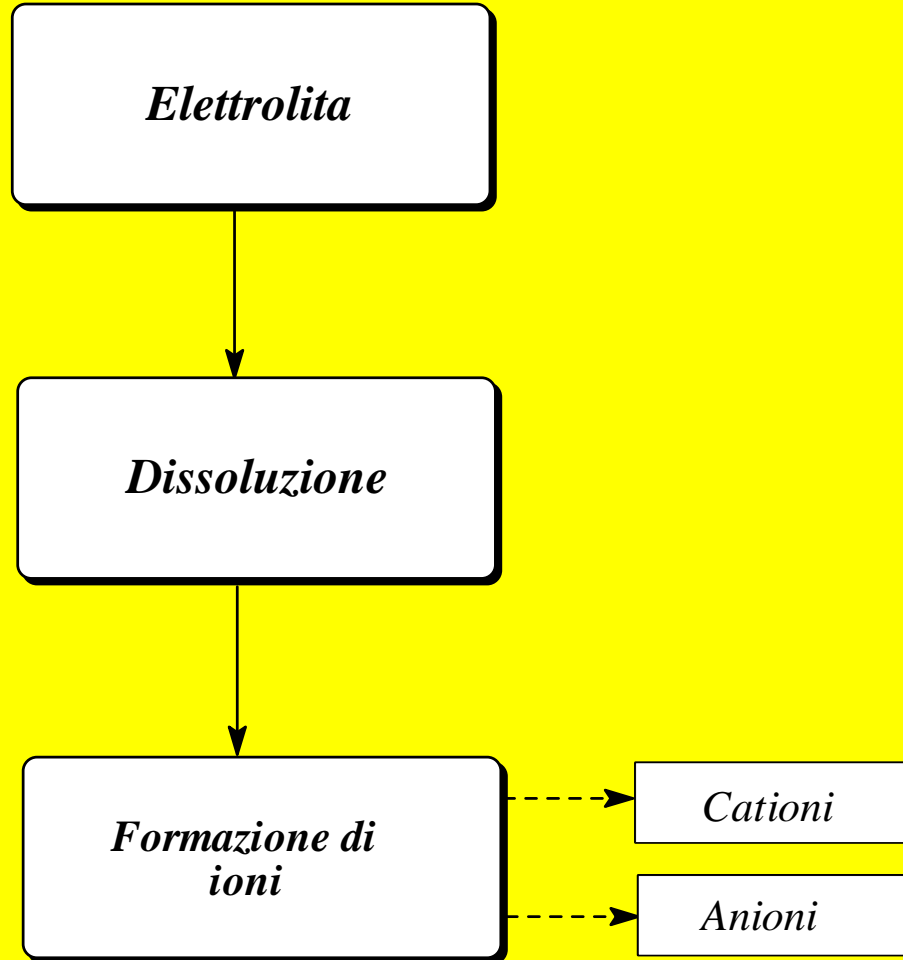


Le soluzioni di elettroliti

Elettroliti: sostanze (acidi, basi e gran parte dei sali) che, sciolte in acqua o altri opportuni solventi, danno origine a soluzioni capaci di *condurre la corrente elettrica*



L'elettrolita:

- si *dissocia* se già prima del passaggio in soluzione era costituito da ioni (es. NaCl)
- si *ionizza* se prima di passare in soluzione era costituito da molecole con legami covalenti (es. HCl)

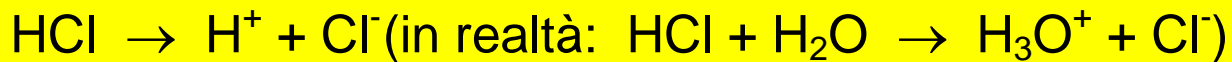
Il processo si chiama *dissociazione elettrolitica* o *ionizzazione*

Le soluzioni di elettroliti sono *conduttori di seconda specie*, in quanto il passaggio di corrente è legato alla migrazione di ioni e dunque al trasporto di materia.

