

**ZANICHELLI**

James E. Brady  
Neil D. Jespersen  
Alison Hyslop  
Maria Cristina Pignocchino

# Chimica.blu

seconda edizione

**ZANICHELLI**

## Capitolo 22

# Le applicazioni degli equilibri in soluzione

**ZANICHELLI**

# Sommario

1. Il pH di soluzioni saline
2. I tamponi e la regolazione del pH
3. Equilibri multipli degli acidi poliprotici
4. Le titolazioni acido-base
5. Titolazioni di ossidoriduzione
6. Sali insolubili ed equilibri in soluzione

# Il pH di soluzioni saline

Un sale (catione + anione) in soluzione acquosa può comportarsi in quattro modi:

1. né catione né anione modificano il pH → soluzione neutra;
2. il catione del sale è acido → soluzione acida;
3. l'anione del sale è basico → soluzione basica;
4. sale formato da un catione acido e un anione basico → il pH della soluzione dipende dalla costante di ionizzazione dell'acido e della base.

Se un sale reagisce con l'acqua, portando alla comparsa in soluzione di ioni  $H^+$  o ioni  $OH^-$ , si parla di **idrolisi salina**.

# Il pH di soluzioni saline

Nel calcolo del pH di una soluzione salina, dobbiamo considerare che:

- se la specie attiva del soluto è un **acido debole**:

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

- se la specie attiva del soluto è una **base debole**:

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

- se le specie attive del soluto sono **entrambe deboli**:

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

$c_s$  = concentrazione del sale

# LA CHIMICA CON METODO

- ▶ **Come si prevede l'effetto di un sale sul pH di una soluzione?**

L'ipoclorito di sodio, NaClO, è contenuto nella candeggina e in alcuni disinfettanti.

Una soluzione di NaClO è acida, basica o neutra?

- ▶ **Come si calcola il pH di una soluzione di un sale?**

Qual è il pH di una soluzione di NaClO 0,10 M (sappiamo che per HClO  $K_a = 3,0 \cdot 10^{-8}$ )?

# I tamponi e la regolazione del pH

Un **tampone** è una soluzione che non va incontro a variazioni apprezzabili di pH, anche quando vi si aggiungono piccole quantità di acidi o basi forti.

Un tampone è costituito da una coppia coniugata acido-base di Brönsted in concentrazioni abbastanza simili tra loro. Ad esempio, un acido debole e un suo sale.

Una sostanza del tampone neutralizza gli ioni  $H^+$  eventualmente aggiunti alla soluzione, mentre l'altra neutralizza gli ioni  $OH^-$ .



# I tamponi e la regolazione del pH

Il tampone ha la **massima efficienza** quando lo prepariamo in modo che le concentrazioni dei due componenti siano uguali, ovvero quando

$$\text{pH} = \text{pK}_a$$

Per calcolare il pH di un tampone del tipo HA/A, possiamo usare *indifferentemente* i valori di  $K_a$  o  $K_b$ : il risultato finale è lo stesso.

La diluizione determina una variazione del *potere tampone*, ma non del suo pH.

# I tamponi e la regolazione del pH

## Equazione di Henderson-Hasselbalch:

permette di ricavare direttamente il pH di soluzioni costituite da un acido debole con la sua base coniugata.

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = K_a \frac{[\text{HA}]_{\text{iniziale}}}{[\text{A}^-]_{\text{iniziale}}} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{iniziale}}}{[\text{HA}]_{\text{iniziale}}}$$

In maniera analoga, per una soluzione costituita da una base debole e da un suo sale, otteniamo:

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} = K_b \frac{[\text{B}]_{\text{iniziale}}}{[\text{BH}^+]_{\text{iniziale}}} \quad \text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{BH}^+]_{\text{iniziale}}}{[\text{B}]_{\text{iniziale}}}$$



# Equilibri multipli degli acidi poliprotici

La prima ionizzazione genera una quantità di  $H^+$  nettamente maggiore della seconda. Il contributo di quest'ultima reazione e delle successive alla quantità totale di ioni  $H^+$  è talmente piccolo da poter essere trascurato.

