



Equilibri acido - base

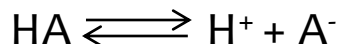
EQUILIBRI IONICI IN SOLUZIONE

Equilibri acido – base

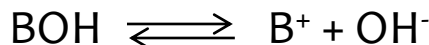
Teoria di Arrhenius

La presenza di un soluto in grado di dissociarsi in maniera più o meno significativa, può influenzare l'equilibrio normalmente presente nel solvente modificandone le proprietà. E in particolare acidità e basicità.

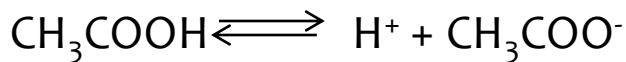
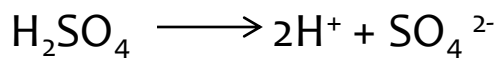
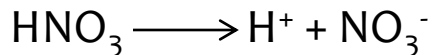
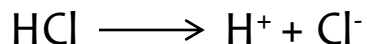
Teoria di Arrhenius: un **acido** è una sostanza che dissociandosi in acqua produce ioni H^+ .



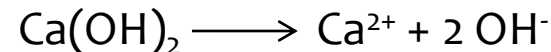
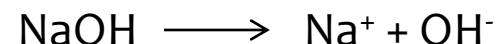
Una **base** è una sostanza che dissociandosi in acqua produce ioni OH^- .



Acidi



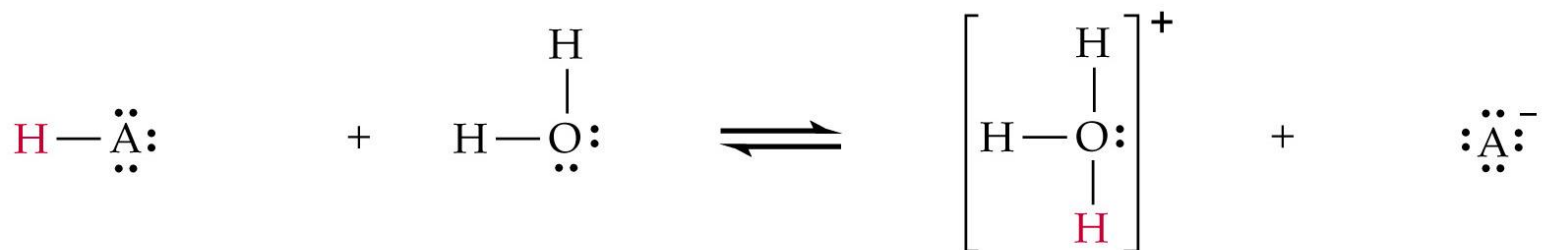
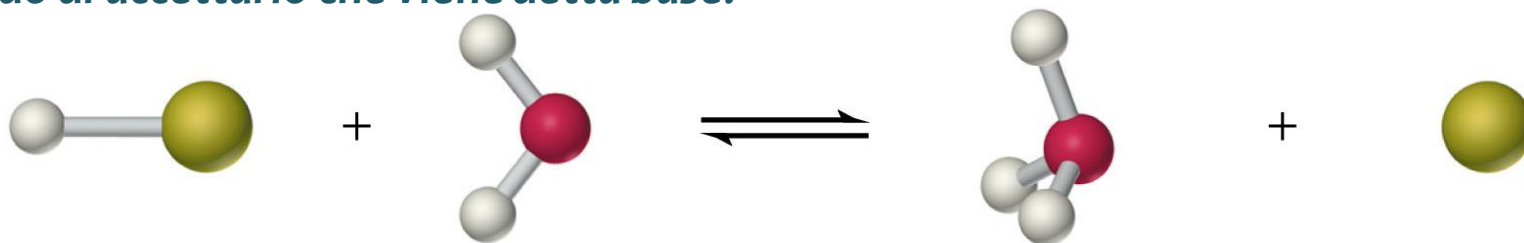
Basi



Equilibri acido – base

Teoria di Brønsted-Lowry

Un acido HA è una sostanza capace di cedere ioni H^+ ad un'altra specie chimica B in grado di accettarlo che viene detta base.



