

OSSIDAZIONE E RIDUZIONE

Bisogna definire una nuova grandezza: il “numero di ossidazione”.

Il concetto deriva da considerazioni sul fatto che un atomo, legato con altri atomi modifica la struttura elettronica esterna che possedeva prima di dar luogo al legame.

Nel caso di una molecola o di uno ione covalente, la valenza di ciascuno degli atomi che li costituiscono non viene data come “elettronegatività”, ma come “numero di ossidazione”.

Il valore del numero di ossidazione è uguale in valore e segno all’elettronegatività che avrebbe l’atomo ossidato.

es. Nel caso dell’acido cloridrico HCl i numeri di ossidazione degli atomi H, Cl sono rispettivamente +1 e -1.

In ogni reazione redox, nella quale compaiono ioni, la somma delle cariche deve essere uguale nei due membri.

Uno stesso elemento può presentare numeri di ossidazione diversi in molecole diverse ed anche nella stessa molecola; in tale caso è necessaria la presenza di almeno due atomi dell’elemento considerato.

2) Il numero di ossidazione di un atomo in una specie elettromagnetica è sempre zero: Al, H₂, Fe etc.

Se in una molecola sono noti tutti i numeri di ossidazione di tutti gli atomi meno uno, poiché la somma algebrica dei numeri di ossidazione dei singoli atomi deve essere zero, il numero di ossidazione sconosciuto si trova per differenza.

es. L’ossigeno ha numero di ossidazione -2, l’idrogeno +1



$$-8(\text{ossigeno}) + 2(\text{idrogeno})$$

$$\text{S}(\text{zolfo}) = +6$$

Il concetto di numero di ossidazione è essenziale per le equazioni chimiche di ossido – riduzione.

I fenomeni di ossidazione e riduzione sono alla base delle innumerevoli reazioni chimiche nelle quali si ha scambio di elettroni fra le specie reagenti. I concetti essenziali sono i seguenti:

1) La specie chimica che perde elettroni si ossida;

2) La specie chimica che acquista elettroni si riduce;

3) Non può esistere una sola ossidazione o riduzione, perché nelle reazioni chimiche non esistono elettroni isolati, esistono quindi soltanto reazioni di ossidoriduzione.

4) L’elettrone o gli elettroni ceduti dalla specie chimica A che si ossida debbono essere acquistati da un’altra specie chimica B che si riduce; se manca la specie B ossidante, la specie A non si ossida, e viceversa.

5) Il numero di elettroni ceduti dal riducente è uguale, in ogni reazione, al numero di elettroni acquistati dall’ossidante.

6) Durante lo svolgersi di una reazione di ossidoriduzione il riducente si ossida, l’ossidante si riduce.

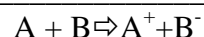
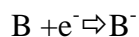
Solo idealmente possiamo scindere una reazione redox nelle due reazioni separate di ossidazione e di riduzione. In realtà sono contemporanee e costituiscono un’unica reazione.

es.

Semireazione di ossidazione di A



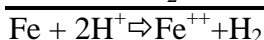
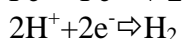
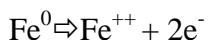
Semireazione di riduzione di B



la specie B ha ossidato la specie A ad A⁺ e si è ridotta a B⁻

Esistono delle particolari reazioni redox nelle quali un unico elemento, durante la reazione, in parte si ossida e in parte si riduce, mettendo in gioco in ciascuno dei due fenomeni un ugual numero di elettroni. Tali reazioni sono indicate come DISPROPORZIONI o DISMUTAZIONI

es.



SOLUZIONI DI NON ELETTROLITI – LORO PROPRIETA'

Le soluzioni sono dispersioni omogenee di due o più specie chimiche una nell'altra, in proporzioni variabili a piacere entro un campo definito di valori.

Le particelle delle sostanze disperse hanno usualmente dimensioni dell'ordine di pochi ...

(molecole, ioni, atomi) e non sono distinguibili con mezzi ottici. La soluzione più semplice è costituita da un'unica specie chimica come solvente e da un'unica specie chimica come soluto.

es. zucchero sciolto in acqua

Possono esistere soluzioni in cui il solvente è costituito da più specie chimiche fra loro solubili, ed i soluti sono più di uno.

es. zucchero, cloruro di sodio disciolti in una miscela di acqua ed acetone.

Si indica con il nome di solvente il componente della soluzione che si presenta nello stato di aggregazione di questa, e il soluto l'altro. Unendo zucchero (solido) ed acqua (liquido) la soluzione che si ottiene è liquida, quindi si dice che il solvente è l'acqua e il soluto lo zucchero-

Se solvente e soluto hanno lo stesso stato di aggregazione si indica solvente la specie chimica presente in quantità molecolarmente preponderanti rispetto all'altra, chiamata soluto. Alcune volte non è più possibile parlare di soluto o solvente.

es. acqua ed alcool etilico.

Tipi di soluzione

soluzioni gassose: miscele gassose es. aria

soluzioni liquide: possono essere costituite da

gas disciolto in un liquido $\Rightarrow \text{O}_2$ in H_2O

liquido disciolto in un liquido \Rightarrow acetone in acqua

solido disciolto in un liquido \Rightarrow zucchero in H_2O

soluzioni solide: possono essere costituite da

gas disciolto in un solido $\Rightarrow \text{H}_2$ in palladio

liquido disciolto in un solido $\Rightarrow \text{Hg}$ in Cd

solido disciolto in un solido $\Rightarrow \text{Cu}$ in Ag

Al passaggio in soluzione di una specie chimica corrisponde, nelle soluzioni reali, la formazione di legami fra molecole o atomi o ioni del soluto con quelle del solvente. La formazione di questi legami non deve però provocare modificazioni chimiche permanenti né del soluto né del solvente e deve essere possibile riottenere dalla soluzione, con mezzi fisici, soluto e solvente separati ed inalterati.

CONCENTRAZIONE DELLE SOLUZIONI

La composizione quantitativa di una soluzione, cioè la sua concentrazione (titolo), viene espressa in unità diverse a seconda dello scopo per cui tale dato viene richiesto. Le unità che esprimono la concentrazione di una soluzione possono essere divise in due gruppi.

unità basate sul rapporto fra peso del soluto (grammi, moli, equivalenti) e peso del solvente oppure della soluzione.

unità basate sul rapporto fra peso del soluto e volume della soluzione.

peso/peso
percentuale in peso
Frazione molare moli soluto/moli soluzione
Molalità

peso/volume
Molarità
Normalità

DEFINIZIONI

Percento in peso: grammi di soluto in 100g. di soluzione, ad esempio una soluzione acquosa contenente 10g di NaCl in 100g. è al 10% in peso.

Percento in volume: il volume di sostanza pura contenuto in 100 volumi di soluzione; viene usata generalmente per soluzioni alcoliche e simili.

Frazione molare: è il rapporto fra il numero di moli del soluto o del solvente e il numero di moli totali (moli solvente + moli soluto); è poco usato.

Molalità: numero di moli di soluto contenute in 1000g. di solvente. Fissare il peso del solvente significa fissarne, noto il peso molecolare, il numero di moli e pertanto la molalità ha il significato di un rapporto moli soluto/moli solvente; è poco usata.

Molarità (M): esprime il numero di moli di soluto contenuti in 1000cc(un litro) di soluzione.

Normalità (N): esprime il numero di grammi equivalenti di soluto contenuti in un litro di soluzione.

Per comprendere bene queste definizioni occorrono altri concetti fondamentali quali:

Peso atomico: si definisce peso atomico di un elemento la massa dell'atomo di quell'elemento riferita a 1/12 della massa dell'atomo di carbonio isotopo 12.

