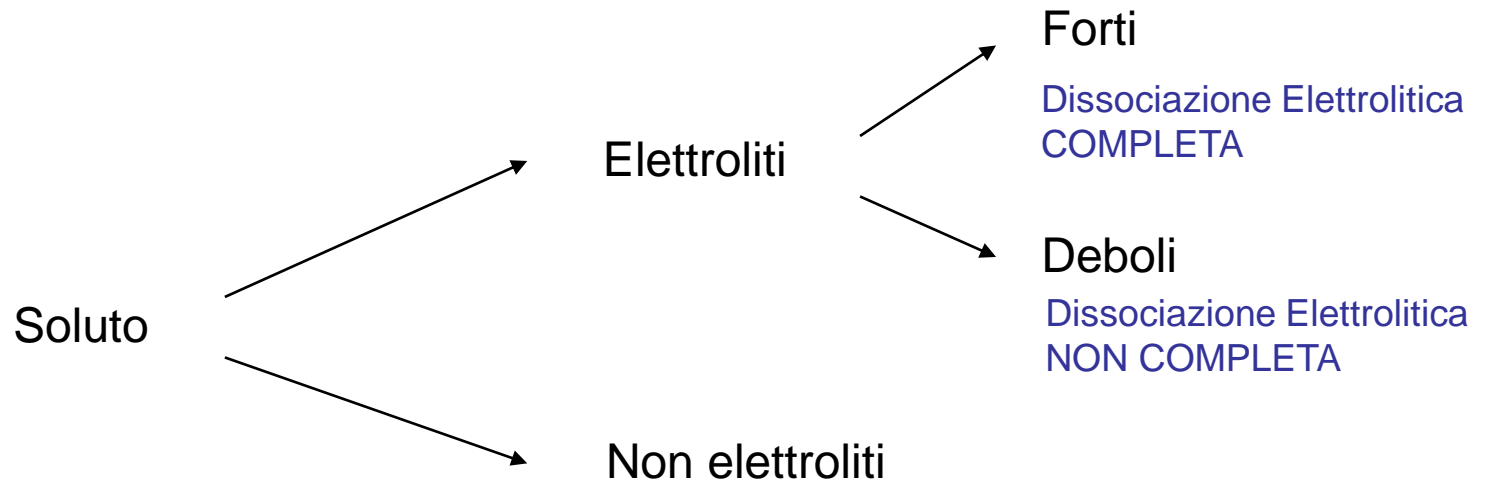
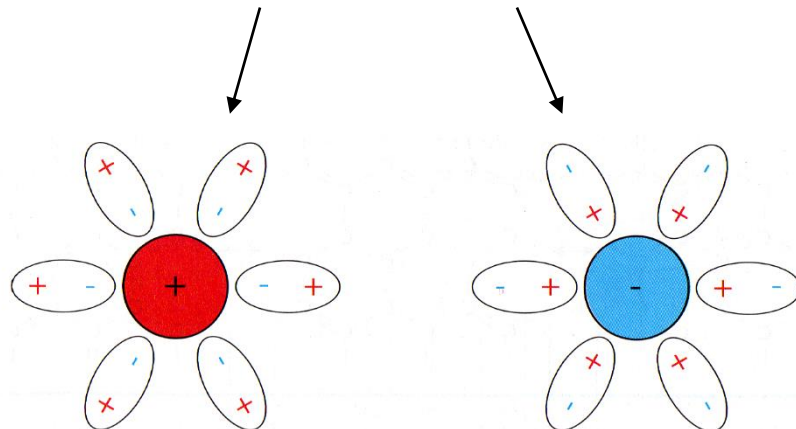
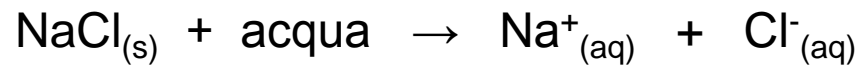


# Soluti in acqua



## Dissociazione Elettrolitica



## Dissociazione elettrolitica in acqua

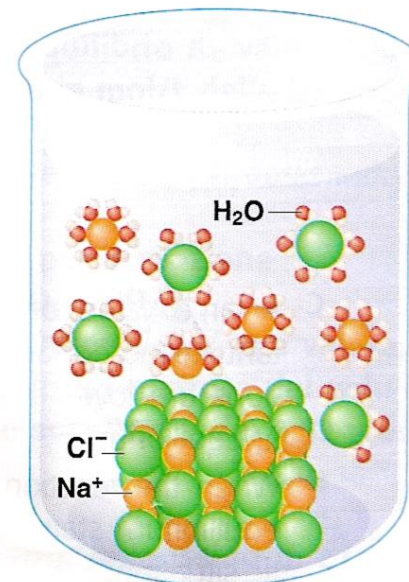
La dissociazione elettrolitica è il processo con cui un solvente polare separa gli ioni di carica opposta presenti in un composto ionico circondandoli (solvatandoli).

I composti ionici solubili in acqua sono elettroliti e danno origine a soluzioni elettrolitiche che conducono corrente. Non tutte le sostanze solubili in acqua sono elettroliti.

$$F = k \frac{q_1 q_2}{\epsilon r^2}$$

Quando un sale come il cloruro di sodio NaCl viene posto in acqua, i legami tra gli ioni si indeboliscono e gli ioni sono separati e circondati dalle molecole di acqua.

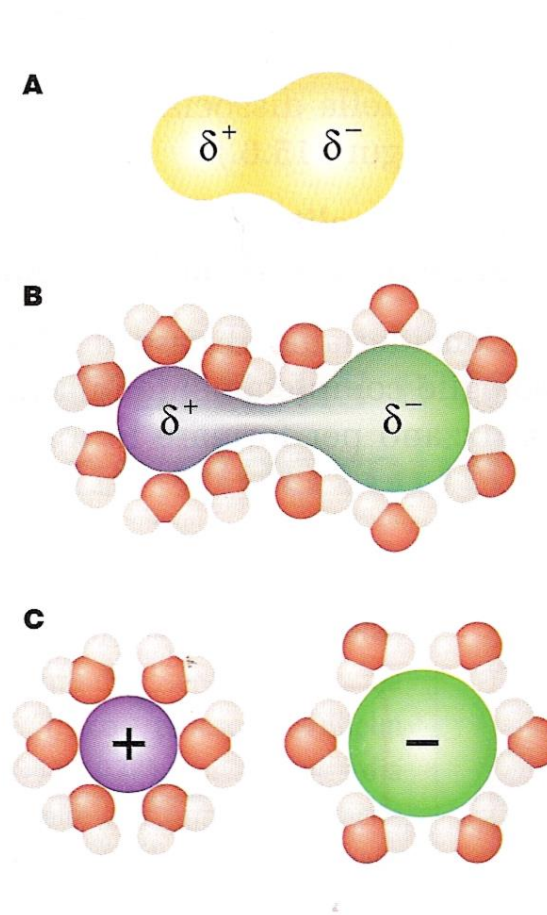
$\epsilon$  = costante dielettrica del mezzo  
(per acqua vele circa 81)



## Ionizzazione in soluzione acquosa

L'acqua è in grado di provocare la ionizzazione di molecole polari cioè la loro scomposizione in ioni. gli ioni separati sono poi circondati da molecole di acqua.

In acqua, sia i composti ionici che i composti molecolari aventi legami covalenti eteropolari molto polarizzati si dissociano in ioni e danno soluzioni elettrolitiche.

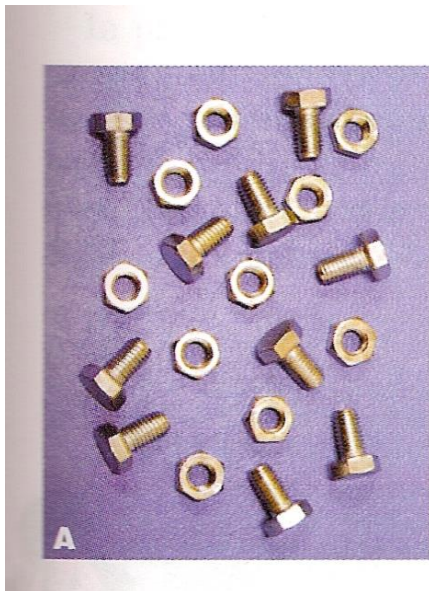


(A), se in un composto due atomi sono legati con un legame covalente eteropolare, si verifica separazione di cariche elettriche, per cui su un atomo è presente una parziale carica positiva e sull'altro una parziale carica negativa. (B), se mettiamo in acqua il composto polare, le molecole dell'acqua si legano ai due atomi con legame dipolo-dipolo e accentuano la separazione delle cariche. (C), la differenza di carica raggiunge un valore tale che uno dei due atomi perde completamente un elettrone e si formano due ioni: si è verificata la ionizzazione. Gli ioni vengono poi separati e circondati, come avviene con la dissociazione ionica di un composto ionico.

