

### Proprietà acido-base dell'acqua

$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$  *auto-protolisi*

base      acido      acido coniugato      base coniugata

$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 3,26 \cdot 10^{-18} \quad \text{a } 25^\circ\text{C}$

$K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$

$d(\text{H}_2\text{O}) = 0,9971 \text{ g/cm}^3$   
 $\frac{0,9971 \cdot 1000}{18,015} = 55,35 \text{ M}$

$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$  *prodotto ionico dell'acqua*

$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/litro}$   
*acqua pura*     $\text{pH} = \text{pOH} = 7$

$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$   
 $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$   
 $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

sempre!

G. Sotgiu

### Proprietà acido-base delle soluzioni

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

pH + pOH = 14

Campione	Valore pH
Succo gastrico nello stomaco	1,0-2,0
Succo di limone	2,4
Aceto	3,0
Succo di pompelmo	3,2
Succo di arancia	3,5
Urina	4,8-7,5
Acqua esposta all'aria*	5,5
Saliva	6,4-6,9
Latte	6,5
Acqua pura	7,0
Sangue	7,35-7,45
Lacrime	7,4
Latte di magnesia	10,6
Ammoniaca per uso domestico	11,5

\* azione della CO<sub>2</sub>

↑

$\text{pH} = 14$  } basica     $[\text{H}_3\text{O}^+] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

$\text{pH} = 7$  } neutra     $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

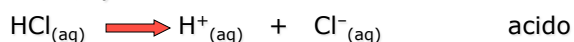
$\text{pH} = 0$  } acida     $[\text{H}_3\text{O}^+] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

G. Sotgiu

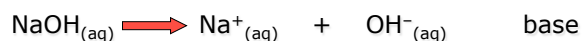
## Soluzioni Acido – Base

### Definizione di Arrhenius

- **acido**: sostanza che in acqua si dissocia producendo ioni idrogeno  $H^+$  (ed anioni)



- **base**: sostanza che contiene ioni idrossido  $OH^-$  e che in acqua si dissocia producendo ioni idrossido,  $OH^-$  (e cationi)



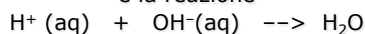
La reazione di un acido con una base (reazione di neutralizzazione) diventa, secondo Arrhenius la combinazione di uno ione idrogeno con uno ione idrossido per formare acqua e la contemporanea formazione di un **sale**.



Ad esempio:  $HCl + NaOH$



è la reazione



mentre  $Na^+$  e  $Cl^-$  rimangono ioni in soluzione.

G. Sotgiu

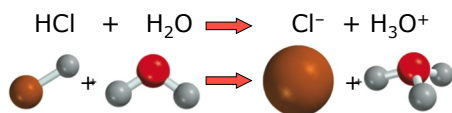
3

## Soluzioni Acido – Base

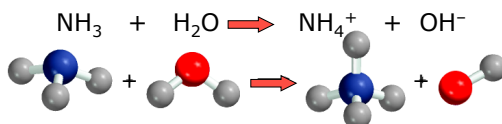
### Definizione di Brønsted

- **acido**: sostanza capace di donare protoni\*

\* In soluzione, il protone esiste in forma idratata ( $H_3O^+$ ) (ione idrossonio)



- **base**: sostanza capace di accettare protoni

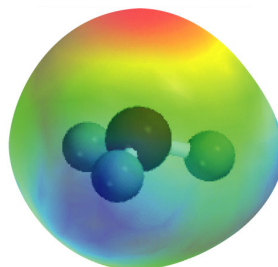
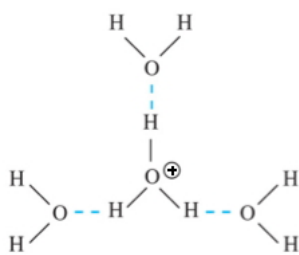


- un acido è in grado di manifestare la propria acidità solo in presenza di una base e viceversa
- il protone può essere scambiato anche in soluzioni non acquose
- le basi non sono costituite solo dagli idrossidi, ma da tutte le sostanze capaci di legare un protone

G. Sotgiu

4

### La struttura del protone in acqua



Il protone  $H^+$  in acqua non può esistere come tale, ma risulta legato a più molecole di acqua dando luogo ad uno ione  $H(H_2O)_n^+$  (il protone non è più distinguibile dagli altri atomi di idrogeno)

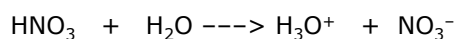


G. Sotgiu

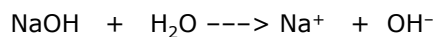
5

### Tipi di acidi e basi

Gli **acidi forti** sono completamente ionizzati in acqua

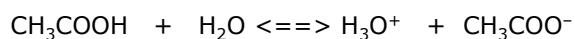


Le **basi forti** sono completamente ionizzate in acqua

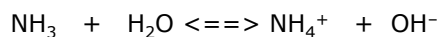


$$\alpha \approx 1$$

Gli **acidi deboli** sono parzialmente ionizzati in acqua



Le **basi deboli** sono parzialmente ionizzate in acqua



$$0 < \alpha < 1$$

Acidi monoprotici:  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $HCN$ ,  $CH_3COOH$