Acido

Base

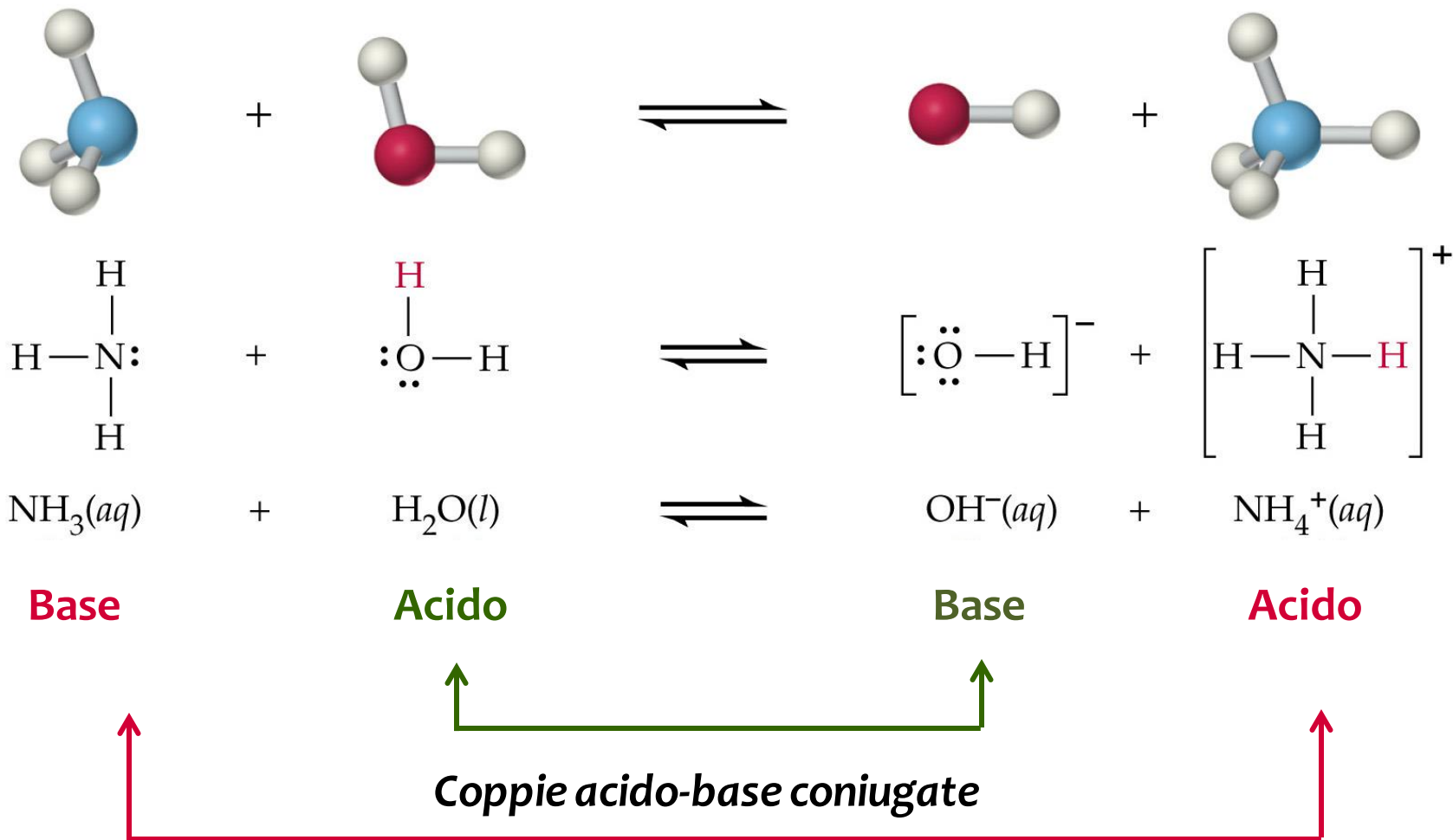
Acido

Base

Coppie acido-base coniugate

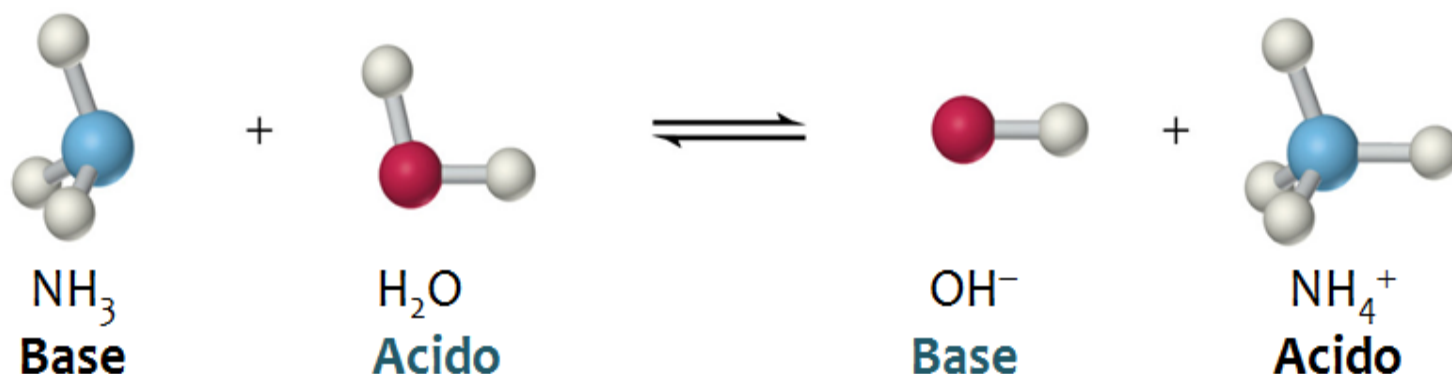
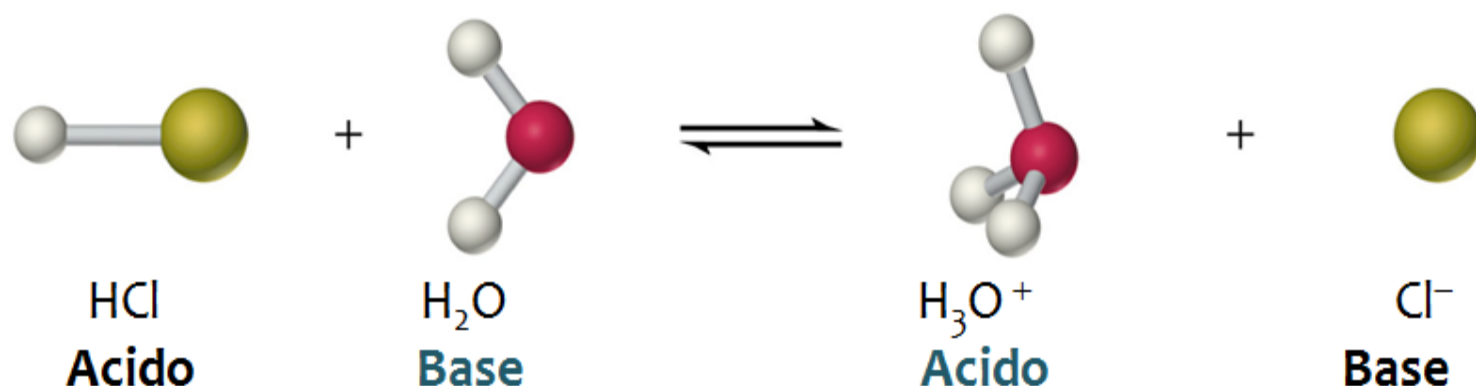
Equilibri acido – base

Teoria di Brønsted-Lowry



Equilibri acido – base

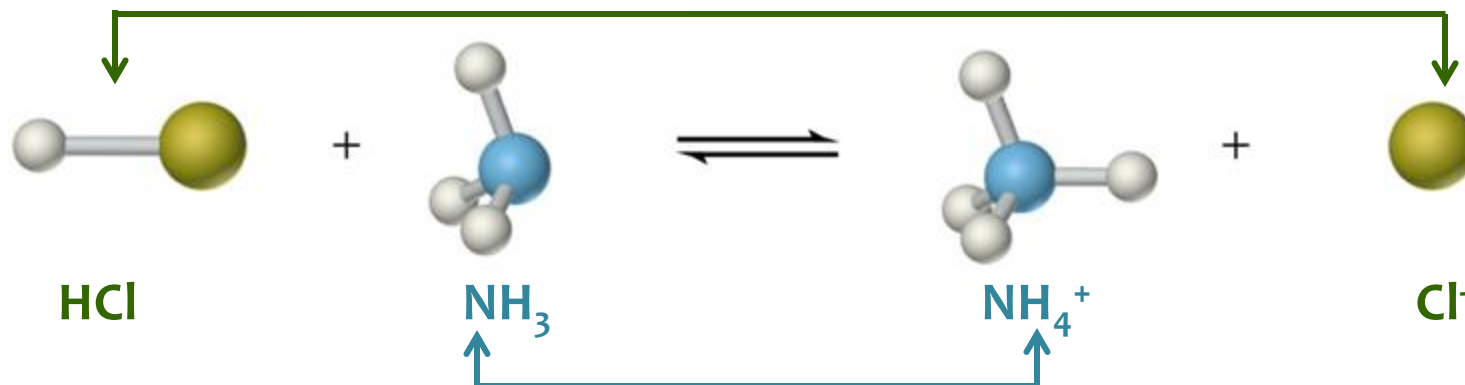
Sostanze anfotere



*L'H₂O può comportarsi sia come acido che come base: è una **sostanza anfotera** (o anfolitica)*

