

Nozioni dinamiche di equilibrio $CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$
 $v \rightarrow v$ $[CaCO_3] = costante$ $[Ca^{2+}] = costante$ $[CO_3^{2-}] = costante$

$mA + nB \rightleftharpoons rC + sD$ $K^0 = \frac{(a_c)^r \cdot (a_D)^s}{(a_A)^m \cdot (a_B)^n}$ per l'equilibrio del

$CaCO_3: K^0 = \frac{(a_{Ca^{2+}})(a_{CO_3^{2-}})}{a(CaCO_3)}$

Attività degli stati standard delle sostanze (vedi pag. 8 di queste dispense)

Si ricorda che $a = \gamma(c/c^0)$ per il rispetto della dimensionalità.

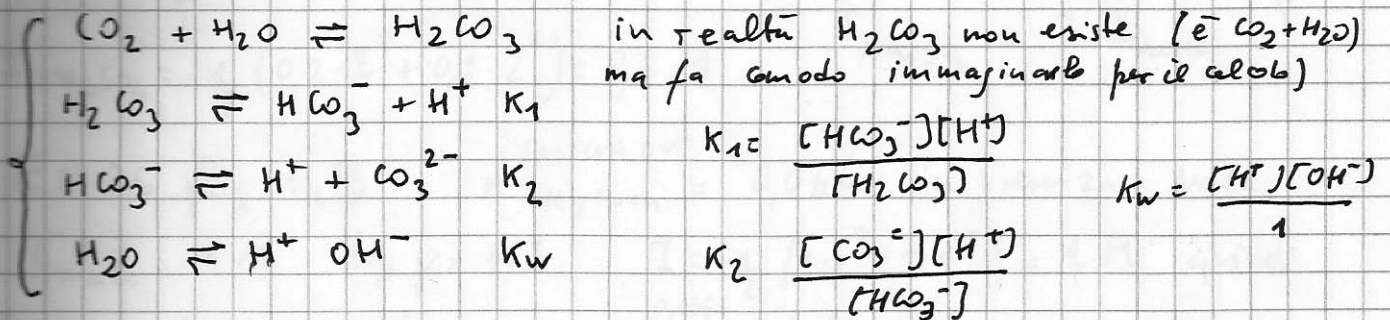
$K^0_{CaCO_3}$ è $K_{ps}(CaCO_3)$: Costante di avanzamento delle reazioni e costante di equilibrio. La costante di equilibrio ci dice cosa succede se mescoliamo i reagenti senza i prodotti: quando $K^0 < 1$ poco prodotto si formerà all'equilibrio, viceversa quando $K^0 > 1$ si formerà abbastanza prodotto.

Costante di equilibrio dipende solo da T \rightarrow allora si può prevedere cosa succede quando a T = costante aggiungiamo o togliamo un "partecipante" all'equilibrio \rightarrow Principio di Le Chatelier: "applico perturbazione e sistema reagisce per minimizzarla". È un'altra sorta di principio di azione-reazione (terzo principio della dinamica applicato ai sistemi chimici).

Effetto ione o specie a comune: l'equilibrio si sposta dalle parti opposte rispetto a quelle dove aumento ione o specie chimica neutra. Se non siamo all'equilibrio e scriviamo le attività come per K^0 non abbiamo ovviamente K^0 ma Q ossia il quoziente di reazione perché il sistema si sta muovendo verso equilibrio $Q > K^0$ sistema si sposta a Sinistra e viceversa con $Q < K^0$. Le costanti di equilibrio in funzione delle concentrazioni si ottengono facilmente dalle relazioni $a = \gamma c$

$$K^o = \frac{(\gamma_C [C])^r \cdot (\gamma_D [D])^s}{(\gamma_A [A])^m \cdot (\gamma_B [B])^n} = K \frac{(\gamma_C)^r (\gamma_D)^s}{(\gamma_A)^m (\gamma_B)^n} \quad K = \frac{[C]^r [D]^s}{[A]^m [B]^n} \quad (11)$$

Attenzioni che γ sono sempre C/C_0 e quindi adimensionali.
Sistemi chimici a pluri-equilibri. Il caso della CO_2 in H_2O .



$$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7} \quad K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11} \quad K_w = 10 \cdot 10^{-14}$$

Condizione della CO_2 in tutte le sue forme = $[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$
 \rightarrow eq. ne bilancio della massa

$[H^+] = [HCO_3^-] + [OH^-] + 2[CO_3^{2-}] \rightarrow$ eq. ne bilancio cariche

Attenzioni a capire bene perché davanti a $[CO_3^{2-}]$ ci va 2!

