

La chimica degli acidi e delle basi 2

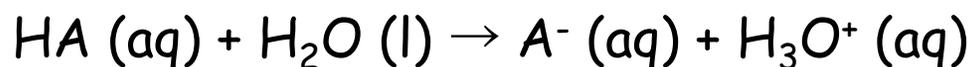
$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$$

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

$$\text{a } 25\text{ }^\circ\text{C } K_W = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ M}^2$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Calcolo del pH di una soluzione di un acido forte



- in acqua pura $[\text{H}_3\text{O}^+]_w = [\text{OH}^-]_w = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$.
- si aggiunge un acido forte HA alla concentrazione c_A
- dato che l'acido è forte $[\text{H}_3\text{O}^+]_A = c_A$

$$\text{pH} = -\log_{10} c_A$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{totale}} \approx c_A$$

NB: quando le concentrazioni dell'acido forte è molto più grande della $[\text{H}_3\text{O}^+]_w$ proveniente dalla ionizzazione dell'acqua.

Calcolo del pH di una soluzione di una base forte



- In acqua pura $[H_3O^+]_w = [OH^-]_w = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$.
- Si aggiunge una base forte B alla concentrazione c_B
- dato che la base è forte $[OH^-]_B = c_B$

$$pH = 14 - \log_{10} c_B$$

$$[OH^-]_{\text{totale}} \approx c_B$$

NB: quando le concentrazioni della base forte è molto più grande della $[OH^-]_w$ proveniente dalla ionizzazione dell'acqua.

Validità della approssimazione $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{totale}} \approx c_A$ (o $[\text{OH}^-]_{\text{totale}} \approx c_B$)

c_A (M)	$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (M) (eq. 1)	pH (eq. 1)	$-\log_{10}[c_A]$
10^{-8}	1.05×10^{-7}	6.97	8.00
10^{-7}	1.62×10^{-7}	6.79	7.00
10^{-6}	1.01×10^{-6}	5.99	6.00
10^{-5}	10^{-5}	5.00	5.00
10^{-4}	10^{-4}	4.00	4.00
10^{-3}	10^{-3}	3.00	3.00
10^{-2}	10^{-2}	2.00	2.00
10^{-1}	10^{-1}	1.00	1.00
1	1	0.00	0.00

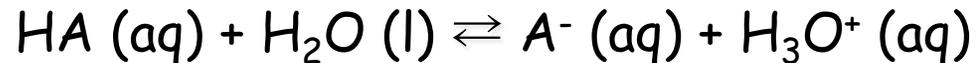
$$c_A \geq 10^{-5} \text{ M}$$

e analogamente
per le basi

$$c_B \geq 10^{-5} \text{ M}$$

Calcolo del pH di una soluzione di un acido debole

Un acido debole in soluzione acquosa ionizza parzialmente



Approssimazioni

Se c_A non è troppo piccola e l'acido non è troppo debole ($K_A > 10^{-14}$):

$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{tot}} \approx [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{acido}}$ e quindi, poiché

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{acido}} = [\text{A}^-]$$

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$K_A = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

$$c_A \approx [HA]$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_A c_A}$$

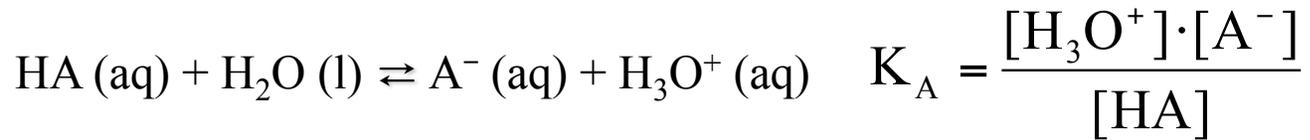
Analogamente per soluzioni acquose di una base debole si ha:

$$[OH^-] = \sqrt{K_B c_B}$$

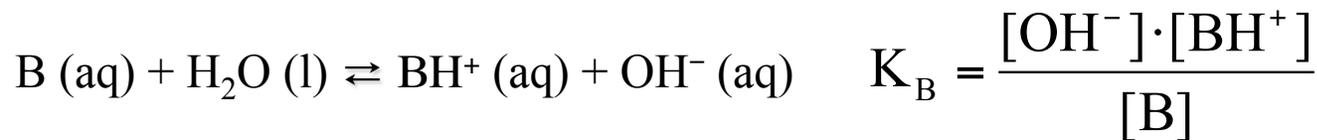
$$c_B \approx [B]$$

La **forza relativa** di un acido o di una base **aumenta** all' **aumentare** di K_A o K_B .

In chimica e biochimica si usa spesso una **scala logaritmica** per riportare e confrontare la **forza relativa** degli acidi e delle basi

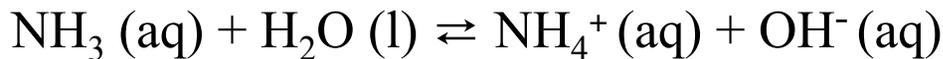


$$\text{p}K_A = -\log_{10} K_A$$

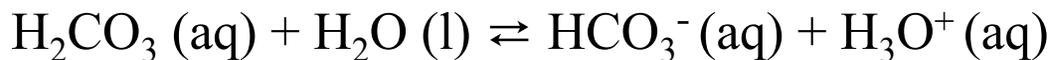


$$\text{p}K_B = -\log_{10} K_B$$

esempi



$$K_B = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ M a } 25^\circ\text{C} \rightarrow \text{p}K_B = -\log_{10}(1.8 \cdot 10^{-5}) = 4.74$$



$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4.2 \cdot 10^{-7} \text{ M a } 25^\circ\text{C} \rightarrow \text{p}K_A = -\log_{10}(4.2 \cdot 10^{-7}) = 6.38$$

Il valore di pK_A o pK_B **diminuisce** all' aumentare della forza dell' acido o della base

acido	formula	K_A (M)	pK
propanoico	CH_3CH_2COOH	1.3×10^{-5}	4.89
acetico	CH_3COOH	1.8×10^{-5}	4.74
formico	$HCOOH$	1.8×10^{-4}	3.74

forza
crescente

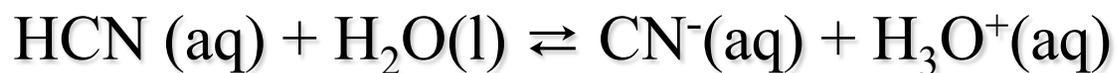


base	formula	K_A (M)	pK
anilina	$C_6H_5NH_2$	4.0×10^{-10}	9.40
ammoniaca	NH_3	1.8×10^{-5}	4.74
metilammina	CH_2NH_2	5.0×10^{-4}	3.30

forza
crescente



Relazione tra le costanti di ionizzazione di un acido e della propria base coniugata



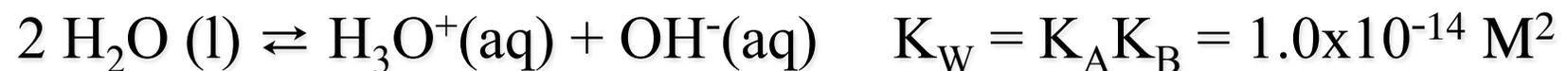
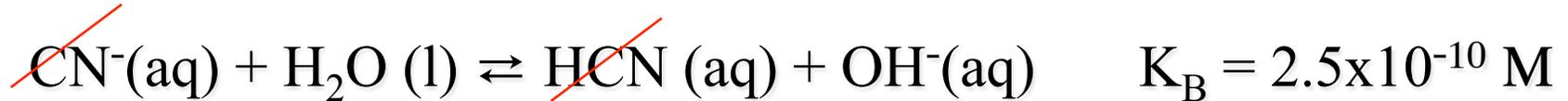
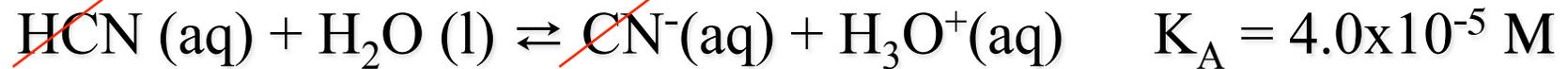
coppia coniugata

Il prodotto della K_A di un acido e della K_B della sua base coniugata è uguale a K_W :

$$K_A K_B = K_W$$

$$\text{p}K_A + \text{p}K_B = 14$$

Interazioni di un acido debole e della sua base coniugata con H₂O a 25 °C



$$K_A \cdot K_B = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot \cancel{[\text{CN}^-]} \cdot \cancel{[\text{HCN}]} \cdot [\text{OH}^-]}{\cancel{[\text{HCN}]} \cdot \cancel{[\text{CN}^-]}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_W$$

$$K_A K_B = K_W$$

$$\text{p}K_A + \text{p}K_B = \text{p}K_W$$

questa equazione è molto utile perché il valore di K_B può essere calcolato a partire dal valore di K_A , noto K_W

pK di alcuni acidi e delle loro basi coniugate a 25 °C: $14 = pK_A + pK_B$

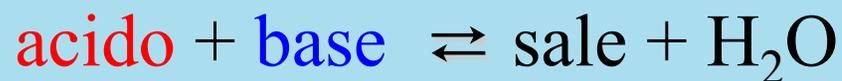
nome dell' acido	acido	pK _A	base	pK _B	nome della base
ione idronio	H ₃ O ⁺	0	H ₂ O	14	acqua
fosforico	H ₃ PO ₄	2.12	H ₂ PO ₄ ⁻	11.88	ione diidrogeno fosfato
fluoridrico	HF	3.14	F ⁻	10.86	ione fluoridrico
acetico	CH ₃ COOH	4.74	CH ₃ COO ⁻	9.25	ione acetato
carbonico	H ₂ CO ₃	6.38	HCO ₃ ⁻	7.62	ione idrogeno carbonato
solfidrico	H ₂ S	7	HS ⁻	7	ione idrogeno solfuro
ione diidrogeno fosfato	H ₂ PO ₄ ⁻	7.21	HPO ₄ ²⁻	6.79	ione idrogeno fosfato
ione ammonio	NH ₄ ⁺	9.25	NH ₃	4.74	ammoniaca
cianidrico	HCN	9.4	CN ⁻	4.6	ione cianuro
ione idrogeno carbonato	HCO ₃ ⁻	10.32	CO ₃ ²⁻	3.68	ione carbonato
ione idrogeno fosfato	HPO ₄ ²⁻	12.44	PO ₄ ³⁻	1.56	ione fosfato
acqua	H ₂ O	14	OH ⁻	0	ione ossidrile

↑
forza dell' acido crescente

↓
forza della base crescente

Tipi di reazioni acido-base

Si è studiata fino ad ora la reazione fra acidi e basi (forti e deboli) con l'acqua anfiprotica. Gli acidi e le basi possono, in acqua, reagire fra loro per dar luogo complessivamente alla formazione di sali.



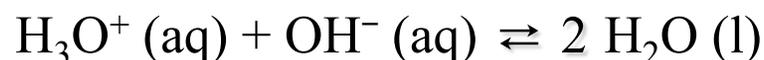
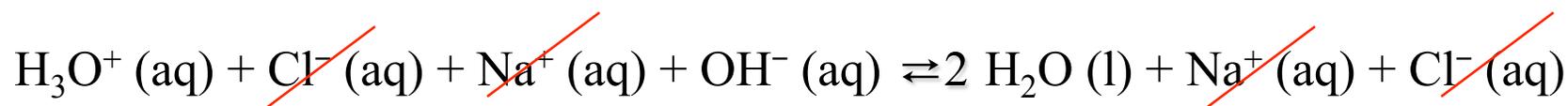
tipo	esempio
acido forte + base forte	$\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
acido forte + base debole	$\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$
acido debole + base forte	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$
acido debole + base debole	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O}$

La reazione di acido forte con base forte: **neutralizzazione**

Acidi e basi forti sono ionizzati al 100 % in soluzione:



L'equazione ionica netta della reazione di HCl (acido forte) e NaOH (base forte) è :



$$K = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_w} = 1.0 \cdot 10^{14} \text{ M}^{-2}$$

L'equazione ionica netta per la reazione di un acido forte con una base forte è sempre l'unione di uno ione idronio con un ione ossidrile per dare acqua.

