

Esempio – Si mescolino 0,025 moli di CH_3COOH e 0,010 moli di NaOH in un volume pari a 350 mL. Si determini il pH della soluzione.

La reazione di idrolisi



avviene fino a che il reagente presente in quantità minore reagisce completamente. Nel nostro caso 0,010 moli di NaOH reagiranno con 0,010 moli di CH_3COOH per dare 0,010 moli di CH_3COONa . Alla fine tutto NaOH sarà consumato e avremo 0,010 moli di CH_3COONa e $(0,025 - 0,010) = 0,015$ moli di CH_3COOH .

A questo punto il problema si risolve facilmente riconoscendo che una soluzione composta da 0,015 moli di CH_3COOH e 0,010 moli di CH_3COONa (acido e sale coniugato) costituiscono una soluzione tampone.

Applicando l'equazione di Henderson-Hasselbalch si ha quindi:

$$\begin{aligned}\text{pH} &= \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COONa}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4,77 + \log \frac{0,010}{0,015} = \\ &= 4,77 + \log 0,667 = 4,77 - 0,18 = 4,59\end{aligned}$$

Supponiamo di mescolare un ugual numero di moli di acido debole e base forte (punto equivalente nella curva di titolazione).

Esempio – Si mescolino 0,025 moli di CH_3COOH e 0,025 moli di NaOH in un volume pari a 500 mL. Si determini il pH della soluzione.

La reazione di idrolisi



avviene consumando completamente entrambi i reagenti, che sono presenti in quantità stechiometriche. Come risultato avremo la formazione di 0,025 moli di CH_3COONa in acqua.

Il problema è quindi quello di calcolare il pH di una soluzione di 0,025 moli di CH_3COONa in 500 mL di soluzione. Come già visto questo sale dà idrolisi basica.



$$\mathbf{K_b} = \frac{\mathbf{K_w}}{\mathbf{K_a}} = \frac{\mathbf{1.0 \times 10^{-14}}}{\mathbf{1.8 \times 10^{-5}}} = \mathbf{5.6 \times 10^{-10}}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,025 \text{ mol}/0,500\text{L} = 0,050 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{(5,6 \times 10^{-10}) \times 0,050} = 5,3 \times 10^{-6}$$

$$\text{pOH} = -\log 5,3 \times 10^{-6} = 5,28$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 8,72$$

Nel caso in cui il numero di moli di base forte sia in eccesso rispetto a quelle di acido debole il pH è determinato dal numero di moli di base forte in eccesso.

Esempio – Si mescolino 0,025 moli di CH_3COOH e 0,035 moli di NaOH in un volume pari a 500 mL. Si determini il pH della soluzione.

La reazione di idrolisi



avviene fino a che tutte le 0,025 moli di CH_3COOH per dare 0,025 moli di CH_3COONa . Alla fine della reazione avremo 0,025 moli di CH_3COONa e $(0,035 - 0,025) = 0,010$ moli di NaOH . Sono solo queste ultime a determinare il pH della soluzione.

$$[\text{OH}^-] = 0,010 \text{ mol} / 0,5 \text{ L} = 0,020 \text{ M} \quad \text{pOH} = -\log 0,020 = 1,7$$

$$\text{pH} = 14 - 1,7 = 12,3$$

EQUILIBRI DI SOLUBILITA'

Molti composti ionici sono poco solubili o praticamente insolubili e instaurano un equilibrio con gli ioni costituenti nella soluzione satura. Ad esempio per il cloruro di argento si ha:



cui corrisponde una costante di equilibrio K_{ps} , detta prodotto di solubilità:

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

Altri esempi sono di sali poco solubili sono:



$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2$$



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$$

Si intende con **solubilità** il numero di moli di sale che si sciolgono per litro di soluzione.

Essa è indicata con **s** ed è legata alle concentrazione dei vari ioni in cui si dissocia il sale dai coefficienti stechiometrici.

Ad esempio per i tre composti precedenti si ha:



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



$$s = [\text{Pb}^{2+}]$$

$$s = [\text{I}^-]/2 \quad [\text{I}^-] = 2s$$



$$s = [\text{Ca}^{2+}]/3 \quad [\text{Ca}^{2+}] = 3s$$

$$s = [\text{PO}_4^{3-}]/2 \quad [\text{PO}_4^{3-}] = 2s$$

Calcolo del K_{ps} dalla solubilità – Calcolare il K_{ps} del PbI_2 sapendo che la sua solubilità è di $1,2 \times 10^{-3}$ mol/l



$$K_{ps} = [Pb^{2+}][I^{-}]^2$$

$$[Pb^{2+}] = s \quad [I^{-}] = 2s$$

$$K_{ps} = [Pb^{2+}][I^{-}]^2 = s(2s)^2 = 4s^3$$

$$K_{ps} = 4s^3 = 4(1,2 \times 10^{-3})^3 = 6,9 \times 10^{-9}$$

Calcolo della solubilità dal K_{ps} – Calcolare la solubilità dell' $AgCl$ sapendo che il suo K_{ps} vale $1,8 \times 10^{-10}$