- Per calcolare il pH di una soluzione di un acido poliprotico *basta usare*  $K_{a1}$ .
- Per calcolare il pH di una soluzione dell'anione basico di un acido poliprotico, *basta usare*  $K_{b1}$ .

# LA CHIMICA CON METODO

▶ **Come si calcola il pH di una soluzione tampone?**

Qual è il pH di un tampone che contiene  $\text{CH}_3\text{COONa}$  0,11 M e  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,090 M?

▶ **Come si determina il potere tampone?**

Un ricercatore ha a disposizione 1,00 L di tampone acido acetico/acetato di sodio che contiene  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , entrambi a concentrazione 1,00 M. La soluzione viene preparata per un esperimento in cui è prevista la produzione di 0,15 mol di  $\text{H}^+$  in una reazione che non comporta alcun cambiamento del volume della soluzione. Qual è la variazione di pH causata dall'aggiunta di  $\text{H}^+$ ? Si può usare il tampone in questo esperimento se la variazione massima di pH consentita è  $\pm 0,2$  unità?

▶ **Come si calcola il pH di una soluzione dell'anione basico  $\text{CO}_3^{2-}$ ?**

Calcolare il pH di una soluzione acquosa di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,1 m.

# Le titolazioni acido-base

La **titolazione** serve a determinare la concentrazione di un acido o una base in soluzione attraverso una *reazione di neutralizzazione*.

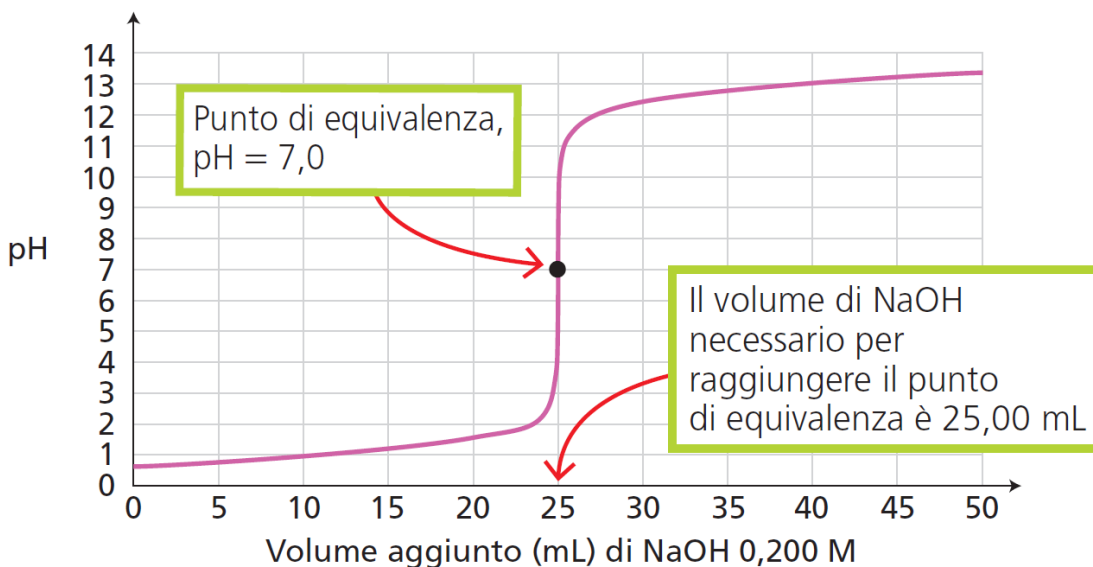
1. Si determina il volume della soluzione da analizzare.
2. Si aggiunge un indicatore colorimetrico.
3. Si aggiunge gradualmente una specie in una soluzione a concentrazione e volume noti, detta **titolante**, fino a quando le quantità di  $H^+$  e  $OH^-$  diventano uguali e avviene il viraggio dell'indicatore (*punto di equivalenza*).
4. Misurando il volume di titolante aggiunto e calcolando il numero di moli si può risalire alla concentrazione della soluzione che titolata.