Equilibri acido – base

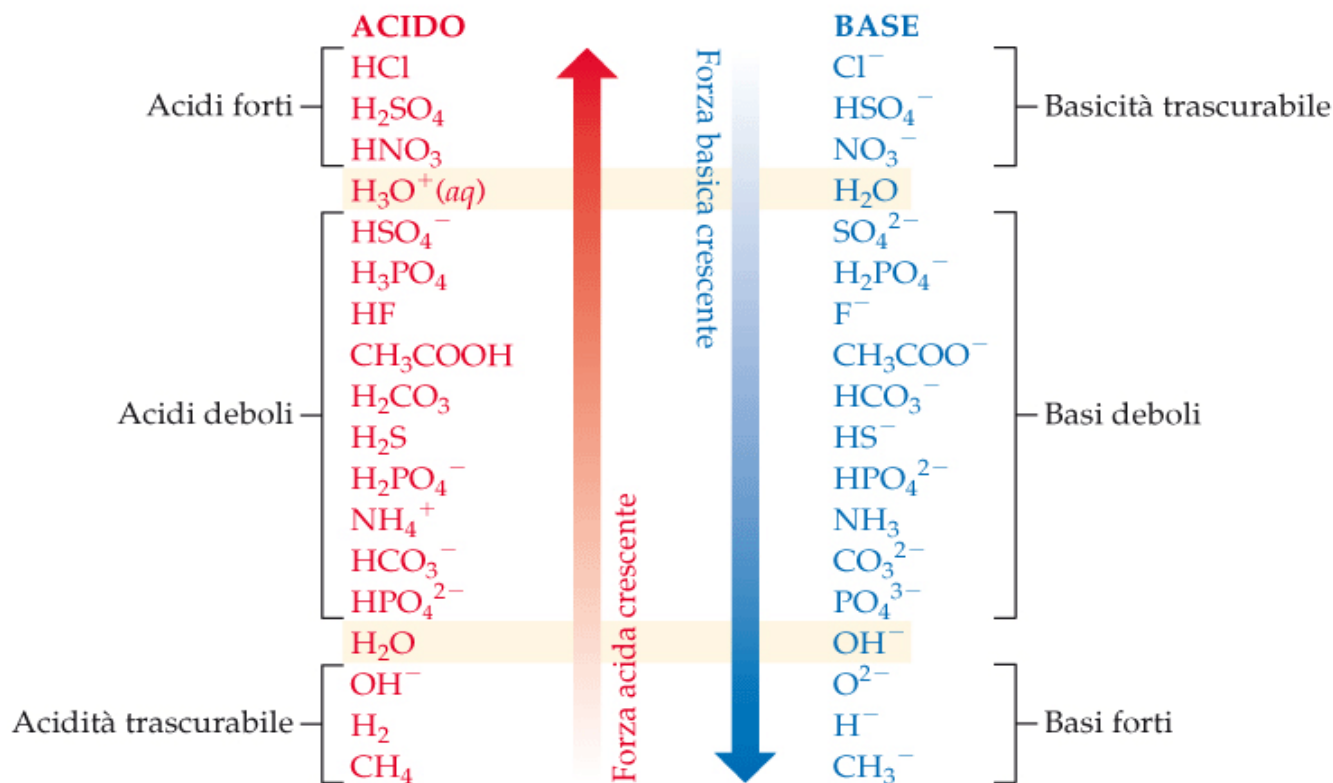
Teoria di Brønsted-Lowry



Il trasferimento di protone può avvenire in entrambi i sensi (e avviene contemporaneamente). Anche per questi equilibri si può considerare una costante il cui valore indica la “forza” relativa delle due coppie coniugate (quanto l’equilibrio è spostato a destra) **Tanto più forte è l’acido HA tanto più debole sarà la sua base coniugata B**

Equilibri acido – base

Forza relativa degli acidi e delle basi



Gli ioni H^+ e OH^- sono rispettivamente l'acido più forte e la base più forte che possono esistere in H_2O : tutti gli acidi più forti reagiscono con l'acqua per dare H^+ e tutte le basi più forti reagiscono per dare OH^- per cui non è possibile distinguerne il comportamento

Effetto livellante dell'acqua

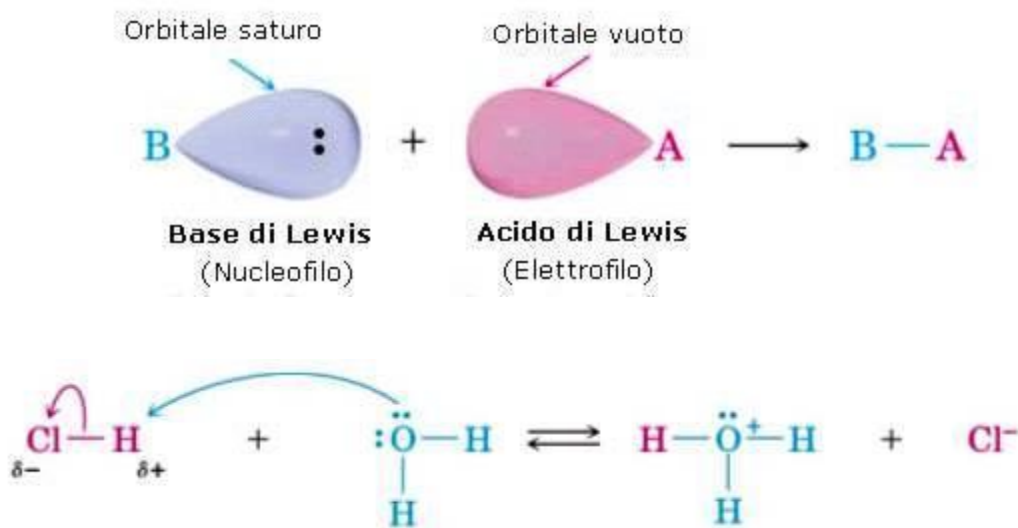
Equilibri acido – base

Teoria di Lewis

Un **acido** di Lewis è una specie (molecola o ione) che può **accettare una coppia di elettroni**.

