



# EQUILIBRI IONICI IN SOLUZIONE



## EQUILIBRI IONICI IN SOLUZIONE

### 12.A PRE-REQUISITI

### 12.B PRE-TEST

### 12.C OBIETTIVI

### 12.4.1 EQUILIBRI DI IDROLISI NELLE SOLUZIONI DI SALI

### 12.4.2 GLI INDICATORI ACIDO-BASE E LE TITOLAZIONI

### 12.4.3 LE SOLUZIONI TAMPONE

## 12.5 EQUILIBRI DI SOLUBILITA'

### 12.5.1 PRODOTTO DI SOLUBILITA'

### 12.5.2 ESERCIZI SVOLTI

## 12.V VERIFICA SE HAI CAPITO

### ESERCIZI

## 12.1 INTRODUZIONE: SOLUZIONI DI ELETTROLITI

## 12.2 ACIDI E BASI

### 12.2.1 DEFINIZIONI DI ACIDO E BASE

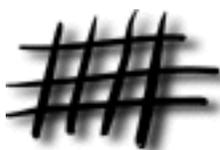
### 12.2.2 FORZA DEGLI ACIDI E DELLE BASI

## 12.3 IL PH

### 12.3.1 DEFINIZIONE

### 12.3.2 ESERCIZI SVOLTI

## 12.4 ALTRI ASPETTI LEGATI AL PH





## EQUILIBRI IONICI IN SOLUZIONE



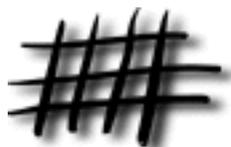
### 12.A PRE-REQUISITI

### 12.B PRE-TEST



Prima di iniziare a lavorare su questa Unità, dovresti essere in grado di:

- comprendere i concetti di mole e di equivalente;
- distinguere tra miscele omogenee ed eterogenee e spiegare cos'è una soluzione;
- definire i diversi modi per esprimere la concentrazione di una soluzione;
- definire la costante di equilibrio di una reazione e spiegarne il significato;
- spiegare il significato dell'equilibrio chimico in quanto equilibrio dinamico;
- data una reazione di equilibrio, calcolare la concentrazione di tutte le specie all'equilibrio, nota la costante di equilibrio;
- descrivere in generale cos'è una titolazione ed effettuare calcoli usando il prodotto del volume per la normalità;
- effettuare operazioni con valori numerici espressi in notazione esponenziale;
- applicare il logaritmo decimale nei calcoli di pH.



Calcola il volume di NaOH 0,001 M che neutralizza 800 cm<sup>3</sup> di una soluzione di CH<sub>3</sub>COOH a pH 4,0. ( $K_a = 1,7 \cdot 10^{-5}$ )

[Soluzione](#)

### 12.C OBIETTIVI

- Al termine di questa Unità dovrai essere in grado di:
- descrivere il comportamento degli elettroliti in soluzione, comprendere il meccanismo della dissociazione e definire il grado di dissociazione ( $\alpha$ );
  - comprendere la distinzione tra elettroliti forti e deboli;
  - enunciare le definizioni di acido e base che si sono storicamente succedute ed associarle ad esempi di reazioni acido-base;
  - applicare la distinzione tra elettroliti forti e deboli agli acidi e alle basi;
  - comprendere il significato del pH e conoscere i valori che esso può assumere;
  - calcolare il pH a partire dalla [H<sup>+</sup>] o dalla [OH<sup>-</sup>] e,



## EQUILIBRI IONICI IN SOLUZIONE



viceversa, risalire alla concentrazione di  $[H^+]$  e di  $[OH^-]$  partendo da un valore di pH;



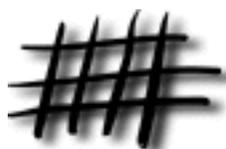
- comprendere il significato del prodotto ionico dell'acqua ( $K_w$ ) ed usarlo nella risoluzione di problemi;



- calcolare il pH di soluzioni di acidi e basi forti;
- calcolare il pH di soluzioni di acidi e basi deboli, valutando la dissociazione mediante la costante di equilibrio;



- spiegare gli aspetti essenziali delle reazioni di idrolisi, delle titolazioni, degli indicatori acido-base e delle soluzioni tampone;



- descrivere gli equilibri di solubilità di sostanze poco solubili e definire il prodotto di solubilità ( $K_s$ ).



### 12.1 INTRODUZIONE: SOLUZIONI DI ELETTROLITI

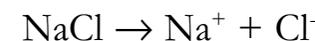


Si definiscono **ELETTROLITI** tutte le sostanze che in soluzione si scindono totalmente o parzialmente in ioni, cioè in particelle cariche (CATIONI con carica + e ANIONI con carica -).