Acidi diprotici:  $H_2SO_4$

Acidi triprotici:  $H_3PO_4$

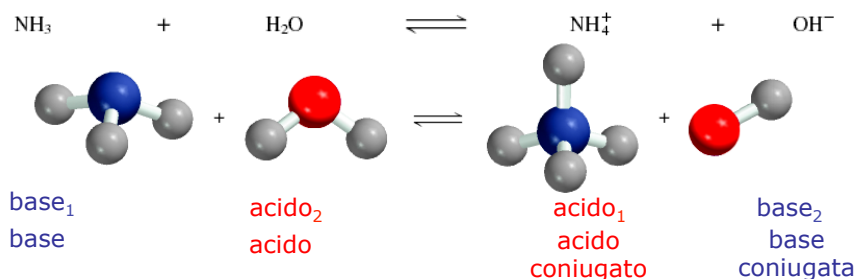
anche per le basi

G. Sotgiu

6

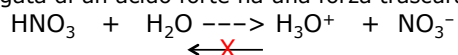
## Coppie coniugate acido-base

un acido e la sua base coniugata  
una base e il suo acido coniugato



Una reazione acido-base prevede, quindi, sempre la contemporanea presenza di due coppie coniugate (cioè di quattro specie chimiche) e il protone assume il ruolo di particella scambiata (analogia con elettrone nelle redox)

- La base coniugata di un acido forte ha una forza trascurabile (no reazione)



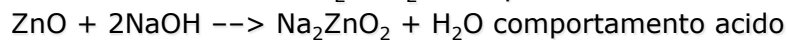
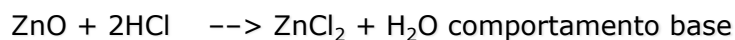
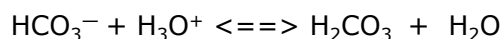
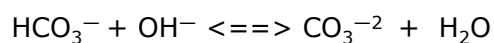
- $\text{H}_3\text{O}^+$  è l'acido più forte che può esistere in soluzione acquosa
- Lo ione  $\text{OH}^-$  è la base più forte che può esistere in soluzione acquosa

G. Sotgiu

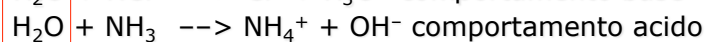
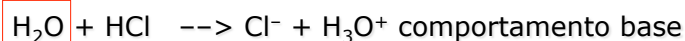
7

## Anfoterismo

Alcune sostanze possono comportarsi da acido o da base (di Brønsted) a seconda del partner di reazione



*Anfotero per eccellenza:*



G. Sotgiu

8

## Acidi &amp; basi forti o deboli



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

$K_a \gg 1$  acido forte  
 $K_a < 1$  acido debole

$K_a \uparrow$  forza dell'acido  $\uparrow$



$$K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}$$

$K_b \gg 1$  base forte  
 $K_b < 1$  base debole

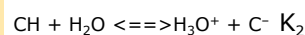
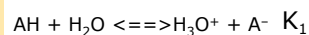
$K_b \uparrow$  forza della base  $\uparrow$

G. Sotgiu

10

## Forza di un acido

Acido	Formula	base coniugata	$K_a$
Iodidrico	HI	$\text{I}^-$	$\approx 10^{11}$
Bromidrico	HBr	$\text{Br}^-$	$\approx 10^9$
Perclorico	$\text{HClO}_4$	$\text{ClO}_4^-$	$\approx 10^7$
Cloridrico	HCl	$\text{Cl}^-$	$\approx 10^7$
Clorico	$\text{HClO}_3$	$\text{ClO}_3^-$	$10^3$
Nitrico	$\text{HNO}_3$	$\text{NO}_3^-$	20
Ione ossonio	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{H}_2\text{O}$	1
Cloroso	$\text{HClO}_2$	$\text{ClO}_2^-$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Fluoridrico	HF	$\text{F}^-$	$6,6 \cdot 10^{-4}$
Nitroso	$\text{HNO}_2$	$\text{NO}_2^-$	$4,6 \cdot 10^{-4}$
Formico	HCOOH	$\text{HCOO}^-$	$1,77 \cdot 10^{-4}$
Acetico	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$1,75 \cdot 10^{-5}$
Cianidrico	HCN	$\text{CN}^-$	$6,17 \cdot 10^{-10}$
Ione ammonio	$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3$	$5,6 \cdot 10^{-10}$



se  $K_1 > K_2$

allora la 1^ reazione è più spostata a destra (vs 2^)

quindi  
AH più forte di CH

$\text{HNO}_3, \text{HCl}, \text{HBr}, \text{HI}, \text{HClO}_3$  e  $\text{HClO}_4$  sono tutti acidi forti (=completamente dissociati in acqua) e per stabilire la forza relativa di questi acidi occorre procedere diversamente

