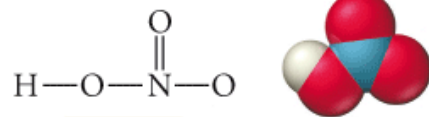
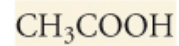
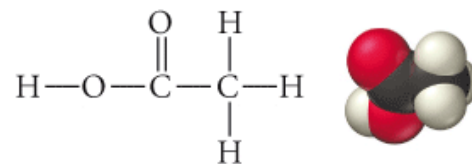


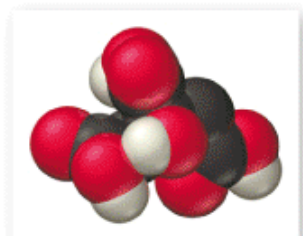
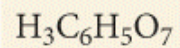
Acido solforico



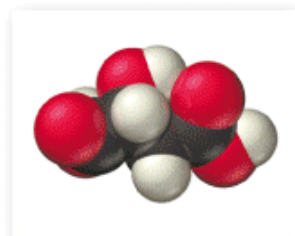
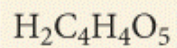
Acido nitrico



Acido acetico



Acido citrico



Acido malico



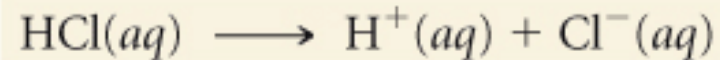
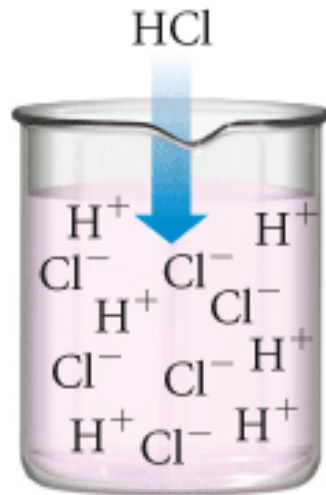
▲ Gli acidi carbossilici sono contenuti in agrumi, mele e uva.



▲ Il tipico sapore agro dell'aceto è dovuto alla presenza dell'acido acetico.

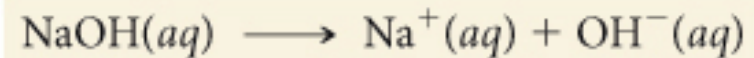
Secondo Arrhenius

Acido secondo Arrhenius



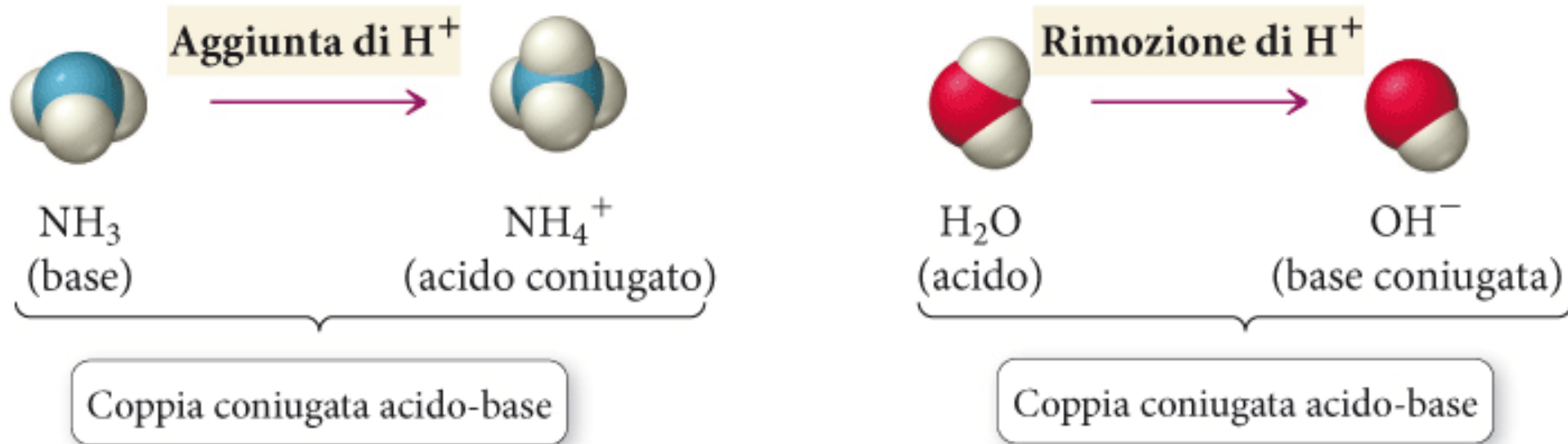
▲ **FIGURA 16.1 Acido di Arrhenius** Un acido secondo Arrhenius è una sostanza capace di liberare ioni H⁺ in soluzione.

Base secondo Arrhenius

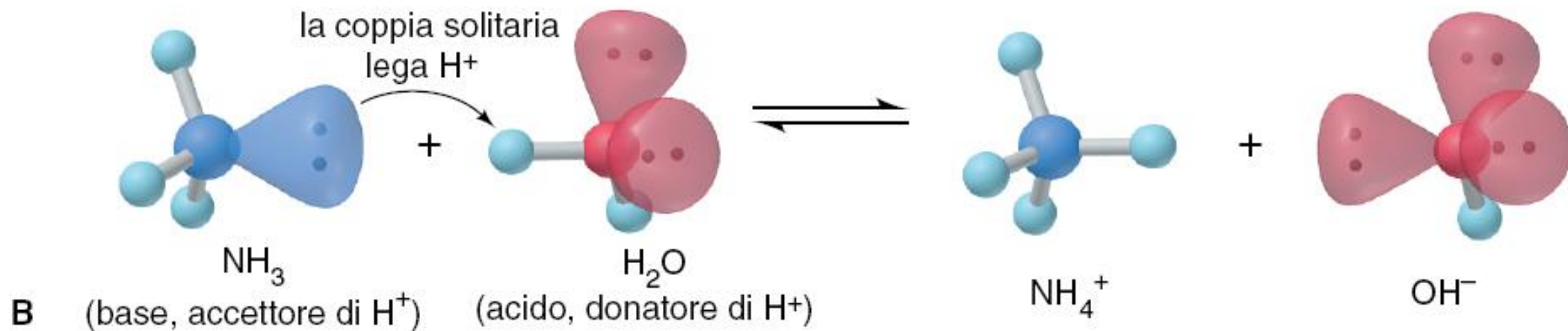
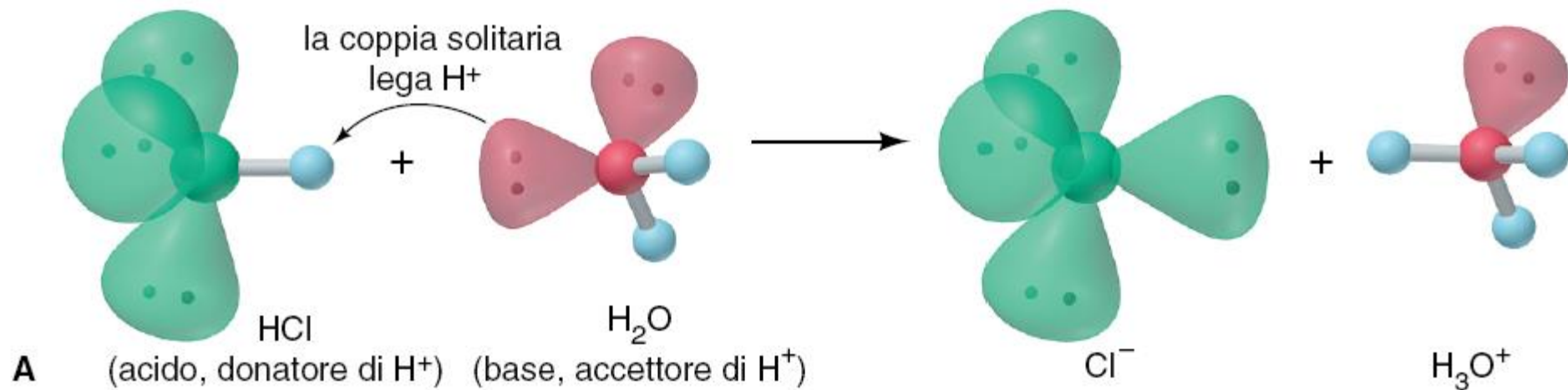


▲ **FIGURA 16.2 Base di Arrhenius** Una base secondo Arrhenius è una sostanza capace di liberare ioni OH⁻ in soluzione.

Secondo Brønsted-Lowry



Secondo Lewis



Comportamento acido base dell'acqua

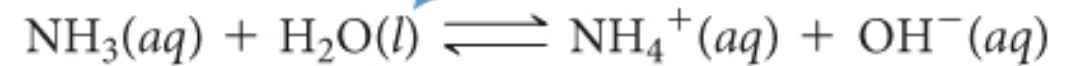
Nelle soluzioni acquose di acidi e di basi, l'acqua non agisce solo da solvente, ma partecipa allo scambio del protone.

L'acqua può cedere un protone, comportandosi da acido,

oppure può accettare un protone comportandosi da base

Per questo motivo si dice che l'acqua è anfiprotica

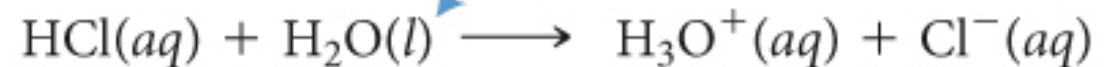
L'acqua agisce come acido



Base
(accettore
di protone)

Acido
(donatore
di protone)

L'acqua agisce come base

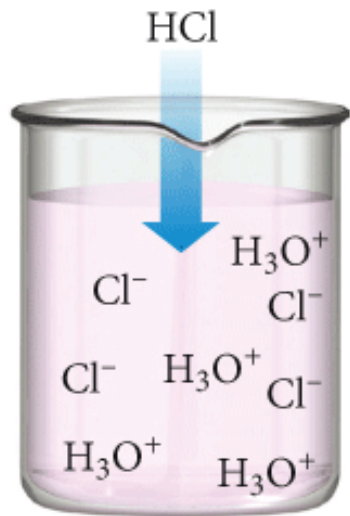


Acido
(donatore
di protone)

Base
(accettore
di protone)

Acidi e basi forti in acqua

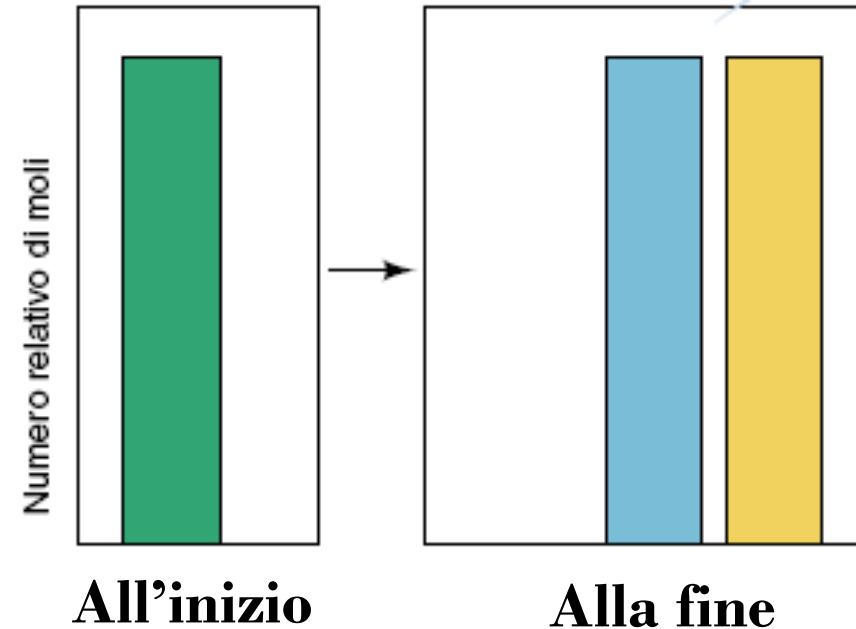
Acido forte



base forte



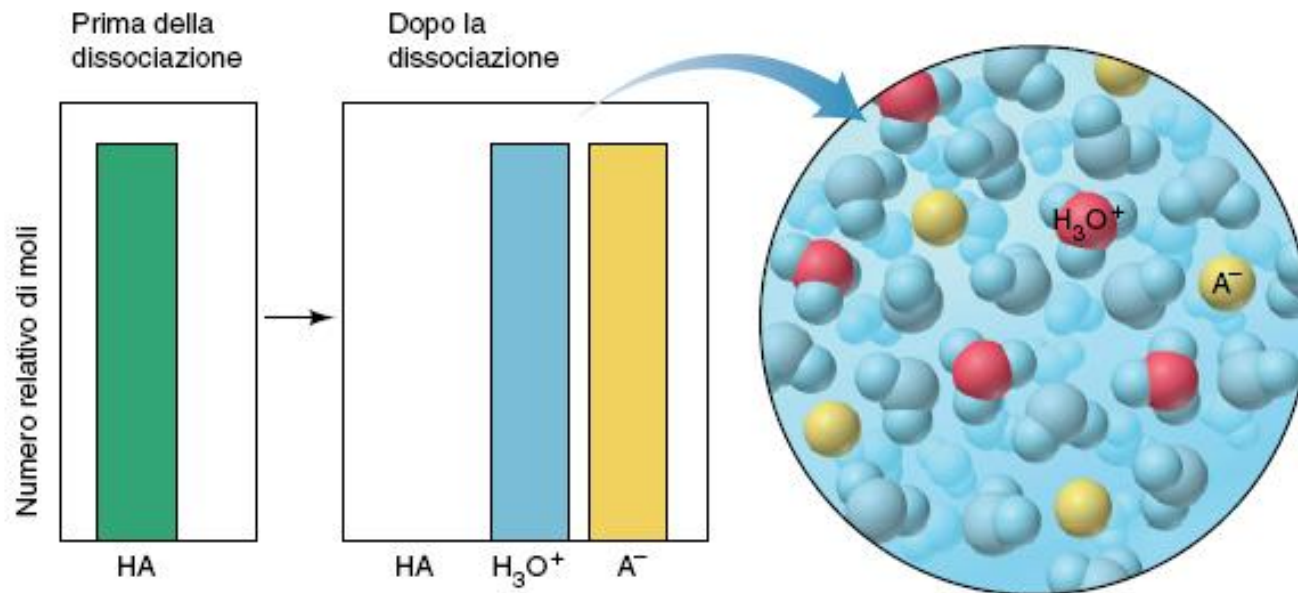
dissociazione elettrolitica



- **Gli acidi forti sono molecole che si comportano da elettroliti forti.**
- **Le basi forti sono sali (elettroliti forti) che contengono ioni idrossido**
- **Gli acidi e le basi forti si dissociano totalmente**

Proprietà colligative di acidi forti

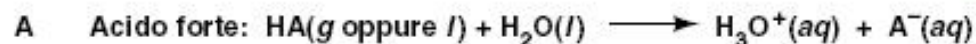
Alcuni composti molecolari in acqua si dissociano completamente in ioni (elettroliti forti), formando H_3O^+



Esempi:

HCl , $z = 2$

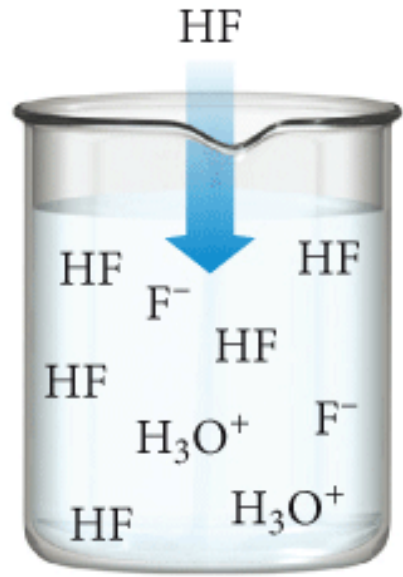
H_2SO_4 , $z = 3$



Per il calcolo delle proprietà colligative di un acido forte, la concentrazione dell'acido deve essere moltiplicata per z come per i sali

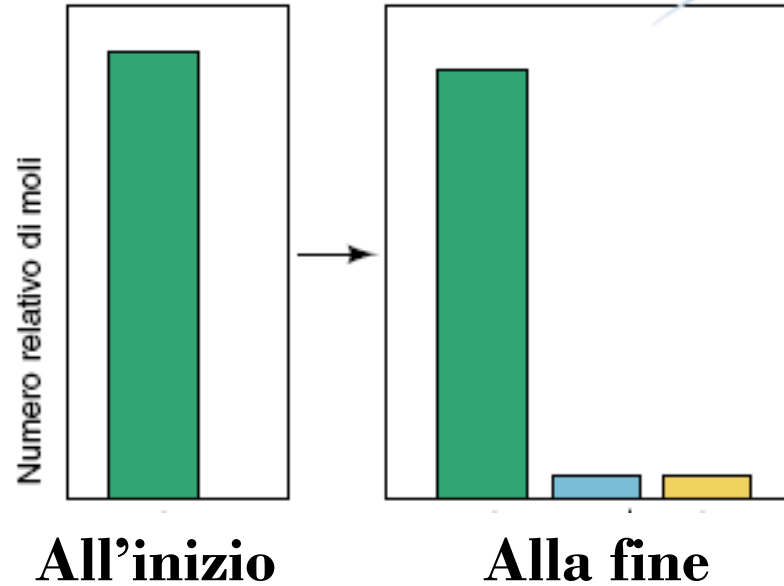
Acidi e basi deboli in acqua

Acido debole

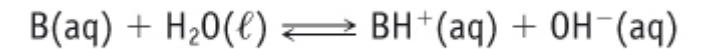
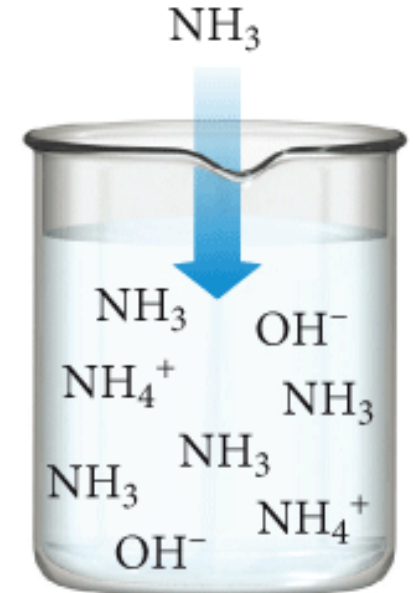