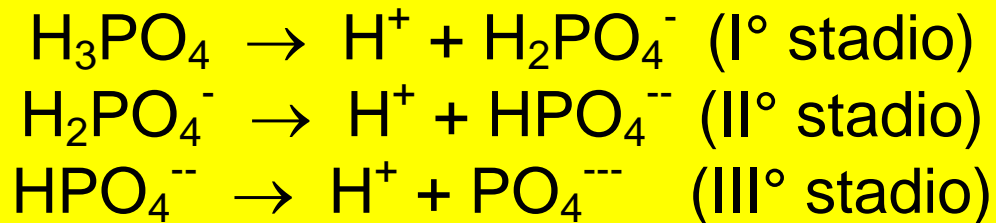
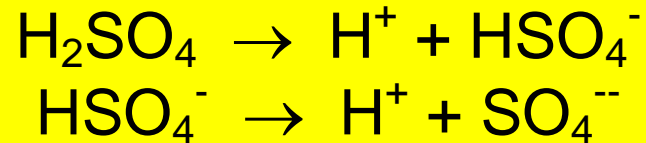


La dissociazione di un elettrolita è tanto più marcata quanto maggiore è la diluizione e quanto più elevata è la temperatura (Arrhenius)

Esempi:



Acidi poliprotici : la ionizzazione avviene in stadi successivi, ognuno corrispondente alla formazione di un solo protone H^+ .



Definizioni di acido e di base

- secondo Arrhenius,

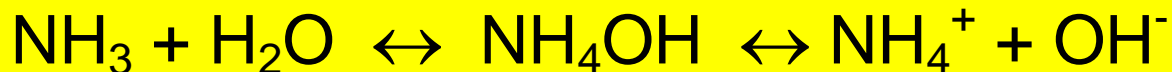
una qualunque specie chimica che, dissociandosi in soluzione acquosa, libera ioni H^+ è un acido, mentre è una base una qualunque specie che nella dissociazione libera ioni OH^-

Modifica della definizione:

- acido: specie che porta ad un aumento in soluzione della concentrazione di ioni H^+
- base: specie che in soluzione porta ad un aumento della concentrazione degli ioni OH^-



Possono essere spiegate le proprietà acide della CO_2 e di analoghi composti e le proprietà basiche dell'ammoniaca:



- secondo Bronsted-Lowry,

ogni specie capace di cedere un protone (H^+) è un acido, ogni specie capace di accettare (e fissare) un protone è una base

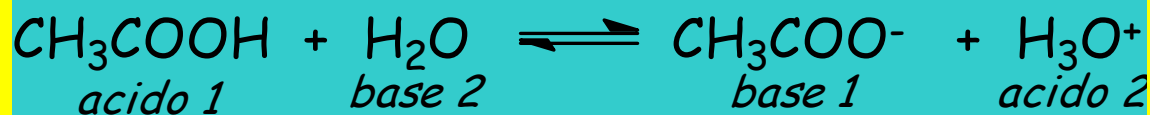


acido = *donatore* di protoni
base = *accettore* di protoni



A = Acido

B = *Base coniugata*



- secondo Lewis,

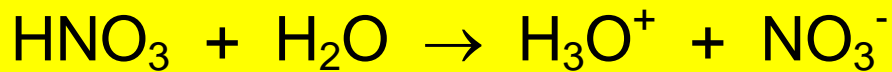
ogni specie chimica che sia in grado di accettare una coppia di elettroni è un acido, ogni specie chimica capace di cedere una coppia di elettroni è una base

N.B.

Lo ione H^+ è un protone \Rightarrow è incapace di esistere libero in una soluzione:



H_3O^+ : *ione idronio o idrossonio o ossonio*



Il grado di dissociazione α

2 tipi di elettroliti:

- ♣ forti [i sali, alcuni acidi (HCl, HNO₃, H₂SO₄, ...) e alcune basi (NaOH, KOH, ...)]
- ♣ deboli [alcuni acidi (HCN, HF, CH₃COOH, ...) e alcune basi (NH₄OH)]

α = *grado di dissociazione (o ionizzazione)*

$$\alpha = \frac{\text{numero di molecole dissociatesi}}{\text{numero di molecole presenti prima della dissociazione}}$$

$$0 < \alpha < 1$$

In particolare:

Se $\alpha = 0$ non si ha dissociazione

Se $\alpha = 1$ la dissociazione è completa

N = numero di molecole di elettrolita in soluzione

z = numero di ioni prodottisi dalla dissociazione di una molecola di elettrolita



- $\alpha \cdot N$ \Rightarrow numero di molecole dissociatesi
- $N - \alpha \cdot N$ \Rightarrow numero di molecole non dissociate
- $z \cdot \alpha \cdot N$ \Rightarrow numero di ioni prodotti



il numero totale di particelle (molecole + ioni) presenti a dissociazione avvenuta sarà pari a

$$N - \alpha N + z \alpha N = N[1 + \alpha \cdot (z - 1)]$$

$$1 + \alpha \cdot (z - 1)$$

Coefficiente di van't Hoff i

Proprietà colligative applicate alle soluzioni di elettroliti

$$\pi \cdot V = i \cdot n \cdot RT$$

$$\Delta T_c = i \cdot K_c \cdot m$$

$$\Delta T_e = i \cdot K_e \cdot m$$

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = \frac{i \cdot n}{i \cdot n + N}$$

