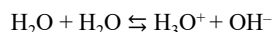
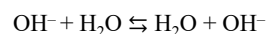
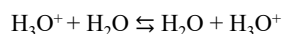


IL PRODOTTO IONICO DELL'ACQUA

- L'acqua pura mostra una debolissima conducibilità elettrica dovuta alla mobilità di ioni derivanti dalla sua reazione di *autoionizzazione* o *autoprotolisi*, un fenomeno descritto dal seguente equilibrio:



La *teoria di Grotthuss* (Sezione 8.7) interpreta l'eccezionale mobilità degli ioni H_3O^+ e OH^- in acqua come la conseguenza di una serie di rapidi processi *risonanti* del tipo



il cui effetto è quello di distribuire velocemente e in maniera omogenea le specie H_3O^+ e OH^- nell'intero volume della soluzione.

- La scrittura dell'equilibrio di autoionizzazione dell'acqua viene di norma **semplificata** riportando solo la molecola d'acqua che, dissociandosi, fornisce il protone e non quella che lo acquisisce:

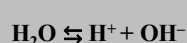


A 25 °C la costante di equilibrio K_{eq} di questa reazione è pari a: $K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1.8 \cdot 10^{-16}$

N.B. In seguito, quando si discuterà di *ioni idrogeno presenti in acqua* si userà la scrittura H^+ che va interpretata come semplificazione di H_3O^+ (*ione ossonio* o *idronio*), mantenendo implicita la presenza e il ruolo dell'acqua.

Lo ione idrogeno H^+ tale e quale non esiste in acqua.

IL PRODOTTO IONICO DELL'ACQUA



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1.8 \cdot 10^{-16}$$

N.B. La K_{eq} dovrebbe a rigore essere espressa in funzione delle *attività* delle specie interessate piuttosto che delle concentrazioni molari.

- Tuttavia, per *soluzioni sufficientemente diluite*, come quelle trattate da noi, con buona approssimazione l'attività coincide *numericamente* con la concentrazione ed è a questa che faremo riferimento, ricordando che si tratta di una *approssimazione*.

- La *concentrazione molare dell'acqua pura* ($[\text{H}_2\text{O}] = 1000 \text{ g L}^{-1} / 18.0 \text{ g mol}^{-1} = 55.55 \text{ mol L}^{-1}$) viene convenzionalmente inglobata nella costante di equilibrio, così da avere (a 25 °C):

$$K_w = [\text{H}_2\text{O}] K_{\text{eq}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 55.55 \times 1.8 \cdot 10^{-16} = 1.0 \cdot 10^{-14}$$

dove K_w è una costante termodinamica detta *prodotto ionico dell'acqua*.

Per il *principio di elettroneutralità*, ogni ione H^+ derivante dall'equilibrio di autoprotolisi comporta la formazione di uno ione OH^- , quindi, *in acqua pura*, i due ioni sono presenti in quantità equimolari pari a:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1.0 \cdot 10^{-14}} = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

IL PRODOTTO IONICO DELL'ACQUA

Per l'equilibrio $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ vale sempre $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-14}$

In particolare, in acqua pura $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$

- A 25 °C e indipendentemente dalla composizione di una qualsiasi soluzione acquosa, si definisce:

- *neutra* una soluzione acquosa in cui $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (es. acqua pura)

- *acida* una soluzione acquosa in cui $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$

- *basica o alcalina* una soluzione acquosa in cui $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$

Per una qualsiasi soluzione, noto il valore di $[\text{H}^+]$ si può calcolare il valore di $[\text{OH}^-]$ tramite l'espressione di K_w .

pH e pOH

$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-14}$

In acqua pura $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$

- Si definisce *pH* di una soluzione acquosa il logaritmo cambiato di segno (cologaritmo) dell'attività (..... della concentrazione molare) degli ioni H_3O^+ (H^+):

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{o anche, più sinteticamente,} \quad \text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

- Si definisce *pOH* di una soluzione acquosa il cologaritmo dell'attività (..... della concentrazione molare) degli ioni *OH*:

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

- Definendo l'operatore "p" come "cologaritmo", si ha:

$$-\log K_w = \text{p}K_w = -\log\{[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-]\} = -\log[\text{H}^+] + (-\log[\text{OH}^-]) = \text{pH} + \text{pOH}$$

ovvero, per una *qualsiasi* soluzione acquosa a 25 °C vale *sempre*:

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

pH e pOH



N.B. se $[\text{H}^+]$ cresce, $[\text{OH}^-]$ diminuisce, e viceversa, in modo che sia sempre $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-14}$ (a 25 °C).

N.B. il range di pH di una soluzione acquosa **NON E' 0 - 14**

$[\text{H}^+]$	$[\text{OH}^-]$	pH	pOH	
10^{-15} M	10 M	15	-1	Soluzioni basiche
10^{-14} M	1 M	14	0	
10^{-13} M	10^{-1} M	13	1	
10^{-12} M	10^{-2} M	12	2	
10^{-11} M	10^{-3} M	11	3	
10^{-10} M	10^{-4} M	10	4	
10^{-9} M	10^{-5} M	9	5	
10^{-8} M	10^{-6} M	8	6	
10^{-7} M	10^{-7} M	7	7	Soluzione neutra
10^{-6} M	10^{-8} M	6	8	Soluzioni acide
10^{-5} M	10^{-9} M	5	9	
10^{-4} M	10^{-10} M	4	10	
10^{-3} M	10^{-11} M	3	11	
10^{-2} M	10^{-12} M	2	12	
10^{-1} M	10^{-13} M	1	13	
1 M	10^{-14} M	0	14	
10 M	10^{-15} M	-1	15	

DEFINIZIONI DI ACIDO E DI BASE



- I concetti di acido e di base si sono evoluti nel tempo così da comprendere proprietà e fenomeni che si sono via via evidenziati con il progresso della conoscenza.

Svante A. Arrhenius Johannes N. Brønsted e Thomas M. Lowry Gilbert N. Lewis

- Secondo **Arrhenius**, sono *acidi* e *basi* quelle sostanze che sciolte in acqua si dissociano liberando, rispettivamente, ioni H^+ e OH^- .



- Quindi, introducendo in acqua pura (per la quale $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$) una generica sostanza HA che si dissocia liberando H^+ (*dissociazione acida*), si avrà certamente un aumento di $[\text{H}^+]$ (*soluzione acida: $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$*) e la contestuale diminuzione di $[\text{OH}^-]$ **in modo che sia sempre $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-14}$**

- In maniera speculare, la dissociazione di una sostanza tipo MOH, che libera OH^- in acqua (*dissociazione basica*), determina invece una condizione di basicità ($[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$) con l'aumento di $[\text{OH}^-]$ e la contestuale diminuzione di $[\text{H}^+]$ **in modo che sia sempre $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-14}$**

DEFINIZIONI DI ACIDO E DI BASE

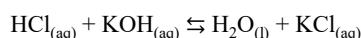


Tutte quelle molecole che presentano nella loro struttura *atomi H protonizzabili*, come gli *idracidi* (es. HCl), gli *ossiacidi* (es. H₂SO₄), gli *acidi carbossilici* (es. CH₃COOH), etc., rientrano nella definizione di acido di Arrhenius.

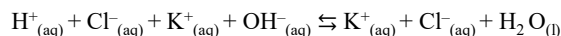
Esempi di basi di Arrhenius sono gli *idrossidi dei metalli* del primo e del secondo gruppo della tavola periodica (es. KOH, Mg(OH)₂, etc), e dei metalli di transizione.

- Secondo Arrhenius, quindi, la *reazione in acqua fra un acido e una base* si riduce alla ricombinazione fra ioni H⁺ e OH⁻.

Es. mescolando soluzioni acquose di HCl e KOH, si potrebbe scrivere:



N.B. In realtà, HCl e KOH sono completamente dissociati in acqua, come pure KCl, e gli ioni risultanti dalla dissociazione sono fortemente solvatati in soluzione acquosa, per cui la reazione andrebbe meglio descritta come:



Quindi la reazione «netta» è: $\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

DEFINIZIONI DI ACIDO E DI BASE



- La definizione di Arrhenius, tuttavia, non rende conto del fatto che alcune sostanze, sciolte in acqua, danno luogo a soluzioni acide o basiche nonostante non abbiano, nella loro struttura, atomi di idrogeno o gruppi ossidrilici che per ionizzazione generano ioni H⁺ e OH⁻.

- Un caso classico è quello dell'ammoniaca (NH₃), le cui soluzioni acquose sono basiche.

- È chiaro che una definizione di acidi e basi riferita solo a molecole che abbiano in sé gruppi precursori di H⁺ o OH⁻ è troppo restrittiva.

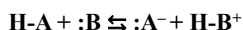
- D'altra parte se una molecola come NH₃ produce in soluzione acquosa ioni OH⁻ è evidente che questi devono scaturire da una *reazione chimica* fra ammoniaca e acqua.

- Secondo **Bronsted e Lowry**, un acido è una sostanza in grado di cedere ioni H⁺ ad un'altra sostanza, la quale è detta base proprio per il fatto di essere in grado di accettare ioni H⁺.

- Acidi e basi capaci di scambiare un solo protone sono detti *monoprotici*. Se, invece, possono scambiare più di un protone sono detti *poliprotici* (*diprotici* per due protoni, *triprotici* per tre protoni, ecc).

DEFINIZIONI DI ACIDO E DI BASE

- Secondo la teoria di Brønsted e Lowry una *reazione acido-base* consiste dunque nel *trasferimento di un protone* da un acido (HA) ad una base (:B) e può essere schematizzata come segue:

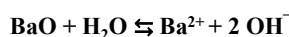
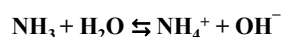


- Un acido di Brønsted deve, quindi, possedere *almeno un idrogeno protonizzabile* (cosicché la definizione di Brønsted coincide con quella di Arrhenius), mentre la definizione di base secondo Brønsted è più estensiva.

- Una base di Brønsted deve essere in grado di accettare un protone mediante un *legame dativo* e, quindi, *deve possedere almeno una coppia di elettroni disponibile* (es. una coppia solitaria).

Gli *idrossidi metallici*, che si dissociano in acqua per dare ioni OH⁻, si possono classificare sia come basi di Arrhenius (generano OH⁻) che come basi di Brønsted (OH⁻ può prendere un H⁺).

Altre sostanze, come l'*ammoniaca* e gli *ossidi metallici*, che non sono classificabili come basi secondo Arrhenius, tuttavia, disponendo di una coppia solitaria, sono classificabili come basi di Brønsted:



DEFINIZIONI DI ACIDO E DI BASE

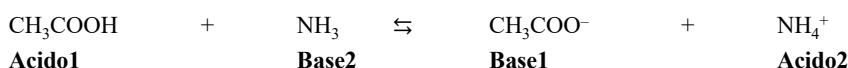
- Secondo Brønsted, il *comportamento acido o basico* di una sostanza si rivela solo in *funzione della natura di accettore o donatore di H⁺* della sostanza con cui viene a contatto (una sorta di «*relativismo chimico*»: le proprietà di una sostanza dipendono dalla natura delle sostanze con cui questa entra in contatto.....)

Così può accadere che una sostanza che si comporti come acido rispetto ad un'altra, possa invece fungere da base rispetto a un terzo composto.

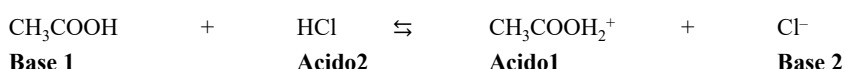
Una sostanza che è in grado di svolgere questa duplice funzione è detta *anfotera* o *anfiprotica* oppure *anfolita*

(una sorta di «*evoluzionismo chimico*»: gli anfoteri sono più *adattabili* rispetto ai composti che intrinsecamente possono comportarsi solo come acidi o solo come basi)

- Un esempio è costituito dall'acido acetico, che è acido rispetto all'ammoniaca:

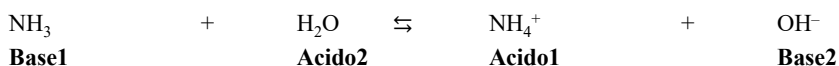
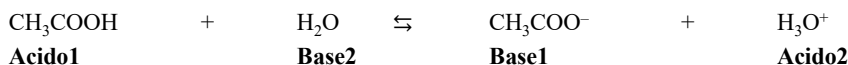


ma si comporta da base con l'acido cloridrico:



DEFINIZIONI DI ACIDO E DI BASE

Un altro importante anfotero è l'acqua:

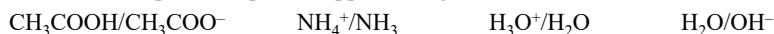


- Nelle reazioni acido-base secondo Brønsted, l'**acido** che dona il suo protone si trasforma in una specie che si comporta da **base** nella reazione inversa (*base coniugata dell'acido*).

- Analogamente, la **base** che nella reazione diretta acquista un protone si trasforma nell'*acido coniugato della base* nella reazione inversa.

- È facile così individuare le *coppie coniugate acido-base* (**Acido1/Base1** e **Acido2/Base2**), in quanto si tratta di *specie che differiscono fra di loro solo per un protone*.

- Così, nelle reazioni riportate sopra, le *coppie coniugate* sono :



DEFINIZIONI DI ACIDO E DI BASE

Secondo **Lewis**, una base è un composto capace di donare una coppia di elettroni ad un acido, che lo accetta in quanto dispone di un orbitale vuoto di adatta simmetria ed energia.

La descrizione di una reazione acido-base secondo Lewis è pertanto ricondotta alla formazione di un legame dativo fra la base **:B** (donatore e *nucleofilo*) e l'acido **A** (accettore e *elettrofilo*).