Concentraz. iniziali	-	0	0
Variation. concentraz.	-	+x	+x
Concentraz. Equilibrio	-	x	x

$$K_{ps} = [Ag^{+}][Cl^{-}] = x \cdot x = x^2$$

$$x = \sqrt{K_{ps}}$$

$$x = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,8 \times 10^{-10}} = 1,4 \times 10^{-5}$$

$$s = x = 1,4 \times 10^{-5}$$

Calcolo della solubilità dal K_{ps} - Calcolare la solubilità del CaF_2 sapendo che il suo K_{ps} vale $3,4 \times 10^{-11}$



Concentraz. iniziali	-	0	0
Variation. concentraz.	-	+x	+2x
Concentraz. Equilibrio	-	x	2x

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

$$x = \sqrt[3]{K_{ps}/4}$$

$$x = \sqrt[3]{K_{ps}/4} = \sqrt[3]{3,4 \times 10^{-11}/4} = 2,0 \times 10^{-4}$$

Effetto dello ione comune

Consideriamo ora la solubilità di un sale poco solubile in una soluzione contenente uno dei due ioni implicati nell'equilibrio di solubilità, ad esempio, di $\text{AgCl}(s)$ in una soluzione di NaCl .



In base al principio di Le Chatelier, l'equilibrio viene spostato verso sinistra dalla presenza di Cl^- per cui possiamo prevedere che la solubilità in NaCl sia inferiore a quella dell'acqua pura.

Calcoliamo ad esempio la solubilità di AgBrO_3 , per il quale $K_{ps} = 5,8 \times 10^{-5}$, in una soluzione di NaBrO_3 0,10M.

In soluzione l' NaBrO_3 si dissocia completamente



per cui la soluzione è 0,10 M in BrO_3^- che uno ione in comune con l' AgBrO_3 :



Le concentrazioni all'equilibrio vanno calcolate da:

	$\text{AgBrO}_3(\text{s})$	\rightleftharpoons	$\text{Ag}^+(\text{aq})$	$+$	$\text{BrO}_3^-(\text{aq})$
Concentraz. iniziali	-		0		0,10
Variatz. concentraz.	-		+x		+x
<hr/>					
Concentraz. Equilibrio	-		x		0,10+x

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{BrO}_3^-] = x \cdot (0,10 + x)$$

Si noti che x è molto piccolo per cui $0,10 + x \approx 0,10$

$$K_{ps} = x \cdot 0,10 \qquad x = \frac{K_{ps}}{0,10} = \frac{5,8 \times 10^{-5}}{0,10} = 5,8 \times 10^{-4}$$

$$s = x = 5,8 \times 10^{-4}$$

Si noti che la solubilità è inferiore a quella in acqua pura:

$$x = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{5,8 \times 10^{-5}} = 7,6 \times 10^{-3}$$

Effetto del pH sulla solubilità

Nel caso in cui l'anione che partecipa ad un equilibrio di solubilità è la base coniugata di un acido debole, essa può essere protonata dagli ioni H_3O^+ e di conseguenza la solubilità del sale poco solubile sarà influenzata dal pH.

Consideriamo ad esempio l'equilibrio di solubilità del CaF_2 :



Lo ione fluoruro, F^{-} , è la base coniugata dell'acido fluoridrico che è un acido debole e reagisce quindi con gli ioni idrogeno per ridare l'acido coniugato:



Tale reazione è molto spostata verso destra poiché la sua costante è molto grande:

$$K = 1 / K_a = 1 / (6,8 \times 10^{-4}) = 1,4 \times 10^3$$

Lo ione fluoruro è quindi sottratto all'equilibrio di solubilità e, per il principio di Le Chatelier, tale equilibrio è spostato verso destra cioè verso la dissoluzione di altro CaF_2

Di conseguenza il fluoruro di calcio è più solubile in soluzione acida che in acqua: la solubilità aumenta al diminuire del pH.

Tale effetto è tanto maggiore quanto più debole è l'acido coniugato dell'anione implicato nell'equilibrio di solubilità. Infatti più debole è tale acido e più spostata a destra è la reazione dell'anione con H_3O^+ per ridare l'acido ($K=1/K_a$)

L'aumento della solubilità con l'acidità è ad esempio molto maggiore per i carbonati che per i solfati, in accordo con le costanti acide dei loro rispettivi acidi coniugati:



Particolarmente elevato è l'aumento di solubilità con l'acidità di idrossidi poco solubili in cui l'anione è l' OH^- che reagisce con H_3O^+ per dare l'acido coniugato H_2O che è particolarmente debole con

$$K_a=K_w=1,0 \times 10^{-14}$$