Trattazione di un unico equilibrio di un acido debole:

$$K_1 = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} \quad \text{se Condizione della } CO_2 \text{ è } 0,005 \text{ M si}$$

$$\text{avrà } 4,5 \cdot 10^{-7} = \frac{x \cdot x}{0,005 - x} \quad \text{in fatti } [HCO_3^-] = [H^+] = x$$

Si risolve l'equazione di secondo grado e si determina quale soluzione è chimicamente accettabile (negativa annulla!)

Es. 6 pag. 147 $C_{AgNO_3} = 0,1 \text{ M} \rightarrow 1 \text{ mole soluto / 1 kg solvente}$
 per soluzioni diluite $d_{H_2O} = 1 \text{ g/cm}^3 \quad V_{H_2O} \approx V_{soluzione} \approx 1 \text{ l}$
 $C_{AgNO_3} = 1 \text{ M} \quad a = \gamma C / C_0 \quad C_0 = 1 \text{ M} \quad a = \gamma C$

$$\gamma = \frac{a}{C} = 0,0734 / 0,1 = 0,734 = \gamma_{Ag^+} = \gamma_{NO_3^-}$$

Es. 13 pag. 147 $NaClO_4 \rightarrow Na^+ + ClO_4^- \quad 0,20 \text{ g in } 1 \text{ L}$

$$I = ? \quad I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad PF_{NaClO_4} = 122,5 \text{ g/formula}$$

$$C_{Na^+} = C_{ClO_4^-} = C_{NaClO_4}^{\text{analitica}} = \frac{0,20/122,5}{1L} = 0,00163 \text{ M} \quad (12)$$

$$I = \frac{1}{2} (0,00163 \cdot 1^2 + 0,00163 \cdot 1^2) = 0,00163 \text{ M}$$

Es. 14 pag. 147 NaCl 0,1 M I_{NaCl} ? Na_2SO_4 0,1 M $I_{Na_2SO_4} = ?$

$$I_{NaCl} = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1 \text{ M}$$

quindi stessa C ma

$$I_{Na_2SO_4} = \frac{1}{2} (0,2 \cdot 2^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,3 \text{ M}$$

$$I_{Na_2SO_4} = 3 I_{NaCl} !!$$

Es. 26 pag. 148 $K_{CH_3COOH}^{\text{SALTING OUT}} = 0,066$ in presenza NaCl.

$$C_{NaCl} = 1 \text{ M} \quad \log \gamma = kI \quad I = \frac{1}{2} (1 \cdot 1^2 + 1 \cdot 1^2) = 1 \text{ M} \quad \text{quindi}$$

$$\log \gamma = 0,066 \cdot 1 = 0,066 \quad \gamma = 10^{0,066} = 1,16$$

Es. 42 pag. 148 $Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$

$$K^{eq} = K_{ps} = 2,4 \cdot 10^{-12} \text{ a } 25^\circ C \quad \left\{ \begin{array}{l} [Ag^+] = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ M e} \\ [CrO_4^{2-}] = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ M} \end{array} \right.$$

Q = ?

$$Q = \frac{(1,3 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 6,3 \cdot 10^{-5}}{[Ag_2CrO_4] = 1} = 10,6 \cdot 10^{-13} = 1,1 \cdot 10^{-12} < K_{ps}$$

quindi essendo $Q < K_{ps}$ l'equilibrio si sposta a destra.

Es. 8 pag. 11 (b) e (c); (b) 250 mg $\sqrt{\text{princip. attivo in } 80 \text{ mg}}$ compressa;

$$\frac{80}{250} \cdot 100 = 32\% \text{ principio attivo componente principale.}$$

(c) 50-60 mg vitamina C in 100 g arancia: $50-60 \cdot 10^{-3} \text{ g}$

$$\frac{50 \cdot 10^{-3}}{100} \cdot 100 = 50 \cdot 10^{-3} \% = 0,05\% \text{ componente minore}$$

PF = 62 g/formula

Es. 35 pag. 65 10 kg glicole etilenico ($C_2H_6O_2$) in H_2O 5,0 L

($d = 1 \text{ g/cm}^3$) chi solvente e chi soluto?

$$\frac{10000}{62} = 161 \text{ moli}$$

$$\frac{5000 \text{ g}}{18} = 278 \text{ moli } H_2O \text{ SOLVENTE!}$$

Es. 58 pag. 66 HNO_3 72% (w/w $d = 1,42 \text{ g/cm}^3$)

Soluzione 2 Litri $C = 1 \text{ M}$ quanti mL di HNO_3 al 72%?