Dato che $K = 1 / K_w$, i reagenti sono completamente consumati per formare i prodotti. **Se si mescolano un egual numero di moli di NaOH e HCl, il risultato è una soluzione di NaCl (dissociato in ioni) e neutra (pH =7.0 a 25 °C)**

In pratica quando le concentrazioni dell'acido o della base forti sono molto più grandi della $[H_3O^+]$ proveniente dalla ionizzazione dell'acqua:

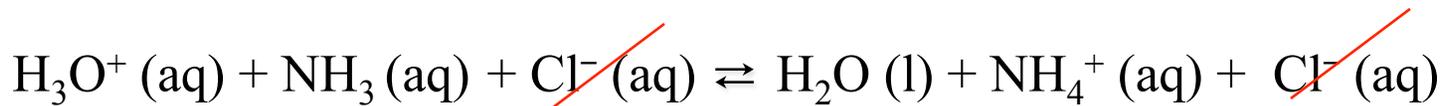
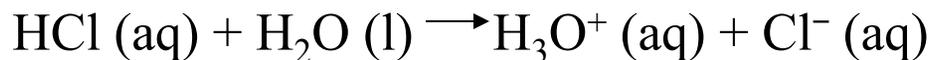
$$\text{se } c_A = c_B \quad [H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M e } \text{pH} = 7$$

$$\text{se } c_A > c_B \quad [H_3O^+] = c_A - c_B \quad \text{e } \text{pH} = -\log_{10}(c_A - c_B) < 7$$

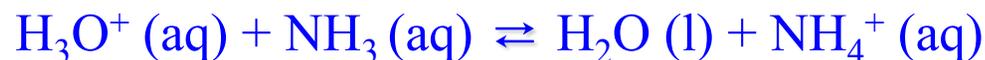
$$\text{se } c_A < c_B \quad [OH^-] = c_B - c_A \quad \text{e } \text{pOH} = -\log_{10}(c_B - c_A) \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} > 7$$

La reazione di un acido forte con una base debole

La base debole non è ionizzata per il 100 % in soluzione:



La reazione netta di HCl (acido forte) e NH₃ (base debole) è :



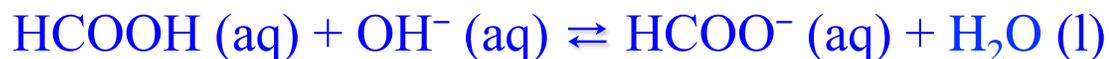
$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{NH}_3]} = \frac{1}{K_A} = \frac{K_B}{K_W} = 1.8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}$$

In questa reazione lo ione idronio H₃O⁺ è un acido più forte dello ione ammonio NH₄⁺ e l'ammoniaca NH₃ è una base più forte dell'acqua la reazione è fortemente spostata verso destra.

Il mescolamento di quantità equimolari di un acido forte con una base debole produce un sale il cui catione è l'acido coniugato della base debole. La soluzione è acida con il pH che dipende dal valore della K_A del catione. **Si forma il sale cloruro di ammonio NH₄Cl.**

La reazione di un acido debole con una base forte

Nella reazione di un acido debole, acido formico HCOOH , con una base forte, NaOH , la reazione ionica netta è:



$$K = \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}] \cdot K_w} = \frac{K_A}{K_w}$$

$$K = \frac{K_A}{K_w} = \frac{1.8 \cdot 10^{-4}}{1.0 \cdot 10^{-14}} = 1.8 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}$$

In questa reazione lo ione ossidrile OH^- è una base più forte dello ione formiato HCOO^- e l'acido formico HCOOH è un acido più forte dell'acqua): la reazione è fortemente spostata verso destra.

Il mescolamento di quantità equimolari di una base forte con un acido debole produce un sale il cui anione è la base coniugata dell'acido debole. La soluzione è basica con il pH che dipende dal valore della K_B dell'anione. **Si forma il sale formiato di sodio HCO_2Na**

La reazione di un acido debole con una base debole



In questa reazione la formazione dei prodotti è favorita dato che l'acido acetico è un acido più forte dello ione ammonio e l'ammoniaca è una base più forte dell'acetato: la reazione è fortemente spostata verso destra.

Il mescolamento di quantità equimolari di una base debole con un acido debole produce un sale il cui anione è la base coniugata dell'acido debole e il catione è l'acido coniugato della base debole. Il pH della soluzione dipende dai valori di K_A dell'acido debole e di K_B della base debole. Si forma il sale acetato di ammonio $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$

La chimica degli acidi e delle basi 3

- Idrolisi salina
- Soluzioni tampone
- Titolazioni acido-base

Equilibri idrolitici

La soluzione acquosa di un sale ottenuto da un acido e una base forti contiene libere le specie ioniche che formano il sale.

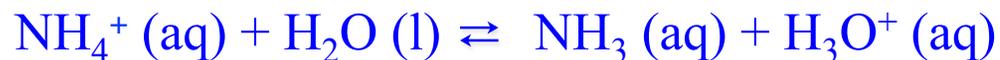
base ed acido forti di partenza	soluzione acquosa del sale	pH
$\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NaCl (s)} \rightarrow \text{Na}^+ \text{ (aq)} + \text{Cl}^- \text{ (aq)}$	7
$\text{NaOH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NaNO}_3 \text{ (s)} \rightarrow \text{Na}^+ \text{ (aq)} + \text{NaNO}_3^- \text{ (aq)}$	7
$\text{KOH} + \text{HClO}_4 \rightarrow \text{KClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{KClO}_4 \text{ (s)} \rightarrow \text{K}^+ \text{ (aq)} + \text{ClO}_4^- \text{ (aq)}$	7
$\text{KOH} + \text{HBr} \rightarrow \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{KBr (s)} \rightarrow \text{K}^+ \text{ (aq)} + \text{Br}^- \text{ (aq)}$	7
$\text{Ca(OH)}_2 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCl}_2 \text{ (s)} \rightarrow \text{Ca}^{2+} \text{ (aq)} + 2 \text{Cl}^- \text{ (aq)}$	7

In queste soluzioni non si hanno scambi protonici perché né il catione (acido coniugato della base forte) che l'anione (base coniugata dell'acido forte) tendono in maniera apprezzabile a cedere o sottrarre protoni alle specie presenti in soluzione. La soluzione è quindi neutra.

Con il termini **idrolisi** si intendono quelle reazioni di scambio protonico (acido-base) che si stabiliscono nelle soluzioni acquose di sali formati:

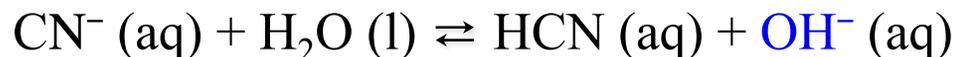
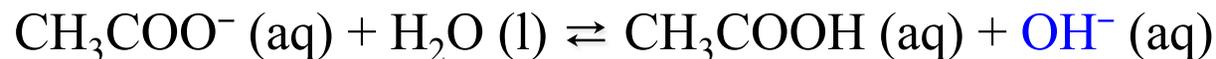
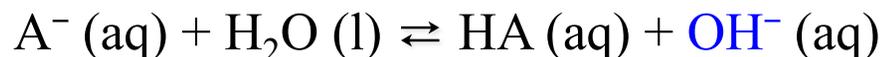
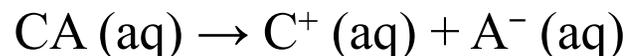
- da **acidi deboli e basi forti** (che contengono basi coniugate moderatamente forti e acidi coniugati debolissimi): **idrolisi basica, $\text{pH} > 7$**
- da **basi deboli e acidi forti** (che contengono acidi coniugati moderatamente forti e basi coniugate debolissime) : **idrolisi acida, $\text{pH} > 7$**
- da **acidi e basi entrambi deboli** (contenenti acidi coniugati e basi coniugate moderatamente forti): idrolisi acida o basica **$\text{pH} \neq 7$**

Per effetto di questi scambi di protoni con il solvente acquoso anfiprotico si ha una variazione della concentrazione $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e $[\text{OH}^-]$ (pH)



Sale formato da acido debole e base forte: idrolisi basica

La dissociazione completa del **sale CA** è accompagnata dall'equilibrio di protonazione dell'anione A^- , che è una base di Brønsted moderatamente forte.



Per effetto dell'equilibrio idrolitico la soluzione si arricchisce di ioni OH^- .

La costante d'equilibrio della reazione di idrolisi è chiamata **costante di idrolisi K_i** :



$$K_i = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[A^-]}$$

K_i è direttamente correlata alla K_A dell'acido debole formato:

$$K_i = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[A^-]} = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[A^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_W}{K_A}$$

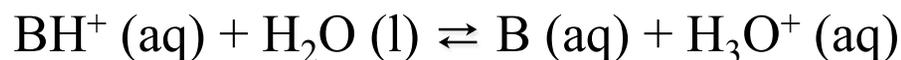
$$K_i = \frac{K_W}{K_A}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_i c_S} = \sqrt{\frac{K_W}{K_A} c_S}$$

La soluzione diventa alcalina in misura tanto maggiore quanto più debole è l'acido e quanto più alta è la concentrazione del sale.

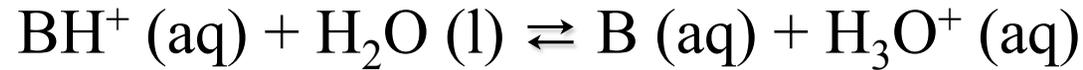
Sale formato da base debole e acido forte: idrolisi acida

La dissociazione completa del **sale BHA** è accompagnata dall'equilibrio di deprotonazione del catione BH^+ , che è un acido di Brønsted moderatamente forte.



Per effetto dell'equilibrio idrolitico la soluzione si arricchisce di ioni H_3O^+ .

La costante di idrolisi K_i :



K_i è direttamente correlata alla K_B della base debole formata:

$$K_i = \frac{[\text{B}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]} = \frac{[\text{B}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_W}{K_B}$$

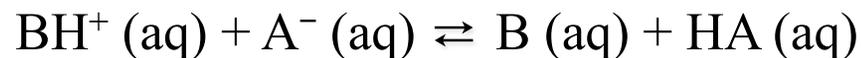
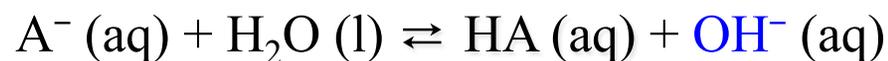
$$K_i = \frac{K_W}{K_B}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_i c_S} = \sqrt{\frac{K_W}{K_B} c_S}$$

La soluzione diventa acida in misura tanto maggiore quanto più debole è la base e quanto più alta è la concentrazione del sale.

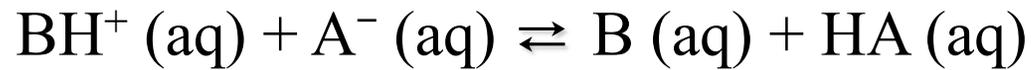
Sale formato da un acido e una base deboli: idrolisi

La dissociazione completa del **sale BHA** è accompagnata dall'equilibrio di deprotonazione del catione BH^+ e della protonazione dell'anione A^-



$$K_i = \frac{[\text{B}] \cdot [\text{HA}]}{[\text{BH}^+] \cdot [\text{A}^-]} = \frac{[\text{B}] \cdot [\text{HA}]}{[\text{BH}^+] \cdot [\text{A}^-]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_A^{\text{BH}^+}}{K_A^{\text{HA}}} = \frac{K_w}{K_A^{\text{HA}} \cdot K_B^{\text{B}}}$$

Al solito si può approssimare la soluzione se la concentrazione del sale non è troppo piccola e trascurando la concentrazione degli ioni idronio e ossidrile provenienti dalla dissociazione dell'acqua.



$$K_i = \frac{K_w}{K_A^{\text{HA}} \cdot K_B^{\text{B}}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_A^{\text{HA}}}{K_B^{\text{B}}} \cdot K_w}$$

$$K_A^{\text{HA}} = K_B^{\text{B}} \rightarrow \text{pH} = 7$$

$$\text{se: } K_A^{\text{HA}} > K_B^{\text{B}} \rightarrow \text{pH} < 7$$

$$K_A^{\text{HA}} < K_B^{\text{B}} \rightarrow \text{pH} > 7$$

Esempio 12. trasformare in forma logaritmica l' espressione per il calcolo del pH di una soluzione acquosa di un sale ottenuto da un acido debole e una base forte (es. acetato di sodio)

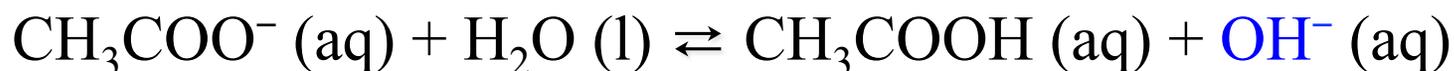
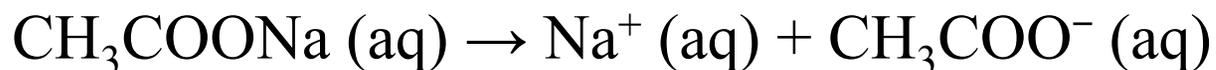
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_W K_A}{c_S}} = \left(\frac{K_W K_A}{c_S} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log_{10} \left(\frac{K_W K_A}{c_S} \right)^{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2} \log_{10} \left(\frac{K_W K_A}{c_S} \right)$$

$$= -\frac{1}{2} \log_{10} K_W - \frac{1}{2} \log_{10} K_A + \frac{1}{2} \log_{10} c_S$$

$$= \frac{1}{2} \text{p}K_W + \frac{1}{2} \text{p}K_A + \frac{1}{2} \log_{10} c_S$$

