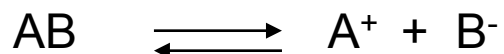
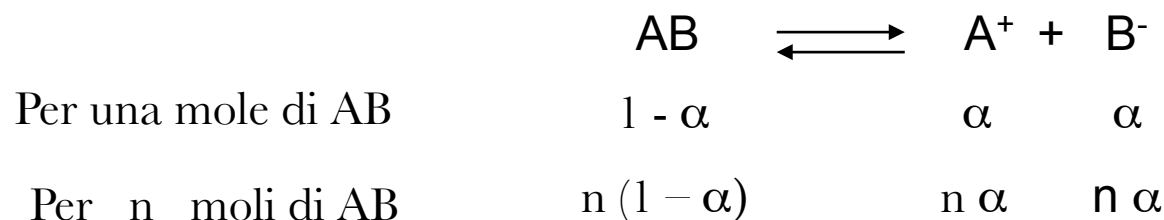


## Elettroliti



Grado di dissociazione  $\alpha$  è la frazione di mole che all'equilibrio ha subito dissociazione

$$\alpha : 1 = n_{\text{mol dissociate}}^{\circ} : n_{\text{mol iniziali}}^{\circ} \quad \alpha = \frac{n_{\text{mol(dissociate)}}^{\circ}}{n_{\text{mol(iniziali)}}^{\circ}} \quad 0 \leq \alpha \leq 1$$



Il numero totale delle particelle, all'equilibrio, sono:  $N_{\text{tot}} = n(1 - \alpha) + n\alpha + n\alpha$

Indicando con  $\nu$  il numero di particelle che provengono dalla dissociazione di una singola molecola si ha:

$$N_{\text{tot}} = n - n\alpha + \nu n\alpha$$

$$N_{\text{tot}} = n(1 - \alpha + \nu\alpha)$$

$$N_{\text{tot}} = n[1 + \alpha(\nu - 1)]$$

$$N_{\text{tot}} = n [1 + a (\nu - 1)]$$

$[1 + a (\nu - 1)] = \text{Fattore di dissociazione}$

Per  $a = 0$        $N_{\text{tot}} = n$       soluto non elettrolita

Per  $a = 1$        $N_{\text{tot}} = n \nu$       elettrolita forte

Per  $0 \leq a \leq 1$        $N_{\text{tot}} = n [1 + a (\nu - 1)]$       elettrolita debole

## Proprietà colligative per le soluzioni

### Influenza sulla pressione di vapore della soluzione

$$\frac{P^{\circ} - P}{P^{\circ}} = x_{soluto} \qquad x_{soluto} = \frac{n^{\circ}_{soluto}}{n^{\circ}_{soluto} + n^{\circ}_{solvente}}$$

Per soluzioni diluite si può trascurare  $n^{\circ}_{soluto}$  rispetto ad  $n^{\circ}_{solvente}$  e quindi la frazione molare del soluto diventa

$$x_{soluto} = \frac{n^{\circ}_{soluto}}{n^{\circ}_{solvente}}$$

$$x_{soluto} = \frac{n^{\circ}_{soluto} [1 + \alpha(\nu - 1)]}{n^{\circ}_{solvente}}$$

$$\frac{P^{\circ} - P}{P^{\circ}} = x_{soluto} [1 + \alpha(\nu - 1)]$$

## Crioscopia ed Ebullioscopia

$$\Delta T_{cr} = K_{cr} m$$

$$m = \frac{n^{\circ}_{(soluto)}}{1 \text{ kg}_{(Solvente)}}$$

$$\Delta T_{cr} = K_{cr} m [1 + \alpha(\nu - 1)]$$

$$\Delta T_{eb} = K_{eb} m [1 + \alpha(\nu - 1)]$$

## Osmosi

$$p V = n^{\circ}_{soluto} RT$$

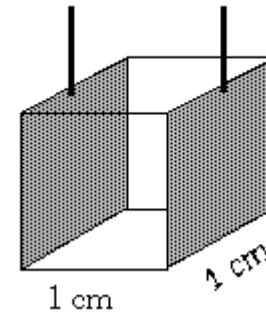
$$\pi V = n_{(soluto)} RT [1 + \alpha(\nu - 1)]$$

## Conducibilità delle soluzioni elettrolitiche

Le soluzioni elettrolitiche sono dei **conduttori di seconda specie**; I conduttori elettrolitici quando non intervengono fenomeni di polarizzazione seguono la legge di Ohm

$$V = R I$$

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad \text{Unità di misura } \Omega \text{ (ohm)}$$



- dove con  $\rho$  si indica la **resistenza specifica** ed è una caratteristica del materiale (  $\Omega \text{ cm}$  )
- $l$  è la lunghezza del conduttore
- $S$  è la sezione del conduttore

Conduttanza o  
conducibilità

$$X = \frac{1}{R} \quad \text{Unità di misura } \Omega^{-1}$$

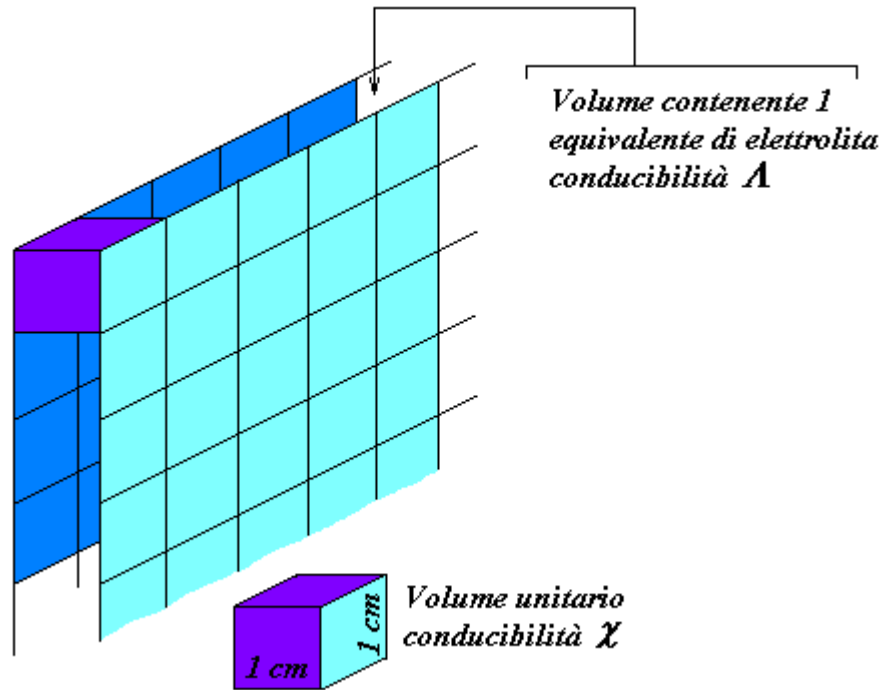
$$X = \frac{1}{\rho} \frac{S}{l}$$

**Conducibilità specifica**  
 $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

$$\chi = \frac{1}{\rho}$$

# Conducibilità Equivalente

La conducibilità equivalente è la conducibilità misurata tra due elettrodi tra i quali vi è un volume di soluzione che contiene un equivalente di elettrolita.



$$N : 1000 \text{ (cm}^3\text{)} = 1 \text{ eq} : V_{\text{eq}}$$

$$V_{\text{eq}} = \frac{1000}{N} \left( \frac{\text{cm}^3}{\text{eq}} \right)$$

$$\Lambda = \frac{\chi 1000}{N} \quad \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{ cm}^3 \text{eq}^{-1}$$