2 L HNO_3 1M contengono 2 moli di HNO_3 (PM=63) quindi (13)

126 g. Ma $72:100 = 126:x$ $x = \frac{12600}{72} = 175\text{g}$ di soluzione

al 72%. Ma $d = \frac{m}{V}$ quindi $V = \frac{m}{d}$ ossia $\frac{175}{1,42} = 123\text{mL}$

Ma in questo modo devo fare attenzione a non usare 2 L di

H_2O perché nei 123 mL c'è già H_2O . Quanto?

175 g contengono $175 \cdot 0,28 = 49\text{g}$ H_2O .

UNITA' DIDATTICA n.ro 6 (11^a, 12^a lezione)

Solubilità: il caso del BaSO_4 come mezzo di contrasto per le radiografie del tratto digerente. La chimica in soccorso della medicina e della radiologia.

Equilibri di precipitazione. $\text{BaSO}_4(\text{solido}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

Significato del precipitato o corpo di fondo e del concetto di saturazione e solubilità (in g/L o mol/L).

Dimensione delle particelle: precipitano se $d > 1\mu\text{m} = 10^{-3}\text{mm}$ altrimenti colloidi e dispersioni colloidali più o meno stabili

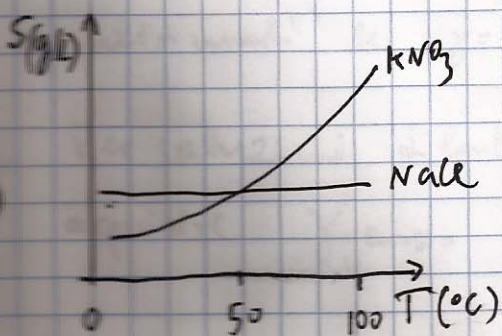
Saturazione e sovra-saturazione: processi di nucleazione e crescita della fase solida da soluzione omogenea. Fonda-

mentale per le dimensioni dei cristalli $v_N =$ velocità nucleazione versus $v_{\text{accresc.}}$ = velocità di crescita. Quando $v_N \gg v_{\text{cresc.}}$

cristalli piccolissimi; $v_N \ll v_{\text{cresc.}}$ MONOCRISTALLI

Solubilità, e quindi saturazione, dipendono da temperatura.

La cristallizzazione sfruttando diversi andamenti della solubilità versus T di varie sostanze.



Scaldo e poi raffreddo a 0°C ;

NaCl resta in soluzione, KNO_3

invece ricristallizza.

Solubilità e precipitazione nelle analisi chimiche. (14)

Importanza di avere soluzioni a titolo perfettamente noto (solubilità), ma anche pesando i precipitati si fa analisi (gravimetria) o misurando il Volume necessario a precipitare interamente una sostanza insolubile. Oppure solubilità selettive → ESTRAZIONE

SOLUBILITÀ = FORZE INTERMOLECOLARI.

FORZE IONICHE → COULOMBIALE modificata dalla atmosfera ionica ($F_{\text{Coulombiana}} \propto 1/r^2$, correzione Debye $\frac{e^{-\kappa/r}}{r}$ (questo è il potenziale)
 $V \propto \frac{1}{r}$)

Forze Dipolari (Keesom) → Dispersione London o V. der Waals

$V_{\text{VDV}} \propto \frac{1}{r^6}$ attrattive $V_{\text{VDV}} \propto \frac{1}{r^{12}}$ repulsive.

Similia similibus solvantur. POLARE ↔ POLARE APOL ↔ APOL

Attenzione alle interazioni H_2O -ioni (da sali) che potrebbero far pensare a SALI TUTTI SOLUBILI. Ci sono da confrontare le energie reticolari rispetto a quelle degli ioni IDRATATI.

Misura di polarità/apolarità con K_{OW} costante di distribuzione o ripartizione Ottanolo/ H_2O Ottanolo è $CH_3(CH_2)_7OH$

Es. $\frac{[DDT]_O}{[DDT]_W} = K_{\text{OW}} = 10^5$ cioè il DDT si scioglie 100.000

volte meglio nell'ottanolo che in H_2O .