## Elettroliti forti ed elettroliti deboli

Un elettrolita forte è una sostanza che in soluzione si dissocia completamente, un elettrolita debole si dissocia parzialmente ed il processo di dissociazione è un processo di equilibrio.

Il valore della costante di equilibrio è un indice della natura dell'elettrolita (forte o debole).



(A), viti e dadi sono tutti separati, così come in soluzione un elettrolita forte è completamente dissociato in ioni. (B), solo in pochi casi viti e dadi sono separati, così come un elettrolita debole è dissociato solo in piccola parte. (C), tutte le viti sono connesse ai rispettivi dadi, così come un non-elettrolita è formato da molecole indissociate.

## Solubilità e prodotto di solubilità

In una soluzione satura di un composto ionico si instaura un equilibrio chimico tra il composto solido e gli ioni solvatati in soluzione acquosa.

**A**

**B**

**C**

(A), finché la soluzione non ha raggiunto la saturazione è limpida. (B), quando la soluzione è satura, l'aggiunta di soluto provoca la formazione del precipitato. (C), il sistema è all'equilibrio: la quantità del composto che si scioglie nell'unità di tempo è esattamente eguale a quella che ritorna allo stato solido cristallino.

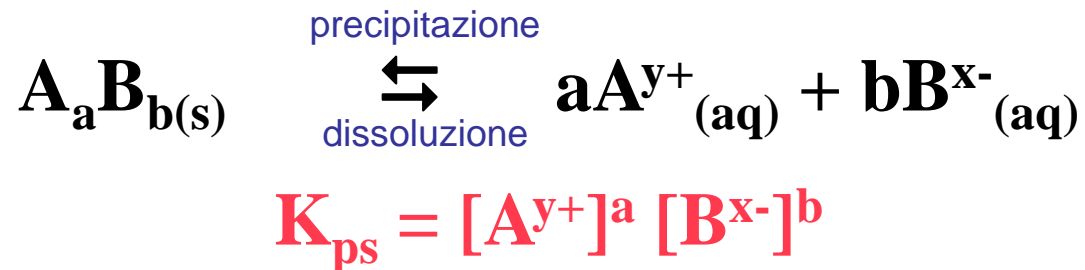
## Solubilità e prodotto di solubilità



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Ag}^+_{(aq)}] [\text{Cl}^-_{(aq)}]}{[\text{AgCl}_{(s)}]}$$

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+_{(aq)}] [\text{Cl}^-_{(aq)}]$$

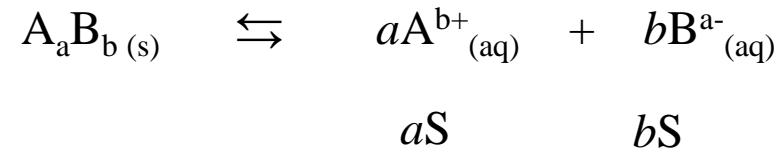
In generale:



*La costante è indipendente dalla quantità della fase solida purché essa sia presente, dipende dalla temperatura come tutte le costanti di equilibrio*

## Solubilità e prodotto di solubilità

La costante del prodotto di solubilità del carbonato di calcio  $\text{CaCO}_3$  a  $25^\circ\text{C}$  è  $5 \cdot 10^{-9}$ . Calcola la solubilità del composto in g/L a quella temperatura.

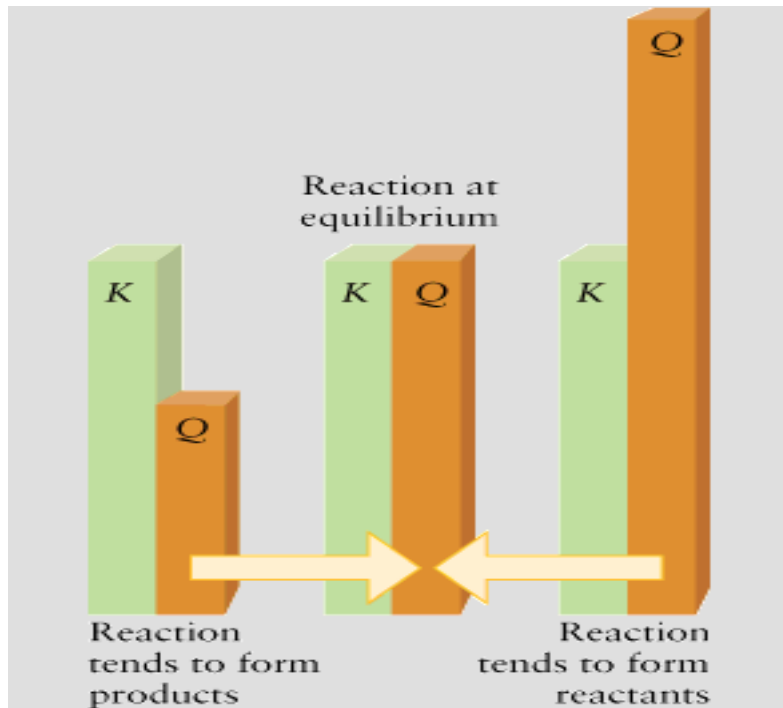


**concentrazioni in condizioni di  
soluzione satura**

$$K_{ps} = [A^{b+}]^a [B^{a-}]^b = (aS)^a (bS)^b = a^a b^b S^{a+b}$$

$$S^{a+b} = \frac{K_{ps}}{a^a b^b}$$
$$S = \sqrt[a+b]{\frac{K_{ps}}{a^a b^b}}$$

## Solubilità e precipitazione



Il quoziente di reazione consente di prevedere se si forma un precipitato quando uniamo soluzioni di composti ionici a concentrazione nota

$Q = K_{ps}$  la soluzione è satura gli ioni in soluzione sono in equilibrio con il precipitato.

$Q < K_{ps}$  il sistema non è all'equilibrio, la soluzione non è satura ed il precipitato non si forma.

$Q > K_{ps}$  il sistema non è all'equilibrio, le concentrazioni degli ioni sono troppo elevate, la soluzione è sovrasatura si forma precipitato fin quando  $Q = K_{ps}$ .

## Solubilità e precipitazione

Determina se, aggiungendo 20 mL di una soluzione 0,032 M di nitrato d'argento  $\text{AgNO}_3$  a 15 mL di una soluzione 0,041 M di bromuro di sodio  $\text{NaBr}$ , si verifica la formazione di un precipitato di bromuro d'argento  $\text{AgBr}$  ( $K_{ps} = 7,7 \cdot 10^{-13}$ ).

## Solubilità e principio di Le Chatelier

L'equilibrio eterogeneo esistente in una soluzione satura di un composto ionico in acqua è soggetto alle leggi generali dell'equilibrio chimico ed in particolare al principio di **Le Chatelier**.

Si può quindi prevedere che la solubilità di un sale diminuisca in una soluzione contenente uno dei due ioni del sale **ione Comune**.

4. Calcola la solubilità in mol/L del cloruro d'argento AgCl ( $K_{ps} = 1,5 \cdot 10^{-10}$ ) in una soluzione 0,10 M di cloruro di sodio NaCl.

## Effetto dello ione comune sulla solubilità

Esaminiamo il calcolo della solubilità di un composto  $A_aB_{b(s)}$  nel caso in cui nella Soluzione satura siano state introdotte  $C_{B^{x-}}$  mol/L dello ione  $B^{x-}$

$S'$  (nuova solubilità) <  $S$  (in assenza ione comune)

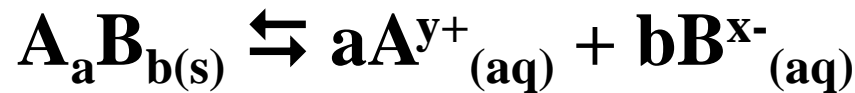
Se si disciolgono  $S'$  mol/L

Si formano



$a S'$

$b S'$  mol/L



$$K_{ps} = [A^{y+}]^a [B^{x-}]^b$$

$$C_{B^{x-}} \gg S'$$

$$[A^{y+}] = a S'$$

$$[B^{x-}] = b S' + C_{B^{x-}}$$

$$K_{ps} = [A^{y+}]^a [B^{x-}]^b = (aS')^a (bS' + C_{B^{x-}})^b = a^a S'^a (C_{B^{x-}})^b$$

$$S = \sqrt[a+b]{\frac{K_{ps}}{a^a b^b}} \quad \longrightarrow \quad S' = \sqrt[a]{\frac{K_{ps}}{a^a (C_{B^{x-}})^b}}$$

## Prodotto ionico dell'acqua

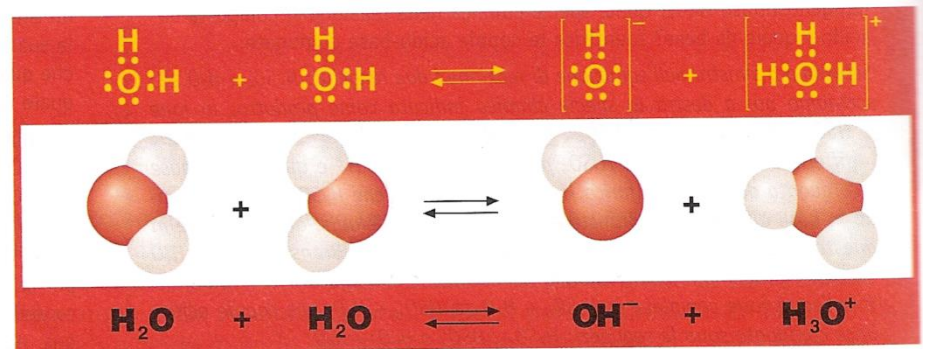
L'acqua è in grado di provocare la ionizzazione di molecole polari e la loro dissociazione in ioni.