$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Gli acidi e le basi deboli sono molecole che si comportano da elettroliti deboli



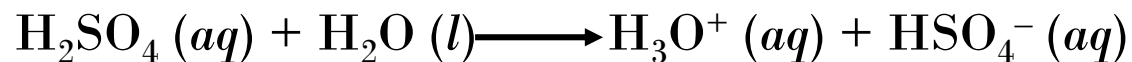
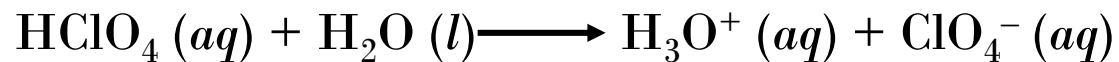
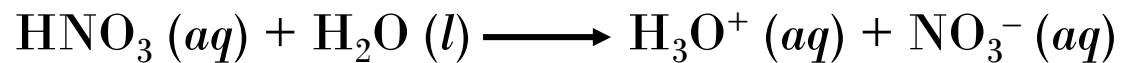
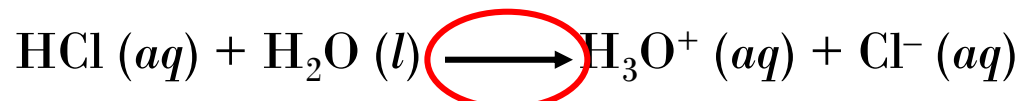
base debole



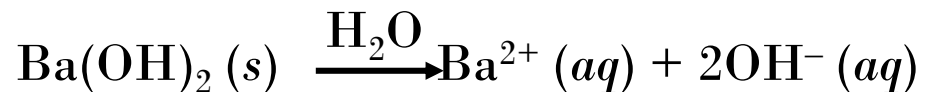
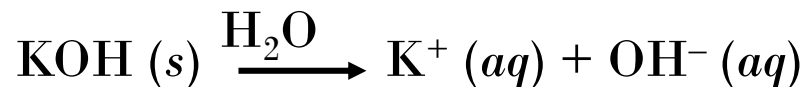
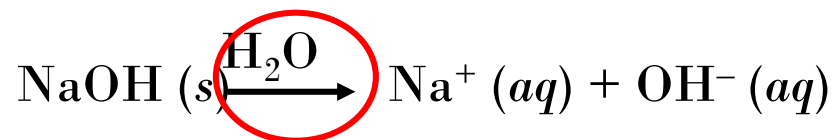
$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

Gli acidi e le basi deboli si dissociano solo parzialmente raggiungendo un equilibrio di dissociazione acida o dissociazione basica

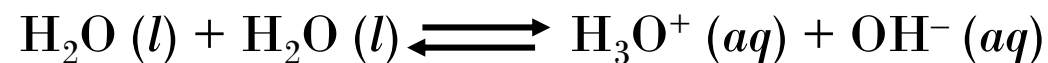
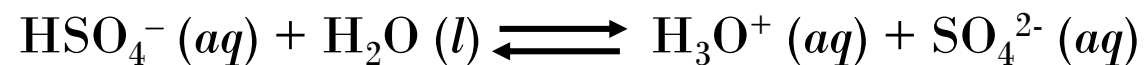
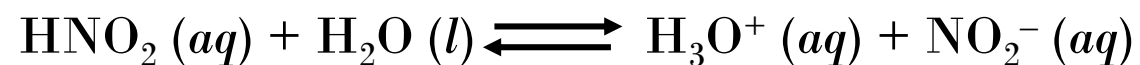
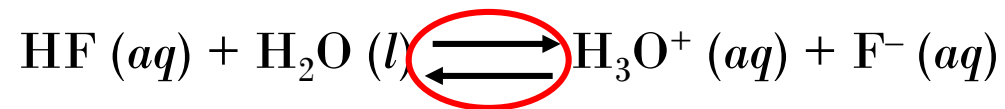
Esempi di *Acidi Forti*



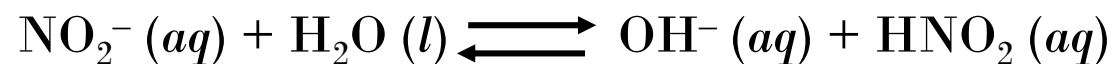
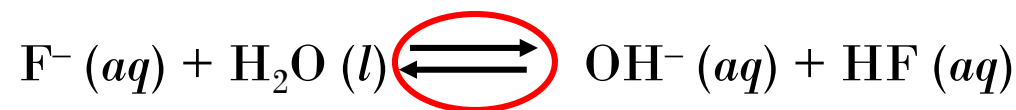
Esempi di *Basi Forti*



Esempi di *Acidi Deboli*



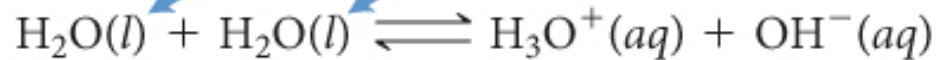
Esempi di *Basi Deboli*



Autoionizzazione dell'acqua

L'acqua pura liquida, non è formata solo da molecole di H₂O. Una piccolissima parte tende a ionizzarsi secondo una reazione acido-base

L'acqua agisce sia come acido sia come base



Acido
(donatore
di protone)

Base
(accettore
di protone)

All'equilibrio la costante viene chiamata costante di autoionizzazione o del prodotto ionico e viene indicata con K_w .

A 25 °C

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

T (°C)	K_w
10	0.29×10^{-14}
15	0.45×10^{-14}
20	0.68×10^{-14}
25	1.01×10^{-14}
30	1.47×10^{-14}
50	5.48×10^{-14}

L'autoionizzazione dell'acqua è un processo endotermico e K_w , quindi aumenta con l'aumentare della temperatura

Acidità e basicità di una soluzione acquosa. Scala di pH

$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$	}	<u>La soluzione è</u>	<u>A 25 °C</u>		
		neutra	$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$	$[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-7}$	$\text{pH} = 7$
		acida	$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$	$[\text{H}^+] > 1 \times 10^{-7}$	$\text{pH} < 7$
		basica	$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$	$[\text{H}^+] < 1 \times 10^{-7}$	$\text{pH} > 7$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$-\log [\text{H}^+] - \log [\text{OH}^-] = 14.00$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.00$$

Se invece di conoscere la concentrazione degli ioni H_3O^+ si conosce quella degli ioni idrossido, si può facilmente risalire al pH

Il pH dell'acqua piovana raccolta in una certa regione del nord est dell'Italia in un determinato giorno è 4.82. Qual è la concentrazione di ioni H^+ dell'acqua piovana?

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4.82} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

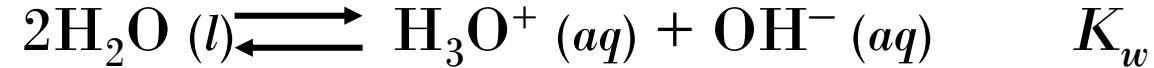
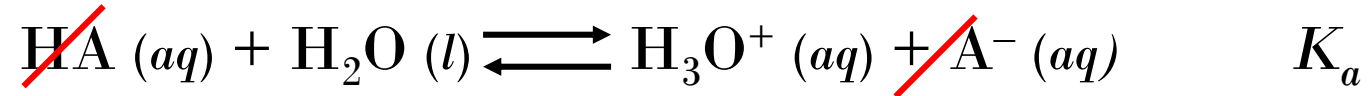
La concentrazione di ioni OH^- di un campione di sangue è $2.5 \times 10^{-7} \text{ M}$. Qual'è il pH del sangue?

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.00$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (2.5 \times 10^{-7}) = 6.60$$

$$\text{pH} = 14.00 - \text{pOH} = 14.00 - 6.60 = 7.40$$

Relazione tra K_a e K_b di coppie coniugate Acido-Base

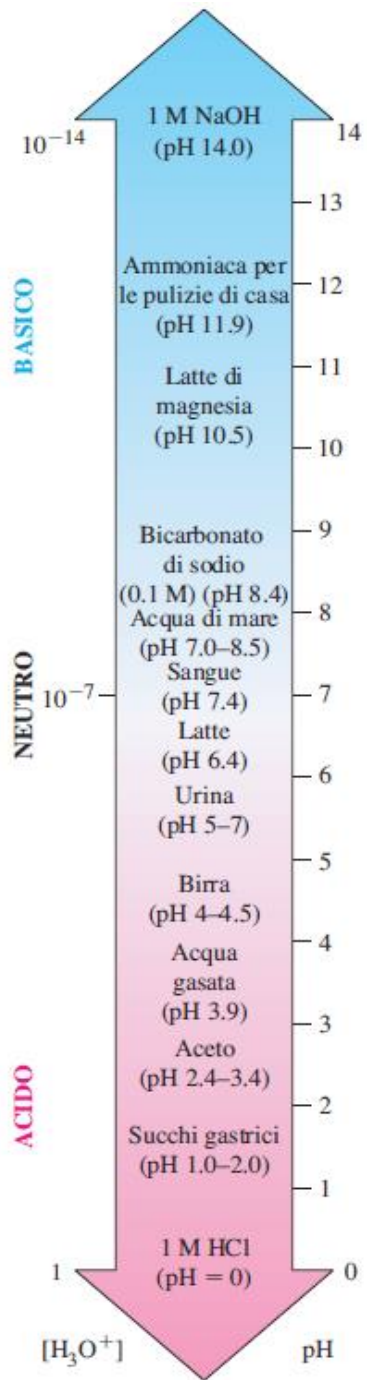


$$K_a K_b = K_w$$

Acido Debole e la sua Base Coniugata

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

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



$[H_3O^+]$	pH	$[OH^-]$	pOH
	14.00		0.00
	13.00		1.00
	12.00		2.00
	11.00		3.00
	10.50		3.50
	10.00		4.00
	9.00		5.00
	8.00		6.00
	7.00		7.00
	6.00		8.00
	5.00		9.00
	4.50		9.50
	4.00		10.00
	3.00		11.00
	2.00		12.00
	1.00		13.00
	0.00		14.00

BASICO

NEUTRO

ACIDO

Sostanza	pH
Succo gastrico (stomaco umano)	1.0-3.0
Lime	1.8-2.0
Limoni	2.2-2.4
Bibite	2.0-4.0
Prugne	2.8-3.0
Vino	2.8-3.8
Mele	2.9-3.3
Pesche	3.4-3.6
Ciliegie	3.2-4.0
Birra	4.0-5.0
Pioggia (non inquinata)	5.6
Sangue umano	7.3-7.4
Albumi	7.6-8.0
Latte di magnesia	10.5
Ammoniaca di uso domestico	10.5-11.5
Soluzione di NaOH al 4%	14

Esempio 16.3 Calcolare il pH da $[\text{H}_3\text{O}^+]$ o da $[\text{OH}^-]$

Calcolare il pH di ognuna delle seguenti soluzioni a 25 °C e indicare se si tratta di soluzioni acide o basiche.

(a) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.8 \times 10^{-4} \text{ M}$ (b) $[\text{OH}^-] = 1.3 \times 10^{-2} \text{ M}$

$$\begin{aligned}\text{pH} &= -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \\ &= -\log(1.8 \times 10^{-4}) \\ &= -(-3.74) \\ &= 3.74 \text{ (acido)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] &= K_w = 1.0 \times 10^{-14} \\ [\text{H}_3\text{O}^+](1.3 \times 10^{-2}) &= 1.0 \times 10^{-14} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.3 \times 10^{-2}} = 7.7 \times 10^{-13} \text{ M} \\ \text{pH} &= -\log[\text{H}_3\text{O}^+]\end{aligned}$$

Esempio 16.4 Calcolo di $[\text{H}_3\text{O}^+]$ dal pH

Calcolare la concentrazione di H_3O^+ in una soluzione a $\text{pH} = 4.80$.

RISULTATO

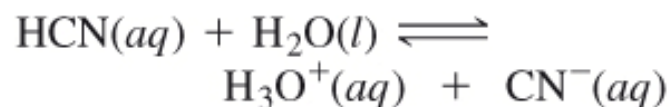
Per calcolare la concentrazione di H_3O^+ sostituire il valore noto di pH nell'equazione che si usa normalmente per calcolarlo. Risolvere quindi l'equazione rispetto a $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Dato che il pH fornito ha due cifre decimali, la concentrazione di H_3O^+ dovrà essere scritta con due cifre significative. Ricordare che $10^{\log x} = x$ (si veda l'Appendice I). Si noti che alcune calcolatrici permettono di effettuare direttamente l'inverso di un logaritmo.

$$\begin{aligned}\text{pH} &= -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \\ 4.80 &= -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \\ -4.80 &= \log[\text{H}_3\text{O}^+] \\ 10^{-4.80} &= 10^{\log[\text{H}_3\text{O}^+]} \\ 10^{-4.80} &= [\text{H}_3\text{O}^+] \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= 1.6 \times 10^{-5} \text{ M}\end{aligned}$$

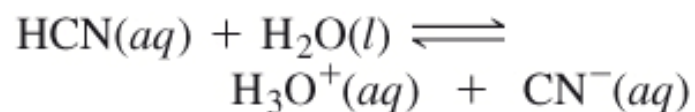
Esempio 16.5

Calcolo di $[\text{H}_3\text{O}^+]$ di una soluzione di un acido debole

Calcolare $[\text{H}_3\text{O}^+]$ di una soluzione 0.100 M di HCN.



	[HCN]	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$[\text{CN}^-]$
Inizio	0.100	≈ 0.00	0.00
Camb.			
Equil.			



	[HCN]	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$[\text{CN}^-]$
Inizio	0.100	≈ 0.00	0.00
Camb.	-x	+x	+x
Equil.	$0.100 - x$	x	x

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$
$$= \frac{x^2}{0.100 - x} \quad (x \text{ è piccola})$$

$$4.9 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0.100}$$

$$\sqrt{4.9 \times 10^{-10}} = \sqrt{\frac{x^2}{0.100}}$$

$$x = \sqrt{(0.100)(4.9 \times 10^{-10})}$$
$$= 7.0 \times 10^{-6}$$

$$\frac{7.0 \times 10^{-6}}{0.100} \times 100 = 7.0 \times 10^{-3}\%$$

L'approssimazione è valida.

Esempio 16.7**Calcolo del pH di una soluzione di un acido debole quando l'assunzione che x sia piccola non è corretta**

Calcolare il pH di una soluzione 0.100 M di HClO_2 .



	$[\text{HClO}_2]$	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$[\text{ClO}_2^-]$
Inizio	0.100	≈ 0.00	0.00
Camb.	$-x$	$+x$	$+x$
Equil.	$0.100 - x$	x	x

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$= \frac{-(0.011) \pm \sqrt{(0.011)^2 - 4(1)(-0.0011)}}{2(1)}$$

$$= \frac{-0.011 \pm 0.0672}{2}$$

$$x = -0.039 \text{ o } x = 0.028$$

Dato che x rappresenta la concentrazione di H_3O^+ non può assumere valori negativi, quindi il valore corretto è $x = 0.028$.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.028 \text{ M}$$

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

$$= -\log 0.028$$

$$= 1.55$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{ClO}_2^-]}{[\text{HClO}_2]}$$

$$= \frac{x^2}{0.100 - x} \quad (x \text{ è piccola})$$

$$0.011 = \frac{x^2}{0.100}$$

$$\sqrt{0.011} = \sqrt{\frac{x^2}{0.100}}$$

$$x = \sqrt{(0.100)(0.011)}$$

$$= 0.033$$

$$\frac{0.033}{0.100} \times 100 = 33\%$$

L'approssimazione effettuata non è valida e il valore di x non può essere trascurato.

Esempio 16.11 Calcolare $[\text{OH}^-]$ e il pH di una soluzione di una base forte

Calcolare la concentrazione degli ioni OH^- e il pH di ognuna delle seguenti soluzioni:

(a) 0.225 M KOH **(b)** 0.0015 M $\text{Sr}(\text{OH})_2$

RISULTATO

(a) Dato che KOH è una base forte, essa è completamente dissociata in soluzione nei suoi ioni K^+ e OH^- . La concentrazione degli ioni OH^- è quindi uguale alla concentrazione iniziale della base KOH.

Si utilizzi questa concentrazione e K_w per calcolare la concentrazione degli ioni $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Per ricavare il valore del pH si sostituisca il valore trovato per $[\text{H}_3\text{O}^+]$ nell'espressione del pH.



$$[\text{OH}^-] = 0.225 \text{ M}$$

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+](0.225) = 1.0 \times 10^{-14}$$

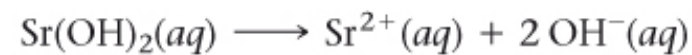
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4.44 \times 10^{-14} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \\ &= -\log(4.4 \times 10^{-14}) \\ &= 13.35 \end{aligned}$$

(b) Dato che $\text{Sr}(\text{OH})_2$ è una base forte essa si dissocia completamente in soluzione formando 1 mol di ione Sr^{2+} e 2 mol di OH^- . La concentrazione di OH^- è quindi pari al doppio della concentrazione iniziale della base $\text{Sr}(\text{OH})_2$.

Si usino $[\text{OH}^-]$ e K_w per ricavare $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Per ricavare il valore del pH, si sostituisca il valore trovato per $[\text{H}_3\text{O}^+]$ nell'espressione del pH.



$$[\text{OH}^-] = 2(0.0015) \text{ M}$$

$$= 0.0030 \text{ M}$$

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+](0.0030) = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 3.3 \times 10^{-12} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \\ &= -\log(3.3 \times 10^{-12}) \\ &= 11.48 \end{aligned}$$

Calcolare $[\text{OH}^-]$ e il pH di una soluzione 0.100 M di NH_3 .