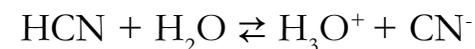
Quindi, l'elettrolita in soluzione dà luogo al fenomeno della DISSOCIAZIONE ed in base alle modalità con cui questa avviene si distinguono:

- elettroliti FORTI, completamente dissociati in ioni, rappresentati dai sali, da alcuni acidi e alcune basi;
- elettroliti DEBOLI, parzialmente dissociati in ioni e parzialmente presenti sotto forma di molecole non dissociate, rappresentati soltanto da acidi e basi.

Ad esempio, consideriamo una soluzione acquosa di NaCl (elettrolita forte): il cloruro di sodio è completamente dissociato e la sua dissociazione si può scrivere (sottintendendo il solvente):



Nel caso di una soluzione acquosa di HCN, l'acido cianidrico (elettrolita debole) si dissocia solo in parte e si stabilisce un equilibrio tra le molecole indissociate e gli ioni:





## EQUILIBRI IONICI IN SOLUZIONE



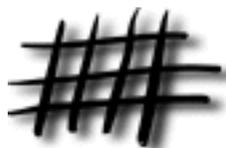
La forza di un elettrolita può essere misurata mediante il GRADO DI DISSOCIAZIONE ( $\alpha$ ):



$\alpha$  esprime la frazione di molecole che si è dissociata, ed è data dal rapporto tra il numero di particelle dissociate ed il numero totale di particelle inizialmente presenti (vedi anche *proprietà colligative per soluzioni di elettroliti*). Il grado di dissociazione può assumere valori compresi tra 0 e 1 e per un elettrolita forte è sempre uguale a 1.



Gli equilibri che si stabiliscono tra ioni in soluzione acquosa vengono interpretati secondo le leggi generali che regolano gli *equilibri chimici*.



Verranno considerati due tipi di equilibri ionici:



- l'equilibrio che si stabilisce tra una specie indissociata ed i suoi ioni dissociati (equilibri di dissociazione), che spesso riguarda acidi e basi;
- l'equilibrio esistente tra un solido indissolto e le sue specie disciolte (equilibri di solubilità).



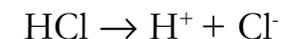
### 12.2 ACIDI E BASI

#### 12.2.1 DEFINIZIONI DI ACIDO E BASE

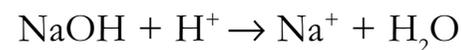
Nel corso dei secoli gli *ACIDI* e le *BASI* sono state definite in vari modi, e ogni nuova definizione ha cercato di comprendere un numero progressivamente maggiore di casi rispetto alla teoria precedente.

#### 1. ARRHENIUS

- Gli *ACIDI* sono sostanze che in acqua si dissociano per dare ioni  $H^+$ , ad esempio:



- Le *BASI* sono sostanze che reagiscono con gli ioni  $H^+$  per formare acqua, ed alcune di esse si dissociano in acqua generando ioni  $OH^-$ , come:



Oggi sappiamo che gli ioni  $H^+$  in soluzione acquosa



## EQUILIBRI IONICI IN SOLUZIONE

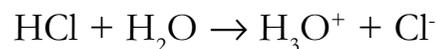


si associano con molecole polari di acqua e formano  $\text{H}_3\text{O}^+$  (ione ossonio, o idronio). Per semplicità, spesso nelle reazioni si scrive  $\text{H}^+$  invece di  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

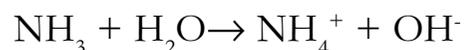


### 2. BRÖNSTED-LOWRY

- Un ACIDO è un donatore di protoni, ad esempio:

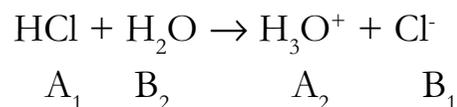


- Una BASE è un accettore di protoni, ad esempio:

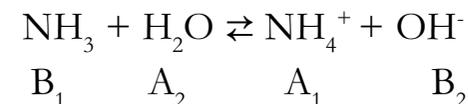


Quando un acido cede  $\text{H}^+$  si trasforma nella sua base coniugata, e analogamente quando una base acquista  $\text{H}^+$  genera il suo acido coniugato; ad esempio,  $\text{Cl}^-$  è la base coniugata di  $\text{HCl}$  (e viceversa) e  $\text{NH}_4^+$  l'acido coniugato di  $\text{NH}_3$  (e viceversa).

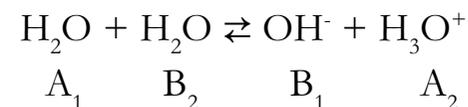
L'acqua può comportarsi sia da acido che da base a seconda delle reazioni:



(gli indici 1 e 2 mettono in relazione le coppie coniugate)



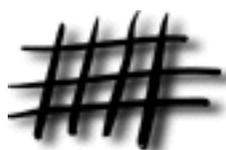
Si dice che essa ha comportamento anfiprotico, in quanto può cedere o acquistare un protone; per la dissociazione dell'acqua (su cui torneremo per definire il **prodotto ionico dell'acqua**) si ha:



In questo caso, una molecola d'acqua si comporta da acido, l'altra da base.

