'equilibrio di solubilità del CaF_2 :



Lo ione fluoruro, F^- , è la base coniugata dell'acido fluoridrico che è un acido debole e reagisce quindi con gli ioni idrogeno per ridare l'acido coniugato:



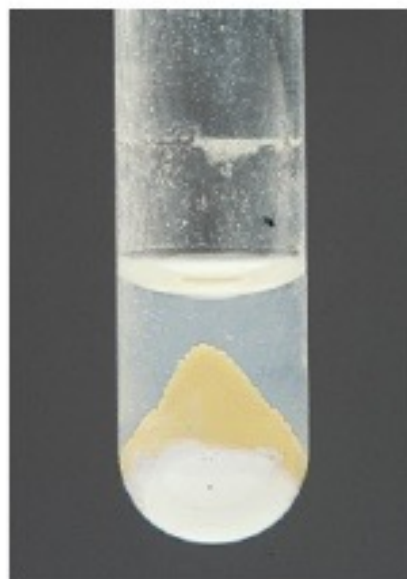
Tale reazione è molto spostata verso destra poiché la sua costante è molto grande: $K=1 / K_a = 1/(6,8 \times 10^{-4}) = 1,4 \times 10^3$

Lo ione fluoruro è quindi sottratto all'equilibrio di solubilità e, per il principio di Le Chatelier, tale equilibrio è spostato verso destra cioè verso la dissoluzione di altro CaF_2 .



✓ pH

Figura 17.16 L'effetto dell'anione sulla solubilità del sale in ambiente acido. (A sinistra) Un precipitato di AgCl (bianco) e Ag_3PO_4 (giallo). (A destra) Aggiungendo un acido forte (HNO_3) Ag_3PO_4 si discioglie (e lascia AgCl insolubile). L'anione basico PO_4^{3-} reagisce con l'acido per dare H_3PO_4 , mentre Cl^- è una base troppo debole per formare HCl .



Precipitato di
 AgCl e Ag_3PO_4

Aggiunta di
acido forte.



Precipitato di
 AgCl

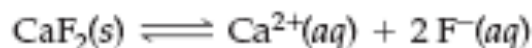


J. C. Kotz, P. M. Treichel, J. R. Townsend e D. A. Treichel
Chimica, VII ed.
EdiSES Edizioni

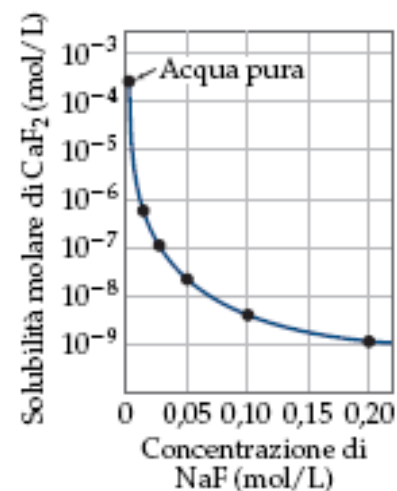


✓ Ione a Comune

La presenza di $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ o di $\text{F}^{-}(\text{aq})$ in soluzione riduce la solubilità di CaF_2 , spostando a sinistra l'equilibrio di solubilità di CaF_2 .



L'aggiunta di Ca^{2+} o di F^{-} sposta l'equilibrio e riduce la solubilità



In generale, *la solubilità di un sale poco solubile decresce in presenza di un secondo soluto che fornisce uno ione comune*. La solubilità di CaF_2 decresce per aggiunta di NaF alla soluzione.