Peso molecolare: di una specie chimica è uguale alla somma dei pesi atomici degli atomi che costituiscono la molecola. Oggi si parla di PESO FORMULA, ma noi consideriamo PM.

es. $H_2O = 2P_a H + P_a O = 2 \cdot 1,008 + 16 = 18,016$ PM

Mole: si chiama mole di una sostanza una quantità di questa espressa in grammi e pari al peso atomico nel caso di un elemento, al peso molecolare nel caso di una molecola.

$n^\circ \text{ moli} = g/PM$

Peso equivalente: di un elemento è la quantità di esso che reagisce con un atomo di idrogeno, con combinazioni, sostituzioni, ossidazioni, riduzioni. E' dato dal peso atomico diviso la valenza.

$PE = PA/valenza$

es. $H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl$

Il PE del Cl è $PA/1 = 35,5/1 = 35,5$

Nel caso che invece vogliamo calcolare il PE di un elettrolita, questo è dato dal PM diviso la somma delle cariche anioniche o cationiche.

$PE = PM/cariche \text{ anioniche o cationiche}$

es. $HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$ $PE = PM/1 = 36,5/1 = 36,5$

$H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + SO_4^{2-}$ $PE = PM/2 = 98/2 = 49$

$Ba(OH)_2$ $PE = PM/2$

nel caso degli acidi = $PM/n^\circ H$

nel caso di basi = $PM/n^\circ OH$

$n^\circ eq = peso \text{ della sostanza}/PE$

es. Una soluzione contiene g. 3,65 di HCl in 1000 ml. Quanto è la molarità e normalità.

molarità = $n^\circ \text{ moli per litro} = g. \text{ soluto per litro}/PM = 3,65/36,5 = 0,1$

normalità = $n^\circ eq \text{ per litro} = g. \text{ soluto per litro}/PE = 3,65/36,5 = 0,1$

CINETICA CHIMICA

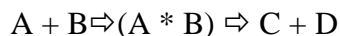
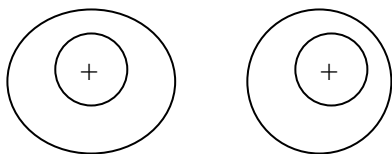
Affinché due o più molecole reagiscano fra loro è necessario:

che le molecole si urtino

che l'urto sia efficace, cioè che le molecole che si urtano possiedano energia sufficiente per far compenetrare le loro atmosfere elettroniche esterne dando così il via all'atto reattivo vero e proprio.

L'urto è maggiore quanto maggiore è la concentrazione.

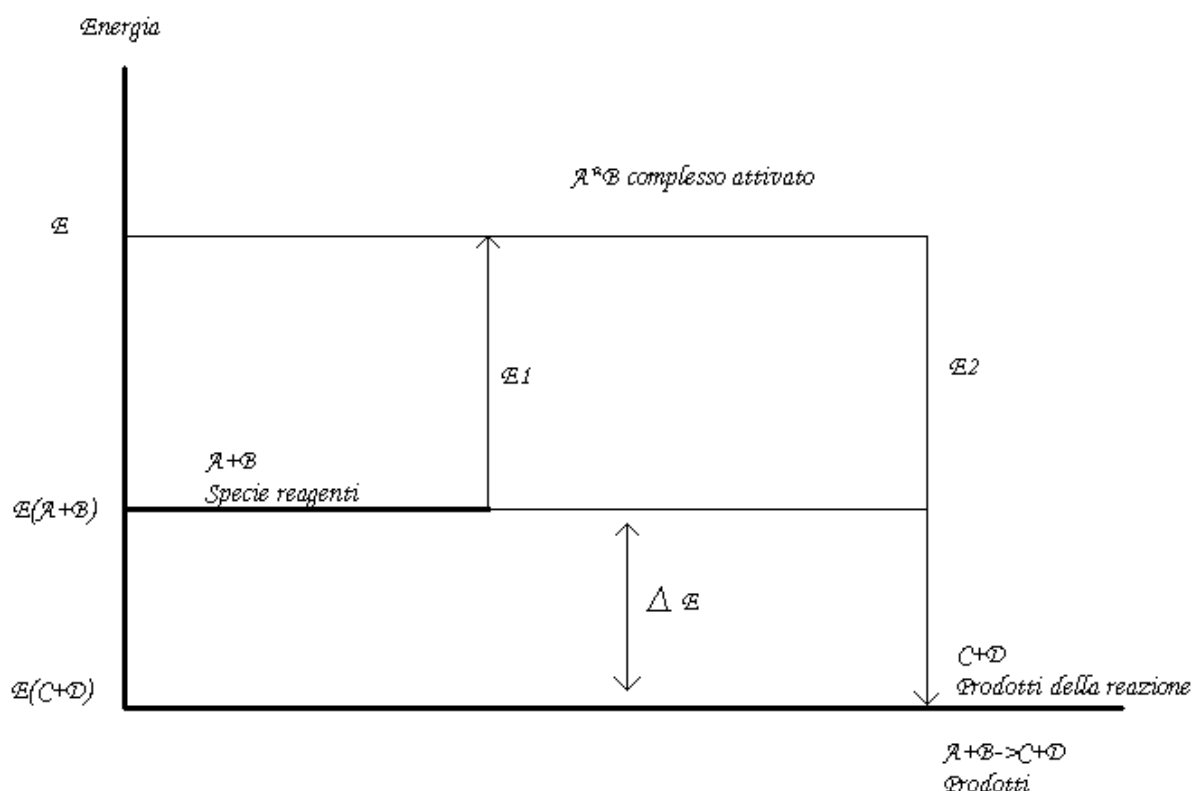
Poiché tutte le molecole hanno la parte più esterna costituita da carica elettrica negativa, quando esse si trovano a distanza dell'ordine di Å tendono a respingersi tanto più fortemente quanto più sono vicine.



D'altra parte perché le molecole A e B reagiscano è necessario che esse si avvicinino tanto da compenetrare le loro atmosfere elettroniche, costituendo così, per un istante un'unica entità labile, il complesso attivato, che poi si rompe dando luogo alle molecole C e D nelle quali gli elettroni si dispongono in nuovi arrangiamenti più stabili.

L'avvicinamento delle molecole e la formazione del complesso attivato avvengono a spese dell'energia cinetica delle molecole stesse; perché A e B si avvicinino tanto da dar luogo al complesso attivato, le forze repulsive fra esse, di entità progressivamente maggiore, debbono essere vinte a spese della loro energia cinetica. Se tale energia non consente la formazione del complesso attivato, A e B non reagiscono; se invece le due particelle possono avvicinarsi tanto da formare il complesso attivato, la reazione ha luogo.

Se il numero di tali molecole è piccolo, gli urti efficaci sono pochi e la reazione è lenta o lentissima; per accelerarla si può fornire dall'esterno energia al sistema in modo da aumentare il numero delle molecole A e B dotate di energia sufficiente per dar luogo alla formazione del complesso attivato.



$E(A + B)$: contenuto di energia delle molecole A e B, separati, in determinate condizioni di temperatura e pressione

$E(C + D)$: come per A + B

E_1 : energia di attivazione; energia da fornire al sistema A + B perché possa formarsi il complesso attivato (A * B)

E_2 : energia attivata nella formazione di C e D dal complesso attivato (rappresenta l'energia di attivazione della reazione inversa)

E : energia di attivazione del complesso attivato.

ΔE : variazione di energia nella reazione $A + B \rightleftharpoons C + D$

Se $E(A + B)$ è maggiore di $E(C + D)$ la reazione è ESOTERMICA

Se $E(A + B)$ è minore di $E(C + D)$ la reazione è ENDOTERMICA

Velocità di reazione:

Quando una sostanza A reagisce essa scompare con una velocità (V) espressa dalla diminuzione del numero di moli nell'unità di tempo.

$$V = -dc / dt$$

I CATALIZZATORI

I catalizzatori sono sostanze che fanno variare la velocità di una reazione, si ritrovano chimicamente inalterati alla fine di essa, non compaiono nelle equazioni globali di reazione e non provocano variazioni del valore della costante di equilibrio.