### 3. LEWIS

- Un ACIDO è un accettore di una coppia di elettroni
  - Una BASE è un donatore di una coppia di elettroni
- La reazione tra un acido di Lewis (che ha un orbitale vuoto disponibile) ed una base di Lewis (che fornisce

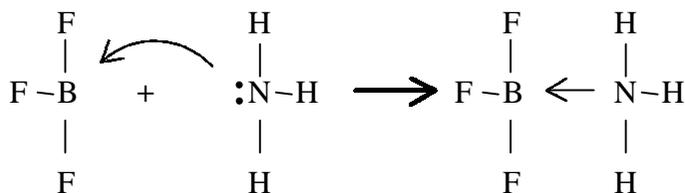




## EQUILIBRI IONICI IN SOLUZIONE

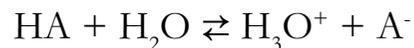


una coppia di elettroni) porta alla formazione di un **legame covalente dativo**. Un esempio di reazione tra acido di Lewis e base di Lewis è quella tra trifluoruro di boro e ammoniaca



### 12.2.2 FORZA DEGLI ACIDI E DELLE BASI

Un generico acido HA si dissocia in acqua secondo la reazione:



che, omettendo il solvente, può essere scritta:



HA può dissociarsi completamente (in questo caso è un ACIDO FORTE), oppure può stabilirsi un

equilibrio tra molecole di acido non dissociate e ioni (è un ACIDO DEBOLE). La **costante di equilibrio** di questa reazione

$$K = \frac{[\text{A}^-] [\text{H}^+]}{[\text{HA}]}$$

viene generalmente indicata con  $K_a$  ed è nota come **COSTANTE DI DISSOCIAZIONE** dell'acido. Questa costante, come ogni costante di equilibrio, non risente di variazioni di concentrazione e varia soltanto al variare della temperatura (il valore della  $K$  di equilibrio è definito ad una certa temperatura); il valore di  $K_a$  ci dà una misura quantitativa di quanto l'acido è dissociato, e quindi della sua forza.

- alti valori di  $K_a \rightarrow$  acido molto dissociato  $\rightarrow$  acido FORTE
- bassi valori di  $K_a \rightarrow$  acido poco dissociato  $\rightarrow$  acido DEBOLE





## EQUILIBRI IONICI IN SOLUZIONE



Vengono riportati alcuni esempi di acidi, con le loro  $K_a$  (a 25°C), in ordine di acidità decrescente.



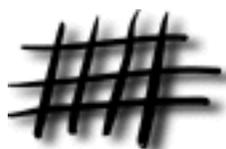
Acido nitrico  $\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$   
 $K_a = 40$



Acido nitroso  $\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$   
 $K_a = 4,7 \cdot 10^{-4}$



Acido acetico  $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$   
 $K_a = 1,7 \cdot 10^{-5}$   
 (vedi [acidi carbossilici](#))



Acido carbonico  $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$   
 $K_a = 4,5 \cdot 10^{-7}$

Acido borico  $\text{H}_3\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^-$   
 $K_a = 5,8 \cdot 10^{-10}$



Analogamente alle  $K_a$  degli acidi, le costanti di dissociazione delle basi ( $K_b$ ) possono essere usate per confrontare la forza delle diverse basi; se la generica base BOH si dissocia secondo l'equilibrio:



la costante di equilibrio è  $K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}$

cioè la costante di dissociazione della base.

Esempi di basi (indicando la reazione come  $(\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-)$  sono:

Ammoniaca  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$   
 $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$

Anilina  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$   
 $K_b = 7,4 \cdot 10^{-10}$  (vedi [ammine](#))

Alcuni acidi, detti ACIDI POLIPROTICI, possono dare la dissociazione di più atomi di H; generalmente le costanti di equilibrio sono progressivamente più piccole negli stadi successivi al primo. Ad esempio, per l'acido fosforico  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :

1.  $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$   $K_{a1} = 7,1 \cdot 10^{-3}$
2.  $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$   $K_{a2} = 6,3 \cdot 10^{-8}$
3.  $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$   $K_{a3} = 4,2 \cdot 10^{-13}$



# EQUILIBRI IONICI IN SOLUZIONE

## 12.3 IL PH

### 12.3.1 DEFINIZIONE

Un altro modo per valutare la forza di un acido consiste nel determinare la concentrazione di ioni  $H^+$  presenti in soluzione, calcolando il cosiddetto **PH**.

Il valore del pH è strettamente collegato alla  $[H^+]$  e si calcola attraverso il logaritmo decimale della concentrazione degli ioni idrogeno cambiato di segno:

$$pH = -\log [H^+]$$

Mentre le concentrazioni possono assumere valori compresi in un range molto ampio (in molti casi  $[H^+]$  è compresa tra  $10^{-15}$  e  $10 \text{ mol l}^{-1}$ ), la scala logaritmica limita i valori del pH ad una serie limitata, con valori approssimativamente compresi tra 0 e 14.