✓ Ione a Comune

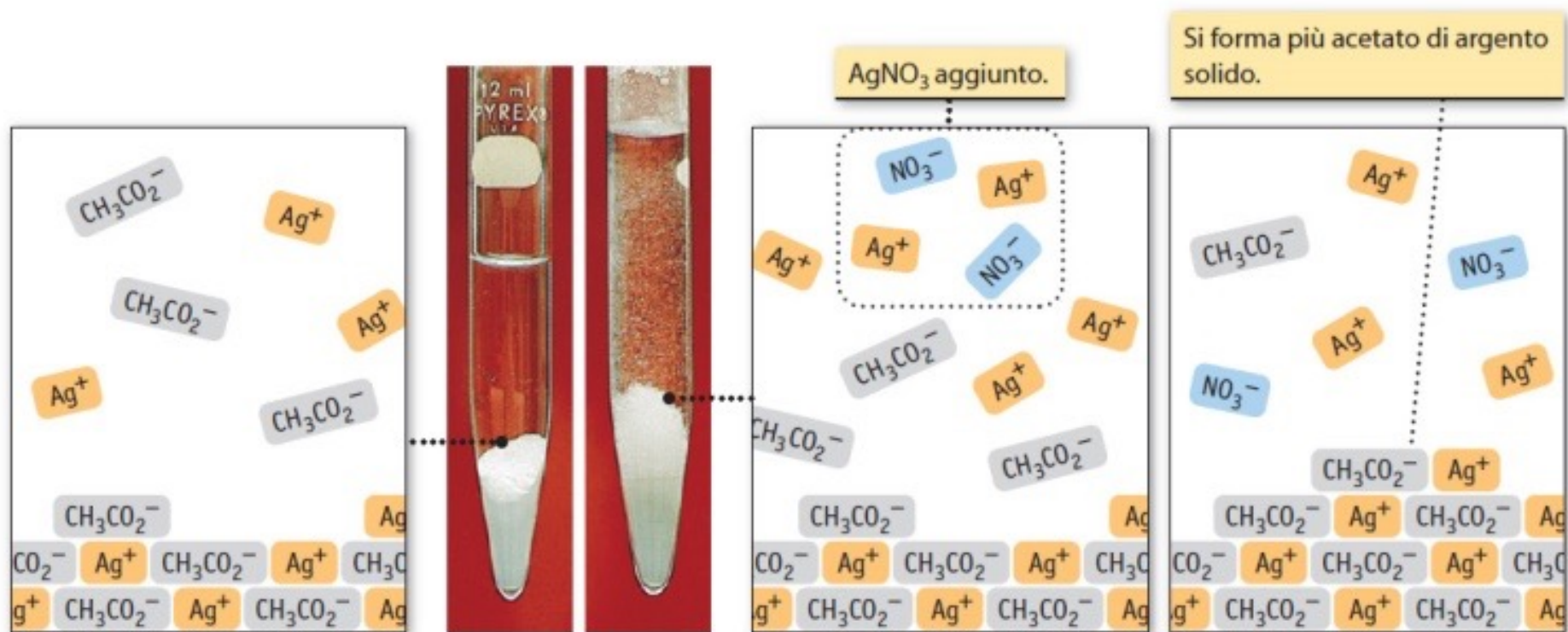
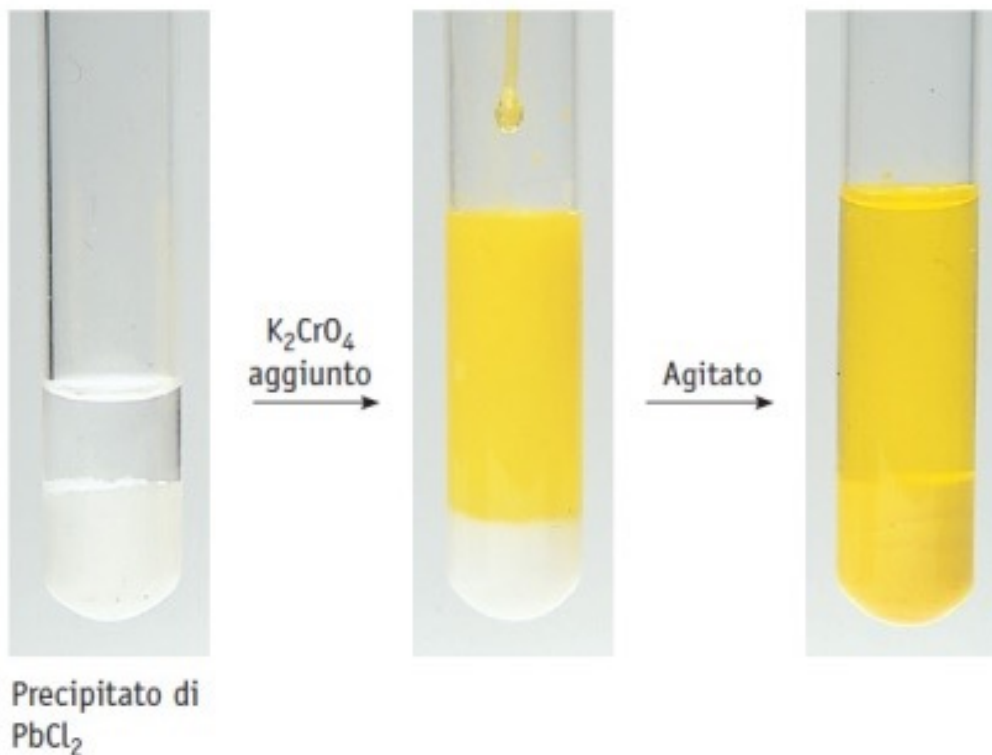