Determinazione sperimentale di i

si misura il valore di una proprietà colligativa della soluzione in esame e la si confronta con quella di una soluzione equimolare, nello stesso solvente e alla stessa temperatura, di un non elettrolita:

$$\begin{array}{l} \Delta T_{e \text{ elettrolita}} = i \cdot K_e \cdot m \\ \Delta T_{e \text{ non elettrolita}} = K_e \cdot m \end{array} \quad \longrightarrow \quad \frac{\Delta T_{e \text{ elettrolita}}}{\Delta T_{e \text{ non elettrolita}}} = \frac{i \cdot K_e \cdot m}{K_e \cdot m} = i$$

si eseguono misure di conduttanza delle soluzioni di elettroliti

Legge di Ohm $V = R \cdot i$

Il reciproco della resistenza si chiama *conduttanza* (siemens o ohm⁻¹)

Resistenza di un conduttore: $R = \rho \cdot \frac{l}{S}$

l = lunghezza del conduttore

S = sezione del conduttore

ρ = resistività o resistenza specifica ($\Omega \cdot \text{cm}$)

Conduttanza specifica o conduttività k : inverso della resistività;
rappresenta la conduttanza di un cubetto di soluzione di 1 cm di lato

Conduttanza equivalente (Λ): si ottiene moltiplicando il valore della conduttanza specifica k per il volume di soluzione V (in cm^3) in cui è disciolto 1 grammo-equivalente dell'elettrolita considerato

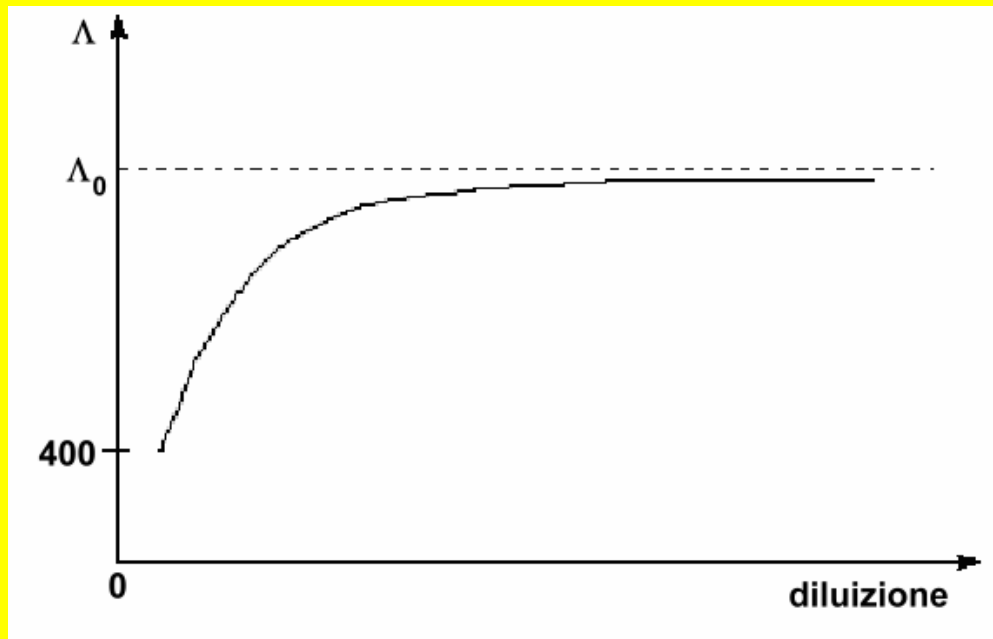
$$\Lambda = k \cdot V = k \cdot \frac{1000}{N}$$

N = normalità della soluzione
 $[\Lambda] = \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

Conduttanza equivalente limite (Λ_0)

