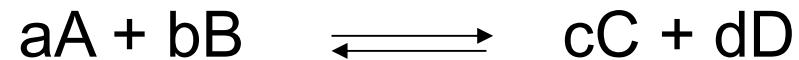


# **EQUILIBRI IN SOLUZIONE ACQUOSA**

## Costante di equilibrio

Si consideri la seguente reazione di equilibrio:



La **costante di equilibrio** della reazione ad una data temperatura è definita come il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni dei prodotti della reazione e il prodotto delle concentrazioni dei reagenti della reazione, ognuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico

$$K_{eq} = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$$

**La costante di equilibrio è costante a temperatura costante**

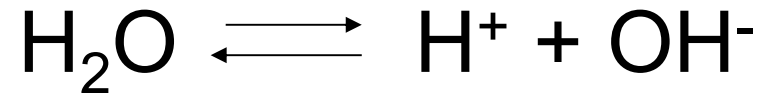
## Principio dell'equilibrio mobile

Gli equilibri chimici sono regolati dal **principio di Le Châtelier**.

Il **principio di Le Châtelier** (anche detto **principio di Le Châtelier-Braun** o **principio dell'equilibrio mobile**) è un principio di termodinamica chimica, secondo il quale *ogni sistema tende a reagire ad una modifica impostagli dall'esterno, minimizzandone gli effetti*. Tale principio vale solo per i sistemi in equilibrio.

Dato che la costante di equilibrio è costante a temperatura costante, il sistema reagisce alla modifica impostagli, ristabilendo nuove condizioni di equilibrio, lasciando inalterata la  $K_{eq}$ . Quest'ultima varia solo se viene variata la temperatura.

## pH di soluzioni acquose



$$K_{\text{eq}} = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}]$$

$$\begin{aligned} K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] &= (1.0 \times 10^{-7}) \times (1.0 \times 10^{-7}) \\ &= 1.0 \times 10^{-14} \end{aligned}$$

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

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

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

in H<sub>2</sub>O :  $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}\text{M}$

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

Soluzione neutra

$[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}\text{M} > [\text{OH}^-]$

Soluzione acida

$[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}\text{M} < [\text{OH}^-]$

Soluzione basica

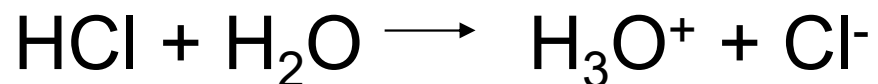
## Acidi forti

Es:  $\text{HNO}_3$   $10^{-2}\text{M}$   $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2}\text{M}$

$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-2} = 2$

Altri acidi forti:  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,...

—————→ Se aggiungiamo HCl



0.1 M HCl

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.1 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-13} \text{ M}$$

—————→ Se aggiungiamo NaOH

0.1 M NaOH

$$[\text{OH}^-] = 0.1 \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 10^{-13} \text{ M}$$

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

$$\text{pH} (\text{H}_2\text{O}) = -\log [10^{-7}] = 7$$

$$\text{pH} (\text{HCl}) = -\log [10^{-1}] = 1$$

$$\text{pH} (\text{NaOH}) = -\log [10^{-13}] = 13$$

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

$$\text{pOH} (\text{H}_2\text{O}) = -\log [10^{-7}] = 7$$

$$\text{pOH} (\text{HCl}) = -\log [10^{-13}] = 13$$

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

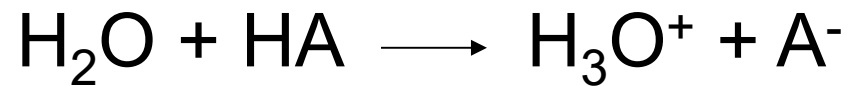
$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w$$

A 25°C per qualsiasi soluzione acquosa:

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

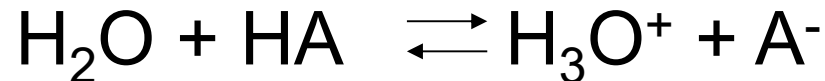
## ACIDI E BASI DEBOLI

### Acidi forti



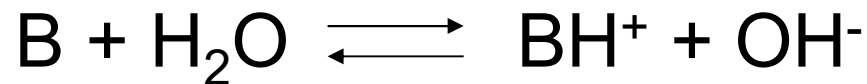
La concentrazione degli ioni idrogeno è pari alla concentrazione iniziale dell'acido

### Acidi deboli



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

### Basi deboli

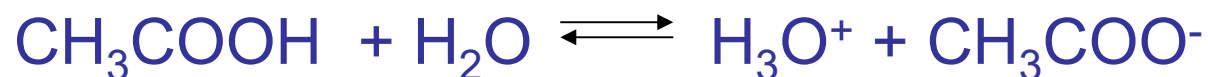


$$K_b = \frac{[\text{BH}^+] [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

Conoscendo il valore della costante di dissociazione e la concentrazione iniziale dell'acido (o della base) è possibile calcolare il pH di soluzioni acquose di acidi e basi deboli