Figura 17.14 L'effetto dello ione comune. La provetta a sinistra contiene una soluzione satura di acetato d'argento, AgCH_3CO_2 . Quando si aggiunge AgNO_3 1.0 M alla provetta (destra), si osserva un'ulteriore precipitazione di acetato d'argento solido.

✓ Solubilità e saggi chimici



PbCl_2 bianco viene trasformato in PbCrO_4 giallo per aggiunta di K_2CrO_4 .



J. C. Kotz, P. M. Treichel, J. R. Townsend e D. A. Treichel
Chimica, VII ed.
EdiSES Edizioni



✓ Solubilità e saggi chimici

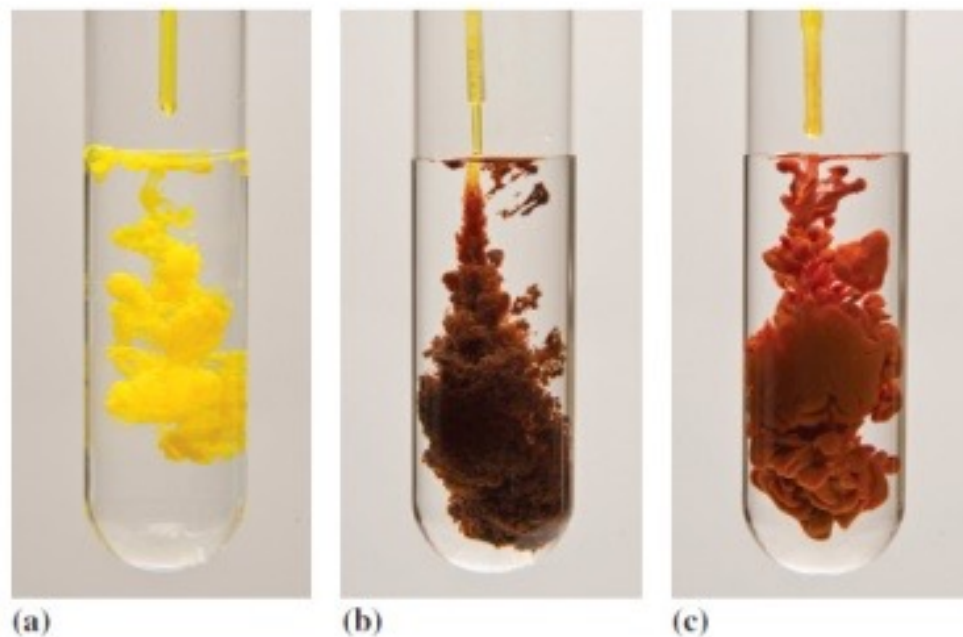


Figura 14.2 Esempi di formazione di sali poco solubili mediante il mescolamento di due soluzioni contenenti sali solubili: (a) PbCrO_4 da $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e K_2CrO_4 ; (b) PbS da $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; (c) Ag_2CrO_4 da AgNO_3 e K_2CrO_4 .



