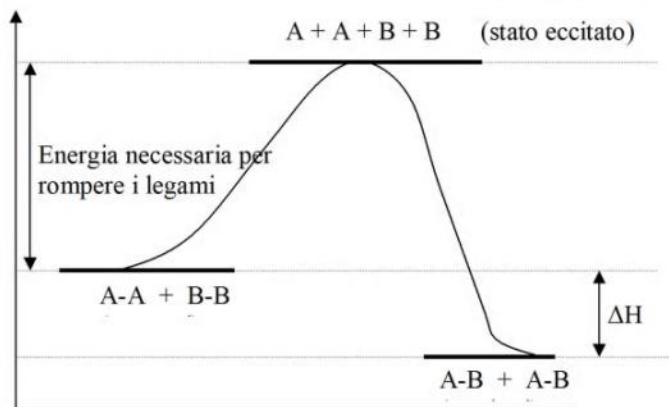


ESOTERMICO

$$\Delta H = H_f - H_i < 0$$

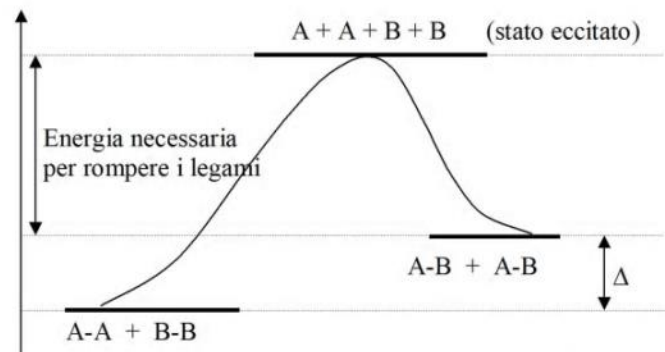


Sistema isolato → **aumento della temperatura**
Sistema non isolato (aperto o chiuso) → **cessione di calore all'ambiente**

Termodinamica chimica

ENDOTERMICO

$$\Delta H = H_f - H_i > 0$$



Sistema isolato → **diminuzione della temperatura**
Sistema non isolato (aperto o chiuso) → **assorbimento di calore dall'ambiente**

Definizione di *sistema*:

Quella porzione di universo, con limiti definiti, entro la quale avviene una trasformazione.

Lo stato di un sistema è definito da P , V , T ,
numero di moli, composizione, ecc.

Queste variabili non sono tutte indipendenti tra loro, e vengono chiamate *variabili di stato*.

Ogni altra grandezza, che dipende solo dallo stato del sistema, è chiamata *funzione di stato*.

Tutto il resto si chiama ***ambiente*** o ***intorno***

Si possono definire tre tipi di sistemi:

- **aperto** → scambia energia e materia con l'ambiente;
- **chiuso** → scambia solo energia con l'ambiente;
- **isolato** → non scambia né energia né materia con l'ambiente.

Definizione di ***entalpia*** (H) o *contenuto termico di un sistema*

$$H = E + P \cdot V \quad (\text{funzione di stato})$$

La differenza di entalpia tra due stati (a Pressione costante)

$$\Delta H = \Delta E + P \cdot \Delta V \quad (\text{funzione di stato})$$

In una reazione chimica si può ipotizzare che avvenga prima la rottura di alcuni legami (nei reagenti) con assorbimento di energia, per poi formarsi dei nuovi legami (prodotti) con cessione di energia.

Il calore di reazione rappresenta il bilancio energetico dell'energia necessaria per rompere i legami nei reagenti e l'energia restituita nella formazione dei nuovi legami.

Legge di Hess: (primo principio della Termodinamica)

l'entalpia di una reazione non dipende dal cammino percorso per passare dallo stato iniziale a quello finale, ma è sempre la stessa sia che tale reazione si faccia avvenire in un unico stadio o in più stadi.

Equazioni termochimiche

Quando le equazioni chimiche, con i relativi stati di aggregazione, sono accompagnate dal calore di reazione, sono dette *equazioni termochimiche*.

Generalmente ci si riferisce ad una reazione che avviene a pressione costante, quindi il calore di reazione è espresso dal ΔH .

Es.

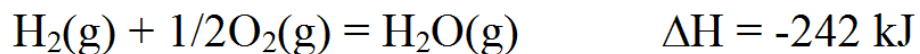
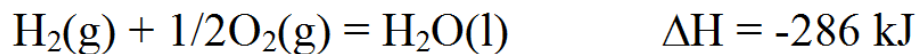
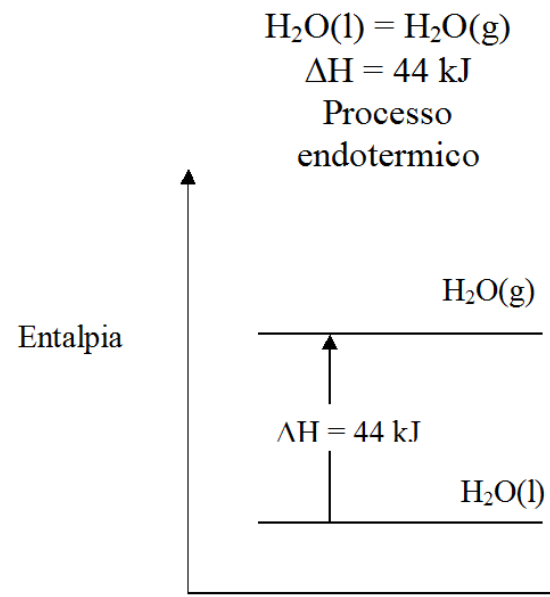
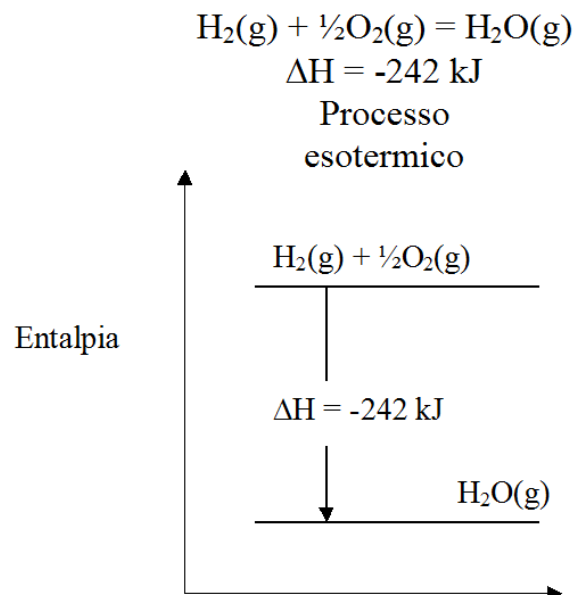


Diagramma entalpico



Entropia e secondo principio della termodinamica

Processi irreversibili e reversibili

In generale, una trasformazione è detta *reversibile*, quando per mezzo di una variazione infinitesima (nell'ambiente esterno), può essere ripercorsa in senso inverso.

Una trasformazione (in cui ci sono variazione delle variabili di stato) *spontanea*, cioè quando tende ad avvenire senza l'intervento di nessuna influenza esterna, è *irreversibile*.

Es

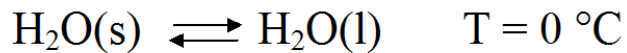
Reazioni red-ox

Passaggio in soluzione

Espansione di un gas nel vuoto.

Quando un sistema non si trasforma più spontaneamente si dice che ha raggiunto lo stato di equilibrio

Ad esempio consideriamo un sistema isolato costituito da ghiaccio ed acqua a 0 °C ed 1 atm. In questo caso si ha l'equilibrio tra la fase solida e quella liquida



Questa è una trasformazione reversibile in quanto, *anche se spontanea*, non si hanno variazioni delle variabili di stato

$P, T, V, N(\text{ghiaccio}), N(\text{acqua}) = \text{cost}$

in questi casi l'energia potenziale aumenta. Notiamo però che in queste trasformazioni le particelle (molecole, atomi, ...) passano da uno stato *più ordinato* ad uno stato *meno ordinato*.

In termodinamica si introduce una nuova funzione, chiamata **ENTROPIA** (*S*), che misura la distribuzione casuale (il disordine) delle particelle costituenti il sistema.

Questa funzione dipende dallo stato del sistema quindi è una *funzione di stato*.



Il calore e la temperatura fanno variare il disordine (o l'ordine) del sistema, quindi la variazione di S può essere espressa in funzione di queste grandezze. E la relazione che lega S a q e T è:

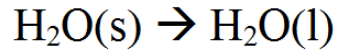
$$\Delta S = q_{\text{rev}}/T \quad (\text{J K}^{-1})$$

quindi se abbiamo due sistemi, il primo a temperatura T_1 ed il secondo a T_2 (con $T_1 > T_2$), il calore q fluisce dal primo al secondo. Processo irreversibile.

La variazione di entropia per i due sistemi sarà:

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= -q/T_1 \\ \Delta S_2 &= q/T_2 \end{aligned} \quad \rightarrow \quad |\Delta S_2| > |\Delta S_1| \quad \rightarrow \quad \Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0$$

ad esempio l'aumento di entropia nella fusione di una mole di ghiaccio (il calore assorbito in questo processo è 6.0 kJ mol^{-1})



$$\Delta S = q_{rev}/T = 6.0 \text{ kJ mol}^{-1}/273 = 22 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Secondo principio della termodinamica

$$\begin{array}{lll} \Delta S = 0 & \text{o} & S_f = S_i \quad \text{processo reversibile} \\ \Delta S > 0 & \text{o} & S_f > S_i \quad \text{processo irreversibile} \end{array}$$

In un sistema isolato le trasformazioni spontanee avvengono con aumento di entropia, mentre quelle reversibili avvengono con entropia invariata.

energia libera

$$G = H_{\text{sistema}} - T \cdot S_{\text{sistema}}$$

G viene chiamata *energia libera (di Gibbs)* del sistema, ed è una funzione di stato.

La variazione di G in un processo (a P e T cost) è

$$\Delta G_{\text{sistema}} = \Delta H_{\text{sistema}} - T \cdot \Delta S_{\text{sistema}}$$

Questa è una funzione termodinamica, che tiene conto delle variazioni di funzioni di stato del solo sistema, e che permette di stabilire la spontaneità o meno di un processo, a P e T costanti.