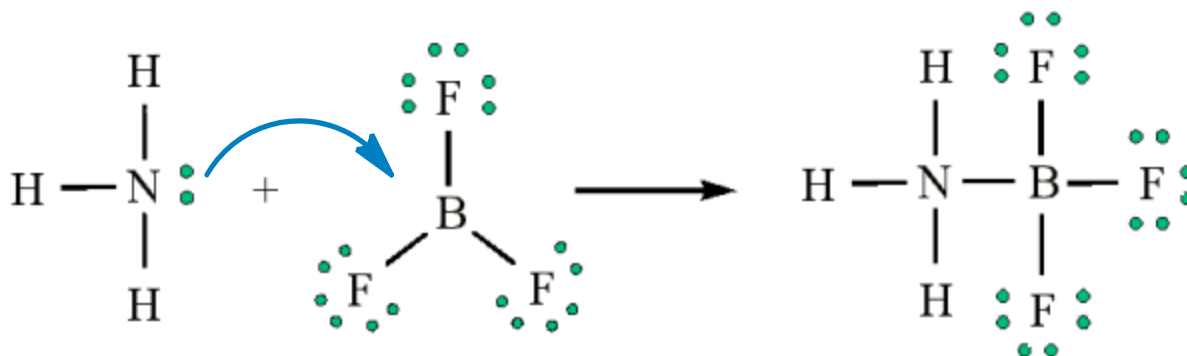
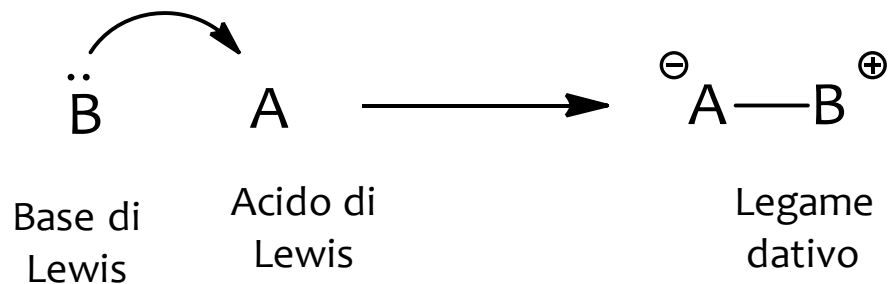
Una **base** di Lewis è una specie (molecola o ione) capace di **donare una coppia di elettroni** liberi da legami.

L'acido di Lewis deve possedere un orbitale vuoto mentre la base deve avere un doppietto elettronico.



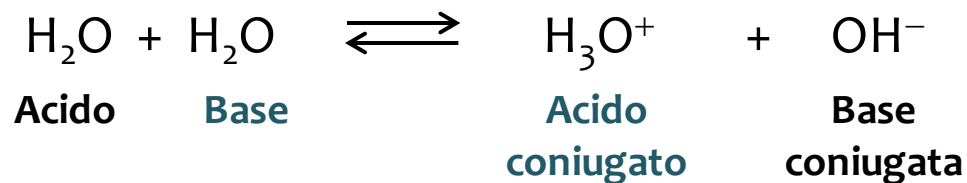
Equilibri acido – base

Teoria di Lewis



Autoprotolisi dell'acqua

La molecola d'acqua è neutra ed essa viene in genere considerata un non-elettrolita. Misure di conducibilità elettrica mostrano in realtà che l'acqua, benché in misura estremamente ridotta, conduce l'elettricità. Ciò significa che, anche se in piccolissima parte, l'acqua si ionizza.



$$K' = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 3.25 \cdot 10^{-18}$$

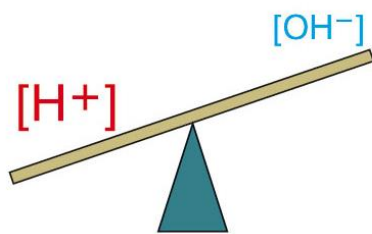
$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{10^{-3} \text{ gL}^{-1}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 55.5 \text{ M}$$

$$K' [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

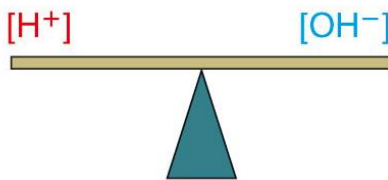
pH di una soluzione

In H_2O pura $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$

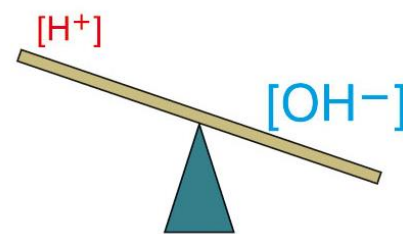
- Se $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$ M l'ambiente è acido;
- Se $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$ M l'ambiente è neutro;
- Se $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$ M l'ambiente è basico.



