

## Cap.10

## Acidi e basi

### -----Acidi/basi secondo Arrhenius

La prima definizione di acido e di base si deve al chimico svedese Svante Arrhenius (premio Nobel per la teoria sulla dissociazione elettrolitica). Egli definì:

**acido** = molecola che, dissociandosi, fornisce ioni  $\text{H}^+$

**base** = molecola che, dissociandosi, fornisce ioni  $\text{OH}^-$

perciò, per un acido  $\text{HA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$  (es.  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ )

mentre per una base  $\text{BOH} \rightarrow \text{B}^+ + \text{OH}^-$  (es.  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )

Ma la definizione non si adatta per sostanze come  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , che pure rendono acida o basica una loro soluzione acquosa, oltre a trascurare che, per esempio,  $\text{NaOH}$  non è "una molecola" definita.

### -----Acidi/basi secondo Brønsted-Lowry

Più corretta e completa è la definizione di J.N. **Brønsted** e di T.M. **Lowry** del 1923, che introduce il concetto di **acido e base coniugati**:

**acido** = donatore di protoni

**base** = accettore di protoni

**acidi** =  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , etc.

**Basi** =  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , etc.

Le sostanze che possono comportarsi sia da acidi che da basi, a seconda dell'ambiente in cui si trovano ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ , etc.) sono dette **anfiprotiche**.

Si chiama **base coniugata di un acido AH** quella che deriva da quell'acido e viceversa, in generale in una reazione acido/base secondo Brønsted/Lowry

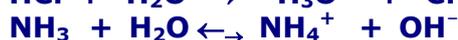


Nella quale  $\text{AH}$  e  $\text{A}^-$  rappresentano una coppia coniugata che differisce per la presenza del protone e analogamente sono coniugati  $\text{B}$  e  $\text{HB}^+$

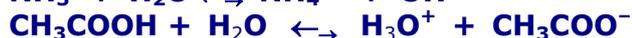
Esempi



$\text{HCl}$  acido secondo Brønsted/Lowry



$\text{NH}_3$  base secondo Brønsted/Lowry



La base  $\text{NH}_3$  e l'acido  $\text{CH}_3\text{COOH}$  rappresentano due esempi di acidi/basi deboli.

### -----Acidi/basi secondo Lewis

Una ulteriore generalizzazione nella definizione di acido è dovuta alla teoria di G.N. **Lewis** (1923), valida anche per sistemi non acquosi.

**acido** = sostanza che **può accettare una coppia di elettroni**

**base** = sostanza che **può cedere una coppia di elettroni** non impegnati in legami chimici.

Così si possono giustificare tutte le situazioni possibili. Esempi di coppie acido-base di Lewis con caratteristiche diverse:

**Acido + base →**



La teoria di Lewis è molto generale, ma poiché spesso si opera in ambiente acquoso, nella trattazione che segue si farà riferimento alla teoria di **Brønsted-Lowry**. Per essa, la forza di un acido corrisponde alla sua tendenza a cedere un protone ad una base.

**Scala di acidità** di una serie di sostanze acide e di basicità delle corrispondenti basi coniugate. Se l'acido è forte, la sua base coniugata è debole e viceversa.

	acido <b>AH</b>	base coniugata <b>A<sup>-</sup></b>		
↓ acidità massima	<b>HClO<sub>4</sub></b>	<b>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	↑ basicità minima	
	<b>HMnO<sub>4</sub></b>	<b>MnO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>		
	<b>HClO<sub>3</sub></b>	<b>ClO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>		↓
	<b>HI</b>	<b>I<sup>-</sup></b>		↓
	<b>HCl</b>	<b>Cl<sup>-</sup></b>		↓
	<b>HSO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>		↓
	<b>HNO<sub>2</sub></b>	<b>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>		↓
	<b>HF</b>	<b>F<sup>-</sup></b>		↓
	<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>	<b>CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup></b>		↓
	<b>HClO</b>	<b>ClO<sup>-</sup></b>		↓
	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	<b>NH<sub>3</sub></b>		↓
	<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>		↓
	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>OH<sup>-</sup></b>		↓
	acidità minima			

**Gli acidi si distinguono in :**

--**idracidi**, quando non contengono ossigeno, come gli acidi alogenidrici: acido iodidrico **HI**, acido bromidrico **HBr**, acido cloridrico **HCl**, acido fluoridrico **HF**; e ancora l'acido solfidrico **H<sub>2</sub>S** e l'acido cianidrico **HCN**.