SOLUBILITÀ di SOSTANZE NEUTRE e CARICHE

Es. GLUCOSIO $C_6H_{12}O_6$ $K^0 = \frac{a_{\text{glucosio (aq)}}}{a_{\text{glucosio (sol)}}} = a_{\text{glucosio (aq)}}$

o altrimenti se $\gamma = 1$ $a = c$

$$K_c = C_{\text{glucosio (aq.)}}$$

Per soluzioni diluite $K^0 \rightarrow K_c$ - Altrimenti è necessario

acquisire γ_{glucosio} perché $a_{\text{glucosio (aq)}} = \gamma_{\text{glucosio (aq)}} \cdot C_{\text{glucosio (aq.)}}$

Per le sostanze ionide esiste fortunatamente il prodotto di (15)

solubilità K_{ps} . ES. $Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^-$

$$K_{ps} = [Fe^{3+}][OH^-]^3 \quad \text{Esercizi su } K_{ps}$$

Attenzione ai termini solubile, molto solubile, poco solubile, insolubile. Si dicono insolubili in genere se $S^{SATUR.} \leq 0,001 M$

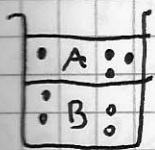
poco solubile (ma anche poco insolubile!) se $0,5 \leq S \leq 0,05 - 0,001$

$S > 0,5$ solubile. Ma è un'indicazione molto convenzionale.

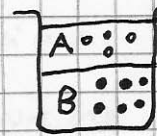
Calcolo di solubilità dai K_{ps} : molta attenzione ai coefficienti stechiometrici. ES. $Ca(OH)_2$ solubilità 1,6 g/L.

Miscibilità fra 2 liquidi: totale, parziale, totale immiscibilità.

Quando la miscibilità è parziale o nulla si ha un sistema bifasico con superficie di separazione fisicamente definita.



liq A immiscibile totalmente
con liq. B
 $d_A < d_B$ (sta sopra)



2 soluzioni sature:
sopra B in A, sotto
A in B.

Le costanti di equilibrio di questi equilibri analoghe a sopra.

Attenzione a non confondere SOLUZIONI Vere e proprie con SOLUZIONI COLLOIDALI (vedi EMULSIONI, etc): nelle soluzioni le "particelle" sono singole molecole o ioni; nelle dispersioni colloidali le "particelle" sono aggregati di ioni o molecole (vedi dimensioni già viste).

SOLUZIONI di GAS in LIQUIDI (gas in H_2O vedi Tab. 7.3 pag. 164)

$$C_{gas A}^{soluzione} = K_A \cdot p_A \quad \text{a } 25^\circ C \quad K_A = \text{cost. d'Henry}$$

$[K_A] = \text{mol} \cdot L^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ Attenzione che l'evoluzione della solubilità di gas nei liquidi viene alterata da reazioni (vedi CO_2) che la aumentano assai.

svolgimento esercizi n. 73 p. 174 79 p. 174

Il processo di precipitazione: nucleazione e crescita di una fase solida da un sistema omogeneo. Velocità nucleazione v_n e velocità di crescita v_g (g =growth).

Particelle molto piccole (colloidi) difficili da precipitare e filtrare (mg troppo piccolo, bisogna incrementare "g" è possibile? Sì con centrifugazione. Centrifuga $a = \frac{v^2}{r} = \frac{\omega^2 r^2}{r} = \omega^2 r$ ad esempio

Centrifuga a 1000 giri per minuto con raggio 30 cm, allora
 $a = v^2/r$ $v = \omega r$ $a = \omega^2 r$ $\omega = 2\pi \cdot 1000/60 \approx 6,28 \cdot 10^3/6 \cdot 10$
 $\approx 1 \cdot 10^2 \approx 100 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ $a = \omega^2 r = 10^4 \cdot 30 \cdot 10^{-2} \approx 3000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$

Corrispondendo un $g \approx 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ si ha che questa centrifuga

Origina ca. 300 g.

