

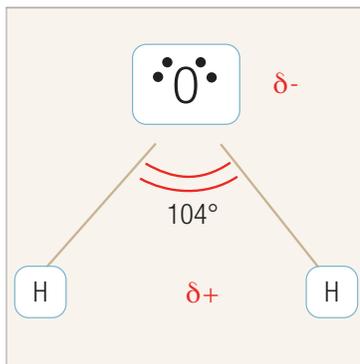
# Equilibri ionici in soluzione acquosa

## 1. Generalità

L'acqua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) è il solvente più diffuso in natura. Realizza miscugli di ogni genere sia con sostanze inorganiche (minerali) che con sostanze organiche (composti del carbonio).

In questa sede ci occuperemo delle **soluzioni ioniche**, ovvero quei miscugli omogenei che l'acqua realizza con le sostanze ioniche solubili, completamente o parzialmente, in essa.

L'acqua è una **sostanza polare**. Ciò è dovuto al fatto che essa è composta da 2 atomi di idrogeno (**H**) e 1 di ossigeno (**O**).



**FIGURA 1** La struttura molecolare dell'acqua (in evidenza la sua polarità)

L'idrogeno ha un'elettronegatività pari a 2,1; l'ossigeno ha un'elettronegatività pari a 3,5. Questa differenza fa sì che l'ossigeno tiri a sé parte della carica negativa ( $\delta^-$ ) dell'idrogeno ( $\delta^+$ ) producendo così un **dipolo permanente** (FIGURA 1).

Tutte le sostanze che posseggono all'interno della loro struttura molecolare dipoli sono polari, ed avendo una certa affinità con l'acqua vengono sciolte da quest'ultima. Citiamo ad esempio il **cloruro di sodio** ( $\text{NaCl}$ ), l'**alcol etilico** ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), il **glucosio** ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ).

Vi è anche un'altra categoria di sostanze, le cui strutture molecolari sono ordinate e i legami coinvolti sono covalenti. Ricordiamo che gli atomi che producono legami covalenti puri mettono in comune gli elettroni spaiati del guscio esterno; queste molecole sono molto simmetriche e stabili.

Le molecole covalenti pure, avendo una distribuzione di carica elettronica (negativa) molto simmetrica, sono classificate come **apolari** e non vengono sciolte dall'acqua che, come abbiamo detto, è una molecola con una certa polarità. Esempi di molecole perfettamente apolari e insolubili in acqua sono gli **idrocarburi** come ad esempio l'**esano** ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ).

La **regola della solubilizzazione** afferma che **il simile scioglie il simile**.

Ovviamente la solubilità non è infinita. Infatti, mescolando un soluto con un solvente il primo verrà sciolto fino a che non si sarà raggiunta la **saturazione**: continuando ad aggiungere dell'altro soluto si osserverà che questo non verrà più sciolto.

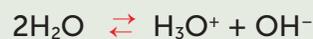
L'acqua può sciogliere le sostanze ad essa affini con due tipi di meccanismi:

- 1) **idratazione dei centri polari delle molecole idrofile**. L'acqua si «coordina» attorno alle molecole polari come lo zucchero da cucina (saccarosio,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ), realizzando delle deboli interazioni dipolo-dipolo di natura elettrostatica e solvatando (sciogliendo) le molecole stesse;
- 2) **formazione di specie ioniche**, come il cloruro di potassio ( $\text{KCl}$ ) che si scioglie in acqua scindendosi completamente in ioni ( $\text{K}^+$  e  $\text{Cl}^-$ ).

Le sostanze che in acqua producono ioni vengono dette **elettroliti** e si dividono in **elettroliti forti** come l'acido nitrico ( $\text{HNO}_3$ ), l'acido cloridrico ( $\text{HCl}$ ), l'idrossido di sodio ( $\text{NaOH}$ ) ecc., che si dissociano completamente in ioni, ed **elettroliti deboli** come l'acido formico ( $\text{HCOOH}$ ), l'acido acetico ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), l'idrossido d'ammonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ecc., che si scindono solo parzialmente in ioni.

## 2. Equilibrio di dissociazione dell'acqua

L'acqua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) è un elettrolita molto debole. L'equilibrio di dissociazione è dato dalla seguente reazione:



Dalla quale, per la legge dell'equilibrio chimico, possiamo scrivere la costante di dissociazione relativa alla concentrazione molare delle specie all'equilibrio (tra parentesi quadre):

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

La concentrazione dell'acqua è costante e si può inglobare alla costante **K** di cui sopra. Il risultato porta ad ottenere una nuova costante:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

La costante **K<sub>w</sub>** viene detta **prodotto ionico dell'acqua** (la «w» deriva dall'inglese *water* o dal tedesco *wasser*, appunto «acqua»).

Dalla reazione di dissociazione:



possiamo notare che per ogni **idrogenione (H<sup>+</sup>)** che si forma dalla dissociazione dell'acqua si forma contemporaneamente un **ossidrione (OH<sup>-</sup>)**, così, sempre in acqua pura, la concentrazione di idrogenioni è uguale alla concentrazione degli ossidrioni:

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

Questa condizione comporta la seguente relazione:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 1 \cdot 10^{-14}$$

Per cui, sempre in acqua pura, la concentrazione idrogenionica sarà:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Lo stesso vale per lo ione ossidrile (OH<sup>-</sup>):

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

Per cui la concentrazione ossidrionica, sempre in acqua pura, sarà:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

### 3. Il pH

Le concentrazioni, sia degli ioni idrogeno che degli ossidrili, espresse con la molarità non danno un immediato riscontro di quella che può essere la minore o maggiore acidità o basicità di una soluzione acquosa, e per questo motivo è stato introdotto il **pH**.

In matematica l'operatore «**p**» corrisponde al meno logaritmo decimale (**-log**). In questo caso il pH corrisponde al meno logaritmo decimale della concentrazione molare degli ioni idrogeno (**-log[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]**).

L'acqua pura ha un pH dato dall'equazione:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 1 \cdot 10^{-7} = 7$$

A **pH = 7** la soluzione si dice **neutra** poiché, come abbiamo visto, la concentrazione degli ioni idrogeno equivale a quella degli ioni ossidrili (**[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = [OH<sup>-</sup>]**).

Un pH minore di 7 corrisponde a un **pH acido** e un pH maggiore di 7 a un **pH basico**.

Vi è un'altra funzione matematica legata alla concentrazione degli ioni ossidrili (**[OH<sup>-</sup>]**): il **pOH** (FIGURA 5).