Essendo l'acqua essa stessa una molecola polare si osserva anche l'autodissociazione dell'acqua che è un processo reversibile quasi completamente spostato a sinistra



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{OH}^-(\text{aq})] [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \longrightarrow \text{Si può considerare costante}$$

$$K_w = [\text{OH}^-(\text{aq})] [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = 10^{-14} \text{ a } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$



Le concentrazioni dei due ioni sono tra loro inversamente proporzionali.

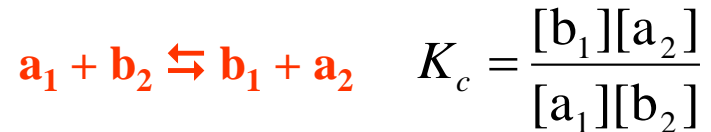
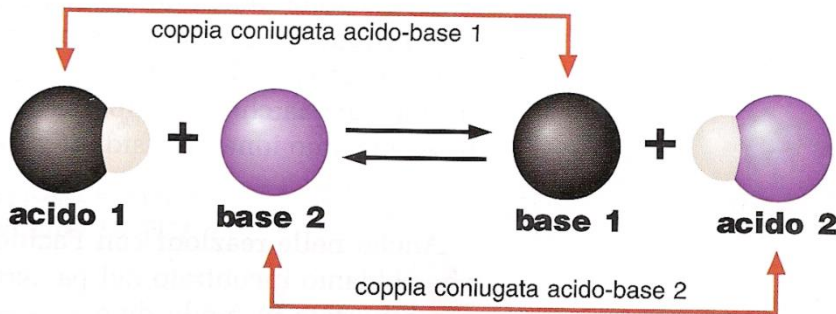
# Acidi e Basi

## Definizione di Brønsted Lowry

**Acido:** molecola o ione capace di trasferire protoni ad una base

**Base:** molecola o ione capace di ricevere protoni trasferiti da un acido

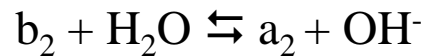
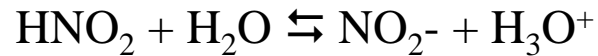
**Reazione acido-base:** trasferimento di uno o più protoni da un acido a una base



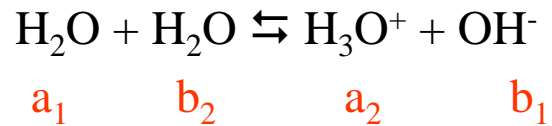
**Coppia coniugata acido-base “a/b”:** Una acido  $a_1$  reagisce con la base  $b_2$ , trasformandosi nella sua base coniugata  $b_1$ . La base  $b_2$  si trasforma a sua volta nel suo acido coniugato  $a_2$

## Acidi e Basi

L'acqua è una sostanza **anfiprotica**: può reagire sia come acido che come base.

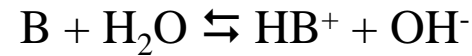
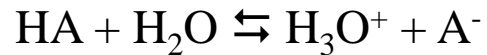


Nell'acqua stessa si instaura comunque l'equilibrio di autoprotolisi



## Acidi e Basi

### Costante di dissociazione acida e costante di dissociazione basica



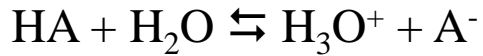
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

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

Tanto maggiore è il valore di  $K_a$  tanto più è forte l'acido e, analogamente, tanto maggiore è il valore di  $K_b$  tanto più è forte la base:  **$K_a$  e  $K_b$  sono una misura della forza di acidi e basi** (i valori di  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  e  $[\text{OH}^-]$  all'equilibrio devono anche soddisfare il  $K_w$  dell'acqua (equilibri simultanei))

## Acidi e Basi

Nella reazione  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$  l'acido HA si trasforma nella sua base coniugata  $\text{A}^-$



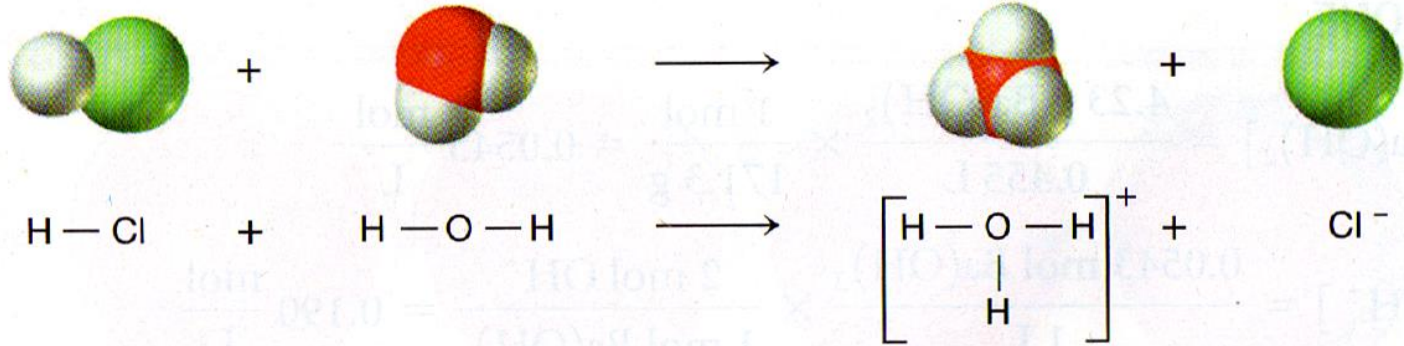
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

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

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

**Tanto più è forte è un acido tanto più è debole la sua base coniugata e viceversa essendo il prodotto  $K_a K_b$  costante.**

## Acidi forti e deboli



Acidi forti: “completamente” dissociati

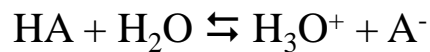
$$K_a > 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

Acidi deboli: “parzialmente” dissociati

$$K_a < 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

$K_a$  e  $K_b$  di alcune coppie coniugate acido-base

	$K_a$		$K_b$
HClO <sub>4</sub>	> 1	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	< 10 <sup>-14</sup>
HBr	> 1	Br <sup>-</sup>	< 10 <sup>-14</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	> 1	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	< 10 <sup>-14</sup>
HCl	> 1	Cl <sup>-</sup>	< 10 <sup>-14</sup>
HNO <sub>3</sub>	> 1	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	< 10 <sup>-14</sup>
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (*)	1	H <sub>2</sub> O(*)	1,0 · 10 <sup>-14</sup>
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,0 · 10 <sup>-2</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5,0 · 10 <sup>-13</sup>
SO <sub>2</sub>	1,7 · 10 <sup>-2</sup>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5,9 · 10 <sup>-13</sup>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	7,5 · 10 <sup>-3</sup>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,3 · 10 <sup>-12</sup>
ClCH <sub>2</sub> COOH	1,4 · 10 <sup>-3</sup>	ClCH <sub>2</sub> OOO <sup>-</sup>	7,1 · 10 <sup>-12</sup>
HF	7,1 · 10 <sup>-4</sup>	F <sup>-</sup>	1,4 · 10 <sup>-11</sup>
HNO <sub>2</sub>	4,5 · 10 <sup>-4</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,2 · 10 <sup>-11</sup>
HCOOH	2,1 · 10 <sup>-4</sup>	HCOO <sup>-</sup>	4,8 · 10 <sup>-11</sup>
CH <sub>3</sub> COOH	1,8 · 10 <sup>-5</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	5,6 · 10 <sup>-10</sup>
Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	1,3 · 10 <sup>-5</sup>	Al(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> <sup>2+</sup>	7,7 · 10 <sup>-10</sup>
CO <sub>2</sub>	4,2 · 10 <sup>-7</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,4 · 10 <sup>-8</sup>
H <sub>2</sub> S	1,0 · 10 <sup>-7</sup>	HS <sup>-</sup>	1,0 · 10 <sup>-7</sup>
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	6,0 · 10 <sup>-8</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,7 · 10 <sup>-7</sup>
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5,6 · 10 <sup>-8</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1,8 · 10 <sup>-7</sup>
HClO	3,2 · 10 <sup>-8</sup>	ClO <sup>-</sup>	3,1 · 10 <sup>-7</sup>
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	6,0 · 10 <sup>-10</sup>	H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,7 · 10 <sup>-5</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	5,6 · 10 <sup>-10</sup>	NH <sub>3</sub>	1,8 · 10 <sup>-5</sup>
HCN	4,0 · 10 <sup>-10</sup>	CN <sup>-</sup>	2,5 · 10 <sup>-5</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,8 · 10 <sup>-11</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2,1 · 10 <sup>-4</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,6 · 10 <sup>-12</sup>	HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3,8 · 10 <sup>-3</sup>
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4,4 · 10 <sup>-13</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2,3 · 10 <sup>-2</sup>
HS <sup>-</sup>	1,1 · 10 <sup>-13</sup>	S <sup>2-</sup>	9,1 · 10 <sup>-2</sup>
H <sub>2</sub> O (*)	1,0 · 10 <sup>-14</sup>	OH <sup>-</sup> (*)	1
CH <sub>3</sub> OH	< 10 <sup>-14</sup>	CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	> 1
NH <sub>3</sub>	< 10 <sup>-14</sup>	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	> 1
OH <sup>-</sup>	< 10 <sup>-14</sup>	O <sup>2-</sup>	> 1
H <sub>2</sub>	< 10 <sup>-14</sup>	H <sup>-</sup>	> 1