Vari fenomeni durante la precipitazione:

- 1) occlusione: molecole solvente o impurezze restano inglobate nel "precipitato colloidale" ad alta superficie specifica;
- 2) inclusione: ioni isovalenti (simile raggio e carica) sostituiscono e sono intrappolati nel precipitato Pb^{2+} al posto di Ba^{2+} in BaSO_4 ;
- 3) adsorbimento: adesione alla superficie delle particelle "precipitate" di impurezze.

1, 2, 3 prendano il nome di coprecipitazione.

Precipitati puri \rightarrow evitare sovrassaturazione

I prodotti di solubilità per prevedere le precipitazioni: es. 7.7 pag. 166-67 e per stimare la massa di un precipitato es. 7.8 pag. 167

50 mL di soluz. acquosa $4.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ BaCl_2 + 200 mL soluz. acquosa $1.0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ Na_2SO_4

Si forma BaSO_4 ? $K_{ps} = 1,08 \cdot 10^{-10}$

$$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = \frac{4.0 \cdot 10^{-4} \cdot 50}{250} \cdot \frac{1.0 \cdot 10^{-5} \cdot 200}{250} = 8 \cdot 10^{-5} \cdot 8 \cdot 10^{-6} = 6,4 \cdot 10^{-10} \quad (17)$$

Questo è $Q > K_{ps}$ quindi equilibrio \rightarrow a sinistra
e pertanto $BaSO_4$ precipita. Quanto ne precipita? (s.f. 8 p. 167)

$$K_{ps} = 1,08 \cdot 10^{-10} = (8 \cdot 10^{-5} - x)(8 \cdot 10^{-6} - x) = 6,4 \cdot 10^{-10} - 8 \cdot 10^{-5}x - 8 \cdot 10^{-6}x + x^2$$

$$1,08 \cdot 10^{-10} = 6,4 \cdot 10^{-10} - 8,8 \cdot 10^{-5}x + x^2 \quad \therefore x^2 - 8,8 \cdot 10^{-5}x + 5,32 \cdot 10^{-10} = 0$$

$$x_{1,2} = \frac{8,8 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{(8,8 \cdot 10^{-5})^2 - 4 \cdot 5,32 \cdot 10^{-10}}}{2} = \begin{cases} x_1 = 6,5 \cdot 10^{-6} \\ x_2 = 8,1 \cdot 10^{-5} \end{cases}$$

$8,1 \cdot 10^{-5}$ inaccettabile perché superiore alla conc. totale di ioni Ba^{2+} .

Quindi $x_{vero} = 6,5 \cdot 10^{-6}$ quindi $6,5 \cdot 10^{-6}$ mol/L di Ba^{2+} che precipitano

$$V_{totale} = 250 \text{ ml} \quad \text{quindi } n^{\circ} \text{ moli } BaSO_4 = \frac{6,5 \cdot 10^{-6}}{4} = 1,62 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$PF_{BaSO_4} = 233,4 \quad g_{BaSO_4} \text{ precipitati} = 1,62 \cdot 10^{-6} \cdot 233,4 = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

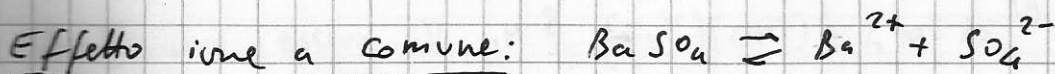
Quanto Ba^{2+} delle soluzioni è precipitato? Massa totale Bario

$$\text{in soluzione era } 0,050 \text{ L} \cdot 4 \cdot 10^{-4} / 233,4 = 0,04668 \text{ g}$$

mentre il $BaSO_4$ che precipita è $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ g}$; quindi

$$\frac{g_{BaSO_4}}{g_{Ba \text{ in soluz.}}} \cdot 100 = \frac{3,8 \cdot 10^{-4}}{0,04668} \cdot 100 = 0,81\% \quad \text{quindi } 99,19\% \text{ resta}$$

in soluzione



Senza altri ioni siccome $K_{ps} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1,08 \cdot 10^{-10}$ si ha

$$\text{che } [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = (1,08 \cdot 10^{-10})^{1/2} = \sqrt{1,08 \cdot 10^{-10}} \approx 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ ma}$$

se in soluzione c'è K_2SO_4 $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$? $[Ba^{2+}] = \frac{K_{ps}}{1 \cdot 10^{-2}} =$

$$= \frac{1,08 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-2}} = 1,08 \cdot 10^{-8} \quad \text{quindi la presenza di ioni}$$

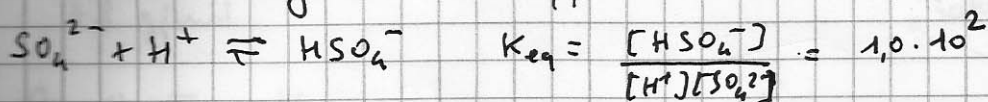
Ba^{2+} in soluzione viene drammaticamente abbattuta dallo

ione a comune SO_4^{2-} . Lo ione a comune facilita la

insolubilizzazione.