Questa è poco usata e corrisponde al meno logaritmo decimale della concentrazione molare degli ossidrili (**-log[OH<sup>-</sup>]**).

Per l'acqua pura si ha:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 1 \cdot 10^{-7} = 7$$

<b>pH acido</b>	<b>pH neutro</b>	<b>pH basico</b>
0 1 2 3 4 5 6	7	8 9 10 11 12 13 14
<b>pOH acido</b>	<b>pOH neutro</b>	<b>pOH basico</b>
14 13 12 11 10 9 8	7	6 5 4 3 2 1 0

FIGURA 5 Andamento di pH e pOH

Come notazione storica, vale la pena di ricordare che il **pH** fu introdotto nel 1909 dal chimico danese Sorensen. La lettera **p** è l'iniziale dei termini *potenz* (tedesco), *power* (inglese) e *puissance* (francese), che in italiano significano **potenza**.

#### 4. Il principio dell'equilibrio mobile di Le Chatelier

Il pH e il pOH sono complementari al numero 14, cioè la loro somma è sempre 14. Ad esempio, a un pH = 3 corrisponde un pOH = 11 (3 + 11 = 14).

Ciò è dimostrabile eseguendo il meno logaritmo decimale della costante di dissociazione dell'acqua (pK<sub>w</sub>):

$$pK_w = -\log K_w = (-\log[H_3O^+]) + (-\log[OH^-]) = pH + pOH = -\log(1 \cdot 10^{-14}) = 14$$



FIGURA 6 Henry Le Chatelier (1850 - 1936)

Questo è il caso dell'acqua pura esente da qualsiasi contaminante.

Però se all'acqua pura aggiungiamo un acido, la concentrazione degli ioni idronio (**[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]**) aumenta. Questo aumento fa abbassare la concentrazione ossidrionica (**[OH<sup>-</sup>]**), poiché il valore della costante K<sub>w</sub> deve essere rispettato.

Il fenomeno è spiegato con il **principio dell'equilibrio mobile di Le Chatelier** il quale sostiene che: «**un equilibrio chimico reagisce a una modificazione esterna in maniera tale da minimizzare tale modificazione, in pratica reagisce mantenendo costante la costante di equilibrio**».

Per quel che riguarda lo specifico esempio trattato è chiaro che se la concentrazione degli ioni idronio (**[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]**) viene aumentata, l'equilibrio reagisce sopprimendo lo ione ossidrile (**[OH<sup>-</sup>]**).

Così come viceversa se la concentrazione degli ioni ossidrili (**[OH<sup>-</sup>]**) viene aumentata l'equilibrio reagisce sopprimendo lo ione idronio (**[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]**), sempre per mantenere costante la formula:

$$K_w = 1 \cdot 10^{-14}$$

#### 5. pH di elettroliti forti

Gli elettroliti forti sono quelle specie chimiche che in acqua si dissociano completamente in ioni.

Esempi di ciò sono l'acido cloridrico (**HCl**), l'acido nitrico (**HNO<sub>3</sub>**), l'idrossido di sodio (**NaOH**), l'idrossido di potassio (**KOH**), il cloruro di potassio (**KCl**).

Se prendiamo come esempio di acido forte l'acido cloridrico (FIGURA 8) abbiamo:

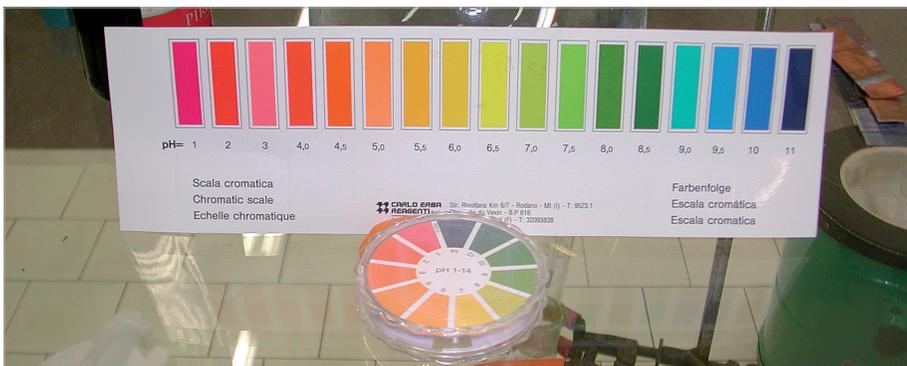
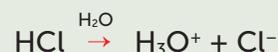


FIGURA 7 a cartina all'indicatore universale (le diverse colorazioni corrispondono a precisi pH)

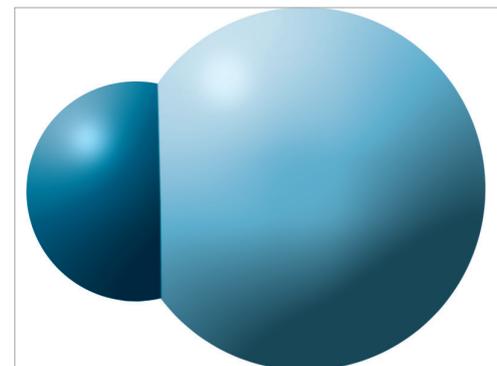


FIGURA 8 Struttura di HCl

Si tratta di un gas molto solubile in acqua, e se lo facciamo gorgogliare in acqua si ottiene la sua solubilizzazione.

Il pH subisce una notevole variazione, infatti da neutro passa a fortemente acido.

Immaginiamo che la concentrazione dell'acido cloridrico (**HCl**) sia  $1,32 \cdot 10^{-3}$  M.

La concentrazione idrogenionica (**[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]**) finale risulterà proprio  $1,32 \cdot 10^{-3}$  M perché la dissociazione di una molecola di HCl produce uno ione **H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>** (rapporto stechiometrico 1 a 1).

Inoltre la concentrazione idrogenionica (**[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]**) prodotta dall'acido è circa diecimila volte superiore a quella prodotta dall'acqua pura ( $1 \cdot 10^{-7}$  M), quindi è prevalente.