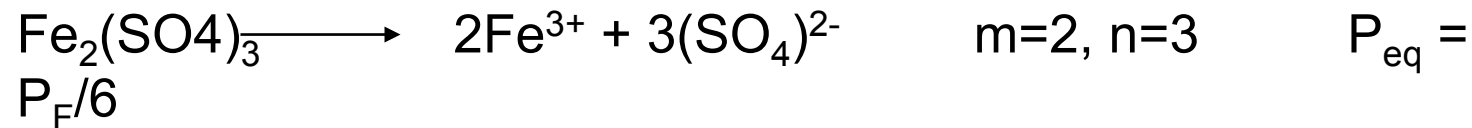
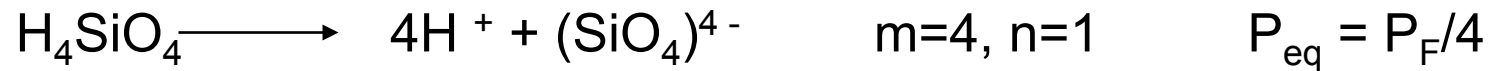
$$\Lambda = (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1})$$

## Peso equivalente per un elettrolita

Indicando l'elettrolita nella generica forma:

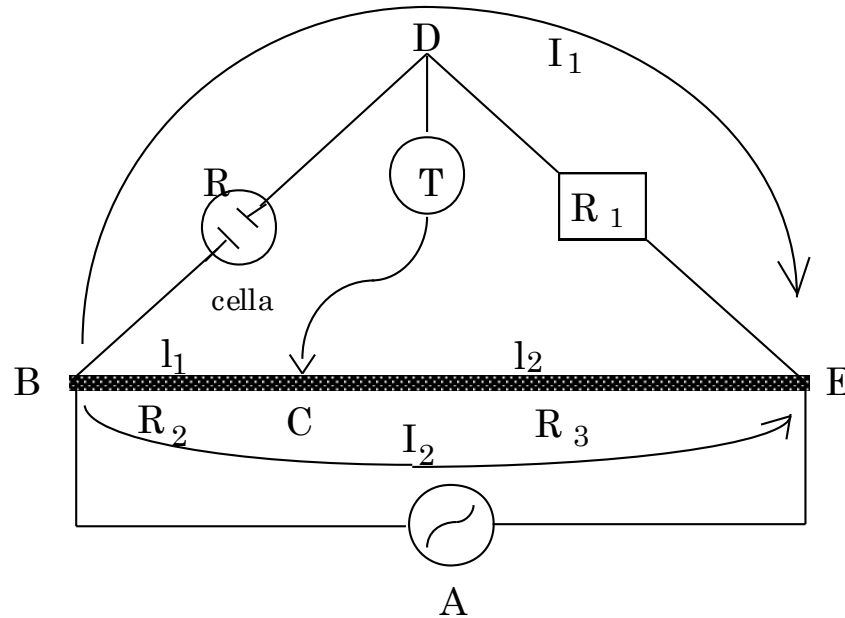


$$P_{eq} = \frac{P_F}{m \cdot n}$$



$$N = \frac{\frac{g}{P_F / \text{Valenz}}}{1 \text{ litro soluz.}} = \frac{n^{\circ}_{mol} \cdot \text{Valenz.}}{1 \text{ litro soluz.}} = M \cdot \text{Valenz.}$$

## Schema di un ponte di Kohlrausch per la misura della conducibilità delle soluzioni elettrolitiche



**R1** sistema di resistenze note e variabili

**BE** resistenza a calibro costante il cui valore dipende dalla lunghezza quindi dalla posizione di **C**

**T** strumento che rileva il passaggio di corrente nel ramo **DC**

**A** generatore di corrente alternata

Quando nel ramo DC non passa corrente vuol dire che il potenziale in D è uguale a quello in C e quindi:

$$I_1 R = I_2 R_2$$

$$I_1 R_1 = I_2 R_3$$

$$\frac{R}{R_1} = \frac{R_2}{R_3}$$

$$R = R_1 \frac{l_1}{l_2}$$



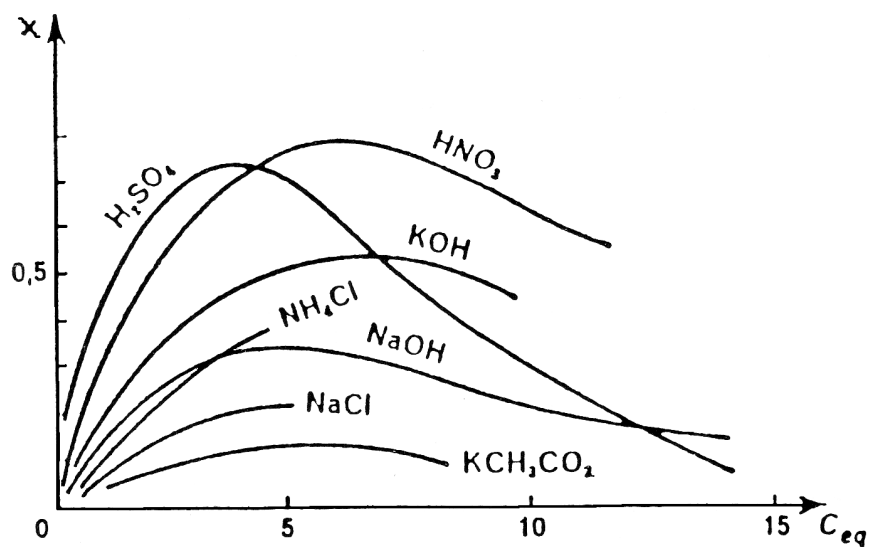


Fig. — Variazione della conduttività di alcune soluzioni acquose di elettroliti in funzione della concentrazione (18 °C).

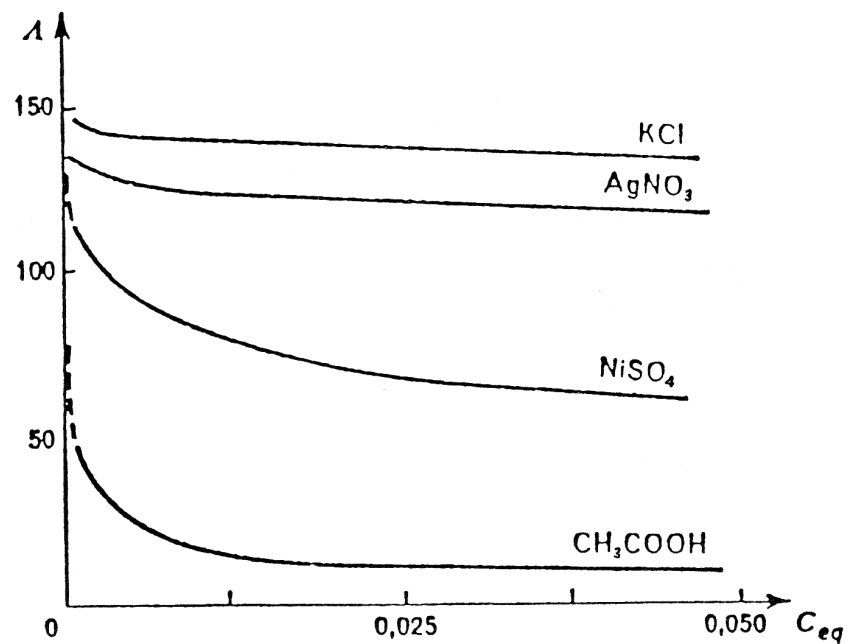
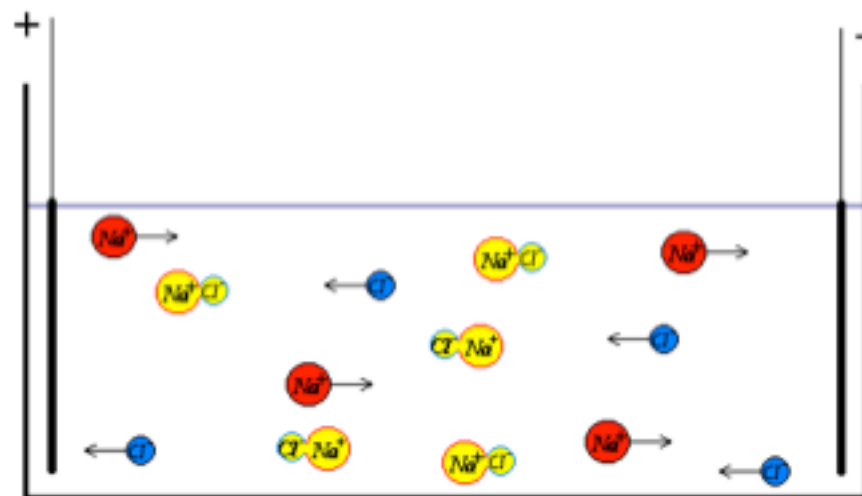