## Acidi deboli



$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M} - x$$

trascurabile

$$x^2 = 1.8 \times 10^{-5} \times 1.0 \times 10^{-2} \text{ M} = 1.8 \times 10^{-7}$$

$$x = 4.2 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 4.2 \times 10^{-4} = 3,38$$

$$\alpha = [\text{H}^+]/[\text{HA}] = \frac{4.2 \times 10^{-4}}{1.0 \times 10^{-2}} = 4.2 \times 10^{-2} \text{ grado di dissociazione}$$

Il **grado di dissociazione** di un acido debole, o di una base debole, aumenta al diminuire della concentrazione della sua soluzione

Esempio:  **$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$**

$$\alpha = 4.2 \times 10^{-2}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \times 10^{-4} \alpha$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1.0 \times 10^{-4} (1 - \alpha)$$

$$K_a = 1.8 \cdot 10^{-5} = \frac{(1.0 \times 10^{-4} \alpha)^2}{1.0 \times 10^{-4} (1 - \alpha)}$$

$$\alpha = 0,34$$

$$\mathbf{[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}}$$

$$\mathbf{\alpha = 0,34}$$

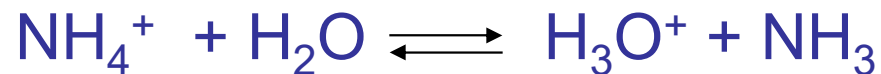
## Idrolisi di sali

### Sali neutri

Quando un sale come il NaCl si scioglie in acqua, il pH della soluzione acquosa è neutro (**pH = 7**) in quanto né lo ione Na<sup>+</sup>, né lo ione Cl<sup>-</sup> reagiscono con l'acqua.

### Sali acidi

Quando un sale come NH<sub>4</sub>Cl si scioglie in acqua, lo ione NH<sub>4</sub><sup>+</sup> reagisce con l'acqua secondo la reazione acido-base di Bronsted:



Lo ione NH<sub>4</sub><sup>+</sup> è quindi un acido debole e la sua costante acida è data da:

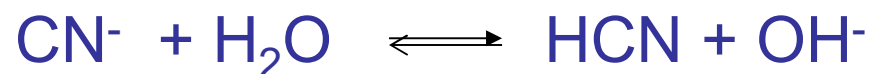
$$K_a = \frac{[\text{NH}_3] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = K_w / K_b \text{ NH}_3 = 5.4 \times 10^{-10}$$

e il pH della soluzione acquosa è acido (**pH < 7**)

## Sali basici

La stessa cosa si verifica quando sali come NaCN, CH<sub>3</sub>COONa etc. vengono sciolti in acqua.

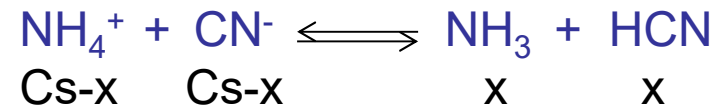
Gli ioni CN<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> reagiscono con l'acqua secondo la reazione acido-base di Bronsted



$$K_b = \frac{[\text{HCN}] [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = K_w / K_a \text{ HCN} = 2.5 \times 10^{-5}$$

e il pH della soluzione acquosa è basico (**pH > 7**)

Se sciogliamo in acqua un sale come  $\text{NH}_4\text{CN}$ , entrambi gli ioni  $\text{NH}_4^+$  (acido debole) e  $\text{CN}^-$  (base debole) reagiscono con l'acqua secondo le reazioni acido-base viste in precedenza. La reazione complessiva è la seguente:



e la  $K_{\text{idrolisi}}$ :

$$K_i = [\text{NH}_3] [\text{HCN}] / [\text{NH}_4^+] [\text{CN}^-] = K_w / K_a K_b \quad (\text{si ottiene moltiplicando e dividendo per } [\text{H}^+] [\text{OH}^-])$$

$$K_i = [\text{HCN}]^2 / [\text{CN}^-]^2 = [\text{NH}_3]^2 / [\text{NH}_4^+]^2 = K_w / K_a K_b \quad \text{moltiplicando e dividendo per } [\text{H}^+]^2 \text{ si ha:}$$

$$[\text{HCN}]^2 / [\text{CN}^-]^2 \times [\text{H}^+]^2 / [\text{H}^+]^2 = [\text{H}^+]^2 / K_a^2 = K_w / K_a K_b \quad \text{da cui:}$$

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

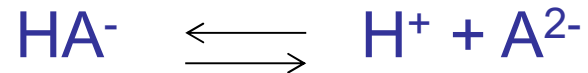
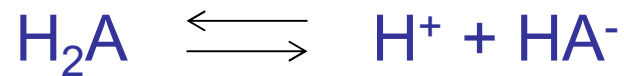
Il pH della soluzione acquosa non dipende dalla concentrazione dei sali e, in questo caso, sarà alcalino in quanto  $K_{b \text{ NH}_3} > K_{a \text{ HCN}}$ .

In generale, in casi come questo, il pH della soluzione sarà acido se  $K_a > K_b$ , basico se  $K_a < K_b$ , neutro se  $K_a = K_b$ .