Variazioni dell'energia libera di Gibbs:

$\Delta G < 0$ processo spontaneo

$\Delta G = 0$ processo all'equilibrio

$\Delta G > 0$ processo impossibile nella direzione indicata

la variazione dell'energia libera rappresenta la *forza-guida* o *l'affinità* di un processo chimico, e si possono distinguere quattro diversi casi in funzione di ΔH , ΔS e T per avere un $\Delta G < 0$:

1. $\Delta H < 0$
 $\Delta S > 0 \rightarrow \Delta G < 0$ **sempre** (non dipende dalla T)

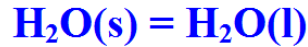
2. $\Delta H > 0$
 $\Delta S < 0 \rightarrow \Delta G > 0$ **sempre** (non dipende dalla T)

3. $\Delta H > 0$
 $\Delta S > 0 \rightarrow \Delta G < 0$ **solo se** ($T > \Delta H/\Delta S$)

4. $\Delta H < 0$
 $\Delta S < 0 \rightarrow \Delta G < 0$ **solo se** ($T > \Delta H/\Delta S$)

Reazione chimica	ΔH	ΔS	ΔG	Andamento
$2\text{N}_2\text{O (g)} \rightarrow 2\text{N}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$	< 0	> 0	< 0	Spontaneo a tutte T
$3\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{O}_3\text{(g)}$	> 0	< 0	> 0	Non spontaneo
$2\text{NH}_3 \text{(g)} \rightarrow 2\text{N}_2\text{(g)} + 3\text{H}_2\text{(g)}$	> 0	> 0	< 0	Spontaneo ad alte T
$\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(s)}$	< 0	< 0	< 0	Spontaneo a basse T

Consideriamo la trasformazione



$$\Delta H = 6.02 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta S = 22.0 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G = 0 \rightarrow T = \Delta H / \Delta S = 6.02 / 0.022 \approx 273 \text{ K}$$

quindi per:

$T > 273$ la reazione procede verso destra
 $\text{H}_2\text{O(s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(l)}$

$T = 273$ la reazione è all'equilibrio
 $\text{H}_2\text{O(s)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O(l)}$

$T < 273$ la reazione procede verso sinistra
 $\text{H}_2\text{O(s)} \leftarrow \text{H}_2\text{O(l)}$



$$\Delta H = 44.0 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta S = 118.8 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G = 0 \rightarrow T = \Delta H / \Delta S = 44.0 / 0.119 \approx 373 \text{ K}$$

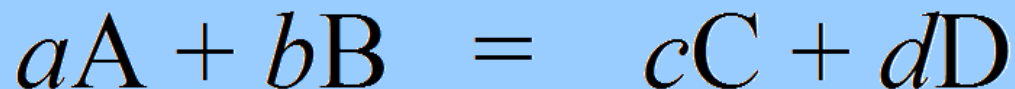
quindi per:

$T > 373$ la reazione procede verso destra
 $\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(g)}$

$T = 373$ la reazione è all'equilibrio
 $\text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O(g)}$

$T < 373$ la reazione procede verso sinistra
 $\text{H}_2\text{O(l)} \leftarrow \text{H}_2\text{O(g)}$

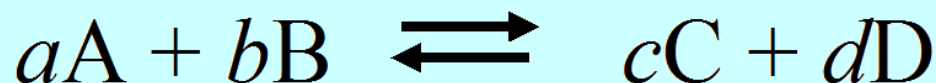
Equilibrio Chimico



Se A, B, C, D sono tutti nella stessa fase (gas, soluzione), l'equazione rappresenta un sistema *omogeneo*.

Lo stato di equilibrio viene raggiunto quando *l'energia libera* dei prodotti è uguale all'energia libera dei reagenti ($\Delta G = 0$), e quindi le pressioni parziali (o le concentrazioni) dei reagenti e dei prodotti non variano più.

Questo è un equilibrio *dinamico*, cioè $v(\rightarrow) = v(\leftarrow)$ e viene rappresentato con



essendo

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q_p$$

dove

$$Q_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \quad \text{quoziante di reazione.}$$

All'equilibrio

$$\Delta G = 0 \quad \rightarrow \quad \Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_p$$

K_p viene chiamata costante di equilibrio.

Questa relazione, trovata sperimentalmente da Guldberg e Waage (1879), rappresenta la *legge dell'equilibrio chimico*, detta anche *legge d'azione delle masse*.

Il prodotto delle pressioni parziali delle sostanze di destra (prodotti), elevate ai rispettivi coefficienti stechiometrici, diviso il prodotto delle pressioni parziali delle sostanze di sinistra (reagenti), elevate ai rispettivi coefficienti stechiometrici, è costante a temperatura costante.

$$K_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \quad \Leftrightarrow \quad K_c = \frac{(c_C)^c (c_D)^d}{(c_A)^a (c_B)^b}$$

Nel caso di sistemi in soluzione sostituire le *pressioni parziali* con le *concentrazioni*.

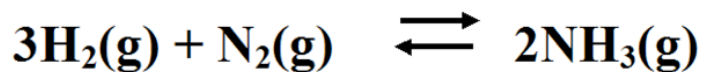
Relazione tra K_p e K_c

Essendo $PV = nRT \rightarrow P = (n/V) RT = c RT$

$$K_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} = \frac{(c_C)^c (c_D)^d}{(c_A)^a (c_B)^b} (RT)^{d+c-a-b} = K_c (RT)^{\Delta \nu}$$

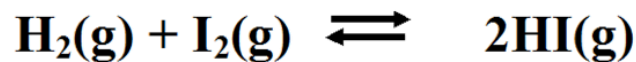
con $\Delta \nu = (c + d) - (a + b)$

es.



$$\Delta \nu = (2) - (3 + 1) = -2$$

$$K_p = K_c (RT)^{-2}$$

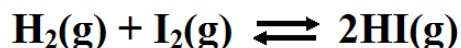


$$\Delta \nu = (2) - (1 + 1) = 0$$

$$K_p = K_c (RT)^0 = K_c$$

Il valore della costante di equilibrio si può determinare dal ΔG° oppure conoscendo le pressioni parziali (o concentrazioni) all'equilibrio (misure sperimentali).

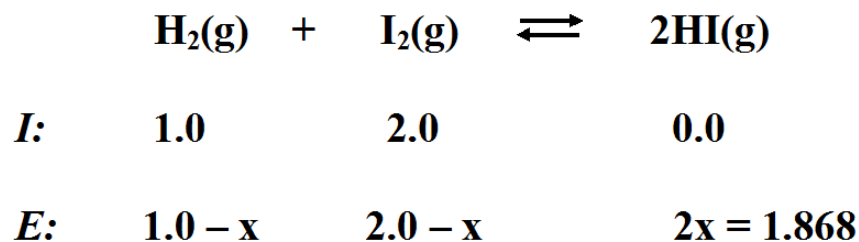
Es.



Se mettiamo a reagire 1 mol H_2 e 2 mol I_2 in un recipiente di volume = 1 litro a $T = 458^\circ\text{C}$, e misuriamo all'equilibrio una concentrazione $[\text{HI}] = 1.868 \text{ mol l}^{-1}$ otteniamo:

condizioni iniziali:

$$[\text{H}_2] = 1.0 \text{ mol l}^{-1} ; [\text{I}_2] = 2.0 \text{ mol l}^{-1} ; [\text{HI}] = 0.0 \text{ mol l}^{-1}$$



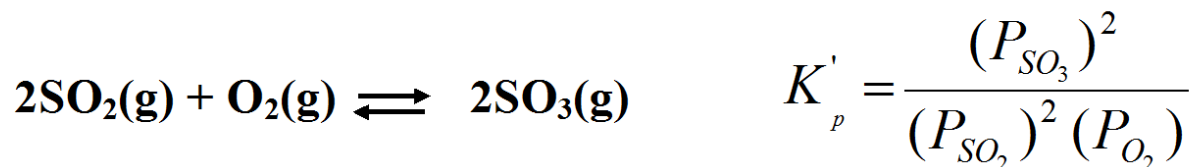
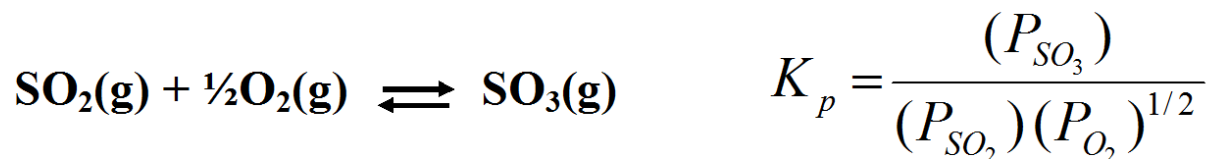
Da cui $x = 1.868/2 = 0.934$

Quindi

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \quad \quad \quad a \ 458^\circ\text{C}$$

$$= \frac{(1.868)^2}{(1 - 0.934)(2. - 0.934)} = 49.6$$

il valore della costante di equilibrio è legato ai coefficienti stechiometrici dell'equazione chimica:



$$K'_p = K_p^2$$

(a) interpretazione qualitativa della costante di equilibrio

K_p o $K_c \gg 1$ favoriti i prodotti

K_p o $K_c \ll 1$ favoriti i reagenti

K_p o $K_c \approx 1$ non favoriti né reagenti né prodotti

(b) Previsione della direzione di una reazione

$Q > K \rightarrow$ più prodotti che reagenti \rightarrow la reazione procede verso sinistra

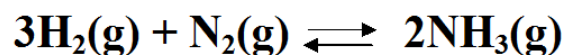
$Q < K \rightarrow$ più reagenti che prodotti \rightarrow la reazione procede verso destra

$Q = K \rightarrow$ la reazione è all'equilibrio

(c) Calcolare le concentrazioni all'equilibrio

Conoscendo i valori delle concentrazioni iniziali, si possono determinare le concentrazioni all'equilibrio.

Es (b)



$$\text{il } \Delta G^\circ = -33 \text{ kJ mol}^{-1} = -RT \ln K_p \rightarrow K_p = e^{(33/RT)}$$

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$K_p = e^{[33/(0.008314 \cdot 298)]} = 6.0 \cdot 10^5$$

Nel caso in cui le pressioni parziali dei 3 composti è per tutti 10 atm, allora

$$Q_p = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{H}_2})^3} = \frac{(10)^2}{(10)(10)^3} = 10^{-2}$$

$Q_p < K_p$ la reazione procede verso

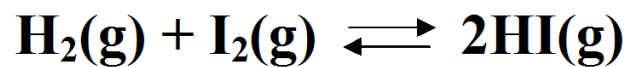
destra

Nel caso in cui le pressioni parziali dei reagenti è 10^{-1} atm, e quella di NH_3 è di 10 atm, allora

$$Q_p = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{H}_2})^3} = \frac{(10)^2}{(10^{-1})(10^{-1})^3} = 10^6$$

$Q_p > K_p$ la reazione procede verso sinistra

Es (c)



Dati iniziali $[\text{H}_2] = 1 \text{ mol l}^{-1}$

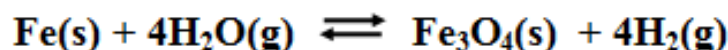
$[\text{I}_2] = 1 \text{ mol l}^{-1}$

$K_c = 49,6$ (T = 458 °C) \rightarrow all'equilibrio $[\text{HI}] = 1.556 \text{ mol l}^{-1}$

Equilibrio Eterogeneo

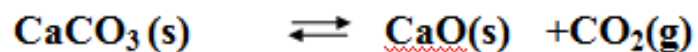
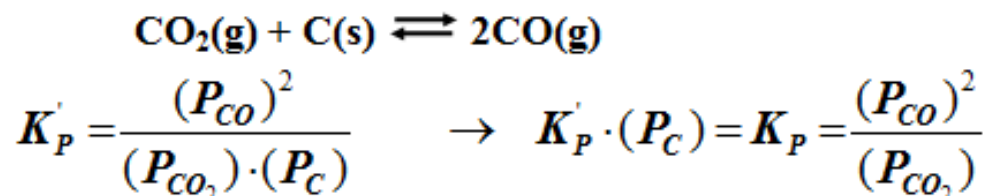
Reagenti e prodotti si trovano in fasi diverse.