Fig. — Curve  $\Lambda = \Lambda(C_{eq})$  per alcuni elettroliti (25 °C).



Formazione di coppie ioniche

Differenze fra le conduttanze equivalenti a diluizione infinita (a 25 °C) di coppie di elettroliti con uguale catione ed anione diverso, e con uguale anione e catione diverso.

| Coppie di elettroliti con uguale catione e anioni diversi | $\Lambda^\circ$<br>$\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$ | $\Delta \Lambda^\circ$ | Coppie di elettroliti con uguale catione e anioni diversi | $\Lambda^\circ$<br>$\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$ | $\Delta \Lambda^\circ$ |
|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------|
| KNO <sub>3</sub><br>KCl                                   | 144.9<br>149.8                                                | 4.9                    | KNO <sub>3</sub><br>LiNO <sub>3</sub>                     | 144.9<br>110.1                                                | 34.8                   |
| LiNO <sub>3</sub><br>LiCl                                 | 110.1<br>115.0                                                | 4.9                    | KClO <sub>3</sub><br>LiClO <sub>3</sub>                   | 138.1<br>103.3                                                | 34.8                   |
| NaNO <sub>3</sub><br>NaCl                                 | 121.5<br>126.4                                                | 4.9                    | KCl<br>LiCl                                               | 149.8<br>115.0                                                | 34.8                   |
| NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub><br>NH <sub>4</sub> Cl     | 144.8<br>149.7                                                | 4.9                    | KBr<br>LiBr                                               | 151.6<br>116.8                                                | 34.8                   |

**Legge della migrazione indipendente degli ioni di Kohlrausch**

$$\Lambda^\circ = \lambda_+^\circ + \lambda_-^\circ$$

Tabella - Conduttanza equivalente  $\lambda^0$  ( $ohm^{-1} \cdot cm^2 \cdot equivalenti^{-1}$ ) di alcune specie ioniche in soluzione acquosa, a 25°C.

| Cationi                       |               |                       |               | Anioni    |               |                             |               |
|-------------------------------|---------------|-----------------------|---------------|-----------|---------------|-----------------------------|---------------|
| specie                        | $\lambda^0_+$ | specie                | $\lambda^0_+$ | specie    | $\lambda^0_-$ | specie                      | $\lambda^0_-$ |
| $H^+ (H_3O^+)$                | 349,85        | $\frac{1}{2} Hg^{2+}$ | 63,6          | $OH^-$    | 197,60        | $HCO_3^-$                   | 44,5          |
| $K^+$                         | 73,50         | $\frac{1}{2} Ca^{2+}$ | 59,5          | $CN^-$    | 82,9          | $H_3C-COO^-$                | 40,9          |
| $NH_4^+$                      | 73,40         | $\frac{1}{2} Co^{2+}$ | 55,0          | $Br^-$    | 78,17         | $IO_3^-$                    | 40,75         |
| $Ag^+$                        | 61,92         | $\frac{1}{2} Mg^{2+}$ | 53,1          | $Cl^-$    | 76,35         | $H_2PO_4^-$                 | 36,0          |
| $Na^+$                        | 50,15         | $\frac{1}{2} Fe^{2+}$ | 53,0          | $NO_3^-$  | 71,44         | $\frac{1}{2} CrO_4^{2-}$    | 83,0          |
| $Li^+$                        | 38,64         | $\frac{1}{2} Zn^{2+}$ | 52,8          | $ClO_3^-$ | 64,6          | $\frac{1}{2} SO_4^{2-}$     | 80,0          |
| $\frac{1}{2} Pb^{2+} (^{27})$ | 70,0          | $\frac{1}{3} Fe^{3+}$ | 68,0          | $MnO_4^-$ | 61,0          | $\frac{1}{2} CO_3^{2-}$     | 69,3          |
| $\frac{1}{2} Ba^{2+}$         | 63,6          | $\frac{1}{3} Cr^{+3}$ | 67,0          | $F^-$     | 55,4          | $\frac{1}{2} ossalico^{2-}$ | 24,0          |

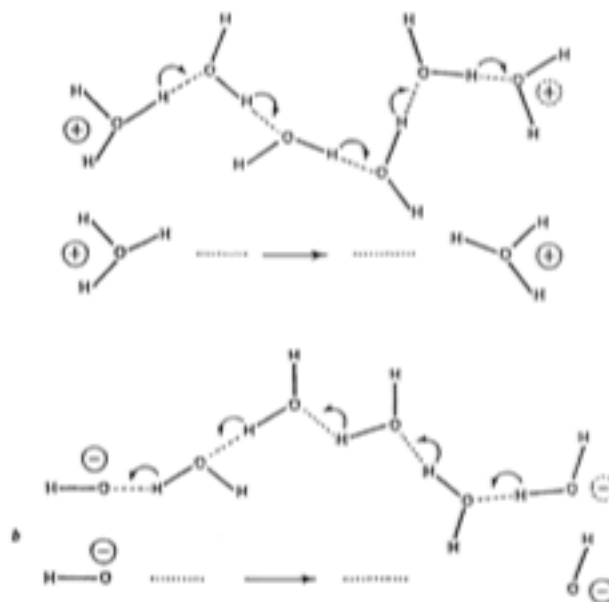


Fig. — Meccanismo di trasporto degli ioni  $H_3O^+$  e  $OH^-$  per successivi trasferimenti di un protone da una molecola d'acqua ad un'altra.

## Attività delle soluzioni elettrolitiche

Attività = Concentrazione attiva

$$a = f C$$

$a$  = attività

$f$  = coefficiente di attività

$C$  = concentrazione molare

$$\lim_{C \rightarrow 0} f = 1$$

A diluizione infinita

$$a = C$$

Per determinare " $f$ " dobbiamo introdurre il concetto di **Forza Ionica** come misura dell'intensità del campo elettrico generato dagli ioni presenti in soluzione.