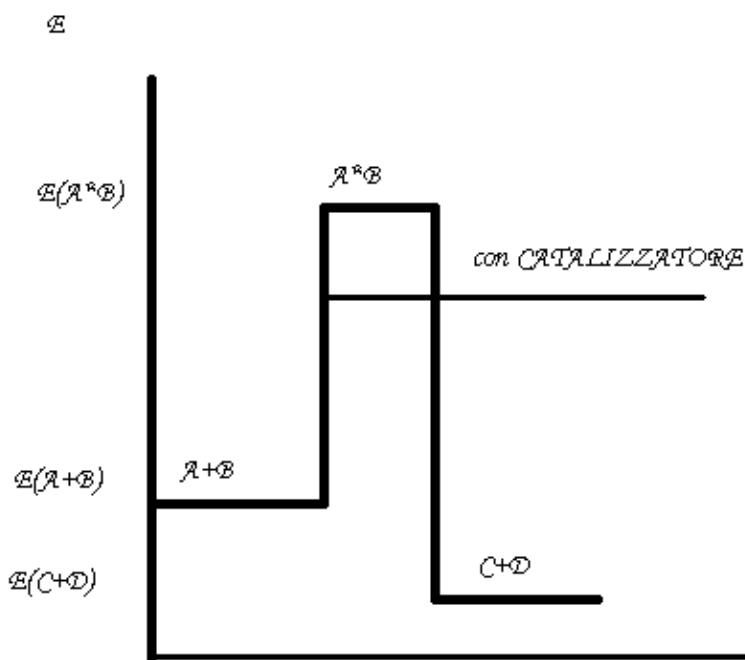
Le caratteristiche generali di un catalizzatore sono:

l'incapacità di alterare il punto di equilibrio d'una reazione e la capacità di influenzare la cinetica chimica

l'attitudine catalitica non è legata a dosi

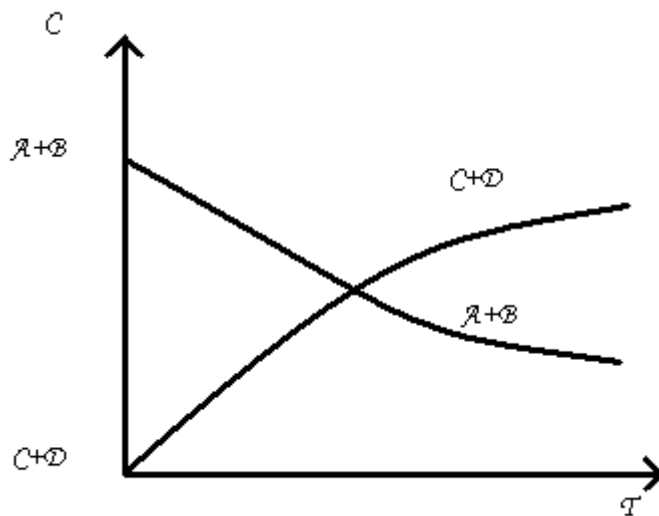
l'inalterabilità sostanziale ai fini della reazione.

L'azione del catalizzatore positivo si esplica nella diminuzione del valore dell'energia di attivazione della reazione catalizzata. Infatti il catalizzatore fa svolgere detta reazione per via diversa, per la quale è richiesta una energia di attivazione minore.



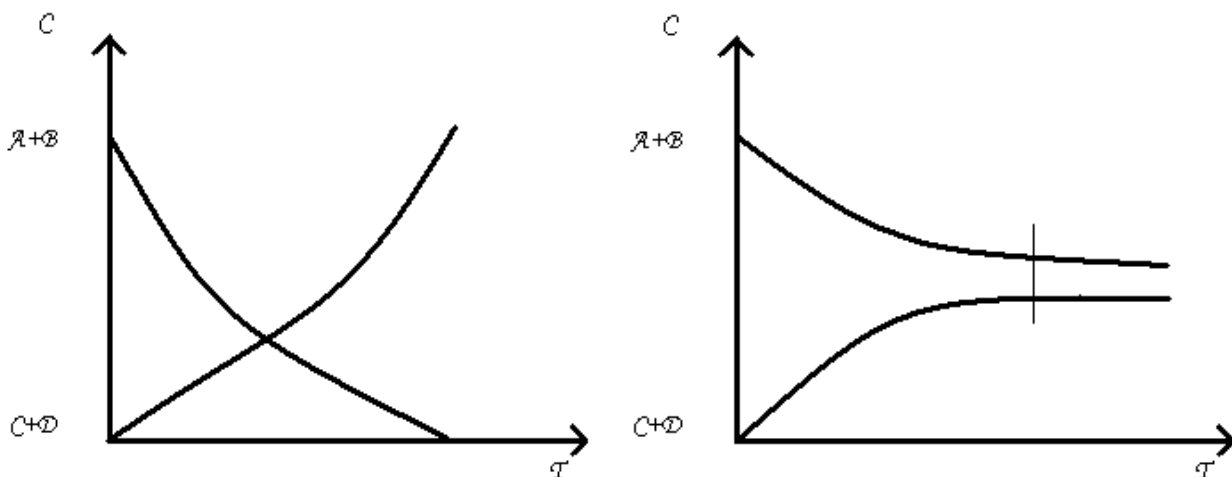
catalisi omogenea
catalisi eterogenea
catalisi enzimatica

EQUILIBRI CHIMICI

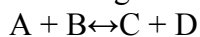


Al tempo zero la concentrazione di C + D non esiste, ma comincia ad esistere man mano che diminuisce quella di A + B.

L'effetto globale è quello di non avere più diminuzione di A e B e di C e D. Sono condizioni di equilibrio.



Quando la reazione è reversibile (di equilibrio) si può applicare la “Legge delle masse” o “Legge di Guldberg e Waage”.



La velocità della prima reazione è data da $V_1 = K_1[A][B]$

La velocità della reazione inversa è data da $V_2 = K_2[C][D]$

La parentesi quadra indica concentrazione.

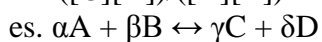
La K_{1e2} è una costante di velocità della reazione. All'equilibrio le due velocità sono uguali $\Rightarrow V_1 = V_2$ e quindi $K_1[A][B] = K_2[C][D]$; possiamo scrivere che:

$$K_1/K_2 = ([C][D])/([A][B])$$

Questa traslazione è possibile solo in presenza di equilibrio e a V costante.

Il rapporto K_1/K_2 dà una nuova costante K che prende il nome di costante di equilibrio.

$$K = ([C][D])/([A][B])$$



$$K = ([C]^\alpha [D]^\beta)/([A]^\gamma [B]^\delta)$$

La legge delle masse può così enunciarsi:

“Per una reazione omogenea all’equilibrio e a temperatura costante il rapporto fra il prodotto dei valori delle concentrazioni delle specie formate e quello dei valori delle concentrazioni delle specie di partenza, ciascun valore elevato ad un esponente pari al coefficiente stechiometrico, è costante; tale costante prende il nome di costante di equilibrio”.

Principio dell’equilibrio mobile:

“Se in un sistema in equilibrio viene variato il valore di un parametro che ha influenza nell’equilibrio, questo si modifica in modo da ostacolare tale variazione”.

CONCETTO DI ACIDITA’ E BASICITA’

Teoria di ARRHENIUS

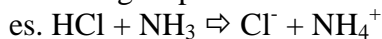
Acidi sono tutte quelle sostanze che contengono uno o più atomi di idrogeno sostituibili dai metalli.

Basi sono tutte quelle sostanze che contengono uno o più gruppi ossidrilici sostituibili con radicali acidi.