Esempio 13. Calcolare il pH di una soluzione 0.2 M di acetato di sodio (per l'acido acetico $K_A = 1.8 \cdot 10^{-5}$ M a 25 °C)



Si avrà un'idrolisi basica

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_i \cdot c_S} = \sqrt{\frac{K_W}{K_A} c_S} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}} \cdot 0.2} = 1.05 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 4.98 \rightarrow \text{pH} = 14 - 4.98 = 9.02$$

Esempio 14. Calcolare il pH di una soluzione 0.1 M di cloruro di ammonio (per l' ammoniaca $K_B = 1.8 \cdot 10^{-5}$ M a 25 °C)

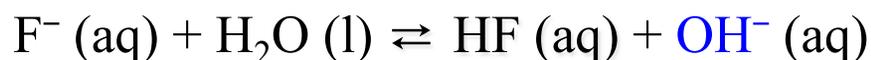
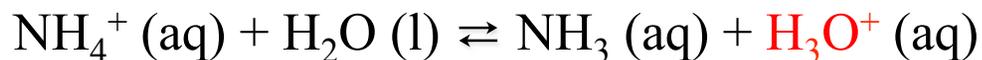


Si avrà un' idrolisi acida

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_i \cdot c_S} = \sqrt{\frac{K_w}{K_B} \cdot c_S} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}} \cdot 0.1} = 7.45 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 5.12$$

Esempio 15. Calcolare il pH di una soluzione 0.05 M di fluoruro di ammonio (per l'ammoniaca $K_B = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ e per l'acido fluoridrico $K_A = 7.2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ a 25 °C)

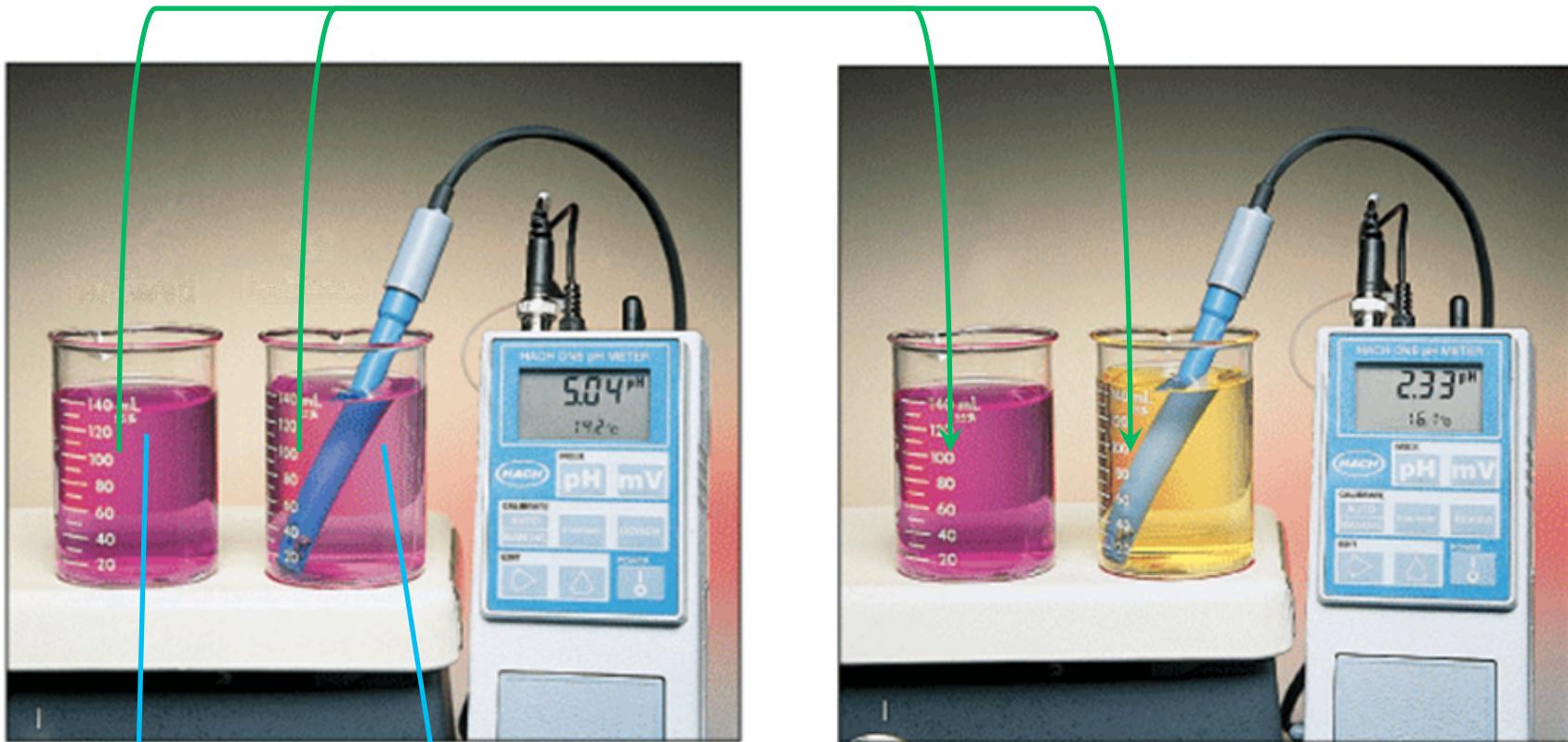


$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_A^{\text{HF}}}{K_B^{\text{NH}_3}} \cdot K_w} = \sqrt{\frac{7.2 \cdot 10^{-4}}{1.8 \cdot 10^{-5}} \cdot 1.0 \cdot 10^{-14}} = 6.32 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 6.20$$

Il controllo del pH: le soluzioni tampone

+ HCl ad entrambe le soluzioni

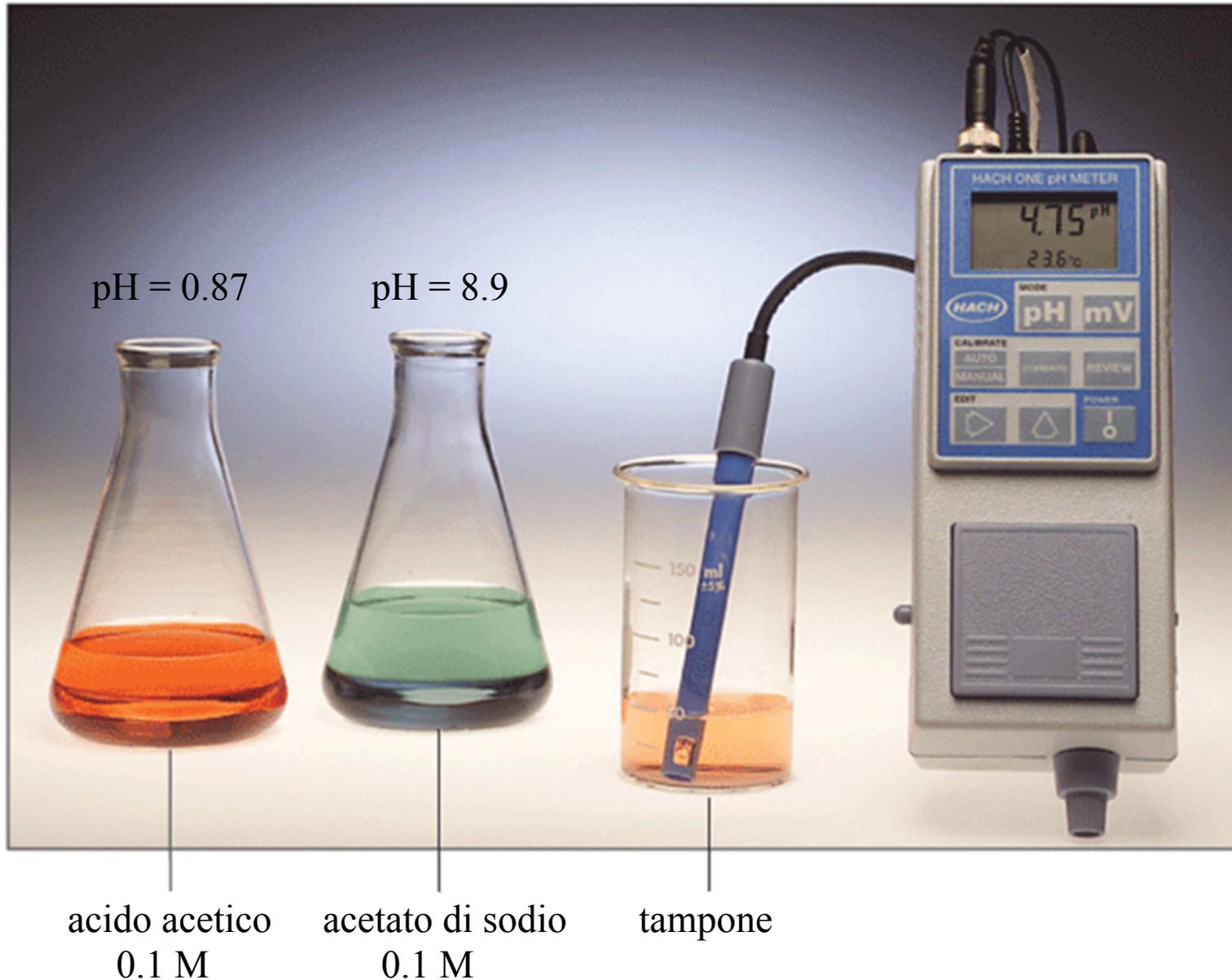


soluzione
tamponata
pH 5.04

soluzione non
tamponata
pH 5.04

Dopo l'aggiunta di HCl il pH della soluzione tamponata non cambia (o cambia di poco), mentre quella della soluzione non tamponata scende a pH 2.33. La soluzione tamponata resiste a variazioni di pH

Come si prepara una soluzione tampone?



Come si prepara una soluzione tampone?

Una soluzione tampone è una soluzione acquosa in cui il pH non varia apprezzabilmente per piccole aggiunte di acidi o basi forti.

Per realizzare una soluzione tampone occorrono due requisiti

- è necessaria la **presenza simultanea di due specie**: un **acido** capace di reagire con gli ioni OH^- eventualmente aggiunti e una **base** capace di neutralizzare gli ioni H_3O^+ eventualmente aggiunti alla soluzione
- è necessario che l'acido e la base **non reagiscano** tra loro

Una soluzione tampone si prepara usualmente da **quantità approssimativamente uguali** di una coppia coniugata acido-base:

- un **acido debole** e la sua **base coniugata** (es. acido acetico e ione acetato)
- una **base debole** e il suo **acido coniugato** (es. ammoniaca e ione ammonio)

Come funziona una soluzione tampone?

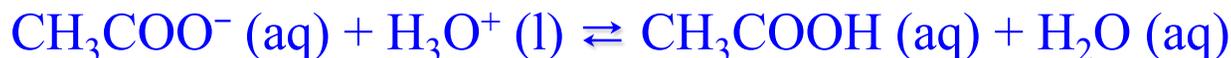
Nel tampone acido acetico/acetato, l'acido acetico (acido debole) è necessario per reagire e consumare ogni ione idrossido aggiunto:



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_A}{K_W} = \frac{1.8 \cdot 10^{-5}}{1.0 \cdot 10^{-14}} = 1.8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}$$

La costante di equilibrio per la reazione è molto grande perché lo ione OH^- è una base molto più forte dell'acetato CH_3COO^- . Ciò significa che ogni ione OH^- , proveniente da una fonte esterna viene completamente consumato.

Analogamente ogni ione idronio aggiunto alla soluzione reagirà con lo ione acetato presente nel tampone.



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_A} = \frac{1}{1.8 \cdot 10^{-5}} = 5.6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$$

Anche la costante di equilibrio per questa reazione è molto grande in quanto lo ione H_3O^+ è un acido molto più forte dell'acido acetico CH_3COOH .