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$$

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$$

**Debye e Hückel**

**Per  $\phi < 0.1$  si ha:**

$$\log f_i = - \frac{0.509 z_i^2 \sqrt{\phi}}{1 + 0.33 A \sqrt{\phi}}$$

**Davies**

**Per  $\phi < 0.1$  si ha:**

$$\log f_i = - \frac{0.509 z_i^2 \sqrt{\phi}}{1 + \sqrt{\phi}} + 0.059 z_i^2 + 0.2 \phi$$

**Guggenheim e Bates**

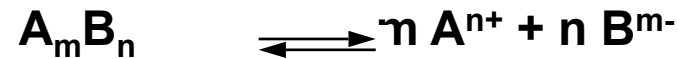
**Per  $\phi > 0.1$  si ha:**

$$\log f_i = - \frac{0.511 z_i^2 \sqrt{\phi}}{1 + 1.5 \sqrt{\phi}} + 0.2 z_i^2 \phi$$

**f** dipende da:

- Dalla forza ionica
- Dalla valenza dello ione
- Dalla natura del solvente
- Dalla temperatura

Coefficiente di attività medio di un elettrolita



$$f_{+,-}^{m+n} \sqrt[n]{f_A^m + f_B^n}$$

**Per  $\phi < 0.1$  si**

**ha:**

$$\log f_{+,-} = - \frac{0.509 z_+ z_- \sqrt{\phi}}{1 + 0.33 A \sqrt{\phi}}$$

$z_+$  e  $z_-$  sono i valori assoluti delle cariche degli ioni;

$A$  è una costante che contiene i diametri ionici effettivi.

**Per  $\phi > 0.1$  si**

**ha:**

$$\log f_{+,-} = - \frac{0.509 z_+ z_- \sqrt{\phi}}{1 + \sqrt{\phi}} + 0.059 z_+ z_- + 0.2\phi$$

## Determinazione conduttometrica del grado di dissociazione di un elettrolita debole

Si è detto che la conducibilità equivalente limite  $\Lambda^\circ$  di un elettrolita debole, non misurabile sperimentalmente, si calcola mediante la legge di Kohlrausch

$$\Lambda^\circ = \lambda_+^\circ + \lambda_-^\circ$$

Il valore di  $\Lambda^\circ$  per un elettrolita debole è *l'ipotetica conducibilità che esso avrebbe se fosse totalmente dissociato*.

*La conduttanza di una soluzione è proporzionale, a  $T=\text{cost.}$ , al numero di ioni presenti tra gli elettrodi.*

se si considera un elettrolita debole di concentrazione  $C$  che ha conduttanza equivalente  $\Lambda_C$   $\left( \Lambda = \frac{\chi^{1000}}{N} \right)$ , si può scrivere:  $\Lambda_C = \alpha \Lambda^\circ$

In cui  $\alpha$  è detto coefficiente di conducibilità

Per soluzioni diluite ( $C \leq 10^{-3} \text{ M}$ ) il coefficiente di conducibilità coincide con il grado di dissociazione

$$\alpha = \frac{\Lambda^\circ}{\Lambda_C}$$

**Per soluzioni diluite ( $C \leq 10^{-3}$  M) di elettroliti deboli ( $K \leq 10^{-5}$ ) il coefficiente di conducibilità coincide con il grado di dissociazione  $\alpha$**

$$\alpha = \frac{\Lambda^{\circ}}{\Lambda_C}$$

Quindi per un elettrolita 1 – 1 valente:



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



# Gli Acidi e le Basi

Nell' acqua distillata la  $[H_3O^+] = [OH^-]$  quindi  $\frac{[H_3O^+]}{[OH^-]} = 1$

Esistono soluti elettroliti che modificano questo rapporto;

-Gli elettroliti, che aggiunti all' acqua, rendono il rapporto **maggiore di 1 si dicono Acidi**

- Gli elettroliti, che aggiunti all' acqua, rendono il rapporto **minore di 1 si dicono Basi**

Come gli elettroliti si differenziano in Forti e Deboli, per la loro proprietà di dissociarsi completamente o parzialmente in ioni, così gli Acidi e le Basi sono distinti in forti e deboli.

Si definisce **elettrolita forte** quel soluto che sciolto in acqua **si dissocia completamente in ioni** (Anioni e Cationi)

Il  $K_{eq}$  è grandissimo

Si definisce **elettrolita debole** quel soluto che sciolto in acqua **si dissocia parzialmente in ioni** (Anioni e Cationi)

Il  $K_{eq}$  è piccolo

# Acidi e Basi – definizione 1

## Definizione di Arrenius

Si definisce **Acido** quel soluto che sciolto in acqua fa aumentare la  $[H^+]$  della soluzione

Esempi:

- |                                                  |                               |
|--------------------------------------------------|-------------------------------|
| 1) $HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$              | $HCl$ è l'acido cloridrico    |
| 2) $HNO_3 \longrightarrow H^+ + NO_3^-$          | $HNO_3$ è l'acido nitrico     |
| 3) $H_2SO_4 \longrightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$    | $H_2SO_4$ è l'acido solforico |
| 4) $CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$ | $CH_3COOH$ è l'acido acetico  |

Si definisce **Base** quel soluto che sciolto in acqua fa aumentare la  $[OH^-]$  della soluzione

Esempi:

- |                                                                                                               |                                     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| 1) $NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$                                                                         | $NaOH$ è una base                   |
| 2) $Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca^{2+} + 2 OH^-$                                                                | Tutti gli idrossidi sono delle basi |
| 3) $NH_{3(g)}$ è una base, fa aumentare la $[OH^-]$ della soluzione pur non contenendo in se il gruppo $OH^-$ |                                     |



# Acidi e Basi – definizione 2

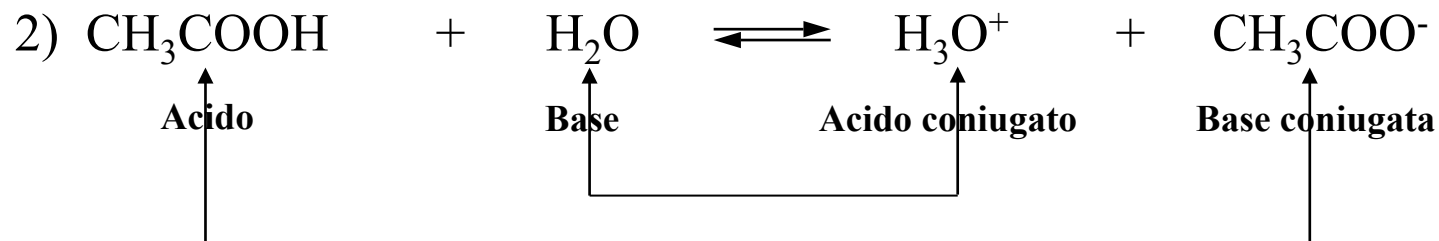
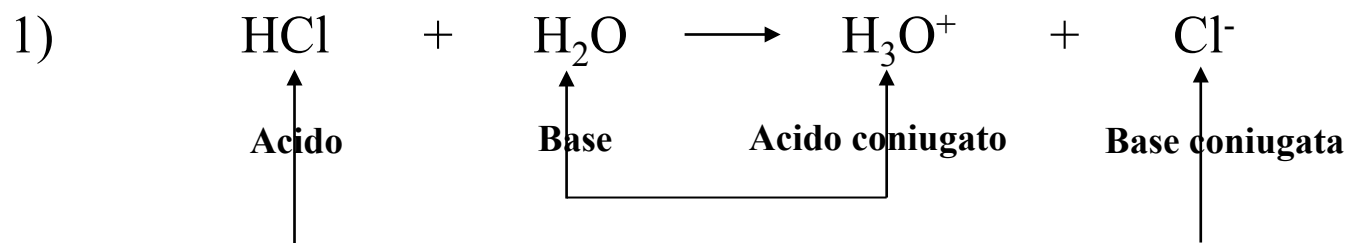
## Definizione di Brönsted