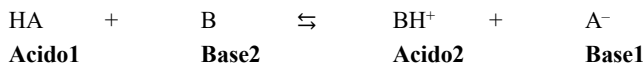
Acido		Base		Addotto
A	+	:B	⇌	A:B
H ⁺	+	:NH ₃	⇌	H:NH ₃ ⁺ ≡NH ₄ ⁺
BF ₃	+	:NH ₃	⇌	F ₃ B:NH ₃
NO ₂ ⁺	+	:C ₆ H ₆	⇌	O ₂ N:C ₆ H ₆ ⁺

Il composto che si forma è detto *addotto* o *complesso acido-base di Lewis*.

N.B. Sebbene quella di Lewis sia quella la più recente e la più completa definizione di acidi e basi, per gli scopi di questo corso faremo un uso praticamente esclusivo della definizione di Brønsted-Lowry, quindi restiamo concentrati sul ruolo centrale del protone (H⁺) nello studio delle reazioni acido-base in soluzione.

FORZA DI ACIDI E DI BASI IN ACQUA

- In generale, il grado di avanzamento dell'equilibrio acido-base secondo Brønsted-Lowry:

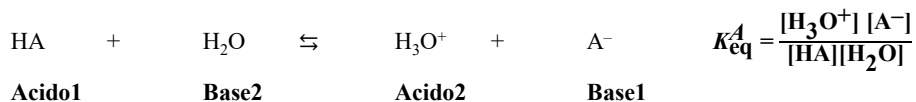


definisce la *forza acida* e la *forza basica* delle specie in gioco, cioè la loro tendenza a cedere e ad acquistare un protone.

- Maggiori sono la forza dell'acido HA e della base B e più l'equilibrio sarà spostato a destra.

- Data l'importanza dell'acqua come *solvente* e considerata la sua natura *anfotera*, è utile disporre di una scala di valori per la forza degli acidi e delle basi costruita utilizzando l'acqua come *sostanza di riferimento*.

- A tal fine, si consideri l'equilibrio di dissociazione di un generico acido HA in acqua:



- Tanto più grande è il valore della costante di equilibrio K_{eq}^A tanto maggiore è la forza dell'acido HA, cioè la sua tendenza a cedere ioni H^+ all'acqua.

FORZA DI ACIDI E DI BASI IN ACQUA



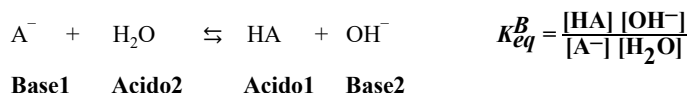
- In soluzioni diluite, la quantità d'acqua convertita in H_3O^+ per azione dell'acido HA è trascurabile.

- Di conseguenza la concentrazione d'acqua all'equilibrio si assume essere coincidente con quella totale, il cui valore costante ($[\text{H}_2\text{O}] = 1000.0 \text{ g L}^{-1} / 18.00 \text{ g mol}^{-1} = 55.55 \text{ mol L}^{-1}$) può essere inglobato nella costante di equilibrio.

- La K_a così ottenuta è detta *costante acida dell'acido HA*: $K_a = K_{eq}^A [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$

- In modo analogo, si stabilisce la *forza basica in acqua*.

Per la base coniugata A^- in acqua e all'equilibrio:



Inglobando la concentrazione (costante) dell'acqua nella costante di equilibrio si ottiene la costante basica di A^- , $K_b = K_{eq}^B [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$, che esprime la forza basica della base A^- in acqua.

FORZA DI ACIDI E DI BASI IN ACQUA



- Se si moltiplica il numeratore e il denominatore dell'espressione di K_b per $[\text{H}^+]$:

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

si ottengono le seguenti importanti equazioni di validità generale (a 25 °C):

$$K_w = 10^{-14} = K_a K_b \quad \text{p}K_{a(\text{HA})} + \text{p}K_{b(\text{A}^-)} = \text{p}K_w = 14$$

secondo le quali *per una qualsiasi coppia coniugata acido base (HA/A⁻) il prodotto $K_a K_b$ è uguale al prodotto ionico dell'acqua.*

N.B. Quanto più un acido è forte (*tanto più grande è K_a*), tanto più la sua base coniugata sarà debole (*tanto più piccola è K_b*), e viceversa.

FORZA DI ACIDI E DI BASI IN ACQUA



$$K_w = 10^{-14} = K_a K_b \quad \text{p}K_{a(\text{HA})} + \text{p}K_{b(\text{A}^-)} = \text{p}K_w = 14$$

pK _a	K _a	Acido			Base	K _b	pK _b
	> 10 ²	Perclorico	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	Perclorato	< 10 ⁻¹⁶	
	> 10 ²	Iodidrico	HI	I ⁻	Ioduro	< 10 ⁻¹⁶	
	> 10 ²	Bromidrico	HBr	Br ⁻	Bromuro	< 10 ⁻¹⁶	
	> 10 ²	Cloridrico	HCl	Cl ⁻	Cloruro	< 10 ⁻¹⁶	
	> 10 ²	Solfurico	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	Idrogenosolfato	< 10 ⁻¹⁶	
	> 10 ²	Clorico	HClO ₃	ClO ₃ ⁻	Clorato	< 10 ⁻¹⁶	
-1.74	55.5	Ossonio o Idronio	H ₃ O ⁺	H ₂ O	Acqua	1.8 · 10 ⁻¹⁶	15.74
-1.30	20	Nitrico	HNO ₃	NO ₃ ⁻	Nitrato	5 · 10 ⁻¹⁶	15.30
0.74	1.8 · 10 ⁻¹	Cromico	H ₂ CrO ₄	HCrO ₄ ⁻	Idrogenocromato	5.6 · 10 ⁻¹⁴	13.26
0.77	1.7 · 10 ⁻¹	Iodico	HIO ₃	IO ₃ ⁻	Iodato	5.9 · 10 ⁻¹⁴	13.23
0.80	1.6 · 10 ⁻¹	Difosforico	H ₂ P ₂ O ₇	H ₂ P ₂ O ₇ ⁻	Triidrogenodifosfato	6.3 · 10 ⁻¹⁴	13.20
1.25	5.6 · 10 ⁻²	Ossalico	H ₂ C ₂ O ₄	HC ₂ O ₄ ⁻	Idrogenoossalato	1.8 · 10 ⁻¹⁴	12.75
1.30	5.2 · 10 ⁻²	Fosfinico	H ₃ PO ₂	H ₂ PO ₂ ⁻	Fosfinato	2.0 · 10 ⁻¹³	12.70
1.50	3.2 · 10 ⁻²	Fosfonico	H ₃ PO ₃	H ₂ PO ₃ ⁻	Idrogenofosfonato	3.1 · 10 ⁻¹³	12.50
1.86	1.4 · 10 ⁻²	Solforoso	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	Idrogenosolfito	7.2 · 10 ⁻¹³	15.74
1.95	1.1 · 10 ⁻²	Cloroso	HClO ₂	ClO ₂ ⁻	Clorito	8.9 · 10 ⁻¹³	12.05
1.99	1.0 · 10 ⁻²	Fosforoso	H ₃ PO ₃	H ₂ PO ₃ ⁻	Idrogenofosfito	1.0 · 10 ⁻¹²	12.01

FORZA DI ACIDI E DI BASI IN ACQUA



$$K_w = 10^{-14} = K_a K_b$$

$$pK_{a(\text{HA})} + pK_{b(\text{A}^-)} = pK_w = 14$$

- Per acidi e basi cosiddetti *forti*, non sono misurabili i valori di K_a e di K_b .

- Si tratta di specie il cui equilibrio acido-base *in acqua* è *praticamente* tutto spostato a destra, (*effetto livellante* dell'acqua)



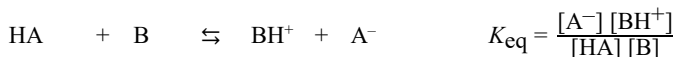
- Ciò si verifica per gli acidi più forti di H_3O^+ (*tutte* le molecole di acido cedono il proprio protone all'acqua formando H_3O^+), e per le basi più forti di OH^- (*tutte* le molecole di base prendono un protone dall'acqua generando OH^-).

- Se ne conclude che non è possibile avere *in acqua* un acido più forte di H_3O^+ , né una base più forte di OH^- .

FORZA DI ACIDI E DI BASI IN ACQUA



Consideriamo ora una generica reazione fra un acido e una base e la sua costante di equilibrio:



Acido1 *Base2* *Acido2* *Base1*

Moltiplicando numeratore e denominatore per il prodotto ionico dell'acqua ($[\text{H}^+][\text{OH}^-]$) e indicando con K_a e K_{bc} le costanti acida e basica per la coppia coniugata HA/A^- e con K_{ac} e K_b quelle corrispondenti alla coppia coniugata BH^+/B , si ottiene:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{A}^-][\text{BH}^+][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{HA}][\text{B}][\text{H}^+][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+][\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{HA}][\text{B}]} \frac{1}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_a K_b}{K_w}$$

Inoltre, ricordando che per la coppia coniugata HA/A^- risulta $K_w = K_a K_{bc}$ e che per la coppia coniugata BH^+/B risulta $K_w = K_b K_{ac}$ possiamo scrivere $K_{\text{eq}} = \frac{K_a K_b}{K_w} = \frac{K_a}{K_{ac}} = \frac{K_b}{K_{bc}}$

In termini logaritmici: $pK_{\text{eq}} = pK_a - pK_{ac}$ oppure $pK_{\text{eq}} = pK_b - pK_{bc}$

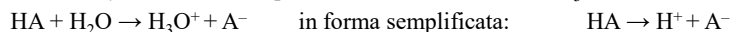
- Concludiamo che quanto maggiori sono l'acidità (K_a) e la basicità (K_b) dei reagenti, tanto più l'equilibrio acido-base dell'equazione è spostato verso destra, e viceversa.

- *Quindi, nella reazione, è sempre favorita la formazione dell'acido e della base più deboli.*

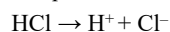
SOLUZIONI ACQUOSE DI ACIDI E DI BASI

Vogliamo descrivere il comportamento in soluzione acquosa di acidi, basi, dei sali e loro miscele alla temperatura di 25 °C

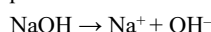
- In acqua, un *acido forte*, HA, è completamente dissociato in ioni H_3O^+ e A^- idratati:



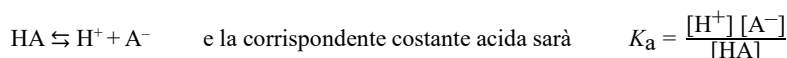
- Quindi, ad esempio, per una soluzione acquosa di acido cloridrico (un acido forte):



- Analogamente, in una soluzione acquosa di una base forte come l'idrossido di sodio:



- Invece, la soluzione acquosa di un generico *acido debole* HA contiene sia ioni H^+ (H_3O^+) e A^- idratati che molecole indissociate HA dell'acido, in equilibrio dinamico fra di loro:



- Es. per l'acido cloroso in acqua: $HClO_2 \rightleftharpoons H^+ + ClO_2^-$ $K_a = \frac{[H^+][ClO_2^-]}{[HClO_2]}$

- Per una base debole come l'ammoniaca in soluzione acquosa si avr\`a analogamente:



pH DI SOLUZIONI ACQUOSE DI ACIDI E DI BASI FORTI

La concentrazione degli ioni H^+ prodotti dalla dissociazione (completa) di un generico **acido forte monoprotico HA** in acqua coincide con la sua *concentrazione analitica* C_a :

Schema 1					
	HA	→	H ⁺	+	A ⁻
S.I.	C_a		-		-
S.F.	-		C_a		C_a

- Rigorosamente parlando, anche *l'autoionizzazione dell'acqua* contribuisce alla concentrazione totale degli ioni H^+ , e quindi al pH della soluzione.

- Pertanto, lo Schema 1 dovr\`a essere modificato per tener conto dell'equilibrio di dissociazione dell'acqua (K_w), in ragione del quale la concentrazione iniziale dell'acqua (55.55 mol L^{-1}) diminuisce di una quantit\`a x formando $[H^+]_{aq} = [OH^-]_{aq} = x \text{ mol L}^{-1}$

Schema 2									
	H ₂ O	+	HA	↔	H ⁺	+	OH ⁻	+	A ⁻
S.I.	$a = 1$		C_a		-		-		-
S.F.	$a = 1$		-		$C_a + x$		x		C_a

Quindi, dovendo essere sempre: $K_w = [H^+][OH^-] = (C_a + x)x = 10^{-14}$

si ha: $x^2 + C_a x - K_w = 0$ che risolta fornisce: $x = \frac{-C_a \pm \sqrt{C_a^2 + 4K_w}}{2}$

pH DI SOLUZIONI ACQUOSE DI ACIDI E DI BASI FORTI

Schema 2									
	H ₂ O	+	HA	↔	H ⁺	+	OH ⁻	+	A ⁻
S.I.	a = 1		C _a		-		-		-
S.F.	a = 1		-		C _a +x		x		C _a

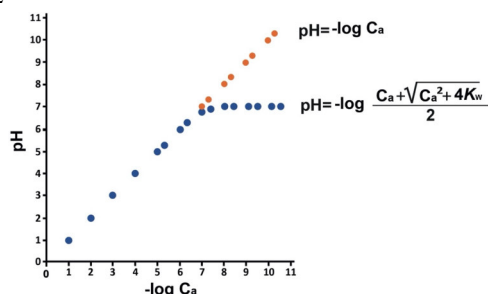
$$x = \frac{-C_a \pm \sqrt{C_a^2 + 4 K_w}}{2}$$

N.B. essendo certamente $x > 0$, la soluzione con il segno negativo va scartata, pertanto:

$$[H^+] = [H^+]_{HA} + [H^+]_{aq} = C_a + \frac{-C_a + \sqrt{C_a^2 + 4 K_w}}{2}$$

ovvero
$$[H^+] = \frac{C_a + \sqrt{C_a^2 + 4 K_w}}{2}$$

N.B. Ricordando che a 25 °C $K_w = 10^{-14}$, per $C_a > 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ risulta $[H^+]_{aq} < 1 \%$ di $[H^+]_{HA}$, quindi risulta trascurabile rispetto a C_a (conformemente al principio di Le Châtelier).