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

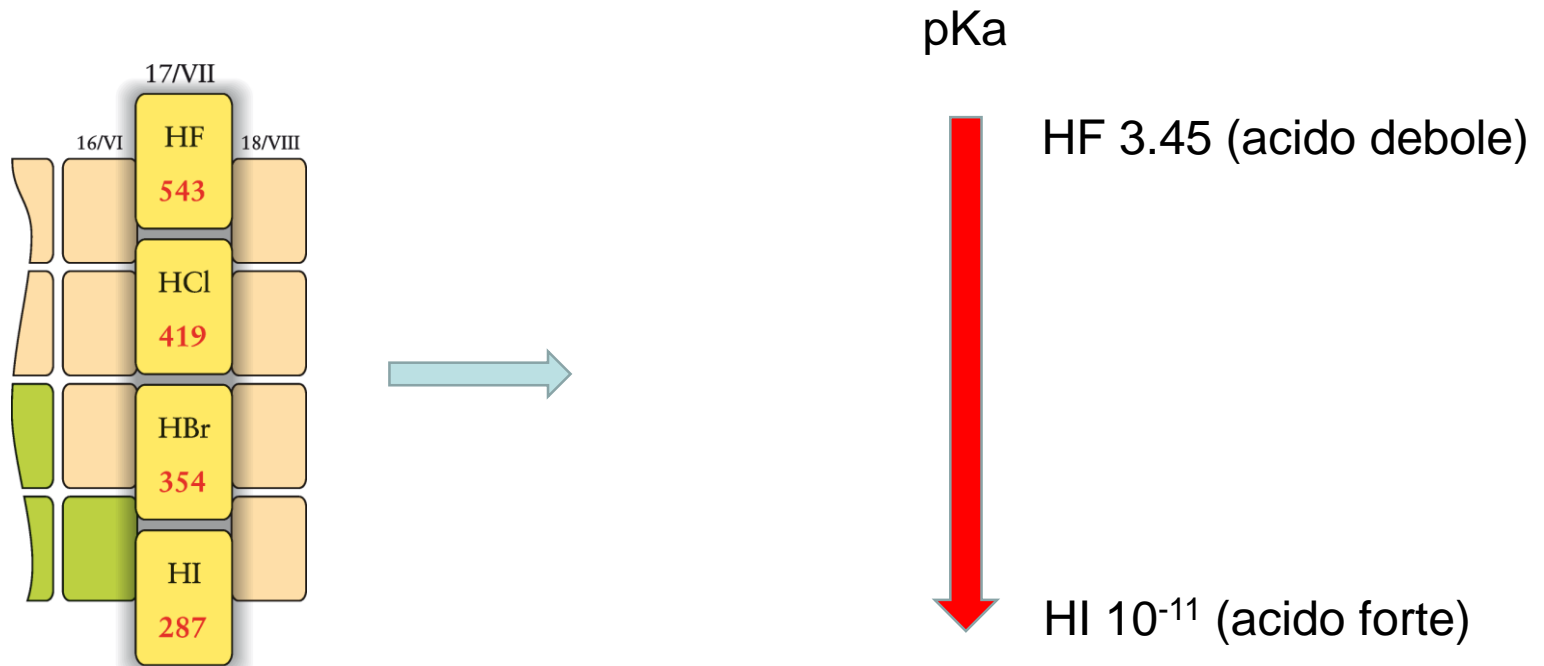


$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

$$K_a K_b = 1 \times 10^{-14}$$

## Correlazione tra struttura molecolare e forza acida

Uno degli aspetti più interessanti della chimica è la correlazione tra struttura e legame di una molecola e le sue proprietà chimiche.



# Correlazione tra struttura molecolare e forza acida

## Tipo di acido

## Andamento

### Binario

1. Quanto più il legame H-A è polare tanto più l'acido è forte (*Questo effetto domina tra gli acidi appartenenti allo stesso periodo*)

2. Quanto più debole è il legame H-A tanto più l'acido è forte (*Questo effetto domina tra gli acidi appartenenti allo stesso gruppo*)

### Ossiacido

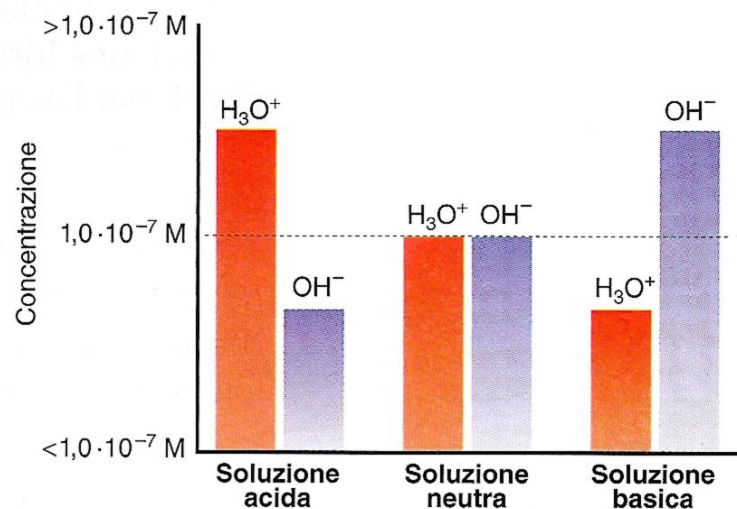
1. Quanto maggiore è il numero di atomi O legati all'atomo centrale, tanto più forte è l'acido.

2. A parità di numero di atomi di O legati all'atomo centrale, quanto più elevata è l'elettronegatività dell'atomo centrale, tanto più forte è l'acido.

### Carbossilico

1. Maggiore è l'elettronegatività dei gruppi legato al carbossile, più forte è l'acido.

## Soluzioni acide, basiche e neutre



- ▶ *Una soluzione acida contiene ioni ossonio in concentrazione superiore agli ioni idrossido, cioè  $[H_3O^+]$  è maggiore di  $10^{-7} \text{ M}$ .*
- ▶ *Una soluzione basica contiene ioni idrossido in concentrazione superiore agli ioni ossonio, cioè  $[OH^-]$  è maggiore di  $10^{-7} \text{ M}$ .*
- ▶ *Una soluzione neutra ha la concentrazione degli ioni ossonio uguale a quella degli ioni idrossido.*