Effetto di reazioni collaterali: esempio variazioni nel solubilità $BaSO_4$ nel nostro stomaco in relazione al pH (18)

dei succhi gastrici. Supponiamo di essere a $pH = 1,5$



A $pH = 1,5$ è noto che solo il 24% delle specie ioniche correlate al solfeto sono sotto forma SO_4^{2-} . Quindi:

$$[SO_4^{2-}] = \frac{\text{C}_{\text{anidritta}}}{\text{tutti i solfati}} \cdot 0,24 \quad \text{a pH più bassi equilibrio * si}$$

sposta a destra e $[SO_4^{2-}]$ diminuisce aumentando $[Ba^{2+}]$ e quindi solubilità $BaSO_4$ per riduzione effetto ione a comune.

$$K_{ps} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] \quad \text{ma} \quad [Ba^{2+}] = \sum \text{"solfatido"} = C_{SO_4^{2-}/HSO_4^-}$$

$$K_{ps} = 1,08 \cdot 10^{-10} = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = [Ba^{2+}] \cdot 0,24 C_{SO_4^{2-}/HSO_4^-}$$

$$= [Ba^{2+}] 0,24 [Ba^{2+}] = 0,24 [Ba^{2+}]^2 \quad \text{da cui} \quad [Ba^{2+}] = 2,1 \cdot 10^{-5} M$$

a $pH = 1,5$ ma a pH neutro $[Ba^{2+}] = 1,04 \cdot 10^{-5}$ quindi raddoppia abbondantemente. Ciononostante resta sotto i livelli di tossicità e garantisce grande q.tà di $BaSO_4$ ad opacizzare per i raggi X.

ES. 73 pag. 174

Solubilità $Fe(OH)_3$ $K_{ps} = 2,70 \cdot 10^{-39}$ Voglio $[Fe^{3+}] = 1,0 \cdot 10^{-5} M$

Quale deve essere il pH? $[Fe^{3+}][OH^-]^3 = 2,70 \cdot 10^{-39}$ quindi

$$[OH^-]^3 = \frac{2,7 \cdot 10^{-39}}{1,0 \cdot 10^{-5}} = 2,7 \cdot 10^{-34} = 270 \cdot 10^{-36} \quad [OH^-] = \sqrt[3]{270 \cdot 10^{-36}} =$$

$$= 6,46 \cdot 10^{-12} \quad pOH = -\log [OH^-] = 11,19 \quad pH = 14 - 11,19 = 2,81$$

Se $pH = 7,5$ quanto sarà $[Fe^{3+}]$? $pOH = 14 - 7,5 = 6,5$

$$[Fe^{3+}] = \frac{2,7 \cdot 10^{-39}}{(10^{-6,5})^3} = \frac{2,7 \cdot 10^{-39}}{10^{-19,5}} = 2,7 \cdot 10^{-19,5} = 2,7 \cdot 10^{0,5} \cdot 10^{-20} =$$

$$= 2,7 \cdot 3,2 \cdot 10^{-20} = 8,6 \cdot 10^{-20}$$

ES. 35 pag. 172 C_6H_6 benzene $d = 0,8786 \text{ g/mL}$ a $25^\circ C$

solubilità benzene in H_2O 1,79 g/L.

Quesito I: C_{max} C_6H_6 alla saturazione?

$$\frac{1,79 \text{ g/L}}{78 \text{ g/mol}} = 0,0229 \text{ M}$$

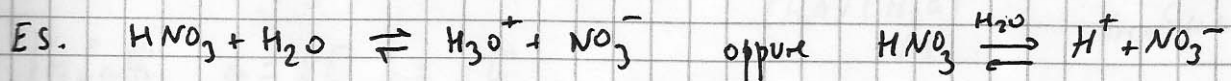
soluzione 1,79 g/L
e $V_{TOT} = 1L$?