	$[\text{NH}_3]$	$[\text{NH}_4^+]$	$[\text{OH}^-]$
Inizio	0.100	0.00	≈ 0.00
Camb.	-x	+x	+x
Equil.	0.100 - x	x	x

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$
$$= \frac{x^2}{0.100 - x} \quad (x \text{ è piccola})$$

$$1.76 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.100}$$

$$\sqrt{1.76 \times 10^{-5}} = \sqrt{\frac{x^2}{0.100}}$$

$$x = \sqrt{(0.100)(1.76 \times 10^{-5})}$$
$$= 1.33 \times 10^{-3}$$

$$\frac{1.33 \times 10^{-3}}{0.100} \times 100 = 1.33\%$$

Quindi l'approssimazione effettuata è valida.

$$[\text{OH}^-] = 1.33 \times 10^{-3} \text{ M}$$

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+](1.33 \times 10^{-3}) = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 7.52 \times 10^{-12} \text{ M}$$

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

$$= -\log(7.5 \times 10^{-12})$$

$$= 11.12$$

La scala basata sul $-\log (p)$ può essere adoperata anche per confrontare le costanti acide degli acidi deboli

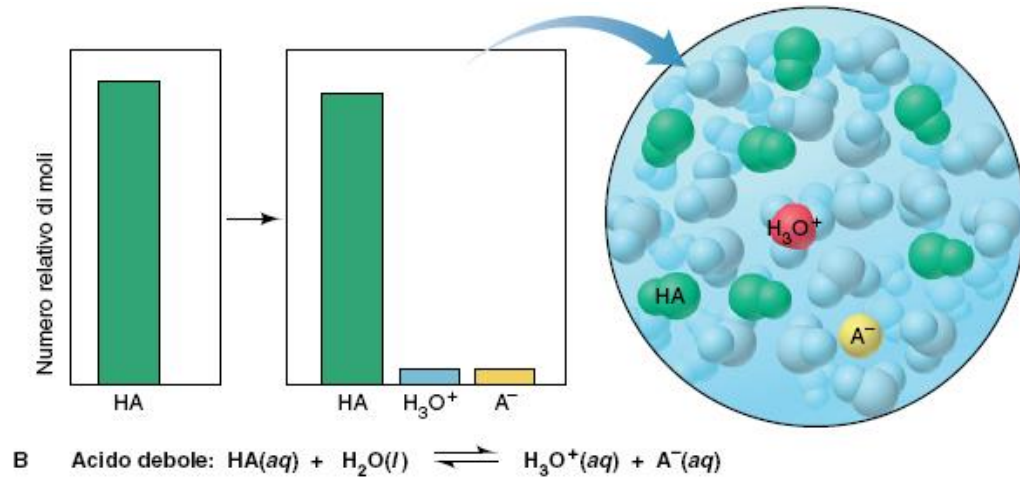
Tabella 18.3 La relazione tra K_a e pK_a

Nome dell'acido (formula)	K_a a 25 °C	pK_a
Ione idrogenosolfato (HSO_4^-)	$1,02 \times 10^{-2}$	1,991
Acido nitroso (HNO_2)	$7,1 \times 10^{-4}$	3,15
Acido acetico (CH_3COOH)	$1,8 \times 10^{-5}$	4,75
Acido ipobromoso (HBrO)	$2,3 \times 10^{-9}$	8,64
Fenolo ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)	$1,0 \times 10^{-10}$	10,00

Più è alto il valore di pK , più è bassa la dissociazione dell'acido o della base

Proprietà colligative di acidi e basi deboli

Altri composti molecolari in acqua si dissociano in ioni, solo parzialmente (elettroliti deboli)



In questi casi bisogna considerare il grado di dissociazione α

$\alpha = \text{moli dissociate} / \text{moli iniziali}$

Esempi:

H_3PO_4 , $z = 2$, anche se poliprotico

NH_3 , $z = 2$

Per il calcolo delle proprietà colligative di un elettrolita debole, si dovrà tenere in considerazione anche il grado di dissociazione. Per un acido debole (anche se poliprotico) si può assumere che z sia uguale a 2, perché le successive dissociazioni sono trascurabili.

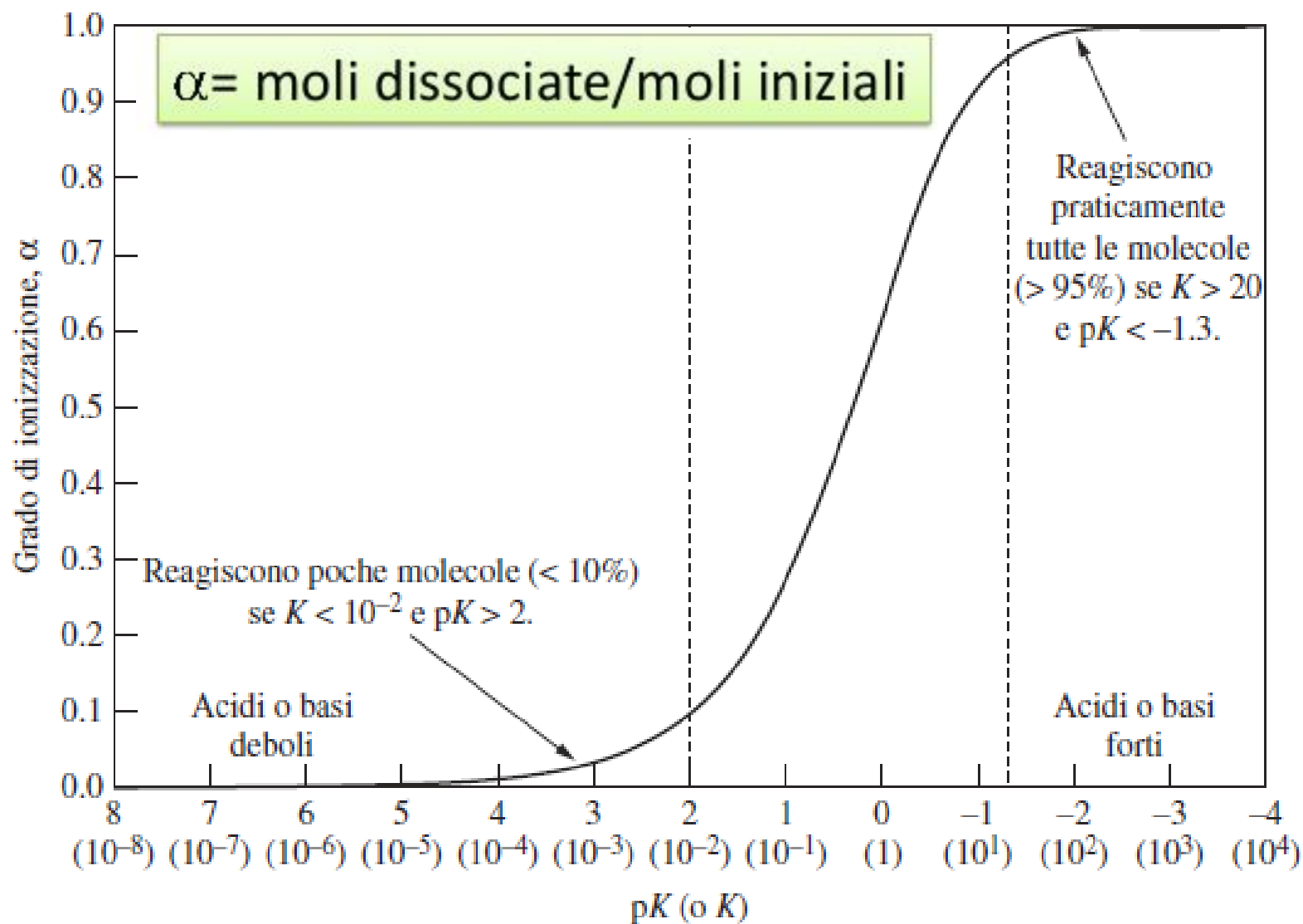
$$i \approx (1 + \alpha)$$



$$\begin{aligned}\Delta P/P_A^\circ &= \chi_B \cdot (1 + \alpha) \\ \Delta T_{eb} &= k_{eb} \cdot m \cdot (1 + \alpha) \\ \Delta T_{cr} &= k_{cr} \cdot m \cdot (1 + \alpha) \\ \pi &= RT \cdot c \cdot (1 + \alpha)\end{aligned}$$

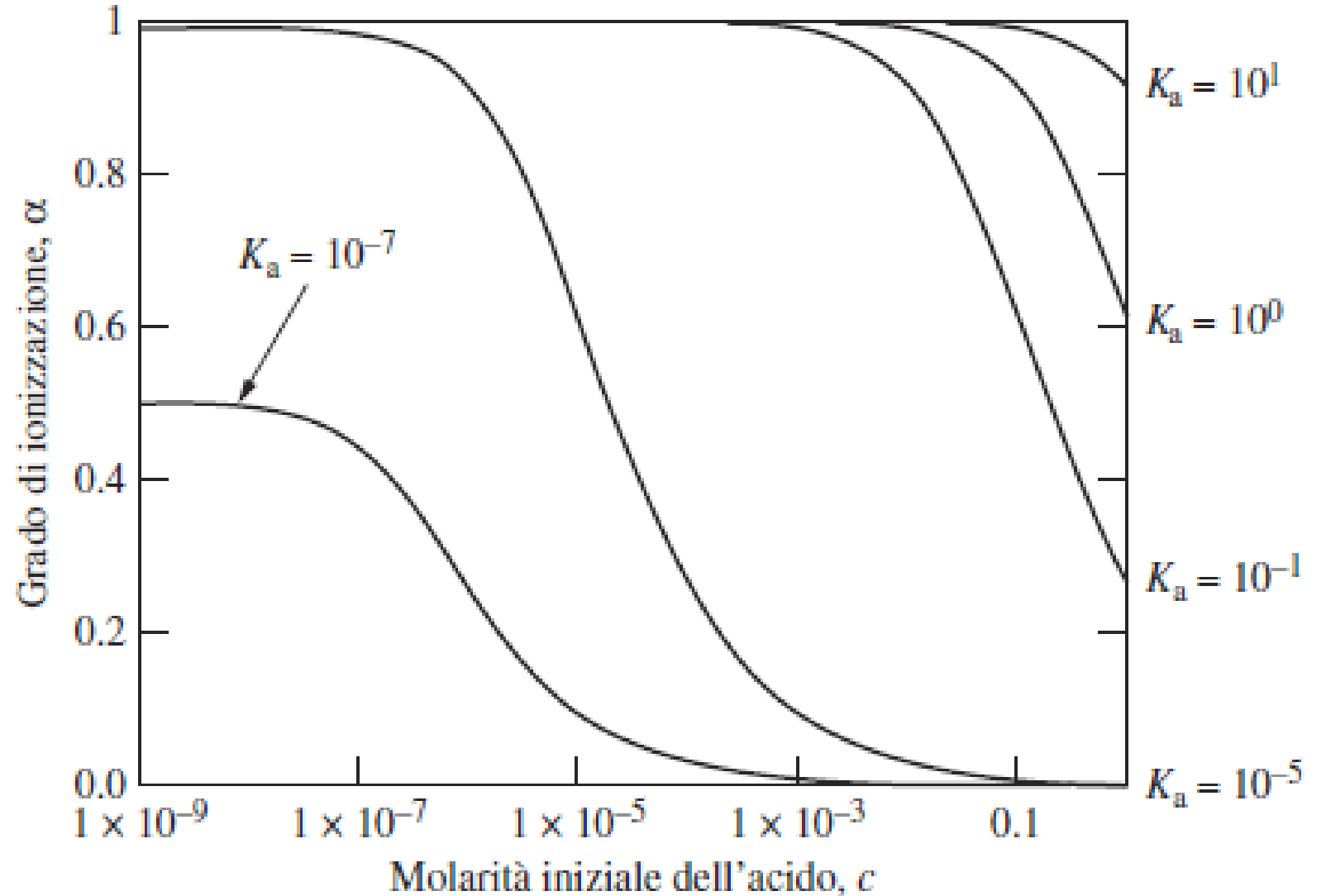
grado di dissociazione e Costante di dissociazione acida

Grado di ionizzazione di una soluzione 1 M in funzione della forza di un acido o di una base
Il grafico mostra la frazione di molecole che reagisce in una soluzione 1 M di un acido o di una base a 298 K in funzione del pK. i valori corrispondenti di K sono mostrati tra parentesi sotto i valori di pK. Per gli acidi, la reazione è $\text{HA}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ e $K = K_a$. Per le basi, la reazione è $\text{B}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{BH}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ e $K = K_b$.
In una soluzione 1 M di un acido o di una base forte a 298 K, più del 95% delle molecole reagisce con acqua. In una soluzione 1 M di un acido o di una base debole, reagisce con acqua solo una piccola frazione di molecole.



grado di dissociazione e diluizione

Il grado di dissociazione oltre a variare con la forza dell'acido, dipende pure dalla diluizione: più una soluzione di acido o base debole è diluita, più l'acido o la base debole è dissociato



Esempio 16.9 Calcolo della percentuale di ionizzazione di un acido debole

Calcolare la percentuale di ionizzazione di una soluzione 2.5 M di HNO_2 .

RISULTATO

Per calcolare la percentuale di ionizzazione è necessario conoscere la concentrazione all'equilibrio di H_3O^+ . Si segua la procedura illustrata nell'Esempio 16.5 per impostare l'esercizio.



	$[\text{HNO}_2]$	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$[\text{NO}_2^-]$
Inizio	2.5	≈ 0.00	0.00
Camb.	-x	+x	+x
Equil.	$2.5 - x$	x	x

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{x^2}{2.5 - x} \quad (x \text{ è piccola})$$

$$4.6 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{2.5}$$

$$x = 0.034$$

Quindi, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.034 \text{ M}$.

Si calcoli la percentuale di ionizzazione usando l'equazione opportuna; se la percentuale di ionizzazione è minore del 5%, è lecito ignorare il valore di x nei calcoli.

$$\begin{aligned} \% \text{ ionizzazione} &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{equil}}}{[\text{HA}]_{\text{inizio}}} \times 100 \\ &= \frac{0.034 \text{ M}}{2.5 \text{ M}} \times 100 \\ &= 1.4\% \end{aligned}$$

$[\text{HNO}_2]$	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	% ionizzazione
0.200	0.0096	4.8%
2.5	0.034	1.4%

ESERCIZIO DI PROVA 16.9 Calcolare la percentuale di ionizzazione di una soluzione 0.250 M di CH_3COOH a 25 °C.

Riepilogo proprietà colligative

$$\Delta P/P_A^\circ = \chi_B \cdot i$$
$$\Delta T_{eb} = k_{eb} \cdot m \cdot i$$
$$\Delta T_{cr} = k_{cr} \cdot m \cdot i$$
$$\pi = RT \cdot c \cdot i$$

$$i = [1 + \alpha \cdot (z-1)]$$

In generale i quantifica il discostamento della proprietà colligativa dal valore previsto dalla sola concentrazione del soluto. Per soluzioni ideali, tiene conto sia della eventuale dissociazione elettrolitica (z), sia del grado di dissociazione (α)

Soluto non elettrolita

- $z = 1, \alpha = 1$
nessuna dissociazione

$$i = 1$$

Zuccheri, alcoli

Elettrolita forte

- $z = m + n$
- $\alpha = 1$ *dissociazione completa*

$$i = z$$

Sali, acidi e basi forti

Elettrolita debole


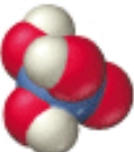
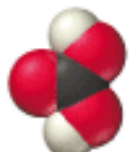
- $z = 2$ (*solo prima dissociazione*)
- α *dissociazione parziale*

$$i = 1 + \alpha$$

Acidi e basi deboli

Acidi poliprotici

TABELLA 16.10 Acidi poliprotici comuni e loro costanti di ionizzazione

Nome (formula)	Struttura	Modello molecolare	K_{a_1}	K_{a_2}	K_{a_3}
Acido solforico (H_2SO_4)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}=\text{S}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$		Forte	1.2×10^{-2}	
Acido fosforico (H_3PO_4)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$		7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	4.2×10^{-13}
Acido carbonico (H_2CO_3)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$		4.3×10^{-7}	5.6×10^{-11}	

Esempio 16.18 Soluzioni diluite di H₂SO₄

Calcolare il pH di una soluzione 0.0100 M di acido solforico (H₂SO₄).

RISULTATO



	[HSO ₄ ⁻]	[H ₃ O ⁺]	[SO ₄ ²⁻]
Inizio	0.0100	≈0.0100	0.000
Camb.	-x	+x	+x
Equil.	0.0100 - x	0.0100 + x	x

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= 0.0100 + x \\ &= 0.0100 + 0.0045 \\ &= 0.0145 \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \\ &= -\log(0.0145) \\ &= 1.84 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x &= \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \\ &= \frac{-(0.022) \pm \sqrt{(0.022)^2 - 4(1)(-0.00012)}}{2(1)} \\ &= \frac{-0.022 \pm 0.031}{2} \end{aligned}$$

$$x = -0.027 \text{ o } x = 0.0045$$

Dato che x rappresenta un valore di concentrazione, il valore negativo deve essere scartato perché privo di significato fisico. Di conseguenza $x = 0.0045$.

Forza acida di un ossiacido e grado di ossidazione del non metallo

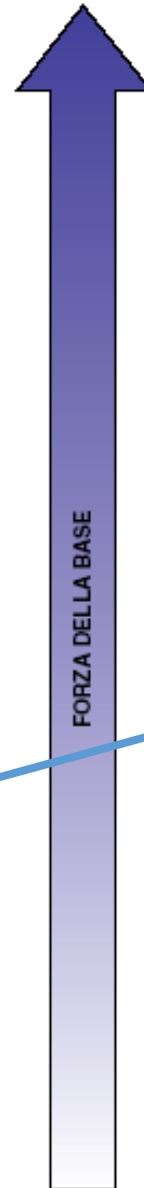
Acido	Struttura	K_a
HClO_4	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{O}-\text{Cl}=\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Forte
HClO_3	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{O}-\text{Cl}=\text{O} \end{array}$	1
HClO_2	$\text{H}-\text{O}-\text{Cl}=\text{O}$	1.1×10^{-2}
HClO	$\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$	2.9×10^{-8}

Forza basica di una ammina ed effetti induttivi dei sostituenti

Tabella 18.6 Valori di K_b per alcune basi molecolari (ammine) a 25 °C

Nome (formula)	Struttura di Lewis*	K_b
Dietilammina [(CH ₃ CH ₂) ₂ NH]		$8,6 \times 10^{-4}$
Dietilammina [(CH ₃) ₂ NH]		$5,9 \times 10^{-4}$
Metilammina (CH ₃ NH ₂)		$4,4 \times 10^{-4}$
Ammoniaca (NH ₃)		$1,76 \times 10^{-5}$
Anilina (C ₆ H ₅ NH ₂)		$4,0 \times 10^{-10}$

* Il carattere blu indica l'atomo di azoto basico e la sua coppia solitaria.