La conduttanza equivalente cresce con l'aumentare della diluizione fino a raggiungere un valore limite a diluizioni molto elevate, detto *conduttanza equivalente limite* (indicato come Λ_0 o Λ_∞), o *conduttanza a diluizione infinita*. Aumenta con la T

gli *elettroliti forti* hanno elevati valori di conduttanza equivalente, che a sua volta è poco influenzata dalla diluizione



gli *elettroliti deboli* mostrano una bassa conduttanza equivalente a diluizione non elevata; la conduttanza equivalente subisce un forte incremento con l'aumentare della diluizione



$$\Lambda = \text{cost} \cdot \alpha$$

A diluizione sufficientemente elevata (a diluizione infinita):

$$\Lambda = \Lambda_0 \text{ e } \alpha = 1$$

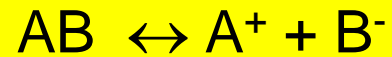


$$\Lambda_0 = \text{cost} \cdot 1$$



$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$$

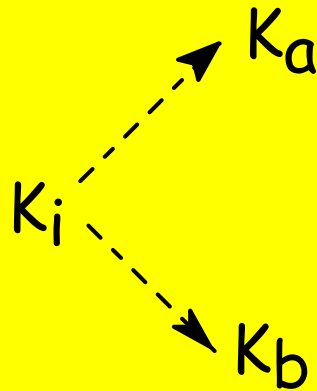
La costante di ionizzazione



la costante di equilibrio è pari a

$$K_i = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]}$$

La costante di ionizzazione K_i dipende esclusivamente dalla temperatura



Ipotesi:

- soluzione di elettrolita con molarità M
- volume della soluzione = 1 litro
- α = grado di dissociazione dell'elettrolita

	Inizio	Equilibrio
AB	M	$M - \alpha M$
A^+	—	αM
B^-	—	αM

$\Rightarrow K_i = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{\frac{\alpha \cdot M}{1} \cdot \frac{\alpha \cdot M}{1}}{\frac{M \cdot (1 - \alpha)}{1}}$

$$K_i = \frac{\alpha^2 \cdot M}{1 - \alpha}$$

Legge della diluizione di Ostwald

Se V = volume di soluzione in cui è disciolta 1 mole di elettrolita

$$M = \frac{1}{V} \quad \Rightarrow \quad K_i = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) \cdot V}$$

In generale:



	Inizio	Equilibrio
$A_m B_n$	M	M - αM
A^{n+}	—	$m\alpha M$
B^{m-}	—	$n\alpha M$

$$K_i = \frac{[A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n}{[A_m B_n]} = \frac{\left(\frac{m\alpha \cdot M}{1}\right)^m \cdot \left(\frac{n\alpha \cdot M}{1}\right)^n}{\frac{M \cdot (1-\alpha)}{1}}$$



$$K_i = \frac{\alpha^{(m+n)} \cdot m^m \cdot n^n \cdot M^{(m+n-1)}}{(1-\alpha)}$$

Valori delle costanti di ionizzazione per alcuni acidi
a 25°C in ordine decrescente di forza acida

Acido	HA	A ⁻	K _i
Iodidrico	HI	I ⁻	≈ 10 ¹¹
Bromidrico	HBr	Br ⁻	≈ 10 ⁹
Perclorico	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	≈ 10 ⁷
Cloridrico	HCl	Cl ⁻	≈ 10 ⁷
Solforico	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	≈ 10 ²
Nitrico	HNO ₃	NO ₃ ⁻	≈ 20
Iodico	HIO ₃	IO ₃ ⁻	1.6·10 ⁻¹
Solforoso	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	1.54·10 ⁻²
Solforico	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	1.2·10 ⁻²
Cloroso	HClO ₂	ClO ₂ ⁻	1.1·10 ⁻²
Fosforico	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	7.52·10 ⁻³
Acetico	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	1.76·10 ⁻⁵
Carbonico	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	4.3·10 ⁻⁷
Solforoso	HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	1.2·10 ⁻⁷
Solfidrico	H ₂ S	HS ⁻	9.1·10 ⁻⁸
Fosforico	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	6.23·10 ⁻⁸
Ipocloroso	HClO	ClO ⁻	3.0·10 ⁻⁸
Cianidrico	HCN	CN ⁻	6.17·10 ⁻¹⁰
Carbonico	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	4.8·10 ⁻¹¹

Un acido o una base sono tanto più forti quanto più elevata è la loro costante di ionizzazione

Di regola K_i degli elettroliti deboli ⇒ numero molto piccolo



$$pK_i = -\log_{10} K_i$$

La retrocessione della ionizzazione

Se ad una soluzione di un elettrolita (debole) ne viene aggiunto un secondo che abbia uno ione in comune con il primo, la ionizzazione di questo deve retrocedere.