In pratica: se $C_a > 10^{-6} \text{ M}$, con ottima approssimazione, $[H^+] = C_a$ e $pH = -\log C_a$ mentre se $C_a \leq 10^{-6} \text{ M}$ è necessario ricorrere alla soluzione esatta per $[H^+]$.

pH DI SOLUZIONI ACQUOSE DI ACIDI E DI BASI FORTI

Il calcolo del pH di una soluzione acquosa di una generica *base forte* (MOH) a concentrazione C_b , è del tutto analogo a quello appena discusso per gli acidi forti.

La base è completamente dissociata fornendo una concentrazione di anioni idrossido che coincide con la sua concentrazione analitica ($[OH^-]_{MOH} = C_b$):

Schema 3					
	MOH	→	M ⁺	+	OH ⁻
S.I.	C _b		-		-
S.F.	-		C _b		C _b

mentre il contributo dell'acqua alla concentrazione totale degli anioni idrossido ($x = [OH^-]_{aq}$) può essere calcolato considerando che per raggiungere lo stato finale di equilibrio della soluzione si deve avere

Schema 4									
	H ₂ O	+	MOH	↔	H ⁺	+	OH ⁻	+	M ⁺
S.I.	a = 1		C _b		-		-		-
S.F.	a = 1		-		x		C _b +x		C _b

Per questo equilibrio (**N.B.** il catione M^+ non partecipa all'equilibrio):

$$K_w = [H^+] [OH^-] = x (C_b + x) = 10^{-14}$$

ovvero: $x^2 + C_b x - 10^{-14} = 0$ la cui soluzione è

$$x = \frac{-C_b \pm \sqrt{C_b^2 + 4 K_w}}{2}$$

pH DI SOLUZIONI ACQUOSE DI ACIDI E DI BASI FORTI

Schema 4									
	H ₂ O	+	MOH	⇌	H ⁺	+	OH ⁻	+	M ⁺
S.I.	a = 1		C _b		-		-		-
S.F.	a = 1		-		x		C _b + x		C _b

$$x = \frac{-C_b \pm \sqrt{C_b^2 + 4K_w}}{2}$$

e dovendo essere $x > 0$, si conclude che: $[\text{OH}^-]_{\text{aq}} = x = \frac{-C_b + \sqrt{C_b^2 + 4K_w}}{2}$

da cui: $[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_{\text{MOH}} + [\text{OH}^-]_{\text{aq}} = C_b + \frac{-C_b + \sqrt{C_b^2 + 4K_w}}{2}$

ovvero: $[\text{OH}^-] = \frac{C_b + \sqrt{C_b^2 + 4K_w}}{2}$

N.B. L'esatta corrispondenza con le soluzioni trovate per gli acidi forti porta a concludere che quest'ultima si applica soltanto quando $C_b \leq 10^{-6} \text{ M}$, mentre nei casi in cui $C_b > 10^{-6} \text{ M}$ si può trascurare il contributo dell'acqua ($[\text{OH}^-]_{\text{aq}}$) e calcolare direttamente $\text{pOH} = -\log C_b$

Infine: $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$ e $\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH}$

pH DI SOLUZIONI ACQUOSE DI ACIDI E DI BASI FORTI

Soluzione acquosa di acido forte

$C_a > 10^{-6} \text{ M}$: $[\text{H}^+] = C_a$

$C_a \leq 10^{-6} \text{ M}$: $[\text{H}^+] = \frac{C_a + \sqrt{C_a^2 + 4K_w}}{2}$

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

Soluzione acquosa di base forte

$C_b > 10^{-6} \text{ M}$: $[\text{OH}^-] = C_b$

$C_b \leq 10^{-6} \text{ M}$: $[\text{OH}^-] = \frac{C_b + \sqrt{C_b^2 + 4K_w}}{2}$

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

$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH}$

a) Calcolare il pH di una soluzione di un acido forte a concentrazione 10^{-3} M .

10^{-3} M è molto più grande di 10^{-6} M quindi $[\text{H}^+] = C_a = 10^{-3} \text{ M}$ e $\text{pH} = -\log 10^{-3} = 3$

b) Calcolare il pH di una soluzione di una base forte a concentrazione 10^{-7} M .

10^{-7} M è minore di 10^{-6} M quindi $[\text{OH}^-] = 1.62 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

da cui $\text{pOH} = -\log (1.62 \cdot 10^{-7}) = 6.8$ e $\text{pH} = 14 - 6.8 = 7.2$

c) Calcolare quante moli di un acido forte bisogna sciogliere in 500 mL di soluzione acquosa per avere 1) $\text{pH} = 4.0$; 2) $\text{pH} = 6.5$.

c1) $\text{pH} = 4$ è minore di 6, quindi è immediato che $[\text{H}^+] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} = C_a$ e $n_a = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

c2) $\text{pH} = 6.5$ è maggiore di 6, quindi non possiamo trascurare l'autoionizzazione dell'acqua:

$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ all'equilibrio $K_w = 10^{-14} = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]_{\text{aq}} = 10^{-6.5} [\text{OH}^-]_{\text{aq}}$

da cui $[\text{OH}^-]_{\text{aq}} = [\text{H}^+]_{\text{aq}} = 3.16 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ dovendo essere $[\text{H}^+] = C_a + [\text{H}^+]_{\text{aq}}$ risulta

$C_a = [\text{H}^+] - [\text{H}^+]_{\text{aq}} = 10^{-6.5} - 3.16 \cdot 10^{-8} = 2.85 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ quindi $n_a = 1.42 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$

pH DI SOLUZIONI ACQUOSE DI ACIDI E DI BASI DEBOLI

- Nel discutere il calcolo del pH delle soluzioni di acidi o di basi forti, si è visto che, quando questi sono in soluzione acquosa a concentrazione $C_{a/b} \geq 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, si può trascurare il contributo dell'acqua ($[\text{H}^+]_{\text{aq}}$ o $[\text{OH}^-]_{\text{aq}}$) alla concentrazione totale $[\text{H}^+]$ o $[\text{OH}^-]$.

- Anche per soluzioni acquose di acidi o di basi deboli è conveniente mantenere questa impostazione, ma la loro dissociazione è solo parziale e dipende non solo dalla concentrazione (C_a o C_b), ma anche dalle rispettive costanti acida (K_a) o basica (K_b).

- Cominciamo col discutere il caso di un *acido debole*, la cui dissociazione parziale è espressa dal *grado di dissociazione* (α), che definisce la *frazione di molecole dissociate all'equilibrio*:

detto n_a il numero di moli totali di un acido debole disciolte in soluzione e n_d il numero di moli di acido dissociate all'equilibrio: $\alpha = n_d/n_a$

ovvero, in termini di concentrazioni molari: $\alpha = C_d/C_a$

cosicché nel caso di assenza di dissociazione $\alpha = 0$, nel caso di dissociazione totale $\alpha = 1$

Per il generico acido debole HA, assumendo di poter trascurare il contributo dell'autoionizzazione dell'acqua alla concentrazione totale di H^+ :

	HA	\rightleftharpoons	H ⁺	+	A ⁻
S.I.	C_a		-		-
S.F.	$C_a - C_d$		C_d		C_d

quindi, la concentrazione degli ioni H^+ in soluzione è praticamente pari a C_d

pH DI SOLUZIONI ACQUOSE DI ACIDI E DI BASI DEBOLI

Per il generico acido debole HA, assumendo di poter trascurare il contributo dell'autoionizzazione dell'acqua alla concentrazione totale di H^+ :

	HA	\rightleftharpoons	H ⁺	+	A ⁻
S.I.	C_a		-		-
S.F.	$C_a - C_d$		C_d		C_d

$$\alpha = C_d/C_a$$

quindi, la concentrazione degli ioni H^+ in soluzione è praticamente pari a C_d

- La costante acida K_a può essere espressa in funzione di α , infatti:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{C_d C_d}{C_a - C_d} = \frac{\alpha C_a \alpha C_a}{C_a - \alpha C_a} = \frac{\alpha^2 C_a^2}{C_a(1 - \alpha)} = C_a \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

da cui deduciamo che, ad una data temperatura per cui K_a è costante, qualsiasi variazione della concentrazione analitica C_a dell'acido comporta una variazione del suo grado di dissociazione α in senso opposto

Quindi, per $C_a \rightarrow 0$ si ha che $\alpha \rightarrow 1$ (*legge di diluizione di Ostwald*).

- L'equazione, riscritta come $\alpha^2 + \alpha(K_a/C_a) - K_a/C_a = 0$ ha come soluzione (positiva)

$$\alpha = \frac{-\frac{K_a}{C_a} + \sqrt{\left(\frac{K_a}{C_a}\right)^2 + 4\frac{K_a}{C_a}}}{2} \quad \text{da cui} \quad [\text{H}^+] = C_d = C_a \times \alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_a}}{2}$$

pH DI SOLUZIONI ACQUOSE DI ACIDI E DI BASI DEBOLI

Per il generico acido debole HA, assumendo di poter trascurare il contributo dell'autoionizzazione dell'acqua alla concentrazione totale di H⁺:

	HA	⇌	H ⁺	+	A ⁻
S.I.	C _a		-		-
S.F.	C _a - C _d		C _d		C _d

$$\alpha = C_d / C_a$$

quindi, la concentrazione degli ioni H⁺ in soluzione è praticamente pari a C_d

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{C_d C_d}{C_a - C_d} = \frac{\alpha C_a \alpha C_a}{C_a - \alpha C_a} = \frac{\alpha^2 C_a^2}{C_a(1 - \alpha)} = C_a \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

$$\alpha = \frac{-\frac{K_a}{C_a} + \sqrt{\left(\frac{K_a}{C_a}\right)^2 + 4 \frac{K_a}{C_a}}}{2} \quad \text{da cui} \quad [H^+] = C_d = C_a \alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 K_a C_a}}{2}$$

- Quando la frazione di acido che si dissocia è trascurabile rispetto al totale ($\alpha < 0.1$)

la K_a si può approssimare come $K_a = C_a \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \approx C_a \alpha^2$ di conseguenza $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_a}}$

cosicché, con buona approssimazione: $[H^+] = C_d = C_a \alpha = C_a \sqrt{\frac{K_a}{C_a}} = \sqrt{K_a C_a}$

N.B. Si verifica che $\alpha < 0.1$ se $C_a / K_a > 10^2$

pH DI SOLUZIONI ACQUOSE DI ACIDI E DI BASI DEBOLI

Per il generico acido debole HA, assumendo di poter trascurare il contributo dell'autoionizzazione dell'acqua alla concentrazione totale di H⁺:

	HA	⇌	H ⁺	+	A ⁻
S.I.	C _a		-		-
S.F.	C _a - C _d		C _d		C _d

$$\alpha = C_d / C_a$$

quindi, la concentrazione degli ioni H⁺ in soluzione è praticamente pari a C_d

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{C_d C_d}{C_a - C_d} = \frac{\alpha C_a \alpha C_a}{C_a - \alpha C_a} = \frac{\alpha^2 C_a^2}{C_a(1 - \alpha)} = C_a \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

$$\alpha = \frac{-\frac{K_a}{C_a} + \sqrt{\left(\frac{K_a}{C_a}\right)^2 + 4 \frac{K_a}{C_a}}}{2} \quad \text{da cui} \quad [H^+] = C_d = C_a \alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 K_a C_a}}{2}$$

Se la frazione di acido che si dissocia è trascurabile ($\alpha < 0.1$, allorché $C_a / K_a > 10^2$)

con buona approssimazione $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_a}}$ e $[H^+] = \sqrt{K_a C_a}$

N.B. Ovviamente questa discussione, e le sue conclusioni, si applicano in modo strettamente analogo alle soluzioni acquose delle *basi deboli*, con la sola differenza che nelle equazioni i valori di K_a e C_a vanno sostituiti con quelli di K_b e C_b, ed i calcoli vanno riferiti alla concentrazione di OH⁻ anziché a quella di H⁺ (vedi Tabella 10.3).

pH DI SOLUZIONI ACQUOSE DI ACIDI E DI BASI DEBOLI

Vale la pena soffermarci sul fatto che se volessimo includere il contributo apportato dall'autoionizzazione dell'acqua alla $[H^+]$ di una soluzione di un acido debole (di note C_a e K_a), una trattazione rigorosa piuttosto lunga, ma non difficile da seguire (vedi testo), ci porterebbe alla seguente *equazione di terzo grado*, di difficile soluzione

$$[H^+]^3 + K_a[H^+]^2 - \{K_a C_a + K_w\}[H^+] - K_w K_a = 0$$

Tuttavia, il senso pratico ci dice che non capita quasi mai di dover calcolare *rigorosamente* il pH di una soluzione molto diluita di un acido debolissimo (il pH sarà acido, ma assai prossimo alla neutralità, ovviamente)!!!

Pertanto: quando abbiamo soluzioni a concentrazione C_a non molto bassa di acidi con K_a "apprezzabile" (cioè nella maggior parte dei casi con cui si ha a che fare nella pratica di laboratorio) possiamo considerare K_w (che vale 10^{-14} a 25 °C) come trascurabile rispetto ai prodotti $K_a C_a$ ($K_a C_a > 10^{-12}$) e $K_w K_a \approx 0$.

Introducendo queste due condizioni nell'equazione si ottiene l'espressione approssimata:

$$[H^+]^2 + K_a[H^+] - K_a C_a = 0 \quad \text{che coincide con la precedente} \quad \alpha^2 + \alpha (K_a/C_a) - K_a/C_a = 0$$

ricavata assumendo che la concentrazione di H^+ all'equilibrio provenga dalla sola dissociazione dell'acido HA (basta sostituire $[H^+] = C_a \alpha$).