A. Credi, A. Del Zotto, A. Gasparotto, F. Marchetti, D. Zuccaccia
Viaggio nella chimica, I Ed.
EdiSES Edizioni



TABELLA 17.2 Alcuni composti poco solubili e valore dei loro K_{ps} *

Formula	Nome	K_{ps} (25 °C)	Nome comune/Usi
CaCO_3	Carbonato di calcio	3.4×10^{-9}	Calcite, spato d'Islanda
MnCO_3	Carbonato di manganese(II)	2.3×10^{-11}	Rodocrosite (forma cristalli di colore rosa)
FeCO_3	Carbonato di ferro(II)	3.1×10^{-11}	Siderite
CaF_2	Fluoruro di calcio	5.3×10^{-11}	Fluorite (da cui si prepara HF e altri fluoruri inorganici)
AgCl	Cloruro di argento	1.8×10^{-10}	Clorargirite
AgBr	Bromuro di argento	5.4×10^{-13}	Usato in pellicole fotografiche
CaSO_4	Solfato di calcio	4.9×10^{-5}	La forma idrata è comunemente chiamata <i>gesso</i>
BaSO_4	Solfato di bario	1.1×10^{-10}	Barite (usata nei "fanghi di perforazione" delle trivellazioni e come componente di pitture)
SrSO_4	Solfato di stronzio	3.4×10^{-7}	Celestite
Ca(OH)_2	Idrossido di calcio	5.5×10^{-5}	Calce spenta

* I valori di questa tabella sono derivati da *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th edition, McGraw-Hill Publishers, New York, NY (1999). Ulteriori valori di K_{ps} sono riportati nell'Appendice J.



J. C. Kotz, P. M. Treichel, J. R. Townsend e D. A. Treichel
Chimica, VII ed.
Edises Edizioni



✓ *Q e Solubilità*

La K_{ps} ci da informazioni quantitative sulla composizione dell'equilibrio di solubilità di un certo composto. Trattandosi appunto di un equilibrio, posso usare il quoziente di reazione Q relativo ad una certa composizione x per predire se il composto si solubilizzerà, precipiterà o se solido e forma in soluzione saranno in perfetto equilibrio.

$Q < K_{ps} \rightarrow$ Il composto andrà in soluzione

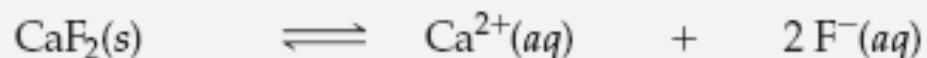
$Q = K_{ps} \rightarrow$ Equilibrio, Soluzione satura

$Q > K_{ps} \rightarrow$ Soluzione sovrasatura \rightarrow Precipitazione

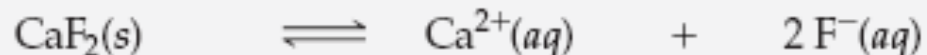


✦ Esempio 1

Calcolare la solubilità molare del CaF_2 a 25°C in una soluzione (a) $0,010\text{ M}$ in $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2 = 3,9 \times 10^{-11}$$



Inizio	—	$0,010\text{ M}$	0
Variazione	$-x\text{ M}$	$+x\text{ M}$	$+2x\text{ M}$
Equilibrio	—	$(0,010 + x)\text{ M}$	$2x\text{ M}$

$$K_{sp} = 3,9 \times 10^{-11} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2 = (0,010 + x)(2x)^2$$