### ESEMPI

$$[H^+] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad pH = -\log [H^+] =$$

$$= -\log (1 \cdot 10^{-2}) = 2$$

$$[H^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ M} \quad pH = -\log [H^+] =$$

$$= -\log (1 \cdot 10^{-7}) = 7$$

$$[H^+] = 1 \cdot 10^{-13} \text{ M} \quad pH = -\log [H^+] =$$

$$= -\log (1 \cdot 10^{-13}) = 13$$

Inversamente, è possibile calcolare la  $[H^+]$  di una soluzione di cui si conosce il pH, attraverso la relazione:

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

### ESEMPI

$$pH = 4 \quad [H^+] = 1 \cdot 10^{-4}$$

$$pH = 9 \quad [H^+] = 1 \cdot 10^{-9}$$

Come verrà illustrato negli esercizi svolti, i calcoli sull'equilibrio portano talvolta ad ottenere la  $[OH^-]$  invece della  $[H^+]$ . Queste due concentrazioni possono facilmente essere ricavate una dall'altra in





## EQUILIBRI IONICI IN SOLUZIONE



base all'equilibrio di dissociazione dell'acqua:

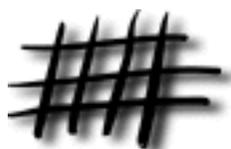


La K di equilibrio per questa reazione è:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$



Essendo  $\text{H}_2\text{O}$  ionizzata in misura molto limitata,  $[\text{H}_2\text{O}]$  può essere considerata costante ed inglobata nella costante. Si ottiene, quindi, una nuova costante:



$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K [\text{H}_2\text{O}] = K_w$$

**PRODOTTO IONICO DELL'ACQUA**



a 25°C  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7}$  da cui si ricava

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$$

Questa relazione può essere usata per calcolare  $[\text{H}^+]$  quando si conosce  $[\text{OH}^-]$ , e viceversa;



### ESEMPI

$$[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-2} \rightarrow [\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-14} / 1 \cdot 10^{-2} = 1 \cdot 10^{-12}$$

$$[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-10} \rightarrow [\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-14} / 1 \cdot 10^{-10} = 1 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-5} \rightarrow [\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} / 1 \cdot 10^{-5} = 1 \cdot 10^{-9}$$

$$[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \rightarrow [\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} / 1 \cdot 10^{-7} = 1 \cdot 10^{-7}$$

$$[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-11} \rightarrow [\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} / 1 \cdot 10^{-11} = 1 \cdot 10^{-3}$$

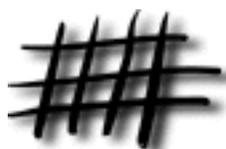
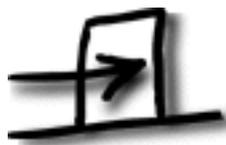
Esiste anche un'altra relazione che deriva dalla definizione di  $K_w$  e che può essere usata in alternativa al metodo precedente:

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

(dove  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$  e  $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$ )



## EQUILIBRI IONICI IN SOLUZIONE



### ESEMPI

$$[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-5} \quad \text{pOH} = -\log(1 \cdot 10^{-5}) = 5$$

$$\text{pH} = 14 - 5 = 9$$

$$[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-10} \quad \text{pOH} = -\log(1 \cdot 10^{-10}) = 10$$

$$\text{pH} = 14 - 10 = 4$$

Nell'acqua pura e nelle soluzioni di parte dei sali (ad esempio, NaCl) gli  $\text{H}^+$  e gli  $\text{OH}^-$  provengono esclusivamente dalla dissociazione dell'acqua, per cui:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = (K_w)^{1/2} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ (a } 25^\circ\text{C)}$$

$$\text{pH} = 7$$

In presenza di acidi o di basi, si hanno degli  $\text{H}^+$  o degli  $\text{OH}^-$  che non provengono dall'acqua, per cui le concentrazioni, e quindi il pH, assumono valori diversi:

Soluzioni NEUTRE:  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \quad \text{pH} = 7$

Soluzioni ACIDE:  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-] \quad \text{pH} < 7$

Soluzioni BASICHE:  $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-] \quad \text{pH} > 7$

### Scala del pH

In una soluzione acida  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ M} \quad \text{pH} < 7$

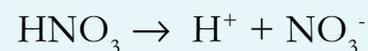
In una soluzione neutra  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M} \quad \text{pH} = 7$

In una soluzione basica  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ M} \quad \text{pH} > 7$

### 12.3.2 ESERCIZI SVOLTI

1) Calcola il pH di una soluzione di  $\text{HNO}_3$  (completamente dissociato) contenente 0,63 g di acido in 1 litro di soluzione.