Alcuni sistemi tampone usati comunemente in laboratorio

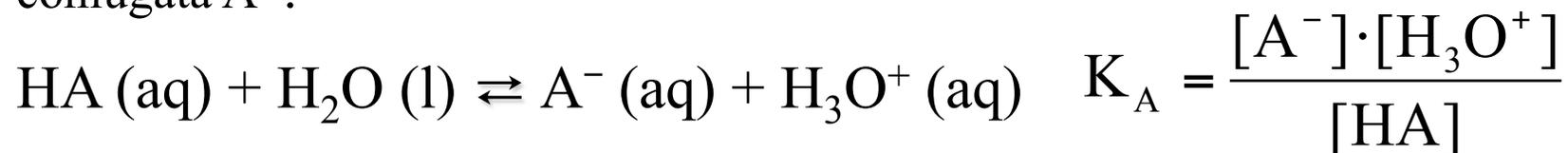
acido debole	base coniugata	K_A (M)	intervallo di pH utile
acido acetico CH_3COOH	ione acetato CH_3COO^-	$1.8 \cdot 10^{-5}$	3.7–5.8
ione diidrogeno fosfato H_2PO_4^-	ione idrogeno fosfato HPO_4^{2-}	$6.2 \cdot 10^{-8}$	6.2–8.2
ione idrogeno carbonato HCO_3^-	carbonato CO_3^{2-}	$4.8 \cdot 10^{-11}$	9.3–11.3
ione idrogeno fosfato HPO_4^{2-}	ione fosfato PO_4^{3-}	$3.6 \cdot 10^{-13}$	11.3–13.3

Tamponi del sangue

- sistema bicarbonato
- tampone emoglobinico
- tampone fosfato

L' equazione di Henderson-Hasselbalch

In una soluzione tampone che contenga un acido debole HA e la sua base coniugata A^- :



$$[H_3O^+] = K_A \cdot \frac{[HA]}{[A^-]} = K_A \cdot \frac{[\text{acido}]}{[\text{base coniugata}]}$$

Estraiamo il logaritmo negativo decimale di questa espressione:

$$\begin{aligned} -\log_{10}[H_3O^+] &= -\log_{10} K_A - \log_{10} \frac{[\text{acido}]}{[\text{base coniugata}]} \\ &= -\log_{10} K_A + \log_{10} \frac{[\text{base coniugata}]}{[\text{acido}]} \end{aligned}$$

$$pH = pK_A + \log_{10} \frac{[\text{base coniugata}]}{[\text{acido}]}$$

L'equazione di Henderson-Hasselbalch

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log_{10} \frac{[\text{base coniugata}]}{[\text{acido}]}$$



L.J. Henderson
(1878– 1942)

Il pH di una soluzione tampone è controllata da due fattori:

- **la forza dell'acido** (espressa da K_A o pK_A)
- **le quantità relative** dell'acido e della base coniugata

Il pH di una soluzione tampone viene stabilita principalmente dal valore del pK_A e il controllo *fine* del pH è possibile modificando le quantità relative di base coniugata e acido.

$$\text{se } \frac{[\text{base coniugata}]}{[\text{acido}]} > 1 \rightarrow \text{pH} > \text{pK}_A$$

$$\text{se } \frac{[\text{base coniugata}]}{[\text{acido}]} = 1 \rightarrow \text{pH} = \text{pK}_A$$

$$\text{se } \frac{[\text{base coniugata}]}{[\text{acido}]} < 1 \rightarrow \text{pH} < \text{pK}_A$$

Preparazione di una soluzione tampone

Per funzionare una soluzione tampone deve avere due requisiti:

- **Controllo del pH:** dovrebbe avere la capacità di controllare il pH al valore desiderato. L'equazione di Henderson-Hasselbalch mostra come questo può essere ottenuto.

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log_{10} \frac{[\text{base coniugata}]}{[\text{acido}]}$$

Prima di tutto bisogna scegliere un acido, il cui valore di K_A o pK_A sia vicino al valore di $[\text{H}_3\text{O}^+]$ o pH desiderato. Inoltre, il valore esatto del pH può essere raggiunto regolando appropriatamente il valore del rapporto acido-base coniugata.

- **Capacità tampone:** la soluzione tampone dovrebbe avere la capacità di resistere a variazioni di pH dopo l'aggiunta di acidi o basi. Per esempio in un tampone acido acetico/acetato, ci deve essere abbastanza acido acetico da poter consumare tutti gli ioni idrossido eventualmente aggiunti. In ogni caso qualsiasi tampone perde la propria capacità in seguito all'aggiunta eccessiva di acido o base.

Esempio 16. Si supponga di voler preparare una soluzione tampone a pH 4.30 e di avere a disposizione i sistemi acido-base coniugata seguenti:

acido debole	base coniugata	K_A (M)	pK_A
HSO_4^-	SO_4^{2-}	$1.2 \cdot 10^{-2}$	1.92
CH_3COOH	CH_3COO^-	$1.8 \cdot 10^{-5}$	4.74
HCO_3^-	CO_3^{2-}	$4.8 \cdot 10^{-11}$	10.32



- quale coppia acido-base coniugata dovrebbe essere scelta?
- quale valore dovrebbe avere il rapporto base coniugata/acido?

a) il pH desiderato (4.30) è prossimo al pK_A della coppia acido acetico/acetato.

b) dalla equazione di Henderson-Hasselbalch

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log_{10} \frac{[\text{base coniugata}]}{[\text{acido}]}$$

$$\frac{[\text{base coniugata}]}{[\text{acido}]} = 10^{(\text{pH} - \text{pK}_A)} = 10^{(4.30 - 4.74)} = 10^{-0.44} = 0.363$$

Esempio17: Calcolare il pH di una soluzione tampone che contiene 0.10 M CH_3COOH e 0.20 M CH_3COONa (acetato di sodio), sapendo che per l'acido acetico $K_A = 1.8 \cdot 10^{-5}$ M.

Per l'acido acetico $\text{p}K_A = -\log_{10} 1.8 \cdot 10^{-5} = 4.74$

Applicando l'equazione di Henderson-Hasselbach si ha:

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log_{10} \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4.74 + \log_{10} \frac{0.2}{0.1} = 5.04$$

Esempio 18: Calcolare il pH di una soluzione tampone che contiene 0.10 M NH_3 e 0.20 M NH_4Cl sapendo che per NH_3 è $K_B = 1.8 \cdot 10^{-5}$ M.

Dobbiamo innanzitutto ricavare il K_A dell'acido coniugato NH_4^+ che è

$$K_A = K_W / K_B = 1.0 \cdot 10^{-14} / 1.8 \cdot 10^{-5} = 5.6 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

Si applica poi l'equazione di Henderson-Hasselbalch:

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log_{10} \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 9.25 + \log_{10} \frac{0.1}{0.2} = 8.95$$

Esempio 18: Si calcoli la variazione di pH che avviene quando 1.0 mL di 1 M HCl è aggiunto (a) a 1 L di acqua pura e (b) a 1 L di tampone acido acetico/acetato in cui $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.7 \text{ M}$ e $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.6 \text{ M}$ ($K_A = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$).

a)

nell' acqua pura il $\text{pH} = 7$

dopo l' aggiunta di 1.0 ml di 1 M HCl ad 1 L di acqua abbiamo

$n_{\text{HCl}} = c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = 1 \cdot 10^{-3}$ moli di HCl in 1.001 L di soluzione

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-3} / 1.001 = 0.000999 \text{ M}$ e quindi $\text{pH} = 3$

Il pH scende da 7 a 3

Esempio18: Si calcoli la variazione di pH che avviene quando 1.0 mL di 1 M HCl è aggiunto (a) a 1 L di acqua pura e (b) a 1 L di tampone acido acetico/acetato in cui $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.7 \text{ M}$ e $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.6 \text{ M}$ ($K_A = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$).

b) $\text{p}K_A = 4.74$ Il tampone ha pH pari a:

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log_{10} \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4.74 + \log_{10} \frac{0.6}{0.7} = 4.67$$

Gli ioni idronio prodotti da HCl ($1 \cdot 10^{-3}$ moli) reagiscono completamente con lo ione acetato: $\text{CH}_3\text{COO}^- (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

	moli di CH_3COO^- dal tampone	moli di CH_3COOH dal tampone
moli prima della reazione $n = c \cdot V$	0.6	0.7
moli reagite	-0.001	+0.001
moli equilibrio	0.599	0.701

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log_{10} \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4.74 + \log_{10} \frac{0.599}{0.701} = 4.67$$

Il pH non è cambiato

Potere o capacità tampone β

Si può mostrare che una soluzione tampone ha la **massima efficienza** quando il **pH della soluzione è vicino al valore di pK_A** , ovvero quando:

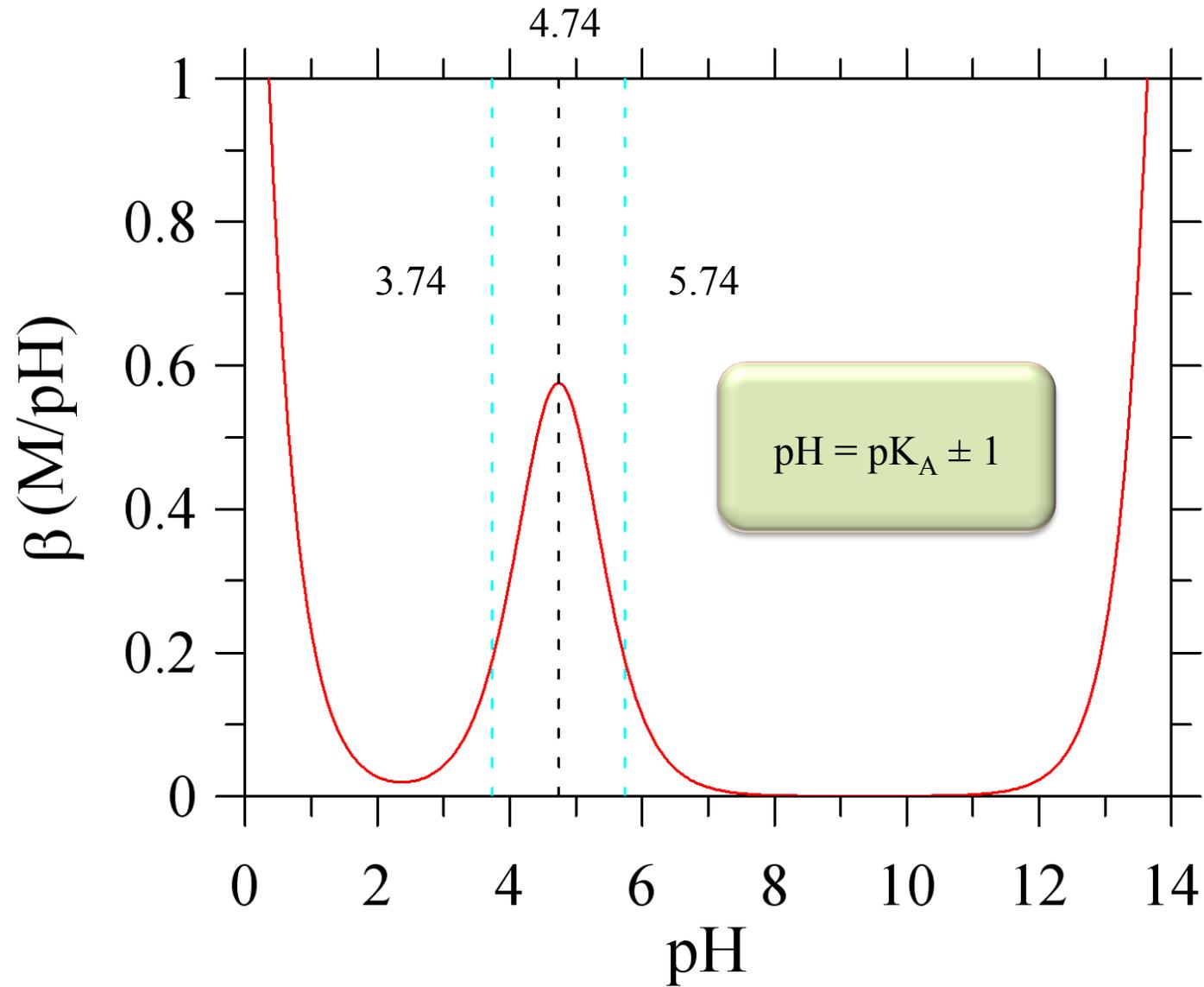
$$[\text{acido}] = [\text{base coniugata}]$$

L'entità dell'azione tampone è chiamata **potere o capacità tampone β** ed è definita come la **quantità di base forte necessaria per far variare il pH di una unità**.