La definizione di Brönsted si basa sul trasferimento protonico da una specie chimica ad un'altra infatti si definisce

**Acido** quel soluto in grado di cedere uno o più protoni ad una **Base** e

**Base** quel soluto in grado di acquistare uno o più protoni che vengono forniti da un acido

**Con Brönsted si introduce il concetto di reazione acido base**

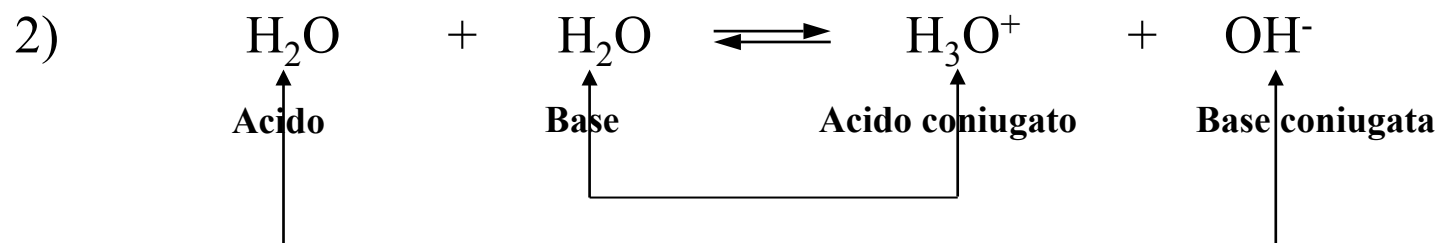
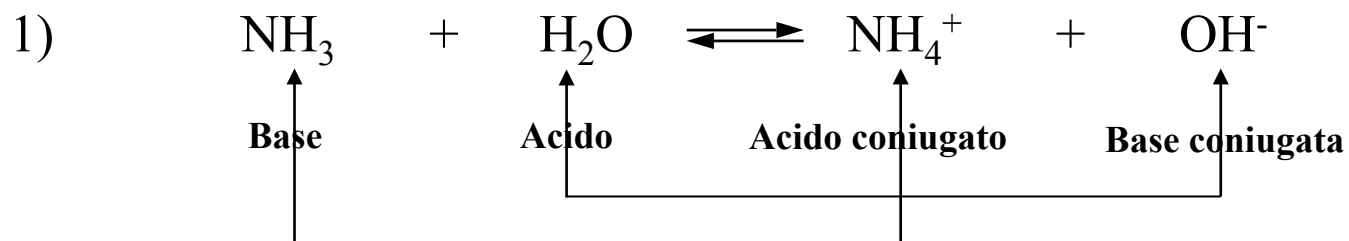


# Acidi e Basi – definizione 2

## Definizione di Brönsted

**Acido** quel soluto in grado di cedere uno o più protoni ad una **Base** e

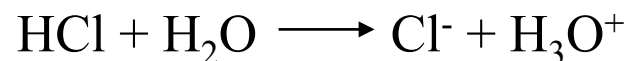
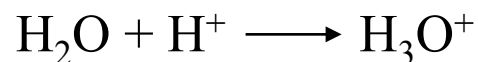
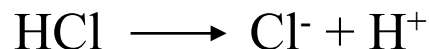
**Base** quel soluto in grado di acquistare uno o più protoni che vengono forniti da un acido



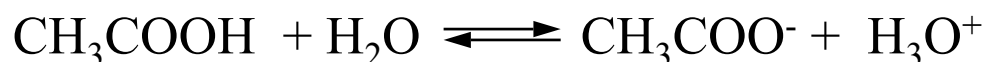
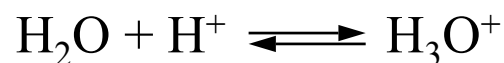
Vediamo altri esempi



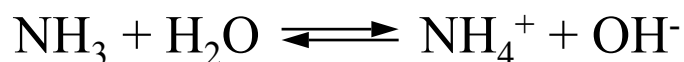
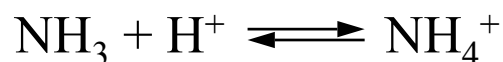
Esempio 1)



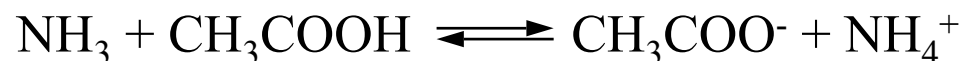
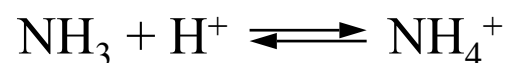
Esempio 2)



Esempio 3)



Esempio 4)



Considerazione 1

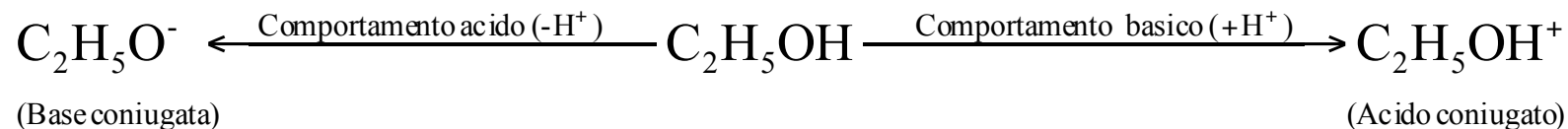
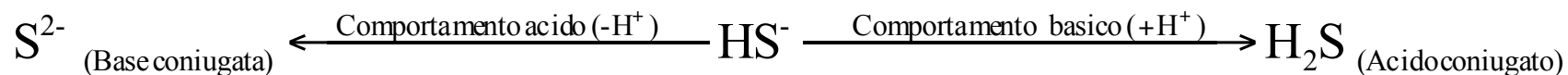
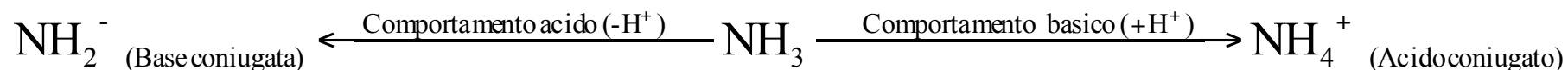
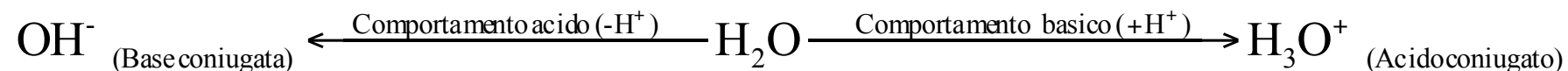
Come si può vedere in questi esempi il solvente  $\text{H}_2\text{O}$  partecipa alle reazioni acido – base talvolta comportandosi da base (con gli acidi) e altre volte comportandosi da acido (con le basi)

Considerazione 2

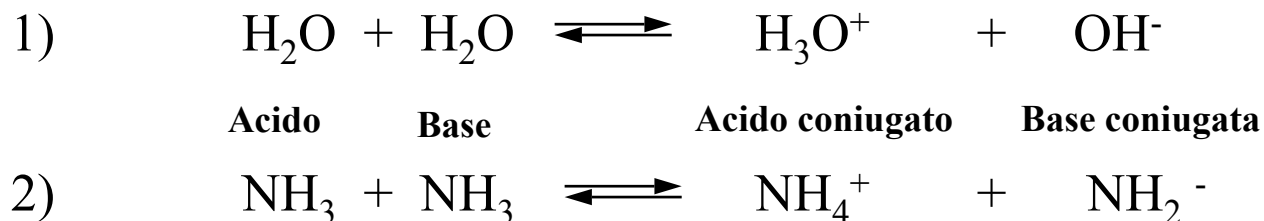
Nelle reazioni Acido Base c'è una competizione tra le basi presenti in soluzione a prendersi il protone fornito dall'acido. La specie chimica che si aggiudica questa “gara” sarà la base più forte. Così tra due acidi il più forte è quello che cede più facilmente il protone alla base.