G. Sotgiu

11

### Effetto livellante del solvente

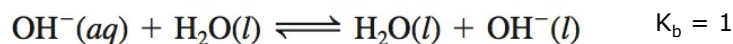
tutti gli acidi con  $K_a > 1$  avranno identiche concentrazioni di  $\text{H}_3\text{O}^+$  in acqua, indipendentemente dai valori delle loro  $K_a$

reazione di scambio del protone :



L'acido più forte che può esistere in soluzione acquosa è lo ione idrossonio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

tutte le basi con  $K_b > 1$  avranno identiche concentrazioni di  $\text{OH}^-$  in acqua, indipendentemente dai valori delle loro  $K_b$

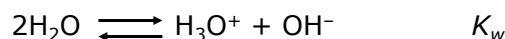
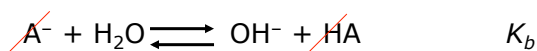
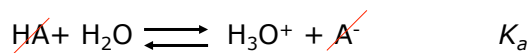


La base più forte che può esistere in soluzione acquosa è lo ione idrossido ( $\text{OH}^-$ ).

G. Sotgiu

12

### Relazione tra le costanti di ionizzazione degli acidi e delle loro basi coniugate



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

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

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} \quad K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

$$pK_a + pK_b = 14$$

G. Sotgiu

13

### Calcolo del pH acidi forti



completamente  
dissociato

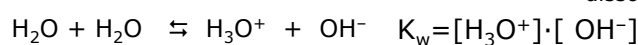
$C_a$  = concentrazione iniziale (analitica) dell'acido forte

a) Se acido non particolarmente diluito

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a$$

$$\text{pH} = -\log C_a$$

b) Se acido molto diluito ( $\approx C_a < 1 \cdot 10^{-6}$  mol/l) non trascurabile  
l'apporto di  $\text{H}_3\text{O}^+$  dalla  
dissociazione dell'acqua



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] \quad \text{elettroneutralità}$$



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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + C_a$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_a \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - K_w = 0$$

G. Sotgiu

14

### Calcolo del pH basi forti



completamente  
dissociata

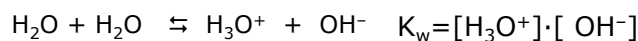
$C_b$  = concentrazione iniziale (analitica) della base forte

a) Se base non particolarmente diluita

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

$$\text{pOH} = -\log C_b$$

b) Se base molto diluita ( $\approx C_b < 1 \cdot 10^{-6}$  mol/l) non trascurabile  
l'apporto di  $\text{OH}^-$  dalla  
dissociazione dell'acqua



$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{B}^+] \quad \text{elettroneutralità}$$



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

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} + C_b$$

$$[\text{OH}^-]^2 - C_b \cdot [\text{OH}^-] - K_w = 0$$

G. Sotgiu

15

### Calcolo del pH acidi deboli



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

$C_a$  = concentrazione iniziale (analitica)  
dell'acido debole

$$[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-] \quad \text{elettroneutralità}$$

$$\text{Se } C_a > 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \quad [A^-] \gg [OH^-] \quad [H_3O^+] \approx [A^-]$$

$$C_a = [A^-] + [AH] \quad \text{bilancio masse}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[AH]} \cong \frac{[H_3O^+]^2}{C_a - [H_3O^+]} \quad [H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - K_a C_a = 0$$

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_a}}{2}$$

G. Sotgiu

16

### Calcolo del pH basi deboli



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

$C_b$  = concentrazione iniziale (analitica)  
della base debole

$$[OH^-] = [H_3O^+] + [B^+] \quad \text{elettroneutralità}$$

$$\text{Se } C_b > 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \quad [B^+] \gg [H_3O^+] \quad [OH^-] \approx [B^+]$$

$$C_b = [B^+] + [BOH] \quad \text{bilancio masse}$$

$$K_b = \frac{[OH^-] \cdot [B^+]}{[BOH]} \cong \frac{[OH^-]^2}{C_b - [OH^-]} \quad [OH^-]^2 + K_b[OH^-] - K_b C_b = 0$$

$$[OH^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C_b}}{2}$$

G. Sotgiu

17



## Forza degli acidi e struttura molecolare

Correlazione tra forza relativa di una serie di acidi e la loro struttura molecolare.

La forza di un acido dipende dalla facilità con cui il protone  $H^+$  è rimosso dal legame  $X-H$  nella specie acida.

I fattori che determinano le forze relative degli acidi sono principalmente due:

- La polarità del legame  $X-H$ :



Più il legame è polarizzato (con la carica positiva sull'idrogeno) maggiore è la polarità del legame e maggiore l'acidità.

- La forza del legame  $X-H$  con cui il protone è legato ad  $X$  che a sua volta dipende dalle dimensioni dell'atomo  $X$ : più grande è l'atomo più debole è il legame e quindi maggiore è l'acidità.