Quesito II: $V_{benzene}$ da aggiungere ad acqua per arrivare a

$$V_{C_6H_6} = \frac{m(g)}{d(g/mL)} = \frac{1,79}{0,8786} = 2,04 \text{ mL}$$

UNITA' DIDATTICA n. 8 (15^a + 16^a Lezione; conclusione II cfu)

ACIDO secondo Arrhenius: ^(A) sostanza che disciolta in H_2O produce un incremento di $[H^+]$ o che dir si voglia $[H_3O^+]$.



BASE secondo Arrhenius: sostanza che disciolta in H_2O produce un incremento di $[OH^-]$ ossidrilioni o ioni ossidilo.

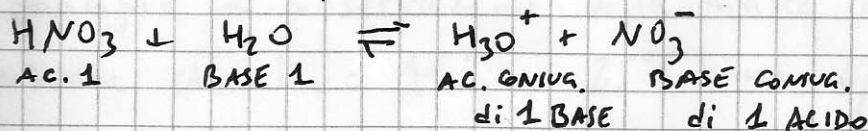
Definizioni 1884. ovviamente H^+ non esistono perché esistono le specie idratate tipo H_3O^+ , $H_5O_2^+$, etc. (vedi fig. 8.3 p. 178)

1923 modello Brönsted-Lowry. (B-L)

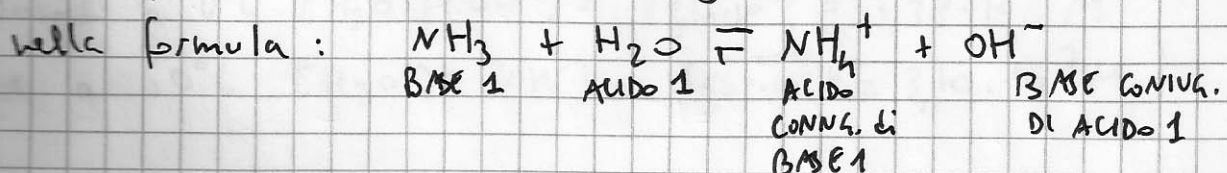
Acido \rightarrow donare protoni ad altra sostanza (es. H_2O)

BASE \rightarrow accettare = da = = (= =)

Scomparevano dunque gli ossidrilioni. Si presenta ora la questione degli equilibri acido-base coniugati.



Si può verificare che B-L contiene A. B-L origina la reazione acido-base completa e spiega ad esempio il comportamento basico di NH_3 che non ha ossidrilioni

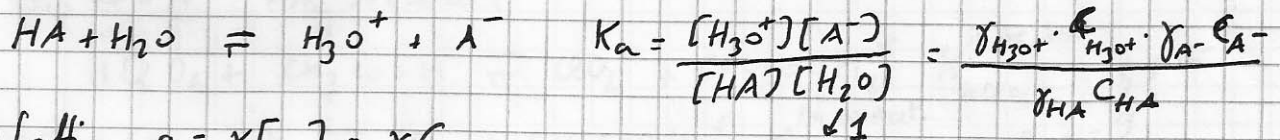


Modello di Lewis \rightarrow ACCETTORI/DONATORI di elettroni. (20)

Fondamentale importanza in Chimica Analitica degli equilibri acido-base: titolazioni acido-base, modifica equilibri di ripartizione fra 2 solventi di cui 1 è H_2O in funzione del pH della fase acquosa (es. inchiostro rosso di Pernambuco), pH regola precipitazione (vedi esercizi unità didattica precedente) e di complessazione.

ACIDO FORTE \rightarrow totalmente dissociati $[H_3O^+] = [H^+] = C_{\text{analitica}}^{\text{ACIDO}}$
BASE FORTE \rightarrow totalmente dissociate $[OH^-] = C_{\text{analitica}}^{\text{BASE}}$
 \rightarrow se monobasiche

ACIDI e BASI DEBOLI:



Infatti $a = \gamma[\] = \gamma C$.