--**ossoacidi** di formula generale **H<sub>x</sub>XO<sub>y</sub>** Possiamo dedurre quale sia **la forza di un ossiacido** in base a una regola (Pauling) che prende in considerazione il numero di atomi di ossigeno legati all'atomo centrale: questi rendono (per elettronegatività) più polare il/i legame/i O-H e più acida la molecola.

Dalla formula generale riscritta come **(HO)<sub>n</sub>XO<sub>m</sub>**, se

- m = 0, (OH)<sub>n</sub>X** acidi debolissimi (**HClO, H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>**)
- m = 1, (OH)<sub>n</sub>XO** acidi deboli e medi (**HClO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>**)
- m = 2, (OH)<sub>n</sub>XO<sub>2</sub>** acidi forti (**HClO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**)
- m = 3, (OH)<sub>n</sub>XO<sub>3</sub>** acidi fortissimi (**HClO<sub>4</sub>**)

## Autoprotolisi dell'acqua - pH

Gli equilibri in soluzione acquosa sono particolarmente importanti in molti sistemi chimici e in tutti i sistemi biologici e geologici. E' essenziale perciò conoscere alcune caratteristiche dell'acqua, fondamentali per la comprensione di buona parte dei processi che riguardano l'uomo e l'ambiente in cui vive.

Si è visto che l'acqua secondo **Brønsted-Lowry** si comporta sia da acido che da base e quindi una piccola parte delle molecole è dissociata secondo la reazione (**autoprotolisi dell'acqua**):



in cui  **$\text{H}_3\text{O}^+$  = ione idrossonio (ossonio)**  
e  **$\text{OH}^-$  = ione idrossido**

L'equilibrio ha ovviamente una sua costante, ma poiché la concentrazione di  $\text{H}_2\text{O}$  è costante, essa può venire conglobata nella **costante di equilibrio** e si ottiene così:

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

La  **$K_w$ , prodotto ionico dell'acqua**, vale  **$1.00 \times 10^{-14}$**  a 25°C.

Nell'acqua pura è ovviamente  **$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol / L}$**

Ricorda, **[X]** indica una specie espressa in unità di concentrazione **moli/L**

**$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$**  a 25°C ! Poiché la reazione di dissociazione è endotermica, questa aumenta all'aumentare della temperatura (a 40 °C  **$K_w = 2.95 \times 10^{-14}$** , a 60 °C  **$K_w = 9.5 \times 10^{-14}$** )

Questo significa che in acqua pura, a 50°, la concentrazione  **$[\text{H}_3\text{O}^+]$**  è maggiore che a 25°.

**Nota:** come l'acqua, anche l' **$\text{NH}_3$  allo stato liquido** presenta il fenomeno di **autoprotolisi** (una molecola funge da acido, un'altra eguale da base).



Questo fenomeno è comprovato dal fatto, per esempio, che, come l' **$\text{H}_2\text{O}$** , anche l' **$\text{NH}_3$**  liquida permette il passaggio di elettricità, cosa che non potrebbe avvenire se non fossero presenti ioni nella soluzione.

## Determinazione del pH

Per i chimici (e biologi, microbiologi, biochimici, medici, geologi, ecc.) è fondamentale definire una unità di misura dell'acidità delle soluzioni, cioè della concentrazione di  **$[\text{H}_3\text{O}^+]$** . Poiché è scomodo usare numeri molto piccoli o esponenziali in base 10, si preferisce utilizzare una **nuova unità di misura**, il **pH**.