### Esempi

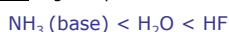
Acidi binari  $HX$  formati dagli elementi del gruppo VII A, il cui ordine di acidità è



	$K_a$
HI	$\approx 10^{10}$
HBr	$\approx 10^9$
HCl	$\approx 10^6$
HF	$7,1 \cdot 10^{-4}$

- ① L'elettronegatività degli elementi  $X$  diminuisce lungo il gruppo e quindi la polarità di  $H-X$  diminuisce. Nonostante questo le dimensioni di  $X$  aumentano ed è questo secondo fattore a prevalere. Questo vale anche per gli idracidi formati dagli elementi del VI e V gruppo.

- ② Andando invece da sinistra a destra lungo un periodo l'elettronegatività aumenta mentre le dimensioni diminuiscono, anche se di poco. Il fattore polarità prevale e l'acidità degli idracidi  $H_nX$  aumenta da sinistra a destra lungo un periodo:



G. Sotgiu

18

## Forza degli acidi e struttura molecolare

Correlazione tra forza relativa di una serie di acidi e la loro struttura molecolare.

La forza di un acido dipende dalla facilità con cui il protone  $H^+$  è rimosso dal legame  $X-H$  nella specie acida.

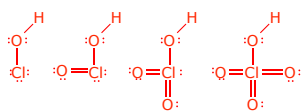
- ③ Gli ossiacidi hanno una struttura del tipo:  $H-O-Y(-Z)$  se l'atomo  $Y$  non è legato ad altri atomi di ossigeno o gruppi  $OH$ , allora in questo caso è solo la polarità del legame  $O-H$  a determinare l'acidità e questa aumenta con l'elettronegatività di  $Y$ .

Ad esempio

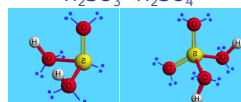


	$K_a$
HClO	$3 \cdot 10^{-4}$
HBrO	$2 \cdot 10^{-9}$
HIO	$2 \cdot 10^{-11}$

- ④ In una serie di ossiacidi con lo stesso atomo centrale, l'acidità aumenta all'aumentare del numero di atomi di ossigeno (o altri elementi molto elettronegativi) legati ad  $Y$ .



	$K_a$
$HClO_4$	$\approx 10^7$
$HClO_3$	$\approx 10^3$
$HClO_2$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
HClO	$3 \cdot 10^{-4}$



	$K_a$ ( $1^o H$ )
$H_2SO_4$	$\approx 10^2$
$H_2SO_3$	$1,23 \cdot 10^{-2}$

- ⑤ In un acido poliprotico l'acidità diminuisce passando dalla dissociazione del primo  $H$  ai successivi

	$K_a$
$H_2SO_4$	$\approx 10^2$
$HSO_4^-$	$2,1 \cdot 10^{-2}$

	$K_a$
$H_3PO_4$	$7,5 \cdot 10^{-3}$
$H_2PO_4^-$	$1,3 \cdot 10^{-12}$
$HPO_4^{2-}$	$4,3 \cdot 10^{-14}$

G. Sotgiu

19

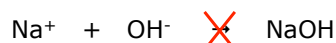
## pH delle soluzioni saline idrolisi

Sali che producono soluzioni **neutre**.

costituiti dall'**anione di un acido forte** ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) e dal **catione di una base forte** (cationi dei metalli alcalini,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ).



Lo ione  $\text{Cl}^-$  è una base molto debole  $\text{Na}^+$  un acido molto debole:



Nessuno dei due ioni provenienti dalla solubilizzazione del sale è in grado di reagire con l'acqua. Pertanto  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$  e la soluzione di cloruro sodico rimane neutra con **pH=7**.

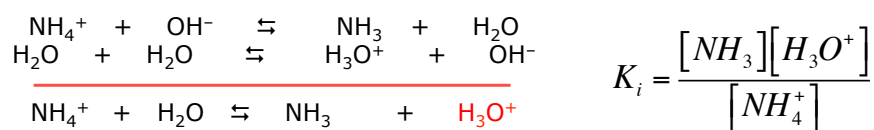
G. Sotgiu

20

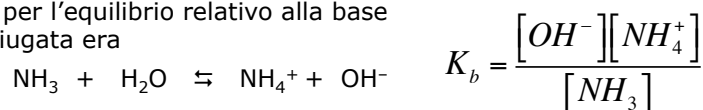
## pH delle soluzioni saline idrolisi

Sali che producono soluzioni **acide**

Sale formato dall'anione di un acido forte e dal catione di una base debole:  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (cloruro ammonico)



ma per l'equilibrio relativo alla base coniugata era



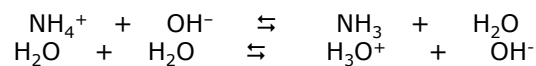
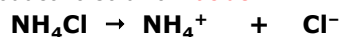
$$K_b \cdot K_i = \frac{[\text{OH}^-][\cancel{\text{NH}_4^+}][\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\cancel{\text{NH}_3}][\cancel{\text{NH}_4^+}]} \quad \boxed{K_i \cdot K_b = K_w}$$