Il calcolo del pH di questa soluzione è molto semplice, basta impostare la seguente relazione:

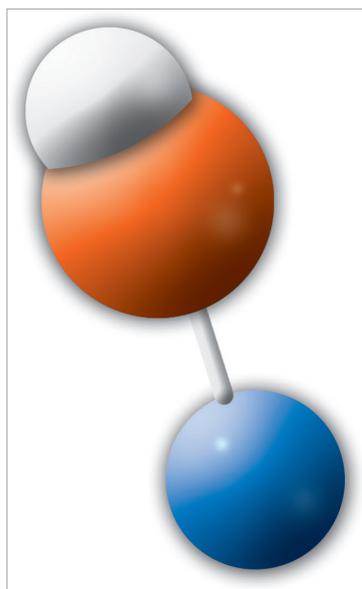


FIGURA 9 Struttura di NaOH

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 1,32 \cdot 10^{-3} = 2,88$$

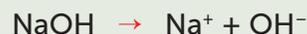
Il pH si esprime alla seconda cifra decimale arrotondando alla terza.

Concludendo, possiamo affermare che **il pH di una soluzione di un acido forte monoprotico è uguale al meno logaritmo decimale della concentrazione molare dello stesso acido:**

$$\text{pH}_{\text{acido forte}} = -\log C_a$$

Dove **C<sub>a</sub>** è la concentrazione iniziale dell'acido.

Adesso prendiamo come esempio una base forte come l'idrossido di sodio (FIGURA 9):



L'idrossido di sodio è un solido ionico di colore grigiastro molto solubile in acqua.

Sciogliendo l'idrossido di sodio in acqua il pH subisce una notevole variazione: da neutro passa a basico.

Se ad esempio la concentrazione dell'idrossido di sodio (**NaOH**) è  $1,32 \cdot 10^{-3}$  M, la concentrazione ossidrionica (**[OH<sup>-</sup>]**) finale risulterà proprio  $1,32 \cdot 10^{-3}$  M perché la dissociazione di una molecola di **NaOH** produce uno ione **OH<sup>-</sup>** (rapporto stechiometrico 1:1). Inoltre la base, avendo una concentrazione ossidrionica (**[OH<sup>-</sup>]**) circa diecimila volte superiore a quella dell'acqua pura ( $1 \cdot 10^{-7}$  M), è prevalente rispetto a quest'ultima.

Il calcolo del pH di questa soluzione è un po' più complicato del caso precedente in quanto la base produce ioni **OH<sup>-</sup>**. Quindi si deve calcolare prima il pOH e poi il pH:

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log 1,32 \cdot 10^{-3} = 2,88$$

Come per il pH, il pOH si esprime alla seconda cifra decimale arrotondando alla terza.

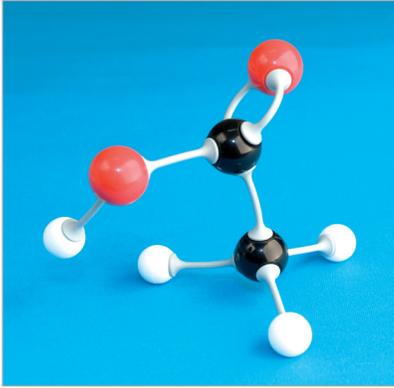
Il calcolo del pH partendo dal pOH è semplice:

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pOH} = 14 - 2,88 = 11,12$$

Concludendo, possiamo dire che **il pOH di una soluzione di una base forte è uguale al meno logaritmo decimale della concentrazione molare della base stessa, per cui il pH è dato dalla seguente relazione:**

$$\text{pH}_{\text{base forte}} = 14 - (-\log C_b)$$

Dove **C<sub>b</sub>** è la concentrazione iniziale della base.

FIGURA 10 Struttura di CH<sub>3</sub>COOH

## 6. pH di acidi deboli

Gli elettroliti deboli sono acidi e basi che si dissociano parzialmente e reversibilmente in ioni. Esempi di elettroliti deboli sono l'acido formico (**HCOOH**), l'acido acetico (**CH<sub>3</sub>COOH**), l'idrossido di ammonio (**NH<sub>4</sub>OH**).

Per calcolare il pH di un acido debole, per esempio l'acido acetico (FIGURA 10), bisogna scrivere la reazione di dissociazione:



Poniamo, per esempio, che la concentrazione iniziale dell'acido sia  $1,32 \cdot 10^{-3}$  M (molare). Essendo un acido debole avrà una costante di dissociazione (tabulata) data dalla legge di azione di massa dell'equilibrio chimico:

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

Riscriviamo la reazione di equilibrio e sotto quest'ultima costruiamo una tabella così come rappresentato di seguito:



I

V

F

Le lettere **I**, **V**, **F** hanno il significato rispettivamente di **condizioni iniziali**, **variazioni** e **condizioni finali**. Inizialmente si ha solo acido acetico con concentrazione  $1,32 \cdot 10^{-3}$  M:

I  $1,32 \cdot 10^{-3}\text{M}$ 

-

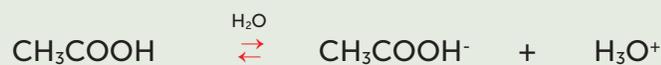
-

V

F

Appena l'acido acetico (**CH<sub>3</sub>COOH**) viene sciolto in acqua comincia a dissociarsi. Noi però non sappiamo quanto se ne dissocia, quindi scriveremo nella nostra tabella, nella riga **V** corrispondente alla colonna dell'acido acetico «**-X**», che corrisponde alla concentrazione dell'acido che si dissocia.

Se si dissocia una quantità **X** si ha la formazione di **X** concentrazione di **H<sup>+</sup>** e **X** concentrazione di **CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>**, dato che i coefficienti stechiometrici sono tutti unitari, perciò si avrà la seguente situazione:

I  $1,32 \cdot 10^{-3}\text{M}$ 

-

-

V  $-X$ 

X

X

F

La riga **F** corrisponde alla somma delle quantità presenti nelle righe **I** e **V**, quindi basta eseguire una semplice operazione:

	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\xrightleftharpoons{\text{H}_2\text{O}}$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$
<b>I</b>	$1,32 \cdot 10^{-3}\text{M}$		-		-
<b>V</b>	$-X$		$X$		$X$
<b>F</b>	$1,32 \cdot 10^{-3} - X$		$X$		$X$

Arrivati a questo punto si sostituiscono i valori finali così trovati nell'equazione della costante di equilibrio:

$$K_a = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}] = X \cdot X / (1,32 \cdot 10^{-3} - X)$$

Ottenendo così:

$$X^2 / (1,32 \cdot 10^{-3} - X) = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

**X** corrisponde alla concentrazione molare degli ioni idronio ( $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ) e nello stesso tempo alla concentrazione molare degli ioni acetato ( $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ ). Si ha quindi che:

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

Per cui l'equazione di equilibrio:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{1,32 \cdot 10^{-3} - [\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

si può scrivere:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{1,32 \cdot 10^{-3} - [\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Che diviene:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{1,32 \cdot 10^{-3} - [\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

L'equazione si risolve, con il metodo semplificato, approssimando la quantità  $1,32 \cdot 10^{-3} - [\text{H}_3\text{O}^+] \approx 1,32 \cdot 10^{-3}$ , poiché l'acido acetico ha una costante di dissociazione bassa ( $1,8 \cdot 10^{-5}$ ) e la concentrazione dello ione idronio ( $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ) è molto piccola rispetto a quella iniziale dell'acido acetico. Per cui si ha:

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / 1,32 \cdot 10^{-3} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Pertanto la concentrazione dello ione idronio risulterà:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1,32 \cdot 10^{-3} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}} = 1,541 \cdot 10^{-4}$$

Dunque il pH sarà:

$$\text{pH} = -\log 1,541 \cdot 10^{-4} = 3,81$$

La formula per calcolare in modo approssimato la concentrazione molare di ioni idronio sviluppati da un acido debole monoprotico è:

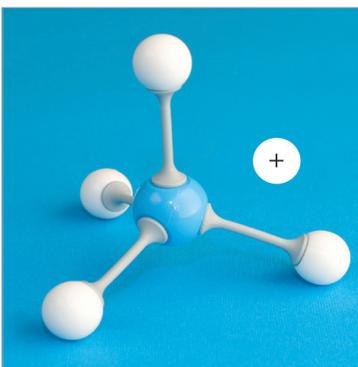
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}$$

Dove  $K_a$  è la costante di dissociazione dell'acido e  $C_a$  è la concentrazione iniziale dell'acido stesso.

**TABELLA 1** Alcune costanti di dissociazione di acidi deboli

Nome dell'acido	Formula	Costante di dissociazione $K_a$
acetico	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
benzoico	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
cianidrico	$\text{HCN}$	$4,9 \cdot 10^{-10}$
ipocloroso	$\text{HClO}$	$3,7 \cdot 10^{-8}$
nitroso	$\text{HNO}_2$	$4,5 \cdot 10^{-4}$
fluoridrico	$\text{HF}$	$3,53 \cdot 10^{-4}$
ipobromoso	$\text{HBrO}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$
ipiodoso	$\text{HIO}$	$2,3 \cdot 10^{-11}$
iodico	$\text{HIO}_3$	$1,69 \cdot 10^{-1}$
cianico	$\text{HCNO}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$

## 7. pH di basi deboli



**FIGURA 11** Struttura dello ione ammonico ( $\text{NH}_4^+$ )

Per calcolare il pH di una base debole, ad esempio l'idrossido di ammonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), bisogna scrivere la reazione di dissociazione:



Poniamo che la concentrazione iniziale della base sia  $1,32 \cdot 10^{-3}$  M.

Essendo una base debole avrà una costante di dissociazione (tabulata) data dalla legge dell'equilibrio:

$$K_b = [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{NH}_4\text{OH}] = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Riscriviamo la reazione di equilibrio e sotto quest'ultima costruiamo una tabella così come riportato di seguito:



I

V

F

Le lettere **I**, **V**, **F** hanno il significato rispettivamente di **condizioni iniziali**, **variazioni** e **condizioni finali**. Inizialmente si ha solo l'idrossido d'ammonio non dissociato con concentrazione  $1,32 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ :

	$\text{NH}_4\text{OH}$	$\rightleftharpoons$	$\text{NH}_4^+$	+	$\text{OH}^-$
I	$1,32 \cdot 10^{-3} \text{ M}$		-		-
V					
F					

Appena l'idrossido di ammonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) viene sciolto in acqua si dissocia. Noi però non sappiamo quanto se ne dissocia, quindi scriveremo nella nostra tabella, nella riga **V** corrispondente alla colonna dell'idrossido di ammonio, «**-X**», che corrisponde alla concentrazione della base che si dissocia.

Se si dissocia una quantità **X** si ha la formazione di **X** concentrazione di  $\text{OH}^-$  e **X** concentrazione di  $\text{NH}_4^+$ , visto che i coefficienti stechiometrici sono tutti unitari.

Perciò si avrà la seguente situazione:

	$\text{NH}_4\text{OH}$	$\rightleftharpoons$	$\text{NH}_4^+$	+	$\text{OH}^-$
I	$1,32 \cdot 10^{-3} \text{ M}$		-		-
V	-X		X		X
F					

La riga **F** corrisponde alla somma delle quantità presenti nelle righe **I** e **V**, quindi basta eseguire una semplice operazione:

	$\text{NH}_4\text{OH}$	$\rightleftharpoons$	$\text{NH}_4^+$	+	$\text{OH}^-$
I	$1,32 \cdot 10^{-3} \text{ M}$		-		-
V	-X		X		X
F	$1,32 \cdot 10^{-3} - X$		X		X

Arrivati a questo punto si sostituiscono i valori finali così trovati nell'equazione della costante di equilibrio:

$$K_b = [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{NH}_4\text{OH}] = X \cdot X / (1,32 \cdot 10^{-3} - X)$$

Ottenendo così:

$$X^2 / (1,32 \cdot 10^{-3} - X) = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

**X** corrisponde alla concentrazione molare degli ioni ossidrilici ( $[\text{OH}^-]$ ) e nello stesso tempo alla concentrazione molare degli ioni ammonio ( $[\text{NH}_4^+]$ ). Si ha quindi che:

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = X$$

per cui l'equazione di equilibrio:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

si può scrivere:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]}{1,32 \cdot 10^{-3} - [\text{OH}^-]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

che diviene:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{1,32 \cdot 10^{-3} - [\text{OH}^-]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

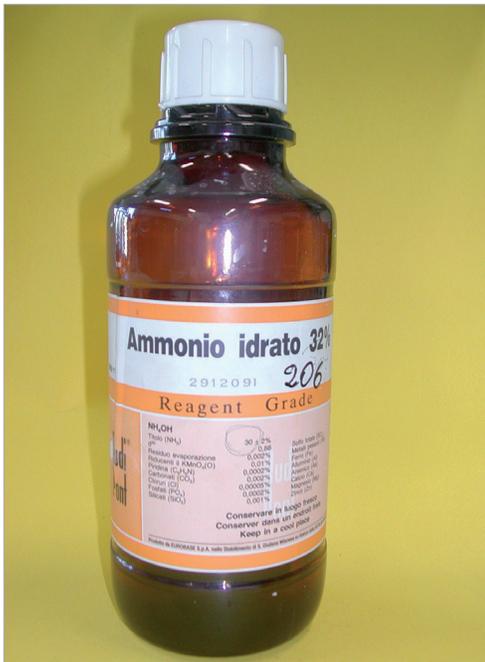


FIGURA 12 Bottiglia da laboratorio contenente idrossido d'ammonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) detto anche ammonio idrato