Ambiente acido



Ambiente neutro



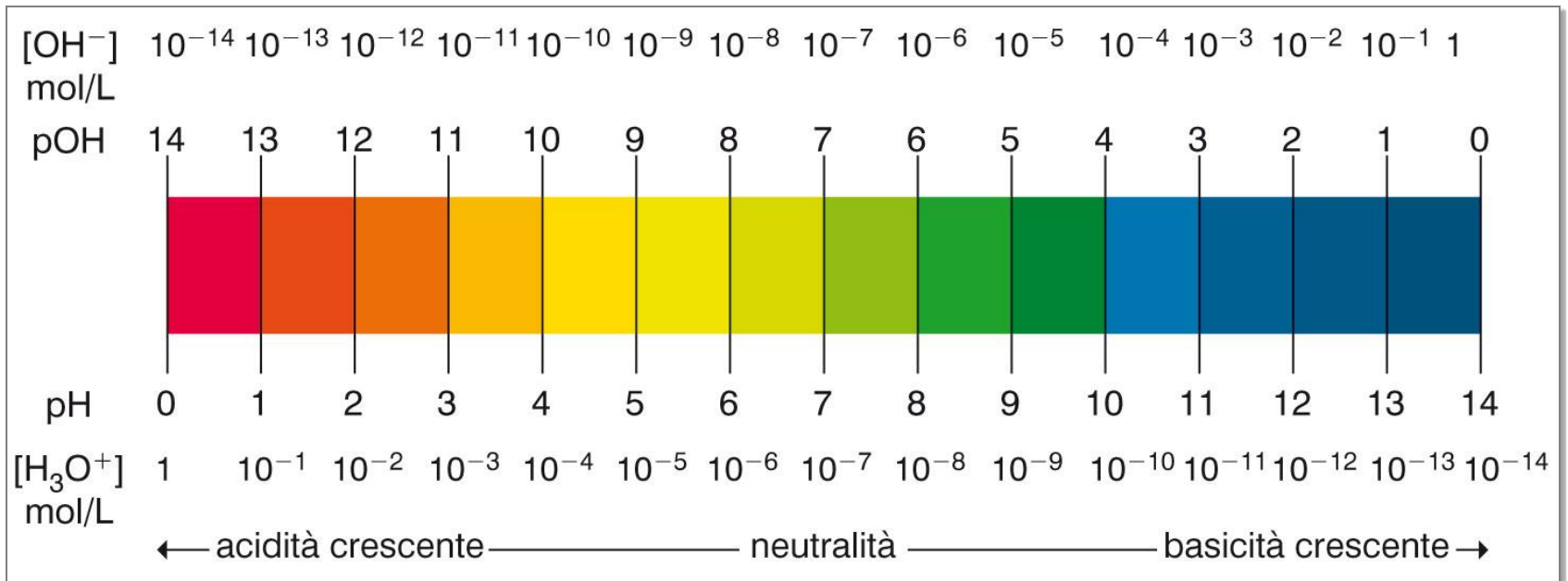
Ambiente basico

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

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

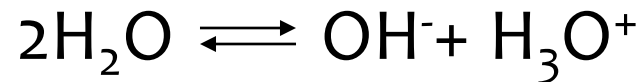
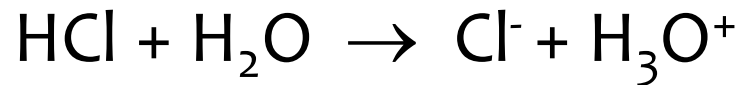
$$-\log K_w = -\log([\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]) = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] - \log[\text{OH}^-] = 14$$

pH di una soluzione



Calcolo del pH

soluzioni di acidi forti



$$(1) \quad C_a = [\text{Cl}^-]$$

$$(2) \quad K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$(3) \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] \quad \text{Condizione di elettroneutralità}$$

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

Se $C_a > 10^{-5}\text{M}$

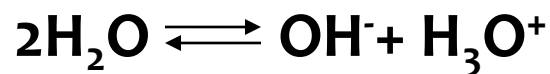
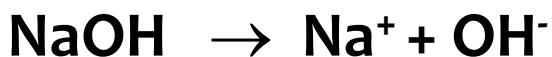
Equazione esatta per il calcolo del pH

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

Per concentrazioni della base $C_a \geq 10^{-5}$, $[\text{H}^+] = C_a$

Calcolo del pH

soluzioni di basi forti



$$(1) \quad C_b = [\text{Na}^+] \quad (2) \quad K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

Condizione di elettroneutralità (3) $[\text{OH}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]$

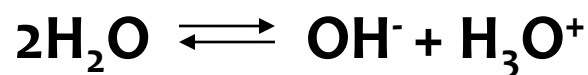
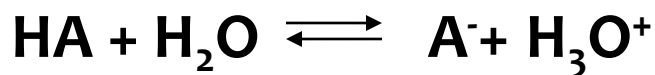
$$[\text{OH}^-] = C_b + \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

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

Per concentrazioni della base $C_b \geq 10^{-5}$, $[\text{OH}^-] = C_b$

Calcolo del pH

soluzioni di acidi deboli



$$(1) \quad K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

$$(3) \quad C_a = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

$$(2) \quad K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$(4) \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

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

Equazione esatta

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_a [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (C_a K_a + K_w) [\text{H}_3\text{O}^+] - K_w K_a = 0$$

Calcolo del pH

soluzioni di acidi deboli

Approssimazione: Se l'acido è molto debole (K_a molto piccolo) si può trascurare $[A^-]$ rispetto ad $[HA]$ e quindi si ha che $C_a = [HA]$ e sostituendo nell'espressione della costante di equilibrio si ottiene $K_a C_a = [A^-] [H_3O^+]$ per cui

$$[H_3O^+] = \frac{K_a C_a}{[H_3O^+] + \cancel{K_a}} + \frac{K_w}{[H_3O^+]} \longrightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_a C_a + K_w}$$

Approssimazione: Se il contributo dell'acqua è trascurabile allora si può omettere nell'equazione il termine $K_w/[H_3O^+]$ per cui si ha:

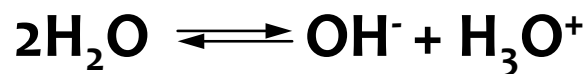
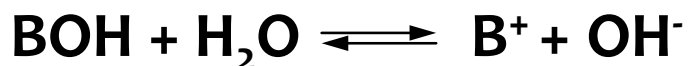
$$[H_3O^+] = \frac{K_a C_a}{[H_3O^+] + K_a} + \frac{\cancel{K_w}}{\cancel{[H_3O^+]}} \longrightarrow [H_3O^+] = \frac{K_a C_a}{[H_3O^+] + K_a}$$

Quando entrambe le approssimazioni sono possibili, la formula per il calcolo del pH si riduce a

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a C_a}$$

Calcolo del pH

soluzioni di basi deboli



$$(1) \quad K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}$$

$$(2) \quad K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

c.e.n. (4) $[\text{OH}^-] = [\text{B}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$(3) \quad C_b = [\text{BOH}] + [\text{B}^+]$$

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

$$[\text{OH}^-]^3 + K_b [\text{OH}^-]^2 - (C_b K_b + K_w) [\text{OH}^-] - K_w K_b = 0$$

Calcolo del pH

soluzioni di basi deboli

Se la base è molto debole (K_b molto piccolo) si può **trascurare nella $[B^+]$ rispetto ad $[BOH]$** e si ottiene

$$[OH^-] = \frac{K_b C_b}{[OH^-]} + \frac{K_w}{[OH^-]} \longrightarrow [OH^-] = \sqrt{K_b C_b + K_w}$$

Se il contributo dell'acqua è trascurabile allora si può omettere nell'equazione il termine $K_w/[OH^-]$ per cui si ha:

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

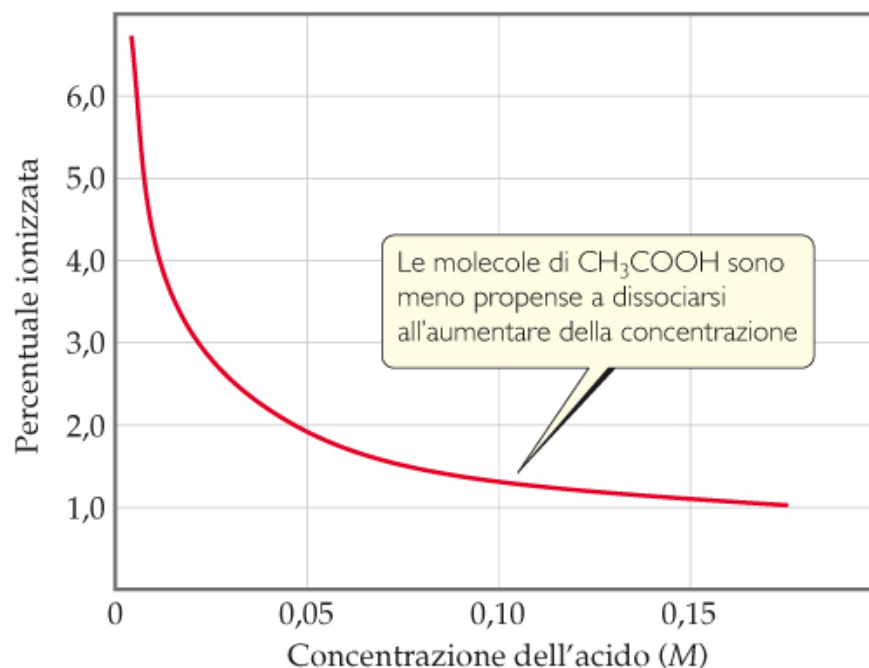
Quando entrambe le approssimazioni sono possibili, la formula per il calcolo del pH si riduce a

$$[OH^-] = \sqrt{K_b C_b}$$

Percentuale di ionizzazione

Altra misura della forza di un acido

$$\%_{\text{ionizzazione}} = \frac{\text{concentrazione ionizzata}}{\text{concentrazione iniziale}} \cdot 100 \quad \longrightarrow \quad \%_{\text{ionizzazione}} = \frac{[H]^+_{\text{equilibrio}}}{[HA]_{\text{iniziale}}} \cdot 100$$

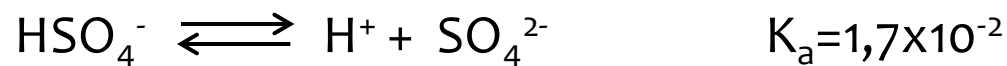


Effetto della concentrazione sulla percentuale di ionizzazione di un acido debole

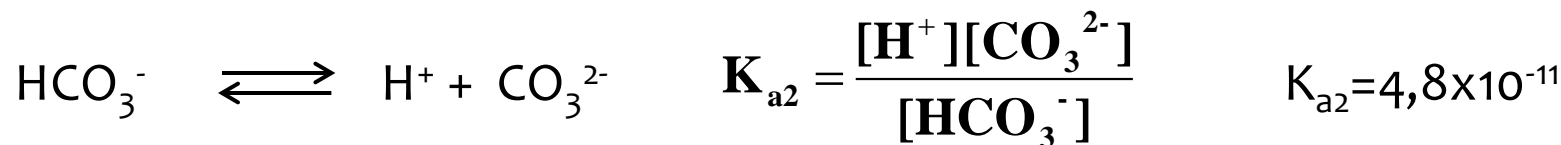
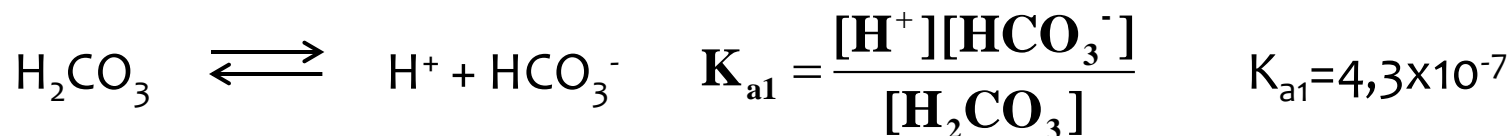
Acidi poliprotici

Alcuni acidi contengono due o più idrogeni dissociabili come protoni e sono detti **acidi poliprotici**.

L'acido solforico ad esempio può perdere due protoni:



In generale un acido poliprotico è un acido debole che dà luogo a due o più equilibri simultanei. Ad esempio per l'acido carbonico:



La seconda costante acida di un acido poliprotico è molto più piccola della prima

$$K_{a2} \ll K_{a1}$$

Acidi poliprotici

Il calcolo del pH e delle concentrazioni all'equilibrio delle specie presenti in una soluzione di un acido diprotico è in generale molto complesso perché è necessario considerare tutti gli equilibri contemporaneamente presenti.

Per il caso precedente ad esempio:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] C_a K_{a1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] K_{a1} + K_{a1} K_{a2}} + 2 \frac{C_a K_{a1} K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] K_{a1} + K_{a1} K_{a2}} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Per un acido con n protoni ionizzabili si ottiene una equazione di grado n+2 rispetto ad $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Possibili approssimazioni:

- ✓ Quando l'acido è forte per la prima dissociazione e debole per la seconda, se $C_a > 100 K_{a2}$ si può considerare $[\text{H}_3\text{O}^+] \cong C_a$ mentre se $K_{a2} > 100 C_a$ allora $[\text{H}_3\text{O}^+] \cong 2 C_a$ (con $C_a > 10^{-5} \text{M}$)
- ✓ Quando l'acido è debole anche per la prima dissociazione (essendo $C_a > 10^{-6} \text{M}$) se $K_{a1} \geq 10^4 K_{a2}$ si può trascurare la seconda dissociazione

Miscela

Miscela di due acidi forti diversi:

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

Miscela di acido forte e acido debole:

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

Se K_a è molto piccola *Se conc. acidi alta*

C_a = conc. Acido forte
 C_a' = conc. Acido debole

Miscela di acidi deboli:

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

Se K_a e K_a' è molto piccole *Se conc. acidi alta*

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

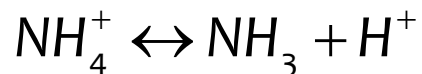
Miscela

Dalla reazione di un acido con una base si ottiene un *sale più acqua*



Il pH della soluzione finale dipende da *quali e quante specie restano*
il soluzione alla fine della reazione che è stechiometrica