G. Sotgiu

21

## pH delle soluzioni saline idrolisi

Sali che producono soluzioni **acide**



$$K_i = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

**elettroneutralità**  $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$

se si trascura la dissociazione dell'acqua  $[\text{Cl}^-] \gg [\text{OH}^-]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{Cl}^-] = C_s \quad \text{e} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NH}_3]$$

**bilancio masse**  $C_s = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$\begin{aligned} [\text{NH}_4^+] &= C_s - [\text{H}_3\text{O}^+] \\ K_i &= \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_s - [\text{H}_3\text{O}^+]} \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_s} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_i \cdot C_s} \\ \boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] &= \sqrt{\frac{K_w \cdot C_s}{K_b}}} \end{aligned}$$

G. Sotgiu

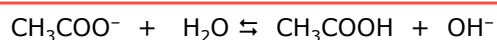
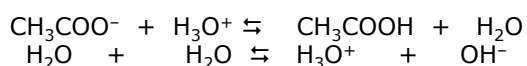
22

## pH delle soluzioni saline idrolisi

Sali che producono soluzioni **basiche**

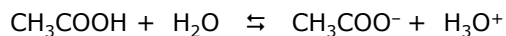
Sale formato dal catione di una base forte e dall'anione di un acido debole

$\text{CH}_3\text{COONa}$  (acetato di sodio)



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

ma per l'equilibrio relativo all'acido coniugato era



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{AcH}]}$$

$$K_a \cdot K_i = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{AcH}]} \cdot \frac{[\text{AcH}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]}$$

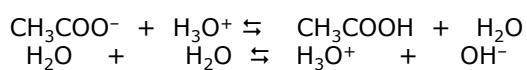
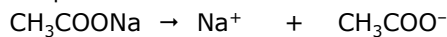
$$\boxed{K_i \cdot K_a = K_w}$$

G. Sotgiu

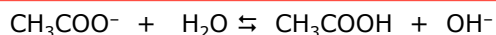
23

## pH delle soluzioni saline idrolisi

Sali che producono soluzioni **basiche**



$$K_i = \frac{[\text{AcH}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]}$$



**elettroneutralità**  $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-]$

se si trascura la dissociazione dell'acqua  $[\text{Na}^+] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$

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

**bilancio masse**  $C_s = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-]$

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

$$K_i = \frac{[\text{AcH}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_s - [\text{OH}^-]} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_s}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_i \cdot C_s}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_s}{K_a}}$$

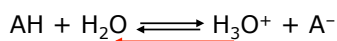
G. Sotgiu

24

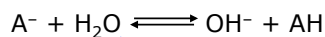
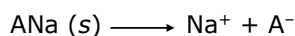
## Soluzioni tampone

La presenza contemporanea di un acido debole e della sua base coniugata (ad esempio un suo sale) **reprime** la ionizzazione dell'acido e della sua base coniugata (*Le Chatelier*)

Si consideri la dissociazione in acqua di un acido debole AH di concentrazione iniziale  $C_{AH}$



Se alla soluzione si aggiunge il suo sale sodico di concentrazione iniziale  $C_s$



La grande quantità di  $\text{A}^-$  aggiunta reprime (sposta a sinistra) la dissociazione di AH.

Ma anche la grande quantità di AH presente reprime l'idrolisi di  $\text{A}^-$ .

Quindi:

$$[\text{AH}] \approx C_{AH}$$

$$[\text{A}^-] \approx C_s$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]C_s}{C_{AH}} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_{AH}}{C_s}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_s}{C_{AH}}$$

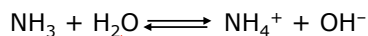
G. Sotgiu

25

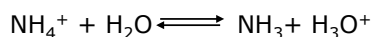
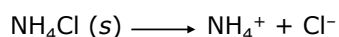
## Soluzioni tampone

Analoga situazione per una base debole e il suo acido coniugato: si ha la inibizione della ionizzazione della base e dell'idrolisi del suo acido coniugato.

Si consideri la dissociazione in acqua della base debole  $\text{NH}_3$  di concentrazione iniziale  $C_B$



Se alla soluzione si aggiunge un suo sale (es.  $\text{Cl}^-$ ) di concentrazione iniziale  $C_S$



La grande quantità di  $\text{NH}_4^+$  aggiunta reprime (sposta a sinistra) la dissociazione di  $\text{NH}_3$ .

Ma anche la grande quantità di  $\text{NH}_3$  presente reprime l'idrolisi di  $\text{NH}_4^+$ .

Quindi:

$$[\text{NH}_3] \approx C_B$$

$$[\text{NH}_4^+] \approx C_S$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \approx \frac{[\text{OH}^-]C_S}{C_B} \quad [\text{OH}^-] = K_b \frac{C_B}{C_S}$$

$$p\text{OH} = pK_b + \log \frac{C_S}{C_B}$$

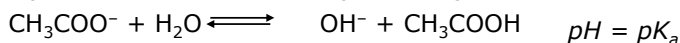
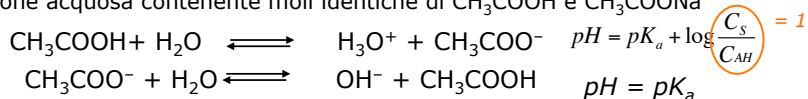
G. Sotgiu

26

## Soluzioni tampone

Una soluzione tampone ha la capacità di resistere a variazioni di pH in seguito all'aggiunta di piccole quantità di acido o di base.