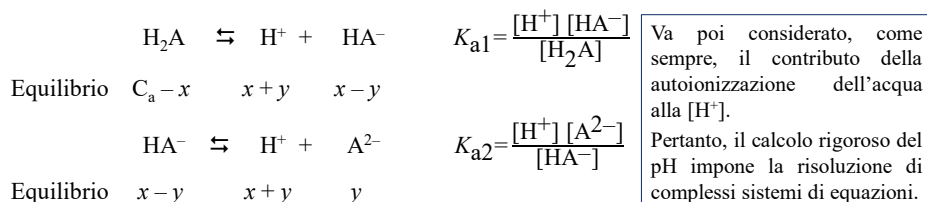
Si conclude, dunque, che nelle soluzioni di acidi deboli usate nella comune pratica di laboratorio, il contributo dell'autoionizzazione dell'acqua alla concentrazione di H^+ risulta sempre trascurabile, essendo significativo solo per soluzioni praticamente neutre.

Ovviamente, il discorso è del tutto analogo per le soluzioni di basi deboli.

pH DI SOLUZIONI ACQUOSE DI ACIDI E DI BASI DEBOLI POLIPROTICI

Gli acidi e le basi deboli *poliprotici* sono molecole capaci di scambiare più di un protone e, quindi, di stabilire in soluzione acquosa tanti equilibri di dissociazione quanti sono i protoni scambiabili.

Es. per un generico acido diprotico H_2A posto in acqua alla concentrazione analitica C_a :



- Una soluzione semplificata, ma ancora valida nel caso (assai comune) in cui $K_{a1} > 10^3 K_{a2}$, comporta che ($x \gg y$), cosicché il problema del calcolo di $[H^+]$ di una soluzione dell'acido H_2A si riconduce a quello, già discusso, di una soluzione di un acido monoprotico.

- Si può dimostrare infatti che negli acidi diprotici, sussistendo la condizione $K_{a1} > 10^3 K_{a2}$, il contributo alla concentrazione idrogenionica del secondo equilibrio di dissociazione è $\approx K_{a2}$.

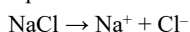
- Le considerazioni qui fatte per le soluzioni acquose degli acidi diprotici si applicano in generale agli acidi poliprotici per i quali $K_{a1} > 10^3 K_{a2}$; $K_{a2} > 10^3 K_{a3}$; etc.

Ovviamente, la discussione delle soluzioni di basi deboli poliprotiche è del tutto analoga

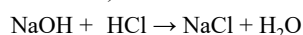
SOLUZIONI ACQUOSE DEI SALI

- Tutti i sali si sciolgono in acqua, alcuni in grande quantità (*sali solubili*), altri pochissimo (*sali poco solubili*), dissociandosi in ogni caso *completamente* nei loro ioni.
- Le loro soluzioni acquose possono essere acide, basiche o neutre a seconda della tendenza degli ioni che costituiscono il sale a reagire con l'acqua (reazioni di *idrolisi*).
- Le reazioni di idrolisi dei sali non sono altro che casi particolari di reazioni acido-base in cui sono coinvolti gli ioni disciolti del sale e il solvente acqua.

I *sali neutri*, se sciolti in acqua, danno soluzioni neutre (pH = 7). Per esempio, il cloruro di sodio è completamente dissociato in acqua:



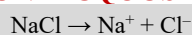
N.B. Il cloruro di sodio può essere considerato come il prodotto della reazione fra una base forte, l'idrossido di sodio, e un acido forte, l'acido cloridrico:



Questo significa che il catione Na^+ va visto come l'*acido coniugato della base forte* NaOH e l'anione Cl^- come la *base coniugata dell'acido forte* HCl.

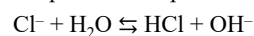
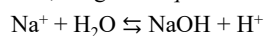
Poiché per una coppia coniugata acido-base la forza dell'acido è inversamente proporzionale alla forza della base (Sezione 10.3), ne deduciamo che Na^+ e Cl^- sono, *rispettivamente, acido e base estremamente deboli*, tali cioè da *non* manifestare alcuna tendenza a reagire con l'acqua per formare NaOH e HCl.

SOLUZIONI ACQUOSE DEI SALI



Poiché per una coppia coniugata acido-base la forza dell'acido è inversamente proporzionale alla forza della base (Sezione 10.3), ne deduciamo che Na^+ e Cl^- sono, *rispettivamente, acido e base estremamente deboli*, tali cioè da non manifestare alcuna tendenza a reagire con l'acqua per formare NaOH e HCl.

In altre parole, i seguenti *equilibri di idrolisi* sono, di fatto, completamente spostati a sinistra:



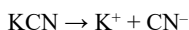
Pertanto, introducendo NaCl in acqua pura, la presenza degli ioni Na^+ e Cl^- *non* altera l'equilibrio di autoionizzazione dell'acqua ed il pH resta neutro.

Tale conclusione può essere generalizzata affermando che *le soluzioni acquose di sali costituiti dal catione di una base forte e dall'anione di un acido forte sono neutre in quanto questi ioni non manifestano alcuna tendenza a idrolizzare.*

IDROLISI SALINA: SALI BASICI

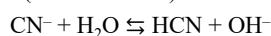
- I *sali basici* sono quelli costituiti dal *catione di una base forte e dall'anione di un acido debole* (es. KCN, CH₃COONa, NaNO₂, ecc).

- Si consideri il caso di soluzioni contenenti il sale KCN, la cui dissociazione in acqua produce ioni K⁺ e CN⁻ (idratati):



Il catione K⁺, in quanto *specie coniugata della base forte KOH*, è un *acido estremamente debole* e pertanto *non* subisce la reazione di idrolisi.

Al contrario, l'anione CN⁻ è una base relativamente forte, in quanto è la *specie coniugata dell'acido debole HCN* ($K_a = 4.9 \cdot 10^{-10}$), pertanto il suo equilibrio di idrolisi produce HCN e OH⁻, rendendo basica la soluzione (*idrolisi basica*):

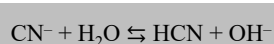


La costante di questo equilibrio è tradizionalmente indicata come *costante di idrolisi* (K_i) dell'anione CN⁻ ed è espressa come:

$$K_i = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$

in cui la concentrazione del solvente acqua ($[\text{H}_2\text{O}] = 55.55 \text{ mol L}^{-1}$) è inglobata nel valore numerico della costante K_i .

IDROLISI SALINA: SALI BASICI



$$K_i = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$

Si noti che moltiplicando numeratore e denominatore per $[\text{H}^+]$ e riarrangiando, otteniamo che, conformemente alla $K_w = 10^{-14} = K_a K_b$, la K_i di CN⁻ altro non è che la *costante basica* (K_b) dello stesso anione:

$$K_i = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{CN}^-][\text{H}^+]} = \frac{[\text{HCN}]}{[\text{CN}^-][\text{H}^+]} [\text{OH}^-][\text{H}^+] = \frac{K_w}{K_a} = K_b$$

Ne consegue che *l'equilibrio di idrolisi* sarà tanto più spostato verso destra (e la soluzione più basica) quanto più l'acido coniugato HCN è debole.

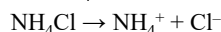
In definitiva: il calcolo del pH di una soluzione a concentrazione C_s di un *sale costituito dal catione di una base forte e dall'anione di un acido debole* si riconduce a quello di una soluzione di una *base debole* (*l'anione del sale*) alla concentrazione determinata dalla completa dissociazione del sale e caratterizzata dalla costante basica $K_b = K_i$

N.B. Vedi esercizi sul libro di testo.

IDROLISI SALINA: SALI ACIDI

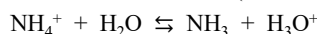
- I **sali acidi** sono quelli costituiti dall'*anione di un acido forte* e dal *catione di una base debole*.

- L'esempio classico di un sale di questo tipo è il cloruro d'ammonio (NH_4Cl), la cui completa dissociazione in acqua genera il catione NH_4^+ e l'anione Cl^- (idratati):



La trattazione che segue è del tutto analoga a quella dei sali basici discussi nella sezione precedente; l'anione Cl^- *non* subisce reazione di idrolisi, in quanto base coniugata dell'acido forte HCl.

Al contrario, il catione NH_4^+ , essendo la *specie coniugata della base debole* NH_3 ($K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$), mostrerà un comportamento acido e, quindi, può stabilire un equilibrio di idrolisi per dare NH_3 e H_3O^+ e rendere così acida la soluzione (*idrolisi acida*):



ovvero, con la scrittura sintetica H^+ per lo ione idronio H_3O^+ e mantenendo implicita la partecipazione dell'acqua:



La costante di questo equilibrio è detta *costante di idrolisi* (K_i) del catione ammonio:

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

IDROLISI SALINA: SALI BASICI



Moltiplicando numeratore e denominatore per $[\text{OH}^-]$ e riarrangiando, si ottiene che la K_i di NH_4^+ di fatto coincide con la costante acida (K_a) dello stesso catione (pari al rapporto fra K_w e la costante basica (K_b) della base coniugata NH_3):

$$K_i = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} [\text{OH}^-][\text{H}^+] = \frac{K_w}{K_b} = K_a$$

In definitiva: il calcolo del pH di una soluzione di un sale a concentrazione C_s costituito dal *catione di una base debole e dall'anione di un acido forte* si riduce a quello di una soluzione di un *acido debole* (il catione generato dalla completa dissociazione del sale) caratterizzato dalla *costante acida* K_a , per il quale si applicano le stesse procedure matematiche discusse nei paragrafi precedenti.

N.B. Vedi esercizi sul libro di testo.

IDROLISI SALINA: SALI DERIVANTI DA UN ACIDO E DA UNA BASE ENTRAMBI DEBOLI

- Un sale che liberi, in acqua, un catione e un anione, che siano, rispettivamente specie coniugate di una base e di un acido deboli, stabiliscono entrambi un equilibrio di idrolisi.
- Poiché ai fini del pH della soluzione le due specie tendono a produrre effetti opposti, è intuitivo che *la soluzione all'equilibrio sarà acida se la K_a dell'acido (il catione) è maggiore della K_b della base (l'anione)*.
- Al contrario, la soluzione risulterà basica se l'acidità del catione è inferiore alla basicità dell'anione del sale.

Un caso esemplificativo è quello di una soluzione acquosa a concentrazione C_s di *cianuro d'ammonio*, che deriva formalmente dalla reazione fra l'acido cianidrico (HCN; $K_a = 4.9 \times 10^{-10}$) e la base ammoniacca (NH_3 ; $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$).

In soluzione acquosa il sale è completamente dissociato nei suoi ioni (idratati):



Un caso esemplificativo è quello di una soluzione acquosa a concentrazione C_s di *cianuro d'ammonio*, che deriva formalmente dalla reazione fra l'acido cianidrico (HCN; $K_a = 4.9 \times 10^{-10}$) e la base ammoniacca (NH_3 ; $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$).

In soluzione acquosa il sale è completamente dissociato nei suoi ioni (idratati):



IDROLISI SALINA: SALI DERIVANTI DA UN ACIDO E DA UNA BASE ENTRAMBI DEBOLI



Il calcolo rigoroso del pH di questa soluzione deve tenere conto dei processi e delle condizioni di seguito elencate:

- a) idrolisi acida del catione ammonio: $NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$

$$K_i = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_b} = K_a = 5.5 \cdot 10^{-10}$$

- b) idrolisi basica dell'anione cianuro: $CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$

$$K_i = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} = \frac{K_w}{K_a} = K_b = 2.0 \cdot 10^{-5}$$

- c) autoionizzazione dell'acqua: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

- d) equazioni per il bilancio delle masse, che considerano la totale dissociazione del sale NH_4CN a concentrazione C_s e l'idrolisi (parziale) dei suoi ioni:

$$C_s = [HCN] + [CN^-] \qquad C_s = [NH_3] + [NH_4^+]$$

- e) condizione di elettroneutralità: $[H^+] + [NH_4^+] = [CN^-] + [OH^-]$

IDROLISI SALINA: SALI DERIVANTI DA UN ACIDO E DA UNA BASE ENTRAMBI DEBOLI

Per la soluzione all'equilibrio si hanno dunque sei incognite ($[H^+]$, $[OH^-]$, $[HCN]$, $[CN^-]$, $[NH_3]$ e $[NH_4^+]$) e sei equazioni.

Il relativo sistema è risolvibile, ma fornisce un'equazione di quarto grado, di fatto poco utile:

$$[H^+]^4 + (K_a + C_s + \frac{K_w}{K_b})[H^+]^3 + (\frac{K_w K_a}{K_b} - K_w)[H^+]^2 - (K_w K_a + \frac{K_w K_a C_s}{K_b} + \frac{K_w^2}{K_b})[H^+] - \frac{K_a}{K_b} K_w^2 = 0$$

Molto più semplice è invece la *soluzione approssimata* che si ottiene considerando non gli equilibri di idrolisi acida del catione (passaggio di uno ione H^+ da NH_4^+ all'acqua) e di idrolisi basica dell'anione (passaggio di uno ione H^+ dall'acqua a CN^-) come fenomeni "separati", ma piuttosto il *processo di idrolisi "complessivo"* che prevede il passaggio diretto di H^+ dall'acido NH_4^+ alla base CN^- :

IDROLISI SALINA: SALI DERIVANTI DA UN ACIDO E DA UNA BASE ENTRAMBI DEBOLI

Schema 5							
	NH_4^+	+	CN^-	\rightleftharpoons	NH_3	+	HCN
S.I.	C_s		C_s		-		-
S.F.	$C_s - x$		$C_s - x$		x		x

La costante di questo equilibrio è: $K_i = \frac{[NH_3][HCN]}{[NH_4^+][CN^-]}$

Moltiplicando numeratore e denominatore per $[H^+][OH^-]$ e riarrangiando, si ottiene:

$$K_i = \frac{[NH_3][HCN][H^+][OH^-]}{[NH_4^+][CN^-][H^+][OH^-]} = \frac{[HCN]}{[H^+][CN^-]} \cdot \frac{[NH_3]}{[NH_4^+][OH^-]} [H^+][OH^-] = \frac{K_w}{K_a K_b}$$

dove $K_a = 4.9 \cdot 10^{-10}$ è quella di HCN ($4.9 \cdot 10^{-10}$), mentre $K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$ si riferisce a NH_3

N.B. Introducendo questi valori numerici nell'equazione si ottiene $K_i = 1.13$, che è un valore molto più grande delle singole costanti di idrolisi di NH_4^+ ($K_i = K_a = 5.5 \cdot 10^{-10}$) e di CN^- ($K_i = K_b = 2.0 \cdot 10^{-5}$) e quindi è *rappresentativo del processo di gran lunga più rilevante in soluzione*.