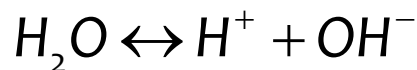
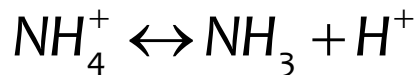
Relazione fra K_a e K_b



$$K_a = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}$$



$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$



$$K_a \cdot K_b = K_w$$

Soluzioni Tampone

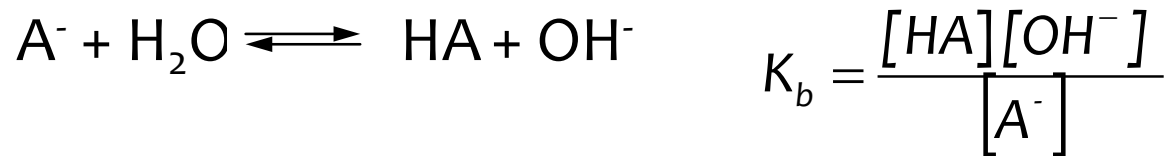
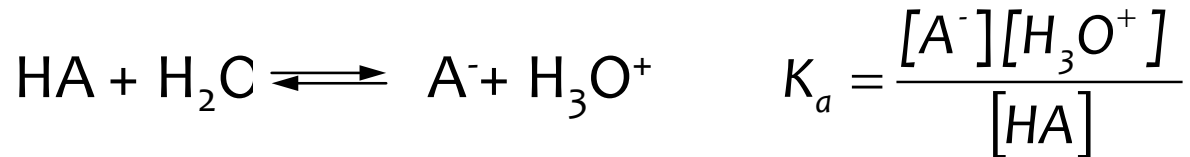
Le soluzioni tampone sono soluzioni che resistono al cambiamento del pH per moderate aggiunte di acido o di base.



Le soluzioni tampone contengono una coppia acido-base coniugata in cui **le concentrazioni di acido e di base, entrambi non forti, sono circa dello stesso ordine di grandezza.**

Soluzioni Tampone

In soluzione hanno luogo i due equilibri



Le cui costanti sono legate dalla relazione

$$K_w = K_a \cdot K_b$$

Per il calcolo del pH si utilizzerà la formula:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_a}{C_b} \quad \text{oppure} \quad [\text{OH}^-] = K_b \frac{C_b}{C_a}$$

*Equazioni di
Henderson - Hasselbach*

Dove C_a e C_b sono le concentrazioni analitiche delle specie in soluzione



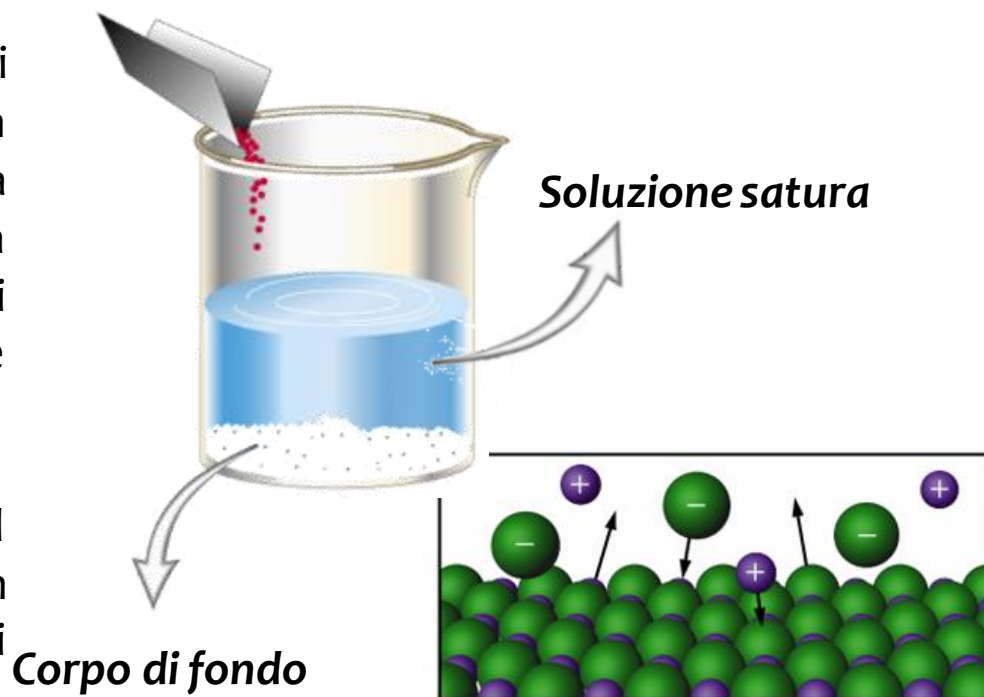
EQUILIBRI DI SOLUBILITÀ

Soluzioni Sature

Aggiungendo gradualmente un soluto solido ad un solvente a temperatura costante. Inizialmente si ha la formazione di una **SOLUZIONE** e il soluto è omogeneamente disperso nel solvente. Continuando ad aggiungere ad un certo punto il soluto si deposita sul fondo senza sciogliersi: la concentrazione raggiunta è superiore alla **SOLUBILITÀ** del composto e la SOLUZIONE è ormai **SATURA**

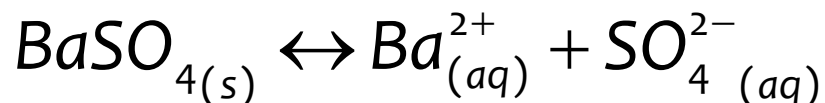
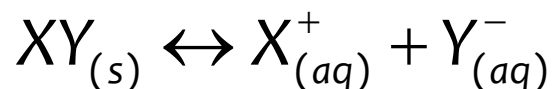
SOLUBILITÀ: massima quantità di composto che può essere sciolta, a una certa temperatura, in una data quantità di solvente ottenendo una soluzione senza comparsa di precipitato (espressa in g/L o come solubilità molare in mol/L)

SOLUZIONE SATURA: soluzione in cui il soluto disciolto nel solvente è in **equilibrio dinamico** col suo corpo di fondo



Soluzioni Sature

La velocità di dissoluzione del solido è uguale a quella di ricristallizzazione, cioè il numero di molecole che passano in soluzione nell'unità di tempo è uguale alle molecole che dalla soluzione si separano come corpo di fondo. Se il soluto è un solido ionico poco solubile, elettrolita forte ($\alpha=1$), ad esempio un generico sale indicato come $XY_{(s)}$, si ha:



Questo equilibrio può scrivere essere descritto tramite una costante che prende il nome di **costante del prodotto di solubilità**:

$$K_{ps} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

Soluzioni Sature

La solubilità è la massima quantità di sostanza che si scioglie per dare una soluzione satura → ***La concentrazione degli ioni in soluzione in presenza del loro corpo di fondo è pari alla solubilità (s)***

$$K_{ps} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = s \cdot s = s^2$$

La solubilità, a una certa temperatura, può variare considerevolmente in presenza di altri soluti, mentre il K_{ps} non varia se la temperatura è costante.