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

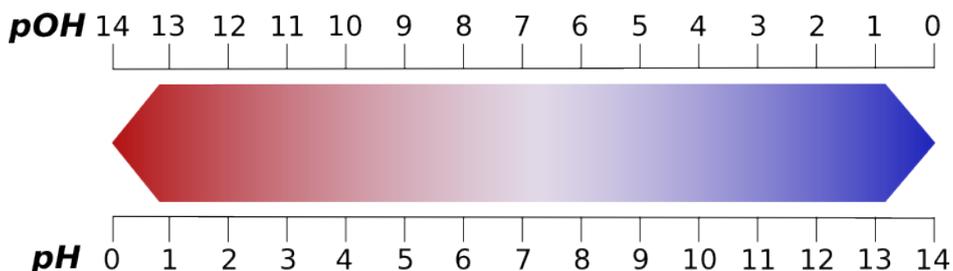
nella quale "**p**" rappresenta un operatore matematico,  **$-\log$  (in base 10)**, perciò il pH è definito perciò come il **logaritmo decimale della concentrazione molare degli ioni idrogeno, con segno negativo**.

“p” è un operatore matematico ed è applicabile a qualunque grandezza la cui misura sia esprimibile come un esponenziale in base 10, es  $pK_w = -\log K_w = 14$ . Allora:

A 25° C,  $K_w = [H_3O^+] [OH^-]$

$pK_w = pH + pOH = 14$

E' utile allora definire una **scala per il pH (e per il pOH** cui è legato attraverso il **pK<sub>w</sub>**)



**pH < 7** indica una **soluzione acida**

**pH = 7** indica una **soluzione neutra**

**pH > 7** indica una **soluzione basica**

Seppur usualmente il range della scala di pH/pOH è indicato 0-14, le scale **non** iniziano a 0 e **non** terminano a 14: questi valori corrispondono semplicemente a soluzioni che contengano 1 sola mole/litro di acido o base forte.

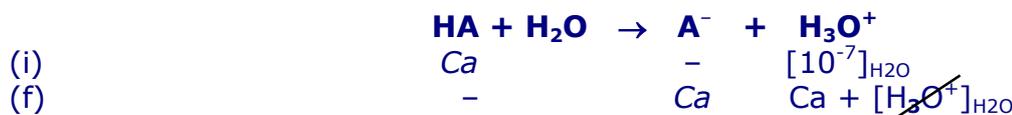
Ad esempio una soluzione concentrata 10 M di HCl ha infatti pH = -1 e pOH = 15.

Poiché **K<sub>w</sub>** a una data T è costante potremo ricavare mediante semplici calcoli le concentrazioni relative di **[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]** e **[OH<sup>-</sup>]**.

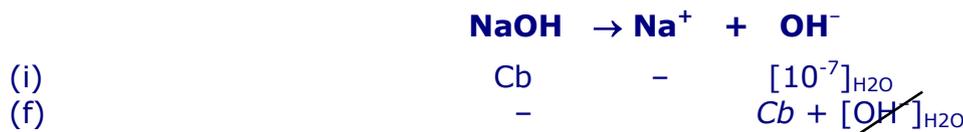
### Determinazione del pH – Soluzione di acidi o basi forti

**Acidi e basi forti** sono **elettroliti forti**, cioè sono completamente dissociati.

In una soluzione contenente un **acido forte**, anche se in alte concentrazioni, la reazione di **dissociazione** è quasi **totale** e quantitativamente spostata a destra



Per le **basi forti**, anche se in alte concentrazioni, la reazione di **dissociazione** è quasi **totale**, quantitativamente spostata a destra, esempio



Nelle reazioni di dissociazione  $[10^{-7}]_{\text{H}_2\text{O}}$  indica nel primo caso la concentrazione di  $H_3O^+$ , nel secondo la concentrazione di  $OH^-$  proveniente dalla dissociazione dell'acqua.

Questa quantità può essere trascurata poichè nella  $2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$ , la presenza di un acido (che libera  $H_3O^+$ ) o di una base (che libera  $OH^-$ ) farà retrocedere l'equilibrio (*per il principio di Le Chatelier* !)