La soluzione contiene  $0,63 \text{ g l}^{-1}$ , cioè  $0,63 \text{ g} / 63,016 \text{ g mol}^{-1} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$



Essendo  $\text{HNO}_3$  completamente dissociato,  $[\text{H}^+]$  è uguale alla M iniziale dell'acido:



## EQUILIBRI IONICI IN SOLUZIONE



$$[H^+] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(1 \cdot 10^{-2}) = 2$$



2) Calcola il pH di una soluzione di NaOH  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .



NaOH è completamente dissociato, per cui

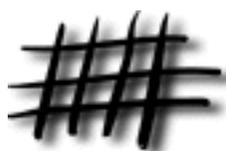
$$[OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-3}$$

$$[H^+] = 1,0 \cdot 10^{-14} / 1,0 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-11}$$

$$\text{pH} = 11$$



3) Calcola il pH di una soluzione di acido acetico  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $0,01 \text{ M}$  ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ )



Consideriamo la dissociazione di  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , che è un acido debole:



|   |          |   |   |
|---|----------|---|---|
| I | 0,01     | / | / |
| V | -x       | x | x |
| E | 0,01 - x | x | x |



$$K_a = \frac{[H^+] [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{x^2}{0,01 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

In generale si ricava la x risolvendo l'equazione di secondo grado; tuttavia, la x a denominatore risulta trascurabile se:

- $K_a$  è minore o dell'ordine di  $10^{-5}$
- la concentrazione dell'acido non è inferiore a  $10^{-2} \text{ M}$

Trascurando la x a denominatore si ottiene

$$x = [H^+] = 4,2 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 3,38$$



## EQUILIBRI IONICI IN SOLUZIONE



4) L'ammoniaca è una base debole ( $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ). Calcola che M deve avere una soluzione di ammoniaca perché il suo pH sia 10,04.

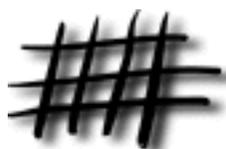


Se pH = 10,04      $[\text{H}^+] = 10^{-10,04} = 9,1 \cdot 10^{-11}$

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-14} / 9,1 \cdot 10^{-11} = 1,1 \cdot 10^{-4}$$



(oppure: pOH = 14 - pH = 3,96;  $[\text{OH}^-] = 10^{-3,96} = 1,1 \cdot 10^{-4}$ )



|            |                         |   |                      |                      |                       |   |                       |
|------------|-------------------------|---|----------------------|----------------------|-----------------------|---|-----------------------|
|            | $\text{NH}_3$           | + | $\text{H}_2\text{O}$ | $\rightleftharpoons$ | $\text{NH}_4^+$       | + | $\text{OH}^-$         |
| Inizio     | x                       |   |                      |                      | /                     |   | /                     |
| Variazione | $- 1,1 \cdot 10^{-4}$   |   |                      |                      | $+ 1,1 \cdot 10^{-4}$ |   | $+ 1,1 \cdot 10^{-4}$ |
| Equilibrio | $x - 1,1 \cdot 10^{-4}$ |   |                      |                      | $1,1 \cdot 10^{-4}$   |   | $1,1 \cdot 10^{-4}$   |



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(1,1 \cdot 10^{-4})^2}{x - 1,1 \cdot 10^{-4}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$



Si ottiene  $x = 7,8 \cdot 10^{-4}$  M



## EQUILIBRI IONICI IN SOLUZIONE



### 12.4 ALTRI ASPETTI LEGATI AL PH



#### 12.4 1 EQUILIBRI DI IDROLISI NELLE SOLUZIONI DI SALI



Le soluzioni di sali possono avere pH acido, neutro o basico: ciò è dovuto all'instaurarsi di equilibri acido-base nella soluzione per reazione di **IDROLISI** con il solvente (cioè l'acqua). Per prevedere il pH della soluzione di un certo sale si procede alla dissociazione del sale (che è un elettrolita forte) e si valuta se gli ioni formati derivano da un acido/base forte o da un acido/base debole. Solo gli ioni derivanti da acidi o basi deboli danno reazioni di idrolisi.



1. NaCl



- $\text{Na}^+$  deriva da NaOH, base FORTE
- $\text{Cl}^-$  deriva da HCl, acido FORTE

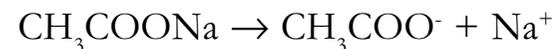


Non si stabiliscono equilibri acido-base e rimane valida la condizione  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$