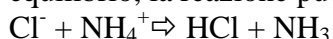
Teoria protonica degli acidi e basi di BRONSTED e LOWRY

Acido è ogni specie chimica che tende a cedere un protone.

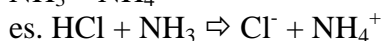
Base è ogni specie chimica che tende ad acquistare un protone.



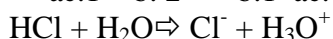
l’HCl è acido perché cede un protone e NH_3 è base perché acquista un protone. Essendo di equilibrio, la reazione può essere:



In questo caso Cl^- è base e NH_4^+ è acido. Sono chiamati coppia acido – base coniugata così come $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$



ac.1 b. 2 b.1 ac. 2



ac. 1 b. 2 b. 1 ac. 2

Tale teoria è utile nel caso dei composti organici, tuttavia in alcuni casi non è sufficiente.

Teoria elettronica degli acidi e basi di LEWIS

Base è una sostanza che può fornire un doppietto elettronico per formare un legame covalente.

Acido è una sostanza che può accettare un doppietto di elettroni per formare un legame covalente.

SOLUZIONI DI ELETTROLITI

Dissociazione elettrolitica

Si chiamano ELETTROLITI quelle specie chimiche che in soluzione si scindono totalmente o parzialmente in ioni, cioè in particelle (atomi o gruppi di atomi) cariche elettricamente e solvate; gli ioni positivi prendono il nome di CATIONI, quelli negativi di ANIONI.

Per un elettrolita in soluzione possono verificarsi due casi:

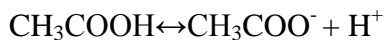
l’elettrolita è totalmente dissociato in ioni;

l’elettrolita è parzialmente dissociato in ioni e una parte di esso è presente sotto forma di molecole indissociate.

Nel primo caso si dice che l’elettrolita è forte; nel secondo che è debole. Sono forti alcuni acidi (es. HCl), alcune basi (es. NaOH) e praticamente tutti i Sali.

Per quelli deboli si instaura un equilibrio tra le molecole dissociate e quelle indissociate; si indica con il nome di “grado di dissociazione” e si rappresenta con α : “la frazione di mole che, all’equilibrio, ha subito dissociazione”; ovviamente α potrà assumere soltanto valori compresi tra 0 (assenza di dissociazione) e 1 (dissociazione totale).

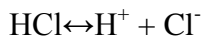
Consideriamo un acido debole parzialmente dissociato: l’acido acetico.



A tale equilibrio si può applicare la legge delle masse.

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Se consideriamo HCl



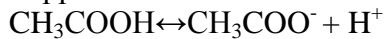
$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]}$$

Il valore di K dell'HCl è più grande di quello di K dell'acido acetico.

Vuol dire che HCl è un acido forte rispetto all'acido acetico perché il denominatore di quest'ultimo è più grande.

N.B. Tutti gli acidi minerali sono forti. Tutti gli acidi organici sono deboli.

Supponiamo di avere una mole (caso dell'acido debole)



$$1-\alpha \qquad \qquad \alpha \qquad \qquad \alpha$$

Applichiamo la legge di diluizione di Ostwald.

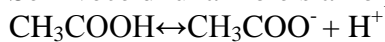
$$K = \frac{\alpha \cdot \alpha}{(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

Se $K \rightarrow \infty$ l'elettrolita è forte, ciò vuol dire che $\alpha \rightarrow 1$

Se $K \rightarrow 0$ significa che α tende a zero.

Queste osservazioni dimostrano che K ed α rappresentano la forza di un equilibrio.

Se invece di una mole siamo partiti da C moli osserveremo che:



$$C(1-\alpha) \qquad \qquad C\alpha \qquad \qquad C\alpha$$

$$K = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C^2\alpha^2}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

Se C è grande la soluzione è concentrata, la dissociazione retrocede a sinistra, se C è meno diluita l'equilibrio si sposta a destra.

Da tale espressione può dedursi che il grado di dissociazione aumenta con l'aumentare della diluizione, cioè che grado di dissociazione e concentrazione variano in senso opposto fra loro.

Infatti essendo il valore di K costante, α all'aumentare della diluizione aumenta col diminuire della concentrazione. Quindi α dipende sia da K che dalla concentrazione. Più è concentrato l'elettrolita debole, meno è dissociato. Per un elettrolita debole $1-\alpha$ è trascurabile per cui

$$K = C\alpha^2$$

FORZA DEGLI ACIDI E DELLE BASI

Da quanto detto nelle teorie degli acidi e basi:

“di due acidi diversi è più forte quello che più facilmente dona protoni alla stessa base”

“di due basi diverse è più forte quella che più facilmente accetta protoni dallo stesso acido”

Vediamo un esempio:

Consideriamo separatamente gli equilibri di dissociazione in acqua di due acidi deboli, cioè parzialmente dissociati.



Se tali acidi sono diluiti e le concentrazioni C_1 e C_2 sono note, scriviamo le costanti di equilibrio in funzione delle concentrazioni.

$$K \text{ ac. acetico} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$K \text{ ac. formico} = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCOOH}]}$$

Ma queste possono anche scriversi

$$K \text{ ac. acetico} = \frac{C_1\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

$$K \text{ ac. formico} = \frac{C_2\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

Poiché le concentrazioni delle due soluzioni sono note e il valore del grado di dissociazione per ciascuna delle due soluzioni diluite di elettroliti deboli è misurabile, ad esempio per via CONDUTTOMETRICA, possiamo calcolare i valori delle costanti di dissociazione dei due acidi, entrambi a 25°C.

$$K \text{ ac. acetico} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

$$K \text{ ac. formico} = 1,82 \cdot 10^{-4}$$

Il fatto che il valore della costante di dissociazione dell'acido formico sia maggiore di quello dell'acido acetico significa che:

“A parità di concentrazione e di temperatura, la reazione di dissociazione dell’acido formico è più spostata verso destra che non quella dell’acido acetico; ciò significa che l’acido formico è più forte dell’acido acetico perché fornisce alla stessa base H₂O un numero di protoni percentualmente maggiore.”

quanto detto per l’acido acetico e il formico è valido per tutti gli acidi solubili in acqua; si ottiene così una serie di valori costanti di dissociazione, riportati nella seguente tabella che rappresenta una serie di valori di forza degli acidi.

Acidi	K di dissociazione
ac. perclorico HClO ₄	10 ³ ?
ac. nitrico HNO ₃	24 ?
ac. iodico HIO ₃	1,7*10 ⁻¹
ac. cloroso HClO ₂	1,1*10 ⁻²
ac. idrofosforoso H ₃ PO ₄	1,0*10 ⁻²
ac. nitroso HNO ₂	4,5*10 ⁻⁴
ac. acetico CH ₃ COOH	1,8*10 ⁻⁵
ac. solforico H ₂ SO ₄	K ₁ = ? K ₂ = 10 ⁻² ?
ac. fosforico H ₃ PO ₄	K ₁ = 7,5*10 ⁻³ K ₂ = 6,2*10 ⁻⁸ K ₃ = 4,8*10 ⁻¹³

Gli acidi forti in soluzione acquosa poco concentrata ~<10⁻¹M possono considerarsi in pratica totalmente dissociati; all’aumentare della concentrazione però diventa sempre maggiore la percentuale di molecole indissociate e a concentrazioni assai elevate molti acidi forti cambiano addirittura tipo di dissociazione.

Il discorso fatto per gli acidi vale anche per le basi.