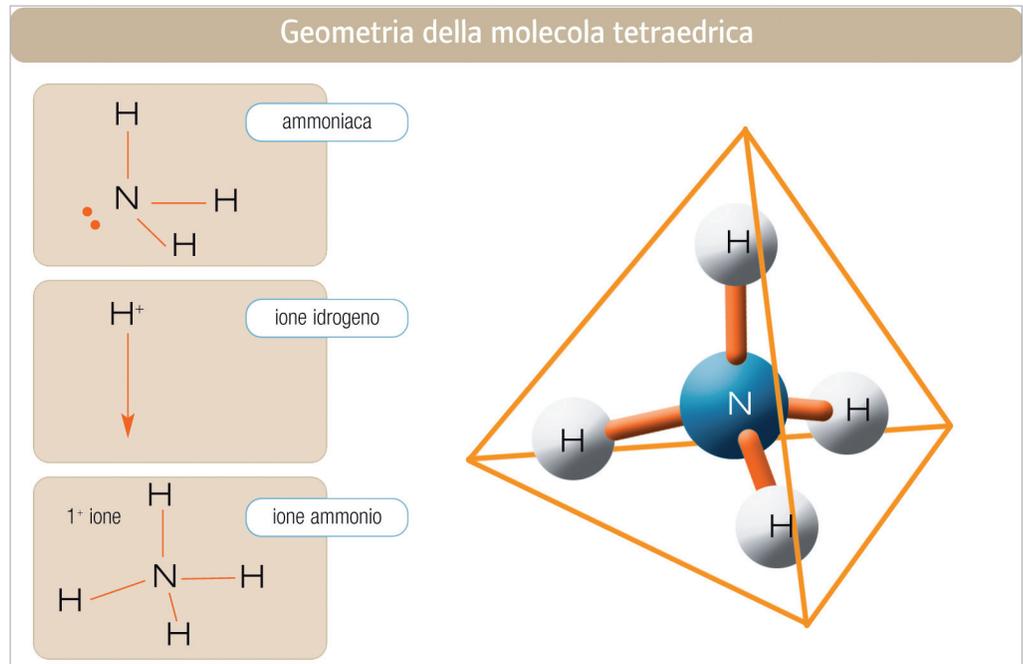


FIGURA 13 Formazione dello ione ammonio

Poiché l'idrossido di ammonio ha una costante di dissociazione bassa ( $1,8 \cdot 10^{-5}$  mol/l) la concentrazione dello ione ossidrilico ( $[\text{OH}^-]$ ) è molto piccola rispetto quella iniziale dell'idrossido di ammonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), quindi si può approssimare la quantità  $1,32 \cdot 10^{-3} - [\text{OH}^-] \approx 1,32 \cdot 10^{-3}$ .

Per cui si ha:

$$K_b = [\text{OH}^-]^2 / 1,32 \cdot 10^{-3} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Pertanto la concentrazione molare dello ione ossidrilico ( $\text{OH}^-$ ) risulterà:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1,32 \cdot 10^{-3} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}} = 1,541 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Per cui il pOH sarà:

$$\text{pOH} = -\log 1,541 \cdot 10^{-4} = 3,81$$

Infine il pH sarà:

$$\text{pH} = 14 - 3,81 = 10,19$$

La formula per calcolare in modo approssimato la concentrazione molare di ioni idrogeno sviluppati da una base debole che sviluppa uno ione  $\text{OH}^-$  è:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b}$$

Dove  $K_b$  è la costante di dissociazione della base e  $C_b$  è la concentrazione iniziale della base.



FIGURA 14 Simbolo di pericolo (corrosivo) relativo ad acidi e basi concentrati

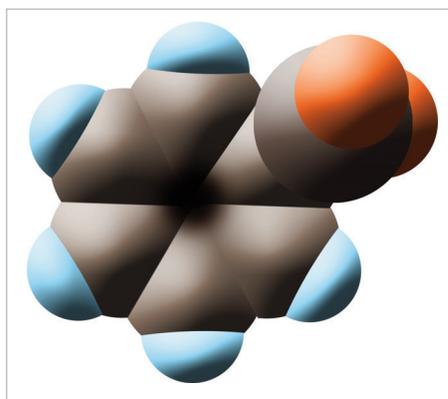


FIGURA 15 Struttura dell'acido benzoico

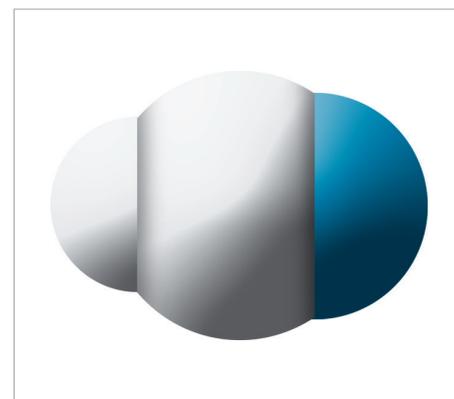


FIGURA 16 Struttura dell'acido cianidrico

TABELLA 2 Alcune costanti di dissociazione di basi deboli

Nome della base	Formula	Costante di dissociazione $K_b$
idrossido di ammonio	$\text{NH}_4\text{OH}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
idrazina	$\text{N}_2\text{H}_4$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
Idrossido di metil ammonio	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{OH}$	$5 \cdot 10^{-4}$
idrossido di trimetil ammonio	$(\text{CH}_3)_3\text{NHOH}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
idrossido di etil ammonio	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{OH}$	$6 \cdot 10^{-4}$

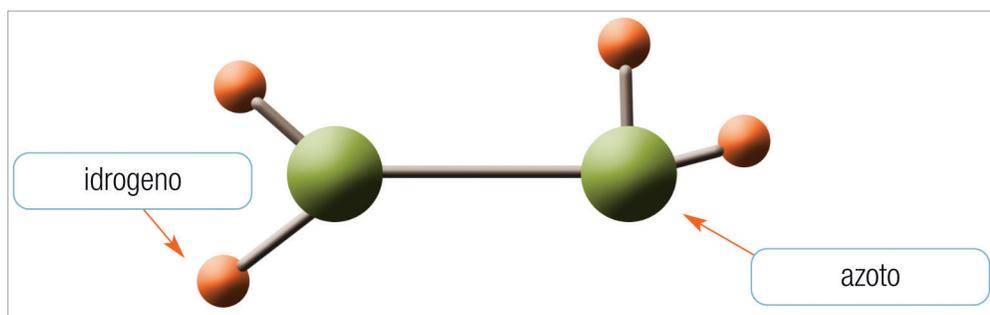


FIGURA 17 Struttura della idrazina

## 8. Le titolazioni

Le titolazioni sono tecniche di analisi chimiche che applicano la legge della conservazione della massa di Lavoisier.