Esempio



se si addiziona HCl alla soluzione, si provoca lo spostamento dell'equilibrio verso sinistra, cioè dalla parte opposta a quella in cui si è avuto un aumento di idrogenioni

Lo spostamento degli acidi deboli dalle soluzioni dei loro sali

L'aggiunta di un acido forte ad una soluzione acquosa di un sale derivante da un acido debole porta alla formazione di molecole indissociate di quest'ultimo.



gli acidi forti spostano gli acidi deboli dalle soluzioni acquose dei loro sali, ma non viceversa

Esempio



Aggiungendo a tale soluzione dell'acido cloridrico, si apportano ioni H^+ e Cl^- :

- ⇒ gli ioni Cl^- non manifestano alcuna tendenza a combinarsi con gli ioni Na^+
- ⇒ gli ioni H^+ tendono a formare con gli ioni CH_3COO^- acido acetico, che è un elettrolita debole, poco ionizzato

Il prodotto ionico dell'acqua



reazione di *autoprotolisi dell'acqua*

$$K_i = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$



$$K_w = K_i \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$



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

K_w = prodotto ionico dell'acqua

Poiché l'acqua è molto scarsamente ionizzata, il termine $[\text{H}_2\text{O}]$ può essere considerato uguale al numero di moli di acqua contenute in 1 litro di acqua, valore costante a temperatura costante

Calcolo di Kw a 25°C

A 25°C:

- $d = 0.997 \text{ g/cm}^3$
- $k = 5.48 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
- PM H₂O = 18.01

1 mole di acqua \Rightarrow 18.01 g

$$\frac{18.01}{0.997} = 18.07 \text{ cm}^3 = V$$

$$\Lambda = k \cdot V = 5.48 \cdot 10^{-8} \cdot 18.07 = 99.02 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$



$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{99.02 \cdot 10^{-8}}{547.4} = 1.81 \cdot 10^{-9}$$

1 litro di H₂O ⇒ 997 g

$$\frac{997}{18.01} = 55.34 \text{ mol di H}_2\text{O}$$



$$[H^+] = \alpha \cdot M \cdot 1 = 1.81 \cdot 10^{-9} \cdot 55.34 = 1.002 \cdot 10^{-7} \equiv [OH^-]$$



$$K_W = [H^+] \cdot [OH^-] = (1.002 \cdot 10^{-7})^2 = 1.004 \cdot 10^{-14}$$

A 24.5°C il prodotto ionico dell'acqua assume il valore di

$$K_{W \text{ a } 24.5^\circ\text{C}} = [H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14} \left(\frac{\text{g-ioni}}{1} \right)^2$$

Pertanto nell'acqua pura a 24.5°C le concentrazioni degli idrogenioni e degli ioni ossidrili sono uguali tra loro e pari a

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_W} = 1 \cdot 10^{-7} \frac{\text{g - ioni}}{1}$$

3 casi diversi:

quando $[H^+] = [OH^-]$ la soluzione si dice *neutra*

quando $[H^+] > [OH^-]$ la soluzione si dice *acida*

quando $[H^+] < [OH^-]$ la soluzione si dice *basica*

A 24.5°C:

- neutralità $\Leftrightarrow [H^+] = 10^{-7}$
- acidità $\Leftrightarrow [H^+] > 10^{-7}$
- basicità (alcalinità) $\Leftrightarrow [H^+] < 10^{-7}$

pH

È l'opposto del logaritmo in base 10 della concentrazione espressa in g-ioni/l degli idrogenioni in essa contenuti:

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

In base alla definizione di pH, a 24.5°C

$pH = 7 \Rightarrow$ *neutralità*

$pH < 7 \Rightarrow$ *acidità*

$pH > 7 \Rightarrow$ *basicità*

pOH = l'opposto del logaritmo in base 10 della concentrazione espressa in g-ioni/l degli ioni OH⁻ presenti in soluzione:

$$pOH = -\log_{10} [OH^-]$$

Relazione tra pH e pOH a 25°C

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$



$$\log_{10} [H^+] \cdot [OH^-] = \log_{10} 10^{-14}$$



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



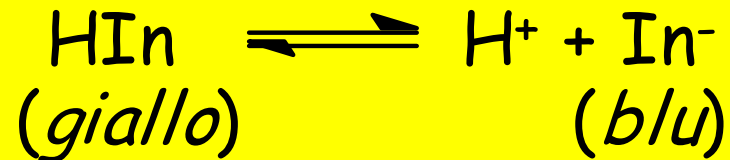
$$-\log_{10} [H^+] - \log_{10} [OH^-] = 14 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{pH + pOH = 14}$$