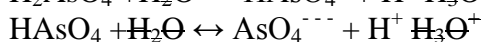
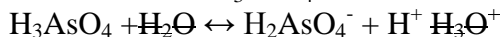
es. Ammoniaca



Basi	K di dissociazione
idrossido di calcio Ca(OH) ₂	4*10 ⁻²
atlammina C ₂ H ₅ NH ₂	6*10 ⁻⁴
idrossido d’argento AgOH	1,1*10 ⁻⁴
ammoniaca NH ₄ OH	1,8*10 ⁻⁵

Gli acidi poliprotici posti in soluzione acquosa non perdono con un unico atto dissociativo tutti i protoni, ma si stabiliscono equilibri coesistenti multipli.

es. ac. arsenico H₃AsO₄ ac. debole



scriviamo le tre costanti

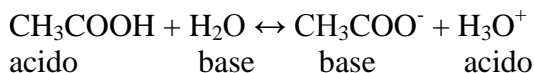
$$K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{AsO}_4]} = 5,0*10^{-3}$$

$$K_2 = \frac{[\text{HAsO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]} = 1,8*10^{-7}$$

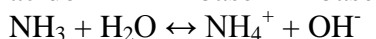
$$K_3 = \frac{[\text{AsO}_4^{3-}][\text{H}^+]}{[\text{HAsO}_4^{2-}]} = 3,0*10^{-12}$$

I tre equilibri costituiscono un EQUILIBRIO MULTIPLIO; ciò significa l’esistenza in una soluzione della presenza contemporanea dei tre equilibri. Se per una qualsiasi ragione viene alterata la concentrazione di una delle specie che compaiono nella catena di equilibri, le concentrazioni di tutte le altre specie si modificano in modo tale che le K siano singolarmente costantemente valide.

ELETTROLITI ANFOTERI: Definiamo come elettrolita anfotero una specie chimica che si comporta da base debole in presenza di acidi, e da acido debole in presenza di basi. Tale comportamento è presentato ad esempio dall’acqua.



acido base base acido



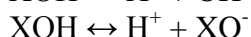
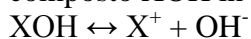
base acido acido base

In queste reazioni H_2O si comporta da base debole in presenza di acido acetico, da acido debole in presenza di ammoniaca; ha quindi proprietà anfotere.

Altri esempi di elettroliti anfoteri sono dati dall'idrossido di zinco che in ambiente acido forma sali di zinco ed in ambiente basico forma zincati.

L'idrossido di alluminio in ambiente acido forma sali di alluminio ed in ambiente alcalino alluminati.

Il concetto di elettrolita anfotero può essere messo meglio in evidenza considerando che un generico composto XOH in soluzione acquosa si dissocia secondo



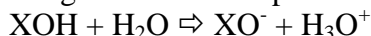
Il verificarsi di tale situazione dipende dall'azione competitiva della forza e della natura dei due legami X-O e O-H.

Queste diverse possibilità di dissociazione sono essenzialmente condizionate dall'entità della carica negativa sull'atomo O, a sua volta determinata dal valore della elettronegatività dell'atomo X.

I casi sono tre:

1) Atomo X fortemente elettronegativo

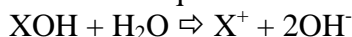
In tal caso lo spostamento di carica negativa fra X e O è modesto e l'atomo di ossigeno potrà soddisfare la sua tendenza ad addensare su di sé la carica negativa essenziale a spese dell'atomo di idrogeno che così si protonizza. In soluzione acquosa si ha la seguente reazione:



Si forma un legame ionico ed il composto X-O si comporta da acido.

2) Atomo X assai poco elettronegativo

In tal caso l'atomo O addensa su di sé carica negativa più dall'atomo X che dall'atomo H, e quindi l'atomo X risulta più positivizzato di quello H, si viene a formare un legame eteropolare e in soluzione acquosa si ha la reazione:

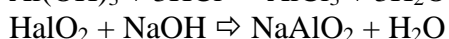
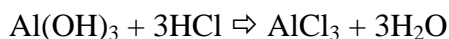


Ed il composto X-O-H si comporta da base.

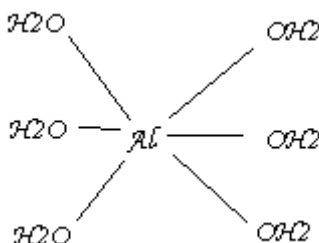
3) Atomo X con elettronegatività intermedia

Gli elementi che danno comportamento anfotero si trovano al centro del sistema periodico, cioè non sono né elettronegativi né elettropositivi, quindi si comportano da acidi o basi a seconda del pH.

es.

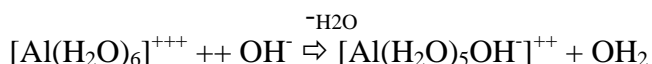


L'alluminio si circonda di 6 molecole di acqua e forma legami di coordinazione perché l'ossigeno



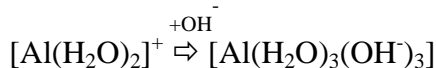
nell'acqua ha i doppietti liberi.

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+++}$ Quando si avvicina una base può venire attratto un atomo di H per formare H_2O e rimane un'anidride che si sostituisce agli H^+ .

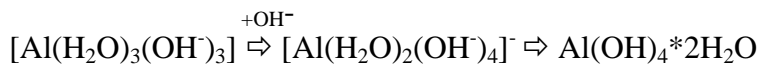


Questo presenta una struttura ottagonale.

Se avviciniamo altri OH^- succede la stessa cosa (aumenta il pH)



A questo valore di pH di $\text{Al}(\text{OH})_3$ si è comportato come un acido in quanto ha assorbito gli ioni OH^- . Se adesso aggiungiamo ancora OH^- si comporta come una base, il contrario.



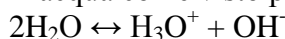
Continuiamo ad aggiungere OH^- e trascurando le molecole di acqua avremo AlO_2^- .

“Al crescere del pH l' $\text{Al}(\text{OH})_3$ da un comportamento acido si va trasformando in comportamento basico, al punto isoelettrico si comporta da acido.”

Il punto isoelettrico di un elettrolita anfotero è espresso dal valore del pH al quale le costanti di dissociazione acida e basica dell'anfotero presentano lo stesso valore numerico.

PRODOTTO IONICO DELL'ACQUA (pH)

L'acqua come visto presenta un comportamento anfotero. Anche se poco, l'acqua si dissocia.



Per semplificare scriveremo:



E' una dissociazione molto piccola perché l'acqua è un elettrolita debole.

La sua costante di dissociazione è:

$$K = [\text{H}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

Essendo un elettrolita debole poco dissociato le concentrazioni di H^+ e OH^- sono molto piccole rispetto alla concentrazione di H_2O .

$[\text{H}_2\text{O}]$ viene supposto costante, cioè trascurabile, perché essendo H_2O un elettrolita debole se ne dissocia una parte trascurabile, pertanto il valore di $[\text{H}_2\text{O}]$ potremmo inglobarlo nella costante di dissociazione. Infatti se partiamo da 1 litro di acqua (=1 kg) che contiene 55 moli, di queste da quanto detto se ne dissociano una piccola parte, perché $\alpha\text{H}_2\text{O} = 10^{-9}$; perciò possiamo considerare $[\text{H}_2\text{O}]$ nella costante. Avremo una nuova costante che sarà indicata con K_w che si dice costante di dissociazione o prodotto ionico dell'acqua.

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

Potremmo dire che dalla dissociazione dell'acqua avremo tanti ioni H^+ quanti ioni OH^- .

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

Se immaginiamo di aggiungere un acido all'acqua, la concentrazione di H^+ si fa maggiore di 10^{-7} . Ciononostante, K_w resta sempre uguale a 10^{-14} e di conseguenza è inevitabile che diminuisca la concentrazione di OH^- . Al contrario, se si aggiunge all'acqua una base, la concentrazione di OH^- supera il valore di 10^{-7} e perciò è inevitabile che diminuisca la concentrazione idrogenionica.