IDROLISI SALINA: SALI DERIVANTI DA UN ACIDO E DA UNA BASE ENTRAMBI DEBOLI

Schema 5							
	NH ₄ ⁺	+	CN ⁻	⇌	NH ₃	+	HCN
S.I.	C _s		C _s		-		-
S.F.	C _s -x		C _s -x		x		x

$$K_i = \frac{[\text{NH}_3][\text{HCN}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{CN}^-][\text{H}^+][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{HCN}][\text{NH}_3]}{[\text{H}^+][\text{CN}^-][\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} [\text{H}^+][\text{OH}^-] = \frac{K_w}{K_a K_b}$$

Per il calcolo del pH, si noti che lo Schema 5 prevede che, all'equilibrio:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{CN}^-] = C_s - x \quad \text{e che} \quad [\text{NH}_3] = [\text{HCN}] = x$$

Pertanto, in queste condizioni, la K_i si può scrivere indifferentemente come:

$$K_i = \frac{[\text{HCN}]^2}{[\text{CN}^-]^2} \quad \text{oppure} \quad K_i = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{NH}_4^+]^2}$$

Quindi, per esempio, moltiplicando la prima al numeratore e al denominatore per $[\text{H}^+]^2$ e

combinandola con la $K_i = \frac{K_w}{K_a K_b}$ si ottiene: $K_i = \frac{[\text{HCN}]^2}{[\text{CN}^-]^2} \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2} = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_a^2} = \frac{K_w}{K_a K_b}$

da cui
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_w \frac{K_a}{K_b}}$$

IDROLISI SALINA: SALI DERIVANTI DA UN ACIDO E DA UNA BASE ENTRAMBI DEBOLI

Schema 5							
	NH ₄ ⁺	+	CN ⁻	⇌	NH ₃	+	HCN
S.I.	C _s		C _s		-		-
S.F.	C _s -x		C _s -x		x		x

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

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_w \frac{K_a}{K_b}}$$

In conclusione, la $[\text{H}^+]$ di una soluzione acquosa di un sale costituito dal catione di un acido di nota K_a e dall'anione di una base di nota K_b è *indipendente dalla concentrazione C_s del sale*.

N.B. Applicata, ad esempio, al caso di NH₄CN si ottiene:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_w \frac{K_a}{K_b}} = \sqrt{10^{-14} \frac{4.9 \cdot 10^{-10}}{1.8 \cdot 10^{-5}}} = 5.2 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1} \quad \text{da cui} \quad \text{pH} = 9.28$$

Tale valore è **basico** in quanto CN⁻ è più basico ($K_b = 2.0 \cdot 10^{-5}$) di quanto non sia acido il suo catione NH₄⁺ ($K_a = 5.5 \cdot 10^{-10}$)

IDROLISI SALINA: SALI DERIVANTI DA UN ACIDO E DA UNA BASE ENTRAMBI DEBOLI

Schema 5							
	NH ₄ ⁺	+	CN ⁻	⇌	NH ₃	+	HCN
S.I.	C _s		C _s		-		-
S.F.	C _{s-x}		C _{s-x}		x		x

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

$$[H^+] = \sqrt{K_w \frac{K_a}{K_b}}$$

In conclusione, la $[H^+]$ di una soluzione acquosa di un sale costituito dal catione di un acido di nota K_a e dall'anione di una base di nota K_b è *indipendente dalla concentrazione C_s del sale*.

N.B. Sempre con riferimento a NH_4CN , si nota che il rapporto K_w/K_b altro non è che la costante acida dell'acido coniugato NH_4^+ .

Pertanto, un modo alternativo di esprimere $[H^+]$ è: $[H^+] = \sqrt{K_a K_{ac}}$

dove K_a è ancora la costante acida di HCN e K_{ac} è la costante acida di NH_4^+ (acido coniugato della base NH_3).

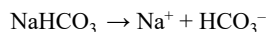
N.B. Un sale come NH_4CN ha sia proprietà acide (NH_4^+) che basiche (CN^-)

IDROLISI SALINA: ANFOLITI E PUNTO ISOELETTRICO

- Un *anfollita* (o *elettrolita anfotero*) è una specie (**N.B. la stessa specie**) capace di comportarsi in soluzione acquosa sia da acido che da base.

- I sali più comuni che generano anfolliti in acqua sono i sali di acidi poliprotici deboli i cui protoni non sono tutti dissociati (es. $NaHS$, $NaHCO_3$, NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , ecc).

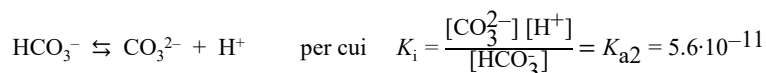
Ad esempio, nel caso di una soluzione acquosa di $NaHCO_3$, la dissociazione totale del sale produce il catione sodio e l'anione idrogeno carbonato (idratati):



La presenza di Na^+ non altera il pH della soluzione.

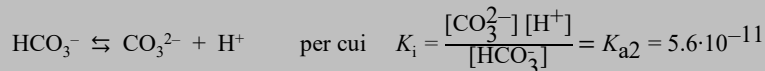
Invece, HCO_3^- è un *elettrolita anfotero* e, quindi, può subire sia idrolisi acida che basica.

- La reazione di idrolisi acida altro non è che la *II dissociazione acida* dell'acido carbonico:

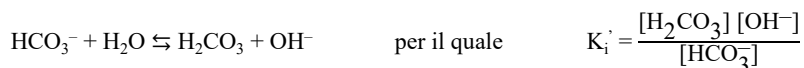


IDROLISI SALINA: ANFOLITI E PUNTO ISOELETTTRICO

- La reazione di idrolisi acida altro non è che la *II dissociazione acida* dell'acido carbonico:



Per l'idrolisi basica abbiamo invece il seguente equilibrio:



- Moltiplicando numeratore e denominatore per $[\text{H}^+]$ e riarrangiando, si ottiene che la costante di idrolisi K_i' è pari alla *II costante basica* (K_{b2}) dell'anione CO_3^{2-} :

$$K_i' = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]} [\text{H}^+][\text{OH}^-] = \frac{K_w}{K_{a1}} = K_{b2}$$

C'è poi da considerare l'autoionizzazione dell'acqua, come per tutte le soluzioni acquose.

Pertanto, come nel caso precedente di sali tipo NH_4CN , *coesiste sia l'idrolisi acida che quella basica*, con la sola differenza (formale) che qui entrambi i processi sono a carico della *stessa specie*, l'anfolita HCO_3^- .

IDROLISI SALINA: ANFOLITI E PUNTO ISOELETTTRICO

Pertanto, considerando il seguente equilibrio $\text{HCO}_3^- + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_3^{2-}$

questo è equivalente a quello dello Schema 5 precedente, quindi la soluzione *approssimata* per il calcolo di $[\text{H}^+]$ è espressa dalle equazioni (anche queste equivalenti alle precedenti):

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_w \frac{K_{a2}}{K_{b2}}} \quad \text{ovvero} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} K_{a2}}$$

- Così, ad esempio per una soluzione acquosa di NaHCO_3 (per H_2CO_3 , $K_{a1} = 4.2 \cdot 10^{-7}$ e $K_{a2} = 5.6 \cdot 10^{-11}$) si ha $[\text{H}^+] = 4.8 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$, e quindi $\text{pH} = 8.3$; *basico*, come atteso, visto che la basicità di HCO_3^- prevale sulla sua acidità ($K_i' > K_i$).

N.B. Anche in questo caso, $[\text{H}^+]$ non dipende dalla concentrazione C_s dell'anfolita

Es. per NaH_2PO_4 che in acqua è dissociato completamente: $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$

nella soluzione dell'anfolita H_2PO_4^- si ha: $[\text{H}^+] = \sqrt{K_w \frac{K_{a2}}{K_{b3}}}$ ovvero $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} K_{a2}}$

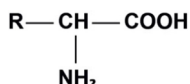
Es. per Na_2HPO_4 che in acqua è dissociato completamente: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$

nella soluzione dell'anfolita HPO_4^{2-} si ha: $[\text{H}^+] = \sqrt{K_w \frac{K_{a3}}{K_{b2}}}$ ovvero $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a2} K_{a3}}$

IDROLISI SALINA: ANFOLITI E PUNTO ISOELETTTRICO

Una importante categoria di anfoliti organici sono gli *amminoacidi*. Si tratta di sostanze le cui molecole contengono sia la *funzione acida carbossilica* (-COOH), sia la *funzione basica amminica* (-NH₂).

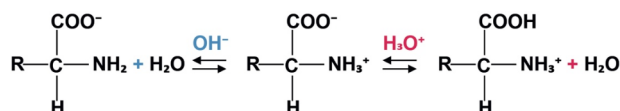
La formula generale degli α -amminoacidi *in forma neutra* è la seguente (R è un generico gruppo caratteristico per i diversi composti di questa classe):



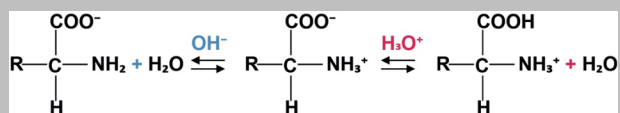
- Come tutti gli altri anfoliti, gli amminoacidi sono sostanze capaci di reagire sia con gli acidi che con le basi.

- Un anfolita può esistere in varie forme: la forma neutra, la forma cationica, la forma anionica, e come *ione dipolare* o *sale interno* o *zwitterione*, che è una forma ionizzata, ma complessivamente neutra.

- *La forma neutra esiste solo in fase gassosa allo stato isolato, ma non in soluzione acquosa*, in quanto a seconda del pH della soluzione e dei valori delle costanti acida e basica dell'amminoacido, questo si troverà in una delle sue forme ionizzate, rispondendo ai seguenti equilibri di dissociazione:



IDROLISI SALINA: ANFOLITI E PUNTO ISOELETTTRICO



Indicando un generico anfolita come HA, è conveniente considerare la sua forma cationica H₂A⁺ come un acido diprotico, per il quale:

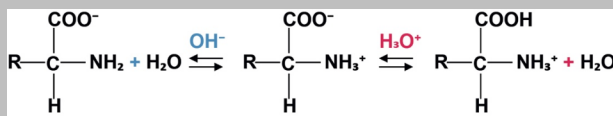


Pertanto, il calcolo del pH delle soluzioni di amminoacidi si avvale delle stesse equazioni usate nel caso di acidi diprotici.

- Si definisce *punto isoeletttrico* di un anfolita HA quel particolare valore di pH per il quale la concentrazione del catione e dell'anione sono uguali ([H₂A⁺] = [A⁻]).

- Il punto isoeletttrico è una caratteristica fondamentale perché determina importanti proprietà degli anfoliti, quali la *solubilità in acqua* e la loro *mobilità elettroforetica e cromatografica*, nonché la loro *struttura*: a pH inferiore al punto isoeletttrico prevale la forma cationica (protonata), mentre al di sopra dello stesso valore prevale la forma anionica (deprotonata).

IDROLISI SALINA: ANFOLITI E PUNTO ISOELETTRICO



Il valore del punto isoelettrico di un anfolita semplice come un α -amminoacido si ricava facilmente moltiplicando le sue due costanti acide:

$$K_{a1}K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}]}{[\text{H}_2\text{A}^+]} \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = [\text{H}^+]^2 \frac{[\text{A}^-]}{[\text{H}_2\text{A}^+]}$$

e per $[\text{H}_2\text{A}^+] = [\text{A}^-]$ si ha:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} K_{a2}} \quad \text{ovvero} \quad \text{pH} = \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2}$$

SOLUZIONI TAMPONE

- Le *soluzioni tampone* (o, piú semplicemente, i *tamponi*), sono, nella maggior parte dei casi, miscele di specie acide e basiche che sciolte in un solvente **sono in grado di attenuare, entro certi limiti, le variazioni di pH apportate alla soluzione tramite variazioni di concentrazione di acidi o basi forti oppure per effetto di diluizione/concentrazione.**

- I tamponi assumono una grande importanza in quanto il controllo del pH delle soluzioni è essenziale per il successo di innumerevoli processi di *sintesi chimica* e di molti *processi biochimici* che avvengono, ad esempio, nel sangue o negli apparati digerenti degli animali, come pure nella linfa dei vegetali e, piú in generale, in tutti i processi enzimatici.

- Un tampone può essere costituito da una *soluzione contenente un acido debole monoprotico (HA) alla concentrazione C_a ed un sale costituito dalla base coniugata dello stesso acido (A^-) e dal catione di una base forte (es. Na^+).*

Indicando con C_b la concentrazione analitica del sale NaA, si osserva che la sua completa dissociazione fornisce una concentrazione di A^- pari a C_b :

	NaA	\rightleftharpoons	Na ⁺	+	A ⁻
S.I.	C_b		-		-
S.F.	-		C_b		C_b

SOLUZIONI TAMPONE

	NaA	⇌	Na ⁺	+	A ⁻
S.I.	C _b		-		-
S.F.	-		C _b		C _b

Conformemente al principio di Le Châtelier, la presenza di NaA (cioè di A⁻) nella miscela *limita ulteriormente la già debole dissociazione dell'acido HA*, il cui equilibrio nella soluzione tampone può quindi essere descritto come segue (*trascurando a priori il contributo dell'acqua alla concentrazione di H⁺*):

Schema 6					
	HA	⇌	H ⁺	+	A ⁻
S.I.	C _a		-		C _b
S.F.	C _a - x		x		C _b + x

La costante di questo equilibrio si può esprimere come:
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x(C_b + x)}{(C_a - x)}$$

SOLUZIONI TAMPONE

Schema 6					
	HA	⇌	H ⁺	+	A ⁻
S.I.	C _a		-		C _b
S.F.	C _a - x		x		C _b + x

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x(C_b + x)}{(C_a - x)}$$

Considerata la limitata dissociazione dell'acido HA, in generale x è trascurabile rispetto a C_a e C_b, quindi l'equazione può essere semplificata come:

$$K_a = \frac{x C_b}{C_a} \quad \text{da cui} \quad x = [H^+] = K_a \frac{C_a}{C_b}$$

ovvero, in termini logaritmici $-\log [H^+] = -\log K_a - \log \frac{C_a}{C_b}$

e quindi
$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{C_a}{C_b} \quad (\text{equazione di Henderson-Hasselbalch})$$

È facile dimostrare che le stesse equazioni si applicano anche al caso di un tampone costituito da una soluzione acquosa contenente una *base debole* (es. NH₃) a concentrazione C_b e da un *sale tipo NH₄Cl* (costituito cioè dal catione NH₄⁺, che è l'acido coniugato della base NH₃, e dall'anione di un acido forte (Cl⁻)) alla concentrazione C_a, **con l'accortezza di utilizzare la K_a dell'acido debole NH₄⁺**.