Tabelle 8.1 pag. 180 e 8.2 pag. 181 riportano acidi e basi deboli e forti più comuni con rispettivi valori di K_a e K_b

$$K_b = \frac{[B][OH^-]}{[BOH][H_2O]} \dots \text{vedi sopra, stesso calcolo per } K_a.$$

E l'acqua? L'autoprotolisi dell'acqua $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$
quindi $K_w^0 = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}^2} = \frac{\gamma_{H_3O^+} [H_3O^+] \cdot \gamma_{OH^-} [OH^-]}{\gamma_{H_2O}^2}$ in condizioni

ideali (e lo siamo perché in questo caso "diluito" non ha molto senso!) $K_w = [H_3O^+][OH^-]$ Naturalmente per

il principio di conservazione della massa $[H_3O^+] = [OH^-]$
Attenzione che $K_w = 10^{-14}$ a $25^\circ C$ ma dipende dalla T

in particolare ~~decrea~~ ~~decrea~~ ~~decrea~~ aumenta con T

$$0^\circ C \quad K_w = 1,14 \cdot 10^{-15} \quad pK_w = 14,944 \quad (pK_w = -\log K_w)$$

$$60^\circ C \quad K_w = 9,62 \cdot 10^{-14} \quad pK_w = 13,017$$

$$\text{quindi a } 0^\circ C \quad [H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{1,14 \cdot 10^{-15}} = 3,38 \cdot 10^{-8} M$$

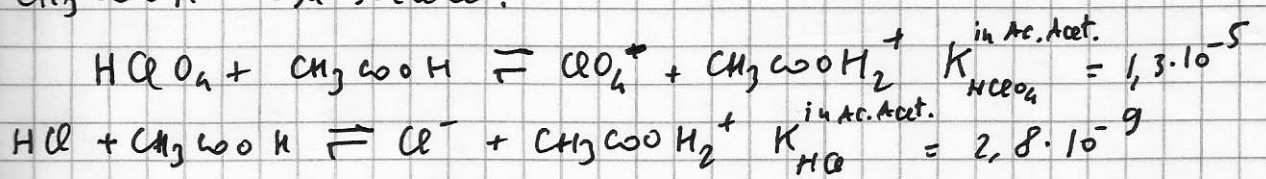
$$\text{e a } 60^\circ C \quad [H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{9,62 \cdot 10^{-14}} = 3,10 \cdot 10^{-7} M !$$

60°C fanno dissociare l'acqua 10 volte di più! Sono le energie (21)
di agitazione termica legate al kT .

Acidi e basi forti sono tutti forti uguali in H_2O per cui non ha senso parlare di costante acida o basica di acidi e basi forti.

Si dice che l'acqua LIVELLA la forza di acidi e basi forti.

Si può anche dire secondo B-L che l'acqua è base o acido troppo debole per "mettere in riga" e classificare acidi o basi troppo forti. Ma se cambio solvente e, ad esempio, da acqua passo a CH_3COOH cosa succede?

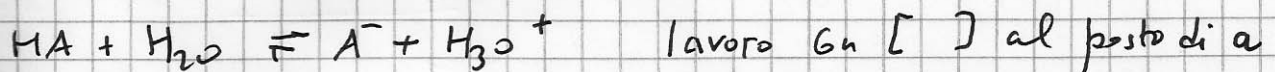


Ecco che $HClO_4$ molto più forte di HCl !!

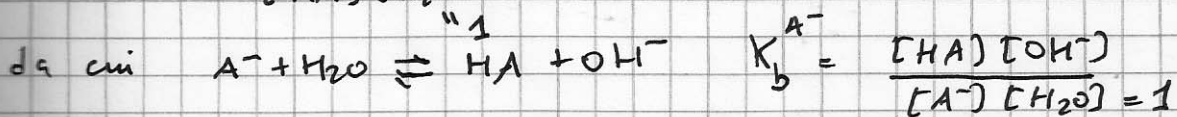
Il solvente CH_3COOH è evidentemente meno basico dell'acqua.

Ragionamento analogo per le basi, cambiando da solvente acqua e solventi meno acidi dell'acqua, tipo alcune ammine.

Relazioni fra K_a e K_b della base coniugata di a .



$$K_a^{HA} = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA][H_2O]} \quad \text{ma la base coniugata di } HA \text{ è } A^-$$



Si vede facilmente che $K_a^{HA} \cdot K_b^{A^-} = K_w$. Tutto ciò sempre in condizioni diluite.

Scala di $pH = -\log[H_3O^+]$ ma $K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$

porta a $pH + pOH = 14$ $pOH = -\log[OH^-]$ Ecco spiegata

la scala di pH a 25°C: H_2O pura $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$

$pH = 7$ neutrale. Basicità da 7 a 14; Acidità da 7 a 0.

Importante fig. 8.6 pag. 186