Per convenzione e praticità la concentrazione di H^+ di una soluzione si esprime in termini di pH, notazione che ha il significato seguente:

$$\text{pH} = \log 1/[\text{H}^+] = -\log[\text{H}^+] = \text{colog}[\text{H}^+]$$

Il pH è il logaritmo dell'inverso della concentrazione degli ioni H^+ .

Pertanto il pH dell'acqua pura ad esempio vale

$$\text{pH} = \text{colog } 10^{-7} = 7$$

$$\text{In base all'uguaglianza } \text{pOH} = \text{colog } [\text{OH}^-] = \text{colog } 10^{-7} = 7$$

Nell'ambito dell'acqua pura si avrà

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

Il pH di una soluzione acquosa varia da 0 a 14.

Condizione di acidità: $0 < \text{pH} < 7$; è più acido più si avvicina a 0

Condizione di neutralità: 7

Condizione di basicità: $7 \Rightarrow 14$; è più basico più si avvicina a 14.

CALCOLO DEL pH NELLE SOLUZIONI ACQUOSE ACIDE O BASICHE

Stabilita la relazione tra pH e pOH è possibile risalire al pH delle soluzioni sia conoscendo la concentrazione degli idrogenioni che quella degli ossidrioni.

Si devono distinguere due casi:

*che si abbia a che fare con soluzioni di acidi o basi forti

*che si tratti di soluzioni di acidi o basi deboli.

CALCOLO DEL pH DI SOLUZIONI DI ACIDI E BASI FORTI

- 1) Trattandosi di soluzioni di acidi forti, basta trovare la normalità idrogenionica della soluzione e poi sostituirla nella relazione del pH.
- 2) Trattandosi di basi forti se ne determina prima la normalità in ossidrioni, quindi attraverso l'espressione del prodotto ionico si ricava il pH.

es.

*Calcolare il pH di una soluzione 0,1N di HCl



$$\text{pH} = -\log 0,1 = 1$$

*Calcolare il pH di una soluzione di NaOH 0,1N



$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,1 = 1$$

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pOH} = 14 - 1 = 13$$

*Calcolare il pH di una soluzione contenente 0,014g/l di H_2SO_4 supponendo l'acido tutto dissociato.

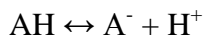
$$N = g/PE = 0,014/49 = 2,8 \cdot 10^{-4}$$

ma questo è uguale alla concentrazione idrogenionica della soluzione.

$$\text{pH} = -\log 2,8 \cdot 10^{-4} = 4 - 0,45 = 3,55$$

CALCOLO DEL pH DI SOLUZIONI DI ACIDI O BASI DEBOLI

Per un acido debole si verifica il seguente equilibrio di dissociazione



la cui costante

$$K_a = [\text{A}^-] [\text{H}^+] / [\text{AH}]$$

E' evidente che la concentrazione di $[\text{A}^-] = [\text{H}^+]$

Inoltre essendo l'acido debole, cioè poco dissociato, risulta $[\text{AH}] = C_a =$ concentrazione iniziale dell'acido. Pertanto l'espressione della costante di equilibrio di dissociazione dell'acido diviene

$$K_a = [\text{H}^+]^2 / C_a$$

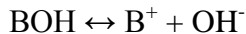
$$\text{Da cui } [\text{H}^+]^2 = K_a \cdot C_a$$

$$\text{o meglio } [\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}$$

Ricaviamo il pH

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pH}_a - \frac{1}{2} \log K_a$$

Nel caso di una base debole si deve ricavare il pOH



$$K_b = [\text{B}^+] [\text{OH}^-] / [\text{BOH}]$$

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

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \text{pK}_b - \frac{1}{2} \log C_b$$

Dal prodotto ionico dell'acqua ricaviamo il pH

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{pK}_b + \frac{1}{2} \log C_b$$

Dal pH è possibile risalire alla conc. di $[\text{H}^+]$

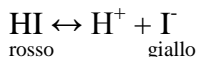
$$[\text{H}^+] = 2 \cdot 10^{-\text{pH}}$$

GLI INDICATORI DI pH

E' stata espressa in molti casi l'importanza della conoscenza del pH di una soluzione. Per determinarlo è necessario disporre di opportuni mezzi; oggi ci si serve di apparati elettronici ed elettrometrici (chiamati PIACCAMETRI) però se non ne siamo in possesso esiste un metodo molto semplice che ci permette di conoscere un valore approssimato del pH in una soluzione acquosa incolore: il metodo degli indicatori.

Gli indicatori sono delle sostanze acide o basiche deboli ed organiche. Sono elettroliti. Hanno la molecola indissociata di un colore e quella dissociata di un altro colore.

Consideriamo un indicatore acido, attribuiamo alla molecola indissociata ad es. il colore rosso ed allo ione ad es. il colore giallo. In soluzione acquosa si ha il seguente equilibrio.



Applichiamo la legge di azione di massa

$$K_i = [\text{H}^+] [\text{I}^-] \text{ ricaviamo } [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+] = K_i [\text{HI}] / [\text{I}^-]$$

Poiché siamo in soluzione acquosa il valore di K_i è agganciato al valore del prodotto ionico dell'acqua, valido in ogni soluzione acquosa

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

e quindi anche al pH della soluzione.

Infatti esistendo due dissociazioni in cui compare $[\text{H}^+]$, i due equilibri sono interdipendenti e ad ogni variazione di pH della soluzione corrisponde una variazione nella dissociazione e quindi nel colore dell'indicatore.

Il meccanismo che lega il valore del pH di una soluzione incolore con la colorazione ad essa impartita da un indicatore è rappresentata da

$$\text{pH} = \text{p}K_i + \log [\text{I}^-] / [\text{HI}]$$

Le informazioni sul valore del pH di una soluzione che possono ottenersi con l'uso dell'indicatore risultano dai tre successivi esempi, relativi al caso particolare in cui venga impiegato l'indicatore.

Questo potrà assumere in soluzione colorazione rossa, gialla o arancione intermedia fra le due.

- a) La soluzione assume colorazione arancione intermedia.

Si dice che la concentrazione delle particelle colorate in rosso $[\text{HI}]$ e quella delle particelle colorate in giallo $[\text{I}^-]$ è uguale; si dice che l'indicatore è al suo punto di viraggio; si ha che:

$$\text{pH} = \text{p}K \quad \text{infatti:}$$

$$K_i = [\text{H}^+] [\text{I}^-] / [\text{HI}] \quad \text{se } [\text{I}^-] = [\text{HI}], \quad K_i = [\text{H}^+], \quad \text{p}K = \text{pH}$$

Il punto di viraggio ci consente di conoscere il valore del pH della soluzione se, beninteso, è noto il valore della costante di dissociazione dell'indicatore.

Più che di punto di viraggio, si parla di campo di viraggio

$$\Delta \text{pH} = \text{p}K \pm 1$$

- b) La soluzione assume colorazione rossa

Tale colorazione indica che l'equilibrio dell'indicatore è spostato verso sinistra per aggiunta di ioni $[\text{H}^+]$, quindi la concentrazione di $[\text{HI}]$ è maggiore di quella di $[\text{I}^-]$. Essendo il valore del termine $\log [\text{I}^-] / [\text{HI}]$ minore di zero, si ha che

$$\text{pH} < \text{p}K$$

questo non ci consente di conoscere il valore del pH, ma solo di affermare che la soluzione è acida rispetto all'indicatore usato.