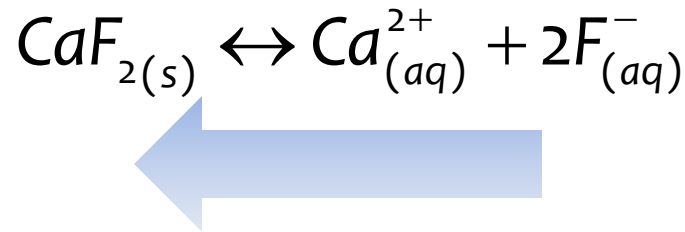
Si può usare K_{ps} per calcolare la solubilità di un sale in determinate condizioni. In pratica però ci sono alcune limitazioni dovute in parte alla presenza di interazioni fra gli ioni in soluzione che portano alla formazione di coppie ioniche. L'entità delle interazioni cresce sia al crescere della concentrazione degli ioni sia al crescere delle loro cariche. I valori calcolati tramite K_{ps} sono generalmente in buon accordo con quelli sperimentali per sali i cui ioni hanno bassa carica elettrica (+1 e -1) e non sono sensibili al pH

Soluzioni Sature

Fattori che influenzano la solubilità

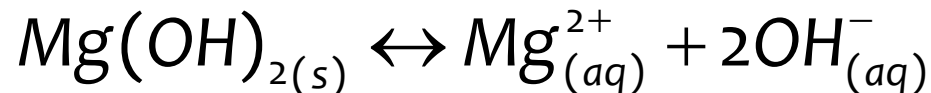
- **Effetto dello ione a comune**

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



- **Effetto del pH**

Sali con ioni che sono debolmente acidi o basici risentono delle variazioni di pH.

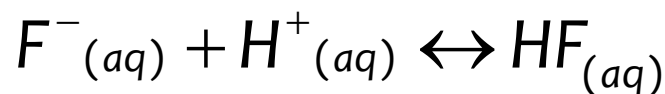
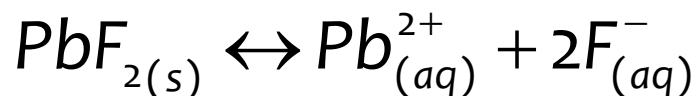


Un pH basico sfavorisce la solubilità dell'idrossido di magnesio (l'ambiente è ricco di OH^{-} che influiscono sull'equilibrio spingendolo verso sinistra)

Soluzioni Sature

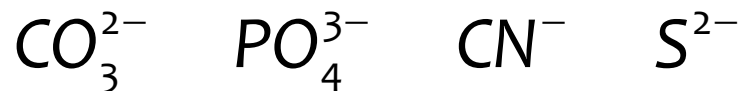
Fattori che influenzano la solubilità

- *Effetto del pH*



La reazione del fluoruro con gli ioni H^{+} dell'ambiente per generare HF sottrae ioni F^{-} al primo equilibrio che risulta quindi spostato a destra (il PbF_2 risulta più solubile).

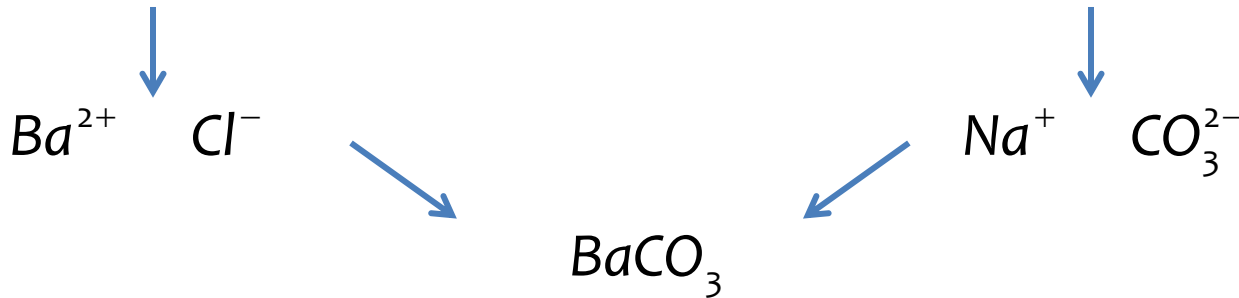
Si comportano in modo analogo:



Soluzioni Sature

Precipitazione e separazione di ioni

Mescolando due soluzioni acquose contenenti disciolti ioni di elettroliti forti solubili si può verificare che due di questi appartengano ad un solido ionico poco solubile. Quest'ultimo può separarsi sotto forma di **precipitato** se nella soluzione risultante.

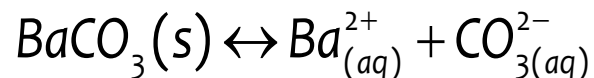


Se ad una soluzione contenente cloruro di bario, cioè ioni Ba^{2+} e Cl^{-} , se ne aggiunge una di carbonato di sodio, cioè ioni Na^{+} e CO_3^{2-} può accadere che gli ioni Ba^{2+} e CO_3^{2-} si separino dando luogo alla formazione di cristallini del sale poco solubile $BaCO_3$. Infatti è sufficiente una quantità molto piccola di questo sale per saturare la soluzione. $NaCl$ non si separa, essendo molto solubile.

Soluzioni Sature

Precipitazione e separazione di ioni

Per capire se una data sostanza precipiterà o no si può calcolare Q_s e confrontarlo con K_{ps}



$$Q_s = [Ba^{2+}][CO_3^{2-}]$$

Se $Q_s > K_{ps}$ si avrà precipitazione del sale. Se $Q_s = K_{ps}$ si ha una soluzione satura. Se $Q_s < K_{ps}$ si ha una soluzione.

Le concentrazioni che compaiono in Q sono quelle iniziali nella soluzione, mentre quelle nell'espressione di K_{ps} riguardano sempre l'equilibrio.