Es



$$K_c = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4}$$

Le concentrazioni (o le pressioni parziali) dei solidi e dei liquidi puri (a T=cost) sono costanti, e quindi vengono inglobate nella costante di equilibrio (K).



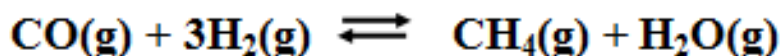
$$K_P = P_{\text{CO}_2} \quad ; \quad K_c = [\text{CO}_2]$$

Principio dell'equilibrio mobile di *Le Chatelier*

Un sistema in equilibrio che viene perturbato dall'esterno mediante una variazione di concentrazione, di pressione o di temperatura, modifica la propria composizione in modo da opporsi all'avvenuto cambiamento.

a) Variazione di concentrazione

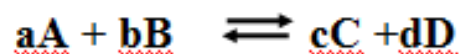
Δc reagenti	Δc prodotti	Spostamento equilibrio
Aumento	Diminuzione	Verso destra
Diminuzione	Aumento	Verso sinistra



$$K_c = \frac{[\text{CH}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]^3} \quad T = \text{costante}$$

Variazione di pressione

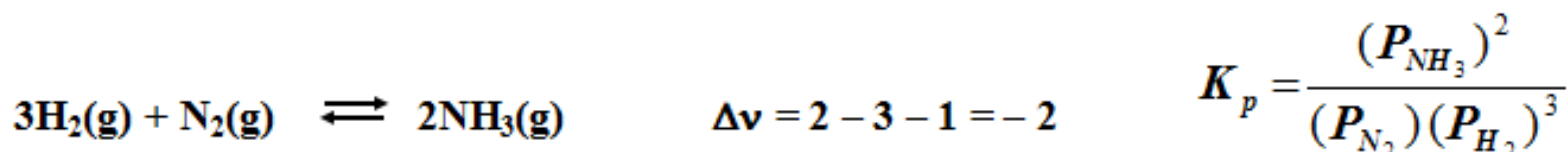
Lo spostamento dell'equilibrio dipende da Δv , cioè se la reazione avviene con variazione di numero di moli.



$$\Delta v = (c + d) - (a + b)$$

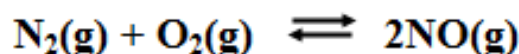
ΔP	Δv	Spostamento equilibrio
Aumento	> 0	Verso sinistra
	$= 0$	Nessuno
	< 0	Verso destra
Diminuzione	> 0	Verso destra
	$= 0$	Nessuno
	< 0	Verso sinistra

Es



Se si raddoppia la pressione (ad es dimezzando il volume repentinamente) si raddoppiano tutte le pressioni parziali:

$$K_p = \frac{(2P_{\text{NH}_3})^2}{(2P_{\text{N}_2})(2P_{\text{H}_2})^3} = \frac{4(P_{\text{NH}_3})^2}{2(P_{\text{N}_2})8(P_{\text{H}_2})^3} = \frac{1}{4} \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{H}_2})^3}$$



$$\Delta v = 2 - 1 - 1 = 0$$

quindi l'equilibrio non viene alterato.

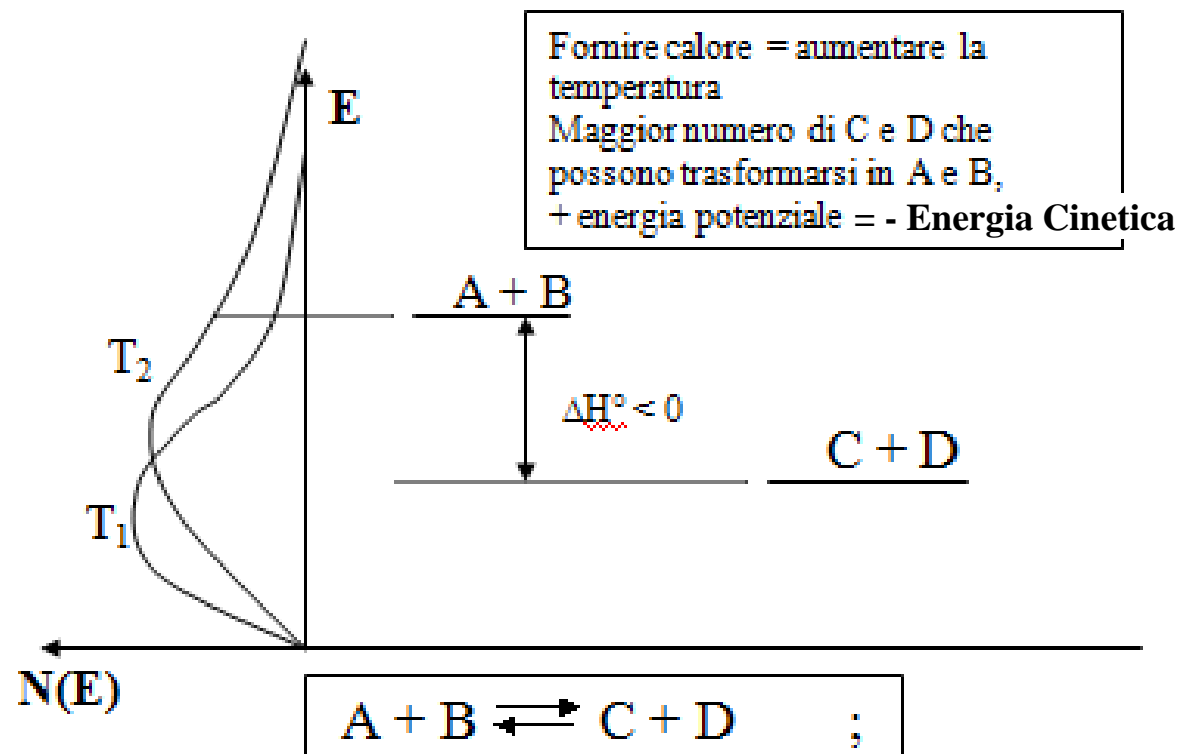
$$K_p = \frac{(P_{\text{NO}})^2}{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{O}_2})}$$

se raddoppiamo la pressione

$$K_p = \frac{(2P_{\text{NO}})^2}{(2P_{\text{N}_2})(2P_{\text{O}_2})} = \frac{4(P_{\text{NO}})^2}{4(P_{\text{N}_2})(P_{\text{O}_2})} = \frac{(P_{\text{NO}})^2}{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{O}_2})}$$

b) Variazione di temperatura

Consideriamo una reazione esotermica ($\Delta H^\circ < 0$) all'equilibrio.



Dipendenza della costante di equilibrio dalla temperatura:

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_p$$

da cui, essendo $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ T$,

$$\ln(K_p) = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Si trova, assumendo che ΔH° e ΔS° della reazione siano costanti al variare della temperatura, allora noto il valore della $K_{P(1)}$ alla temperatura T_1 , il valore alla temperatura T_2 sarà:

$$\ln(K_{P(2)}) = \ln(K_{P(1)}) + \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$\Delta T = (T_2 - T_1)$		Spostamento equilibrio	
Aumento			
$\Delta T > 0$	Endotermico; $\Delta H > 0$	$K_{P(2)} > K_{P(1)}$	Verso destra
	Esotermico; $\Delta H < 0$	$K_{P(2)} < K_{P(1)}$	Verso sinistra
Diminuzione			
$\Delta T < 0$	Endotermico; $\Delta H > 0$	$K_{P(2)} < K_{P(1)}$	Verso sinistra
	Esotermico; $\Delta H < 0$	$K_{P(2)} > K_{P(1)}$	Verso destra

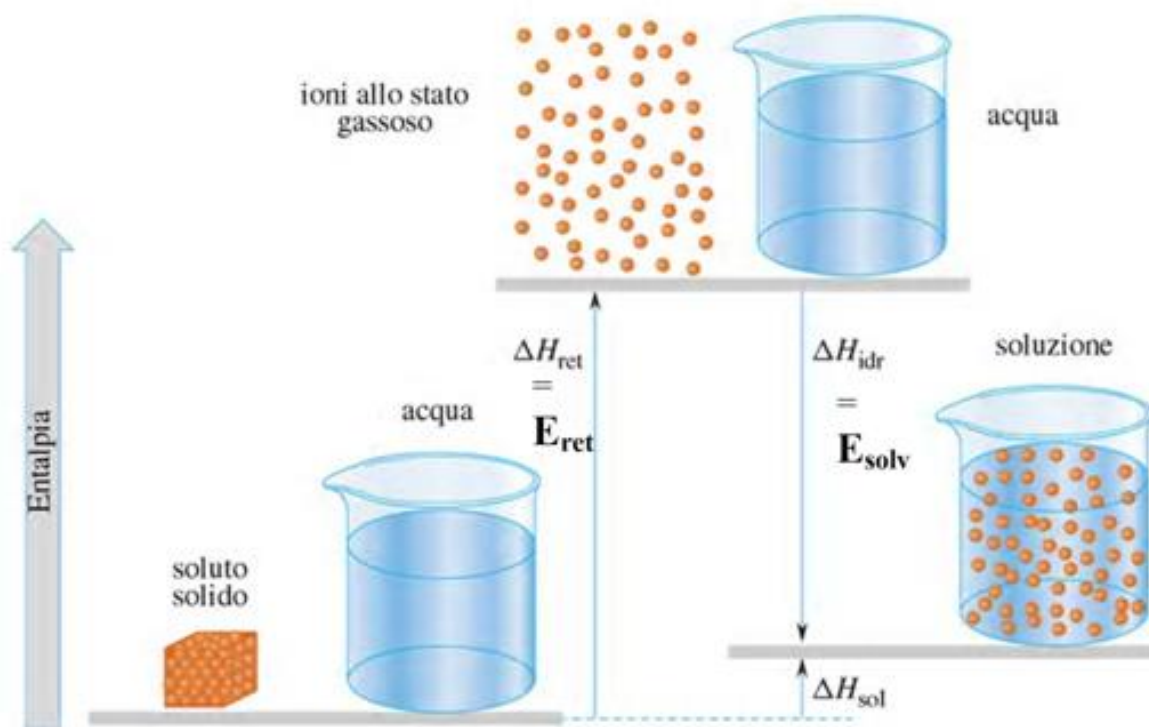
in genere E_{ret} (presa con segno +) è dello stesso ordine di grandezza di E_{solv} (con segno -), e dipendono dalla carica e dal raggio degli ioni.

Quindi se (in valore assoluto):

$E_{\text{ret}} \gg E_{\text{solv}}$ (insolubile es. PbS , CuS , CaCO_3 , ecc)

$E_{\text{ret}} > E_{\text{solv}}$ (endotermico, es. NH_4NO_3)

$E_{\text{ret}} < E_{\text{solv}}$ (esotermico, es. CaCl_2 o MgSO_4)



Equilibri di solubilità

Quando un sale poco solubile è posto in acqua, si stabilisce un equilibrio secondo cui la velocità di dissoluzione del solido in ioni è uguale alla velocità con cui gli ioni precipitano dalla soluzione passando alla fase solida (sale).