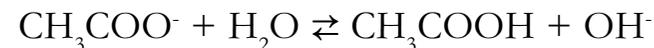
pH neutro

soluzioni dei sali di acidi forti e basi forti danno  
SOLUZIONE NEUTRA

2.  $\text{CH}_3\text{COONa}$



- $\text{Na}^+$  deriva da NaOH, base FORTE
- $\text{CH}_3\text{COO}^-$  deriva da  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , acido DEBOLE, e sottrae  $\text{H}^+$  dalla soluzione, secondo la reazione:



pH basico

soluzioni dei sali di acidi deboli e basi forti danno  
SOLUZIONE BASICA



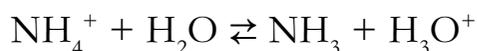
## EQUILIBRI IONICI IN SOLUZIONE



3.  $\text{NH}_4\text{Cl}$



- $\text{Cl}^-$  deriva da  $\text{HCl}$ , acido FORTE
- $\text{NH}_4^+$  deriva da  $\text{NH}_3$ , base DEBOLE, ed in soluzione acquosa dà la reazione:



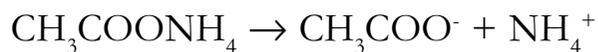
pH acido



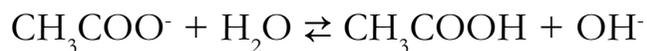
soluzioni dei sali di acidi forti e basi deboli danno  
SOLUZIONE ACIDA



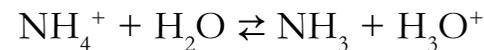
4.  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$



- $\text{CH}_3\text{COO}^-$  deriva da  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , acido DEBOLE, e sottrae  $\text{H}^+$  dalla soluzione, secondo la reazione:



- $\text{NH}_4^+$  deriva da  $\text{NH}_3$ , base DEBOLE, e dà la reazione:



Nel caso specifico di questo sale, l'anione ed il catione sono idrolizzati in misura confrontabile, i due effetti si compensano e la soluzione è neutra. In generale, bisogna valutare caso per caso la forza relativa dell'acido e della base confrontando i valori di  $K_a$  e  $K_b$  (prevale l'effetto dovuto alla specie più debole tra le due).

soluzioni dei sali di acidi deboli e basi deboli: si valuta caso per caso.

### 12.4.2 GLI INDICATORI ACIDO-BASE E LE TITOLAZIONI

Gli indicatori acido-base sono sostanze che cambiano colore in funzione della  $[\text{H}^+]$  della soluzione a cui vengono aggiunti e possono essere usati per valutare se una soluzione è acida o basica. Sono generalmente degli acidi deboli con equilibrio di dissociazione:





## EQUILIBRI IONICI IN SOLUZIONE



in cui le molecole indissociate e gli anioni dissociati sono caratterizzate da colore diverso. Variazioni nel pH della soluzione determinano uno spostamento dell'equilibrio secondo le regole stabilite dal ***principio di Le Chatelier***, e la soluzione assume il colore della forma predominante.

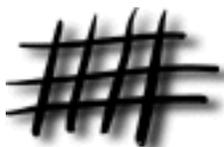


Come tutti gli acidi, ogni indicatore è caratterizzato da una  $K_a$  di equilibrio; ad esempio:

Metilarancio  $K_a = 2 \cdot 10^{-4}$

Tornasole  $K_a = 3 \cdot 10^{-7}$

Fenolftaleina  $K_a = 7 \cdot 10^{-10}$



Concretamente, la quantità di acido o di base presente in una soluzione si valuta attraverso un procedimento chiamato titolazione, per cui una soluzione di acido viene titolata con una base e, viceversa, una soluzione di base viene titolata con un acido.



Come accennato (reazioni di ***neutralizzazione***) un volume noto di soluzione da titolare, ad esempio un acido, viene fatta reagire aggiungendo un certo volume di soluzione di base a concentrazione nota e



neutralizzati dagli  $\text{OH}^-$  della base aggiunta goccia a goccia.

Vale quindi la relazione già vista  $N_1 V_1 = N_2 V_2$ .

La variazione di colore dell'indicatore permette di stabilire esattamente il punto finale della titolazione; si definisce “zona di viraggio” l'intervallo di pH in cui l'indicatore cambia colore ed esso dipende dal valore della  $K_a$  che, come mostrato, può assumere valori molto differenti. E' quindi necessario di volta in volta scegliere l'indicatore più adatto in base alle caratteristiche della soluzione da titolare.

### 12.4.3 LE SOLUZIONI TAMPONE

Le ***SOLUZIONI TAMPONE*** sono soluzioni che si mantengono ad un pH costante anche in seguito ad aggiunta di piccole quantità di acido o di base.

Sono generalmente costituite da una soluzione di un acido debole e di un suo sale (ad esempio,  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ ) oppure di una base debole e di un suo sale ( $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

Se consideriamo un generico acido debole HA ed una suo sale MA, in soluzione saranno presenti



## EQUILIBRI IONICI IN SOLUZIONE



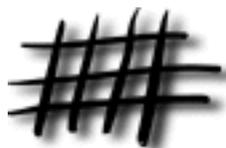
la titolazione deve essere interrotta quando tutti gli  $H^+$  presenti nella soluzione iniziale sono stati quantità relativamente elevate sia di acido indissociato HA che di  $A^-$ .