Prendiamo un esempio di reazione chimica di neutralizzazione acido base (entrambi elettroliti forti):



Dall'acido cloridrico (**HCl**) e l'idrossido di sodio (**NaOH**) si formano cloruro di sodio (**NaCl**) e acqua (**H<sub>2</sub>O**). Sapendo che il pH finale della reazione è 7, occorre trovare un sistema che metta in evidenza il **punto di equivalenza stechiometrico**: il punto in cui gli equivalenti di acido cloridrico (**HCl**) sono uguali agli equivalenti di soda (**NaOH**).

Per realizzare la titolazione si impiegano gli **indicatori**. Si tratta di sostanze che cambiano colore in funzione del **pH** dell'ambiente in cui si trovano.

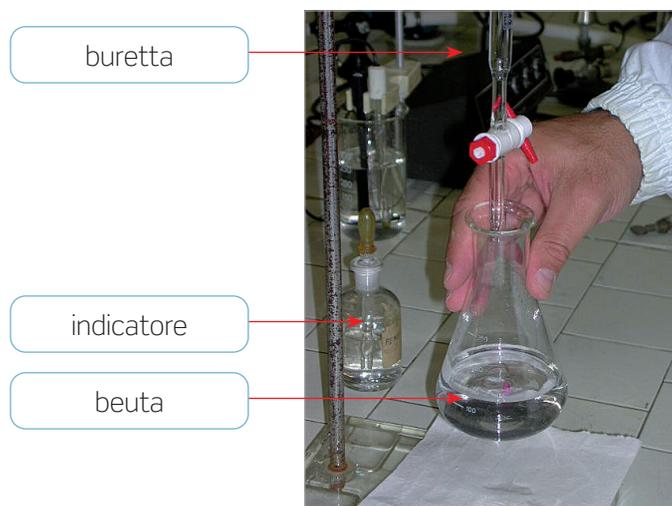
Nel nostro esempio impieghiamo la **fenolftaleina** che in ambiente acido è incolore, mentre in ambiente basico (**pH = 8,1**) diventa rosa.

La titolazione si esegue in questo caso prelevando un volume esatto di acido cloridrico (**HCl**) a concentrazione molare incognita (**FIGURA 18**), si aggiungono poche gocce di indicatore e progressivamente un volume misurato (con la buretta) di soda (**NaOH**) a concentrazione nota fino a che non si ha una colorazione rosa tenue della soluzione (**FIGURA 19**).

A questo punto gli equivalenti dell'acido sono uguali agli equivalenti della base.

Si rileva il volume di soda (**NaOH**) aggiunto e si ricava la concentrazione di acido cloridrico (**HCl**) dalla seguente relazione:

$$V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}} = V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}}$$



**FIGURA 18** Titolazione di HCl con NaOH con indicatore fenolftaleina prima del punto equivalente



**FIGURA 19** Titolazione di HCl con NaOH con indicatore fenolftaleina dopo il punto equivalente

Che opportunamente modificata dà:

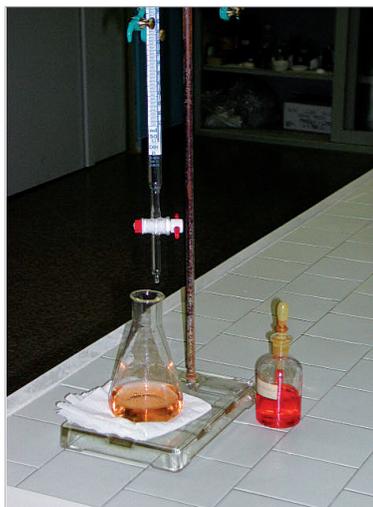
$$N_{\text{HCl}} = V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} / V_{\text{HCl}}$$

Così si ottiene la concentrazione di **HCl**.

Esistono molti tipi di indicatori diversi e vengono utilizzati in funzione del **pH** di «viraggio» ovvero del **pH** in cui cambiano colore.



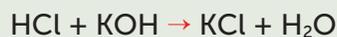
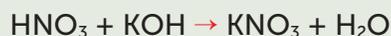
**FIGURA 20** Titolazione di NaOH con HCl con indicatore metilarancio prima del punto equivalente



**FIGURA 21** Titolazione di NaOH con HCl con indicatore metilarancio dopo il punto equivalente

## 9. Idrolisi basica

Un sale proveniente da un acido forte e una base forte sviluppa in acqua un pH neutro:



**FIGURA 22** Simbolo di pericolo (esplosivo) presente nei laboratori chimici e sulle confezioni di alcuni reagenti chimici

Un sale come ad esempio l'acetato di sodio (**CH<sub>3</sub>COONa**), che proviene da un acido debole (**CH<sub>3</sub>COOH**) e una base forte (**NaOH**), con una generica concentrazione molare **C<sub>s</sub>**, in acqua si scinde completamente in ioni:



Essendo il rapporto stechiometrico della reazione 1:1:1 la concentrazione molare dello ione acetato (**CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>**) è anch'essa pari a **C<sub>s</sub>**.

Successivamente lo ione acetato (**CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>**) reagisce con l'acqua strappandogli uno ione idrogeno (**H<sup>+</sup>**), formando acido acetico non dissociato (**CH<sub>3</sub>COOH**) e liberando uno ione ossidrilico (**OH<sup>-</sup>**).

Questo rende il pH della soluzione basico:



Questa reazione è detta di **idrolisi**, che etimologicamente significa «rottura dell'acqua».