Es



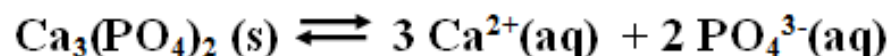
$$K = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

essendo la concentrazione di un solido puro costante

$$K \cdot [\text{AgCl}] = K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

K_s si chiama prodotto di solubilità

Nel caso di una soluzione satura di **(orto)fosfato di calcio**



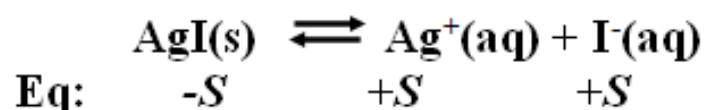
Il prodotto di solubilità è

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

da questi due esempi si evidenzia che:

Le concentrazioni *molari* degli ioni coinvolti nel prodotto di solubilità sono collegate alla *solubilità molare del composto* (numero di moli di composto che si sciolgono in un litro di di soluzione).

Se indichiamo con S la solubilità (mol/l) del sale poco solubile, allora:

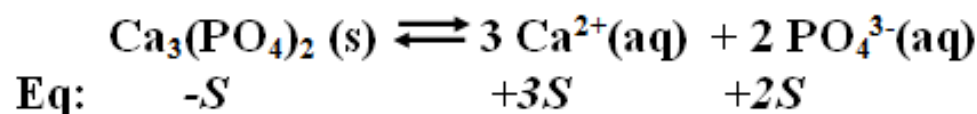


cioè in soluzione avremo $[\text{Ag}^+] = S \text{ (mol/l)}$; $[\text{I}^-] = S \text{ (mol/l)}$

$$8.5 \cdot 10^{-17} = K_s = [Ag^+] \cdot [I^-] = S \text{ (mol/l)} \cdot S \text{ (mol/l)} = S^2 \text{ (mol/l)}^2$$

$$S = (K_s)^{\frac{1}{2}} = (8.5 \cdot 10^{-17})^{\frac{1}{2}} = 9.2 \cdot 10^{-9} \text{ (mol/l)}$$

Nel caso del **fosfato di calcio**



Il prodotto di solubilità è

$$K_s = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 = (3S)^3 \cdot (2S)^2 = 27S^3 \cdot 4S^2 = 108 S^5$$

$$S = \sqrt[5]{\frac{K_s}{108}} = \sqrt[5]{\frac{1.5 \cdot 10^{-33}}{108}} = 1.07 \cdot 10^{-7} \text{ (mol/l)}$$

come si può notare la relazione tra *solubilità* (S) e il prodotto di solubilità (K_s) dipende dai coefficienti stechiometrici della reazione di equilibrio.
(cioè numero di ioni in cui si dissocia il sale)

Nel caso in cui sali poco solubili diano in soluzione lo **stesso numero di ioni**,



In base al prodotto di solubilità si può stabilire chi è più o meno solubile.

$$K_{S(\text{CaSO}_4)} > K_{S(\text{SrSO}_4)} > K_{S(\text{BaSO}_4)}$$

quindi

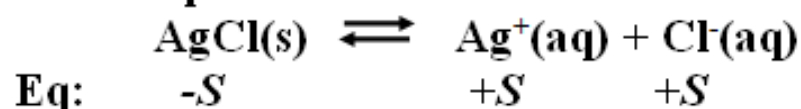
$$S_{(\text{CaSO}_4)} > S_{(\text{SrSO}_4)} > S_{(\text{BaSO}_4)}$$

Questo confronto **non è possibile farlo** nel caso di sali che si dissociano in un **numero diverso di ioni**.

Effetto ione comune

La solubilità (S) di un sale poco solubile diminuisce per l'aggiunta di uno ione comune.

Ad esempio consideriamo una soluzione satura di



$$K_s = 1.7 \cdot 10^{-10} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = S^2 \quad \rightarrow \quad S = (K_s)^{1/2} = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Se a questa soluzione viene aggiunto del cloruro di sodio (NaCl), solubile,



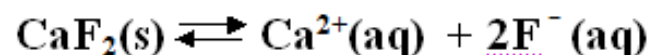
La concentrazione di $[\text{Cl}^-]$ aumenta rispetto a quella in cui era presente solo AgCl , e per il principio di Le Châtelier l'equilibrio si sposta a sinistra.

$$K_s = 1.7 \cdot 10^{-10} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \quad \text{con } ([\text{Cl}^-] \uparrow \text{ e quindi } [\text{Ag}^+] \downarrow)$$

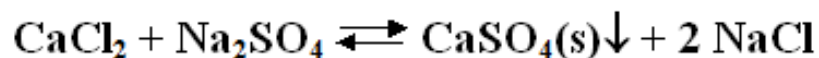
Esempio

1] Determinare la solubilità (S) di CaF_2 ($K_s = 1.5 \cdot 10^{-10}$) in:

- a) acqua pura; ($S = 3.3 \cdot 10^{-4}$)
- b) in una soluzione acquosa di KF 0.1 M ($S = 1.5 \cdot 10^{-8}$)
- c) in una soluzione acquosa di CaCl_2 0.1 M ($S = 1.9 \cdot 10^{-5}$)



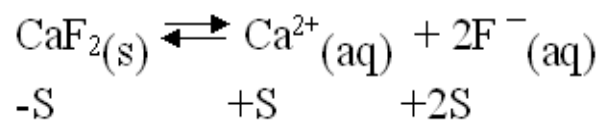
2] Se si aggiungono 70 ml di una soluzione di CaCl_2 0.017 M a 500 ml di una soluzione di Na_2SO_4 0.020 M si osserverà la formazione di un precipitato di CaSO_4 ($K_s = 7.1 \cdot 10^{-5}$)?



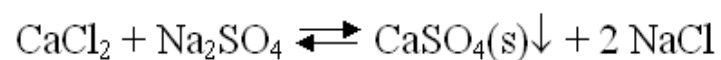
Esempio

1] Determinare la solubilità (S) di CaF_2 ($K_s = 1.5 \cdot 10^{-10}$) in:

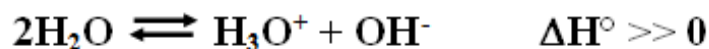
a) acqua pura; ($S = 3.3 \cdot 10^{-4}$)



2] Se si aggiungono 70 *ml* di soluzione di CaCl_2 0.017 M a 500 *ml* di una soluzione di Na_2SO_4 0.020 M si osserverà la formazione di un precipitato di CaSO_4 ($K_s = 7.1 \cdot 10^{-5}$)?



Autoionizzazione dell'acqua



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

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

chiamato prodotto ionico dell'acqua

a 25 °C vale $\rightarrow K_w = 1.0 \cdot 10^{-14}$

essendo il $\Delta H^\circ > 0$ la costante di equilibrio (K_w) all'aumentare della temperatura aumenta.

Ad esempio a 50 °C vale $\rightarrow K_w = 5.47 \cdot 10^{-14}$

In acqua pura per ogni mole di H_2O che si dissocia si producono una mole di H_3O^+ ed 1 mole OH^-

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

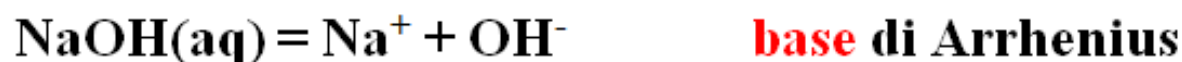


$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 1.0 \cdot 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-7}$$

Definizione di acido (Arrhenius 1859-1927):

gli *acidi* sono sostanze che dissociandosi in soluzione acquosa liberano ioni H^+ , mentre le *basi* sono sostanze che, nelle stesse condizioni, liberano ioni OH^- .



Le proprietà *acide* o *basiche* di una soluzione sono connesse a un eccesso di ioni H_3O^+ o di ioni OH^- .

Una soluzione acquosa si dice:

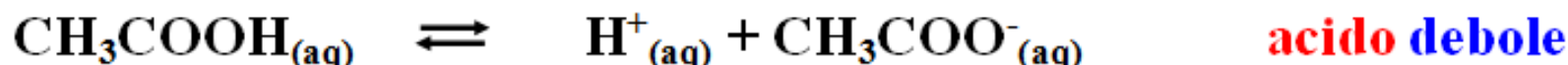
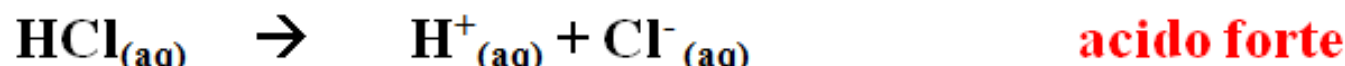
acida se $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$

neutra se $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ (acqua pura)

basica se $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$

Un acido è *forte* quando, in soluzione, è completamente dissociato.

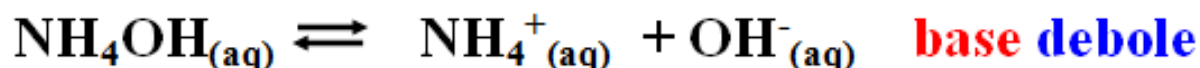
Un acido è *debole* quando, in soluzione, è parzialmente dissociato, cioè esiste un equilibrio tra la frazione indissociata e la frazione dissociate.



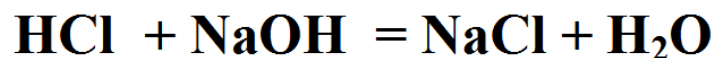
L'ammoniaca (NH_3), in acqua libera ione OH^{-} , quindi può essere considerata come una base di Arrhenius se si ammette che in acqua si forma **l'idrossido di ammonio**



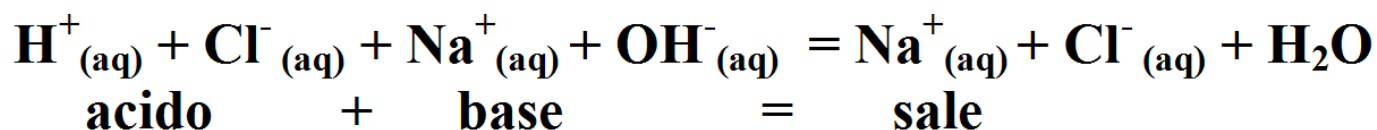
Che da luogo all'equilibrio



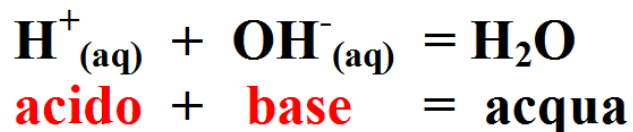
La neutralizzazione di un **acido** con una **base** porta alla formazione di un *sale*.