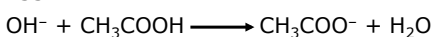
Soluzione acquosa contenente moli identiche di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e  $\text{CH}_3\text{COONa}$



aggiunta di acido forte



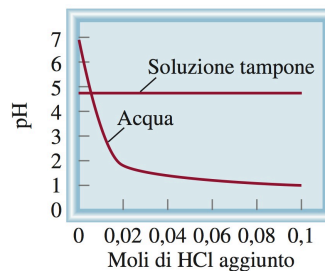
aggiunta di base forte



Una soluzione tampone si ottiene mescolando:

un acido debole con un suo sale in quantità molarie *paragonabili*

un acido debole con una base forte ( $n_B < n_{AH}$ ) !



Una soluzione tampone si ottiene mescolando:

una base debole con un suo sale in quantità molarie *paragonabili*

una base debole con un acido forte ( $n_B < n_{AH}$ ) !

G. Sotgiu

27

## Calcolo del pH sommario esempi

### Acido forte

- poco diluito
- molto diluito

*Analogo per basi*

### Acido debole

### Acido debole + acido forte

### Acido forte + base forte

### Idrolisi salina

- sale da acido forte e base forte
- sale da acido debole e base forte
- sale da acido forte e base debole

### Soluzione tampone

- acido debole + sale con sua base coniugata
- acido debole HA + base forte ( $n_{HA} > n_B$ )
- soluzione tampone più aggiunta di piccole quantità di acido forte o base forte

G. Sotgiu

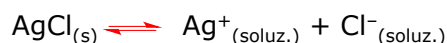
28

## Equilibri di solubilità

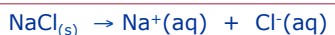
Gli **equilibri eterogenei** sono reazioni d'equilibrio nelle quali le specie che prendono parte alla reazione si trovano *in fasi differenti*.

Caso particolare: sostanze poco solubili in acqua ma la parte solubilizzata è completamente dissociata.

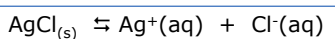
Si instaura quindi un equilibrio (dinamico) tra gli ioni in soluzione e il solido (corpo di fondo o precipitato) che si separa dalla soluzione



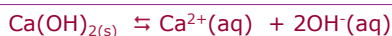
### In generale diversi gradi di solubilità



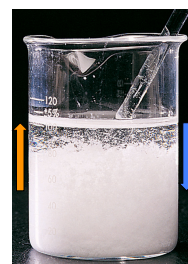
solubile



insolubile



leggermente solubile



La solubilità in acqua delle sostanze ioniche è variabilissima: l'ordine di grandezza può variare da  $< 10^{-6}$  g a  $10^3$  g per litro di soluzione.

Semplificando al massimo i principi termodinamici della solubilizzazione si può dire che la solubilità dipende dalla competizione fra il legame ionico del solido (più forte è il legame ionico e minore è la solubilità) e l'interazione ioni- $\text{H}_2\text{O}$  (più forte è questa interazione maggiore è la solubilità).

all'equilibrio dinamico  
 $v_{\text{dissoluzione}} = v_{\text{precipitazione}}$   
 concentrazione ionica costante

G. Sotgiu

48

## Equilibri di solubilità

**Solubilità** è la quantità massima di soluto che si discioglie in una determinata quantità di solvente a una data temperatura.

**Solubilità molare (s)** numero di moli di soluto in 1 litro di soluzione satura ( $\text{mol l}^{-1}$ )

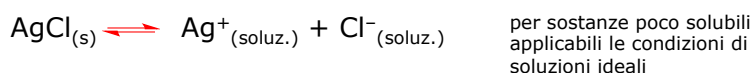
**Solubilità** il numero di grammi di soluto in 1 l di soluzione satura ( $\text{g l}^{-1}$ )

Composti solubili	Eccezioni
Composti contenenti ioni di metalli alcalini ( $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Rb}^+$ , $\text{Cs}^+$ ) e ione ammonio ( $\text{NH}_4^+$ ), nitrati ( $\text{NO}_3^-$ ), bicarbonati ( $\text{HCO}_3^-$ ) e clorati ( $\text{ClO}_3^-$ )	
Alogenuri ( $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ )	Alogenuri di $\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$
Solfati ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	Solfati di $\text{Ag}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$
Composti insolubili	Eccezioni
Carbonati ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), fosfati ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), cromati ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), solfuri ( $\text{S}^{2-}$ )	Composti contenenti ioni di metalli alcalini e ione ammonio
Iidrossidi ( $\text{OH}^-$ )	Composti contenenti ioni di metalli alcalini e ione $\text{Ba}^{2+}$