Applicando la legge di azione di massa dell'equilibrio chimico si ha che la costante dell'equilibrio di idrolisi è data dalla seguente relazione ( $K_i = \text{costante di idrolisi}$ ):

$$K_i = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Per determinare  $K_i$  si procede nel seguente modo:

Si moltiplica e si divide la  $K_i$  per  $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$  ( $K_w$ ), ottenendo così la seguente relazione:

$$K_i = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}$$

$\xrightarrow{K_w}$  (pointing to  $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$  in the numerator)  
 $\xrightarrow{1/K_a}$  (pointing to  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  in the numerator)

La costante di dissociazione dell'acido acetico ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) è data dalla seguente relazione:

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



**FIGURA 23** Simbolo di pericolo (tossico) presente nei laboratori chimici e sulle confezioni di alcuni reagenti chimici

Da questa relazione capiamo che le specie chimiche evidenziate in rosso nella relazione della  $K_i$  rappresentano il reciproco della  $K_a$  ( $1 / K_a$ ) e quelle evidenziate in blu rappresentano il prodotto ionico dell'acqua ( $K_w$ ).

Le concentrazioni molari dei due ossidrili ( $\text{OH}^-$ ) si semplificano, ottenendo così il valore della costante di idrolisi:

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

Per calcolare la concentrazione molare degli ossidrili ( $\text{OH}^-$ ) ripartiamo dall'equilibrio dell'idrolisi:



Essendo il rapporto stechiometrico dei prodotti di reazione 1:1, la concentrazione molare degli ossidrili ( $\text{OH}^-$ ) sarà uguale a quella dell'acido acetico non dissociato ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), per cui si ha:

$$K_i = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Essendo, come abbiamo già accennato, la concentrazione molare dello ione acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) uguale alla concentrazione iniziale del sale  $C_s$ , si ha:

$$K_i = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_s} = \frac{K_w}{K_a}$$



**FIGURA 24** Soluzioni per le idrolisi. A sinistra acetato di sodio (idrolisi basica), al centro cloruro di ammonio (idrolisi acida) e a destra cloruro di sodio (nessuna idrolisi)

Si ottiene infine la concentrazione molare degli ioni ossidrili ( $\text{OH}^-$ ):

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_s}{K_a}}$$

## 10. Idrolisi acida

Un sale, come ad esempio il cloruro di ammonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), che proviene da una base debole ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) e un acido forte ( $\text{HCl}$ ), con una generica concentrazione molare  $C_s$  in acqua si scinde completamente in ioni:



Essendo il rapporto stechiometrico della reazione 1:1:1, la concentrazione molare dello ione ammonio ( $\text{NH}_4^+$ ) è anch'essa pari a  $C_s$ .



FIGURA 25 Soluzione di cloruro di sodio (pH neutro)

Lo ione ammonio ( $\text{NH}_4^+$ ) reagisce con l'acqua strappando uno ione ossidrile ( $\text{OH}^-$ ), formando idrossido di ammonio non dissociato ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) e liberando uno ione idronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) che rende il pH della soluzione acido secondo la seguente reazione:



Applicando la legge dell'equilibrio chimico si ha ( $K_i$  = costante di idrolisi):

$$K_i = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Per determinare la  $K_i$  si procede nel seguente modo: si moltiplica e si divide la  $K_i$  per  $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$  ( $K_w$ ), ottenendo così la seguente relazione:

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

$1/K_b$ 
 $K_w$

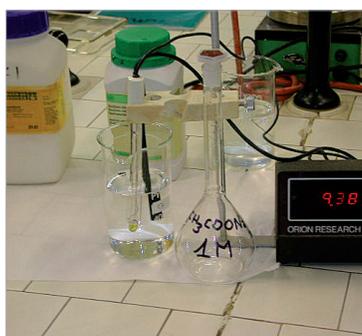


FIGURA 26 Soluzione di acetato di sodio (pH basico)

La costante di dissociazione dell'idrossido di ammonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) è data dalla seguente relazione:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Da questa relazione capiamo che le specie chimiche evidenziate in rosso nella relazione della  $K_i$  rappresentano il reciproco della  $K_b$  ( $1 / K_b$ ) e quelle evidenziate in blu rappresentano il prodotto ionico dell'acqua ( $K_w$ ).



FIGURA 27 Soluzione di cloruro di ammonio (pH acido)

Le concentrazioni molari dei due ioni idronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) si semplificano, per cui si ottiene il valore della costante di idrolisi:

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

Per calcolare la concentrazione molare degli ioni idronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) ripartiamo dall'equilibrio dell'idrolisi:



Essendo il rapporto stechiometrico dei prodotti di reazione 1:1, la concentrazione molare degli ioni idronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) sarà uguale a quella dell'idrossido di ammonio non dissociato ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), per cui:

$$K_i = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{NH}_4^+]}$$

Essendo, come abbiamo già accennato, la concentrazione molare dello ione ammonio ( $\text{NH}_4^+$ ) pari alla concentrazione molare iniziale del sale  $C_s$ , si ha:

$$K_i = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_s} = \frac{K_w}{K_b}$$

Si ottiene infine la concentrazione molare degli ioni idronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ):

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

## 11. Le soluzioni tampone

Le soluzioni tampone sono molto importanti in chimica poiché hanno la capacità di **mantenere costante il pH**. In tal modo permettono di far svolgere le reazioni chimiche che hanno bisogno, per potersi esplicare, di condizioni particolari di pH.

Inoltre le soluzioni tampone, essendo formate da sostanze molto stabili, non interferiscono, generalmente, con le reazioni.

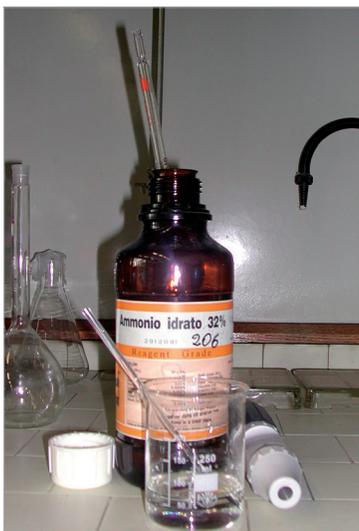
Le soluzioni tampone sono fondamentali per le funzioni metaboliche degli esseri viventi, ad esempio nel sangue umano il tampone carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) mantiene costante il pH, che deve mantenersi a un valore leggermente basico di 7,4.

Le soluzioni tampone sono formate da un acido o una base debole e un suo sale: ad esempio una soluzione di acetato di sodio ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) con concentrazione molare  $C_s$  con acido acetico ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) con concentrazione molare  $C_a$ .