In forma ionica



equazione ionica netta



pH e pOH

per evitare il problema di esprimere le concentrazioni di $[\text{H}_3\text{O}^+]$ (e di $[\text{OH}^-]$) come potenze di **10**, si utilizza la *scala logaritmica* in base **10**:
definizione di pH (e di pOH):

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-])$$

cioè il negativo del logaritmo decimale della *concentrazione* degli ioni idrogeno (opp. *idronio*). → (p indica –log)

In base a questa definizione se facciamo il logaritmo del prodotto ionico dell'acqua K_w cambiato di segno

$$\begin{aligned} -\log(K_w) &= \text{p}K_w = -\log([\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]) = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) - \log([\text{OH}^-]) \\ &= \text{pH} + \text{pOH} \end{aligned}$$

$$pK_w = pH + pOH$$

a $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$

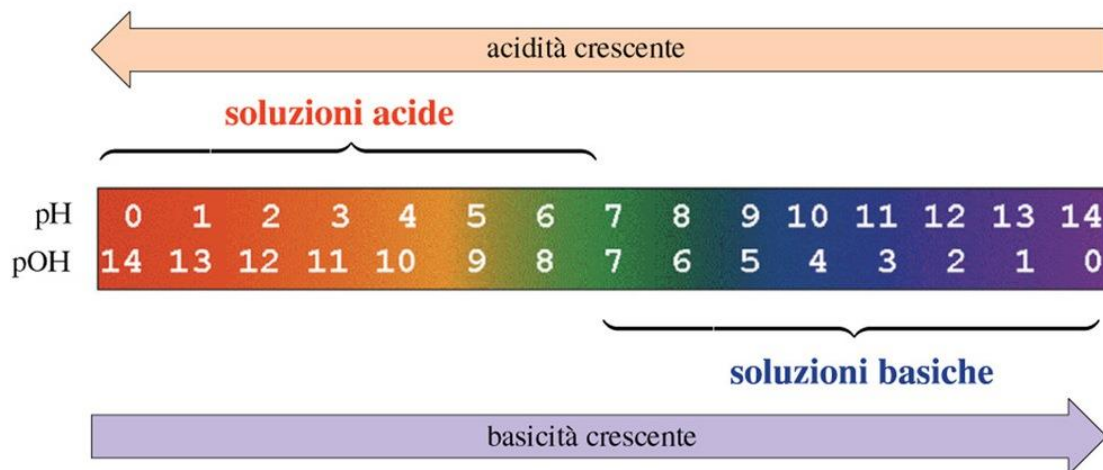
$$K_w = 1.0 \cdot 10^{-14} \rightarrow pK_w = 14$$

In acqua pura

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1.0 \cdot 10^{-7} \rightarrow pH = pOH = 7$$

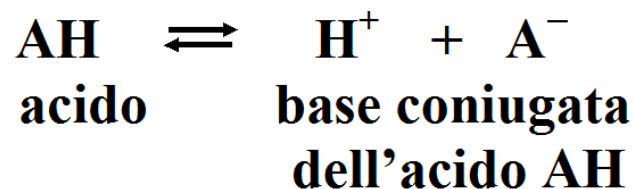
una soluzione acquosa (a $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$) può essere, quindi, definita acida, neutra o basica in funzione della scala del pH:

acida se $pH < 7$
 neutra se $pH = 7$
 basica se $pH > 7$

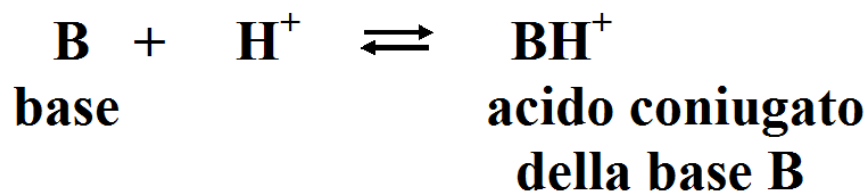


definizione di acido e base secondo Brönsted e Lowry:

Un *acido* è una sostanza che cede *protoni* trasformandosi nella sua *base coniugata*:

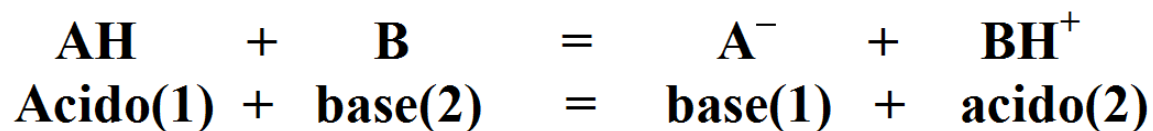


mentre una *base* è una sostanza che acquista *protoni* trasformandosi nel suo *acido coniugato*:

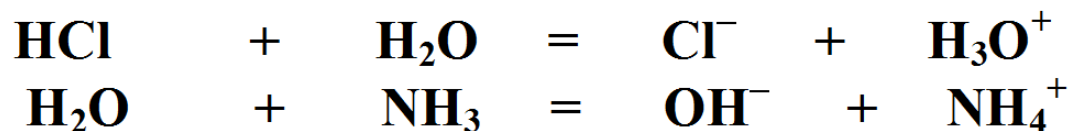


Il protone H^+ è una particella molto piccola che può avvicinarsi molto alle nuvole elettroniche delle molecole, risultando quindi molto reattivo.

Processi Acido-Base



Es.



Le reazioni acido-base sono quindi reazioni di trasferimento di protoni, e i sistemi acido-base sono chiamati *sistemi protolitici*.

Le sostanze che, come H_2O , a seconda dei casi si comportano o da acido o da base sono dette *anfiprotiche*.

I solventi inerti al trasferimento di protoni (C_6H_6 , CCl_4 , ..) sono detti *aprotici*.

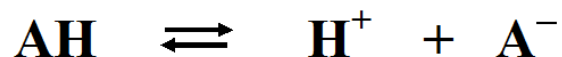
Dal confronto tra le definizioni di acido (e di base) di Brönsted e di Arrhenius, si vede come queste ultime definizioni siano comprese in quella, più generale, di Brönsted.

In analogia con le reazioni *ox-red*, si evidenzia che con la definizione di acido di Brönsted, un *acido* si comporta come tale se è in presenza (e quindi reagisce da acido) di una *base*.

Infatti H_2O , come abbiamo visto si comporta da acido o da base a seconda del composto con cui reagisce. (reazioni *acido-base*)

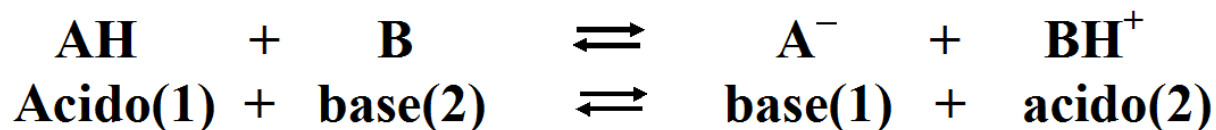
Forza degli acidi e delle basi

un acido è tanto più *forte* (base coniugata tanto più debole) quanto più *l'equilibrio*



***è spostato a destra*; ed è tanto più *debole* (base coniugata tanto più forte) quanto più *l'equilibrio è spostato a sinistra*.**

Essendo per definizione i processi di tipo Acido-Base



La forza di un acido è strettamente correlata alla base con la quale reagisce:

- ***un acido è tanto più forte quanto più forte è la base con cui reagisce;***
- ***una base è tanto più forte quanto più forte è l'acido con cui reagisce.***

Per poter confrontare la forza relativa tra i vari acidi (basi) si fa riferimento al solvente più comune, l'acqua (*anfiprotica*).

Alcuni acidi e basi di Brönsted-Lowry

Acidi forti

Acido perclorico	HClO_4
Acido iodidrico	HI
Acido bromidrico	HBr
Acido cloridrico	HCl
Acido solforico	H_2SO_4
Acido nitrico	HNO_3

Acidi deboli

Ione idronio	H_3O^+
Acido nitroso	HNO_2
Acido acetico	CH_3COOH
Acido solfidrico	H_2S
Acido ipocloroso	HClO
Acido cianidrico	HCN

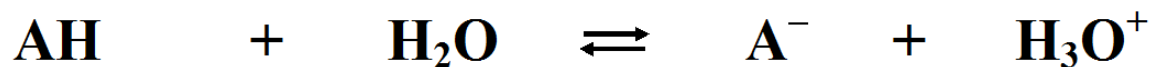
Basi forti

Ione ossido	O^{2-}
Ione idruro	H^-
Ione Idrossido	OH^-
Ione carbonato	CO_3^{2-}

Basi deboli

Ammoniaca	NH_3
Ione perclorato	ClO_4^-
Ione nitrato	NO_3^-
Ione cloruro	Cl^-

Per stabilire in modo quantitativo la forza degli acidi (basi) si usa la costante di equilibrio dell'acido (base) in acqua:

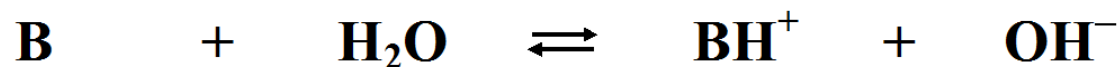


$$K = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

dato che la concentrazione $[\text{H}_2\text{O}]$ può essere ritenuta costante la K , si riportano i valori di $K_a = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] \rightarrow$

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

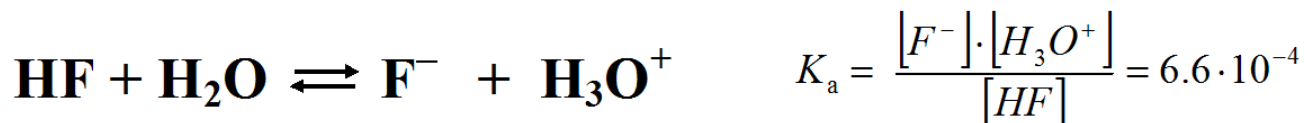
analogamente per una base:

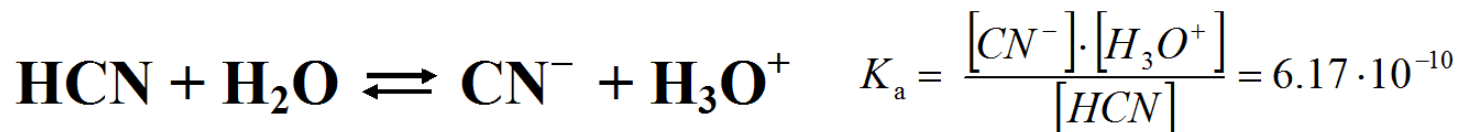


$$K_b = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]}$$

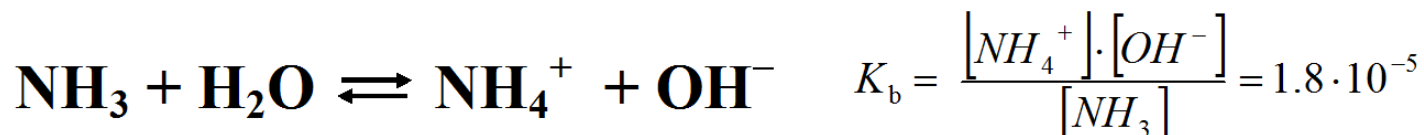
K_a e K_b sono chiamate costante di dissociazione *acida* e *basica*, rispettivamente, e tanto più piccolo è il valore di queste costanti tanto più l'equilibrio è spostato a sinistra (*tanto più deboli*).