G. Sotgiu

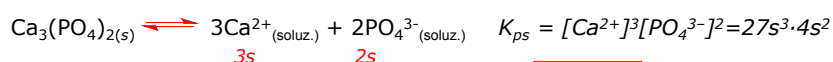
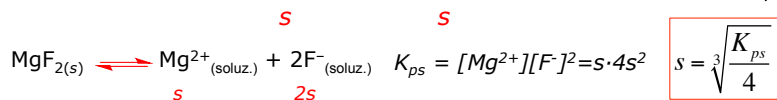
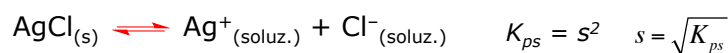
49

## Equilibri di solubilità prodotto di solubilità



$$K' = \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{soluz.}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{soluz.}}}{[\text{AgCl}]_s} \quad K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

poiché la solubilità  $s$  è la massima quantità di sostanza (in moli) che si scioglie in 1 litro di soluzione (ed è completamente dissociata)



$$s = \sqrt[5]{\frac{K_{ps}}{108}}$$

G. Sotgiu

50

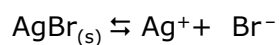
## Equilibri di solubilità

### Fattori che influenzano la solubilità

- 1) Effetto ione a comune
- 2) pH

#### Effetto ione a comune

- la solubilità diminuisce in presenza di un secondo soluto che fornisce uno ione in comune con l'elettrolita poco solubile *Le Chatelier*
- $K_{sp}$  rimane invariato (se  $T = \text{cost.}$ )



ad es.  $\text{AgNO}_3$  aggiungendo  
 sali molto solubili o  $\text{Ag}^+$   
o  $\text{Br}^-$   
 ad es.  $\text{NaBr}$  il sistema si sposta a sinistra si forma altro precipitato  $\text{AgBr}$

*La solubilità di  $\text{AgBr}$  è inferiore in una soluzione di  $\text{AgNO}_3$  che in acqua pura.*

G. Sotgiu

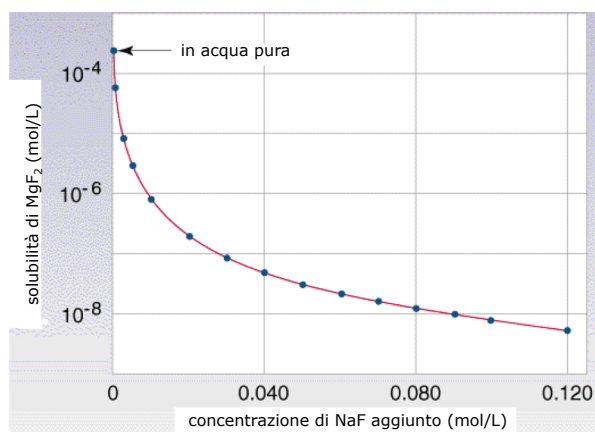
51

## Equilibri di solubilità

### Fattori che influenzano la solubilità

#### Effetto ione a comune

solubilità di  $\text{MgF}_2$  in acqua pura e  $25^\circ\text{C}$  vale  $s = 2.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$   
 la solubilità decresce al crescere di  $\text{NaF}$  aggiunto



G. Sotgiu

52



## Equilibri di solubilità

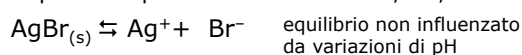
### Fattori che influenzano la solubilità

1) Effetto ione a comune

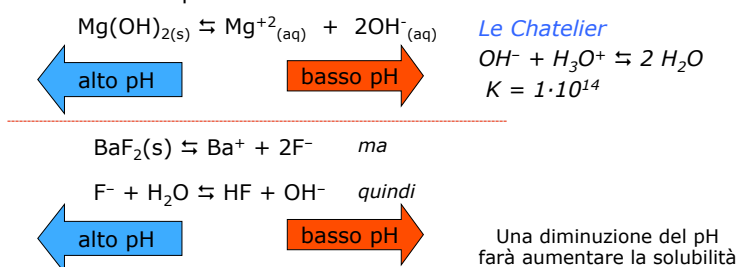
2) pH

*pH*

- ① La solubilità di sali contenenti anioni che *non* si idrolizzano non sono influenzate dal pH. Esempi di tali anioni sono  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , e  $\text{I}^-$ .



- ② La solubilità di sali contenenti anioni che *si idrolizzano* sono influenzate dal pH.