Se sostituisco all'idrogeno gruppi elettron donatori la basicità aumenta perché il doppietto sull'azoto si rende più disponibile

riferimento

Se sostituisco all'idrogeno gruppi elettron attrattori la basicità diminuisce perché il doppietto sull'azoto si rende meno disponibile

Idrolisi di sali

- **Quando un sale si scioglie in acqua, si dissocia (elettrolita forte) in cationi e anioni**
- **I cationi e gli anioni possono interagire con l'acqua per semplice idratazione. In questo caso il pH della soluzione rimane neutro**
- **Alcune volte, invece, i cationi o gli anioni (o entrambi) interagiscono con l'acqua attraverso una reazione acido base. In questi casi, si dice che il sale si idrolizza e il pH della soluzione cambia**

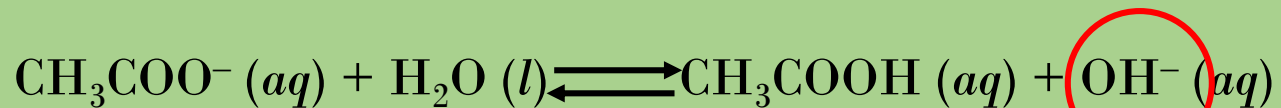
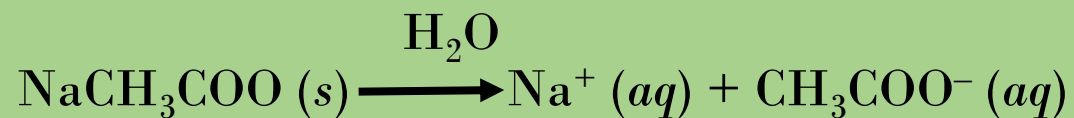
Quando avviene l'idrolisi e come cambia il pH?

Soluzioni Neutre: i sali che contengono uno ione di un metallo alcalino o alcalino terroso (tranne Be^{2+}) e la base coniugata di un acido forte (Cl^- , Br^- , e NO_3^-).



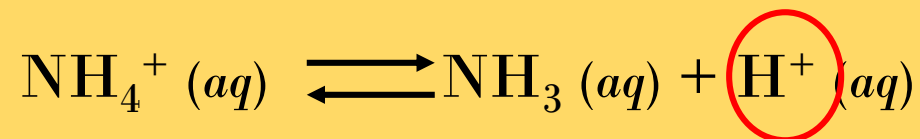
pH = 7

Soluzioni Basiche: Sali derivanti da una base forte e un acido debole.



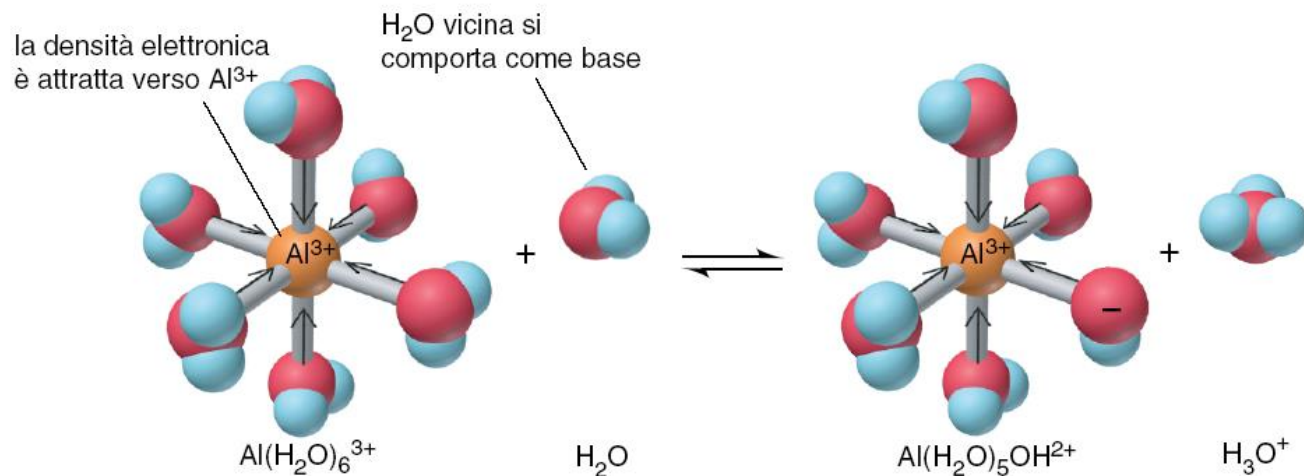
pH > 7

Soluzioni Acide: I sali derivati da un acido forte e una base debole.



pH < 7

Soluzioni acide: I sali con cationi metallici piccoli e altamente carichi (e.g. Al^{3+} , Cr^{3+} , and Be^{2+}) e la base coniugata di un acido forte.

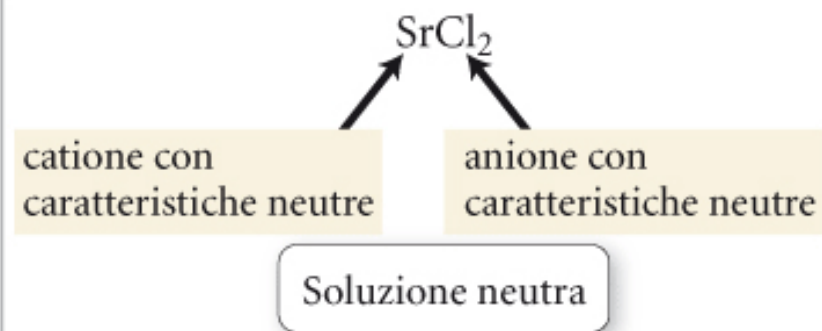


- **I cationi come l'alluminio, creano un complesso di coordinazione con l'acqua (Al^{3+} si comporta da acido di Lewis, mentre l'acqua si comporta da base di Lewis).**
- **L'esaacquoione di alluminio si comporta da acido debole di Brønsted-Lowry.**

Catione metallico	Raggio ionico, pm	$\rho \times 10^7$, Carica pm^{-3}	pK_a
Li^+	76	3.27	13.6
Na^+	102	1.53	14.2
K^+	138	0.680	14.5
Be^{2+}	45	23.2	5.4
Cu^{2+}	66	9.33	8.0
Ni^{2+}	69	8.35	9.9
Mg^{2+}	72	7.51	11.4
Zn^{2+}	74	7.00	9.0
Co^{2+}	74	7.00	9.7
Mn^{2+}	83	5.23	10.6
Ca^{2+}	100	3.22	12.8
Al^{3+}	53	23.8	5.0
Cr^{3+}	61	17.0	4.0
Ti^{3+}	67	13.5	2.2
Fe^{3+}	78	9.19	2.2

La pK_a di H_3O^+ è -1.7 e la pK_a dell'acqua è 15.7 .

(a) Il catione Sr^{2+} è il controione di una base forte $[\text{Sr}(\text{OH})_2]$ e quindi ha caratteristiche neutre. L'anione Cl^- è la base coniugata dell'acido forte HCl e quindi ha caratteristiche neutre. Di conseguenza una soluzione acquosa di SrCl_2 è neutra (né acida né basica).



(b) Il catione Al^{3+} è piccolo e con elevata carica (non è un metallo alcalino o alcalino-terroso) ed è quindi un acido debole. L'anione Br^- è la base coniugata dell'acido forte HBr e quindi mostra caratteristiche neutre. Di conseguenza una soluzione acquosa di AlBr_3 è acida.



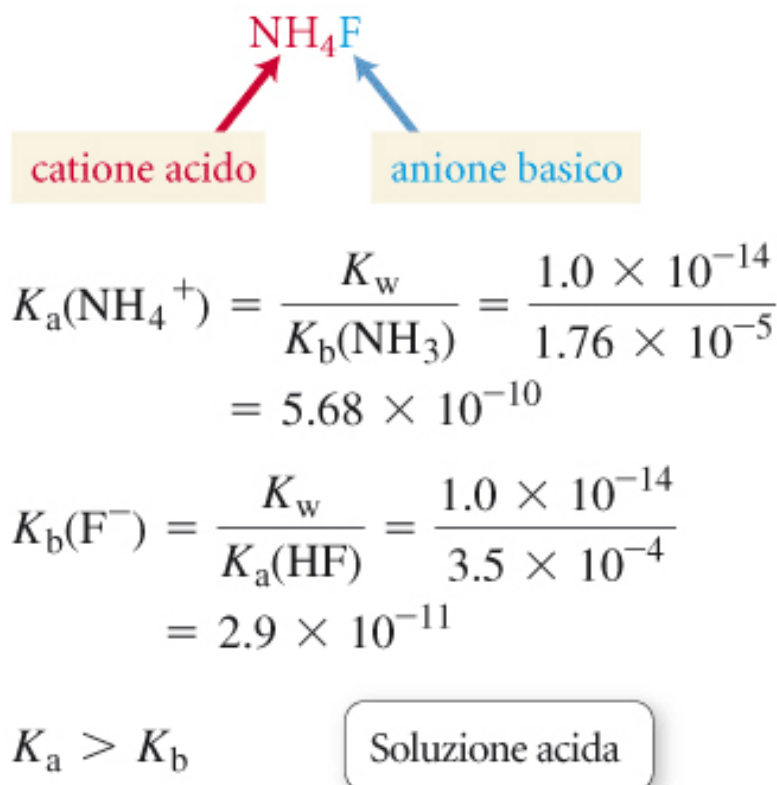
(c) Il catione CH_3NH_3^+ è l'acido coniugato della base debole CH_3NH_2 ed ha quindi caratteristiche acide. L'anione NO_3^- è la base coniugata dell'acido forte HNO_3 e mostra quindi caratteristiche neutre. Di conseguenza una soluzione acquosa di $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{NO}_3$ è acida.



(d) Il catione Na^+ è il controione di una base forte ed ha quindi caratteristiche neutre. L'anione HCOO^- è la base coniugata dell'acido debole HCOOH e quindi presenta caratteristiche basiche. Di conseguenza una soluzione acquosa di HCOONa è basica.

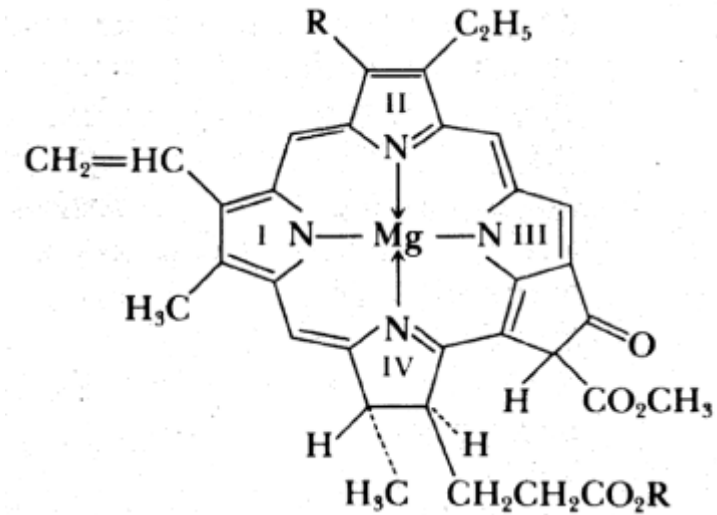


(e) Lo ione NH_4^+ è l'acido coniugato della base debole NH_3 e quindi ha caratteristiche acide. Lo ione F^- è la base coniugata dell'acido debole HF ed ha quindi caratteristiche basiche. Per determinare le caratteristiche acido-base della soluzione bisogna confrontare il valori della K_a relativa al catione acido con quello della K_b dell'anione basico. Per ottenere i valori di K_a e K_b dell'acido e della base coniugata si utilizzi $K_a \times K_b = K_w$.

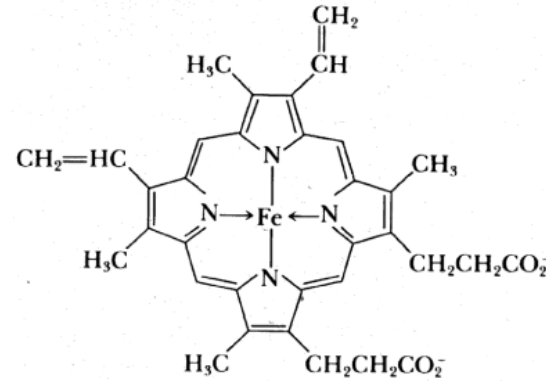


Dato che K_a è maggiore di K_b la soluzione è acida.

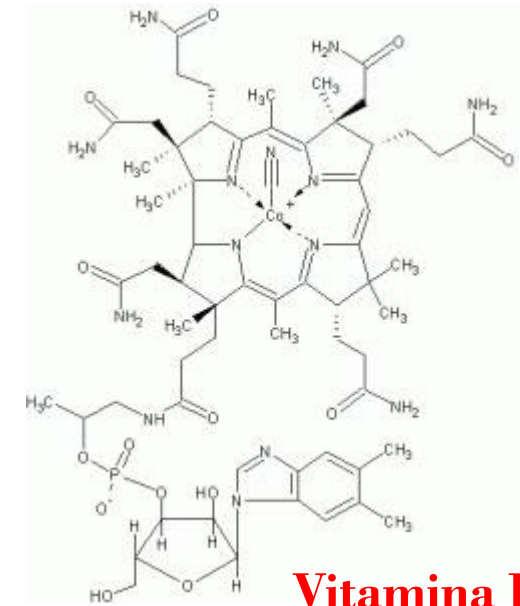
Complessi di coordinazione di interesse bioinorganico



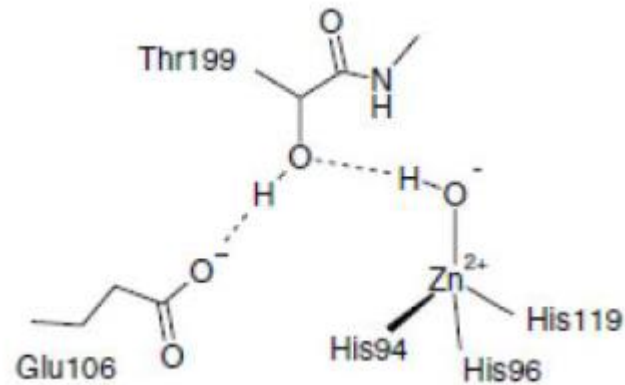
Clorofilla: fotosintesi



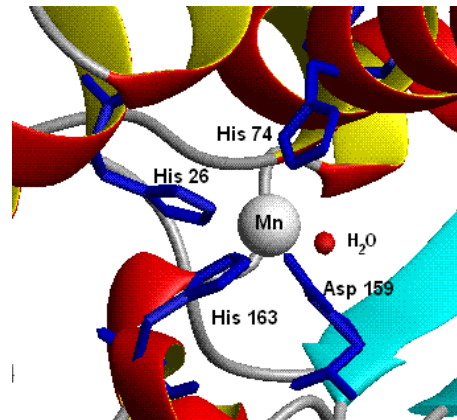
Heme: trasporto di ossigeno



Vitamina B12



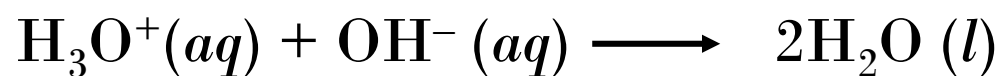
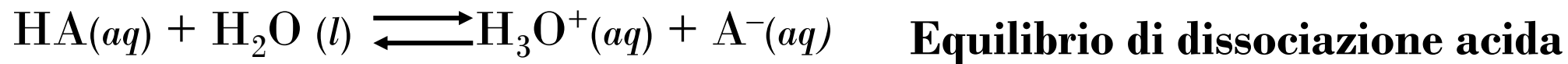
**Metalloenzima dello zinco:
anidrasi carbonica**



**Metalloenzima del manganese:
superdossido dismutasi**

Neutralizzazione di acidi deboli

Cosa succede se si aggiunge una base forte ad una soluzione di acido debole?



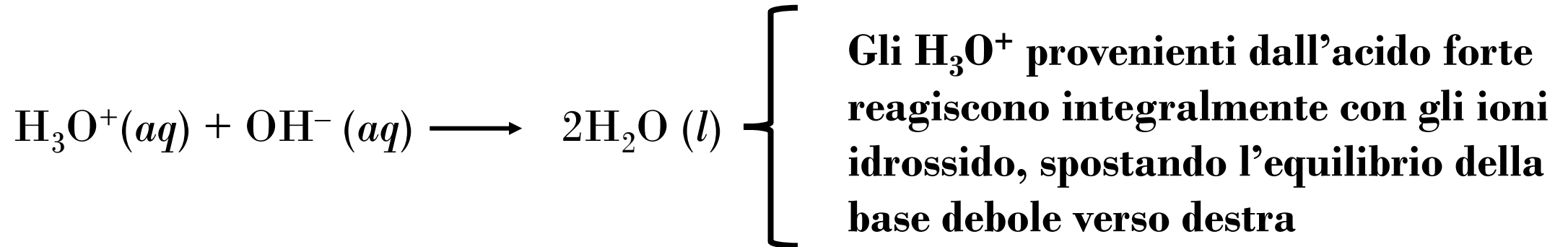
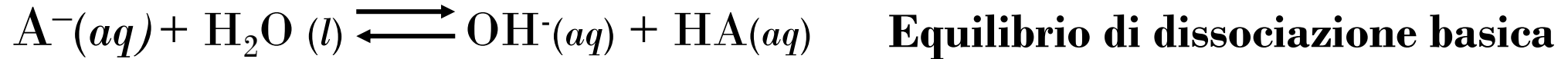
Gli OH⁻ provenienti dalla base forte reagiscono integralmente con gli ioni idrossonio, spostando l'equilibrio dell'acido debole verso destra



In definitiva, la base forte viene neutralizzata dall'acido debole che si trasforma nella sua base coniugata

Neutralizzazione di basi deboli

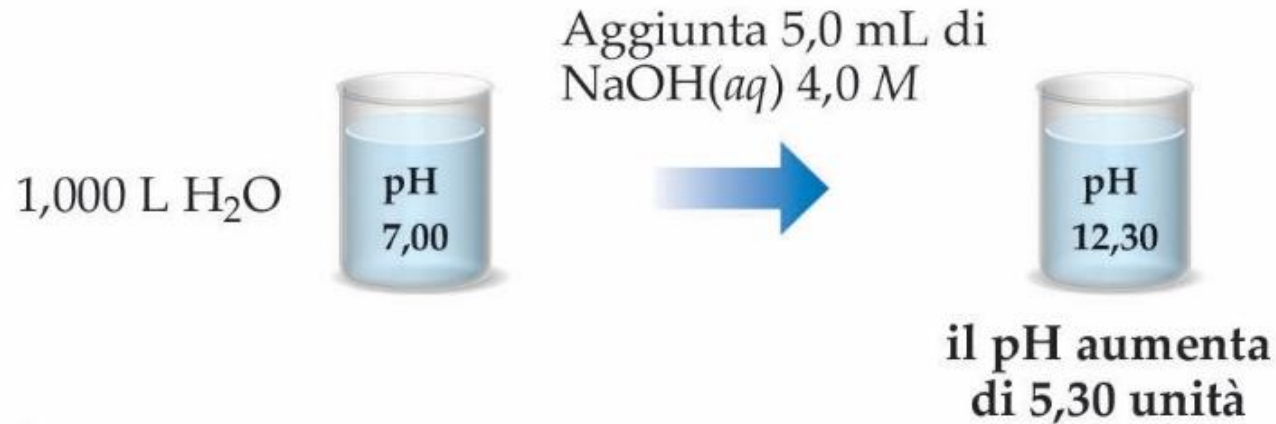
Cosa succede se si aggiunge un acido forte ad una soluzione di base debole?