## Il pH

Come misura dell'acidità di una soluzione si prende il logaritmo in base 10 del reciproco della concentrazione degli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ovvero il logaritmo in base 10 della concentrazione di  $\text{H}_3\text{O}^+$  cambiato di segno, chiamato **pH**

$$\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

In maniera analoga è possibile definire il **pOH**

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

# Il pH

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

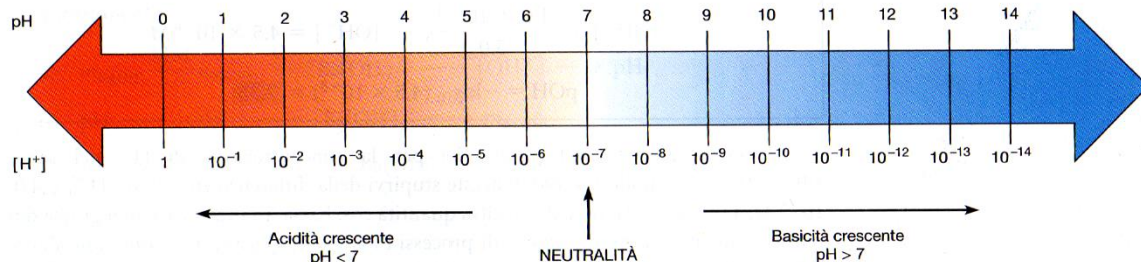
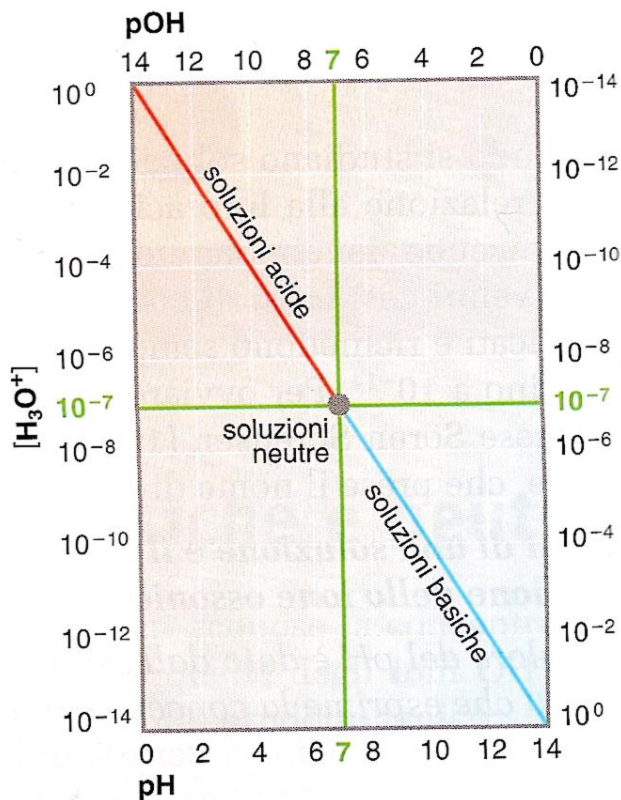
$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$$

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

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

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

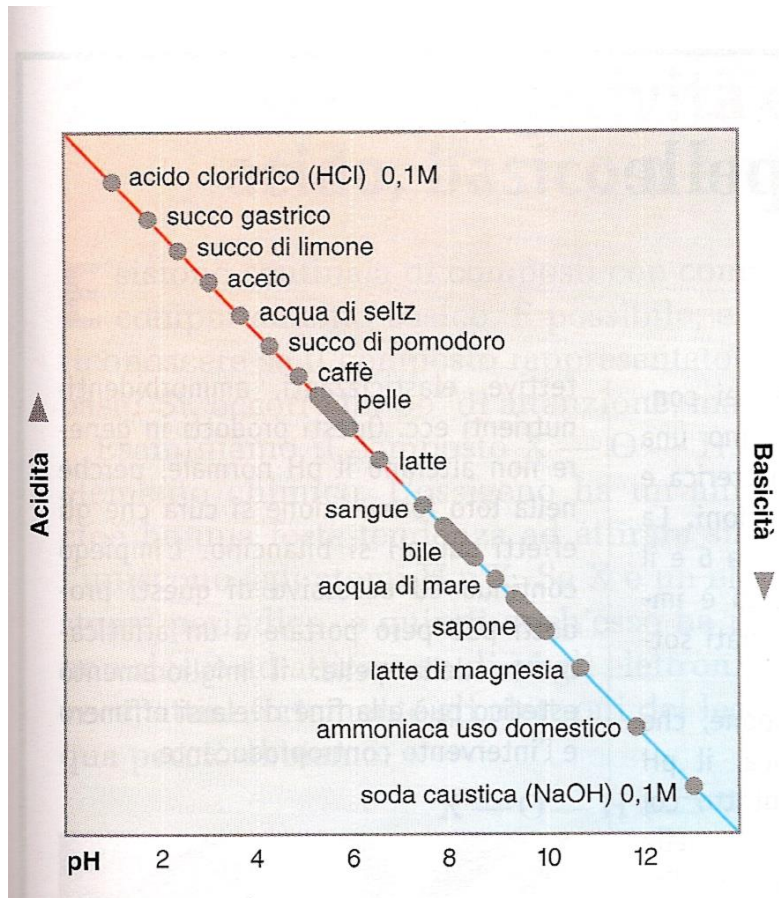


In ogni soluzione la somma tra pH e pOH è 14, mentre il prodotto delle concentrazioni degli ioni ossonio e degli ioni idrossido è  $10^{-14}$ . Si noti che al variare di una unità di pH, le concentrazioni di ioni ossonio e di ioni idrossido variano di 10 volte.

In generale in acqua  $\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w = 14$

In una soluzione neutra  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$   
e quindi  $\text{pH} = \text{pOH} = 7$

## Alcuni esempi



Soluzione	pH
Acido cloridrico HCl 1 M	0
Succo gastrico	2,0
Coca cola	2,3
Succo di limone	2,3
Aceto	2,9
Acqua di seltz	3,5
Succo di pomodoro	4,2
Urina	6,2
Acqua gassata	6÷6,5
Latte	6,5
Acqua pura	7
Sangue	7,4
Acqua di mare	8,4
Sapone da toilette	8,4÷9,0
Ammoniaca (detergente domestico)	10,5
Idrossido di sodio NaOH 1 M	14

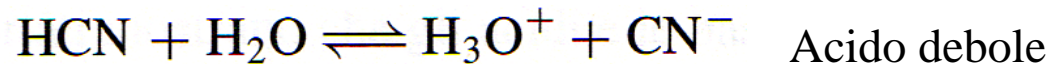
## Acidi mono- e poliprotici

### Acido monoprotici



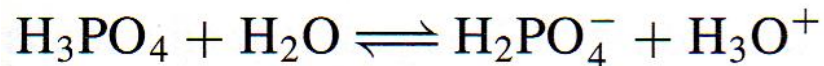
Acido forte

o anche

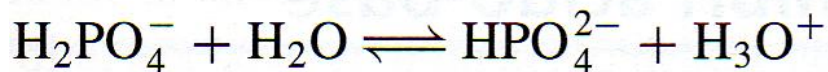


$$K_a = \frac{[\text{CN}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]} = 7 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$$

### Acidi poliprotici



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,0 \times 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$$

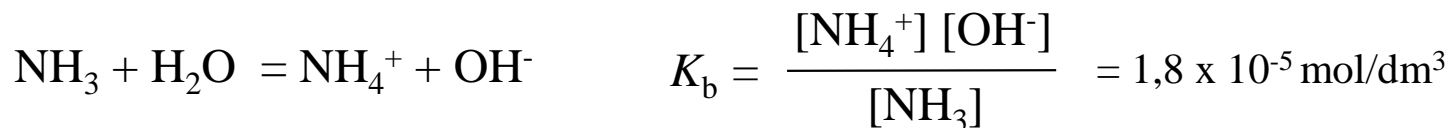


$$K_{a3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4,4 \times 10^{-13} \text{ mol/dm}^3$$

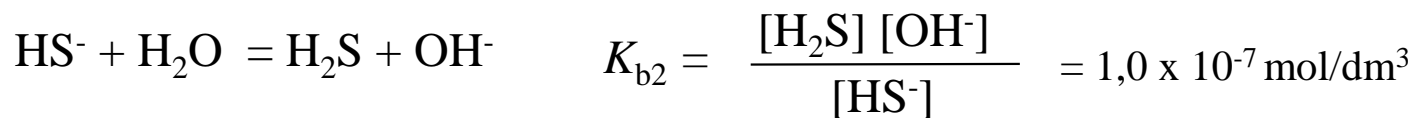
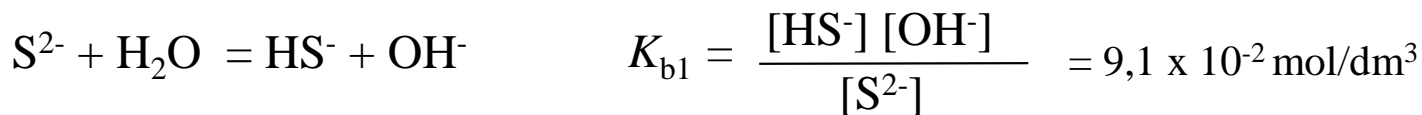
## Basi mono- e polifunzionali

In maniera analoga, la maggior parte delle basi può accettare un solo ione  $H^+$ , (basi monofunzionali), ma alcune possono accettarne più di uno (basi polifunzionali)

### Base monofunzionale



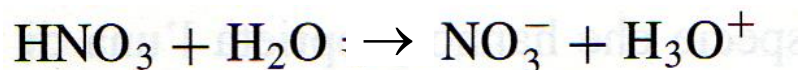
### Base polifunzionale



# Calcolo pH

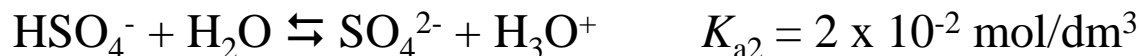
## Acidi forti

Gli acidi forti (HCl, HBr, HI, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, HClO<sub>3</sub>) sono completamente dissociati in soluzione acquosa e quindi **la concentrazione di H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> sarà uguale alla concentrazione dell'acido**



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C^o_A \quad (C^o_A = \text{concentrazione analitica dell'acido}) \quad \text{pH} = -\log C^o_A$$

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rappresenta un'eccezione. Infatti è un acido forte se si considera la prima dissociazione, ma è un acido di media forza considerando la seconda costante di dissociazione.