G. Sotgiu

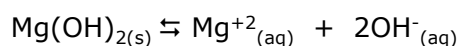
53

## Equilibri di solubilità

### Fattori che influenzano la solubilità

*pH*

A 25°C la solubilità molare di  $\text{Mg(OH)}_2$  in acqua pura è  $s = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ . Calcolare  $s$  in una soluzione tampone in cui si ha  $\text{pH} = 12$



$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = s(2s)^2 = 1,2 \cdot 10^{-11}$$

$$\text{pH} = 12,00 \quad \text{pOH} = 14,00 - 12,00 = 2,00$$

$$[\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$s = K_{ps} / [\text{OH}^-]^2 = 1,2 \cdot 10^{-11} / (1,0 \cdot 10^{-2})^2 = 1,2 \cdot 10^{-7}$$

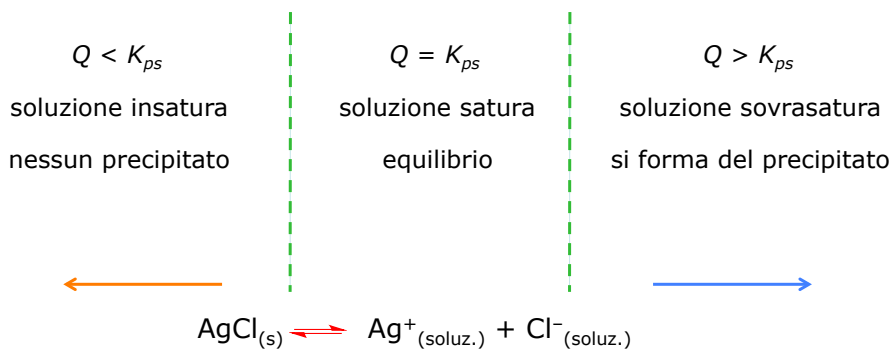
G. Sotgiu

54

### Equilibri di solubilità prodotto ionico

$Q$  stessa forma di  $K_{ps}$  MA le concentrazioni degli ioni sono le concentrazioni in un generico stato del sistema

Relazioni tra  $Q$  e  $K_{ps}$

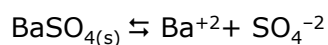


G. Sotgiu

55

### Equilibri di solubilità precipitazione di un sale poco solubile

**Quoziente di reazione ( $Q$ )** – rappresenta il valore ottenuto dalla espressione del  $K_{ps}$  ma usando le concentrazioni iniziali del sistema.



$$Q = [\text{Ba}^{+2}][\text{SO}_4^{2-}]$$

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

confronto tra  $Q$  e  $K_{ps}$

$$Q = K_{ps}$$

soluzione  
satura

$$Q < K_{ps}$$

soluzione  
insatura

$$Q > K_{ps}$$

soluzione  
sovrassatura

G. Sotgiu

56

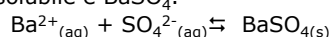
## Equilibri di solubilità precipitazione di un sale poco solubile

Si ha una soluzione acquosa di  $K_2SO_4$  (elettrolita forte e completamente solubile) di volume  $V_1 = 600,0 \text{ mL}$  e concentrazione  $M_1 = 0,0080 \text{ mol/l}$ .

A questa si aggiungono  $V_2 = 200,0 \text{ mL}$  di una soluzione di  $BaCl_2$  (elettrolita forte e completamente solubile) di concentrazione  $M_2 = 0,0040 \text{ mol/l}$ . Sapendo che  $K_{ps}(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ , determinare:

- Concentrazioni di  $Ba^{+2}$  di  $SO_4^{2-}$  all'inizio.
- Si ha formazione di precipitato solido?
- Quante moli di  $Ba^{+2}$  di  $SO_4^{2-}$  sono presenti alla fine (dopo l'eventuale precipitazione del sale poco solubile)?

L'unico sale poco solubile è  $BaSO_4$ .



$8,0 \cdot 10^{-4}$  moli di  $Ba^{2+}$  e quindi  $[Ba^{2+}] = 8,0 \cdot 10^{-4} / 0,8 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

$4,8 \cdot 10^{-3}$  moli di  $SO_4^{2-}$  e quindi  $[SO_4^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{-3} / 0,8 = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

$$Q = [Ba][SO_4] = 1,0 \cdot 10^{-3} \cdot 6,0 \cdot 10^{-3} = 6,0 \cdot 10^{-6} \quad K_{ps}(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

$Q > K_{sp}$  quindi  $BaSO_4$  precipita

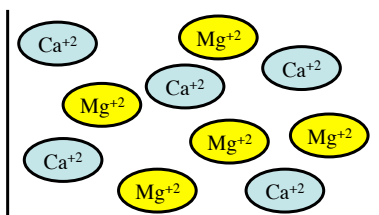
$$K_{ps} = [Ba][SO_4] = (1,0 \cdot 10^{-3} - x) \cdot (6,0 \cdot 10^{-3} - x) = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

G. Sotgiu

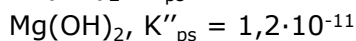
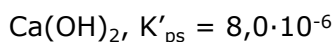
57

## Equilibri di solubilità precipitazione frazionata

Ioni in soluzione possono essere separati uno dall'altro sulla base delle differenti solubilità dei loro sali



come si potrebbero separare gli ioni in soluzione?



$$[OH^-]^2 = \frac{K'_{sp}}{[Ca^{+2}]}$$

$$[OH^-]^2 = \frac{K''_{sp}}{[Mg^{+2}]}$$

G. Sotgiu

58