Pertanto, se  $C_a$  è la concentrazione iniziale dell'acido forte monoprotico, allora  $[H_3O^+] = C_a$  e, se  $C_b$  è la conc. iniziale di una base forte (NaOH), allora  $[OH^-] = C_b$

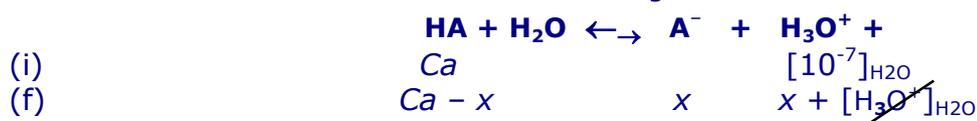
In entrambi i casi viene modificato il rapporto esistente nell'acqua tra  $H_3O^+$  e  $OH^-$ .

### Determinazione del pH – Soluzione di acidi o basi deboli

**Acidi e basi deboli** sono **elettroliti deboli**, cioè sono parzialmente dissociati e l'equilibrio in soluzione è regolato dalla costante **Ka** o **Kb**.

Per acidi e basi molto forti la **K** non viene riportata poiché è molto alta (e poco significativa).

Se un acido è debole in soluzione esso darà luogo alla reazione di dissociazione

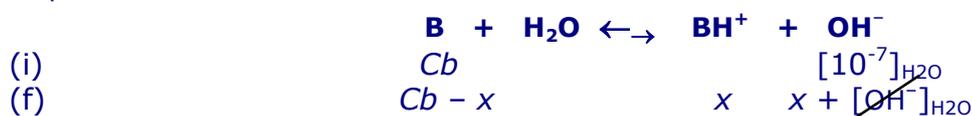


La reazione di equilibrio è caratterizzata da una costante **Ka** che esprime quantitativamente la **forza di un acido**. Si raggiunge una **situazione di equilibrio**, con concentrazioni misurabili di **HA, A<sup>-</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>**. L'espressione analitica della Ka è

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

nella quale la concentrazione  $[H_2O]$  è conglobata nella Ka (dato che la sua concentrazione è costante)

Analogamente per le **basi deboli** caratterizzate da una costante **Kb** in soluzione si instaura l'equilibrio



e l'espressione analitica della Kb è

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

Pertanto nelle reazioni di dissociazioni di un acido (o di una base) forte (o debole) **si trascura la dissociazione dell'acqua**  $2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$ , perché quest'ultima è ridotta (equilibrio spostato a sinistra) per la presenza dell'acido (o della base): *Effetto dello ione a comune* (v. principio di Le Chatelier).

**NOTA:** Non si può trascurare la dissociazione dell'acqua se la concentrazione dell'acido (o della base) è molto piccola !

E' perciò possibile, se si conosce la **Ka** (o la **Kb**) e la concentrazione dell'acido (o della base), determinare il **pH** della soluzione utilizzando le relazioni:

$$\begin{aligned}
 K_a &= \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = \frac{x^2}{C_a - x} \cong \frac{x^2}{C_a} \\
 K_b &= \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{x^2}{C_b - x} \cong \frac{x^2}{C_b}
 \end{aligned}$$

Negli esempi che tratteremo possiamo assumere la concentrazione dell'acido e della base uguale alla concentrazione iniziale

$$C_a - x \cong C_a$$

$$C_b - x \cong C_b$$

Ciò ci semplifica i calcoli!

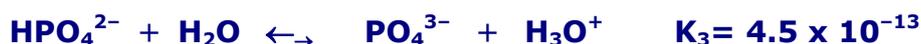
### Acidi poliprotici

$H_2CO_3$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_3$ ,  $H_2SO_4$ , sono acidi poliprotici, contengono cioè più di un atomo di idrogeno ionizzabile.

Questi si dissociano per stadi con costanti di equilibrio diverse per ogni stadio. L'anione formato nel primo stadio produce un altro protone ( $H_3O^+$ ) nel secondo:



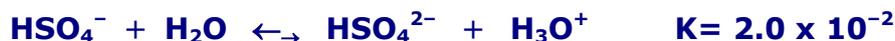
Nota: L'acido carbonico si forma in una soluzione acquosa di  $CO_2$



**Nota:** L'acido fosforico è presente nella Coca Cola

Ad ogni stadio l'acido (l'anione) diventa progressivamente più debole come può essere evidenziato dal valore numerico di K. In altri termini il primo stadio è quello più importante e il pH dipende dal grado di questa ionizzazione.