SOLUZIONI TAMPONE

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{C_a}{C_b} \quad (\text{equazione di Henderson-Hasselbalch})$$

Si può generalizzare l'equazione affermando che *qualunque coppia coniugata acido-base debole disciolta in acqua costituisce una soluzione tampone, il cui pH dipende dal rapporto C_a/C_b delle due specie e dalla K_a dell'acido.*

Pertanto, nel caso di un generico **acido diprotico H_2A** avente costanti acide K_{a1} e K_{a2} , si può formare un tampone mescolando in acqua l'acido H_2A (C_a) ed un sale della sua base coniugata, l'anione HA^- (C_b).

In casi come questo:
$$\text{pH} = \text{pK}_{a1} - \log \frac{C_a}{C_b}$$

con la K_{a1} che regola l'equilibrio fra le specie tamponanti interessate H_2A e HA^- .

Analogamente, utilizzando un sale dello stesso HA^- come acido (C_a) ed un sale della sua base coniugata A^{2-} (C_b), si ottiene un sistema tampone per il quale la costante da utilizzare è la K_{a2} dell'acido:

$$\text{pH} = \text{pK}_{a2} - \log \frac{C_a}{C_b}$$

FUNZIONE DELLE SOLUZIONI TAMPONE

Schema 6					
	HA	\rightleftharpoons	H ⁺	+	A ⁻
S.I.	C_a		-		C_b
S.F.	$C_a - x$		x		$C_b + x$

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{C_a}{C_b}$$

Per comprendere come un tampone sia in grado di resistere a variazioni di pH, si consideri che l'aggiunta di «moderate» quantità di H^+ o di OH^- , cioè *piccole rispetto a C_a e C_b* , non altera di molto il rapporto C_a/C_b nell'equazione, cosicché la variazione di pH sarà piccola.

Queste considerazioni portano direttamente alla conclusione che l'effetto tampone è tanto maggiore (la variazione di pH tanto minore) quanto più le concentrazioni C_a e C_b delle specie tamponanti HA e A^- sono grandi (di un valore di almeno 50 volte) rispetto all'incremento di concentrazione di acido o base forti.

Si può dimostrare, inoltre, che:

- per ogni valore della concentrazione totale (C) delle specie tamponanti ($C = C_a + C_b$), la soluzione esprime la sua *massima capacità tamponante* quando

$$C_a = C_b = C/2 \quad \text{allorché risulta} \quad \text{pH} = \text{pK}_a$$

- l'intervallo di efficacia di una soluzione tampone è compreso nei limiti di $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$

FORMAZIONE DI SOLUZIONI TAMPONE

Il metodo più diretto di formare una soluzione tampone consiste nel disciogliere in acqua le opportune quantità di un acido debole HA e della sua base coniugata A⁻

Tuttavia, si può realizzare la stessa condizione aggiungendo ad una soluzione acquosa contenente n_{HA} moli dell'acido HA una base forte **in difetto stechiometrico** ($n_{NaOH} < n_{HA}$):

	HA	+	NaOH	→	NaA	+	H ₂ O
S.I.	n_{HA}		n_{NaOH}		-		(a = 1)
S.F.	$n_{HA} - n_{NaOH}$		-		n_{NaOH}		(a = 1)

La soluzione che si ottiene è equivalente a quella ottenuta mescolando in acqua direttamente ($n_{HA} - n_{NaOH}$) moli di HA e un numero di moli di NaA pari a n_{NaOH} .

Ovviamente, il discorso è analogo se ad una soluzione di una base debole si aggiunge un acido forte in difetto stechiometrico.

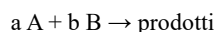
Nel caso di specie poliprotiche, oltre a questo metodo è possibile ottenere soluzioni tampone mescolando *specie non coniugate* (es. H₂PO₄⁻ e PO₄³⁻) in opportune quantità relative.

Es. H₂PO₄⁻/PO₄³⁻ oppure H₃PO₄/HPO₄²⁻ ma anche H₃PO₄⁻/PO₄³⁻

STUDIARE GLI ESERCIZI E FARE LE AUTOVALUTAZIONI!!!

TITOLAZIONI

La *titolazione* è una tecnica analitica impiegata per determinare la concentrazione incognita C_A (il *titolo*) di una soluzione contenente un composto A (il *titolando*) mediante l'aggiunta di una soluzione di un reagente B (il *titolante*) a concentrazione nota C_B, in modo da avere la loro completa conversione nei prodotti di reazione:

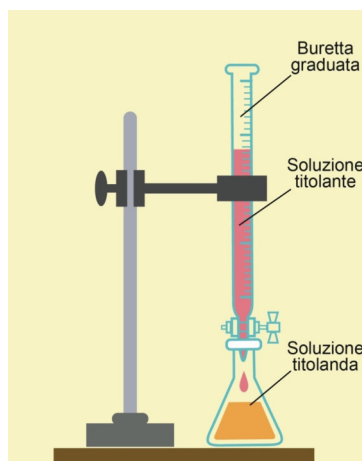


Procedura: ad un determinato volume V_A della soluzione contenente A viene aggiunto goccia a goccia la soluzione del reagente B tramite una *buretta* (un cilindro graduato di opportuno volume munito di rubinetto).

L'operazione prosegue mantenendo in costante agitazione la soluzione da titolare fin quando non sia raggiunto il *punto di equivalenza*, vale a dire la condizione in cui la quantità di titolante B aggiunto è esattamente quella stechiometricamente necessaria per far reagire tutto il titolando A a *titolo* incognito (C_A).

A questo punto il rubinetto viene chiuso e leggendo sulla buretta il volume V_B di titolante a titolo noto C_B possiamo ricavare le moli del titolato (C_A V_A) tramite l'*equivalenza*:

$$\frac{C_A V_A}{a} = \frac{C_B V_B}{b}$$



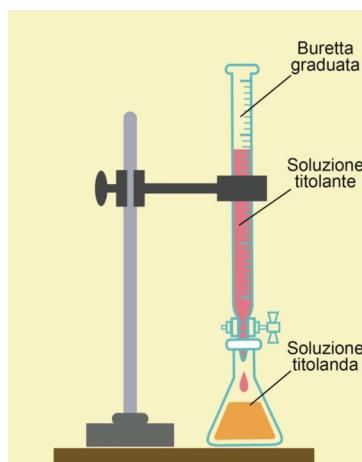
TITOLAZIONI



In linea di principio, i reagenti A e B possono essere di qualsiasi natura, come pure la reazione cui essi danno luogo, purché questa sia:

- *veloce*, così da avere una risposta immediata;
- *a stechiometria univocamente definita*, così da garantire la validità dell'equivalenza;
- *completa*, così da avere la trasformazione completa dei reagenti nei prodotti.

Infine, è necessario poter *riconoscere quando interrompere l'aggiunta di titolante*. Ciò significa che, al raggiungimento del **punto di equivalenza**, la soluzione in cui avviene la reazione deve manifestare una variazione riconoscibile o misurabile di una qualche sua proprietà.

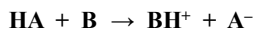


TITOLAZIONI

Le titolazioni più comuni sono quelle *acido-base*, che prevedono la reazione fra un acido ed una base di Brønsted in cui almeno una delle due specie sia forte.

Queste titolazioni sono anche dette (forse impropriamente) di *neutralizzazione*; in particolare, se viene titolato l'acido si parla di *acidimetria*, mentre se viene titolata la base si parla di *alcalimetria*.

Immaginiamo di titolare l'acido HA con la base B. Poiché la reazione acido-base comporta il trasferimento di un protone dall'acido alla base, la possiamo generalizzare come:



cosicché, la condizione di equivalenza si realizza quando le moli di base aggiunte sono uguali alle moli di acido da titolare ($n_a = n_b$), ovvero:

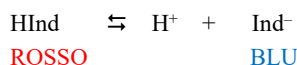
$$C_a V_a = C_b V_b$$

in cui C_a e V_a sono la concentrazione e il volume di soluzione di acido impiegata e con C_b e V_b i corrispondenti valori per la soluzione di base aggiunta.

Il metodo più comune per constatare il raggiungimento del punto di equivalenza consiste nell'impiego di opportuni *indicatori*.

Gli *indicatori cromatici* di pH sono acidi o basi deboli organici che hanno la peculiarità di avere la forma acida e quella basica coniugata di colore diverso.

INDICATORI CROMATICI



Introducendo una quantità di un acido **HInd** *piccola rispetto alla quantità del composto da titolare*, l'indicatore raggiungerà rapidamente la condizione di equilibrio con la sua base coniugata **Ind⁻** *assestandosi al valore di pH della soluzione*.

Dalla costante acida dell'indicatore: $K_{Ind} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$ si ricava: $[\text{H}^+] = K_{Ind} \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$

da cui, passando ai logaritmi: $\text{pH} = \text{p}K_{Ind} - \log \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$

La soluzione risulterà **rossa** se il pH è tale per cui $[\text{HInd}]/[\text{Ind}^-] > 10$ ($\log [\text{HInd}]/[\text{Ind}^-] > 1$),
 invece, sarà **blu** nel caso in cui $[\text{HInd}]/[\text{Ind}^-] < 1/10$ ($\log [\text{HInd}]/[\text{Ind}^-] < -1$).

Quindi cambia il colore quando nella soluzione si ha la variazione $\text{pH} = \text{p}K_{Ind} \pm 1$

Concludiamo che l'indicatore è in grado di rivelare con la sua variazione cromatica (*viraggio*) variazioni di due unità di pH intorno al valore $\text{pH} = \text{p}K_{Ind}$

TITOLAZIONE DI ACIDI E DI BASI FORTI

Si consideri la titolazione di **100 ml (V_a)** di un acido forte come **HCl 0.1 M (C_a)** con una soluzione di una base forte come **NaOH, anche questa 0.1 M (C_b)**.

N.B. Conoscendo a priori la concentrazione dell'acido si può prevedere che la sua titolazione richiederà l'aggiunta di 100 ml di base. Ma procediamo per gradi.

- *prima dell'aggiunta* della base abbiamo la soluzione dell'acido forte HCl 0.1 M, in cui, essendo $C_a > 10^{-6}$ M, abbiamo $[\text{H}^+] = C_a = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 0.1 = 1.0$

- *prima del punto di equivalenza* (NaOH in difetto stechiometrico; $V_b < 100 \text{ ml}$) si ha:

	HCl	+	NaOH	→	NaCl	+	H ₂ O
S.I.	n_a		n_b		-		solvente
S.F.	$n_a - n_b$		-		n_b		solvente + n_b

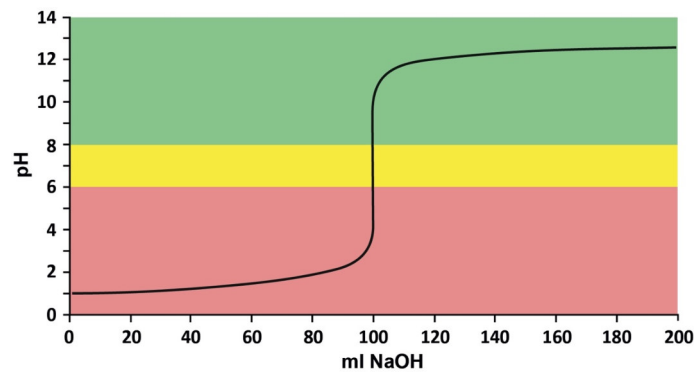
$$[\text{HCl}]_{\text{residuo}} = [\text{H}^+] = \frac{n_a - n_b}{V_{\text{tot}}} = \frac{(CV)_a - (CV)_b}{V_a + V_b}$$

- *al punto di equivalenza* (aggiunta di 100 ml di NaOH 0.1 M) la stessa reazione acido-base dà luogo ad una soluzione acquosa di NaCl, il cui pH è neutro;

- *dopo il punto di equivalenza* ($V_b > 100 \text{ ml}$) il pH della soluzione è sostanzialmente determinato dall'eccesso di NaOH aggiunto (pari a $n_b - n_a$) nel volume di soluzione $V_a + V_b$

$$[\text{NaOH}]_{\text{eccesso}} = [\text{OH}^-] = \frac{n_b - n_a}{V_{\text{tot}}} = \frac{(CV)_b - (CV)_a}{V_a + V_b} e^{[\text{H}^+]} = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

TITOLAZIONE DI ACIDI E DI BASI FORTI



All'aggiunta di **99.9 ml di NaOH** (99.9 % di titolazione) corrisponde un aumento di pH piuttosto modesto (da **1.00 a 4.30**) rispetto a quello che si ottiene con i successivi **0.2 ml** (da **4.30 a 9.70**).