Dalla prima considerazione si definiscono specie **Anfiprotiche o Anfiliti** (dette anche Elettroliti Anfoteri) quelle specie chimiche in grado di comportarsi:

da **acido** in presenza di una base più forte rispetto al suo comportamento come base  
da **base** in presenza di un acido più forte rispetto al suo comportamento come acido



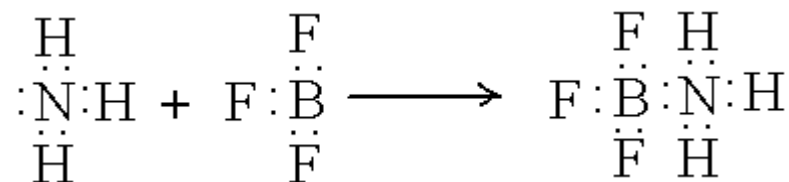
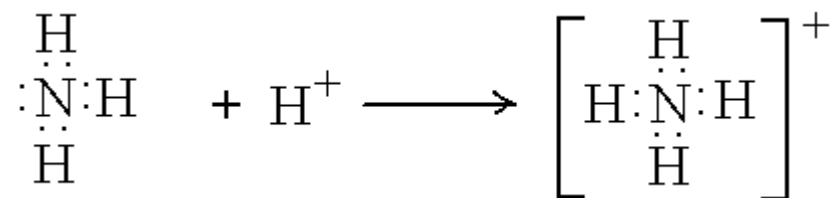
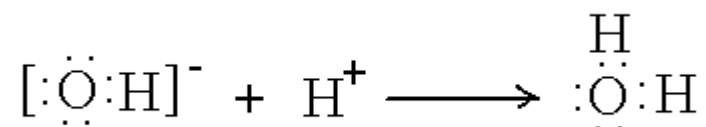
### Reazioni di Autoprotolisi



# Acidi e Basi – definizione 3

## Definizione di Lewis

Si definisce **Base di Lewis** la specie chimica in grado di cedere un “lone paire” ad un’ altra specie chimica in grado di accettarlo che chiameremo **Acido di Lewis**

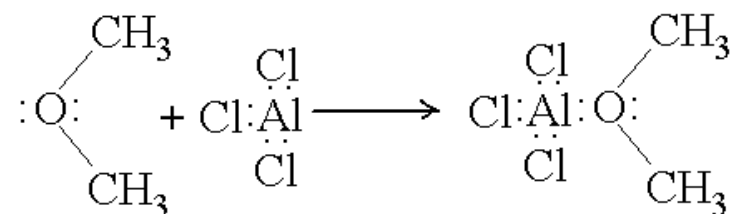
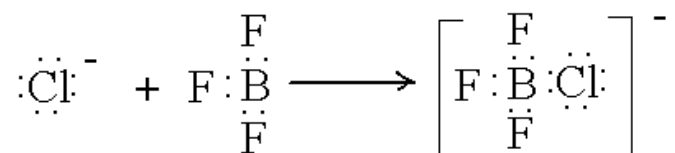
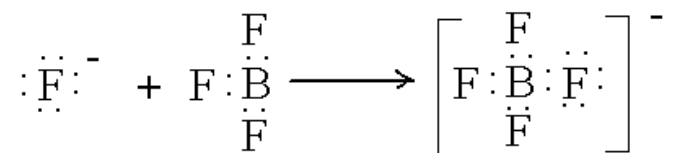


Base

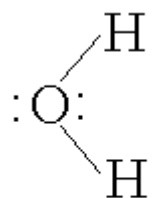
Acido

Complesso di coordinazione o  
addotto

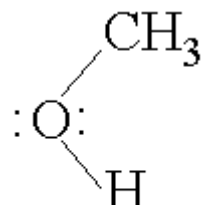
## Altri esempi di reazione acido - base di Lewis



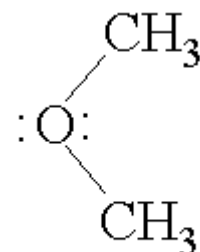
Sono basi di Lewis:



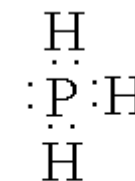
Acqua



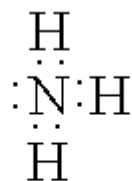
Metanolo



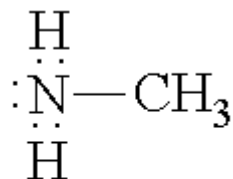
Dimetil etere



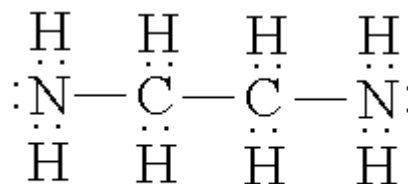
Fosfina



Ammoniaca



Metil ammina



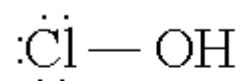
Etilen diammina



TABELLA  
Costanti di ionizzazione di acidi in soluzione acquosa, a 25 °C.

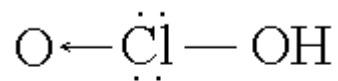
|                                                                                                                                    | $K_a$                 | $pK_a$ |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|--------|
| $\text{CCl}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CCl}_3\text{COO}^-$                  | $2 \cdot 10^{-1}$     | 0,70   |
| $\text{HOOC}-\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HOOC}-\text{COO}^-$                  | $5,6 \cdot 10^{-2}$   | 1,25   |
| $\text{CHCl}_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CHCl}_2\text{COO}^-$                | $5 \cdot 10^{-2}$     | 1,30   |
| $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_3^-$                                       | $1,7 \cdot 10^{-2}$   | 1,77   |
| $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_3^{2-}$                                   | $1,26 \cdot 10^{-2}$  | 1,90   |
| $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$                     | $7,5 \cdot 10^{-3}$   | 2,12   |
| $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_4^-$                   | $6,0 \cdot 10^{-3}$   | 2,22   |
| $\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_2\text{ClCOO}^-$                | $1,36 \cdot 10^{-3}$  | 2,87   |
| $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$                                              | $6,75 \cdot 10^{-4}$  | 3,17   |
| $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^-$                                        | $5,1 \cdot 10^{-4}$   | 3,29   |
| $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCOO}^-$                                        | $1,77 \cdot 10^{-4}$  | 3,75   |
| $\text{HOOC}-\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + ^-\text{OOC}-\text{COO}^-$                | $6,4 \cdot 10^{-5}$   | 4,19   |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$  | $6,3 \cdot 10^{-5}$   | 4,20   |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ | $2,4 \cdot 10^{-5}$   | 4,62   |
| $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$                    | $1,75 \cdot 10^{-5}$  | 4,76   |
| $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$                                       | $4,5 \cdot 10^{-7}$   | 6,35   |
| $\text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HASO}_4^{2-}$                       | $1,05 \cdot 10^{-7}$  | 6,98   |
| $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HS}^-$                                    | $1,0 \cdot 10^{-7}$   | 7,00   |
| $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_3^{2-}$                                   | $6,2 \cdot 10^{-8}$   | 7,21   |
| $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$                         | $6,2 \cdot 10^{-8}$   | 7,21   |
| $\text{HClO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}^-$                                          | $2,95 \cdot 10^{-8}$  | 7,53   |
| $\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{B(OH)}_4^-$                           | $5,8 \cdot 10^{-10}$  | 9,24   |
| $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3$                                         | $5,6 \cdot 10^{-10}$  | 9,25   |
| $\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$                                            | $4,8 \cdot 10^{-10}$  | 9,32   |
| $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + (\text{CH}_3)_3\text{N}$                | $1,23 \cdot 10^{-10}$ | 9,91   |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$      | $1,02 \cdot 10^{-10}$ | 9,99   |
| $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-}$                                   | $5,6 \cdot 10^{-11}$  | 10,25  |
| $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{NH}_2$                   | $1,9 \cdot 10^{-11}$  | 10,72  |
| $\text{HASO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{AsO}_4^{3-}$                              | $2,95 \cdot 10^{-12}$ | 11,53  |
| $\text{HIO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{IO}^-$                                            | $5 \cdot 10^{-13}$    | 12,3   |
| $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{PO}_4^{3-}$                                | $4,8 \cdot 10^{-13}$  | 12,32  |
| $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{S}^{2-}$                                         | $1,0 \cdot 10^{-14}$  | 14,0   |