L'acido solforico è un acido particolare: si comporta da acido forte per la prima dissociazione, da debole per la seconda ionizzazione



...e la specie indissociata,  $H_2SO_4$ , **non** è presente in soluzione.

### Reazioni di neutralizzazione

Un acido è neutralizzato da una base e viceversa secondo una reazione che porta alla formazione del corrispondente sale come negli esempi riportati:

Acido forte/base forte



Acido debole/base forte



Acido forte /base debole



Acido debole /base debole



Perché la reazione acido/base è una reazione molto veloce e completa ?

Se consideriamo la reazione,



tenendo conto che  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  sono ioni spettatori, la neutralizzazione avviene secondo l'equazione ionica netta :



Questa reazione risulta l'inverso dell'autoprotolisi dell'acqua, e la relativa costante di K di equilibrio è l'inverso di  $K_w$

$$K = 1/K_w = 10^{14}$$

ad indicare che la reazione va a completezza.

Si vedrà nelle prossime lezioni come le reazioni tra acidi **forti** e basi **forti** portino ad una soluzione neutra ( $\text{pH}=7$ ), mentre le soluzioni saline di sali derivati da acidi forti/basi deboli ( **$\text{NH}_4\text{Cl}$** ) oppure da acidi deboli /basi forti ( **$\text{CH}_3\text{COONa}$** ) forniscono rispettivamente un pH acido o basico.

## Calcolo del pH soluzioni di acido/base forte e acido/base debole

**NOTA** : Nei calcoli numerici che seguono si trascura la dissociazione dell'acqua !

**(1) Calcolare il pH di una soluzione di  $1.34 \times 10^{-2}$  M di  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .**

L'idrossido di Ba è una base forte



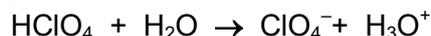
Ogni mole di  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  si dissocia a dare 2 moli di  $\text{OH}^-$ . La concentrazione degli ioni idrossido è quindi :  $[\text{OH}^-] = 2 \times 1.34 \times 10^{-2} = 2.28 \times 10^{-2}$

$$\text{da cui } \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 2.28 \times 10^{-2} = 1.572$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 12.428$$

**(2) Calcolare il pH e la concentrazione delle specie ioniche in una soluzione  $3.42 \times 10^{-1}$  M di  $\text{HClO}_4$ .**

L'acido perclorico è una acido forte



Dalla dissociazione di  $3.42 \times 10^{-1}$  moli di  $\text{HClO}_4$  derivano  $3.42 \times 10^{-1}$  moli di  $\text{ClO}_4^-$  e  $3.42 \times 10^{-1}$  moli di  $\text{H}_3\text{O}^+$

Le concentrazioni delle specie ioniche sono pertanto

$$[\text{ClO}_4^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 3.42 \times 10^{-1} \text{ M}$$

$$\text{Il pH della soluzione è } -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 3.42 \times 10^{-1} = 0.466$$

**(3) Una soluzione acquosa 0.10 M di acido lattico  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$  ha un pH = 2.43.**

**Si calcoli la costante di ionizzazione  $K_a$  dell'acido lattico e la concentrazione dello ione lattato  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}^-$  all'equilibrio.**

$$\text{pH} = 2.43, \text{ da cui } [\text{H}_3\text{O}^+] = 3.71 \times 10^{-3}$$

Dalla reazione di eq.,  $AH + H_2O \leftrightarrow A^- + H_3O^+$

$$[A^-] = [H_3O^+] = 3.71 \times 10^{-3}$$

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = \frac{(3.71 \times 10^{-3})^2}{0.10 - 3.71 \times 10^{-3}} = 1.43 \times 10^{-4}$$

**(4) La costante di ionizzazione  $K_b$  di una base debole organica B, è  $4.0 \times 10^{-9}$ . Si calcoli il pH e le concentrazioni all'equilibrio di  $OH^-$  ed  $BH^+$  in una soluzione 0.04 M della base.**