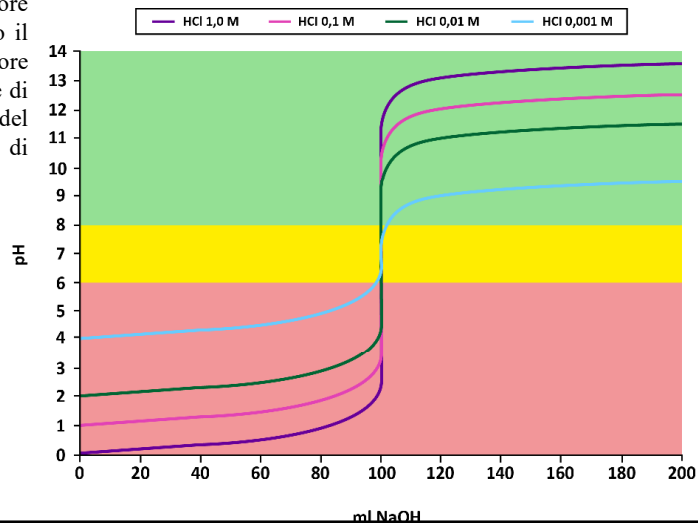
Questo significa che una *singola goccia* della soluzione del titolante, aggiunta in corrispondenza del punto di equivalenza, farà *virare* un opportuno indicatore (quello ideale ha $pK_{Ind} = 7$).

TITOLAZIONE DI ACIDI E DI BASI FORTI

Titolazioni di quattro soluzioni di 100 ml di HCl a concentrazione 1.0 M, 0.1 M, 0.01 M, e 0.0001 M, ciascuna delle quali titolata con una soluzione di NaOH di *pari concentrazione*.

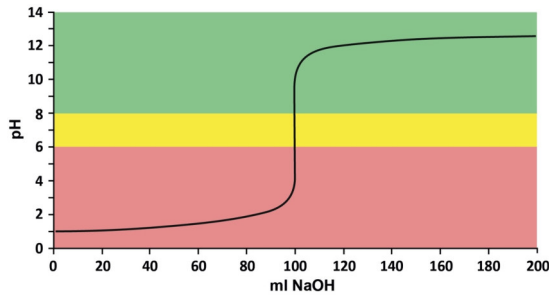
L'intervallo utile di viraggio diminuisce al diminuire della concentrazione dell'acido e della base impiegati e al di sotto di 10^{-4} mol L⁻¹ la titolazione è difficilmente eseguibile senza commettere un errore significativo, in quanto il viraggio dell'indicatore richiede una variazione di pH in corrispondenza del punto di equivalenza di almeno due unità

$$(pH = pK_{Ind} \pm 1)$$

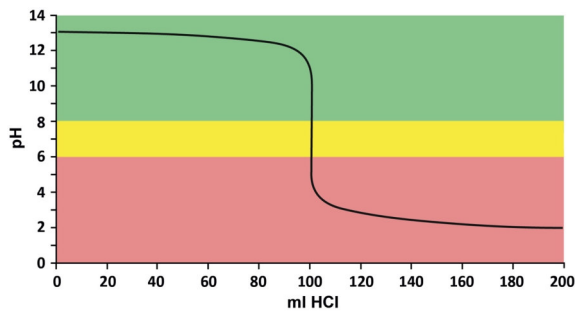


TITOLAZIONE DI ACIDI E DI BASI FORTI

Le considerazioni fatte per la titolazione di un acido forte con una base forte valgono analogamente nel caso inverso in cui sia l'acido forte a svolgere la funzione di titolante.



Confrontando le due curve, è evidente che queste sono speculari.



TITOLAZIONE DI UN ACIDO DEBOLE CON UNA BASE FORTE

Descriviamo la titolazione di **100 ml** (V_a) di un generico acido debole **HA 0.1 M** (C_a), avente $K_a = 10^{-5}$, con una soluzione di **NaOH** anche questa **0.1 M** (C_{NaOH}).

N.B. Come nel caso discusso precedentemente, il punto di equivalenza sarà raggiunto utilizzando 100 ml di base:

– prima dell'aggiunta della base abbiamo la soluzione dell'acido debole HA 0.1 M, il cui pH, essendo $C_a K_a \geq 10^{-12}$ e $C_a/K_a \geq 10^2$, si calcola tramite la relazione $[H^+] = \sqrt{K_a C_a}$

– prima del punto di equivalenza (NaOH in difetto stechiometrico; $V_b < 100$ ml) si ha:

	HA	+	NaOH	→	NaA	+	H ₂ O
S.I.	n_a		n_{NaOH}		-		solvente
S.F.	$n_a - n_{NaOH}$		-		n_{NaOH}		solvente + n_{NaOH}

cosicché la soluzione risultante contiene $n_a - n_{NaOH}$ moli dell'acido debole HA e n_{NaOH} moli del suo sale sodico NaA nel volume complessivo $V_a + V_{NaOH}$; si tratta di una *soluzione tampone*, per la quale si calcola:

$$pH = pK_a - \log \frac{n_a - n_{NaOH}}{n_{NaOH}} = pK_a - \log \frac{(C')_{a^-} (C')_{NaOH}}{(C')_{NaOH}}$$

TITOLAZIONE DI UN ACIDO DEBOLE CON UNA BASE FORTE

	HA	+	NaOH	→	NaA	+	H ₂ O
S.I.	n_a		n_{NaOH}		-		solvente
S.F.	$n_a - n_{NaOH}$		-		n_{NaOH}		solvente + n_{NaOH}

– *al punto di equivalenza* (aggiunta di 100 ml di NaOH) la stessa reazione acido-base dà luogo ad una soluzione acquosa contenente n_{NaOH} moli del sale NaA (N.B. $n_{NaOH} = n_a$) ed avente un volume pari a $V_a + V_{NaOH}$; il pH è, pertanto, determinato dall'*idrolisi basica dell'anione A⁻* presente in concentrazione:

$$C_b = \frac{n_{NaOH}}{V_{tot}} = \frac{(CV)_{NaOH}}{V_a + V_{NaOH}} \quad \text{e avente costante basica} \quad K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

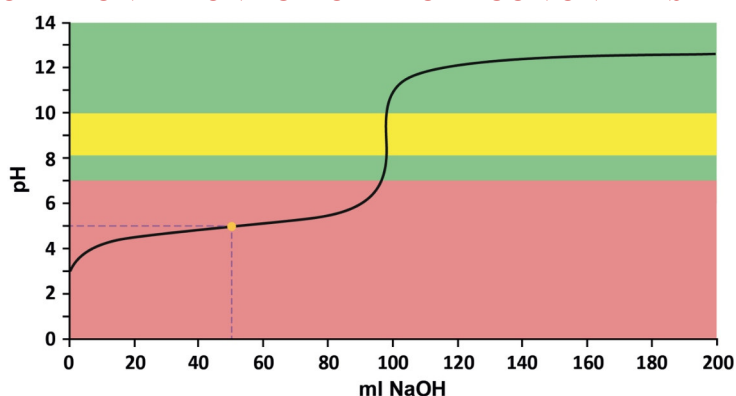
Essendo nel caso in questione $C_b K_b \geq 10^{-12}$ e $C_b/K_b \geq 10^2$, si avrà che

$$[OH^-] = \sqrt{K_b C_b} \quad \text{e quindi} \quad [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$$

– *dopo il punto di equivalenza* ($V_b > 100$ ml) la soluzione contiene il sale NaA e l'eccesso di base NaOH. Se la quantità di quest'ultima è sufficientemente alta da reprimere l'idrolisi del sale NaA, il pH della soluzione è determinato praticamente soltanto dall'eccesso di NaOH aggiunto (pari a $n_{NaOH} - n_a$), per cui:

$$[NaOH]_{eccesso} = [OH^-] = \frac{n_{NaOH} - n_a}{V_{tot}} = \frac{(CV)_{NaOH} - (CV)_a}{V_a + V_{NaOH}} \quad \text{e} \quad [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$$

TITOLAZIONE DI UN ACIDO DEBOLE CON UNA BASE FORTE

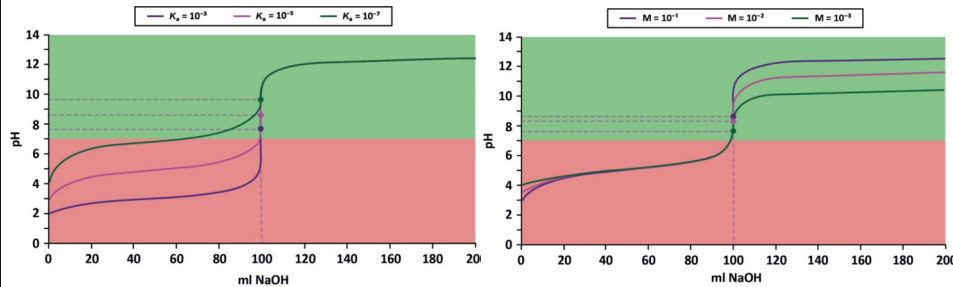


Rispetto alla titolazione dell'acido forte: **a)** il pH iniziale è più alto (3.0 invece di 1.0); **b)** nelle fasi iniziali il pH aumenta di più; **c)** dopo l'aggiunta di circa 10 ml di titolante (al 10 % della titolazione), si viene a determinare un sistema tampone HA/A⁻, il cui effetto è massimo quando [HA] = [A⁻] (*metà della titolazione*), allorché $pH = pK_a$; **d)** successivamente il tampone perde progressivamente efficacia, fino ad arrivare al punto di equivalenza, dove il pH della soluzione è basico per l'idrolisi basica di NaA ($[OH^-] = \sqrt{K_b C_b}$); **e)** successivamente il pH è determinato dall'eccesso di base forte, quindi le due curve finiscono con il coincidere.

TITOLAZIONE DI UN ACIDO DEBOLE CON UNA BASE FORTE

Diversi acidi (diversa K_a) stessa concentrazione

Stesso acido a diversa concentrazione



Nella titolazione di un acido debole, la variazione di pH in corrispondenza del punto di equivalenza è minore di quella riscontrata per un acido forte e *diminuisce al decrescere della forza dell'acido titolato e della concentrazione del titolante e del titolato*

Ciò implica una più attenta scelta dell'indicatore adatto. In pratica:

- acidi con $K_a \geq 10^{-5}$ richiedono $pK_{Ind} 7 \div 10.5$
- acidi con $K_a < 10^{-5}$ richiedono $pK_{Ind} 8 \div 10$

- Anche il limite di titolabilità è dettato tanto dalla concentrazione, quanto dalla forza dell'acido da titolare.

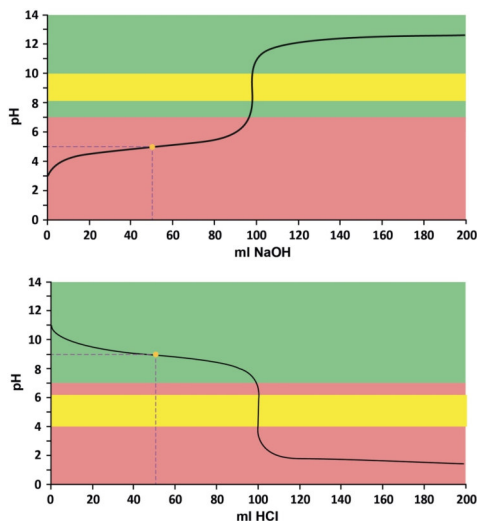
TITOLAZIONE DI UNA BASE DEBOLE CON UN ACIDO FORTE

La costruzione della curva di titolazione di una soluzione di una base debole utilizzando una soluzione a titolo noto di un acido forte è del tutto simile a quella descritta nella sezione precedente.

Non sorprende che, a «parità» di concentrazioni e forza acida/basicità, le due curve risultino speculari fra loro.

Quanto alla *scelta dell'indicatore* si consideri che, in linea di massima, per la titolazione di una base debole:

- $K_b \geq 10^{-5}$ richiedono $pK_{Ind} 3 \div 7$
- $K_b < 10^{-5}$ richiedono $pK_{Ind} 3 \div 5$



TITOLAZIONE DI DUE ACIDI CON UNA BASE FORTE

DUE ACIDI ENTRAMBI FORTI: ricordando che tutte le molecole degli acidi forti cedono un protone all'acqua formando H_3O^+ , non è possibile avere in soluzione un acido più forte di H_3O^+ (effetto livellante del solvente), quindi se in una soluzione acquosa sono presenti due o più acidi forti, questi saranno tutti completamente dissociati per dare H_3O^+ , cosicché la reazione con una base forte porta al dosaggio dell'acidità totale.

Non è, pertanto, possibile risalire alla concentrazione dei singoli acidi tramite una semplice titolazione.

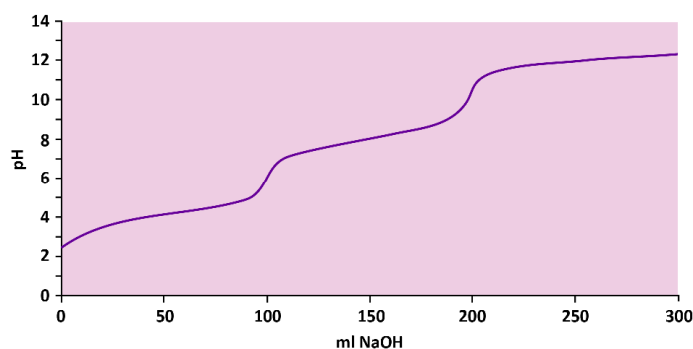
Ovviamente, un discorso analogo vale per una soluzione di due basi forti titolata con un acido forte.

DUE ACIDI DI DIVERSA FORZA: in questo caso reagisce prima l'acido che per concentrazione e forza acida è il più forte in quella soluzione.