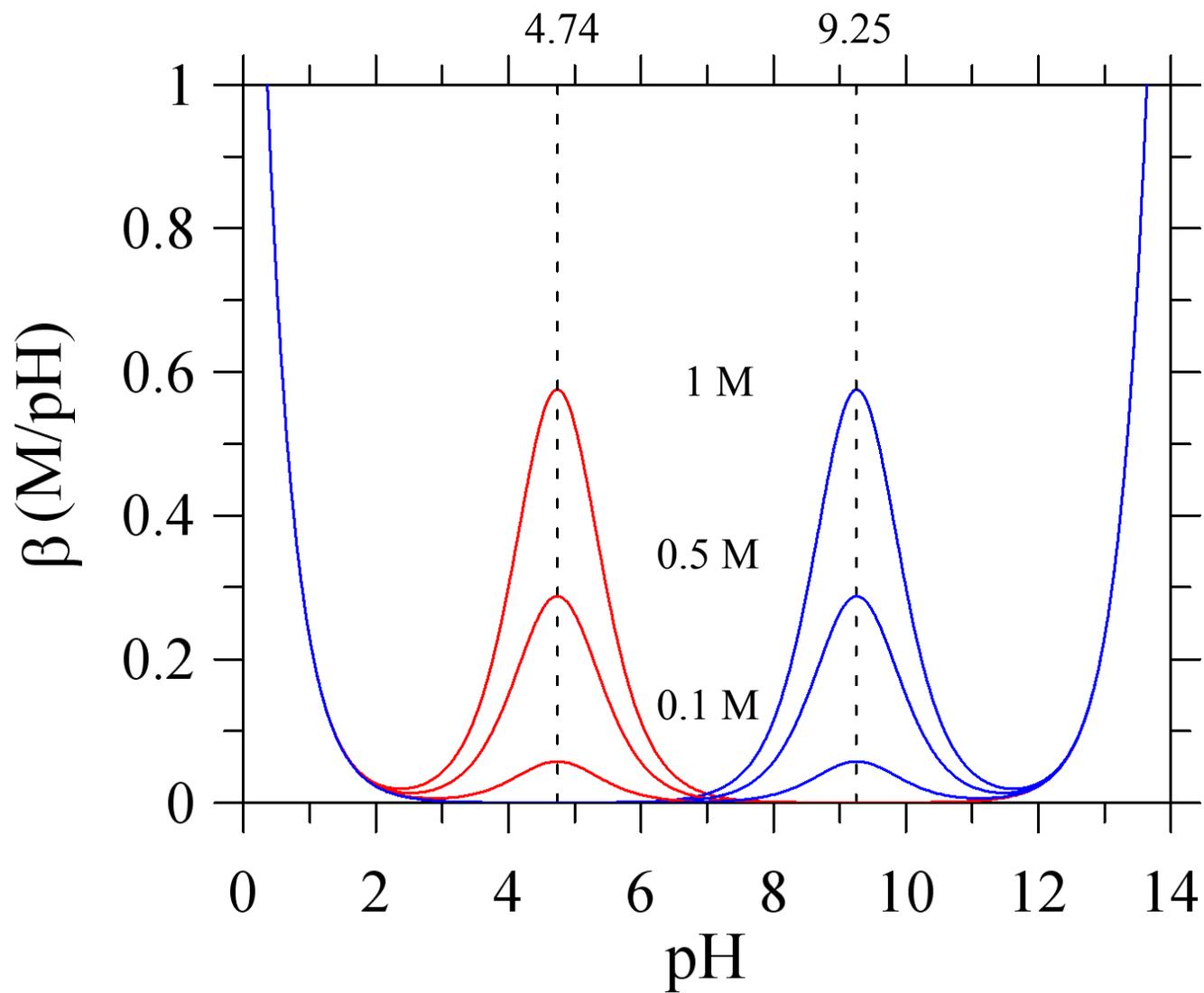
$$\beta = \frac{dc_B}{dpH} = -\frac{dc_A}{dpH}$$

In pratica il sistema tampone tampona al meglio in un intervallo di $pH = pK_A \pm 1$

Il sistema tampone acido acetico/acetato $pK_A = 4.74$ ($c_A = 1$ M)

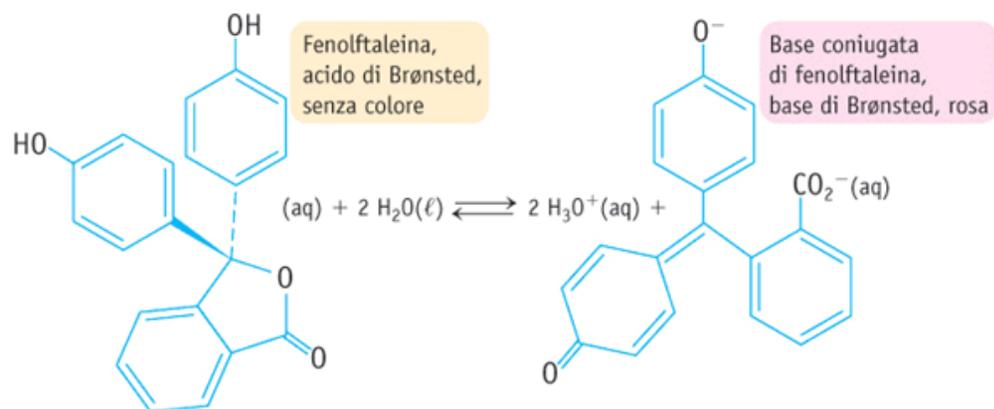


I sistemi tampone acido acetico/acetato $pK_A = 4.74$ e ammoniaca/ammonio $pK_B = 9.25$
Il potere tampone diminuisce con la concentrazione



Indicatori di pH

Un indicatore di pH è un **acido debole** o una **base debole** la cui forma protonata ha un **colore diverso** dalla forma deprotonata.



Esso viene aggiunto in piccole quantità ad una soluzione (affinchè non perturbi l'equilibrio acido-basico) e può assumere colori diversi a seconda del pH della soluzione.

Indicando, per un indicatore che è un acido debole, la forma protonata con **HInd** (di colore **rosso**) e la forma deprotonata con **Ind⁻** (di colore **blu**), in acqua il composto reagisce secondo l'equilibrio:



$$K_A = \frac{[\text{Ind}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HInd}]} \quad \frac{K_A}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

Il rapporto $[\text{Ind}^-] / [\text{HInd}]$ determina il colore della soluzione e si possono avere tre casi limite:

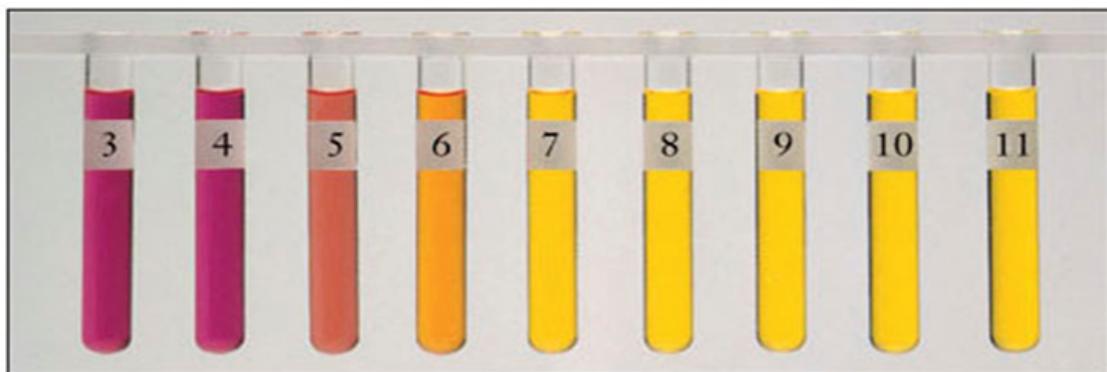


In generale ogni indicatore è caratterizzato da un valore di K_A : in una soluzione esso assumerà il **colore della specie protonata HInd per $\text{pH} < \text{p}K_A$** , mentre assumerà il **colore della specie ionizzata Ind⁻ per $\text{pH} > \text{p}K_A$** .

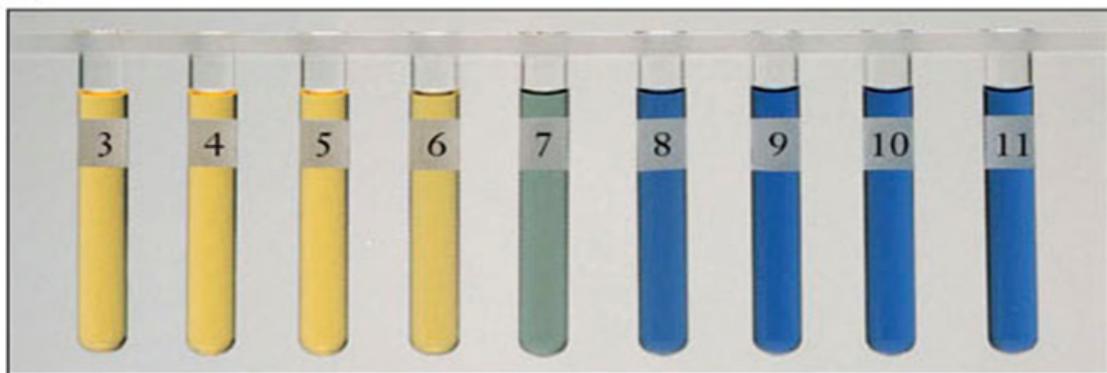
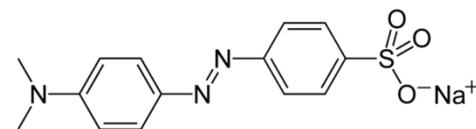
Le antocianine estratte dal cavolo rosso



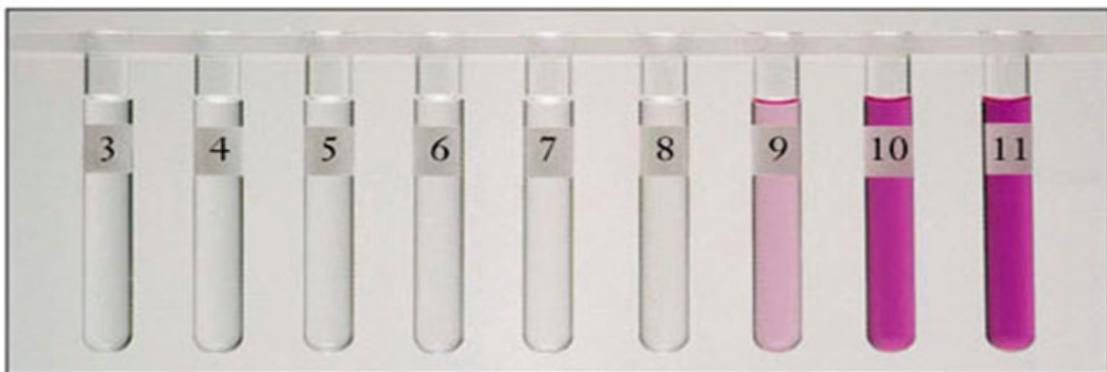
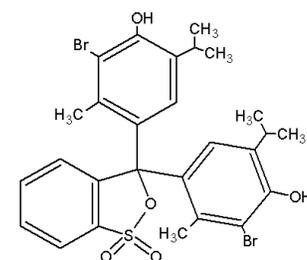
Variazioni di colore per alcuni indicatori:



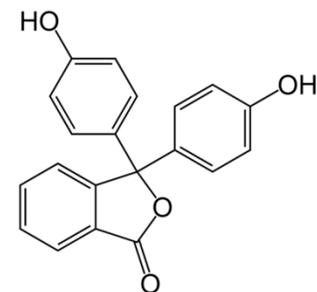
metilarancio



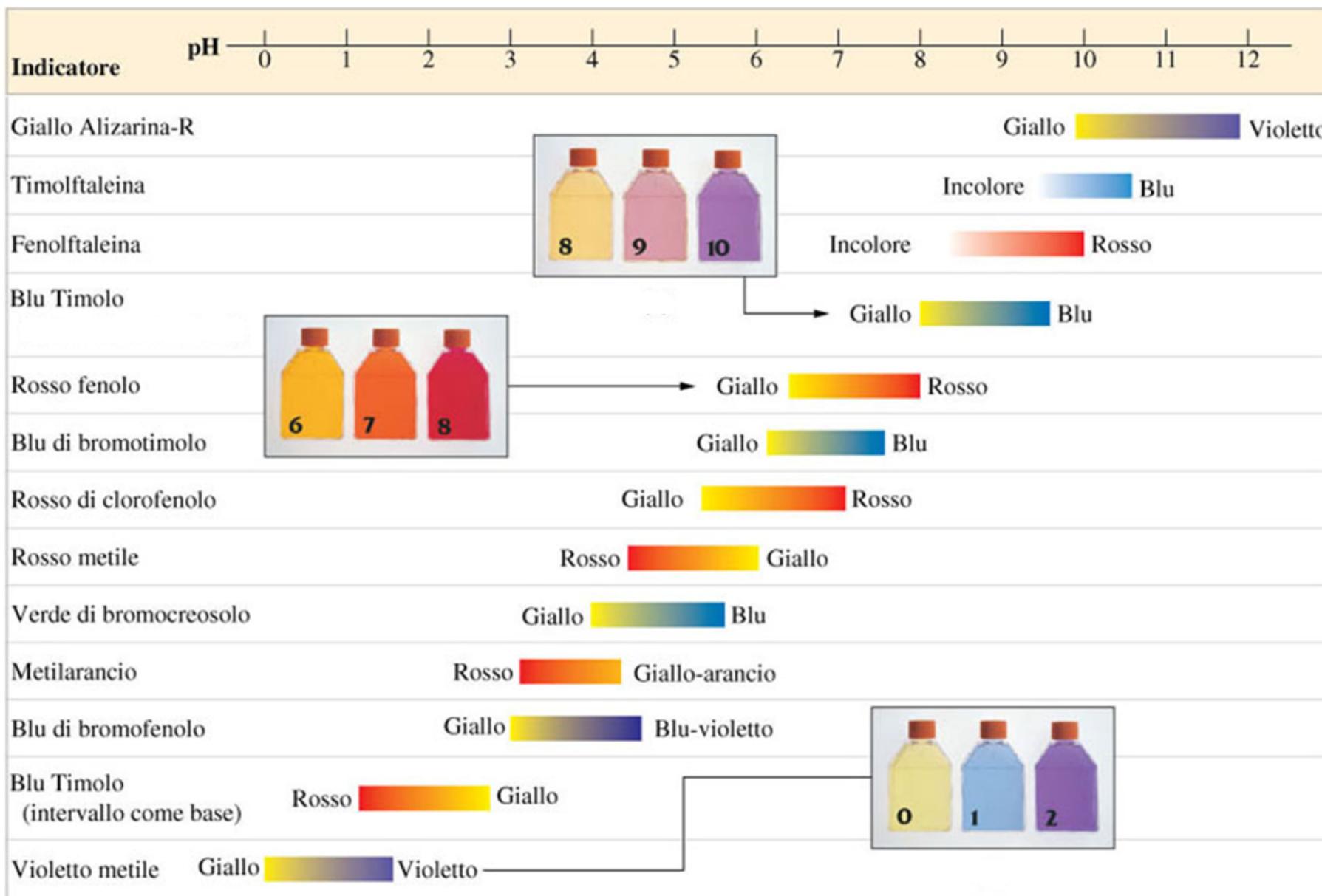
blu di bromotimolo



fenolftaleina

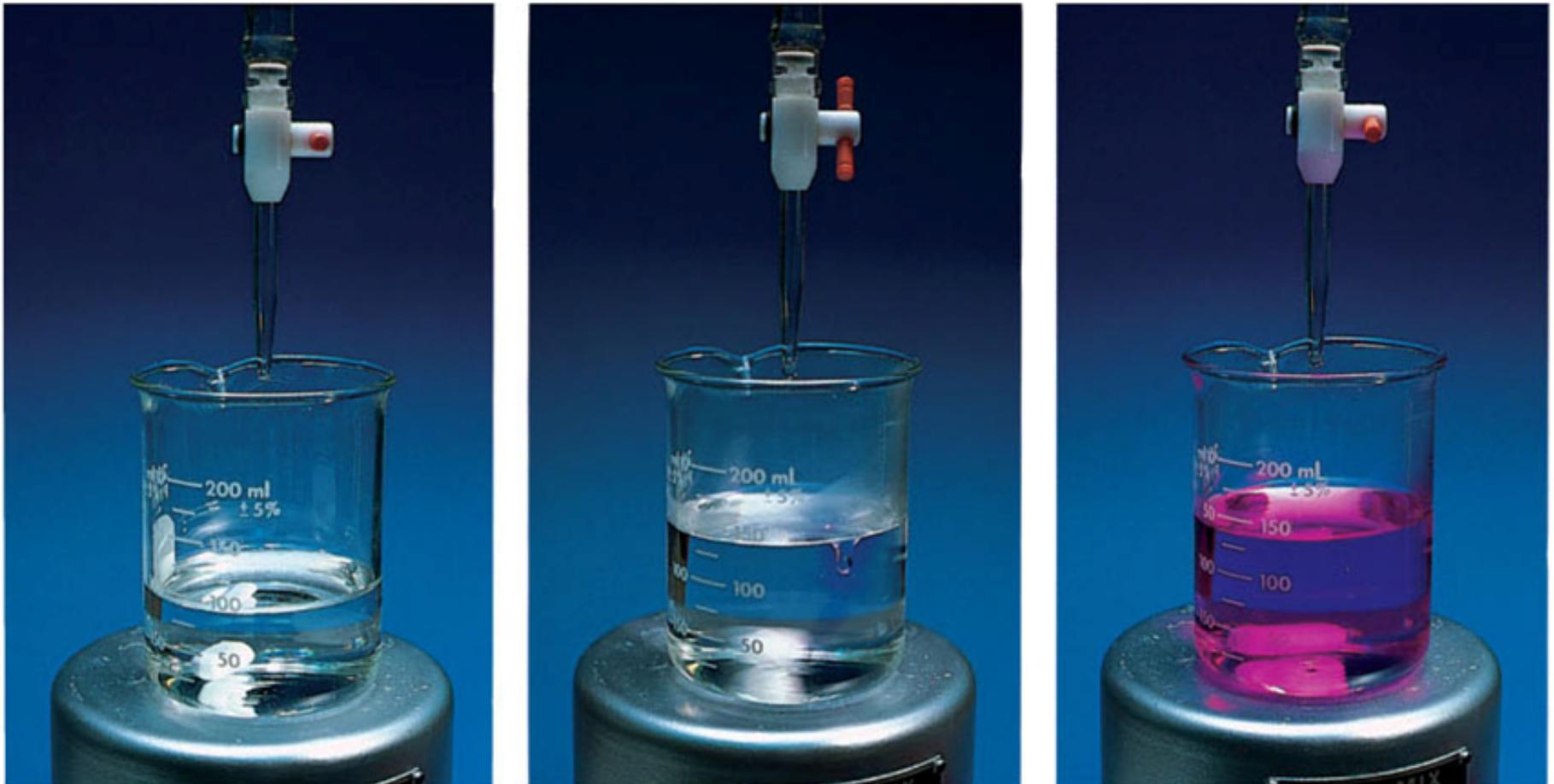


Alcuni indicatori di pH acido-base



Titolazione acido base con fenolftaleina

Nella soluzione acida la fenolftaleina è incolore e tale rimane finchè la base aggiunta è in difetto. Quando il pH arriva a 9 il colore inizia a virare a rosa



Le titolazioni acido-base

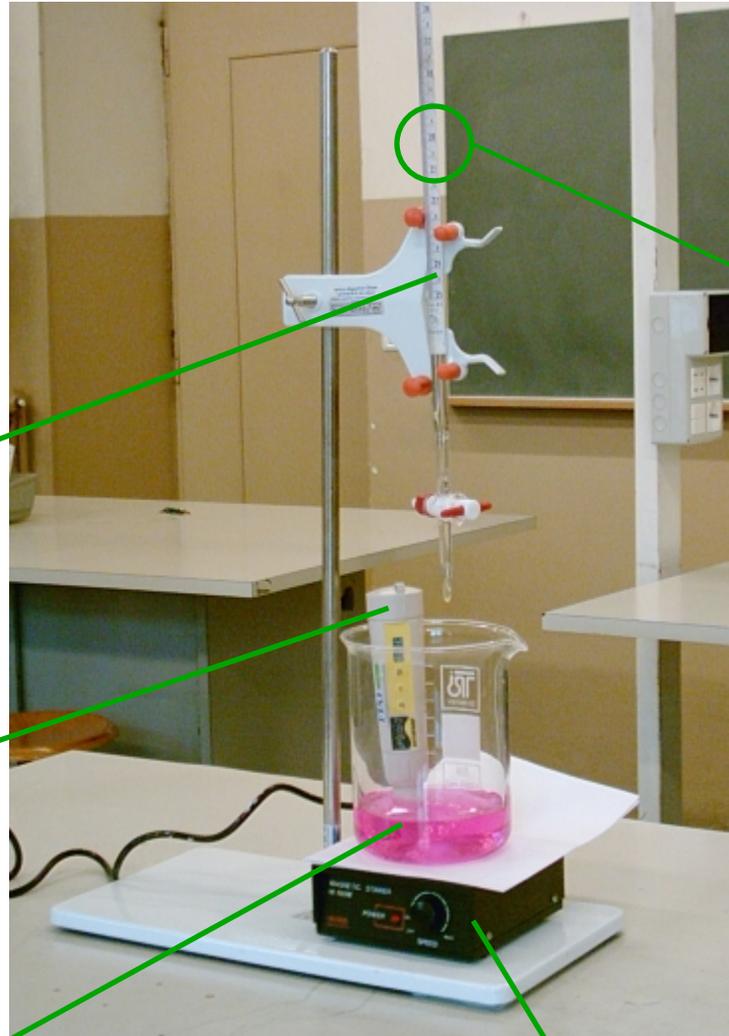
Una **titolazione acido-base** è un procedimento che permette di determinare la quantità di acido (o base) presente in una soluzione misurando il volume di una soluzione a concentrazione nota di base (o acido) necessario per raggiungere la neutralizzazione completa.

La soluzione di acido da titolare viene introdotta in un recipiente (una beuta) e la soluzione di base a concentrazione nota viene posta in una **buretta graduata** sopra il recipiente e aggiunta goccia a goccia fino alla neutralizzazione completa dell'acido. Dal volume di base aggiunto si risale immediatamente al numero di moli di base necessarie alla neutralizzazione

$$n_{\text{Base}} = \text{volume} \cdot \text{concentrazione}$$

che, per un acido monoprotico coincide col numero di moli di acido incognito. Per capire quando si è raggiunta la neutralizzazione si aggiunge un indicatore con viraggio a $\text{pH} \approx 7$