Dalla reazione di equilibrio,  $B + H_2O \leftrightarrow BH^+ + OH^-$

$$K_b = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]} = \frac{x^2}{0.04 - x} = 4.0 \times 10^{-9}$$

da cui (trascurando x al denominatore)  $x = [BH^+] = [OH^-] = 1.26 \times 10^{-5}$

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log 1.26 \times 10^{-5} = 4.89$$

$$pH = 14 - pOH = 9.11$$

La base B all'equilibrio avrà una concentrazione  $[B] = 0.04 - x = \sim 0.04$  M

#### **ESERCIZI** – reazioni acido base.

Per ciascuno dei seguenti casi indicare se il pH della soluzione è maggiore, minore o uguale a 7:

25 mL di  $HNO_3$  0.90 M sono mescolati con 25 mL di NaOH 0.45 M

25 mL di HCl 0.10 M sono mescolati con 12.5 mL di NaOH 0.20 M

25 mL di HBr 0.10 M sono mescolati con 25 mL di KOH 0.20 M

## Sali poco solubili – Equilibri eterogenei

Fino ad ora abbiamo trattato soluzioni acquose che sono sistemi omogenei, ma talvolta si presentano anche sistemi eterogenei in cui sono coinvolti **equilibri eterogenei**, molto importanti nella chimica analitica. Generalmente questi sono legati alla presenza di **sali poco solubili** che, in quanto sali, sono elettroliti forti.

**NOTA** : Sali di  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  e  $\text{NH}_4^+$  sono solubili. Sono solubili anche tutti i sali contenenti gli anioni acetato e nitrato. I cloruri, bromuri sono solubili tranne composti contenenti ioni di atomi pesanti ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , ...). Sono insolubili i sali contenenti ioni solfuro ( $\text{S}^{2-}$ ), carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), solfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), idrossidi ( $\text{OH}^-$ ), tranne ovviamente quelli dei metalli alcalini e  $\text{NH}_4^+$ .

Consideriamo un sale poco solubile **AB**: questo si dissocia:  $\text{AB}_{(s)} \leftrightarrow \text{A}^-_{(aq)} + \text{B}^+_{(aq)}$

$$K = \frac{[\text{B}^+][\text{A}^-]}{[\text{AB}]}$$

ma poiché il sale poco solubile è presente come **corpo di fondo**, la sua concentrazione **[AB]** è costante e viene conglobata nella K. L'espressione per l'equilibrio eterogeneo diviene

$$K_{PS} = [\text{A}^-][\text{B}^+]$$

**K<sub>PS</sub>** è chiamato **prodotto di solubilità** ed è definito a 25 °C (solvente acqua)

**K<sub>PS</sub>** è strettamente legato alla **solubilità s** del sale

**Solubilità** (in mol/L o g/L) = **quantità massima del sale che può essere sciolta in una data quantità di solvente a una certa T.**

Sono noti i **prodotti di solubilità** a 25 °C di moltissimi sali poco solubili; per alcuni si tratta di valori veramente bassi:

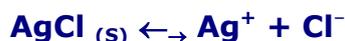
sale	K <sub>PS</sub>	sale	K <sub>PS</sub>
<b>CaSO<sub>4</sub></b>	<b>2.4x10<sup>-5</sup></b>	<b>BaSO<sub>4</sub></b>	<b>1.1x10<sup>-10</sup></b>
<b>SrCrO<sub>4</sub></b>	<b>3.6x10<sup>-5</sup></b>	<b>AgCl</b>	<b>1.6x10<sup>-10</sup></b>
<b>Ca(OH)<sub>2</sub></b>	<b>1.3x10<sup>-6</sup></b>	<b>Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub></b>	<b>1.2x10<sup>-12</sup></b>
<b>BaF<sub>2</sub></b>	<b>1.7x10<sup>-6</sup></b>	<b>AgBr</b>	<b>7.7x10<sup>-13</sup></b>
<b>PbSO<sub>4</sub></b>	<b>1.8x10<sup>-7</sup></b>	<b>AgCN</b>	<b>1.6x10<sup>-14</sup></b>
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	<b>8.7x10<sup>-9</sup></b>	<b>AgI</b>	<b>1.5x10<sup>-16</sup></b>