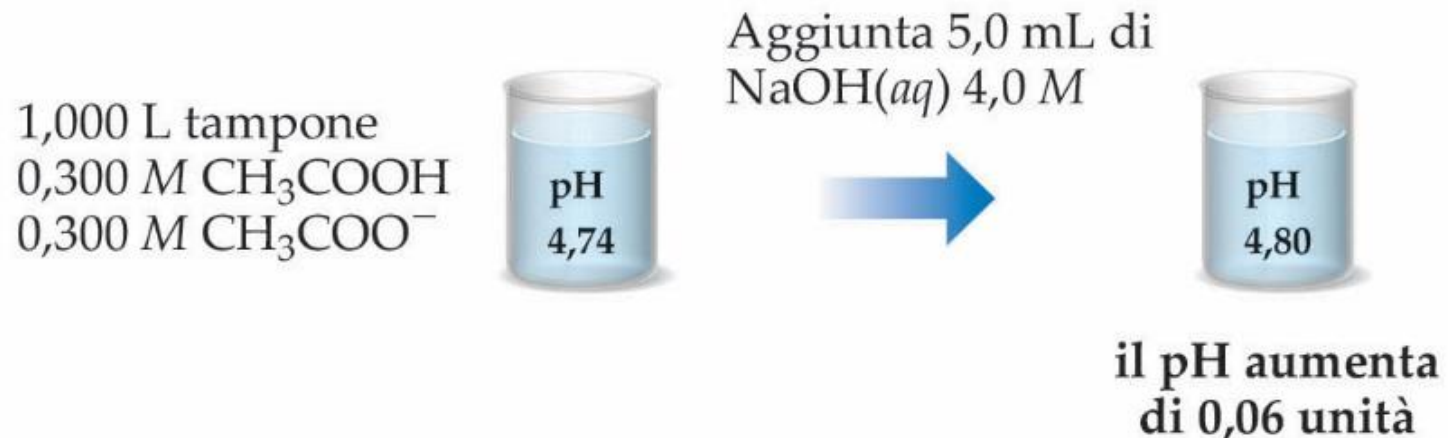
In definitiva, l'acido forte viene neutralizzato dalla base debole che si trasforma nel suo acido coniugato

Soluzioni tampone

Una soluzione che contiene un acido debole e la sua base coniugata è in grado di neutralizzare l'effetto dell'aggiunta sia di acidi forti che di basi forti. Si forma un **TAMPONE**

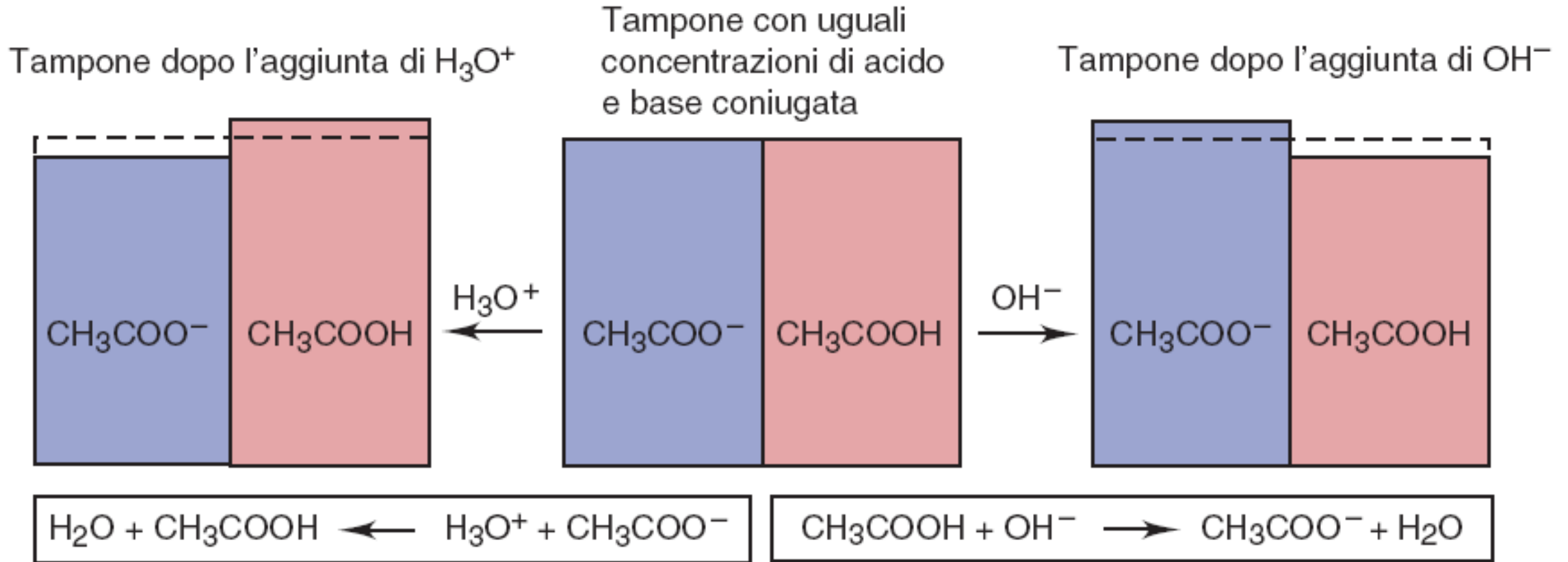


In acqua pura l'aggiunta di una base forte produce una forte variazione di pH



Se invece in acqua è presente una soluzione tampone, la stessa aggiunta di base forte produce una minima variazione di pH

Come funziona un tampone



Tutto l'acido forte aggiunto viene consumato dalla base debole

Tutta la base forte aggiunta viene consumata dall'acido debole

Formazione delle soluzioni tampone

Per ottenere una soluzione tampone è necessario che siano presenti un acido debole e la sua base coniugata in quantità comparabili

Selezionare un acido debole con pK_a vicino al pH desiderato.

Calcolare il rapporto $\frac{[\text{base coniugata}]}{[\text{acido}]}$ richiesto per dare il pH desiderato.

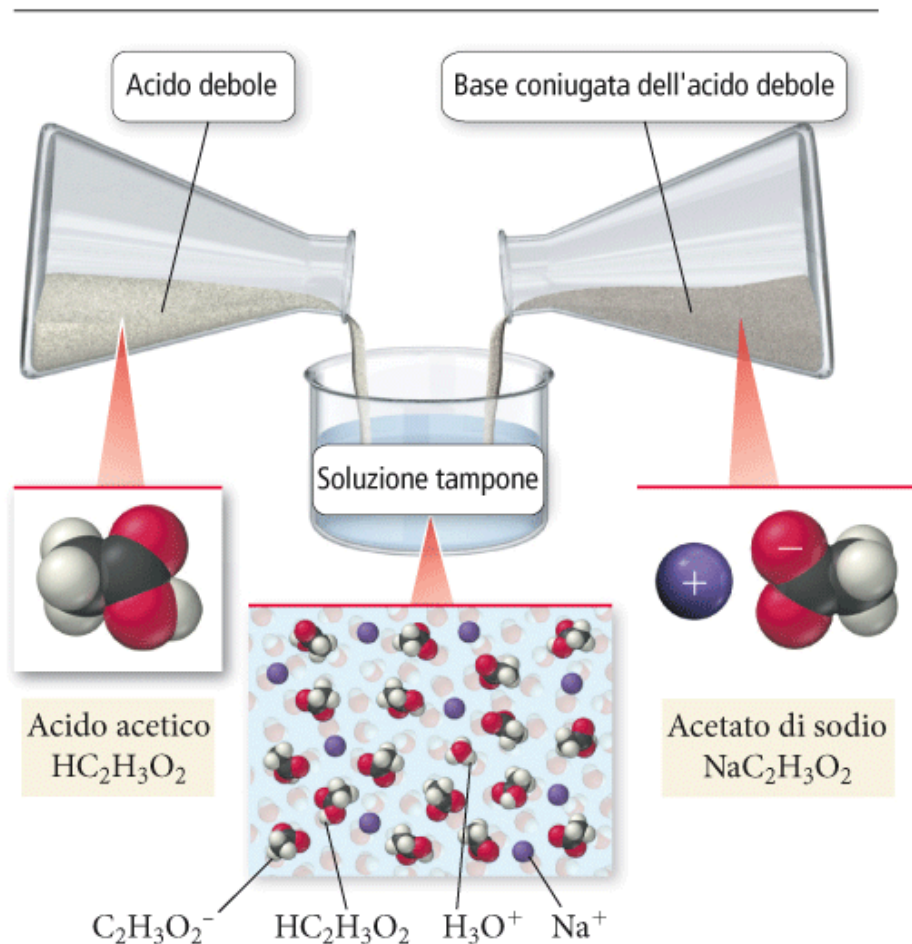
Calcolare le concentrazioni di base coniugata ed acido.

Equazione di Henderson Hasselbalch

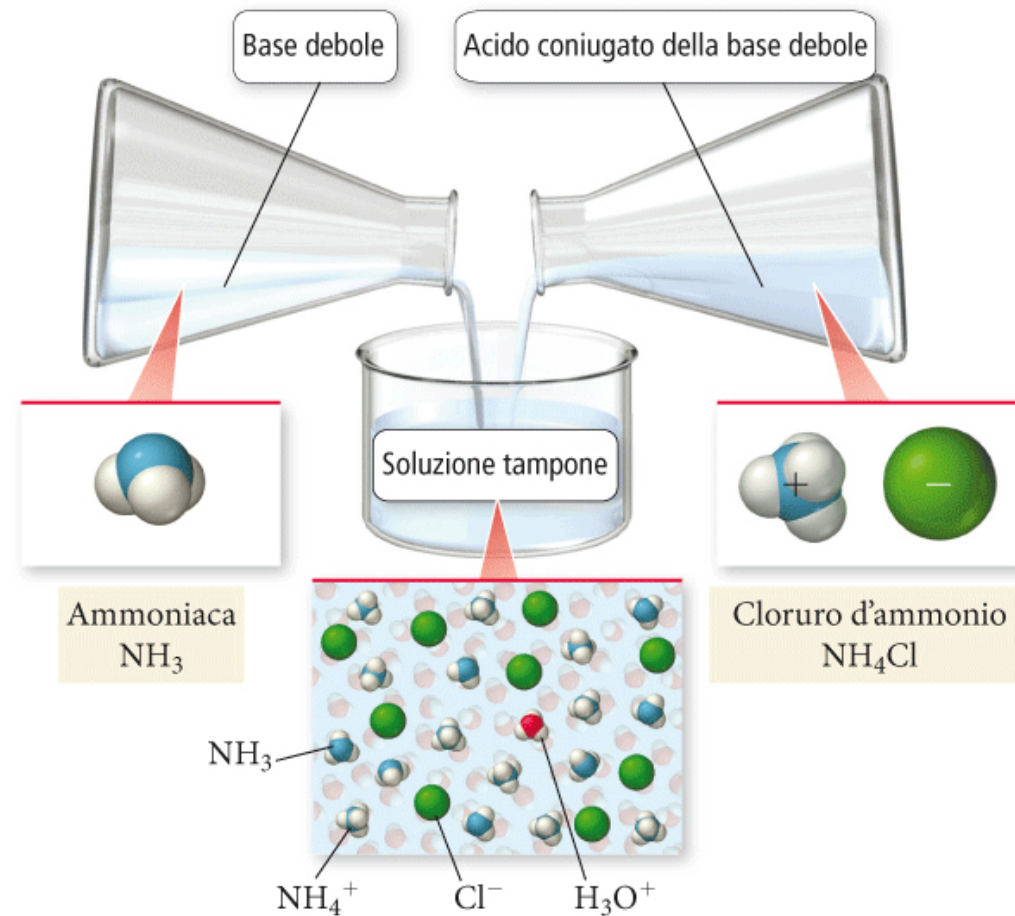
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base coniugata}]}{[\text{acido}]}$$

Maggiori sono le concentrazioni, maggiore è la resistenza del tampone all'aggiunta di base o acido forte

Esempi di tamponi

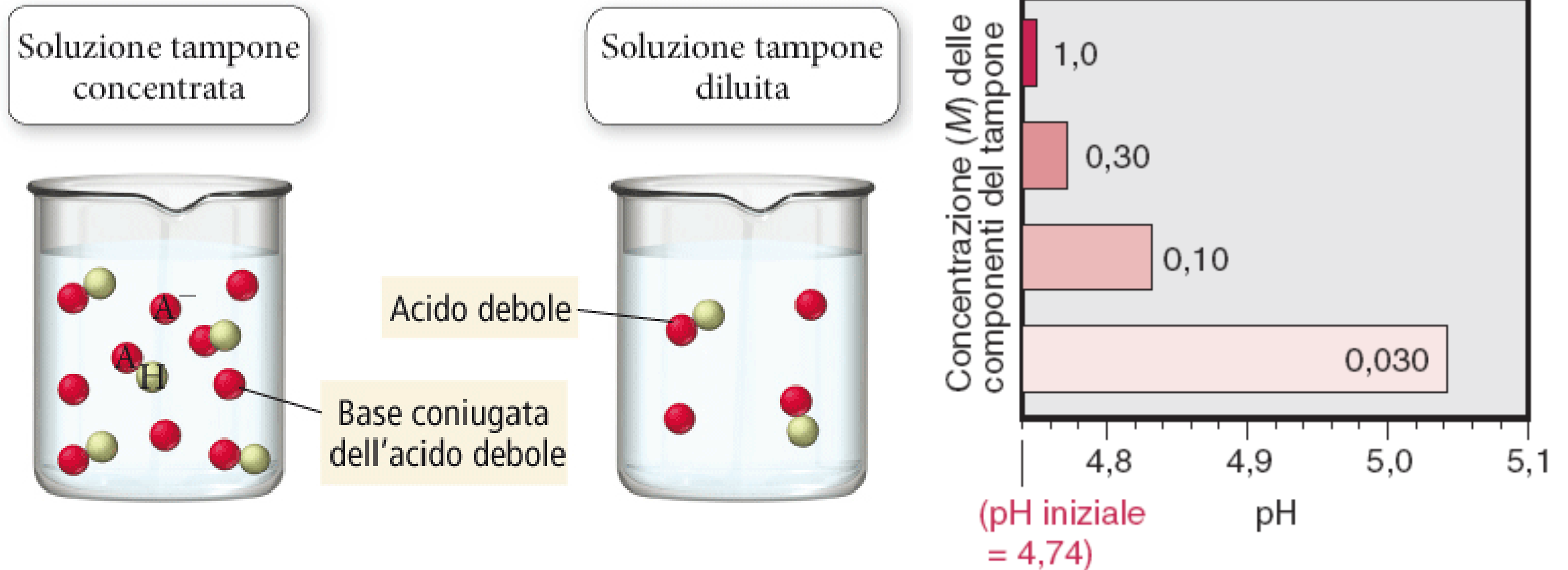


Il pKa dell'acido acetico è 4.74, quindi tampona bene attorno a questo valore di pH



Il pKa dello ione ammonio è 9.26, quindi tampona bene attorno a questo valore di pH

Effetto della concentrazione del tampone



A parità di aggiunta di base forte la soluzione tampone più concentrata mostra una variazione di pH più bassa.

Esempio 17.4 Impiego dell'equazione di Henderson–Hasselbalch per calcolare il pH di una soluzione tampone composta da una base debole e dal suo acido coniugato

Calcolare il pH di una soluzione tampone 0.50 M in NH_3 e 0.20 M in NH_4Cl utilizzando l'equazione di Henderson–Hasselbalch. Per l'ammoniaca, $\text{p}K_b = 4.75$.

RISULTATO

Dato che il valore di K_b dell'ammoniaca (1.76×10^{-5}) è molto più piccolo della concentrazione iniziale dell'ammoniaca stessa, è lecito utilizzare l'equazione di Henderson-Hasselbalch per calcolare il pH della soluzione tampone. Per prima cosa calcolare il valore di $\text{p}K_a$ dal valore di $\text{p}K_b$.

Sostituire i valori delle concentrazioni dei componenti del tampone nell'equazione di Henderson–Hasselbalch e calcolare il pH.