Acidi deboli





Base deboli



Per semplicità anche le K_a e K_b vengono riportate in scala logaritmica:

$$\text{p}K_a = -\log(K_a) ; \quad \text{p}K_b = -\log(K_b)$$

$$\begin{array}{ll} K_a(\text{HF}) = 1.6 \cdot 10^{-4} & \text{p}K_a = 3.18 \\ K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \cdot 10^{-5} & \text{p}K_b = 4.75 \end{array}$$

Nome	Acido	Base coniugata	K_a	pK_a
Acido perclorico	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	molto grande	
Acido iodidrico	HI	I ⁻	molto grande	
Acido bromidrico	HBr	Br ⁻	molto grande	
Acido cloridrico	HCl	Cl ⁻	molto grande	
Acido clorico	HClO ₃	ClO ₃ ⁻	molto grande	
Acido solforico	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	molto grande	
Acido nitrico	HNO ₃	NO ₃ ⁻	molto grande	
Acido iodico	HIO ₃	IO ₃ ⁻	$1,6 \cdot 10^{-1}$	0,80
Acido solforoso	H ₂ SO ₃ , SO ₂ (aq)	HSO ₃ ⁻	$1,54 \cdot 10^{-2}$	1,85
Ione idrogenosolfato	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Acido cloroso	HClO ₂	ClO ₂ ⁻	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,94
Acido fosforico	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	$7,6 \cdot 10^{-3}$	2,12
Acido cloroacetico	CH ₂ ClCOOH	CH ₂ ClCOO ⁻	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,85
Acido fluoridrico	HF	F ⁻	$6,6 \cdot 10^{-4}$	3,18
Acido nitroso	HNO ₂	NO ₂ ⁻	$4,6 \cdot 10^{-4}$	3,34
Acido formico	HCOOH	HCOO ⁻	$1,77 \cdot 10^{-4}$	3,75
Acido benzoico	C ₆ H ₅ COOH	C ₆ H ₅ COO ⁻	$6,46 \cdot 10^{-5}$	4,19

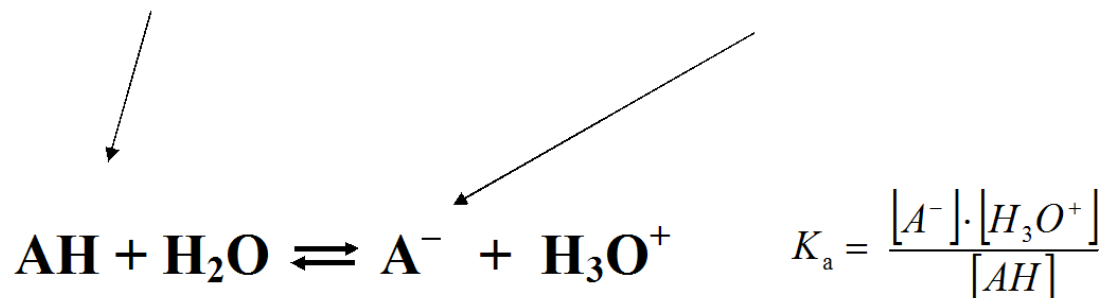
Tabella 12.4

Costanti di dissociazione acida
in acqua a 25 °C.

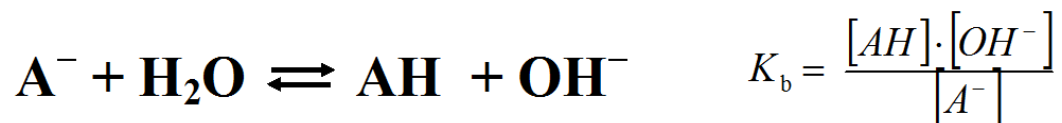
Nome	Acido	Base coniugata	K_a	pK_a
Acido azotidrico	HN ₃	N ₃ ⁻	$1,9 \cdot 10^{-5}$	4,72
Acido acetico	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,75
Acido carbonico	H ₂ CO ₃ , CO ₂ (aq)	HCO ₃ ⁻	$4,3 \cdot 10^{-7}$	6,35
Ione idrogenosolfito	HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	$1,02 \cdot 10^{-7}$	6,91
Acido solfidrico	H ₂ S	HS ⁻	$9,1 \cdot 10^{-8}$	7,04
Ione diidrogenofosfato	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
Acido ipocloroso	HClO	ClO ⁻	$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,53
Acido cianidrico	HCN	CN ⁻	$6,17 \cdot 10^{-10}$	9,21
Ione ammonio	NH ₄ ⁺	NH ₃	$5,6 \cdot 10^{-10}$	9,25
Acido borico	H ₃ BO ₃ ·H ₂ O	B(OH) ₄ ⁻	$7,3 \cdot 10^{-10}$	9,27
Fenolo	C ₆ H ₅ OH	C ₆ H ₅ O ⁻	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,00
Ione idrogenocarbonato	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Ione metilammonio	CH ₃ NH ₃ ⁺	CH ₃ NH ₂	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64
Perossido di idrogeno	H ₂ O ₂	HO ₂ ⁻	$2,4 \cdot 10^{-12}$	11,62
Ione idrogenofosfato	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	$2,1 \cdot 10^{-13}$	12,68
Ione idrogenosolfuro	HS ⁻	S ²⁻	$1,0 \cdot 10^{-19}$	19,00
Etanolo	C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ O ⁻	molto piccola	
Ammoniaca	NH ₃	NH ₂ ⁻	molto piccola	
Idrogeno	H ₂	H ⁻	molto piccola	

Vengono riportati solo i valori di K_a e pK_a relativi alla costante di dissociazione acida, perché K_b e pK_b sono facilmente ricavabili tramite le relazioni: $K_a \cdot K_b = 10^{-14}$ e $pK_a + pK_b = 14$.

Per ogni *acido* (o base) esiste la sua *base* (o acido) coniugata



La cui reazione di equilibrio in acqua sarà **(IDROLISI)**



Il prodotto delle costanti di dissociazione $K_a \cdot K_b$ per tutte le coppia *acido-base coniugate* nello stesso solvente ha sempre lo stesso valore.

Infatti

$$K_a \cdot K_b = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH]} \cdot \frac{[AH] \cdot [OH^-]}{[A^-]} = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_w$$

$$K_a \cdot K_b = K_w = 1.0 \cdot 10^{-14}$$

in scala logaritmica

$$pK_a + pK_b = pK_w = 14$$

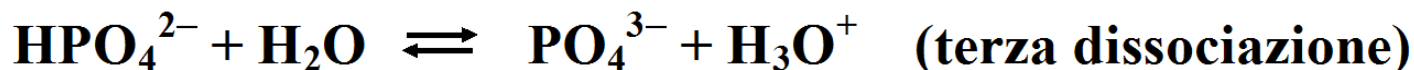
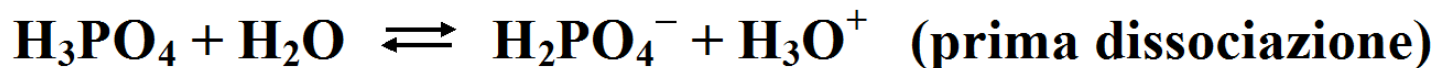
quindi nota la costante di *dissociazione acida* il valore della costante di *dissociazione basica* della sua base coniugata sarà:

$$pK_b = 14 - pK_a \quad \text{e viceversa} \quad pK_a = 14 - pK_b$$

Acidi *poliprotici* e basi *poliprotici*:

sono gli **acidi** (basi) che possono cedere (accettare) *più protoni*.

La dissociazione avviene a stadi, e per ognuno di questi si instaura un equilibrio:



A questi tre equilibri vengono associate tre costanti di dissociazione acida K_{a1} , K_{a2} e K_{a3} .

$$K_{a1} = \frac{[H_2PO_4^-] \cdot [H_3O^+]}{[H_3PO_4]} = 7.6 \cdot 10^{-3} \quad \mathbf{pK_{a1} = 2.12}$$

$$K_{a2} = \frac{[HPO_4^{2-}] \cdot [H_3O^+]}{[H_2PO_4^-]} = 6.2 \cdot 10^{-8} \quad \mathbf{pK_{a2} = 7.21}$$

$$K_{a3} = \frac{[PO_4^{3-}] \cdot [H_3O^+]}{[HPO_4^{2-}]} = 2.1 \cdot 10^{-13} \quad \mathbf{pK_{a3} = 12.68}$$

l'acido fosforico è quindi *medio-forte* per la prima dissociazione, *debole* per la seconda (diidrogenofosfato) e *debolissimo* per la terza (idrogenofosfato).

Questo comportamento è spiegabile in termini elettrostatici: allontanare un protone (carica +1) da una molecola neutra è più facile che allontanarlo da uno ione negativo.

In generale, per tutti gli acidi poliprotici si ha che

$$\mathbf{K_{a1} > K_{a2} \text{ ed eventualmente } K_{a2} > K_{a3}}$$

E per molti acidi poliprotici inorganici si ha

$$\mathbf{K_{a1}/K_{a2} \approx 10^5} \quad (\text{ed eventualmente } K_{a2}/K_{a3} \approx 10^5)$$

Per cui la concentrazione $[\text{H}_3\text{O}^+]$ nelle loro soluzioni acquose è dovuta essenzialmente alla prima dissociazione.

Acido solforico



$$K_{a1} \gg 1 \rightarrow \textit{forte}$$



$$K_{a2} = 1.2 \cdot 10^{-2} \textit{ medio-forte}$$

Acido solfidrico



$$K_{a1} = 9.1 \cdot 10^{-8} \textit{ debole}$$



$$K_{a2} = 1.0 \cdot 10^{-19} \textit{ debolissimo}$$

Basi poliprotiche



$$K_{b1} = 2.1 \cdot 10^{-4}$$



$$K_{b2} = 2.3 \cdot 10^{-8}$$

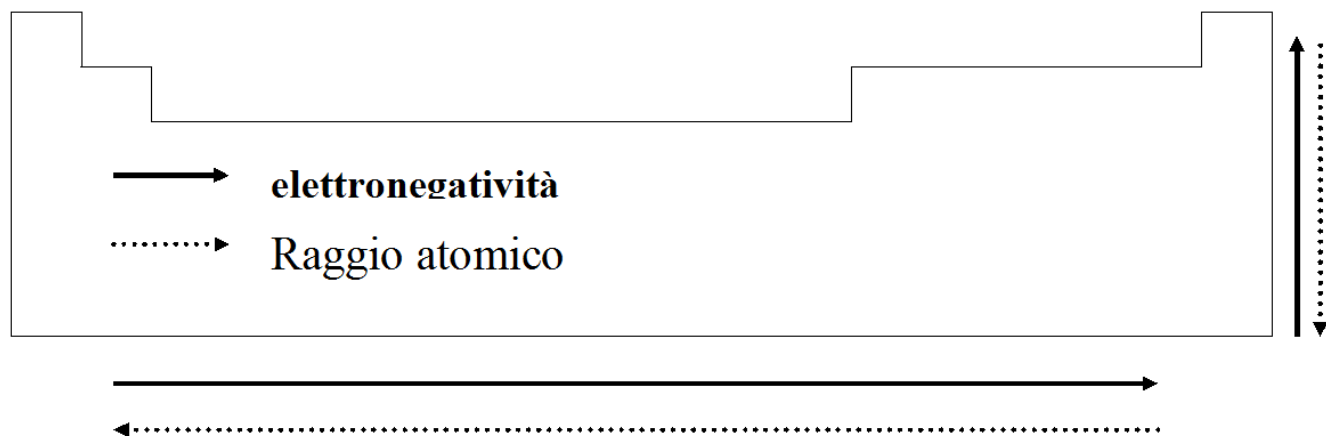
Correlazione struttura molecolare – forza degli acidi e delle basi