Soluzione	pH
Succhi gastrici	≈ 1.7
Succo di limone	≈ 2.5
Aceto	≈ 2.8
Vino	$2.8 \div 3.5$
Succo di pomodoro	$4 \div 4.8$
Birra	$4 \div 5$
Pioggia acida	$3 \div 5$
Pioggia naturale	≈ 5.7
Acqua corrente	$5.8 \div 7.5$
Urina	$5 \div 8$
Latte	≈ 6.5
Saliva	$6.4 \div 7.5$
Sangue	$7.3 \div 7.6$
Detergenti	$9.2 \div 9.5$
Ammoniaca (uso domestico)	$10.8 \div 11.4$

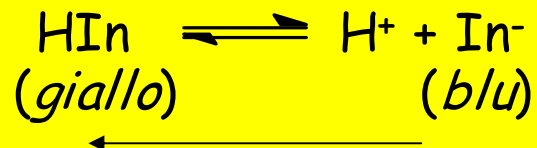
Gli indicatori di pH

Sono sostanze (*acidi o basi organiche* molto deboli) che assumono una colorazione diversa a seconda del pH della soluzione con cui sono posti a contatto

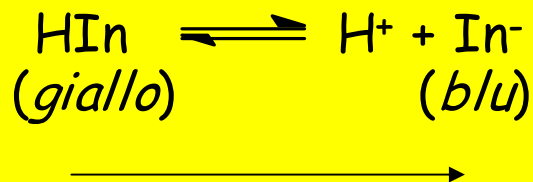
zona di viraggio: al di sopra l'indicatore ha un certo colore e al di sotto un colore diverso. Per valori di pH compresi nella zona di viraggio la soluzione assume un colore intermedio



- mettendo l'indicatore a contatto con una soluzione acida, in accordo con il principio dell'equilibrio mobile, l'equilibrio di ionizzazione dell'indicatore si sposterà verso sinistra e prevarrà la colorazione gialla delle molecole indissociate

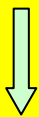


- in ambiente basico gli ioni H^+ prodotti dalla dissociazione dell'indicatore si combinano con gli ioni OH^- della soluzione e pertanto l'equilibrio di ionizzazione dell'indicatore si sposta verso destra e prevale la colorazione blu degli ioni In^-



$$K_i = \frac{[H^+] \cdot [In^-]}{[HIn]}$$

costante di ionizzazione K_i dell'indicatore


$$\frac{[HIn]}{[In^-]} = \frac{[H^+]}{K_i}$$

I limiti della zona di viraggio corrispondono dunque ad una variazione della $[H^+]$ di circa 100 a 1 e quindi ad una variazione di pH di circa 2 unità

3 casi:

1) quando $[HIn] = [In^-]$, la colorazione è intermedia tra quella dell'acido indissociato e quella degli anioni e ci si trova nella zona di viraggio

$$[H^+] = K_i \Rightarrow -\log_{10} [H^+] = -\log_{10} K_i \Rightarrow pH = pK_i$$

2) quando $\frac{[HIn]}{[In^-]} \geq \approx 10$ prevale in modo netto la colorazione delle molecole indissociate

3) quando $\frac{[HIn]}{[In^-]} \leq \approx 0.1$ prevale in modo netto la colorazione degli anioni.