## Calcolo pH Basi forti

In maniera analoga, alcuni basi, in particolare **gli idrossidi dei metalli alcalini (LiOH, NaOH, KOH...)** e **dei metalli alcalino terrosi Ca(OH)<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub> e Ba(OH)<sub>2</sub>** sono completamente dissociati in soluzione acquosa e quindi:

Per un idrossido di un metallo alcalino (LiOH, NaOH, KOH...)

$$[\text{OH}^-] = C^{\circ}_B \quad (C^{\circ}_B = \text{concentrazione analitica della base})$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} / C^{\circ}_B$$

Per un idrossido dei metalli alcalino-terrosi Ca(OH)<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub> e Ba(OH)<sub>2</sub>

$$[\text{OH}^-] = 2C^{\circ}_B$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} / 2C^{\circ}_B$$

# Calcolo pH

## Acidi deboli monoprotici



all'equilibrio  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$  e  $[\text{HA}] = C_A^o - [\text{A}^-] = C_A^o - [\text{H}_3\text{O}^+]$  ( $C_A^o$  = concentrazione analitica dell'acido)

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_A^o - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Nella maggior parte dei casi,  $K_a < 1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  e l'acido è poco dissociato in soluzione. Si può perciò usare l'approssimazione  $[\text{HA}] \approx C_A$

$$K_a \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_A^o} \quad \longrightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \approx K_a \times C_A^o$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx (K_a \times C_A^o)^{1/2}$$

# Calcolo pH

## Basi deboli monofunzionali

Nel caso di una base debole in concentrazione  $C_B^0$  e con costante basica  $K_b$ :

$$[\text{OH}^-] \approx (K_b \times C_B^0)^{1/2}$$

Anche in questo caso questa relazione è valida considerando che:

$$K_b < 1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

$[\text{H}_3\text{O}^+]$  è poi calcolabile utilizzando  $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w / [\text{OH}^-]$

# Acidi deboli monoprotici

## Costante di dissociazione grado di dissociazione



Moli iniziali

$$n_0 \quad 0 \quad 0$$

Moli finali

$$n_0 - \alpha n_0 \quad \alpha n_0 \quad \alpha n_0$$

Concentrazioni  
finali

$$\frac{n_0}{V} (1 - \alpha) \quad \frac{n_0}{V} \alpha \quad \frac{n_0}{V} \alpha$$

$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \approx \alpha^2 C_{HA}$$

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

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_a}{C_{HA}}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha C_{HA}$$

$$\text{pH} = \text{p} \alpha - \lg C_{HA}$$

## Calcolo pH

Acidi forti molto diluiti  $C_{\text{HA}} < 10^{-6} \text{ mol/L}$

Non si possono trascurare gli ioni  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  provenienti dalla dissociazione dell'acqua



$$[\text{A}^-] = C_{\text{HA}}^o$$

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

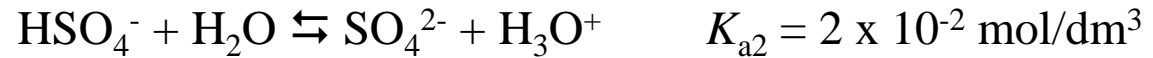
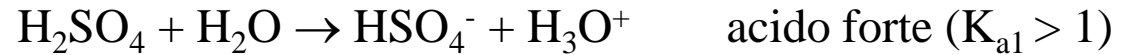
$$K_w = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{HA}}^o + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

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

## Il problema dell'acido solforico

$\text{H}_2\text{SO}_4$  è un acido forte se si considera la prima dissociazione, ma è un acido di media forza considerando la seconda costante di dissociazione.



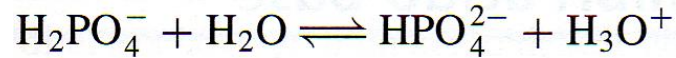
$$1) K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$2) K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

$$3) C_{\text{H}_2\text{A}}^0 = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] \quad (\text{bilancio di massa})$$

$$4) [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (\text{bilancio di carica})$$

## Il problema degli acidi poliprotici



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,0 \times 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$$

$$K_{a3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4,4 \times 10^{-13} \text{ mol/dm}^3$$

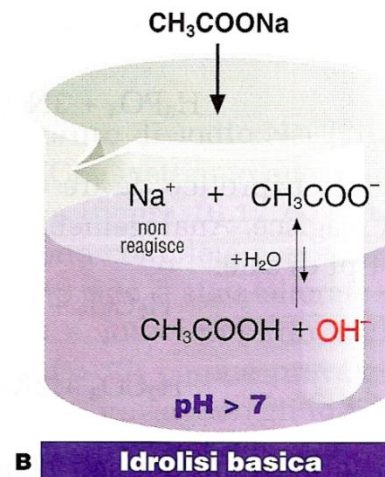
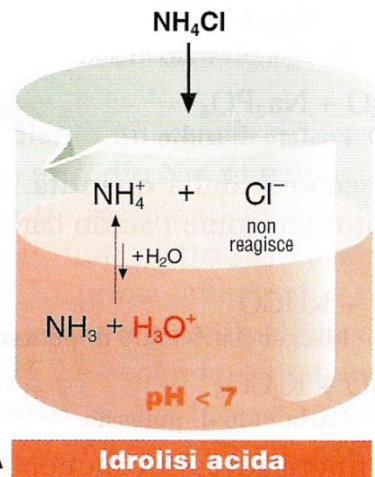
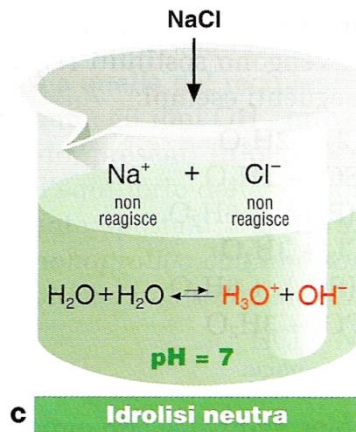
$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$C^0_{\text{H}_3\text{PO}_4} = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] \quad (\text{bilancio di massa})$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-] \quad (\text{bilancio di carica})$$

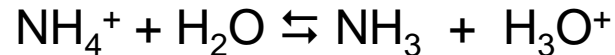
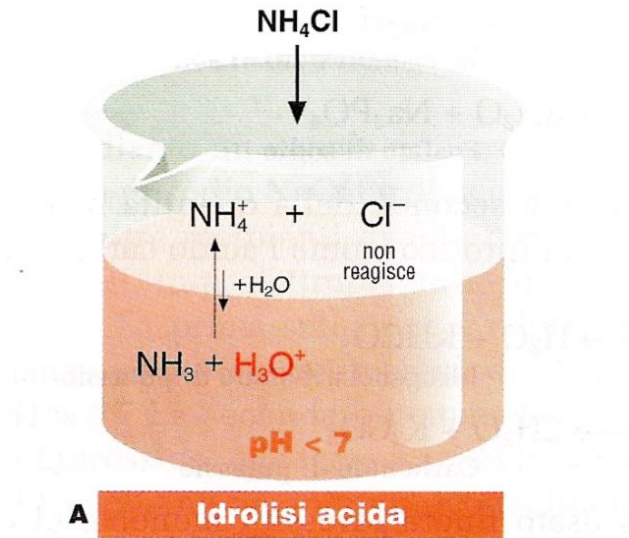
# Idrolisi salina

Il fenomeno per cui la soluzione di un sale è acida o basica si chiama idrolisi salina; è determinato dalla proprietà acide o basiche degli ioni costituenti.