- c) La soluzione assume colorazione gialla

Per una aggiunta di ioni $[\text{OH}^-]$ l'equilibrio si sposta a destra perché il $\log [\text{I}^-] / [\text{HI}]$ è maggiore di zero.

$$\text{pH} > \text{p}K$$

La soluzione è basica rispetto all'indicatore

pK e campo di viraggio di alcuni indicatori

Indicatore	pK	Campo di viraggio (pH) e colorazione
Blu Timolo	1,5	1,2 rosso – 2,8 giallo
Metilarancio	3,4	3,2 rosso – 4,4 giallo
Rosso Metile	5,1	4,8 rosso – 6,0 giallo
Blu di bromotimolo	7,0	6,0 giallo – 7,6 blu
Fenolftaleina	9,4	8,2 incolore – 10,0 rosso

IDROLISI

Il fenomeno consiste nella reazione fra ioni provenienti dalla dissociazione di certi Sali in soluzione acquosa e molecole d'acqua con formazione di acido o basi deboli indissociati. I casi sono quattro:

1) SALI PROVENIENTI DALLA REAZIONE DI UN ACIDO FORTE CON UNA BASE DEBOLE

es. NH_4Cl ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ base debole, HCl acido forte; $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$)

In questa soluzione abbiamo oltre alle molecole di H_2O , quattro specie chimiche provenienti da $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$



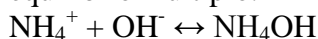
Fra gli ioni H^+ e Cl^- in soluzione non esiste possibilità di reazione per dare molecole indissociate di HCl perché questo è un acido forte e quindi totalmente dissociato.

Possibilità di reazione esiste invece fra gli ioni NH_4^+ e OH^- , essendo questa una base debole poco dissociata. Viene a stabilirsi un equilibrio:

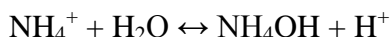


La reazione fra NH_4^+ e OH^- per formare NH_4OH consuma ioni OH^- e poiché in soluzione acquosa a 25°C deve essere $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ un opportuno numero di molecole di acqua si dissocieranno per dare ioni H^+ ed OH^- fino a ripristinare il valore del prodotto ionico dell'acqua e 10^{-14} .

In soluzione acquosa contenente ioni NH_4^+ esistono quindi due equilibri, collegati fra loro da equilibrio multiplo.



che probabilmente da luogo a



oppure



Le due reazioni ci mostrano che il valore del pH di una soluzione acquosa di NH_4Cl è minore di 7 (perché c'è un eccesso di ioni H^+ rispetto agli ioni OH^- , perché in origine quando gli ioni NH_4^+ hanno sottratto ioni OH^- , sono rimasti ioni H^+ che si sono sommati a quelli della molecola di H_2O che si sono dissociate).

Si può affermare che:

“Un sale proveniente dalla reazione di una base debole con un acido forte, sciolto in acqua, si idrolizza e da reazione ACIDA”

2) SALE PROVENIENTE DA ACIDO DEBOLE E BASE FORTE

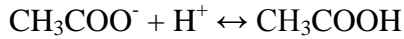
es. CH_3COONa

In questa soluzione sono presenti:



Fra gli ioni Na^+ ed OH^- non c'è possibilità di reazione perché NaOH è una base forte, cioè totalmente dissociata in soluzione acquosa. Invece l'acido acetico è un acido debole per il quale esiste in soluzione acquosa il seguente equilibrio:

$\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ dove un certo numero di ioni acetato reagiscono con il protone H^+ per formare acido acetico indissociato. Questo fa diminuire gli ioni H^+ e poiché K_w deve restare costante si dissociano altre molecole di acqua. Si stabilisce così un equilibrio multiplo.



oppure

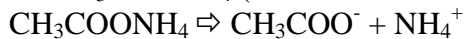


Da ciò risulta che il valore del pH è maggiore di 7 e si può affermare che:

“Un sale proveniente dalla reazione di una base forte con un acido debole, in soluzione acquosa si idrolizza e da reazione BASICA”

3) SALE PROVENIENTE DA UN ACIDO DEBOLE E BASE DEBOLE

es. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (acetato di ammonio)



In questo caso, visto che sia l'acido acetico che l'idrossido di ammonio sono deboli, possono verificarsi tre casi.

- Se è più debole l'acido che la base, si formano più molecole indissociate di acido che di base, di conseguenza, poiché vengono consumati ioni H^+ la soluzione è BASICA.
- Se è più debole la base che l'acido, la soluzione è ACIDA.
- Se acido e base sono ugualmente deboli, cioè sono uguali i valori delle relative costanti di dissociazione, la soluzione è NEUTRA.

Si può affermare che:

“Un sale proveniente dalla reazione di un acido debole con una base debole in soluzione acquosa si idrolizza e la soluzione è ACIDA, NEUTRA, BASICA a seconda che l'acido sia meno debole, ugualmente debole o più debole della base.”

4) SALE PROVENIENTE DA ACIDO FORTE E BASE FORTE

es. soluzione acquosa di NaCl



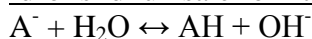
Sia l'idrossido di sodio sia l'acido cloridrico sono elettroliti forti, quindi in soluzione esistono solo allo stato ionico. Fra i quattro ioni non interviene alcuna reazione, ed il sale non subisce idrolisi.

Si può affermare che:

“Un sale proveniente dalla reazione di un acido forte con una base forte non si idrolizza e la soluzione di esso è NEUTRA.”

pH DI IDROLISI

Idrolisi di un sale formato da acido debole e base forte.



Applichiamo la costante di equilibrio

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

Ma il valore di $[\text{H}_2\text{O}]$ è costante e pertanto lo possiamo inglobare nella costante che viene chiamata COSTANTE DI IDROLISI.

$$K_i = \frac{[\text{AH}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \quad \text{ma } [\text{AH}] = [\text{OH}^-] \text{ e } [\text{A}^-] \approx \text{concentrazione del sale } (C_s)$$

$$\text{Sostituendo: } K_i = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_s}$$

$$\text{Ricordando che: } [\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+]; K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{AH}]}; 1/K_a = \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-][\text{H}^+]}$$

Sostituiamo $[\text{OH}^-]$

$$K_i = [\text{AH}]\text{K}_w/([\text{A}^-][\text{H}^+]) = \text{K}_w/\text{K}_a$$

Ma

$$K_i = [\text{OH}]^2/\text{C}_s = \text{K}_w/\text{K}_a$$

$$\text{Ricaviamo } [\text{OH}^-] = \sqrt{\{(\text{K}_w * \text{C}_s)/\text{K}_a\}}$$

$$\text{da cui } \text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_w + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \log \text{C}_{\text{sale}}$$

Idrolisi di un sale formato da base debole ed acido forte

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_w - \frac{1}{2} \text{pK}_b - \frac{1}{2} \log \text{C}_s$$

Idrolisi di un sale formato da acido e base deboli

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_w + \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \text{pK}_b$$

Il pH in questo caso non dipende da nessuna concentrazione.

SOLUZIONI TAMPONE

Si dicono soluzioni tampone quelle miscele liquide a cui si possono aggiungere quantità apprezzabili di acidi e basi forti, piccole diluizioni, senza che vari in modo rilevante il pH.

Le soluzioni tampone servono perciò a stabilizzare il pH di altre soluzioni.

Le miscele tampone sono sempre costituite dall'unione di un sale di una base forte e di un acido debole in presenza d'un eccesso dell'acido o viceversa, da un sale di una base debole con un acido forte in presenza di un eccesso della rispettiva base.

es. Soluzione di acido acetilico – acetato di sodio



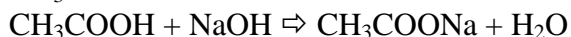
Questo pH non viene modificato con l'aggiunta di acido – base o di acqua, ma varia di poco.

Aggiungiamo un acido



Si avrà una diminuzione di acetato di sodio con formazione di acido acetico che va ad incrementare l'acido già esistente. NaCl non cambia, come già visto è un sale che non dà idrolisi.

