

Soluzioni, Acidi e Basi

Mattia Natali

25 luglio 2011

Indice

1 Definizioni:	1
2 Proprietà delle soluzioni	2
2.1 Solubilità	2
2.2 Prodotto di solubilità	2
3 Proprietà colligative	2
3.1 Abbassamento della pressione di vapore.	2
3.2 Innalzamento punto di ebollizione e abbassamento punto congelamento.	2
3.3 Osmosi	3
4 Equilibrio Chimico	3
4.0.1 Costante di equilibrio	3
4.0.2 Quoziente di reazione	4
4.1 Risposta dell'equilibrio al cambiamento delle condizioni	4
5 Acidi e Basi	4
5.1 Secondo Bronsted-Lowry	4
5.2 Secondo Lewis	5
5.3 Scala del pH	5
5.4 Acidi e basi deboli	5

1 Definizioni:

- Molarità (concentrazione molare): $M = \frac{\text{num moli soluto}}{\text{volume soluzione (litri)}}$.
- Molalità: $m = \frac{\text{num moli soluto}}{\text{Kg di solvente}}$.
- Frazione molare: $X_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$. Nel caso di una soluzione elettrolitica diluita possiamo trattare i cationi e gli anioni come specie distinte. Esempio: in acqua $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$, $\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$.

Per esprimere la proporzione tra particelle del soluto e particelle del solvente in una soluzione si può adoperare la frazione molare oppure la molalità.

2 Proprietà delle soluzioni

- I solidi si disciolgono nell'acqua quando gli ioni o le molecole che li compongono vengono individualmente attratti dalle molecole di acqua e si allontanano dal solido.

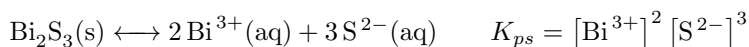
2.1 Solubilità

Una soluzione è **saturo** quando il solvente ha disciolto tutto il soluto che poteva e ne rimane una parte non disciolta. La **solubilità molare** di una sostanza è la sua concentrazione molare nella soluzione saturo.

2.2 Prodotto di solubilità

Il **prodotto di solubilità** è la costante di equilibrio relativa all'equilibrio tra il sale indissolto e gli ioni corrispondenti nella soluzione saturo.

Per esempio, il prodotto di solubilità del solfuro di bismuto, Bi_2S_3 , si definisce:



Il Bi_2S_3 non compare nel prodotto di solubilità perchè è un solido. Il prodotto di solubilità si applica generalmente soltanto ai sali scarsamente solubili.

3 Proprietà colligative

Le quattro proprietà colligative sono:

- Abbassamento della pressione di vapore del solvente;
- Innalzamento punto di ebollizione;
- Abbassamento punto di fusione;
- Tendenza del solvente a fluire attraverso una membrana dentro un'altra soluzione.

3.1 Abbassamento della pressione di vapore.

La pressione di vapore del solvente viene abbassata dalla presenza di soluto non volatile.

Legge di Raoult: la pressione di vapore del solvente in presenza di un soluto non volatile è proporzionale alla frazione molare del solvente stesso

$$P = x_{\text{solvente}} P_{\text{puro}}$$

3.2 Innalzamento punto di ebollizione e abbassamento punto congelamento.

L'abbassamento della pressione di vapore porta come conseguenza l'**innalzamento ebullioscopico**, poichè l'ebollizione inizia quando la pressione di vapore eguaglia la pressione atmosferica.

L'**abbassamento crioscopico** di una soluzione ideale è proporzionale alla molalità del soluto:

$$\Delta T = i \cdot k_f \cdot m$$

con i **costante di van't Hoff** che si determina sperimentalmente e si applica con le **soluzioni elettrolitiche**: esempio per i sali MX è $i = 2$, per i sali MX_3 è $i = 3$, in pratica più è alto i più l'abbassamento crioscopico è elevato. k_f si chiama costante crioscopica del solvente e si esprime in $\text{K} \cdot \text{Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, m è molalità.

Conclusione: la presenza del soluto abbassa il punto di congelamento del solvente; se il soluto non è volatile, si innalza, contemporaneamente, il punto di ebollizione. Se il soluto è un elettrolito, va anche tenuto conto dell'entità della sua dissociazione e della sua ionizzazione.

3.3 Osmosi

L'afflusso del solvente, attraverso una membrana semipermeabile, in una soluzione più concentrata si dice osmosi. La pressione osmotica viene definita in questo modo:

$$\Pi = RT \cdot M$$

dove R è la costante dei gas, T temperatura e M molarità.

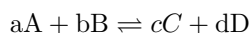
Osservazione: anche nella pressione osmotica dobbiamo tener conto del coefficiente di van't Hoff.

4 Equilibrio Chimico

Gli equilibri chimici hanno tutti carattere dinamico, nel senso che la reazione diretta e quella inversa si svolgono contemporaneamente alla stessa velocità.

4.0.1 Costante di equilibrio

Data una composizione della miscela in equilibrio di una reazione generica



è caratterizzata da una costante di equilibrio calcolabile in base all'espressione

$$K_c = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

dove $[X]$ rappresenta la concentrazione molare della specie X all'equilibrio. I prodotti figurano al numeratore, i reagenti al denominatore.

- Ogni reazione ha la sua costante di equilibrio caratteristica, il cui valore può essere modificato soltanto dalla temperatura.
- Nel formulare l'espressioni delle costanti di equilibrio eterogenei (ossia abbiamo più sostanze con fase diversa) si ignorano i solidi e i liquidi puri, perchè la concentrazione molare del liquido e del solido puri sono costanti e indipendenti dalla quantità presente.
- Le costanti di equilibrio delle reazioni in fase gassosa si possono esprimere sia in funzione delle concentrazioni molari sia in funzione delle pressioni parziali.
- Se K è grande l'equilibrio favorisce la formazione dei prodotti, se K è piccola risultano favoriti i reagenti.