# Le titolazioni acido-base

Curva di titolazione di un **acido forte** con una **base forte**.

In prossimità del punto di equivalenza, aggiunte minime di base causano una brusca impennata della curva che poi, altrettanto improvvisamente, torna a essere quasi piatta.

Il punto di equivalenza si trova a pH 7,00.



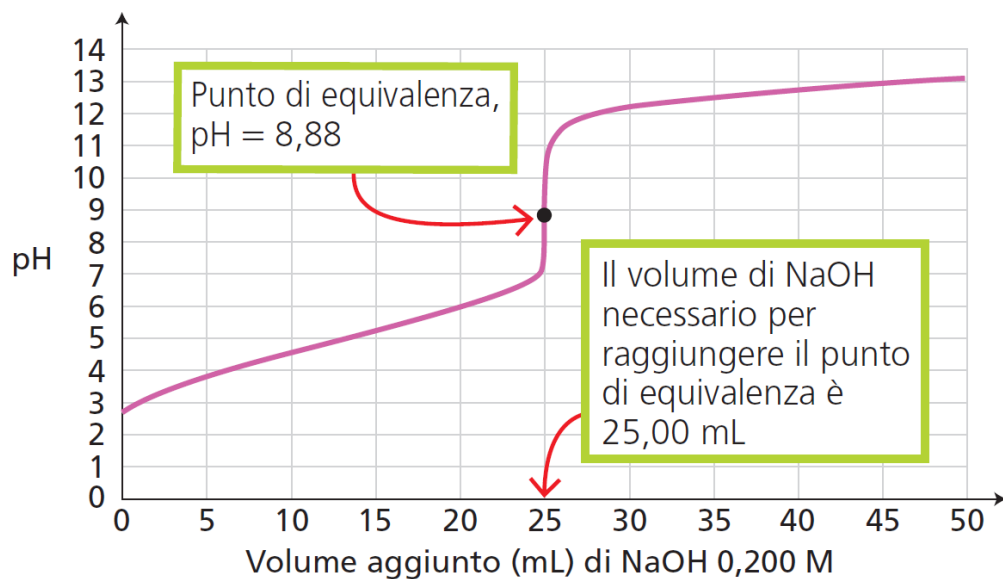
Titolazione di 25,00 mL di HCl 0,200 M con NaOH 0,200 M.

# Le titolazioni acido-base

Curva di titolazione di un **acido debole** con una **base forte**.

Prima del punto di equivalenza per calcolare il pH dobbiamo usare  $K_a$ .

Dal punto di equivalenza in poi dobbiamo usare  $K_b$ .



Titolazione di 25,00 mL di acido acetico 0,200 M con NaOH 0,200 M.