# Idrolisi salina

Sale derivato dalla reazione di una base debole e un acido forte



$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_s^0 - [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_w}{K_b} \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_s^0}$$

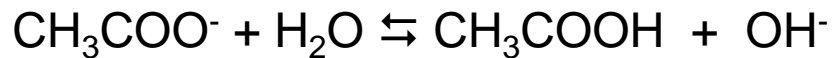
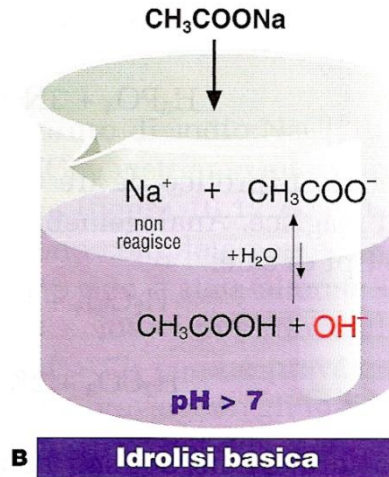
$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx \sqrt{\frac{K_w C_s^0}{K_b}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha C_s^0 \quad \alpha \approx \sqrt{\frac{K_w}{K_b C_s^0}}$$

$\alpha$  = grado di idrolisi

# Idrolisi salina

Sale derivato dalla reazione di una base forte e un acido monoprotico



$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_s^0 - [\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_a} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_s^0}$$

$$[\text{OH}^-] \approx \sqrt{\frac{K_w C_s^0}{K_a}}$$

$$[\text{OH}^-] = \alpha C_s^0 \quad \alpha \approx \sqrt{\frac{K_w}{K_a C_s^0}}$$

$\alpha$  = grado di idrolisi

## Soluzioni tampone

**Si chiamano soluzioni tampone quelle soluzioni il cui pH non varia sensibilmente all'aggiunta sia di un acido forte che di una base forte.**

**La condizione necessaria e sufficiente perché una soluzione sia tampone è quella di contenere contemporaneamente in concentrazioni abbastanza elevate (maggiori di 0.1 M) e non molto dissimili fra loro entrambi i membri di una coppia coniugata acido-base. (acido debole + un suo sale con una base forte; base debole + un suo sale con un acido forte: es.  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ ;  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ )**

**Si tenga presente che una soluzione di un acido debole (ad esempio di acido acetico) non è una soluzione tampone: in tale soluzione sono presenti sia l'acido indissociato che la sua base coniugata (ione acetato) proveniente dalla parziale dissociazione dell'acido, ma la concentrazione della base coniugata è del tutto trascurabile rispetto alla concentrazione dell'acido e pertanto non si verifica la condizione necessaria perché una soluzione sia tampone.**

## Soluzioni tampone



$$K_a = \frac{[\text{base}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{acido}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{acido}]}{[\text{base}]}$$

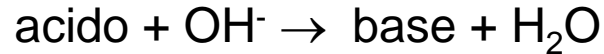
$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{[\text{acido}]}{[\text{base}]} = \text{p}K_a - \lg \frac{n_a}{n_b}$$

( $n_a$  = moli di acido;  $n_b$  = moli di base)

**Nelle condizioni di una soluzione tampone, [acido] e [base] possono essere considerate praticamente uguali alle concentrazioni iniziali nel tampone dell'acido e della sua base coniugata.**

## Soluzioni tampone

**Quando si aggiunge alla soluzione tampone una base molto forte come OH<sup>-</sup>, questa reagisce quantitativamente con l'acido debole secondo la reazione**

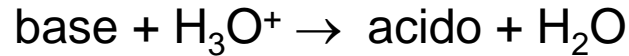


**Per cui il numero di moli dell'acido debole diminuisce di una quantità pari al numero di moli di ioni OH<sup>-</sup> aggiunto, mentre il numero di moli della base debole coniugata aumenta di una pari quantità.**

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{n_a - n_{\text{OH}^-}}{n_b + n_{\text{OH}^-}}$$

## Soluzioni tampone

**Quando si aggiunge alla soluzione tampone un acido molto forte come  $\text{H}_3\text{O}^+$ , questa reagisce quantitativamente con la base debole secondo la reazione**

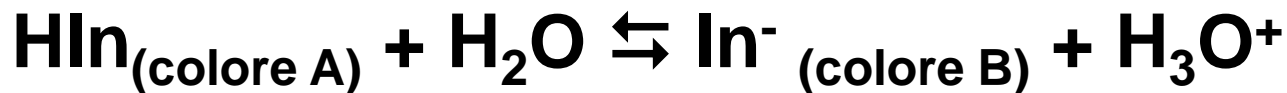
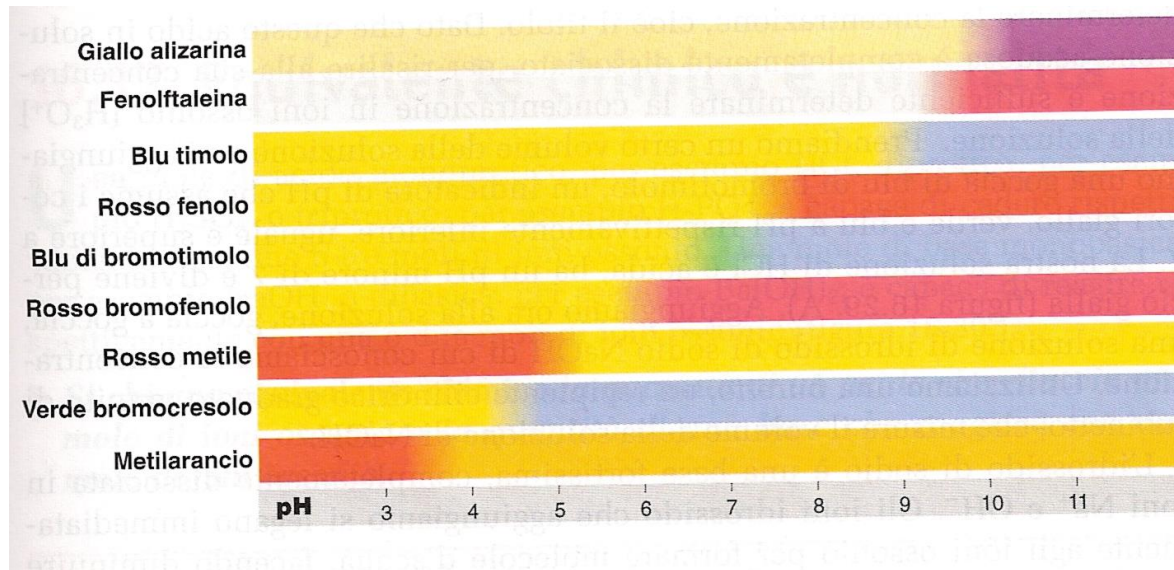


**Per cui il numero di moli dell'acido debole aumenta di una quantità pari al numero di moli di ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  aggiunto, mentre il numero di moli della base debole coniugata diminuisce di una pari quantità.**

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{n_a + n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{n_b - n_{\text{H}_3\text{O}^+}}$$

## Gli indicatori di pH

Gli indicatori di pH sono acidi o basi deboli organici dalla struttura molecolare piuttosto complessa che hanno le due forme coniugate colorate diversamente. Il pH al quale un indicatore cambia colore si chiama pH di viraggio. Un indicatore permette di sapere se il pH di una soluzione è maggiore o minore del pH di viraggio

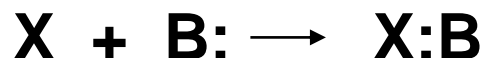


$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a(\text{ind})} \frac{[\text{Hin}]}{[\text{In}^-]}$$