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$$

$$\text{p}K_a = 14 - \text{p}K_b$$

$$= 14 - 4.75$$

$$= 9.25$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]}$$

$$= 9.25 + \log \frac{0.50}{0.20}$$

$$= 9.25 + 0.40$$

$$= 9.65$$

Esempio 17.5 Preparazione di una soluzione tampone

Scegliere tra gli acidi seguenti il più opportuno da combinare con il sale sodico della sua base coniugata per preparare una soluzione tampone a pH 4.25. Una volta scelta la coppia acido/base, calcolare il rapporto tra la concentrazione dell'acido e della base coniugata necessario per ottenere pH 4.25.

acido cloroso (HClO_2) $\text{p}K_a = 1.95$

acido formico (HCHO_2) $\text{p}K_a = 3.74$

acido nitroso (HNO_2) $\text{p}K_a = 3.34$

acido ipocloroso (HClO) $\text{p}K_a = 7.54$

RISULTATO

La scelta cade sull'acido formico perché il suo $\text{p}K_a$ è molto vicino al valore di pH desiderato. Il rapporto tra le concentrazioni dell'acido e della base è calcolato utilizzando l'equazione di Henderson-Hasselbalch:

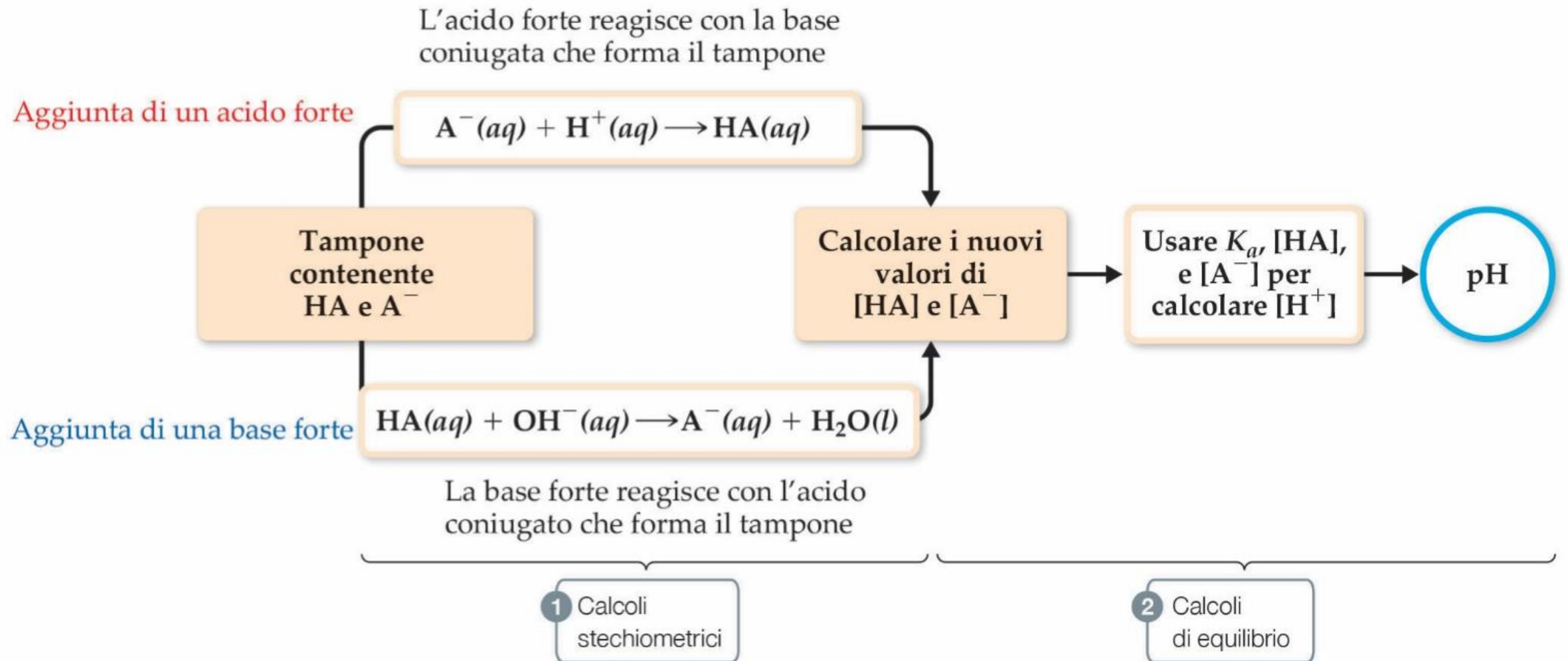
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]}$$

$$4.25 = 3.74 + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]}$$

$$\log \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]} = 4.25 - 3.74$$
$$= 0.51$$

$$\frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]} = 10^{0.51}$$
$$= 3.24$$

Calcolo del pH di un tampone dopo l'aggiunta di un acido forte o di una base forte



Calcola il pH del sistema tampone $0.30 \text{ M NH}_3/0.36 \text{ M NH}_4\text{Cl}$. Qual è il pH dopo l'aggiunta di $20,0 \text{ mL}$ di $\text{NaOH } 0.050 \text{ M}$ a 80.0 mL della soluzione tampone?



$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \text{p}K_a = 9.25 \quad \text{pH} = 9.25 + \log \frac{[0.30]}{[0.36]} = 9.17$$

Calcolo del pH iniziale con la Henderson Hasselbalch

	$\text{NH}_4^+ (aq) + \text{OH}^- (aq) \longrightarrow \text{H}_2\text{O} (l) + \text{NH}_3 (aq)$			
inizio (moli)	0.029	0.001	0.024	Calcolo delle concentrazioni dopo la neutralizzazione della base forte
fine (moli)	0.028	0.0	0.025	

Volume finale = $80.0 \text{ mL} + 20.0 \text{ mL} = 100 \text{ mL}$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{0.028}{0.10} \quad [\text{NH}_3] = \frac{0.025}{0.10} \quad \text{pH} = 9.25 + \log \frac{[0.25]}{[0.28]} = 9.20$$

Calcolo del pH finale con la Henderson Hasselbalch

Come è stato discusso all'inizio di questo capitolo, il sangue contiene diversi sistemi tampone di cui il più importante è costituito dalla coppia acido carbonico/ione bicarbonato. La concentrazione tipica dei componenti di questo tampone è: $[\text{HCO}_3^-] = 0.024 \text{ M}$ e $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 0.0012 \text{ M}$. Per l'acido carbonico alla temperatura corporea $\text{p}K_a = 6.1$.

Il valore normale del pH sanguigno può essere calcolato sostituendo questi valori nell'equazione di Henderson-Hasselbalch:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]} \\ &= 6.1 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \\ &= 6.1 + \log \frac{0.024 \text{ M}}{0.0012 \text{ M}} \\ &= 7.4 \end{aligned}$$

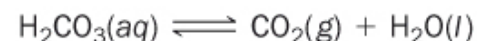
Il sangue in condizioni normali presenta un pH di 7.4. Notare che la concentrazione dello ione bicarbonato è 20 volte più elevata di quella dell'acido carbonico e che il pH della soluzione tampone differisce più di un'unità di pH da $\text{p}K_a$.

Questo rende il tampone più efficace a neutralizzare gli acidi che le basi. Questa caratteristica è necessaria perché i metaboliti, prodotti dall'organismo e presenti a livello ematico, sono in genere acidi. Ad esempio, durante l'esercizio fisico il corpo produce acido lattico ($\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$) che entra nel flusso sanguigno e deve quindi essere neutralizzato.

Il bicarbonato neutralizza l'acido lattico secondo l'equazione:



Poi l'enzima anidrasi carbonica catalizza la conversione dell'acido carbonico prodotto in diossido di carbonio e acqua:



Infine, il diossido di carbonio viene eliminato dal corpo attraverso la respirazione. Quando vengono prodotte grandi quantità di acido lattico, è necessario aumentare la frequenza respiratoria per eliminare la maggiore quantità di CO_2 formatasi. Il risultato di tale processo è il fiatone che accompagna l'esercizio fisico.

RIFLETTI E RISPONDI

Una persona che pesa 70 kg possiede un volume di sangue di circa 5.0 L. Considerando le concentrazioni di acido carbonico e ione bicarbonato definite in precedenza, calcolare il volume di HCl 6.0 M che può essere neutralizzato dal sangue senza che il suo pH scenda al di sotto di 7 (che equivarrebbe alla morte dell'individuo).

► Il sangue presenta normalmente un pH = 7.4.



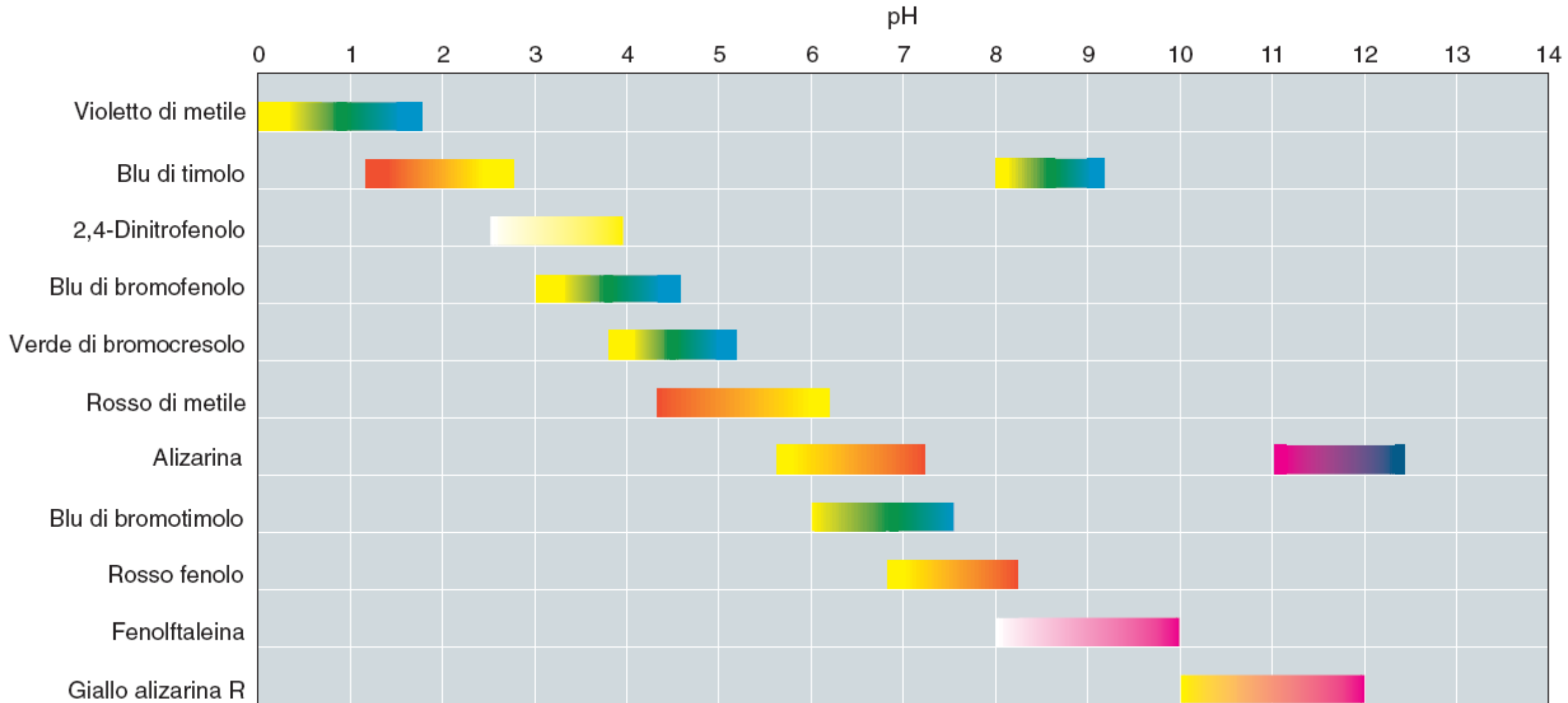
Indicatori acido base



Variazione di colore dell'indicatore blu di bromotimolo

Gli indicatori sono acidi deboli organici le cui forme acida e basica hanno colori diversi. Il viraggio (la variazione di colore) avviene in un intervallo di 2 unità di pH. La forma acida del blu di bromotimolo è gialla (*a sinistra*) e la forma basica è blu (*a destra*). Nell'intervallo di pH in cui l'indicatore vira, sono presenti entrambe le forme e la miscela appare verdastra (*al centro*).

Intervallo di viraggio di alcuni indicatori acido base



Le titolazioni

Titolare significa determinare la concentrazione (titolo) di un acido o di una base

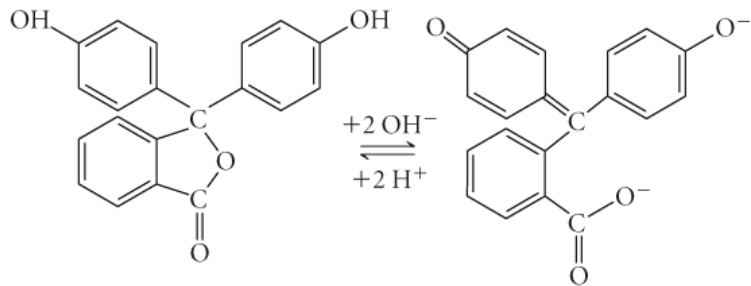
La titolazione è una reazione di neutralizzazione

Quando tutto l'acido o la base è stata neutralizzata, si raggiunge il punto di equivalenza, in cui le moli di titolante sono uguali alle moli di titolato.

$$n_{\text{titolante}} = n_{\text{titolato}} \rightarrow (MV)_{\text{titolante}} = (MV)_{\text{titolato}}$$

Gli indicatori acido base servono per identificare il punto di equivalenza attraverso un cambiamento del loro colore (viraggio)

Fenolftaleina, un indicatore di uso comune



Ambiente acido: soluzione incolore

Ambiente basico: soluzione rosa

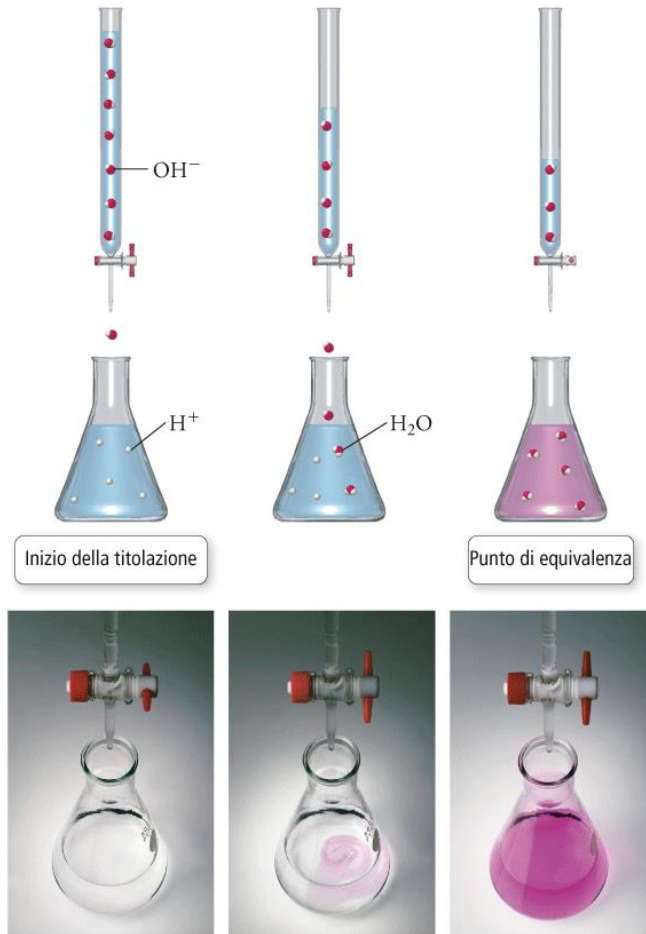


pH (rispetto al pK _a)	rapporto $\frac{[In^-]}{[HIn]}$	Colorazione della soluzione con l'indicatore
pH = pK _a	$\frac{[In^-]}{[HIn]} = 10^0 = 1$	Colorazione intermedia
pH = pK _a + 1	$\frac{[In^-]}{[HIn]} = 10^1 = 10$	Colorazione di In ⁻
pH = pK _a - 1	$\frac{[In^-]}{[HIn]} = 10^{-1} = 0.10$	Colorazione di HIn

Titolazione di un acido forte

In questo caso si aggiunge una base forte a concentrazione nota fino a quando non è stato neutralizzato tutto l'acido forte (punto di equivalenza)

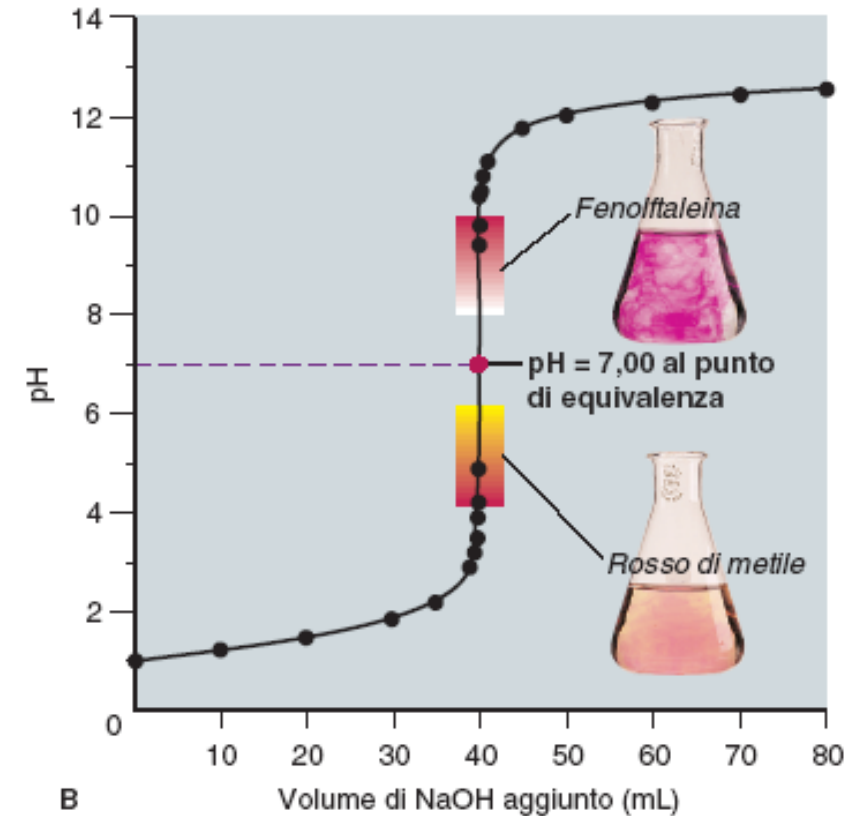
Quando si titola un acido o una base forte, il pH al punto di equivalenza è 7