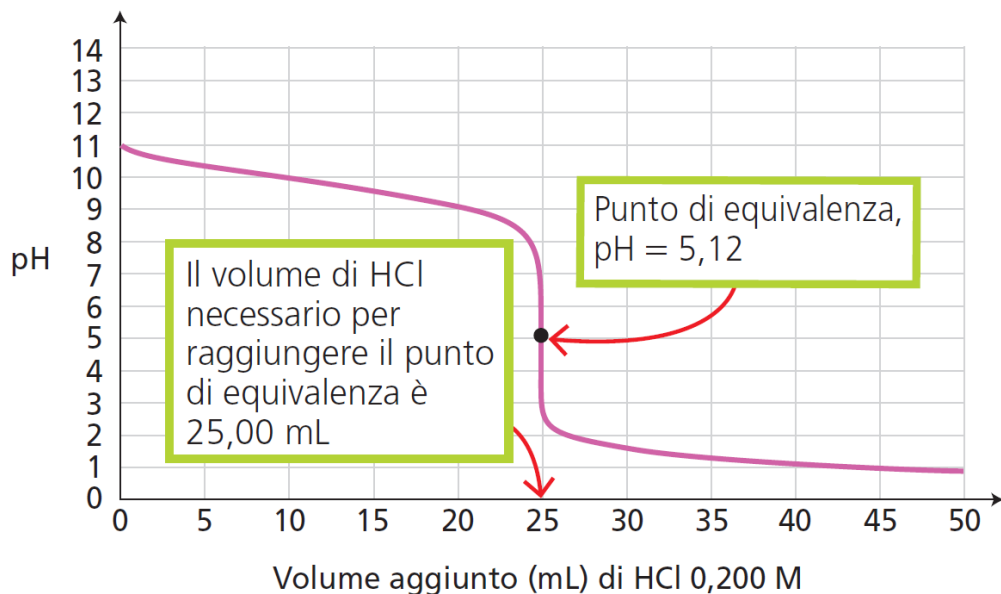


# Le titolazioni acido-base

Curva di titolazione di una **base debole** con un **acido forte**.

Prima del punto di equivalenza per calcolare il pH dobbiamo usare  $K_b$ .

Dal punto di equivalenza in poi dobbiamo usare  $K_a$ .



Titolazione di 25,00 mL di  $\text{NH}_3$  0,200 M con HCl 0,200 M.

# LA CHIMICA CON METODO

- ▶ **Come si prepara una titolazione acido-base?**

Uno studente ha a disposizione una soluzione di acido cloridrico di cui conosce approssimativamente la molarità (0,1 M) e di cui desidera determinare la concentrazione esatta. Trasferisce quindi 25,00 mL della soluzione in un recipiente e, dopo aver aggiunto qualche goccia di indicatore, inizia la titolazione facendo gocciolare dalla buretta una soluzione standard di NaOH 0,0775 M. Perviene al punto finale della titolazione dopo aver aggiunto al recipiente 37,46 mL esatti di soluzione standard. Qual è la molarità della soluzione di HCl?

# Titolazioni di ossidoriduzione

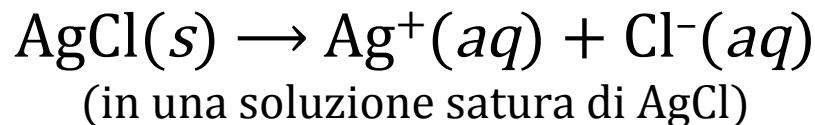


Nelle **titolazioni delle specie redox**, si utilizza una specie ossidante (o riducente) in soluzione per titolare una specie riducente (o ossidante) anch'essa in soluzione.

Per identificare il punto di fine titolazione si può sfruttare la variazione cromatica di un indicatore oppure di uno dei reagenti coinvolti nella reazione di ossidoriduzione.

# Sali insolubili ed equilibri in soluzione

Il **prodotto di solubilità**  $K_{ps}$  è la costante di equilibrio che si instaura, in una soluzione *satura*, tra il composto indisciolto e i corrispondenti ioni in soluzione.