*Prodotti di solubilità di alcuni sali a 25 °C*

E' interessante notare che dal **K<sub>PS</sub>** del **CaCO<sub>3</sub>**, costituente principale dei marmi, si può calcolare una solubilità di ca. **9x10<sup>-5</sup> mol/L** mentre per il **CaSO<sub>4</sub>**, prodotto di degrado dei marmi a causa delle piogge acide, la solubilità è di ca. **5x10<sup>-3</sup> mol/L**, cioè quasi 60 volte maggiore: per tale ragione, quando il carbonato viene trasformato in solfato dall'acido solforico trasportato dall'acqua piovana, parte del materiale viene dilavato.

Esempi di calcolo della solubilità del sale dal valore di Kps

**Cloruro di argento**. Se **s** rappresenta la **solubilità** del sale in mol/L,



dalla stechiometria del sale, la concentrazione di  $[\text{Ag}^+] = s$ ,  $[\text{Cl}^-] = s$ , per cui

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = (s) (s) = s^2$$

dalla quale si ricava la **solubilità**:  $s = \sqrt{K_{ps}}$  (mol/L)

Per ottenere la solubilità **s'** in g/L  $s' \text{ (g/L)} = s \text{ (mol/L)} \times \text{(peso formula)}$

Esempio,  $K_{ps}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$ ,  $s = 1.34 \times 10^{-5}$  mol/L

$$s' = s \times \text{MM g/mol} = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times 143.5 = 1.9 \times 10^{-3} \text{ g/L}$$

-----

**Fluoruro di calcio**. Se **s** rappresenta la **solubilità** del sale in mol/L,



dalla stechiometria del sale, la concentrazione di  $[\text{Ca}^{2+}] = s$ ,  $[\text{F}^-] = 2s$ , per cui

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = (s) (2s)^2 = 4s^3$$

Dalla quale si ricava la **solubilità**:  $s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}}$

$K_{ps}(\text{CaF}_2) = 3.4 \times 10^{-11}$ ,  $s = [\text{Ca}^{2+}] = 2.0 \times 10^{-4}$  mol/L

$$s' = s \times \text{MM g/mol} = 2.1 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \times 78 \text{ g/mol} = 1.59 \times 10^{-2} \text{ g/L}$$

-----

**Fosfato di calcio** (costituente le ossa)



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3s)^3 (2s)^2 = 108 s^5 \quad \text{dalla quale } s = \sqrt[5]{\frac{K_{ps}}{108}}$$

-----

**Calcolo del Kps** nota la **solubilità** del sale  $\text{CaSO}_4$  (0.64 g/L).

Calcoliamo la solubilità in mol/L,  $s = \frac{0.64 \text{ g/L}}{136.2 \text{ g/mol}} = 4.6 \times 10^{-3}$  mol/L

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = s^2 = (4.6 \times 10^{-3})^2 = 2.2 \times 10^{-5}$$

-----

La conoscenza dei prodotti di solubilità (e della solubilità) ci permette di valutare se un sale precipiterà o meno dalla soluzione.

**Esempio:** 5L di una soluzione acquosa contengono 1.33 mg di ioni  $\text{Ba}^{2+}$  e 17.8 mg di  $\text{SO}_4^{2-}$ . Verificare se il sale poco solubile  $\text{BaSO}_4$  che ha una  $K_{ps} = 1.10 \times 10^{-10}$  precipita

Calcoliamo la concentrazione degli ioni:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{1.33 \times 10^{-3} \text{ g} / 137.3}{5 \text{ L}} = 1.94 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$
$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{17.8 \times 10^{-3} \text{ g} / 96}{5 \text{ L}} = 3.71 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$Q = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = (1.94 \times 10^{-6})(3.71 \times 10^{-5}) = 7.20 \times 10^{-11} < K_{ps}$$

Il prodotto è minore di  $K_{ps}$  e la soluzione è sottosatura; il sale **non** precipita.

### effetto dello ione comune

Cosa succede se alla soluzione di un sale poco solubile viene aggiunto uno degli ioni costituenti il sale ?