Volume di NaOH aggiunto (mL)	pH
00,00	1,00
10,00	1,22
20,00	1,48
30,00	1,85
35,00	2,18
39,00	2,89
39,50	3,20
39,75	3,50
39,90	3,90
39,95	4,20
39,99	4,90
40,00	7,00
40,01	9,40
40,05	9,80
40,10	10,40
40,25	10,50
40,50	10,79
41,00	11,09
45,00	11,76
50,00	12,05
60,00	12,30
70,00	12,43
80,00	12,52

A

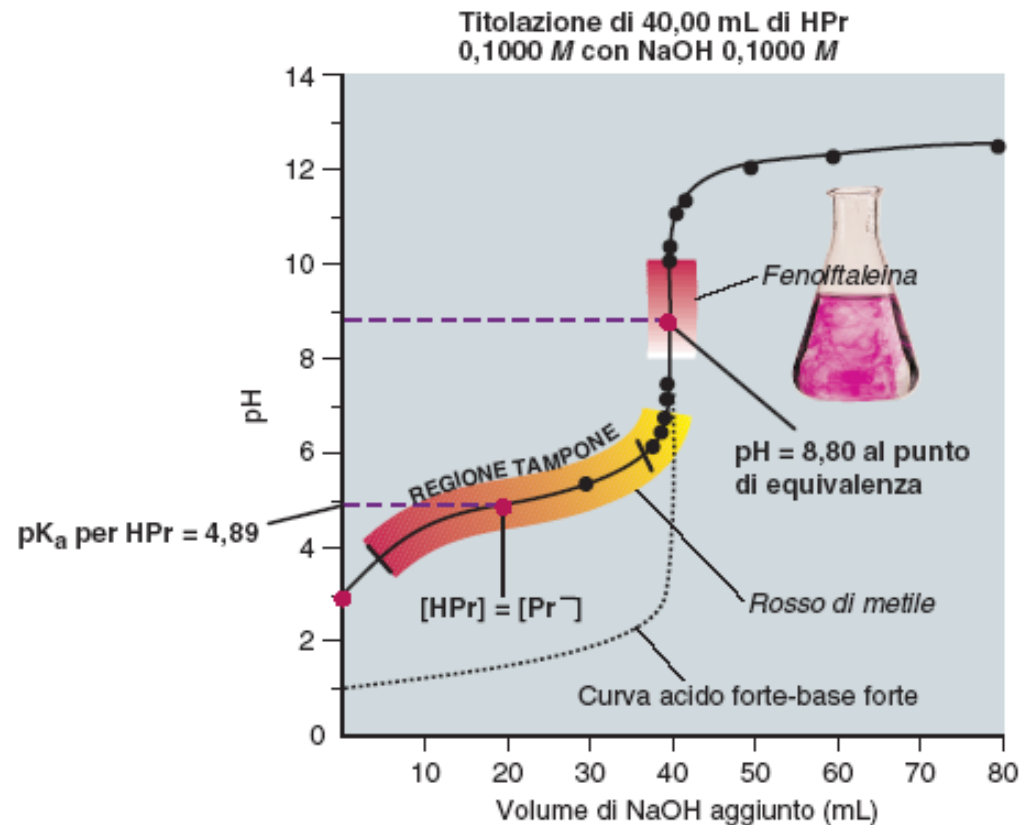
Titolazione di 40,00 mL di HCl 0,1000 M con NaOH 0,1000 M



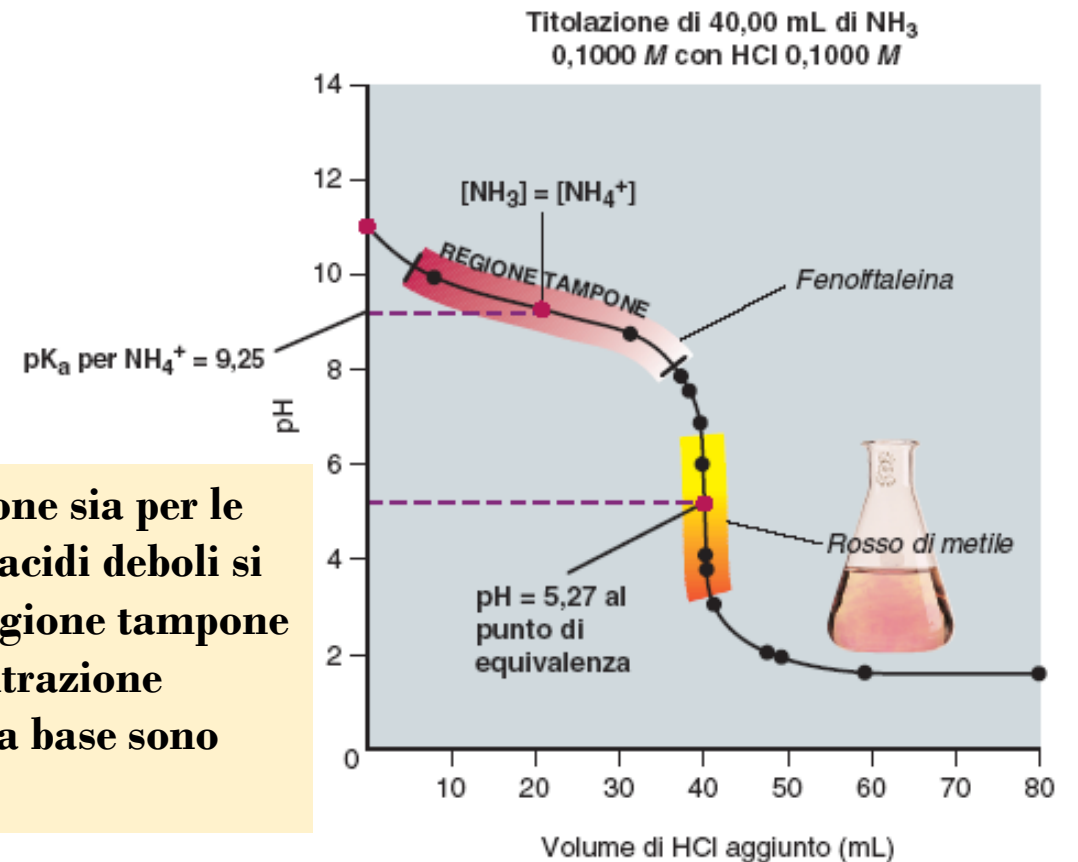
B

Titolazione di un acido (base) debole

In questo caso si aggiunge una base forte a concentrazione nota fino a quando non è stato neutralizzato tutto l'acido. Quando si titola un acido debole, il pH al punto di equivalenza > 7



In questo caso si aggiunge un acido forte a concentrazione nota fino a quando non è stato neutralizzato tutta la base debole. Quando si titola una base debole, il pH al punto di equivalenza < 7



A meta titolazione sia per le basi che per gli acidi deboli si passa da una regione tampone in cui la concentrazione dell'acido e della base sono paragonabili

Esempio 17.7 Curva di titolazione di un acido debole con una base forte

Un campione di 40.0 mL di una soluzione 0.100 M di HNO_2 è titolata con una soluzione 0.200 M di KOH. Calcolare:

- (a) il volume necessario per raggiungere il punto di equivalenza;
- (b) il valore del pH dopo l'aggiunta di 5.00 mL di KOH;
- (c) il valore del pH a metà del punto di equivalenza.

RISULTATO

- (a) Al punto di equivalenza il numero di moli di base aggiunte eguaglia il numero di moli iniziali dell'acido in soluzione. Iniziare calcolando il numero di moli dell'acido presenti in soluzione, che saranno uguali al numero di moli di KOH necessario per raggiungere il punto di equivalenza.

Calcolare il volume di KOH corrispondente alle moli trovate.

$$\begin{aligned}\text{moli di HNO}_2 &= 0.0400 \text{ L} \times \frac{0.100 \text{ mol}}{\text{L}} \\ &= 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\text{moli di KOH} = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\begin{aligned}\text{volume della soluzione di KOH} &= 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{1 \text{ L}}{0.200 \text{ mol}} \\ &= 0.0200 \text{ L} \\ &= 20.0 \text{ mL}\end{aligned}$$

(b) Usare la concentrazione della soluzione di KOH per calcolare le moli di OH^- presenti in 5.00 mL di soluzione. Preparare una tabella che riporti le quantità molari delle specie HNO_2 e NO_2^- prima e dopo l'aggiunta dei 5.00 mL di KOH. L'aggiunta di KOH consuma in misura stechiometrica la quantità di HNO_2 e allo stesso tempo aumenta la quantità di NO_2^- . Dato che la soluzione contiene quantità significative di un acido debole e della sua base coniugata, il pH è quello di una soluzione tampone e viene calcolato con l'equazione di Henderson-Hasselbalch; il $\text{p}K_a$ dell'acido nitroso vale 3.34.

$$\begin{aligned} \text{moli di OH}^- &= 5.00 \times 10^{-3} \text{ L} \times \frac{0.200 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \\ &= 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

	$\text{OH}^-(aq)$	+ $\text{HNO}_2(aq)$	\longrightarrow	$\text{H}_2\text{O}(l)$	+ $\text{NO}_2^-(aq)$
Prima dell'aggiunta	$\approx 0.00 \text{ mol}$	$4.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$	—	—	0.00 mol
Aggiunta	$1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$	—	—	—	—
Dopo l'aggiunta	$\approx 0.00 \text{ mol}$	$3.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$	—	—	$1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]} \\ &= 3.34 + \log \frac{1.00 \times 10^{-3}}{3.00 \times 10^{-3}} \\ &= 3.34 - 0.48 = 2.86 \end{aligned}$$

(c) Al punto di semiequivalenza le moli di base aggiunte sono pari a metà delle moli dell'acido inizialmente presenti in soluzione. La base ha quindi convertito metà dell'acido debole nella sua base coniugata e quindi il pH è uguale al $\text{p}K_a$ dell'acido.

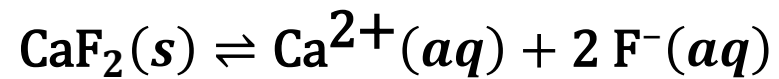
	$\text{OH}^-(aq)$	+ $\text{HNO}_2(aq)$	\longrightarrow	$\text{H}_2\text{O}(l)$	+ $\text{NO}_2^-(aq)$
Prima dell'aggiunta	$\approx 0.00 \text{ mol}$	$4.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$	—	—	0.00 mol
Aggiunta	$2.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$	—	—	—	—
Dopo l'aggiunta	$\approx 0.00 \text{ mol}$	$2.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$	—	—	$2.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]} \\ &= 3.34 + \log \frac{2.00 \times 10^{-3}}{2.00 \times 10^{-3}} = 3.34 + 0 = 3.34 \end{aligned}$$

Equilibri di solubilità



In presenza di corpo di fondo si instaura un equilibrio di dissociazione a cui è possibile associare una costante



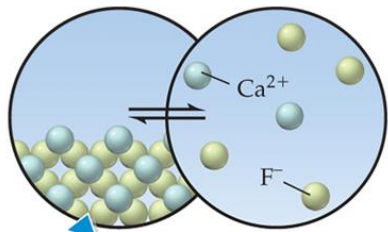
$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2$$

Il fluoruro di calcio è un sale poco solubile

La costante di equilibrio si chiama costante del prodotto di solubilità (K_{ps})

Solubilità molare

La solubilità è definita come la quantità massima di un soluto che si può sciogliere in una certa quantità di solvente



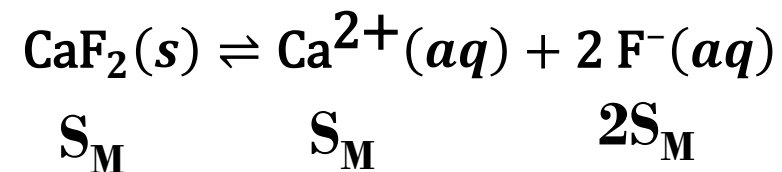
Se il soluto si misura in moli e il solvente in litri (ipotizzando che la presenza del soluto non alteri il volume del solvente), si ottiene la solubilità molare

In un litro di acqua non si possono solubilizzare più di 15.6 mg di CaF_2 , quindi la sua solubilità molare (S_M) sarà $2.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

$$\frac{\frac{0.0156 \text{ g}}{78.074 \text{ g/mol}}}{1 \text{ L}} = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Relazione tra solubilità molare e costante del prodotto di solubilità

Se si conosce la solubilità di un elettrolita si possono conoscere anche le concentrazioni degli ioni che si dissociano



Infine è possibile scrivere la costante del prodotto di solubilità in termini di solubilità dell'elettrolita considerato

Dall'equazione di dissociazione bilanciata si evince che la concentrazione degli ioni calcio corrisponde alla solubilità del sale, mentre quella degli ioni fluoruro è il doppio

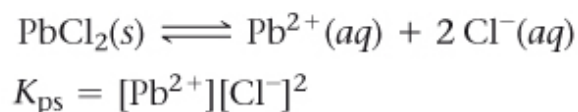
$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2 = S_M \cdot (2S_M)^2$$

Esempio 17.8 Calcolo della solubilità molare da K_{ps}

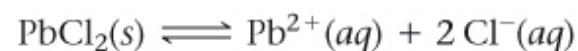
Calcolare la solubilità molare di PbCl_2 in acqua pura.

RISULTATO

Scrivere per prima cosa la reazione di dissoluzione di PbCl_2 solido nella fase acquosa e quindi la corrispondente espressione della K_{ps} .



Preparare una tabella ICE sulla base della stechiometria della reazione indicando le concentrazioni all'equilibrio di Pb^{2+} e di Cl^{-} , che si formano in seguito alla dissoluzione parziale di PbCl_2 , in funzione di S , che è la quantità di PbCl_2 che si dissolve.



	$[\text{Pb}^{2+}]$	$[\text{Cl}^{-}]$
Inizio	0.00	0.00
Camb.	+S	+2S
Equil.	S	2S

Inserire le concentrazioni $[\text{Pb}^{2+}]$ e $[\text{Cl}^{-}]$ espresse in funzione di S nell'equazione per il calcolo di K_{ps} .

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^{-}]^2$$

$$= S(2S)^2 = 4S^3$$

Inserire il valore numerico della costante K_{ps} (Tabella 17.2) e ricavare il valore di S .

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}}$$

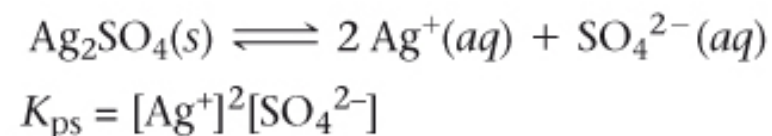
$$S = \sqrt[3]{\frac{1.17 \times 10^{-5}}{4}} = 1.43 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Esempio 17.9 Calcolo del valore di K_{ps} dalla solubilità molare

La solubilità molare di Ag_2SO_4 nell'acqua pura è 1.4×10^{-2} M. Calcolare K_{ps} .

RISULTATO

Scrivere l'equazione dell'equilibrio di dissoluzione del Ag_2SO_4 solido negli ioni costituenti in acqua e quindi l'espressione della costante K_{ps} corrispondente.



Usare la tabella ICE per definire le concentrazioni all'equilibrio di SO_4^{2-} e Ag^+ in termini di S , la quantità di Ag_2SO_4 che si dissolve.



	$[\text{Ag}^+]$	$[\text{SO}_4^{2-}]$
Inizio	0.00	0.00
Camb.	+2S	+S
Equil.	2S	S

Sostituire le espressioni di $[\text{Ag}^+]$ e $[\text{SO}_4^{2-}]$ all'equilibrio nell'equazione della costante K_{ps} . Sostituire il valore numerico della solubilità molare S nell'equazione e ricavare K_{ps} .

$$\begin{aligned}K_{ps} &= [\text{Ag}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}] \\&= (2S)^2S \\&= 4S^3 \\&= 4(1.4 \times 10^{-2})^3 \\&= 1.1 \times 10^{-5}\end{aligned}$$

Tabella 19.2 Costanti prodotto di solubilità (K_{ps}) per alcuni scelti composti ionici a 25 °C

Nome, Formula	K_{ps}
Idrossido di alluminio, $\text{Al}(\text{OH})_3$	3×10^{-34}
Carbonato di cobalto(II), CoCO_3	$1,0 \times 10^{-10}$
Idrossido di ferro(II), $\text{Fe}(\text{OH})_2$	$4,1 \times 10^{-15}$
Fluoruro di piombo(II), PbF_2	$3,6 \times 10^{-8}$
Solfato di piombo(II), PbSO_4	$1,6 \times 10^{-8}$
Ioduro di mercurio(I), Hg_2I_2	$4,7 \times 10^{-29}$
Solfuro d'argento, Ag_2S	8×10^{-48}
Iodato di zinco, $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$	$3,9 \times 10^{-6}$

Tabella 19.3 Relazione tra K_{ps} e solubilità a 25 °C

Numero di ioni	Formula	Catione:Anione	K_{ps}	Solubilità (M)
2	MgCO_3	1:1	$3,5 \times 10^{-8}$	$1,9 \times 10^{-4}$
2	PbSO_4	1:1	$1,6 \times 10^{-8}$	$1,3 \times 10^{-4}$
2	BaCrO_4	1:1	$2,1 \times 10^{-10}$	$1,4 \times 10^{-5}$
3	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1:2	$6,5 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-2}$
3	BaF_2	1:2	$1,5 \times 10^{-6}$	$7,2 \times 10^{-3}$
3	CaF_2	1:2	$3,2 \times 10^{-11}$	$2,0 \times 10^{-4}$
3	Ag_2CrO_4	2:1	$2,6 \times 10^{-12}$	$8,7 \times 10^{-5}$

Fattori che influenzano la solubilità:

Effetto dello ione comune

Quando uno ione a comune viene aggiunto a una soluzione satura di un composto ionico, la solubilità diminuisce e ulteriore composto precipita

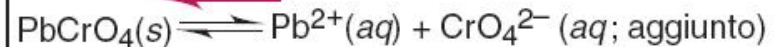
Il cromato di piombo(II), un sale poco solubile, forma una soluzione acquosa satura



A



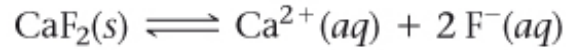
B



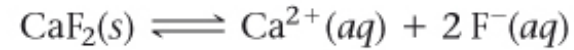
Quando si aggiunge una soluzione di Na_2CrO_4 , la quantità di $\text{PbCrO}_4(s)$ aumenta, indicando una minore solubilità in presenza dello ione a comune, CrO_4^{2-} .