Indicatore	pK_i	Zona di viraggio (pH)
Blu di timolo	1.5	1.2 (rosso) ÷ 2.8 (giallo)
Metilarancio	3.7	3.1 (rosso) ÷ 4.4 (giallo)
Blu di bromofenolo	4.0	3.0 (giallo) ÷ 4.5 (blu)
Verde di bromocresolo	4.7	3.8 (giallo) ÷ 5.4 (blu)
Rosso di metile	5.1	4.2 (rosso) ÷ 6.3 (giallo)
Rosso di bromofenolo	6.2	5.3 (giallo) ÷ 6.9 (rosso)
Blu di bromotimolo	7.0	6.1 (giallo) ÷ 7.5 (blu)
Rosso fenolo	7.9	6.9 (giallo) ÷ 8.4 (rosso)
Blu di timolo	8.9	8.1 (giallo) ÷ 9.5 (blu)
Fenolftaleina	9.4	8.3 (incolore) ÷ 10.0 (rosso)
Timolftaleina	9.5	9.3 (incolore) ÷ 10.6 (blu)
Giallo di alizarina	11.0	10.0 (giallo) ÷ 12.0 (viola)

Indicatori universali: miscele di parecchi indicatori con zone di viraggio opportunamente intervallate

Il prodotto di solubilità

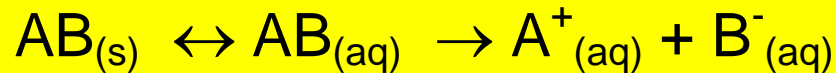
AB = elettrolita forte, *poco solubile*, che si ionizza secondo la reazione

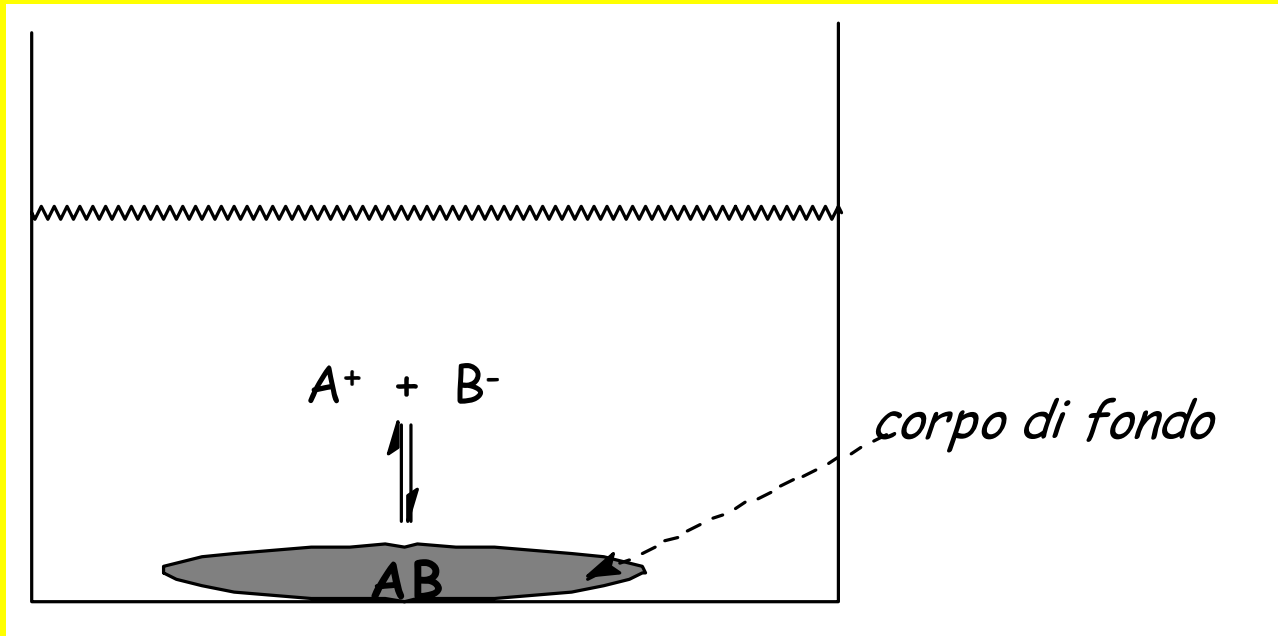


Si consideri una soluzione satura di detto elettrolita a contatto della quale sia presente AB solido (il cosiddetto *corpo di fondo*)



In realtà





$$K_c = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]}$$

$[AB]$ = concentrazione molare di AB nel composto solido \Rightarrow è costante e come tale può essere inglobata nella costante di equilibrio:

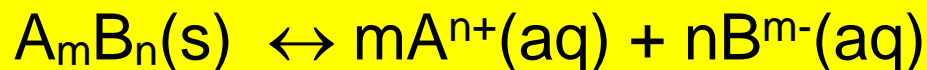


$$K_s = [A^+] \cdot [B^-]$$

$$\leftarrow K_c \cdot [AB] = [A^+] \cdot [B^-]$$

K_s = prodotto di solubilità dell'elettrolita ($K_s = f(T)$)