Composti binari (idruri):

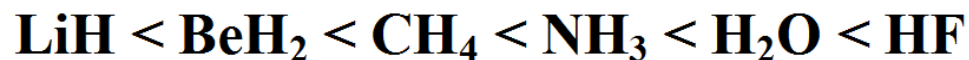
la tendenza a cedere un protone (carica +1) è tanto più alta quanto più l'elemento a cui è legato l'idrogeno

1) è elettronegativo

2) ed il raggio dell'anione (carica —) di questo elemento è più grande



lungo un periodo prevale l'elettronegatività, quindi il carattere acido aumenta lungo un periodo



Lungo un gruppo prevale la dimensione dell'anione, quindi il carattere acido aumenta scendendo lungo un gruppo

VI gruppo

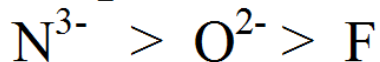
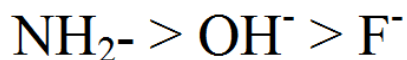
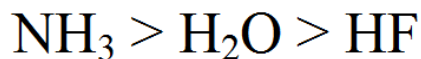


VII gruppo

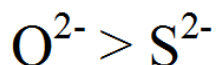


Comportamento inverso per le basi

Lungo il periodo
Carattere basico



Lungo un gruppo
Carattere basico



Per gli ossoacidi

Formula di struttura generalizzata $R - O - H$

Il carattere acido dipende *dall'elettronegatività* del gruppo R e:

1)quando R è un elemento, aumenta salendo lungo un gruppo

es $R = Cl, Br, I \longrightarrow ClOH > BrOH > IOH$

2)quando R è un composto di più elementi,

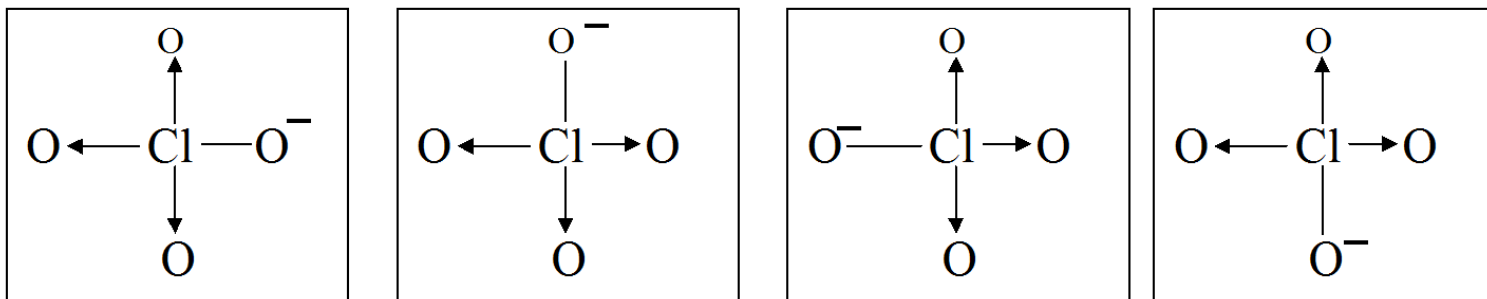
**a) aumenta all'aumentare del numero di atomi (ossigeno o cloro)
elettronegativi**

	$H - O - Cl$	$<$	$H - O - ClO$	$<$	$H - O - ClO_2$	$<$	$H - O - ClO_3$
Acido-	ipocloroso		cloroso		clorico		perclorico

	$HO(NO)$	$<$	$HO(NO_2)$		$(HO)_2SO$	$<$	$(HO)_2SO_2$
Acido-	nitroso		nitrico		solforoso		solforico

b) per effetti di risonanza

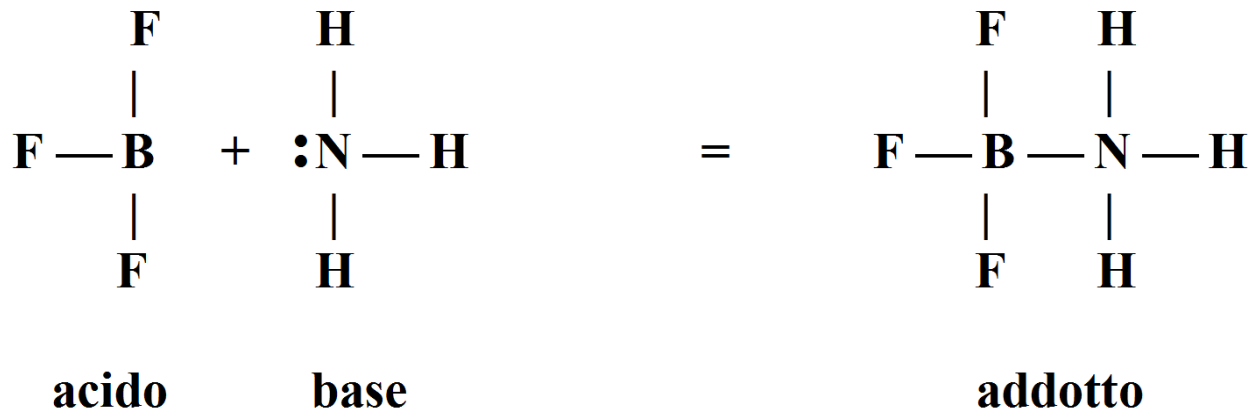
$(\text{O}^- - \text{Cl} \rightarrow \text{O}) \longleftrightarrow (\text{O} \leftarrow \text{Cl} - \text{O}^-)$ 2 forme risonanti



4 forme risonanti

Acidi e basi secondo Lewis:

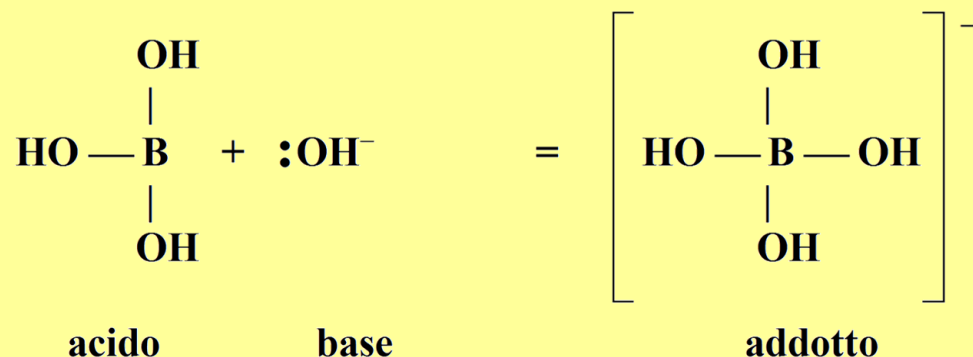
una *base* è una specie, atomo, molecola o ione, che, possedendo una coppia elettronica non condivisa, può formare un legame covalente (dativo) con un atomo una molecola o uno ione, in grado di accettare un doppietto elettronico. Un *acido* è invece una specie che può formare un legame covalente accettando una coppia elettronica da una base.



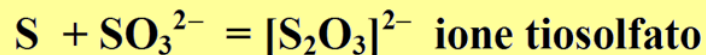
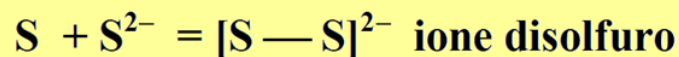
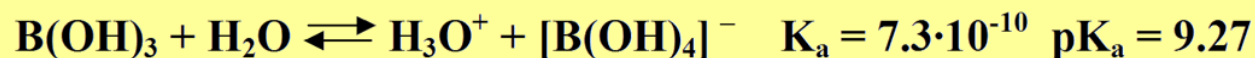
*gli acidi di Lewis sono detti elettrofili (accettano coppie elettroniche);
le basi sono dette nucleofili (cedono coppie elettroniche).*

Sono Acidi di Lewis:

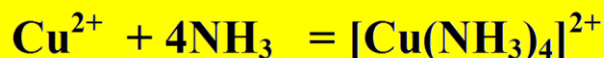
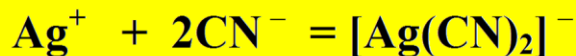
(a) molecole e atomi che hanno ottetti incompleti



B(OH)_3 , acido borico, anche se non rientra nella classe di acido secondo Brönsted, libera ioni H_3O^+ dall'acqua con cui reagisce.



(b) cationi metallici, atomi metallici e il protone



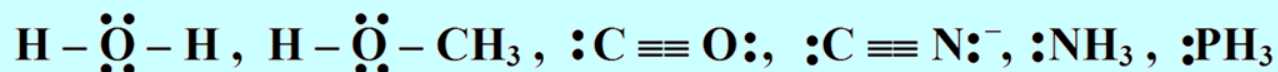
(c) composti che, accettando coppie elettroniche, espandono la sfera di valenza:



Sono Basi di Lewis:

(a) tutti gli ioni negativi come O^{2-} , S^{2-} , F^- , ecc.

(b) molecole e ioni che hanno coppie solitarie (da donare):

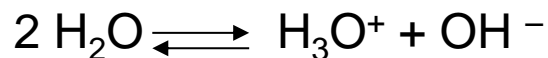


(c) sostanze con doppi legami capaci di donare elettroni π .

Basi: Brönsted = lewis ; Acidi: per Brönsted è la molecola che perde il protone, mentre per Lewis è il protone stesso (che accetta coppie elettroniche).

La costante del prodotto ionico dell'acqua K_w , alla temperatura di 10, 25 e 40 °C risulta 3.0×10^{-15} , 1.0×10^{-14} e 3.0×10^{-14} , rispettivamente.

Determinare la concentrazione di ioni idronio, $[H_3O^+]$, alle temperature indicate.



$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

$$K_w = [H_3O^+]^2$$

$$[H_3O^+] = (K_w)^{1/2}$$

T °C	K_w	$[H_3O^+]$
10	3.0×10^{-15}	5.5×10^{-8}
25	1.0×10^{-14}	1.0×10^{-7}
40	3.0×10^{-14}	1.7×10^{-7}

Il valore del K_w , aumenta quando la temperatura dell'acqua viene aumentata.

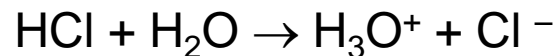
- a) Quale effetto avrà sul pH un aumento della temperatura dell'acqua pura? (il pH aumenta, diminuisce o rimane invariato?)
- b) Quando la temperatura dell'acqua aumenta, l'acqua diverrà più acida, più basica o rimarrà neutra?

T °C	K_w	$[H_3O^+]$	$pH = -\log_{10}[H^+]$
10	3.0×10^{-15}	5.5×10^{-8}	7.26
25	1.0×10^{-14}	1.0×10^{-7}	7.00
40	3.0×10^{-14}	1.7×10^{-7}	6.77

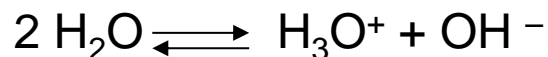
ESEMPIO

Calcolare il pH di una soluzione acquosa 0,2 M di acido cloridrico a 25 °.