## Fattori strutturali che influenzano la forza di un acido



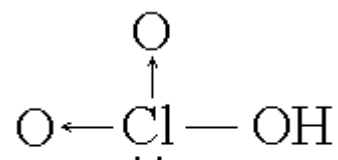
Ac. Ipocloroso

$$K_a = 3.7 \cdot 10^{-8}$$

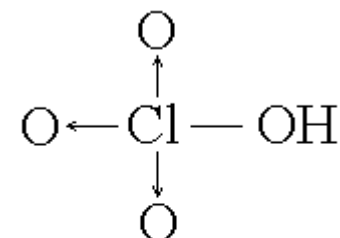


Ac. Cloroso

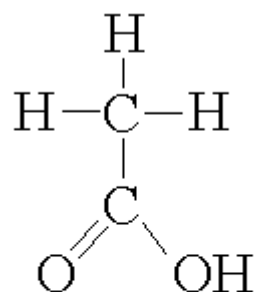
$$K_a = 1.1 \cdot 10^{-2}$$



Ac. Clorico

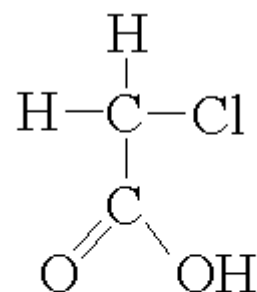


Ac. Perclorico



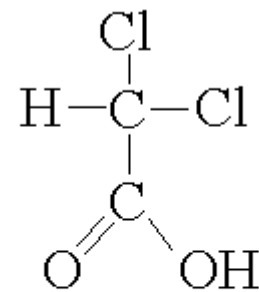
Ac. Acetico

$$K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$$



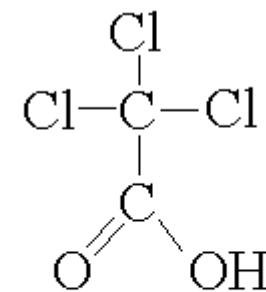
Ac. mono-cloro Acetico

$$K_a = 1.4 \cdot 10^{-3}$$



Ac. di-cloro Acetico

$$K_a = 5.0 \cdot 10^{-2}$$



Ac. Tri-cloro Acetico

$$K_a = 2.0 \cdot 10^{-1}$$

In tutte le soluzioni acquose deve essere soddisfatto il prodotto ionico dell' acqua

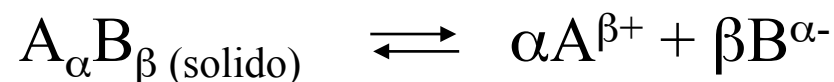
$$K_W = [H_3O^+] [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

**$a_{H_3O^+}$  ,  $a_{OH^-}$  , pH , pOH**

|                                    | Soluzioni acide                                                                                                                | Soluzi.<br>neutra | Soluzioni basiche                                                                                                           |
|------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $a_{H_3O^+}$                       | 1<br>10 <sup>-6</sup> 10 <sup>-1</sup> 10 <sup>-2</sup> 10 <sup>-3</sup> 10 <sup>-4</sup> 10 <sup>-5</sup>                     | 10 <sup>-7</sup>  | 10 <sup>-8</sup> 10 <sup>-9</sup> 10 <sup>-10</sup> 10 <sup>-11</sup> 10 <sup>-12</sup> 10 <sup>-13</sup> 10 <sup>-14</sup> |
| <b>Log <math>a_{H_3O^+}</math></b> | 0 -1 -2 -3 -4 -5 -6                                                                                                            | -7                | -8 -9 -10 -11 -12 -13 -14                                                                                                   |
| <b>pH</b>                          | <b>0 1 2 3 4 5 6</b>                                                                                                           | <b>7</b>          | <b>8 9 10 11 12 13 14</b>                                                                                                   |
| $a_{OH^-}$                         | 10 <sup>-14</sup> 10 <sup>-13</sup> 10 <sup>-12</sup> 10 <sup>-11</sup> 10 <sup>-10</sup> 10 <sup>-9</sup><br>10 <sup>-8</sup> | 10 <sup>-7</sup>  | 10 <sup>-6</sup> 10 <sup>-5</sup> 10 <sup>-4</sup> 10 <sup>-3</sup> 10 <sup>-2</sup> 10 <sup>-1</sup> 1                     |
| <b>log <math>a_{OH^-}</math></b>   | -14 -13 -12 -11 -10 -9 -8                                                                                                      | -7                | -6 -5 -4 -3 -2 -1 0                                                                                                         |
| <b>pOH</b>                         | <b>14 13 12 11 10 9 8</b>                                                                                                      | <b>7</b>          | <b>6 5 4 3 2 1 0</b>                                                                                                        |

# Equilibri eterogenei

Elettrolita solido / Soluzione satura



$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{a_{A^{\beta+}}^{\alpha} \cdot a_{B^{\alpha-}}^{\beta}}{a_{A_{\alpha}B_{\beta}(\text{solido})}}$$

All' equilibrio  $\Delta G = 0$

$$-\frac{\Delta G^o}{RT} = \ln \frac{a_{A^{\beta+}}^{\alpha} \cdot a_{B^{\alpha-}}^{\beta}}{a_{A_{\alpha}B_{\beta}(\text{solido})}}$$

**L'attività dei liquidi e dei solidi puri è unitaria**

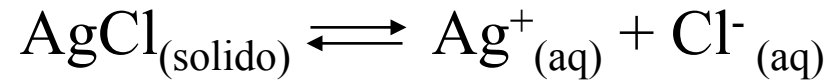
$$K = a_{A^{\beta+}}^{\alpha} \cdot a_{B^{\alpha-}}^{\beta}$$

Per un sale poco solubile la soluzione è molto diluita (ideale) e i coefficienti di attività unitari.

$$K = a_{A^{\beta+}}^{\alpha} \cdot a_{B^{\alpha-}}^{\beta} = f_{A^{\beta+}}^{\alpha} \cdot f_{B^{\alpha-}}^{\beta} [A^{\beta+}]^{\alpha} [B^{\alpha-}]^{\beta}$$