Titolazione in pratica

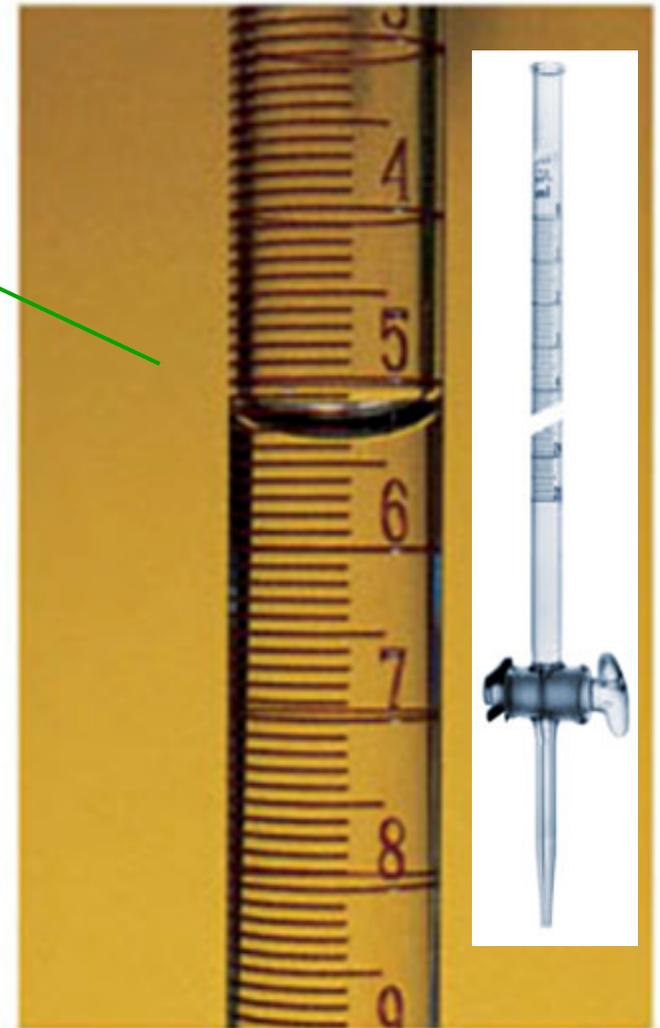


buretta riempita di titolante

piaccametro

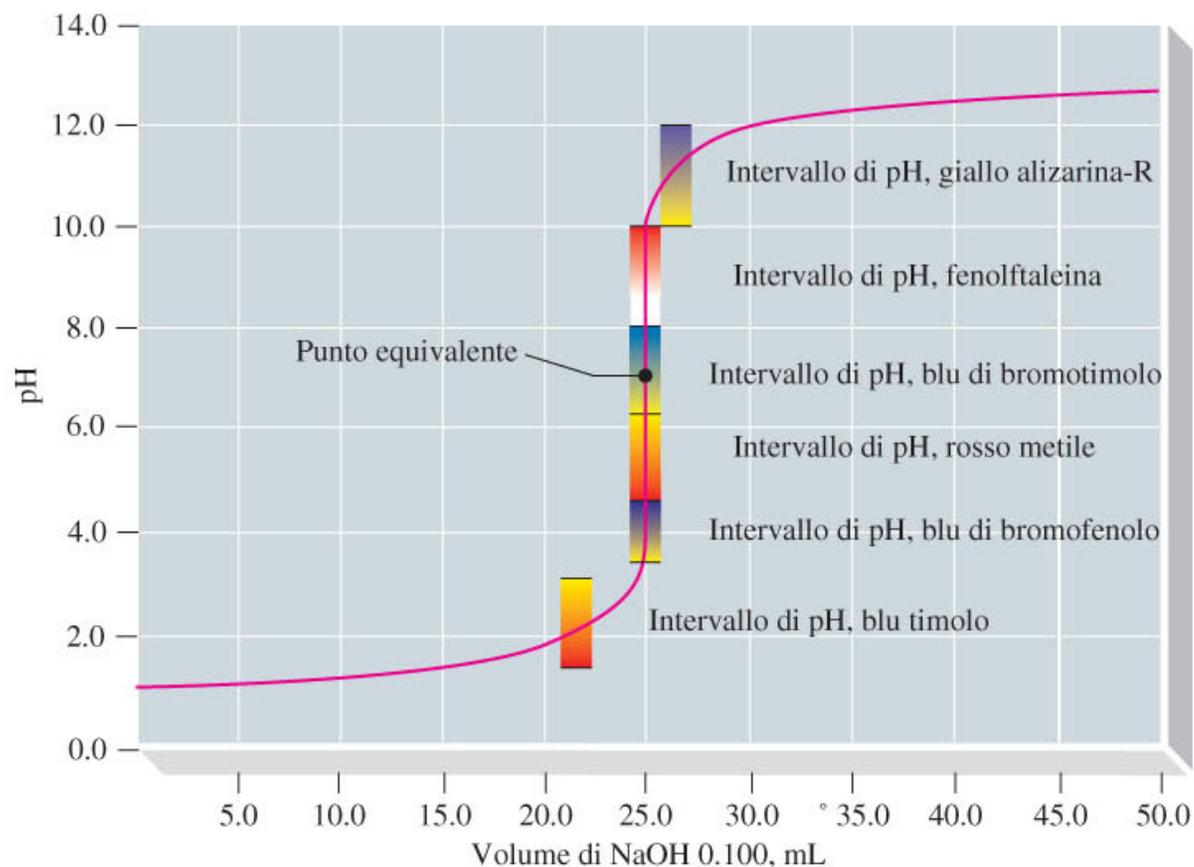
soluzione da titolare + indicatore

agitatore magnetico



il volume di titolante aggiunto viene misurato

Una **curva di titolazione acido-base** è un grafico in cui si riporta il pH di una soluzione di acido (o base) in funzione del volume di base (acido) aggiunta. Nella figura sotto è riportata la curva di titolazione di 25ml di HCl 0.1M con NaOH 0.1M



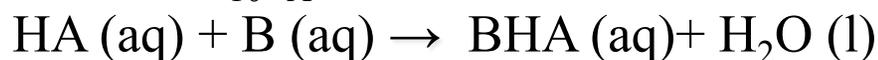
Il **punto di equivalenza** di una titolazione è il punto che corrisponde alla aggiunta di una quantità stechiometrica di base (o acido). Per una titolazione acido-base di elettroliti forti il punto di equivalenza sarà a $\text{pH}=7$.

Titolazione di un acido forte con una base forte

Durante la titolazione il pH si calcola tenendo conto che il **numero di moli di base aggiunte neutralizzano lo stesso numero di moli di acido**: il numero di moli di acido restanti viene diviso per il volume totale (che è aumentato rispetto al valore iniziale).

Inizialmente è presente un acido forte HA alla concentrazione c_A

$\text{pH} = -\log_{10}c_A$. Inseguito all'aggiunta di una base forte B:



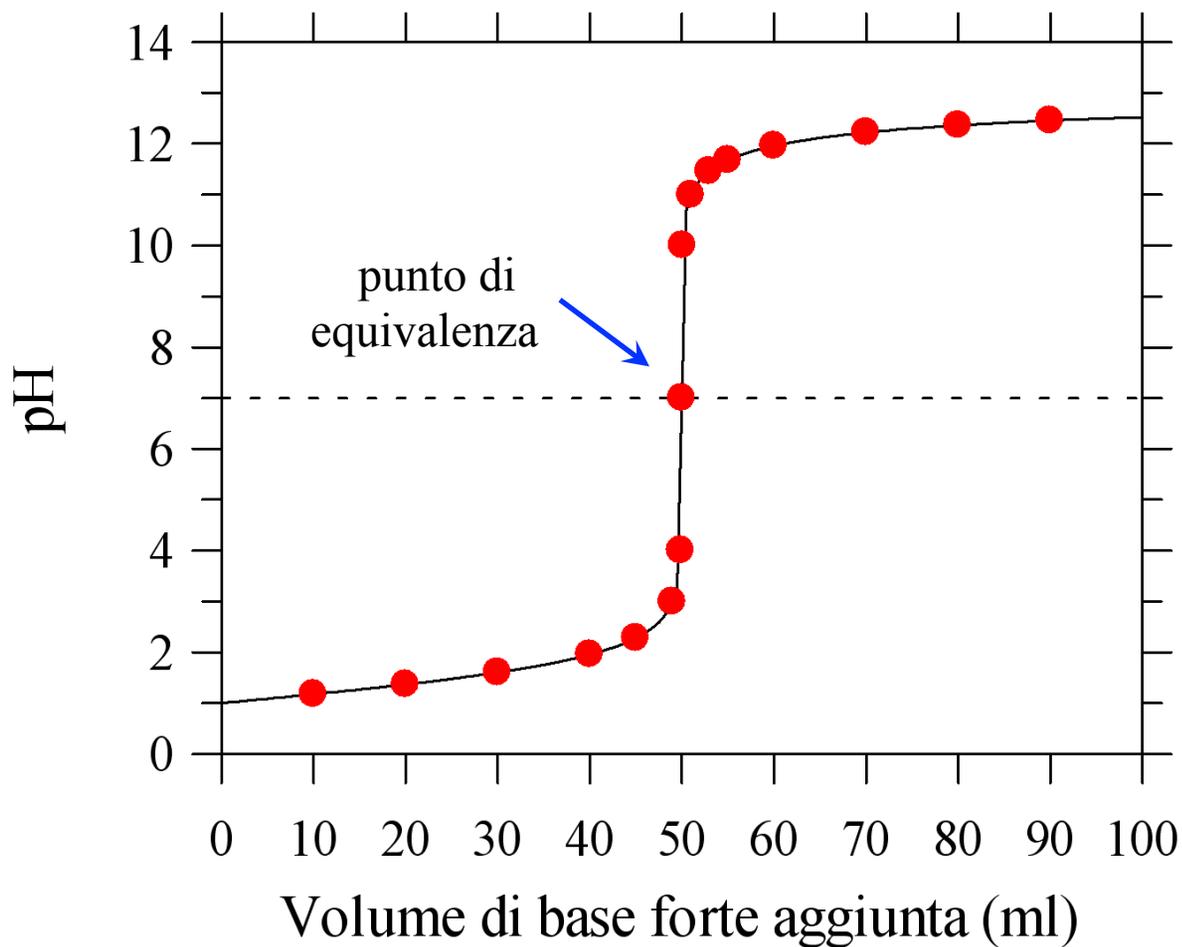
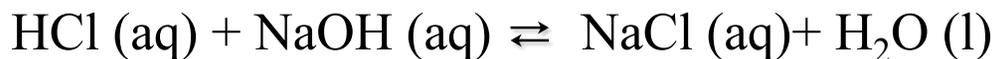
$$n_A = c_A \cdot V_{\text{iniziale}}$$

$$n_B = c_B \cdot V_{\text{aggiunto}}$$

- fintanto che $n_A > n_B$
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n_A - n_B}{V_{\text{iniziale}} + V_{\text{aggiunto}}} = \frac{c_A \cdot V_{\text{iniziale}} - c_B \cdot V_{\text{aggiunto}}}{V_{\text{iniziale}} + V_{\text{aggiunto}}}$$
- quando $n_A = n_B$, la base ha neutralizzato completamente l'acido e $\text{pH} = 7$ (**punto di equivalenza**)
- da questo punto in poi, per successive aggiunta di base $n_A < n_B$

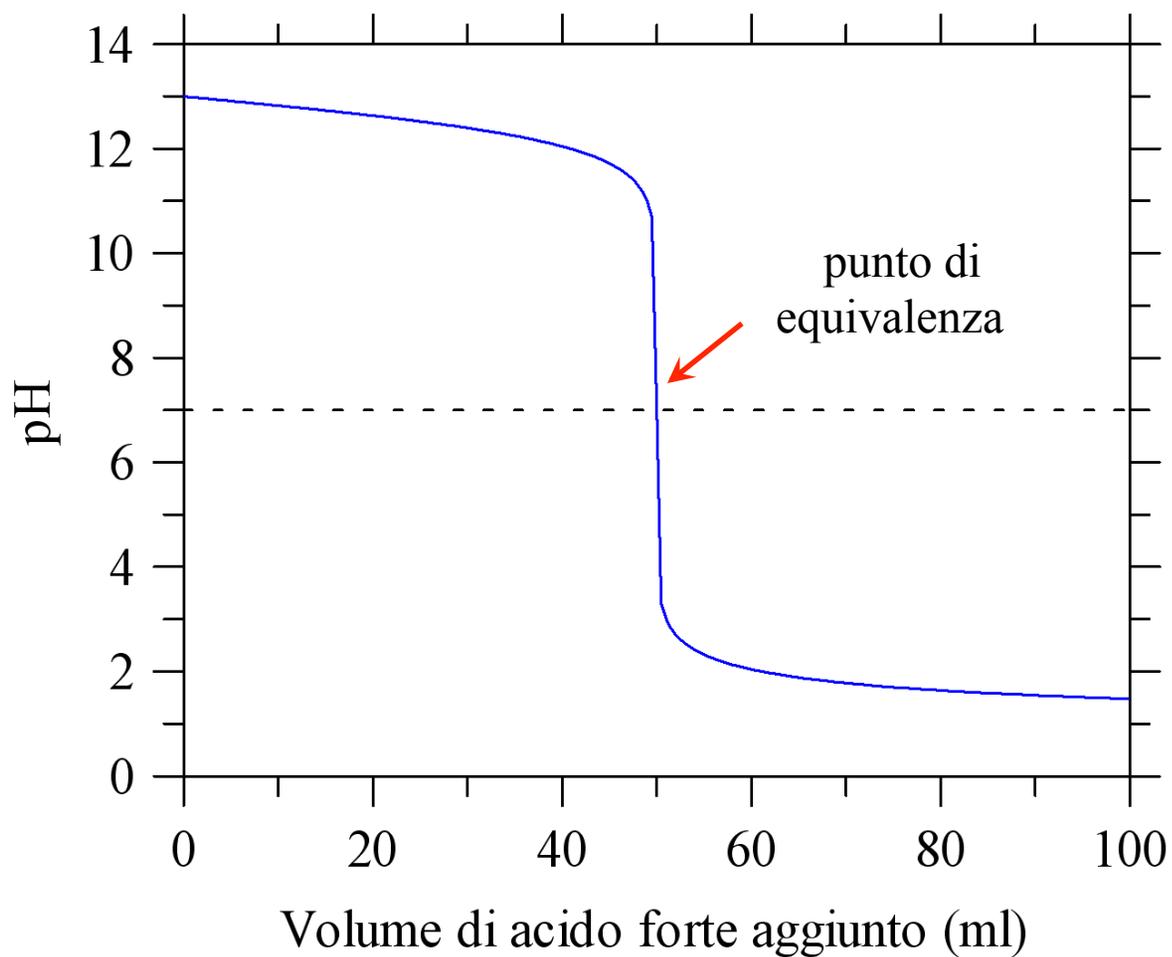
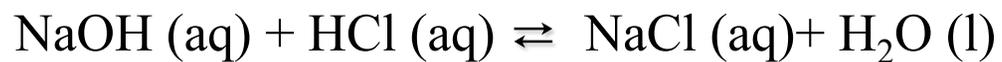
$$[\text{OH}^-] = \frac{n_B - n_A}{V_{\text{iniziale}} + V_{\text{aggiunto}}} = \frac{c_B \cdot V_{\text{aggiunto}} - c_A \cdot V_{\text{iniziale}}}{V_{\text{iniziale}} + V_{\text{aggiunto}}}$$

Titolazione di 50 ml di 0.1 M HCl con 0.1 M NaOH



V (ml)	pH
0	1
10	1.1761
20	1.3680
30	1.6021
40	1.9542
45	2.2788
49	2.9956
49.9	3.9996
50	7.0000
50.1	9.9996
51	10.9957
53	11.4643
55	11.6778
60	11.9586
70	12.2218
80	12.3632
90	12.4559

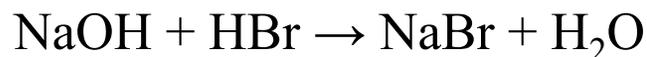
Titolazione di 50 ml di 0.1 M NaOH con 0.1 M HCl



Esempio 19: Calcolare il pH di una soluzione acquosa ottenuta mescolando 40.0 g di NaOH (M = 40.0 g/mol) con 40.0 g di HBr (M = 80.9 g/mol) in un volume di soluzione pari a 1700 mL.