✦ Esempio 1

Anche in assenza dello ione comune la solubilità di CaF_2 è molto bassa. È quindi lecito assumere che la concentrazione di Ca^{2+} proveniente da $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, cioè $0,010 \text{ M}$, sia molto maggiore di quella che risulta dalla solubilità di CaF_2 ; in altre parole, x è piccolo rispetto a $0,010 \text{ M}$. Il valore molto piccolo di x così ottenuto conferma le assunzioni fatte in precedenza. Il nostro calcolo indica che $3,1 \times 10^{-5}$ moli di CaF_2 solido si sciolgono in un litro di soluzione $0,010 \text{ M}$ di $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

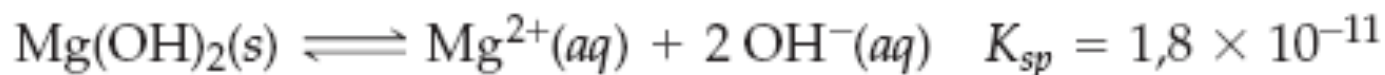
$$\begin{aligned} 3,9 \times 10^{-11} &= (0,010)(2x)^2 \\ x^2 &= \frac{3,9 \times 10^{-11}}{4(0,010)} = 9,8 \times 10^{-10} \\ x &= \sqrt{9,8 \times 10^{-10}} = 3,1 \times 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

La solubilità molare di CaF_2 nell'acqua pura è $2,1 \times 10^{-4} \text{ M}$. I nostri calcoli riportati sopra mostrano che la solubilità di CaF_2 è $3,1 \times 10^{-5} \text{ M}$ in presenza di una concentrazione $0,010 \text{ M}$ di ioni Ca^{2+} . Quindi l'aggiunta di ioni Ca^{2+} fa diminuire la solubilità di CaF_2 .



✦ Esempio 2

La solubilità di qualunque sostanza il cui anione sia basico sarà influenzata in qualche misura dal pH della soluzione.



Supponiamo ora che Mg(OH)_2 solido sia in condizioni di equilibrio in una soluzione tampone a pH 9,0. Il pOH è pari a 5 e, conseguentemente, $[\text{OH}^{-}] = 1,0 \times 10^{-5}$

$$K_{sp} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2 = 1,8 \times 10^{-11}$$

$$[\text{Mg}^{2+}](1,0 \times 10^{-5})^2 = 1,8 \times 10^{-11}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{1,8 \times 10^{-11}}{(1,0 \times 10^{-5})^2} = 0,18 \text{ M}$$



✦ Esempio 2

Pertanto $\text{Mg}(\text{OH})_2$ si scioglie finché $[\text{Mg}^{2+}] = 0,18 \text{ M}$. Risulta chiaro che $\text{Mg}(\text{OH})_2$ è piuttosto solubile in questa soluzione. Se la concentrazione di OH^- venisse ulteriormente abbassata, per esempio acidificando la soluzione, la concentrazione di Mg^{2+} dovrebbe aumentare per mantenere la condizione di equilibrio. Perciò un campione di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ si scioglierà completamente purché si aggiunga alla soluzione una quantità opportuna di acido

Altri sali che contengono anioni basici, come CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CN^- o S^{2-} , si comportano in modo simile. Questi esempi illustrano una regola generale: *la solubilità di sali poco solubili che contengono anioni basici aumenta all'aumentare di $[\text{H}^+]$ (cioè al diminuire del pH)*. Tanto più basico è l'anione, tanto più sensibile al pH risulta la solubilità. Sali con anioni di basicità trascurabile (anioni di acidi forti) non sono influenzati da variazioni di pH.



✦ Forza degli Acidi

Acido		Valore di pK_a	Forza dell'acido crescente ↓
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	Acido acetico	4.74	
$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Acido cloroacetico	2.85	
$\text{Cl}_2\text{CHCO}_2\text{H}$	Acido dicloroacetico	1.49	
$\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$	Acido tricloroacetico	0.7	



J. C. Kotz, P. M. Treichel, J. R. Townsend e D. A. Treichel
Chimica, VII ed.
EdiSES Edizioni