Poiché a quella  $T$ , il  $K_{ps}$  è costante, dovrà diminuire la concentrazione dell'altro ione (e dovrà precipitare, cioè separarsi dalla soluzione, una certa quantità di sale). Questo è detto **effetto dello ione comune** ed è una conseguenza del **principio di Le Chatelier**.

Per una soluzione di **AgCl** in acqua abbiamo calcolato una solubilità pari a  
 $s = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

Calcoliamo ora la solubilità di **AgCl** in una soluzione di **NaCl 0.01 M**. L'equilibrio dovrà tener conto della presenza degli ioni cloruro provenienti da NaCl



All'equilibrio

La  $[\text{Ag}^+] = s$ , quella di  $[\text{Cl}^-] = s+0.01 \text{ M}$  dove 0.01 M è la concentrazione degli ioni cloruro provenienti da NaCl. Inserendo nella  $K_{ps}$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = (s) (s+0.01) \cong s (0.01 \text{ M})$$

Nella quale si è posto  $(s+0.01) = (0.01 \text{ M})$ , perché la solubilità è molto piccola. Infatti,

$$s = K_{ps} / 0.01 = 1.8 \times 10^{-10} / 0.01 = 1.8 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

la solubilità e quindi la concentrazione di  $\text{Ag}^+$  si riduce considerevolmente.

Analogamente la solubilità di **CaF<sub>2</sub>** in una soluzione (o dopo aggiunta) **5x10<sup>-3</sup> M di NaF**



All'equilibrio

La  $[\text{Ca}^{2+}] = s$ ,  $[\text{F}^-] = 2s + 5 \times 10^{-3} \text{ M}$  dove  $5 \times 10^{-3} \text{ M}$  è la concentrazione degli ioni fluoruro provenienti da NaF

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = (s) (2s+5 \times 10^{-3} \text{ M})^2 \cong s (5 \times 10^{-3} \text{ M})^2$$

$$s = K_{ps} / 0.01 = 3.9 \times 10^{-11} / 5 \times 10^{-3} = 1.56 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

---Questo effetto viene utilizzato, per esempio, per ridurre la concentrazione di ioni pericolosi nelle acque di scarico industriali.

### ESERCIZIO

a) Calcolare il **K<sub>ps</sub>** del sale Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nota la **solubilità** che è pari a 0.034 g/L.

Calcoliamo la solubilità in mol/L,  $s = \frac{0.034 \text{ g/L}}{275.7 \text{ g/mol (MM)}} = 1.23 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

L'equilibrio eterogeneo presente in soluzione è



Se s (solubilità) moli/L vanno in soluzione, conc ione Ag<sup>+</sup> = 2s, conc ione CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> = s.

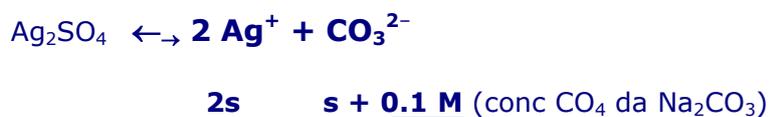
Sostituendo nell'espressione della K<sub>ps</sub>,

$$K_{PS} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]^2 = (2s)^2 (s) = 4 s^3 = 4 (1.23 \times 10^{-4})^3 = 7.5 \times 10^{-12}$$

b) Se in soluzione è presente Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in conc 0.1M la solubilità di Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> diminuisce per effetto dello ione a comune

RICORDA: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sale solubile, [Na<sup>+</sup>] = 0.2M, [CO<sub>3</sub>] = 0.1M

e quindi



$$K_{PS} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]^2 = (2s)^2 (s + 0.1 \text{ M})$$

↓  
qui **s** si trascura perchè piccola rispetto alla conc di CO<sub>3</sub> da Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

$$K_{PS} = (2s)^2 (0.1 \text{ M})$$

$$s = \sqrt{\frac{K_{PS}}{4 \times 0.1}} = \sqrt{\frac{7.5 \times 10^{-12}}{0.4}} = 4.33 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

un valore piu' piccolo di quello ottenuto in acqua pura (1.23x10<sup>-4</sup> mol/L) !