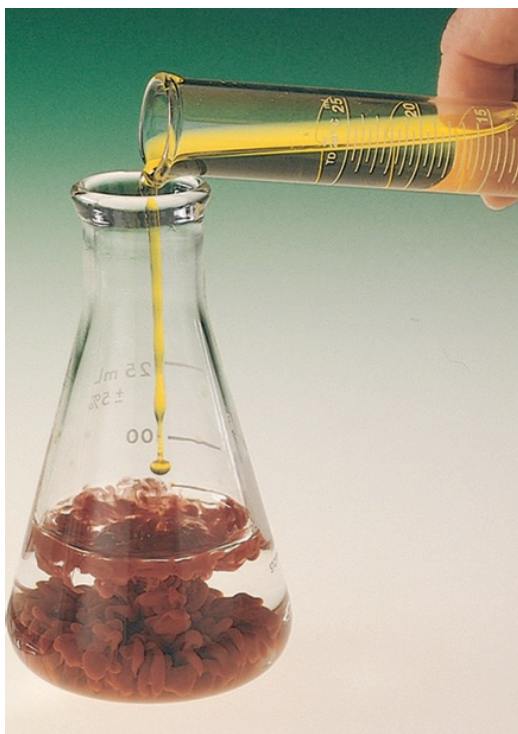


Sappiamo che l'equilibrio chimico non viene influenzato dalla presenza di solidi, quindi a una data temperatura:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{ps}$$

# Sali insolubili ed equilibri in soluzione

Nelle **titolazioni di precipitazione** il titolante deve reagire con l'analita per dare un composto insolubile.



**Metodo di Mohr:** metodo argentometrico che prevede l'uso di una soluzione di  $\text{AgNO}_3$  come titolante e dello ione cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) come indicatore che reagisce con  $\text{Ag}^+$  per dare  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , un composto rosso mattone, che si forma dopo che hanno reagito tutti gli ioni cloruro o bromuro presenti in soluzione.

# Sali insolubili ed equilibri in soluzione

Soluzioni *insature* → il prodotto ionico dipende dalla concentrazione del sale.

Soluzioni *sature* → il prodotto ionico è costante: solo in questo caso il prodotto ionico è uguale al prodotto di solubilità.

La concentrazione molare del sale nella sua soluzione satura è la **solubilità molare** ed è pari al *numero di moli di sale disciolte in un litro di soluzione satura*.

La solubilità molare si può usare per calcolare il valore di  $K_{ps}$ , assumendo che tutto il sale disciolto sia dissociato al 100% negli ioni che compaiono nella sua unità formula.

# Sali insolubili ed equilibri in soluzione



**Ione comune** → ione liberato in soluzione da due o più sali.

**Effetto dello ione comune:** la presenza di uno ione comune in una soluzione satura determina uno spostamento dell'equilibrio verso sinistra, causando la precipitazione di una certa quantità di composto.

**si forma precipitato**

**non si forma precipitato**

prodotto ionico  $> K_{ps}$  (*soluzione sovrasatura*)

{ prodotto ionico =  $K_{ps}$  (*soluzione satura*)

{ prodotto ionico  $< K_{ps}$  (*soluzione insatura*)

# LA CHIMICA CON METODO

▶ **Come si calcola  $K_{ps}$  dai dati di solubilità molare?**

La solubilità molare del cromato d'argento in acqua pura è  $6,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Qual è il valore di  $K_{ps}$  per  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  a questa temperatura?

▶ **Come si calcola la solubilità molare da  $K_{ps}$ ?**

Qual è la solubilità molare di  $\text{AgCl}$  in acqua pura a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ?

▶ **Come si calcola l'effetto dello ione comune?**

Qual è la solubilità molare di  $\text{PbI}_2$  in una soluzione di  $\text{NaI}$   $0,10 \text{ M}$ ?





## La chimica in Agenda

Gli studi rivelano che dall'inizio dell'età industriale gli oceani hanno assorbito circa il 25% del CO<sub>2</sub> antropogenico. Questo tuttavia, ha come conseguenza una diminuzione, solo apparentemente insignificante, del pH degli oceani.

Ciò dipende principalmente dal funzionamento del sistema tampone, descritto da questa equazione:



L'effetto tampone delle acque oceaniche dipende quindi dalla concentrazione relativa di tre specie chimiche diverse (CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). Per semplificare: CO<sub>2</sub> aumenta l'acidità, gli ioni CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> contribuiscono a contenere l'aumento. Questo sistema tampone costituisce un sistema di feedback negativo.