$$\Delta\text{pH} = K_{a(\text{ind})} \pm 1 \text{ (Intervallo di viraggio)}$$

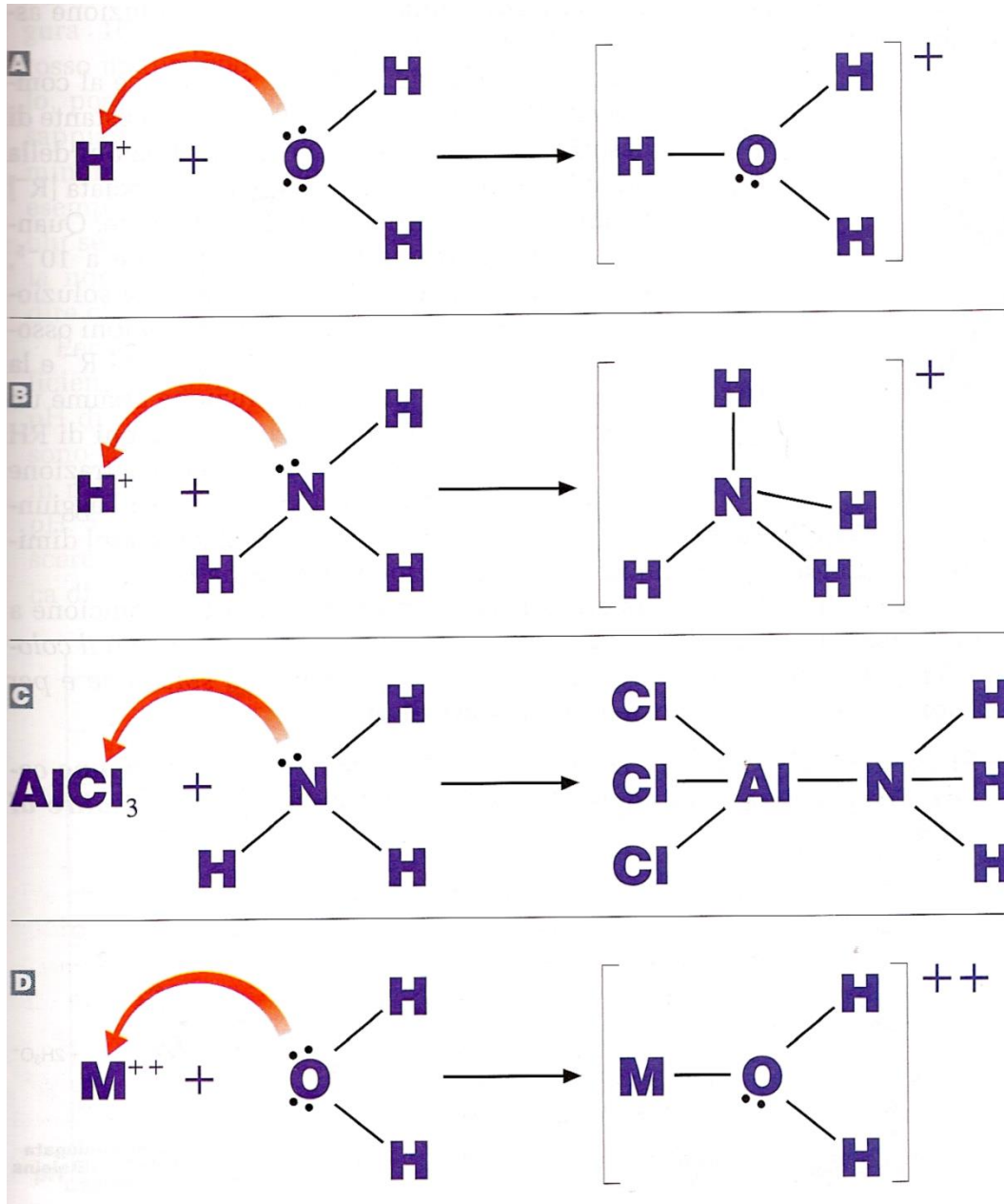
## Acidi e basi secondo Lewis

- *Un acido di Lewis è una specie in grado di accettare un doppietto elettronico da una base di Lewis per formare un nuovo legame; una base di Lewis è una specie in grado di donare un doppietto elettronico a un acido di Lewis per formare un nuovo legame.*

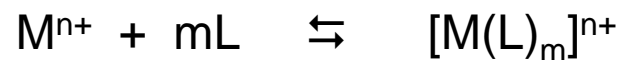


complesso acido-base

## Reazioni acido base secondo Lewis



## Composti di coordinazione (ione metallico come acido di Lewis)



$$K_f = \frac{[M(L)_m^{n+}]}{[M^{n+}][L]^m}$$



**(a)** Le soluzioni dei sali nitrato di ferro(III), cobalto(II), nickel(II) e rame(II) hanno tutti colori caratteristici.

## Dissoluzione di precipitati



$$K_{ps} = [\text{Zn}^{2+}_{(aq)}][\text{CO}_{3}^{2-}_{(aq)}]$$

La solubilità aumenta se aggiungiamo un acido osservando uno sviluppo di gas:

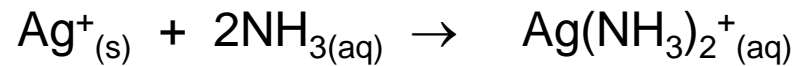


## Dissoluzione di precipitati



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+_{(aq)}][\text{Cl}^-_{(aq)}]$$

La solubilità aumenta se aggiungiamo una base di Lewis che coordina lo ione  $\text{Ag}^+$



# Domande a scelta multipla

## 1 Un elettrolita forte:

- A in acqua è parzialmente dissociato;
- B è solubile in qualunque quantità;
- C in acqua è completamente dissociato;
- D in acqua non si dissocia.

## 2 Un non-elettrolita:

- A è parzialmente dissociato in acqua;
- B è insolubile ma completamente dissociato in acqua;
- C è completamente dissociato in acqua;
- D non si dissocia in acqua.

## 3 Per l'equilibrio di solubilità $\text{AgBr} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Br}^-$ la costante del prodotto di solubilità è:

- A  $K_{ps} = [\text{Ag}^+] / [\text{Br}^-]$ ;    B  $K_{ps} = [\text{Br}^-] / [\text{Ag}^+]$ ;
- C  $K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-]$ ;    D  $K_{ps} = 1 / [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-]$ .

## 4 Per l'equilibrio di solubilità $\text{Ag}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons 3\text{Ag}^+ + \text{PO}_4^{3-}$ la costante del prodotto di solubilità è:

- A  $K_{ps} = [\text{Ag}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]$ ;
- B  $K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]$ ;
- C  $K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}] / [\text{Ag}_3\text{PO}_4]$ ;
- D  $K_{ps} = [\text{Ag}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}] / [\text{Ag}_3\text{PO}_4]$ .

## 5 Per l'equilibrio di solubilità $\text{CaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$ la costante del prodotto di solubilità è:

- A  $K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^{2-}]$ ;    B  $K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]$ ;
- C  $K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2$ ;    D  $K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] / [\text{F}^-]^2$ .

## 6 L'aggiunta di uno ione in comune a una soluzione satura contenente un sale poco solubile:

- A aumenta la solubilità del sale;
- B fa precipitare il sale;
- C fa aumentare la concentrazione degli idrogenioni;
- D modifica il valore della costante  $K_{ps}$ .

## 7 Mescolando due soluzioni che contengono due ioni in grado di formare un sale poco solubile, la formazione di un precipitato:

- A si ha quando  $Q < K_{ps}$ ;
- B si ha quando  $Q = K_{ps}$ ;
- C si può verificare se si aggiunge acqua;
- D si ha quando  $Q > K_{ps}$ .

## 8 Una soluzione che ha pH = 10:

- A contiene più idrogenioni che ossidrioni;
- B è fortemente acida;
- C ha una concentrazione di ioni idrossido uguale a  $10^{-10}$ ;
- D è ottenuta dalla dissociazione di un idrossido.

## 9 Una base debole:

- A è molto diluita;                    B è molto dissociata;
- C è poco dissociata;                D non reagisce con acidi.

## 10 Una soluzione acquosa è acida se:

- A  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ ;            B  $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ ;
- C  $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$ ;            D  $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w$ .

## 11 Un acido è poliprotico quando:

- A può cedere più di un elettrone;
- B può cedere più di un idrogenione;
- C può acquistare più di un idrogenione;
- D può acquistare più di un elettrone.

## 12 Una soluzione di cloruro di sodio NaCl in acqua:

- A è acida;
- B è basica;
- C è neutra;
- D non si può affermare nulla se non si conosce la concentrazione.

## 13 Una soluzione di acetato di sodio $\text{CH}_3\text{COONa}$ in acqua:

- A è acida;
- B è basica;
- C è neutra;
- D non si può affermare nulla se non si conosce la concentrazione.

## 14 Quale tra le seguenti è una soluzione tampone?

- A  $\text{CH}_3\text{COONa}$  0,1 M;
- B  $\text{CH}_3\text{COONa}$  0,005 M e HCl 0,005 M;
- C  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 M;
- D  $\text{CH}_3\text{COONa}$  0,005 M e  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,005 M.

## Riposte a domande a scelta multipla

1) C; 2) D; 3) C; 4) D; 5) C; 6) B; 7) D; 8) C; 9) C; 10) B; 11) B; 12) C);  
13) B; 14) D.

## Esercizi con soluzioni

- 1) Il Prodotto di solubilità di  $\text{CaF}_2$  è  $3,2 \cdot 10^{-11}$ . Calcolare la concentrazione in mol/L degli ioni  $\text{Ca}^{2+}$  ed  $\text{F}^-$  in una soluzione satura.  $[2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}, 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}]$
- 2) Calcolare la solubilità di  $\text{TlCl}$  in  $\text{HCl}$  0,1M il prodotto di solubilità di  $\text{TlCl}$  è  $1,8 \cdot 10^{-18}$ .  $[1,8 \cdot 10^{-17} \text{ mol/L}]$
- 3) Calcolare il pH di una soluzione 0,02 M di  $\text{HNO}_3$ .  $[1,7]$
- 4) Calcola il pH di una soluzione  $10^{-2}$  M di acido acetico ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ).  $[3,4]$
- 5) Calcola il pH di una soluzione ottenuta mescolando 10 mL di  $\text{HCl}$  0,1M con 250 mL di acqua distillata.  $[2,4]$
- 6) Calcola il pH di una soluzione 0,2M di  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $K_b \text{ NH}_3 = 1,5 \cdot 10^{-5}$ ).  $[4,98]$

## Obiettivi minimi

- 1) Saper definire e usare il concetto di acido e di base
- 2) Saper scrivere le espressioni della costante di equilibrio per acidi e basi deboli.
- 3) Saper calcolare il pH di soluzioni di acidi e basi forti e deboli, di Sali e di soluzioni tampone.
- 4) Saper calcolare la solubilità di un sale e saper prevedere la precipitazione di un sale.
- 5) Comprendere l'influenza della struttura e del legame sulle proprietà acido base