- Per aggiunta di acido, gli  $H^+$  aggiunti vengono catturati dagli ioni  $A^-$  e riformano HA, per cui la  $[H^+]$  (e quindi il pH) varia in misura molto limitata.



- Per aggiunta di base, nuove molecole di HA si dissociano per ripristinare gli  $H^+$  che hanno reagito con gli  $OH^-$  della base.



### 12.5 EQUILIBRI DI SOLUBILITA'

#### 12.5.1 PRODOTTO DI SOLUBILITA'



Sciogliendo in acqua un solido poco solubile si ottiene ad un certo punto una SOLUZIONE SATURA, in cui gli ioni di sale disciolto sono in equilibrio con il soluto non sciolto; ad esempio, per AgCl possiamo quindi scrivere l'equilibrio:



Sperimentalmente si osserva che in una soluzione satura il prodotto delle concentrazioni di  $Ag^+$  e di  $Cl^-$  è costante, indipendentemente dalla quantità di soluto presente nella soluzione, ed è pari a  $10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$ . Il significato di questo prodotto risulta chiaro se si scrive la costante di equilibrio per la dissociazione in soluzione di AgCl:

$$K = \frac{[Ag^+] [Cl^-]}{[AgCl_{(s)}]}$$

Essendo un equilibrio eterogeneo, la concentrazione del solido può essere considerata costante ed inglobata nella costante:

$$[Ag^+] [Cl^-] = K [AgCl_{(s)}] = \text{nuova costante } K'$$

Questa costante, rappresentata con il simbolo  $K_s$ , viene chiamata **PRODOTTO DI SOLUBILITA'** e, come ogni costante di equilibrio, è costante ad una certa temperatura; per un generico sale  $A_m B_n$  il prodotto di solubilità è dato da:

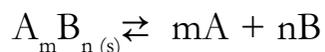


## EQUILIBRI IONICI IN SOLUZIONE



$$K_s = [A]^m [B]^n$$

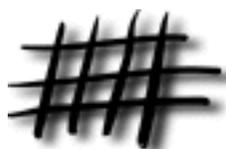
che si ricava dall'equilibrio di dissociazione del sale e dalla corrispondente costante di equilibrio, assumendo la concentrazione del solido costante:



$$K = \frac{[A]^m [B]^n}{[A_m B_n (s)]} \quad [A_m B_n (s)] = \text{costante}$$



Il concetto di prodotto di solubilità non può essere usato per composti molto solubili, come NaCl o AgNO<sub>3</sub>, in quanto per soluzioni sature con elevata concentrazione di ioni il suo valore non è più costante. I valori di K<sub>s</sub> sono, quindi, generalmente molto piccoli: per sali con bassissima solubilità si possono avere valori anche inferiori a 10<sup>-40</sup>.

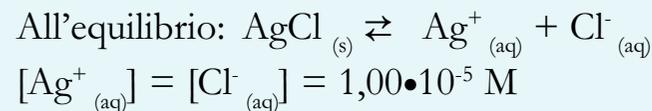


Conoscendo la solubilità del sale, è possibile calcolare il prodotto di solubilità, e viceversa; inoltre, dal valore di K<sub>s</sub> è possibile stabilire se in una certa soluzione si ha o meno precipitazione in determinate condizioni.

### 12.5.2 ESERCIZI SVOLTI

1) Una soluzione satura di AgCl contiene 1,46•10<sup>-3</sup> g l<sup>-1</sup> di sale a 18°C. Calcola K<sub>s</sub>.

Solubilità di AgCl a 18°C = 1,46•10<sup>-3</sup> g l<sup>-1</sup>  
corrispondenti a:  
1,46•10<sup>-3</sup> g / 143,5 g mol<sup>-1</sup> = 1,00•10<sup>-5</sup> mol l<sup>-1</sup>



$$K_s (\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+_{(aq)}] [\text{Cl}^-_{(aq)}] = 1,00 \cdot 10^{-5} \times 1,00 \cdot 10^{-5} = 1,00 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$$

2) Il K<sub>s</sub> di Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 20°C è 8,00•10<sup>-12</sup> mol<sup>3</sup> l<sup>-3</sup>. Calcola la solubilità del sale a questa temperatura.



Se indichiamo con s la solubilità di Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, in base



## EQUILIBRI IONICI IN SOLUZIONE



alla stechiometria della reazione si ha:

$$[\text{Ag}^+_{(aq)}] = 2s \text{ e } [\text{CO}_3^{2-}_{(aq)}] = s$$

$$K_s = [\text{Ag}^+_{(aq)}]^2 [\text{CO}_3^{2-}_{(aq)}] = (2s)^2 \times s = 8,00 \cdot 10^{-12}$$

$$4s^3 = 8,00 \cdot 10^{-12}$$

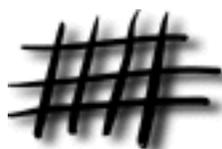
$$s = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$$



3) Ad una soluzione contenente ioni  $\text{Ca}^{2+}$  e ioni  $\text{Mg}^{2+}$  entrambi in concentrazione  $1,70 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  si aggiunge una soluzione contenente ioni  $\text{CO}_3^{2-}$  in concentrazione  $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . Dire se precipita  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  o entrambi.

$$K_s(\text{CaCO}_3) = 1,7 \cdot 10^{-8}$$

$$K_s(\text{MgCO}_3) = 2,6 \cdot 10^{-5}$$



Perché si abbia precipitazione, il prodotto delle concentrazioni dei due ioni che danno il sale deve essere maggiore del prodotto di solubilità.