## Acidi deboli poliprotici

Per gli acidi poliprotici ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  etc.) si possono scrivere tante reazioni di dissociazione quanti sono i protoni ionizzabili.

Gli equilibri di dissociazione non sono indipendenti l'uno dall'altro, ma simultanei



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

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

Essendo generalmente la  $K_{a1} \gg K_{a2}$ , si trascurano gli stadi successivi al primo. Le stesse considerazioni valgono per le basi coniugate degli acidi poliprotici ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  etc.)

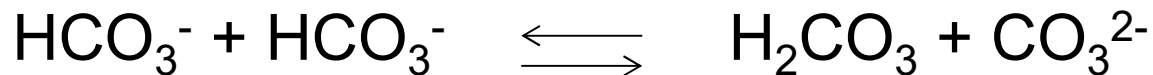
## Elettroliti anfoteri

I sali più comuni di questo tipo sono quelli il cui anione proviene formalmente da un acido poliprotico che non impegna tutti i suoi protoni ionizzabili nella formazione del sale stesso: NaHS, NaHCO<sub>3</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> etc.

Es. NaHCO<sub>3</sub>



La reazione complessiva è la seguente:



$$K_i = [\text{H}_2\text{CO}_3] [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] [\text{HCO}_3^-] = K_{a2}/K_{a1} \quad (\text{si ottiene moltiplicando e dividendo per } [\text{H}^+])$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3]^2 / [\text{HCO}_3^-]^2 = K_{a2}/K_{a1} \quad \text{moltiplicando e dividendo per } [\text{H}^+]^2 \text{ si ottiene:}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} K_{a2}}$$

## Esercizi

1. 0.151 g di  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  sono sciolti in tanta acqua da avere  $1.50 \text{ dm}^3$  di soluzione. Calcolare il pH e il pOH della soluzione.
2. Il pH di una soluzione acquosa di  $\text{HNO}_3$  è 0.30. Calcolare la concentrazione dell'acido nella soluzione.
3. A  $25.0 \text{ cm}^3$  di una soluzione  $0.0105 \text{ M}$  di  $\text{HClO}_4$  sono aggiunti  $15.0 \text{ cm}^3$  di una soluzione  $0.110 \text{ M}$  di  $\text{NaOH}$ . Calcolare il pH della soluzione risultante.
4.  $100.0 \text{ cm}^3$  di acido cloridrico gassoso (misurato alle c.n.) sono sciolti in acqua. Il pH della soluzione risultante è 2.60. Trovare il volume della soluzione.
5. Calcolare il pH di una soluzione acquosa di  $\text{HCl}$   $1.0 \times 10^{-8} \text{ M}$ .
6. Calcolare il pH di una soluzione di  $\text{HCN}$   $1.00 \text{ M}$ .  $K_a = 4.0 \times 10^{-10}$ .
7. Calcolare il pH di una soluzione acquosa  $0.45 \text{ M}$  di  $\text{NH}_3$  e il grado di dissociazione della base.  $K_b = 1.85 \times 10^{-5}$ .
8. Un acido debole monoprotico è dissociato per il 12.5% in una soluzione acquosa  $5.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ . Calcolare il nuovo grado di dissociazione dell'acido in una soluzione 10 volte più concentrata.



9. Calcolare il pH di una soluzione acquosa 0.660 M di KCN e il grado di idrolisi del sale. ( $K_{a \text{ HCN}} = 4.0 \times 10^{-10}$ , quindi  $K_{b \text{ CN}^-} = K_w/K_a = 1.0 \times 10^{-14}/4.0 \times 10^{-10} = 2.5 \times 10^{-5}$ ).
10. 20.0 cm<sup>3</sup> di una soluzione di CH<sub>3</sub>COOH ( $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ) sono titolati con 17.5 cm<sup>3</sup> di una soluzione 0.315 M di NaOH. Calcolare il pH al punto equivalente.
11. Quanti grammi di NaCN devono essere sciolti in 100 cm<sup>3</sup> di soluzione in modo che il pH della soluzione sia uguale a quello di una soluzione 0.250 M di NH<sub>3</sub>? ( $K_{a \text{ HCN}} = 4.0 \times 10^{-10}$ ;  $K_{b \text{ NH}_3} = 1.85 \times 10^{-5}$ ).
12. Calcolare il pH di una soluzione 0.50 M di NaHCO<sub>3</sub> ( $K_{a1 \text{ CO}_2} = 4.2 \times 10^{-7}$ ;  $K_{a2 \text{ CO}_2} = 4.8 \times 10^{-11}$ ).
13. Calcolare il pH di una soluzione  $2.0 \times 10^{-2}$  M di H<sub>2</sub>S ( $K_{a1 \text{ H}_2\text{S}} = 1.0 \times 10^{-7}$ ;  $K_{a2 \text{ H}_2\text{S}} = 1.1 \times 10^{-13}$ ).
14. Calcolare il pH di una soluzione  $1.5 \times 10^{-2}$  M di CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>  
( $K_{a \text{ CH}_3\text{CCOH}} = 1.8 \times 10^{-5}$ ;  $K_{b \text{ NH}_3} = 1.85 \times 10^{-5}$ )