In particolare, per *due acidi deboli a concentrazione paragonabile fra loro* reagirà preferenzialmente l'acido con la K_a più elevata e *se le due costanti acide differiscono di almeno 4 ordini di grandezza, allora entrambi possono essere titolati singolarmente nella stessa soluzione* in quanto tali condizioni determinano la reazione dei due acidi in regioni di pH sufficientemente diverse da poter individuare *due distinti punti di equivalenza*

TITOLAZIONE DI DUE ACIDI CON UNA BASE FORTE

Curva di titolazione di 100 ml di una soluzione acquosa contenente due acidi deboli ($K_a = 10^{-4}$; $K_a = 10^{-8}$), ciascuno 0.1 M con NaOH 0.1 M



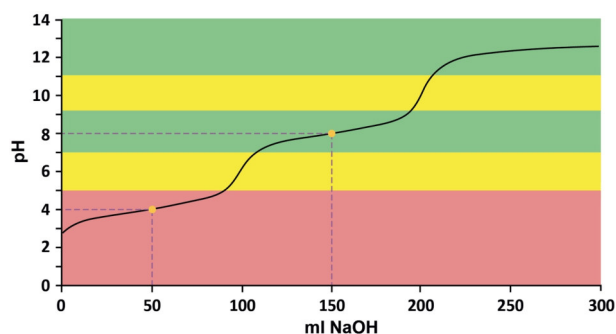
N.B. Ciascuno richiede 100 mL di titolante

N.B. Per soluzioni acquose contenenti due basi deboli titolate con un acido forte la trattazione è del tutto analoga e l'andamento della curva di titolazione risulta speculare rispetto a quella qui sopra

TITOLAZIONE DI ACIDI E DI BASI POLIPROTICI

Aggiungendo una base ad una soluzione di un *acido debole diprotico* H_2A caratterizzato da costanti di dissociazione sufficientemente diverse fra loro ($K_{a1}/K_{a2} \geq 10^4$), si ha dapprima la *trasformazione integrale di H_2A in HA^-* e, solo *successivamente, quest'ultimo viene a sua volta trasformato in A^{2-}* .

Poiché per la maggior parte degli acidi diprotici risulta effettivamente $K_{a1}/K_{a2} \geq 10^4$, si può dire che, in generale, *la titolazione di un acido diprotico può essere assimilata alla titolazione di due acidi deboli aventi costanti di dissociazione molto diverse fra loro*.



N.B. Per le soluzioni contenenti una *base diprotica titolata con un acido forte* la trattazione è del tutto analoga e l'andamento della curva di titolazione risulta speculare rispetto a quella qui sopra

EQUILIBRI DI SOLUBILITA'

Si definisce **solubilità** la concentrazione massima di un soluto che è possibile ottenere in un dato solvente in determinate condizioni ambientali.

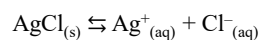
Una soluzione nella quale la concentrazione di un soluto disciolto sia pari alla sua solubilità si dice *saturo*.

Aggiungendo quindi alla soluzione saturo ulteriore soluto, questo si deposita come *corpo di fondo* e si stabilisce un *equilibrio dinamico* in base al quale la *velocità di dissoluzione del solido è uguale alla velocità di formazione del soluto allo stato solido, cosicché la concentrazione della soluzione resta costante*.

In questo contesto, un caso particolarmente rilevante è rappresentato dai *sali poco solubili in acqua*, per i quali la saturazione si raggiunge già in soluzione molto diluita.

I sali sono tutti elettroliti forti che si sciolgono in acqua allo stato di ioni idratati, pertanto l'equilibrio si instaura fra questi ultimi ed il solido ionico cristallino che costituisce il corpo di fondo.

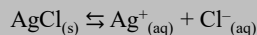
Si consideri, ad esempio, il cloruro d'argento ($AgCl$); come tutti gli equilibri chimici, anche l'equilibrio di solubilità si può descrivere tramite il consueto simbolismo:



ed è governato dalla costante di equilibrio K_s detta *prodotto di solubilità* $K_s = [Ag^+] [Cl^-]$

EQUILIBRI DI SOLUBILITA'

Si consideri, ad esempio, il cloruro d'argento (AgCl); come tutti gli equilibri chimici, anche l'equilibrio di solubilità si può descrivere tramite il consueto simbolismo:



ed è governato dalla costante di equilibrio K_s detta *prodotto di solubilità* $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$

Considerando che nel processo di dissoluzione di AgCl in acqua si producono uguali concentrazioni di Ag^+ e di Cl^- (*rapporto stechiometrico 1:1*), la solubilità s di AgCl è espressa come:

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_s}$$

Più in generale, per un qualunque elettrolita M_nN_m *poco solubile in acqua*, il cui equilibrio di solubilità si può rappresentare con il seguente simbolismo:



il prodotto di solubilità si esprime come: $K_s = [M^{m+}]^n [N^{n-}]^m$

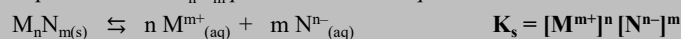
con $[M^{m+}] = n s$ e $[N^{n-}] = m s$ in cui $s = \text{solubilità di } M_nN_m$

Ne consegue che: $K_s = (n s)^n (m s)^m = n^n m^m s^{(m+n)}$

e la solubilità s di M_nN_m si può quindi esprimere come: $s = \frac{(m+n)}{\sqrt{(n^n \times m^m)}} \sqrt{K_s}$

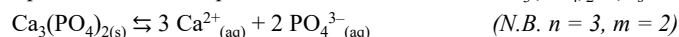
EQUILIBRI DI SOLUBILITA'

Per un qualunque elettrolita M_nN_m *poco solubile in acqua*:



quindi $K_s = (n s)^n (m s)^m = n^n m^m s^{(m+n)}$ e $s = \frac{(m+n)}{\sqrt{(n^n \times m^m)}} \sqrt{K_s}$

Così, ad esempio, nel caso dell'equilibrio di solubilità del sale $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($K_s = 1.5 \cdot 10^{-33}$)



il prodotto di solubilità si esprime come: $K_s = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$

con $[\text{Ca}^{2+}] = 3 s$ e $[\text{PO}_4^{3-}] = 2 s$ in cui $s = \text{solubilità di } \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

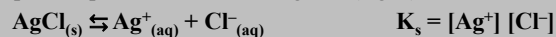
Ne consegue che: $K_s = (3 s)^3 (2 s)^2 = 108 s^5$

e la solubilità s del sale si può quindi esprimere come: $s = \sqrt[5]{\frac{K_s}{108}}$

ed essendo, nello specifico $K_s = 1.5 \cdot 10^{-33}$ (a 25 °C), si ricava $s = 1.07 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$

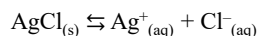
EQUILIBRI DI SOLUBILITA'

Torniamo all'esempio semplice del cloruro d'argento (AgCl) disciolto *in acqua pura*:



$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_s} = \sqrt{(1.7 \cdot 10^{-10})} = 4.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Che succede se sciogliamo fino alla saturazione AgCl in una soluzione acquosa **in cui NaCl = 0.05 mol L⁻¹**?



S.I. q.b. - 0.05

S.F. q.b. s' (0.05 + s') $K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = s' (0.05 + s')$

L'equazione di secondo grado è risolvibile esattamente (si lascia da fare come esercizio), ma guardiamo la S.F. *da un punto di vista pratico*; per il principio di Le Châtelier certamente dovrà essere $s > s'$, inoltre essendo nella S.I. $[\text{Cl}^-] = 0.05 \text{ mol L}^{-1} \gg s$, a maggior ragione sarà $[\text{Cl}^-] = 0.05 \text{ mol L}^{-1} \gg s'$, quindi con buona approssimazione

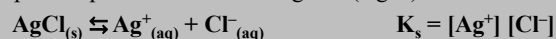
$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] \approx s' (0.05) \quad \text{da cui è immediato che} \quad s' = 3.4 \cdot 10^{-9}$$

valore che legittima le approssimazioni adottate.

N.B. In generale, la solubilità di un elettrolita poco solubile diminuisce per aggiunta di *uno ione comune* (principio di Le Châtelier).

EQUILIBRI DI SOLUBILITA'

Torniamo all'esempio semplice del cloruro d'argento (AgCl) disciolto *in acqua pura*:



$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_s} = \sqrt{(1.7 \cdot 10^{-10})} = 4.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Che succede se sciogliamo fino alla saturazione AgCl in una soluzione acquosa **in cui Ag⁺ = 0.05 mol L⁻¹**?



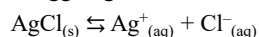
S.I. q.b. 0.05 -

S.F. q.b. (0.05 + s') s' $K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = (0.05 + s') s'$

quindi il risultato sarebbe lo stesso del caso precedente.

N.B. Che succede se invece sciogliamo fino alla saturazione AgCl in acqua pura, e poi aggiungiamo **0.05 mol L⁻¹ di Cl⁻ oppure di Ag⁺**?

Vediamo il caso in cui aggiungiamo **0.05 mol L⁻¹ di Ag⁺** alla soluzione satura di AgCl:



S.I. q.b. s s equilibrio $K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = s s$

Aggiunta di Ag⁺ q.b. (0.05 + s) s no equilibrio $K_s < [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$

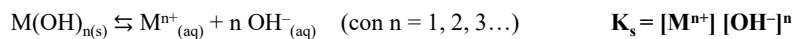
S.F. q.b. (0.05 + s') s' $K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = (0.05 + s') s'$

quindi il risultato sarebbe ancora lo stesso (ovviamente)!!!

IDROSSIDI POCO SOLUBILI

Gli equilibri di solubilità possono essere influenzati dal pH della soluzione in cui hanno luogo se gli elettroliti che vi partecipano hanno proprietà acide e/o basiche (a ben vedere si tratta di un caso particolare di applicazione del principio di Le Châtelier).

Così, per l'equilibrio di solubilità di un generico idrossido $M(OH)_n$ in acqua:



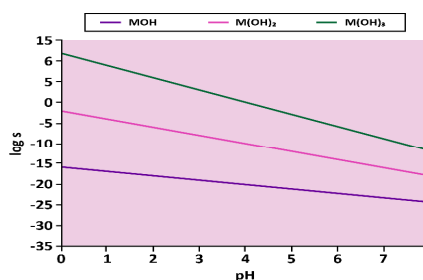
ed essendo sempre $K_w = [H^+] [OH^-]$ si ottiene $K_s = \frac{[M^{n+}]}{[H^+]^n} K_w^n$

La solubilità (s) dell'idrossido corrisponde alla $[M^{n+}]$: $s = [M^{n+}] = [H^+]^n \frac{K_s}{K_w^n}$

N.B. La solubilità dell'idrossido aumenta all'aumentare di $[H^+]$ (Le Châtelier)

La stessa relazione espressa in termini logaritmici evidenzia la dipendenza lineare della solubilità dal pH:

$$\log s = \log \frac{K_s}{K_w^n} - n \text{ pH}$$

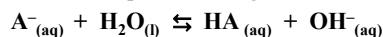


SALI POCO SOLUBILI DI ACIDI MONOPROTICI DEBOLI

Indicando genericamente con **MA** un sale poco solubile di un acido debole **HA**, il relativo equilibrio di solubilità ed il corrispondente K_s sono espressi come:



L'anione A^- è una base debole, quindi dà luogo ad *idrolisi basica* formando HA:



Ciò sottrae all'equilibrio ioni A^- (cioè si altera l'equilibrio di K_s), i quali vengono reintegrati dall'ulteriore dissociazione del sale (principio di Le Châtelier).

In definitiva, la solubilità del sale aumenta con l'acidità della soluzione.

La solubilità (s) può essere calcolata considerando che per qualsiasi valore di pH:

$$s = [M^+] = [A^-] + [HA]$$

Dalla $K_a = \frac{[A^-] [H^+]}{[HA]}$ si ricava $[HA] = \frac{[A^-] [H^+]}{[K_a]}$

quindi $s = [M^+] = [A^-] + \frac{[A^-] [H^+]}{[K_a]} = [A^-] \left(1 + \frac{[H^+]}{[K_a]} \right)$

da cui $s^2 = [M^+] [A^-] \left(1 + \frac{[H^+]}{[K_a]} \right) = K_s \left(1 + \frac{[H^+]}{[K_a]} \right)$ infine $s = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{[H^+]}{[K_a]} \right)}$

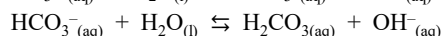
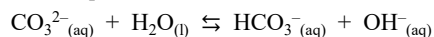
N.B. la solubilità è tanto maggiore quanto più la base A^- è forte (K_a piccola)

SALI POCO SOLUBILI DI ACIDI POLIPROTICI DEBOLI

Anche per i sali formati da acidi poliprotici deboli (es. FeS, BaCO₃, Ag₃PO₄, etc.) l'anione è suscettibile di idrolisi basica e, pertanto, la solubilità aumenta al diminuire del pH. Si consideri, ad esempio, il caso particolare di una soluzione satura di carbonato di bario, per il quale l'equilibrio di solubilità e il relativo K_s sono:



Per l'anione carbonato prodotto dalla solubilizzazione dissociativa del sale si devono considerare due equilibri di idrolisi successivi:



cosicché la solubilità del sale può essere espressa come:

$$s = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^{-}] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

Essendo $K_{a1} = \frac{[\text{H}^+] [\text{HCO}_3^{-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$ $K_{a2} = \frac{[\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^{-}]}$

si ricava $[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{H}^+] [\text{HCO}_3^{-}]}{K_{a1}}$ $[\text{HCO}_3^{-}] = \frac{[\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}]}{K_{a2}}$

e sostituendo l'ultima nella precedente si ottiene $[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{K_{a1} K_{a2}}$

SALI POCO SOLUBILI DI ACIDI POLIPROTICI DEBOLI



$$s = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^{-}] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$[\text{HCO}_3^{-}] = \frac{[\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}]}{K_{a2}} \quad [\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{K_{a1} K_{a2}}$$

$$s = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{K_{a1} K_{a2}} = [\text{CO}_3^{2-}] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} \right)$$

da cui si ricava $s^2 = [\text{Ba}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} \right) = K_s \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} \right)$

infine $s = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} \right)}$

N.B. Per la solubilità (s) del sale MA (da acido monoprotico debole HA) si era ottenuto

$$s = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right)}$$