In generale:



$$K_s = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n$$

Prodotto di solubilità = *prodotto delle concentrazioni* (espresse in g-ioni/l) *in soluzione satura degli ioni in cui l'elettrolita si dissocia, ciascuna concentrazione essendo elevata ad un esponente pari al coefficiente stechiometrico dello ione nella reazione di ionizzazione.*

Rappresenta *il massimo valore che può essere assunto in soluzione dal prodotto delle concentrazioni degli ioni che formano un determinato elettrolita*: tutte le volte che si creano condizioni tali per cui tale valore verrebbe superato precipita l'elettrolita allo stato solido

Esempi:



$$K_s = [\text{Ba}^{++}] \cdot [\text{SO}_4^{--}]$$

essendo $[\text{Ba}^{++}] = [\text{SO}_4^{--}] \Rightarrow K_s = [\text{Ba}^{++}]^2$



$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{--}]$$

essendo $[\text{CrO}_4^{--}] = \frac{[\text{Ag}^+]}{2} \Rightarrow K_s = \frac{[\text{Ag}^+]^3}{2}$



$$K_s = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3$$

essendo $[\text{OH}^-] = 3 \cdot [\text{Fe}^{3+}] \Rightarrow K_s = [\text{Fe}^{3+}] \cdot (3 \cdot [\text{Fe}^{3+}])^3 = 27 \cdot [\text{Fe}^{3+}]^4$

Effetto dello ione comune

Se ad una soluzione satura di un elettrolita viene aggiunto un secondo elettrolita avente con il primo uno ione in comune, una parte di quest'ultimo deve precipitare allo stato solido affinché il prodotto delle concentrazioni degli ioni ancora in soluzione non superi il prodotto di solubilità.



Solubilità di un elettrolita

rappresenta *la massima quantità (espressa in grammi o in moli) che si scioglie, in condizioni di equilibrio, in un volume definito di solvente (generalmente 1 litro) ad una data temperatura*

La solubilità dei sali in acqua è molto variabile:

- AgClO_4 : $s = 5570 \text{ g/l}$ a 25°C
- AgCl : alla stessa T $s = 0.0018 \text{ g/l}$

Si definiscono:

- *insolubili* i composti che hanno solubilità (a 25°C) inferiore a 0.1 g/l
- *solubili* i composti con solubilità superiori a 10 g/l
- *parzialmente solubili* i composti che si trovano nell'intervallo di solubilità compreso tra 0.1 e 10 g/l

Relazione tra solubilità molare e prodotto di solubilità



$$K_s = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n$$

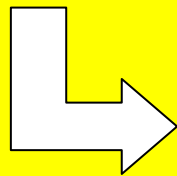
S = solubilità (in mol/l)

$$[A^{n+}] = m \cdot S$$

$$[B^{m-}] = n \cdot S$$

$$K_s = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n = (m \cdot S)^m \cdot (n \cdot S)^n = m^m \cdot n^n \cdot S^{(m+n)}$$

$$K_s = m^m \cdot n^n \cdot S^{(m+n)}$$



$$S = \left(\frac{K_s}{m^m \cdot n^n} \right)^{\frac{1}{m+n}}$$

Idrolisi

2 casi diversi:

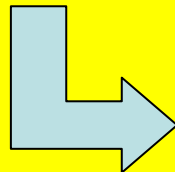
a) *sale derivante da una base forte e da un acido debole:*



Gli ioni Na^+ non hanno alcuna tendenza a legarsi con gli ioni OH^- , perchè in tal modo si formerebbe NaOH , elettrolita forte. Viceversa gli ioni CH_3COO^- si combinano in parte con gli ioni H^+ per formare acido acetico, elettrolita debole:



La sottrazione di ioni H^+ provoca uno spostamento verso destra dell'equilibrio di ionizzazione dell'acqua, con conseguente aumento della concentrazione di OH^- e la soluzione assume reazione basica:



$$K_{\text{idrolisi}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_W}{K_a}$$

b) *sale derivante da una base debole e un acido forte:*



Gli ioni Cl^- non hanno alcuna tendenza a legarsi agli ioni H^+ , perchè in tal modo formerebbero HCl , elettrolita forte. Viceversa gli ioni NH_4^+ si combinano in parte con gli ioni OH^- per formare idrossido di ammonio, elettrolita debole:



\Rightarrow ***idrolisi acida:***