Queste soluzioni hanno il potere di mantenere costante il pH quando si aggiungono piccole quantità di acido o di base. La capacità di mantenere invariato il pH è detta **potere tamponante**.

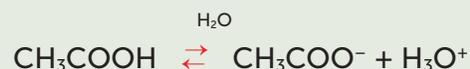


FIGURA 28 Soluzioni tampone (buffer solutions) a vario pH



**FIGURA 29** Prelievo della soluzione concentrata di idrossido di ammonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), detta anche ammonio idrato

L'equilibrio che si realizza è molto simile a quello dell'acido acetico ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ):



Applicando la legge dell'equilibrio chimico si ha la costante che già conosciamo:

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

In questo caso però la concentrazione molare dello ione acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) è uguale alla concentrazione molare iniziale del sale  $C_s$  in quanto elettrolita forte (dissociato completamente):



La massiccia presenza dello ione acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), sviluppato in soluzione dal sale ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), sposta l'equilibrio dell'acido a sinistra (principio dell'equilibrio mobile).

Si ha così che la concentrazione molare dell'acido acetico non dissociato ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) è uguale alla concentrazione molare iniziale dell'acido stesso ed è pari a  $C_a$ , per cui l'equazione di equilibrio diventa:

$$K_a = \frac{C_s \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{C_a}$$

Da cui si ottiene:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a \cdot C_a}{C_s}$$

Si può realizzare una soluzione tampone in ambiente basico utilizzando un idrossido debole, come per esempio l'idrossido d'ammonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) con concentrazione  $C_b$ , in presenza di un suo sale come il cloruro d'ammonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) con concentrazione  $C_s$ .

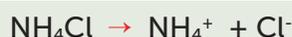
L'equilibrio che si realizza è molto simile a quello dell'idrossido d'ammonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ):



Applicando la legge dell'equilibrio chimico si ha la costante che già conosciamo:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

In questo caso però la concentrazione dello ione ammonio ( $\text{NH}_4^+$ ) è uguale alla concentrazione iniziale del sale  $C_s$  in quanto elettrolita forte (dissociato completamente), e il rapporto stechiometrico dei prodotti di reazione è 1 a 1:



La massiccia presenza dello ione ammonio ( $\text{NH}_4^+$ ), sviluppata in soluzione dal sale ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), sposta l'equilibrio dell'idrossido a sinistra (principio dell'equilibrio mobile).

Si ha così che la concentrazione molare dell'idrossido d'ammonio non dissociato ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) è uguale alla concentrazione molare iniziale dell'idrossido stesso ed è pari a  $C_b$ , per cui l'equazione di equilibrio diventa:

$$K_b = \frac{C_s \cdot [\text{OH}^-]}{C_b}$$

Da cui si ottiene:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_b \cdot C_b}{C_s}$$

## 12. Prodotto di solubilità e complessi

Non tutti i sali sono solubili in acqua. Ad esempio il cloruro di argento ( $\text{AgCl}$ ), prodotto dalla reazione:



FIGURA 30 Precipitato bianco caseoso di  $\text{AgCl}$



è un sale poco solubile, quindi lo ritroviamo in forma solida al fondo del contenitore sovrastato dalla soluzione acida.

Il cloruro d'argento ( $\text{AgCl}_{(s)}$ ) solido in acqua instaura un equilibrio di dissociazione ionica:



la cui costante dell'equilibrio di dissociazione ionica è data dalla seguente relazione:

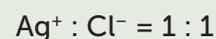
$$K = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

Ma il cloruro di argento, come abbiamo detto, è solido, quindi la sua concentrazione non varia e viene perciò inglobata nella costante di equilibrio.

Si realizza così una nuova costante di equilibrio, la  $K_s$ , detta **prodotto di solubilità**:

$$K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

Essendo il rapporto stechiometrico:



la concentrazione molare dello ione argento ( $\text{Ag}^+$ ) è uguale a quella dello ione cloro ( $\text{Cl}^-$ ), quindi la loro concentrazione molare in acqua è uguale alla solubilità ( $S$ ) dello stesso sale ( $\text{AgCl}$ ) e si ha:

$$K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = S \cdot S = S^2 = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

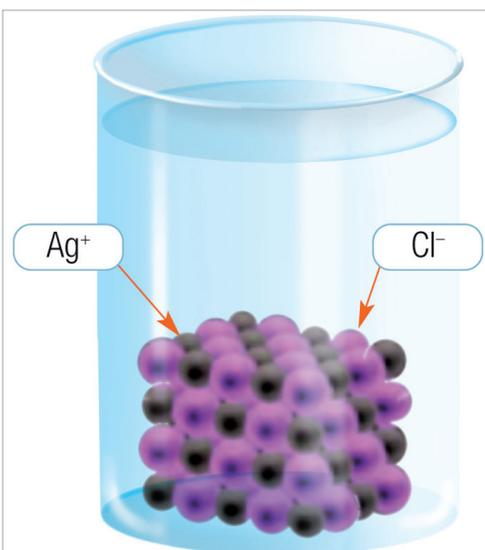


FIGURA 31 Struttura di  $\text{AgCl}$

Per cui la solubilità del sale è data dalla relazione:

$$S = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,342 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Ricordiamo che la solubilità è la quantità massima di soluto che può essere sciolta in un solvente (in questo caso è espressa in moli su litro).

Se però facciamo reagire il cloruro di argento (**AgCl**) con dell'ammoniaca si forma lo ione complesso **[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>**:



Il complesso argento di ammonio (**[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>**) instaura con l'acqua un equilibrio detto di instabilità:



la cui costante è detta **di instabilità (K<sub>inst</sub>)**:

$$K_{\text{inst}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2 / [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 7,58 \cdot 10^{-8}$$

**TABELLA 4** Prodotti di solubilità di alcuni sali

Sale	Prodotto di solubilità (K <sub>s</sub> )
AgBr	7,7 · 10 <sup>-13</sup>
AgCl	1,82 · 10 <sup>-10</sup>
AgI	8,3 · 10 <sup>-17</sup>
AgOH	2,0 · 10 <sup>-8</sup>
BaSO <sub>4</sub>	1,2 · 10 <sup>-10</sup>
CaCO <sub>3</sub>	1,7 · 10 <sup>-8</sup>
CuS	8,5 · 10 <sup>-45</sup>
FeS	3,7 · 10 <sup>-19</sup>
PbSO <sub>4</sub>	2,2 · 10 <sup>-8</sup>
ZnS	1,2 · 10 <sup>-23</sup>