Aggiungiamo una base

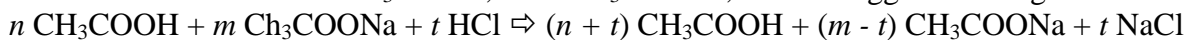


La base fa aumentare la concentrazione di acetato di sodio della miscela a spese di acido acetico; il pH varia di poco perché l'acetato di sodio si idrolizza poco.

Vediamo il meccanismo:

Aggiungiamo un acido.

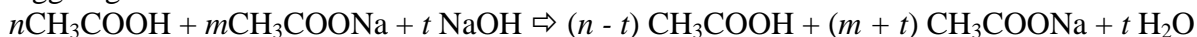
Prendiamo n molecole di CH_3COOH ; m di CH_3COONa ; t di HCl aggiunto. Reagendo si avrà che:



E' accaduto che CH_3COOH ha aumentato t ioni H^+ dell' HCl , cioè l'acidità debole si è sostituita all'acidità forte. Di conseguenza l'acetato di sodio ha diminuito di una quantità t il Na^+ per soddisfare la necessità di t ioni di Cl^- che sono rimasti isolati dai t di H^+ che sono stati assorbiti dall'acido acetico.

Il tampone funziona fin quando $t < m$

Aggiungiamo una base.



E' avvenuto che l'alcalinità forte di NaOH è stata sostituita da quella debole di CH_3COONa dovuta all'idrolisi del sale. Anche qui il tampone funziona finché $t < n$

Esistono determinate soluzioni tampone per determinati pH.

pH bassi	pH debolmente acidi	neutralità	pH debolmente basici	pH alti
HCl	CH ₃ COOH	NaH ₂ PO ₄	NH ₄ OH	NaOH
NaCl	CH ₃ COONa	Na ₂ HPO ₄	NH ₄ Cl	NaCl

Tamponi con H₃PO₄

Il campo di pH in cui ogni sistema tampone esercita il suo potere tamponante è dato da $\text{pH} \approx \text{pK} \pm 1$

H₃PO₄

NaH₂PO₄ $\text{pH} \approx \text{pK}_1 \approx 2$

NaH₂PO₄

Na₂HPO₄ $\text{pH} \approx \text{pK}_2 \approx 7$

Na₂HPO₄

Na₃PO₄ $\text{pH} \approx \text{pK}_3 \approx 12$

I tamponi universali sono opportune miscele di acidi deboli con una base forte.

Acidi

$\text{pH} = \text{pK}_a = \log C_s/C_a$

Basi

$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log C_s/C_b$

PRODOTTO DI SOLUBILITA'

“A temperatura costante e all’equilibrio, nella soluzione satura, in presenza di corpo di fondo, di un elettrolita poco solubile, il prodotto delle concentrazioni degli ioni provenienti dalla dissociazione dell’elettrolita, ciascuna concentrazione elevata ad un esponente pari al coefficiente stechiometrico col quale lo ione compare nella reazione di dissociazione di una formula di sale, è costante e prende il nome di PRODOTTO DI SOLUBILITA'”

Riguardo gli elettroliti poco solubili:

$\text{AgCl} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

Si può applicare la legge di diluizione di Oswald perché il sale è poco solubile e quindi poco dissociato.

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

La concentrazione di [AgCl] può essere considerata K perché è costante la quantità che si scioglie (a T = K la solubilità è costante)

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

Rappresenta il prodotto delle quantità massime di ioni senza precipitare.

Il Kps si sfrutta per le precipitazioni frazionate (ad esempio nel 2° gruppo).

CALCOLO DEL pH DI UNA SOLUZIONE TAMPONE

Devono essere note la costante di dissociazione del componente debole, la concentrazione del componente debole stesso e quella del sale.

es. Acido debole con suo sale derivante da una base forte. (AH – AB)

In soluzione si ha che:

Il sale è completamente dissociato.

$\text{AB} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{B}^+$

L’acido debole AH invece da luogo ad un equilibrio di dissociazione essendo debole.

$\text{AH} \leftrightarrow \text{A}^- + \text{H}^+$

A questa dissociazione applichiamo la legge della costante:

$K_a = [\text{A}^-][\text{H}^+]/[\text{AH}]$

Osserviamo che $[\text{AH}] = C_a$ (concentrazione acido) e che $[\text{A}^-] = C_s$ (concentrazione del sale), appunto perché la quantità d’acido dissociata è trascurabile, mentre tutto il sale è dissociato.

Sostituiamo ricavando $[\text{H}^+]$

$[\text{H}^+] = K_a * C_a/C_s$

Passando ai logaritmi:

$$-\log [H^+] = -\log K_a - \log C_a/C_s$$

Passando al pH e cambiando i segni:

$$pH = pK_a + \log C_s/C_a$$

Nel caso di una soluzione tampone costituita da una base debole si ha che

$$pOH = pK_b + \log C_s/C_b$$

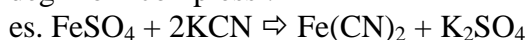
da cui

$$pH = pK_w - pOH$$

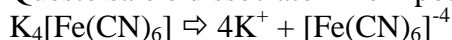
Si dice potere tampone di una soluzione il rapporto tra le moli di acido o base forte aggiunte e la conseguente variazione di pH.

SALI COMPLESSI

Sono quei Sali in cui la combinazione dei Sali semplici è più intima, il che è dimostrato dal fatto che in soluzione non si hanno tutte le reazioni degli ioni dei Sali semplici, ma compaiono quelle degli ioni complessi.



Questo sale è dissociato in ioni potassi e ioni feno – cianidrici



Quindi in soluzione non avremo più le reazioni dello ione Fe^{+2} ma quelle dello ione $[Fe(CN)_6]^{4-}$

Lo ione complesso viene scritto tra parentesi quadra ed è formato dall'atomo centrale che porta legati o molecole neutre, o anioni che sono detti LEGANDI, l'atomo centrale può associare fino ad otto gruppi, ioni o molecole. Questo numero è conosciuto come NUMERO DI COORDINAZIONE, che varia da due a otto, comunemente abbiamo i valori di quattro e sei; gli ioni aventi numero di coordinazione pari sono molto più comuni di quelli dispari e molti ioni possono avere più di un numero di coordinazione.

Numeri di coordinazione di ioni più comuni

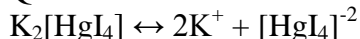
2	3	4	6	
Cu ⁺	Cu ⁺	Hg ⁺²	Fe ⁺²	Mn ⁺²
Ag ⁺		Pb ⁺²	Fe ⁺³	Al ⁺³
		Cu ⁺²	Co ⁺²	Sb ⁺³
		Cd ⁺²	Co ⁺³	Pb ⁺⁴
		Zn ⁺²	Ni ⁺²	Sn ⁺⁴

I legandi più comuni sono:



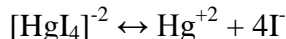
Consideriamo lo iodomercurato di potassio $K_2[HgI_4]$

Questo è dissociato in soluzione secondo l'equazione:



Quindi in soluzione si dovrebbero avere solo le reazioni di K^+ e di $[HgI_4]^{2-}$, invece si hanno alcune reazioni dello ione Hg^{+2} e ciò si spiega ammettendo che lo ione complesso sia anch'esso in parte dissociato in ioni, cioè ha luogo in soluzione un equilibrio tra lo ione complesso, lo ione libero ed il legando; più l'equilibrio si sposta verso lo ione libero più facilmente si manifesta la reazione di quest'ultimo.

Nel caso si ha



Applichiamo la legge dell'azione di massa

$$K = \frac{[Hg^{+2}][I^-]^4}{[HgI_4]^{2-}}$$

K indica la costante di dissociazione dello ione complesso e ci da una misura della stabilità del complesso, perché più alta è K più è instabile il complesso. Quindi K viene chiamata costante di instabilità ed è importante per la precipitazione insieme al K_{ps} .