**Prodotto di solubilità**  $K_{S0} = [A^{\beta+}]^{\alpha} [B^{\alpha-}]^{\beta}$

Esempi:



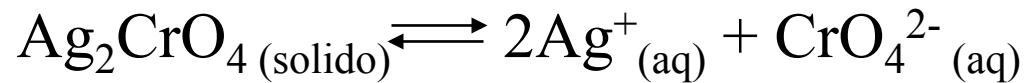
$$K_{\text{S0}} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$



$$K_{\text{S0}} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2$$



$$K_{\text{S0}} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$



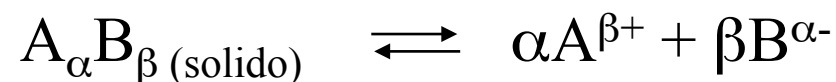
$$K_{\text{S0}} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

TABELLA  
Prodotti di solubilità in soluzione acquosa, a 25 °C.

|                                 |                       |                                                 |                      |
|---------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------|----------------------|
| <i>Fluoruri</i>                 |                       | <i>Carbonati</i>                                |                      |
| CaF <sub>2</sub>                | $3,95 \cdot 10^{-11}$ | SrCO <sub>3</sub>                               | $9,4 \cdot 10^{-10}$ |
| SrF <sub>2</sub>                | $2,4 \cdot 10^{-9}$   | BaCO <sub>3</sub>                               | $5,1 \cdot 10^{-9}$  |
| MgF <sub>2</sub>                | $6,5 \cdot 10^{-9}$   | CaCO <sub>3</sub>                               | $4,8 \cdot 10^{-9}$  |
| BaF <sub>2</sub>                | $9,5 \cdot 10^{-6}$   | MgCO <sub>3</sub>                               | $4,0 \cdot 10^{-6}$  |
| <i>Cloruri</i>                  |                       | <i>Solfati</i>                                  |                      |
| Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | $2,3 \cdot 10^{-18}$  | BaSO <sub>4</sub>                               | $1,1 \cdot 10^{-10}$ |
| AgCl                            | $1,7 \cdot 10^{-10}$  | PbSO <sub>4</sub>                               | $1,9 \cdot 10^{-8}$  |
| PbCl <sub>2</sub>               | $1,6 \cdot 10^{-5}$   | SrSO <sub>4</sub>                               | $3,2 \cdot 10^{-7}$  |
| <i>Bromuri</i>                  |                       | Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                 | $6,8 \cdot 10^{-7}$  |
| Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> | $1,3 \cdot 10^{-22}$  | CaSO <sub>4</sub>                               | $6,1 \cdot 10^{-5}$  |
| AgBr                            | $4,3 \cdot 10^{-13}$  | <i>Fosfati</i>                                  |                      |
| PbBr <sub>2</sub>               | $4,6 \cdot 10^{-6}$   | Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | $6,0 \cdot 10^{-39}$ |
| <i>Ioduri</i>                   |                       | Sr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | $1,0 \cdot 10^{-31}$ |
| Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>  | $4,5 \cdot 10^{-29}$  | Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | $2,0 \cdot 10^{-29}$ |
| AgI                             | $8,3 \cdot 10^{-17}$  | <i>Cromati</i>                                  |                      |
| PbI <sub>2</sub>                | $1,39 \cdot 10^{-8}$  | PbCrO <sub>4</sub>                              | $1,8 \cdot 10^{-14}$ |
| <i>Solfuri</i>                  |                       | Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>                | $1,3 \cdot 10^{-12}$ |
| HgS                             | $1,6 \cdot 10^{-52}$  | BaCrO <sub>4</sub>                              | $1,2 \cdot 10^{-10}$ |
| Ag <sub>2</sub> S               | $1,6 \cdot 10^{-49}$  | <i>Idrossidi</i>                                |                      |
| CuS                             | $8,5 \cdot 10^{-45}$  | Fe(OH) <sub>3</sub>                             | $6,3 \cdot 10^{-38}$ |
| PbS                             | $1,3 \cdot 10^{-28}$  | Al(OH) <sub>3</sub>                             | $2,5 \cdot 10^{-32}$ |
| CdS                             | $1,0 \cdot 10^{-28}$  | Cr(OH) <sub>3</sub>                             | $5,0 \cdot 10^{-31}$ |
| SnS                             | $1,3 \cdot 10^{-27}$  | Zn(OH) <sub>2</sub>                             | $1,9 \cdot 10^{-17}$ |
| ZnS                             | $4,5 \cdot 10^{-24}$  | Mn(OH) <sub>2</sub>                             | $4,6 \cdot 10^{-14}$ |
| CoS                             | $5,0 \cdot 10^{-22}$  | Mg(OH) <sub>2</sub>                             | $9,0 \cdot 10^{-12}$ |

## Solubilità e prodotto di solubilità

Noto il prodotto di solubilità si può facilmente ricavare la solubilità del sale in moli/litro



Indicando con “S” la solubilità dell’ elettrolita abbiamo:

$$[A^{\beta+}] = \alpha S \quad \text{e} \quad [B^{\alpha-}] = \beta S$$

$$K_{S0} = (\alpha S)^{\alpha} \cdot (\beta S)^{\beta}$$

$$K_{S0} = \alpha^{\alpha} \beta^{\beta} \cdot S^{(\alpha+\beta)}$$

$$S = \left( \frac{K_{S0}}{\alpha^{\alpha} \cdot \beta^{\beta}} \right)^{\frac{1}{\alpha+\beta}}$$

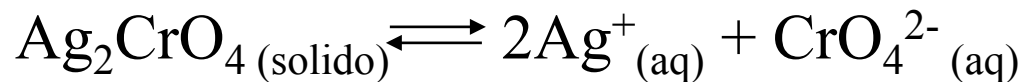
Esempi:



$$K_{S0} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 = S \cdot (2S)^2 \quad \Rightarrow \quad S = \sqrt[3]{\frac{K_{S0}}{4}}$$

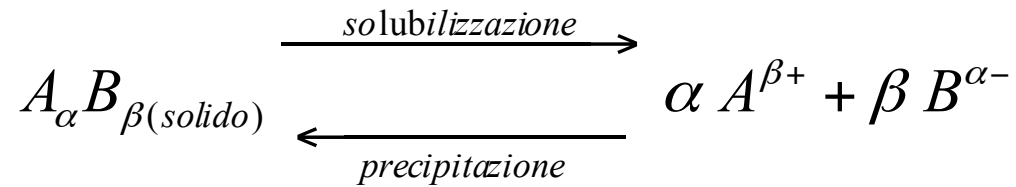


$$K_{S0} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = S \cdot (S) \quad \Rightarrow \quad S = \sqrt{K_{S0}}$$



$$K_{S0} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (2S)^2 \cdot S \quad \Rightarrow \quad S = \sqrt[3]{\frac{K_{S0}}{4}}$$





Ricordando la legge di azione delle masse, possiamo dire per l'equilibrio di solubilità, che la variazione delle concentrazioni delle specie chimiche provoca lo spostamento dell'equilibrio:

- Verso destra se si diminuiscono le concentrazioni dei prodotti, (il sale aumenta la sua solubilità);
- Verso sinistra se si aumentano le concentrazioni dei prodotti, (il sale diminuisce la sua solubilità precipitando)

La solubilità di un sale dipende quindi da :

- Effetto dello ione a comune,
- Idrolisi di uno ione del sale poco solubile.