Esempio 17.10 Calcolo della solubilità molare in presenza di uno ione comune

Calcolare la solubilità molare di CaF_2 in una soluzione contenente NaF 0.100 M.



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2$$



	$[\text{Ca}^{2+}]$	$[\text{F}^{-}]$
Inizio	0.00	0.100
Camb.	+S	+2S
Equil.	S	0.100 + 2S

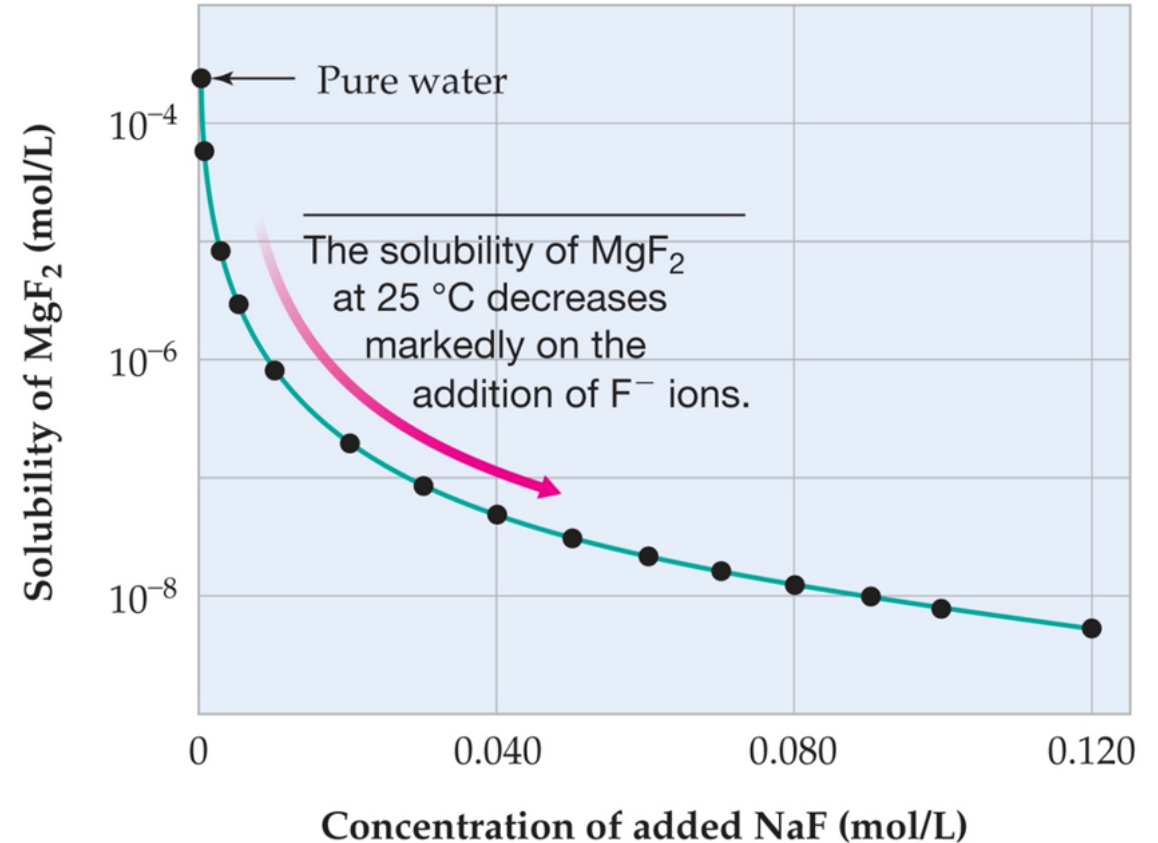
$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2$$

$$= S(0.100 + 2S)^2 \quad (S \text{ è piccola})$$

$$= S(0.100)^2$$

$$K_{ps} = S(0.100)^2$$

$$S = \frac{K_{ps}}{0.0100} = \frac{1.46 \times 10^{-10}}{0.0100} = 1.46 \times 10^{-8} \text{ M}$$

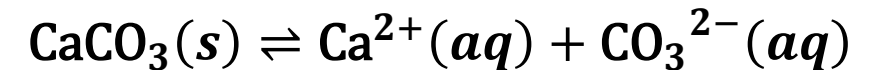


La solubilità del fluoruro di calcio in acqua pura è $2.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.
Quindi la sua solubilità in NaF 0.100 M è diminuita di 20000 volte!

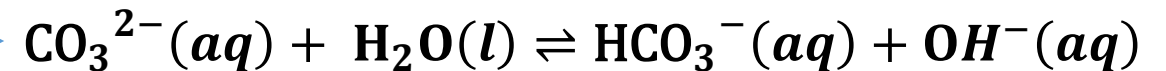
Fattori che influenzano la solubilità: Effetto del pH

Se gli ioni che provengono dalla dissociazione del sale si idrolizzano, allora anche il pH può influenzare la solubilità del sale:

- se lo ione è una base debole o forte, la solubilità sarà favorita in ambiente acido,
- se lo ione è un acido debole, la solubilità sarà favorita in ambiente basico

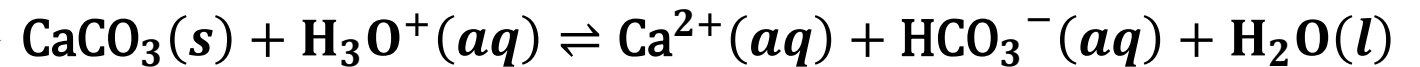


Lo ione carbonato è la base coniugata del bicarbonato, e in acqua si idrolizza



In acqua acida ($\text{pH} < 7$) gli OH^{-} vengono consumati e l'equilibrio si sposta verso destra

Quindi, complessivamente:



Il bicarbonato di calcio è molto più solubile del carbonato di calcio e rimane in soluzione

Esempio 17.11 Effetto del pH sulla solubilità

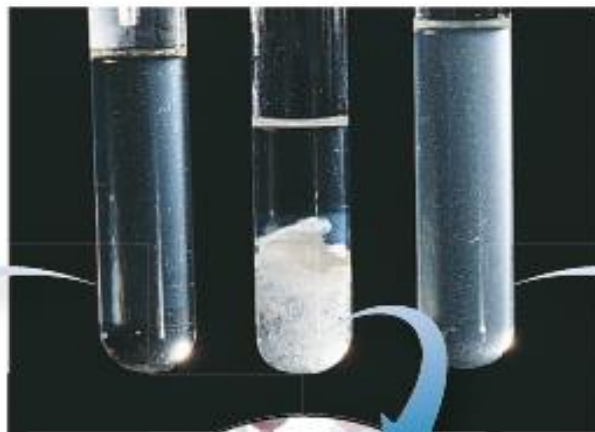
Indicare per ognuno dei seguenti composti se la solubilità è maggiore in soluzione acida o neutra.

(a) BaF_2 (b) AgI (c) Ca(OH)_2

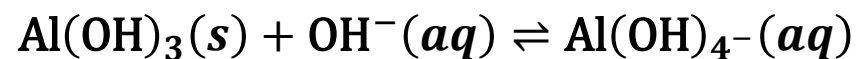
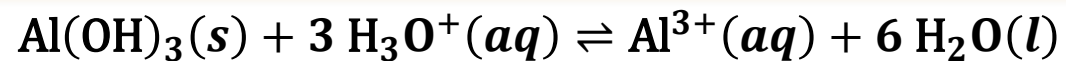
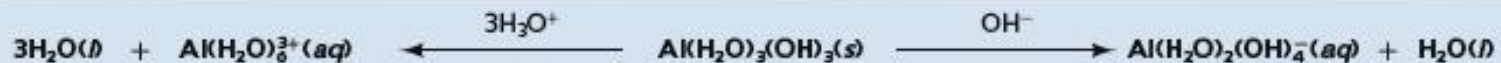
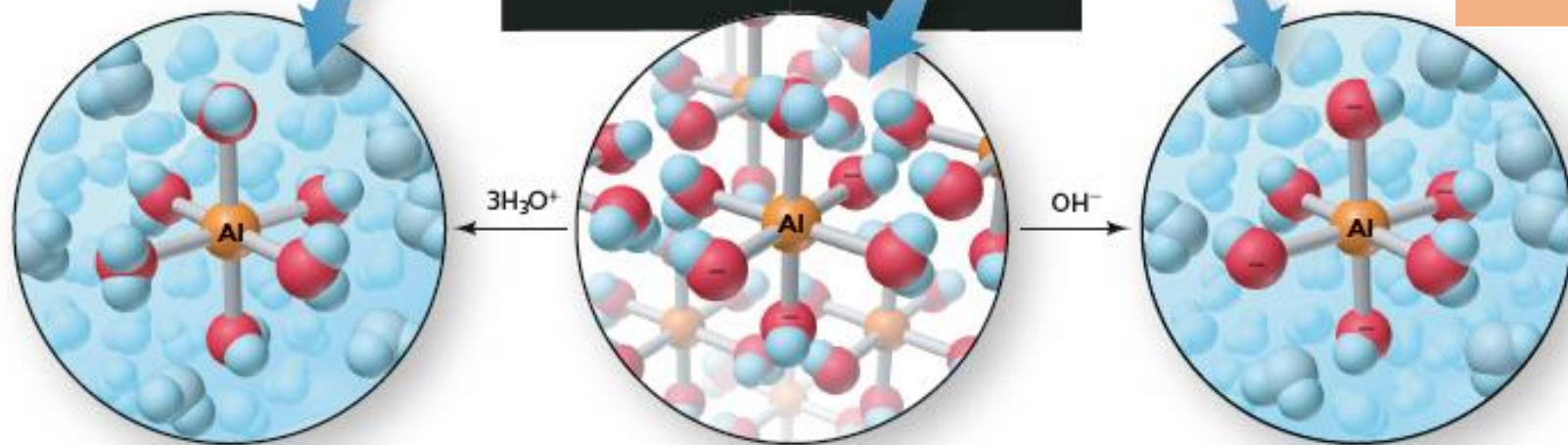
RISULTATO

- (a) La solubilità di BaF_2 è maggiore in soluzione acida perché lo ione F^- è una base debole (F^- è la base coniugata dell'acido debole HF e quindi si comporta da base debole).
- (b) La solubilità di AgI non aumenta in soluzione acida perché I^- non presenta caratteristiche basiche (I^- è la base coniugata dell'acido forte HI e quindi presenta caratteristiche neutre).
- (c) La solubilità di Ca(OH)_2 è maggiore in soluzione acida perché lo ione OH^- è una base forte.

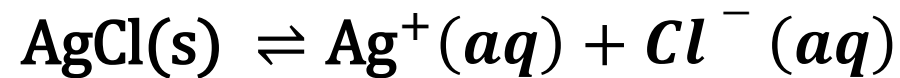
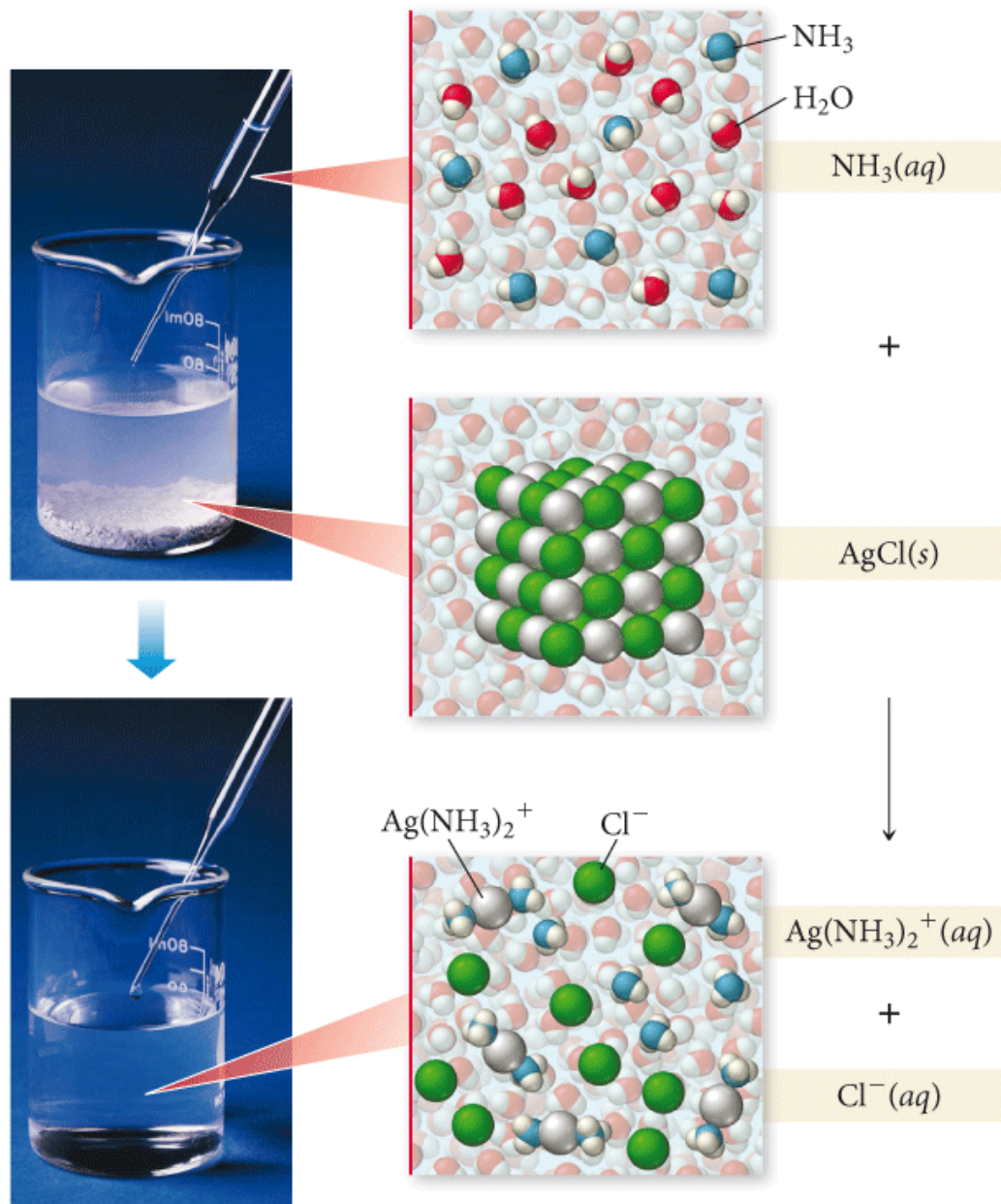
Fattori che influenzano la solubilità: sali anfoteri



Alcuni sali aumentano la loro solubilità sia in ambiente acido che in ambiente basico. In questo caso si parla di sali anfoteri



Fattori che influenzano la solubilità: formazione di ioni complessi



In presenza di basi di Lewis (per esempio ammoniaca), alcuni cationi possono formare degli ioni complessi, in cui il catione è circondato da una o più molecole complessanti



L'ammoniaca sottrae ioni Ag^+ dall'equilibrio di dissociazione spostando l'equilibrio verso destra e aumentando, quindi, la solubilità del sale

Precipitazione di composti ionici



Na_2CrO_4

AgNO_3

Ag_2CrO_4

Quando si mescolano due soluzioni di sali solubili, si potrebbe formare un precipitato se gli ioni mescolati formano un sale poco solubile

Come per ogni equilibrio, per stabilire se la precipitazione avverrà si deve confrontare il quoziente di reazione (che in questo caso si chiama prodotto ionico) con la costante del prodotto di solubilità

- **Se $Q > K_{ps}$: la soluzione è sovrasatura e la precipitazione avverrà**
- **Se $Q = K_{ps}$: la soluzione è satura e in condizione di equilibrio.**
- **se $Q < K_{ps}$: la soluzione è insatura e la precipitazione non avverrà**

Esempio 17.12 Prevedere la precipitazione di un solido confrontando i valori di Q e K_{ps}

Una soluzione contenente nitrato di piombo(II) viene miscelata con una contenente bromuro di sodio in modo tale da formare una soluzione 0.0150 M di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e 0.00350 M di NaBr . Determinare se precipiterà un solido da questa soluzione.

RISULTATO

Per prima cosa, individuare quali composti si possono formare in seguito al mescolamento e annotare il valore di K_{ps} relativo al prodotto poco solubile (Tabella 17.2). Ogni prodotto solubile che si forma dal mescolamento non precipiterà (consultare Tabella 4.1).

Possibili prodotti:

NaNO_3

solubile

PbBr_2

$K_{ps} = 4.67 \times 10^{-6}$

Calcolare Q e confrontare il suo valore con quello di K_{ps} . Un precipitato si forma solamente se $Q > K_{ps}$.

$$\begin{aligned} Q &= [\text{Pb}^{2+}][\text{Br}^-]^2 \\ &= (0.0150)(0.00350)^2 \\ &= 1.84 \times 10^{-7} \end{aligned}$$

$Q < K_{ps}$; non si forma alcun precipitato

Esempio 17.13 Calcolo della minima quantità di reagente necessaria per una precipitazione frazionata

Lo ione magnesio e lo ione calcio, presenti nell'acqua di mare ($[\text{Mg}^{2+}] = 0.059 \text{ M}$ e $[\text{Ca}^{2+}] = 0.011 \text{ M}$), possono essere separati per precipitazione frazionata mediante aggiunta di KOH. Calcolare la minima concentrazione di ioni OH^- che provoca la precipitazione degli ioni Mg^{2+} dalla soluzione.

RISULTATO

La precipitazione inizia quando il valore del quoziente di reazione Q eguaglia il valore del prodotto di solubilità K_{ps} . Impostare Q uguale a K_{ps} e quindi calcolare $[\text{OH}^-]$.

Il valore trovato corrisponde alla concentrazione minima di ioni idrossido che provoca la precipitazione di $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

$$\begin{aligned} Q &= [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \\ &= (0.059)[\text{OH}^-]^2 \end{aligned}$$

Quando $Q = K_{\text{ps}}$:

$$(0.059)[\text{OH}^-]^2 = K_{\text{ps}} = 2.06 \times 10^{-13}$$

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{2.06 \times 10^{-13}}{0.059}$$

$$[\text{OH}^-] = 1.9 \times 10^{-6} \text{ M}$$