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 1,70 \cdot 10^{-4} \times 1,00 \cdot 10^{-3} = 1,70 \cdot 10^{-7}$$

$$1,70 \cdot 10^{-7} > K_s \rightarrow \text{precipita } \text{CaCO}_3$$



$$[\text{Mg}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 1,70 \cdot 10^{-4} \times 1,00 \cdot 10^{-3} = 1,70 \cdot 10^{-7}$$



$$1,70 \cdot 10^{-7} < K_s \rightarrow \text{non precipita } \text{MgCO}_3$$

### 12.V VERIFICA SE HAI CAPITO

12.V.1 In base alla distinzione tra  elettroliti forti e deboli  ed al  valore della costante di equilibrio , stabilisci se gli acidi seguenti in soluzione sono completamente o parzialmente dissociati, e scrivi le relative reazioni di dissociazione:

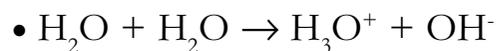
- acido cloridrico, HCl  $K_a$  molto alta
- acido ipocloroso, HClO  $K_a = 3,7 \cdot 10^{-8}$
- acido nitrico, HNO<sub>3</sub>  $K_a = 40$
- acido cianidrico, HCN  $K_a = 4,9 \cdot 10^{-10}$

12. V 2 Basandoti sulle caratteristiche delle  reazioni acido-base , riconosci nelle seguenti reazioni gli acidi e le basi ed associa ogni acido con la sua base coniugata:

- $\text{CuO} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{S}^{2-} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{Cl}^-$



## EQUILIBRI IONICI IN SOLUZIONE



12.V.3 Partendo dalla *definizione di pH* ed usando, quando necessario, il *prodotto ionico dell'acqua*, calcola i valori di pH corrispondenti alle seguenti concentrazioni e valuta se la soluzione è acida, neutra o basica:



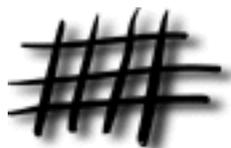
- $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-2}$



- $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-7}$

- $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-12}$

- $[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-4}$



- $[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-11}$





## EQUILIBRI IONICI IN SOLUZIONE

### Soluzione Pre-Test



Un pH = 4 corrisponde ad una concentrazione di H<sup>+</sup> di 10<sup>-pH</sup>, cioè



$$[H^+] = 1 \cdot 10^{-4}$$

Calcoliamo la concentrazione iniziale dell'acido debole CH<sub>3</sub>COOH, partendo da questo valore e tenendo conto della costante di equilibrio dell'acido.



|            |                        |   |                                  |   |                      |
|------------|------------------------|---|----------------------------------|---|----------------------|
|            | CH <sub>3</sub> COOH   | ⇌ | CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> | + | H <sup>+</sup>       |
| Inizio     | x                      |   | /                                |   | /                    |
| Variazione | - 1•10 <sup>-4</sup>   |   | + 1•10 <sup>-4</sup>             |   | + 1•10 <sup>-4</sup> |
| Equilibrio | x - 1•10 <sup>-4</sup> |   | + 1•10 <sup>-4</sup>             |   | + 1•10 <sup>-4</sup> |



$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{(1 \cdot 10^{-4})^2}{x - 1 \cdot 10^{-4}} = 1,7 \cdot 10^{-5}$$



Risolvendo l'equazione di primo grado si ottiene x = 6,9•10<sup>-4</sup> M (che essendo CH<sub>3</sub>COOH monoprotico è uguale a 6,9•10<sup>-4</sup> N).

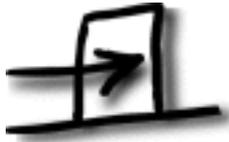


Applichiamo ora la relazione vista per le titolazioni V<sub>1</sub>N<sub>1</sub> = V<sub>2</sub>N<sub>2</sub> dove:

$$V_1 = 0,8 \text{ l}$$



## *EQUILIBRI IONICI IN SOLUZIONE*



$$N_1 = 6,9 \cdot 10^{-4} \text{ N}$$

$$V_2 = x$$

$$N_2 = 0,001 \text{ N}$$



Si ottiene  $x = 0,55 \text{ l}$ ; quindi per avere completa neutralizzazione dell'acido sono necessari  $550 \text{ cm}^3$  di base.