HCl è un acido forte



Per ogni mole di HCl si produce 1 mole di H_3O^+ e 1 mole Cl^-



$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{totale}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{acqua}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{acido}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{totale}} = \sim 10^{-7} + 0,2 = 0,2$$

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log_{10}(0,2) = 0,699$$

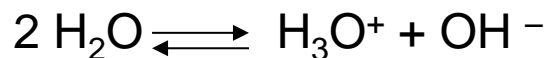
ESEMPIO

Calcolare il pH di una soluzione acquosa 0,2 M di idrossido di potassio a 25 °.

KOH è una base forte



Per ogni mole di KOH si produce 1 mole di K^+ e 1 mole OH^-



$$[\text{OH}^-]_{\text{totale}} = [\text{OH}^-]_{\text{acqua}} + [\text{OH}^-]_{\text{base}}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{totale}} = \ll 10^{-7} + 0,2 = 0,2$$

$$\text{pOH} = -\log_{10}[\text{OH}^-] = -\log_{10}(0,2) = 0,699$$

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

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0,699 = 13,301$$

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

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_w / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 0,2 \\ &= 5 \cdot 10^{-14} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log_{10}(5 \cdot 10^{-14}) \\ &= 13,301 \end{aligned}$$

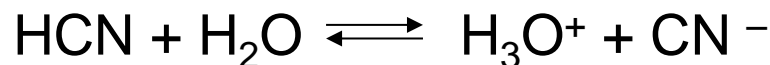
ESEMPIO

Calcolare il pH di una soluzione acquosa 0,2 M di acido cianidrico a 25 °. ($K_a = 6,17 \cdot 10^{-10}$)

HCN è un acido debole: cioè si instaura un equilibrio tra forma dissociata e forma indissociata

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [CN^-]}{[HCN]}$$

Quindi di HCN se ne dissocia una frazione x , e si produce x mol di H_3O^+ ed x mol CN^-



Iniziale:	0,2	0,0	0,0
Variazione	$-x$	$+x$	$+x$
Equilibrio	$0,2 - x$	$+x$	$+x$

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [CN^-]}{[HCN]} = \frac{x \cdot x}{0,2 - x}$$

$$[H_3O^+]_{\text{totale}} = [H_3O^+]_{\text{acqua}} + [H_3O^+]_{\text{acido}}$$

$$[H_3O^+]_{\text{totale}} = \sim 10^{-7} + x = x$$

$$x \ll 0,2 \rightarrow K_a = \frac{x^2}{0,2}$$

$$x = \sqrt{0,2 \cdot K_a} = \sqrt{0,2 \cdot 6,16 \cdot 10^{-10}} = 1,11 \cdot 10^{-5}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}[H_3O^+] = -\log_{10}(1,11 \cdot 10^{-5}) \\ &= 4,95 \end{aligned}$$

Equilibri idrolitici o idrolisi

Gli equilibri idrolitici sono particolari equilibri che interessano le *proprietà acido-basiche degli ioni*, provenienti dalla dissociazione dei sali, *a seguito della loro reazione con l'acqua (idrolisi)*.

Per ogni *acido* (o base) esiste la sua *base* (o acido) coniugata



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

La cui reazione di equilibrio in acqua sarà



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

Il prodotto delle costanti di dissociazione $K_a \cdot K_b$ per tutte le coppia *acido-base coniugate* nello stesso solvente ha sempre lo stesso valore.

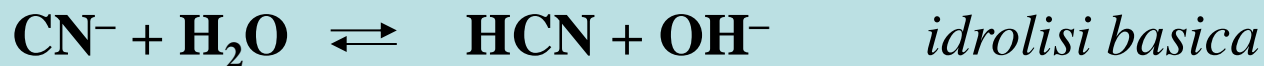
Infatti

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

$$K_a \cdot K_b = K_w = 1.0 \cdot 10^{-14} \longrightarrow \text{in scala logaritmica} \longrightarrow \text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w = 14$$

(a) Ioni negativi provenienti dalla dissociazione di **acidi forti** sono basi coniugate molto deboli \rightarrow non reagiscono con l'acqua (Cl^- , Br^- , ClO_4^- , HSO_4^-)

(b) Ioni negativi provenienti dalla dissociazione di **acidi deboli** sono basi coniugate moderatamente forti \rightarrow reagiscono con l'acqua (CN^- , CH_3COO^- , ClO^- , NO_2^-)

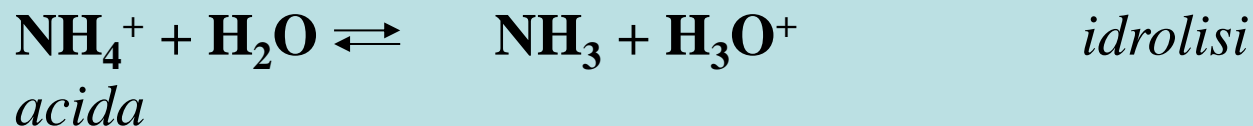


La costante di equilibrio viene chiamata costante di idrolisi (K_i)

$$K_i = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = K_b \quad \mapsto \quad K_w = K_a \cdot K_b = K_a \cdot K_i$$

(c) Ioni positivi provenienti dalla dissociazione di **basi forti** sono acidi coniugati debolissimi → non reagiscono con l'acqua (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , etc)

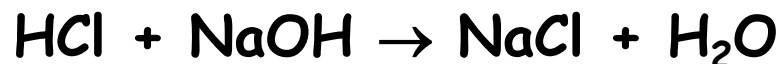
(d) Ioni positivi provenienti dalla dissociazione di **basi deboli** sono acidi coniugati deboli → reagiscono con l'acqua.



$$K_i = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = K_a \quad \mapsto \quad K_w = K_a \cdot K_b = K_i \cdot K_b$$

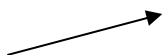
I Sali

sono *elettroliti forti* e vengono *formalmente ottenuti* dalla reazione di un acido con una base



Quando un sale viene disciolto in acqua questo si dissocia completamente negli ioni costituenti, e questi possono (o meno) reagire con l'acqua per ri-formare l'acido o la base debole da cui provengono.

*Proprietà acido-basiche
delle soluzioni saline:*



Sel il sale è formalmente ottenuto da:

acido	base	pH
• forte	forte	neutro
• forte	debole	acido
• debole	forte	basico
• debole	debole	dipende

Esempio
Aggiungiamo
di sodio. C
($pf=82$)

Nome	Acido	Base coniugata	K_a	pK_a
Acido perclorico	$HClO_4$	ClO_4^-	molto grande	
Acido iodidrico	HI	I^-	molto grande	
Acido bromidrico	HBr	Br^-	molto grande	
Acido cloridrico	HCl	Cl^-	molto grande	
Acido clorico	$HClO_3$	ClO_3^-	molto grande	
Acido solforico	H_2SO_4	HSO_4^-	molto grande	
Acido nitrico	HNO_3	NO_3^-	molto grande	
Acido iodico	HIO_3	IO_3^-	$1,6 \cdot 10^{-1}$	0,80
Acido solforoso	$H_2SO_3, SO_2(aq)$	HSO_3^-	$1,54 \cdot 10^{-2}$	1,85
Ione idrogenosolfato	HSO_4^-	SO_4^{2-}	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Acido cloroso	$HClO_2$	ClO_2^-	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,94
Acido fosforico	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	2,12
Acido cloroacetico	$CH_2ClCOOH$	CH_2ClCOO^-	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,85
Acido fluoridrico	HF	F^-	$6,6 \cdot 10^{-4}$	3,18
Acido nitroso	HNO_2	NO_2^-	$4,6 \cdot 10^{-4}$	3,34
Acido formico	$HCOOH$	$HCOO^-$	$1,77 \cdot 10^{-4}$	3,75
Acido benzoico	C_6H_5COOH	$C_6H_5COO^-$	$6,46 \cdot 10^{-5}$	4,19
Acido azotidrico	HN_3	N_3^-	$1,9 \cdot 10^{-5}$	4,72
Acido acetico	CH_3COOH	CH_3COO^-	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,75
Acido carbonico	$H_2CO_3, CO_2(aq)$	HCO_3^-	$4,3 \cdot 10^{-7}$	6,35
Ione idrogenosolfito	HSO_3^-	SO_3^{2-}	$1,02 \cdot 10^{-7}$	6,91
Acido solfidrico	H_2S	HS^-	$9,1 \cdot 10^{-8}$	7,04
Ione diidrogenofosfato	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
Acido ipocloroso	$HClO$	ClO^-	$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,53
Acido cianidrico	HCN	CN^-	$6,17 \cdot 10^{-10}$	9,21
Ione ammonio	NH_4^+	NH_3	$5,6 \cdot 10^{-10}$	9,25
Acido borico	$H_3BO_3 \cdot H_2O$	$B(OH)_4^-$	$7,3 \cdot 10^{-10}$	9,27
Fenolo	C_6H_5OH	$C_6H_5O^-$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,00
Ione idrogenocarbonato	HCO_3^-	CO_3^{2-}	$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Ione metilammonio	$CH_3NH_3^+$	CH_3NH_2	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64
Perossido di idrogeno	H_2O_2	HO_2^-	$2,4 \cdot 10^{-12}$	11,62
Ione idrogenofosfato	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	$2,1 \cdot 10^{-13}$	12,68
Ione idrogenosolfuro	HS^-	S^{2-}	$1,0 \cdot 10^{-19}$	19,00
Etanolo	C_2H_5OH	$C_2H_5O^-$	molto piccola	
Ammoniaca	NH_3	NH_2^-	molto piccola	
Idrogeno	H_2	H^-	molto piccola	

acetato
a.

$$n = \frac{m}{pf} = \frac{8,2}{82} = 0,1 \text{ moli}$$

da cui

$$C_s = \frac{n \text{ mol}}{\text{litro}} = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$[CH_3COO^-] = [Na^+] = C_s$$

laOH

non succede

OH⁻

si ha

$$K_i = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

+x

+x

$$5,56 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot x}{C_s - x} \approx \frac{x^2}{C_s}$$

$$5,56 \cdot 10^{-10} = \sqrt{0,1 \cdot 5,56 \cdot 10^{-10}} = 7,46 \cdot 10^{-6}$$

Vengono riportati solo i valori di K_a e pK_a relativi alla costante di dissociazione acida, perché K_b e pK_b sono facilmente ricavabili tramite le relazioni: $K_a \cdot K_b = 10^{-14}$ e $pK_a + pK_b = 14$.

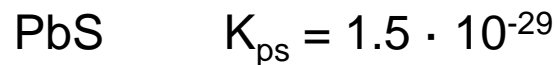
$$x = [OH^-] = 7,46 \cdot 10^{-6}$$

$$pOH = -\log[OH^-]$$

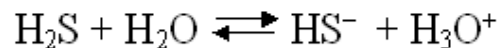
$$pK_w = pH + pOH$$

$$pH = 14 - pOH$$

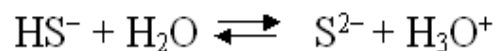
Dipendenza della solubilità di un sale (poco solubile) dal pH



Acido solfidrico



$$K_{a1} = 9.1 \cdot 10^{-8} \text{ } debole$$



$$K_{a2} = 1.0 \cdot 10^{-19} \text{ } debolissimo$$