- In equilibri in cui figurano delle sostanze gassose si può sostituire nella costante d'equilibrio la concentrazione molare di ciascun gas (K_c) con la corrispondente pressione parziale (K_p). Alla temperatura T tra le due costanti sussiste la relazione

$$K_p = (RT)^{\Delta n} K_c$$

dove Δn indica la differenza tra il numero di molecole in fase gassosa (prodotti – reagenti).

- Per calcolare la composizione di equilibrio di una miscela di reazione si costruisce una tabella dell'equilibrio riferita al cambiamento x di una delle specie e si risolve l'equazione risultante in funzione di x .

4.0.2 Quoziente di reazione

È definito esattamente come la costante di equilibrio, ma le concentrazioni molari o le pressioni parziali che vi figurano sono quelle istantanee e non all'equilibrio

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Una reazione tende a formare i prodotti se $Q < K$, e a formare i reagenti quando $Q > K$.

4.1 Risposta dell'equilibrio al cambiamento delle condizioni

Principio di Le Chatelier: sollecitando un sistema in equilibrio dinamico, l'equilibrio tende a modificarsi rendendo minimo l'effetto della sollecitazione.

- La **compressione** di una miscela di reazione in equilibrio promuove la reazione che diminuisce il numero delle molecole in fase gassosa; l'aumento della pressione ottenuto immettendo un gas inerte non ha effetto sulla composizione di equilibrio.
- Innalzando la **temperatura** di un sistema sede di una reazione esotermica si favorisce la formazione dei reagenti; innalzando la temperatura di un processo endotermico si favoriscono i prodotti.
- Quando si aggiunge un reagente a una miscela in equilibrio, la reazione tende a formare i prodotti; quando si allontana un reagente, tende a formarsi nuovo reagente.
- Il catalizzatore non influisce sulla composizione di equilibrio della reazione che accelera.

5 Acidi e Basi

5.1 Secondo Bronsted-Lowry

- L'acido è un donatore di protoni, una base è un accettore di protoni.
- La base coniugata di un acido è la base che si forma quando l'acido cede un protone. Analogamente l'acido coniugato di una base è l'acido che si forma per assunzione di un protone da parte della base.
- L'acqua ha una natura **anfiprotica**, cioè può fungere sia da accettore che datore di protoni.

- La reazione, nella quale una molecola trasferisce un protone a un'altra molecola della stessa specie, prende il nome di **autoprotolisi**.
 - La costante di autoprotolisi dell'acqua a 25 °C è:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = (1 \cdot 10^{-7}) \cdot (1 \cdot 10^{-7}) = 1 \cdot 10^{-14}$$

vediamo che non figura il reagente al denominatore perchè è un liquido puro. Ricordiamo inoltre che K_w è una costante, quindi se si aumenta una delle due concentrazioni, l'altra deve necessariamente diminuire in maniera da mantenere la costante inalterata.

5.2 Secondo Lewis

La specie che fornisce una coppia solitaria di elettroni si chiama **base di Lewis**, quella che l'accetta **acido di Lewis**. Il prodotto della reazione tra un acido e una base di Lewis si chiama **complesso**.

Nel sistema di Lewis il termine *base* si adopera per qualsiasi specie atta ad agire da datore di coppia elettronica.

5.3 Scala del pH

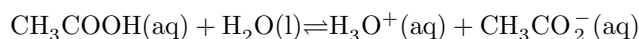
La scala del pH serve a riportare la molarità di H_3O^+ ; un pH elevato denota soluzione basica, un pH basso soluzione acida; le soluzioni neutre hanno $pH = 7$. Il pH è definito in questo modo:

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

per esempio il pH dell'acqua è: $pH = -\log_{10} (1 \cdot 10^{-7}) = 7$, quindi è neutro.

5.4 Acidi e basi deboli

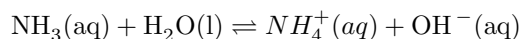
- Abbiamo per esempio la seguente reazione:



si chiama **costante di ionizzazione acida o costante di acidità**:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

- Analogamente per una base avremo che:



si chiama **costante di ionizzazione basica o costante di basicità**:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

L'attitudine a cedere i protoni di un acido è misurata dalla sua costante di ionizzazione acida; l'attitudine di accettare i protoni di una base è misurata dalla costante di ionizzazione basica.

- Quanto più l'acido è forte, tanto più la sua base coniugata è debole; analogamente quanto più forte è la base, tanto più debole è il suo acido coniugato.

- Per ogni coppia coniugata vale la seguente relazione: $K_a \cdot K_b = K_w = 10^{-14}$ e $pK_a + pK_b = pK_w = 14$.
- Più è polare o debole il legame H–A, più forte risulta l'acido. Maggiore è il numero degli atomi di ossigeno e più elettronegativi gli atomi presenti nella molecola, più forte è l'acido.
- Qualsiasi specie che sia datore di protoni più forte di H_3O^+ risulterà in acqua un acido forte. Qualsiasi specie si collochi al di sotto di H_3O^+ in fatto di attitudine a cedere protoni sarà in acqua un acido debole. Analogamente qualsiasi sostanza che sia accettore di protoni più debole di OH^- sarà in acqua una base debole. Qualsiasi specie che sia un accettore di protoni più forte di OH^- sarà in acqua una base forte.