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{40.0 \text{ g}}{40.0 \text{ g/mol}} = 1.0 \text{ mol} \quad n_{\text{HBr}} = \frac{40.0 \text{ g}}{80.9 \text{ g/mol}} = 0.49 \text{ mol}$$

L'acido bromidrico è presente in quantità minore, 0.49 moli, e reagirà completamente per neutralizzare 0.49 moli di NaOH:



Rimarrà un numero di moli di NaOH che non ha reagito pari a:

$$n_{\text{NaOH}} = 1.0 - 0.49 = 0.51 \text{ mol}$$

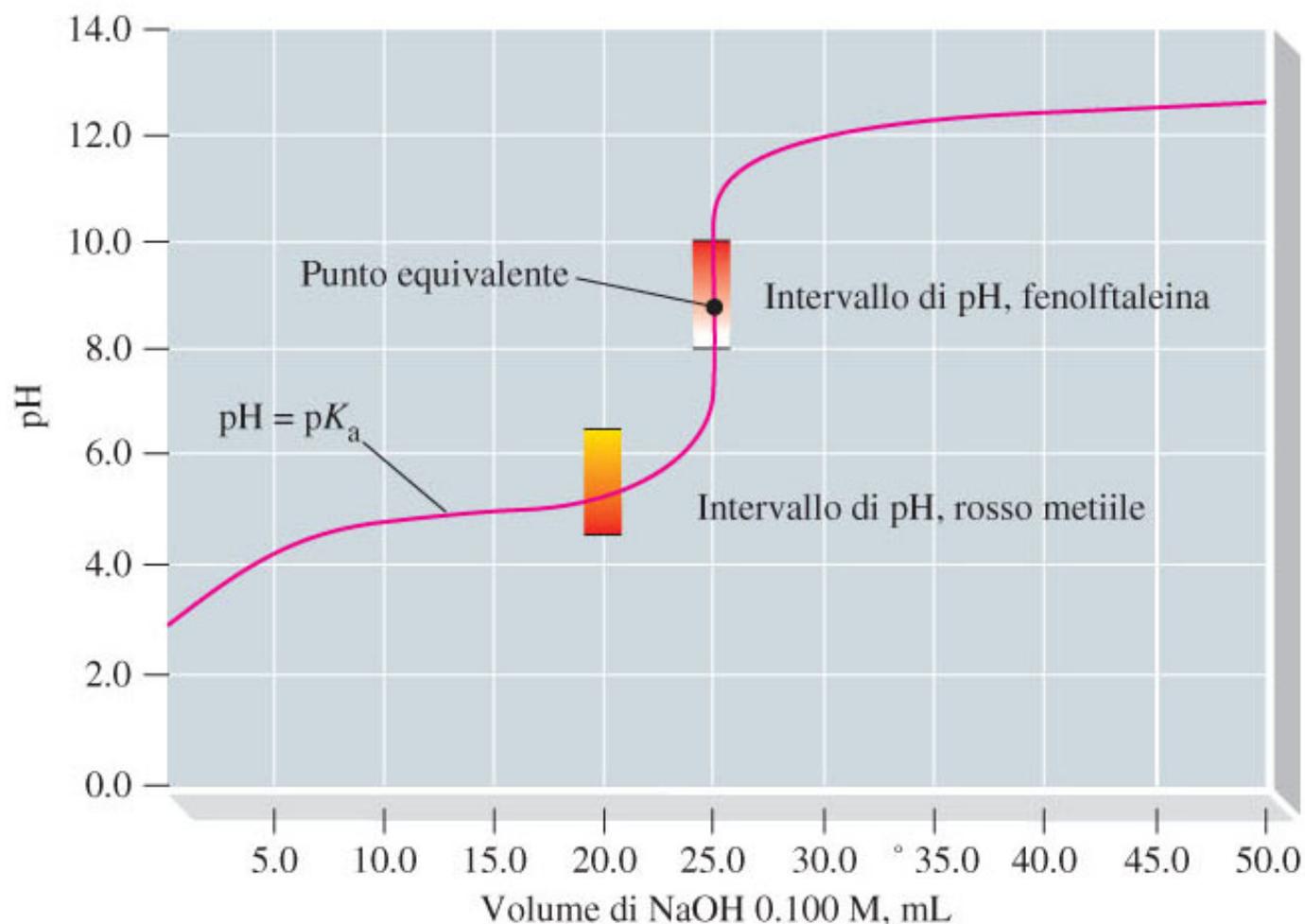
Cioè una concentrazione: $c_{\text{NaOH}} = \frac{0.51 \text{ mol}}{1.7 \text{ L}} = 0.30 \text{ M}$

Una soluzione 0.30 M di NaOH ha $[\text{OH}^-] = 0.30 \text{ M}$, cioè

$$\text{pOH} = -\log_{10} 0.30 = 0.52 \quad \text{e quindi} \quad \text{pH} = 14 - 0.52 = 13.5$$

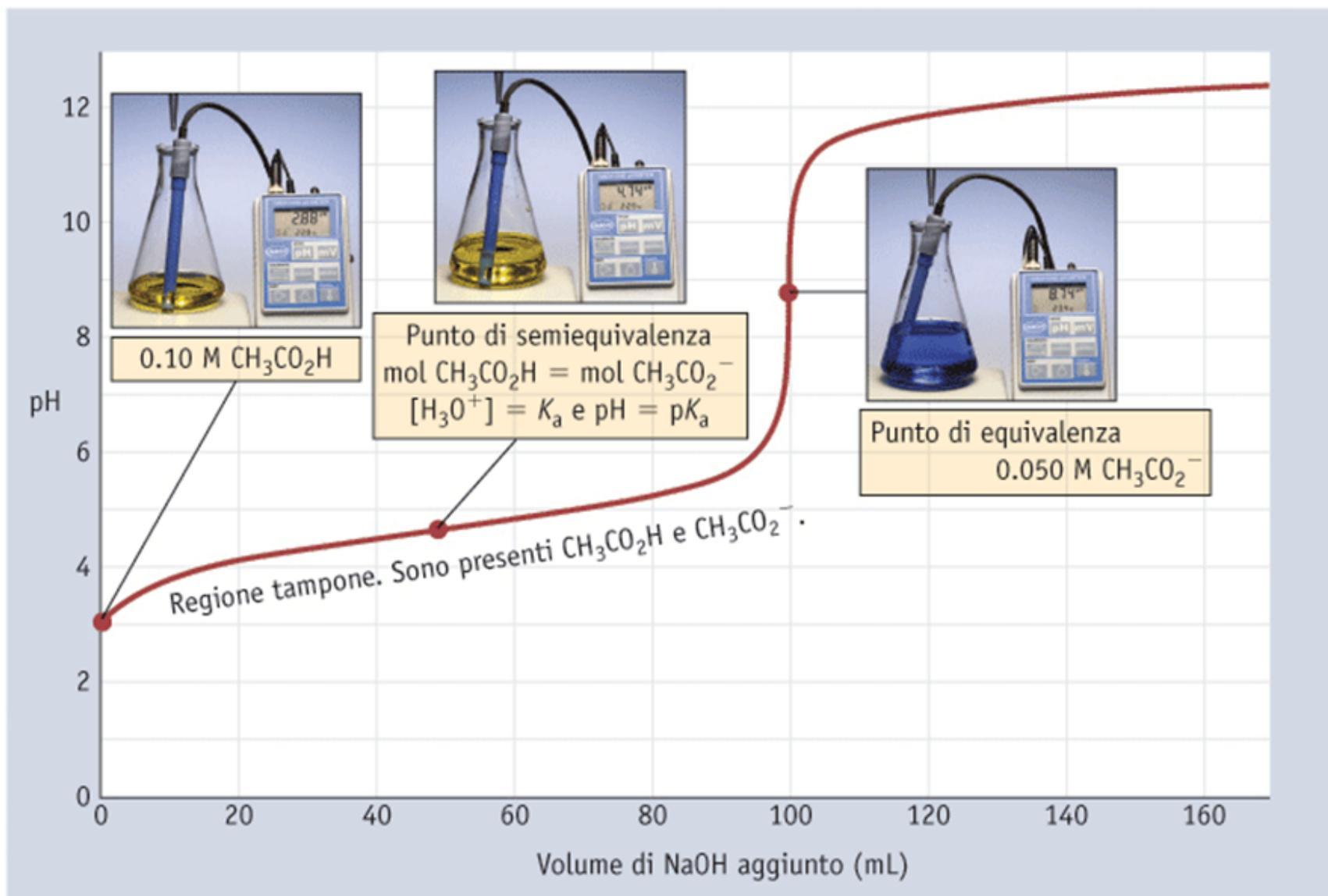
Titolazione acido debole con base forte

La curva di titolazione ha una forma diversa rispetto a quella per acido e base forti. Nella figura sotto è riportata la curva di titolazione di 25ml di CH_3COOH 0.1M con NaOH 0.1M

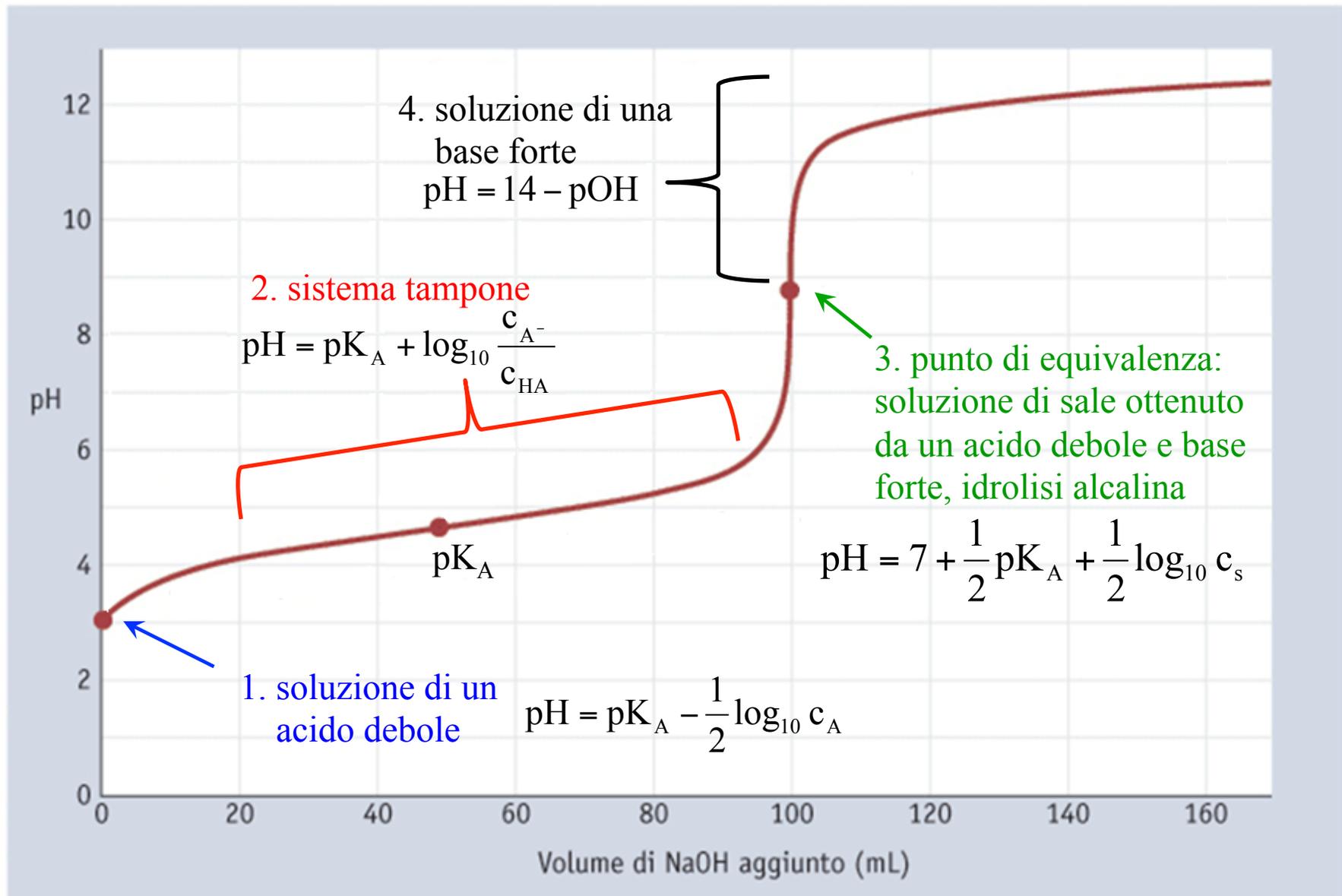


Titolazione di un acido debole con una base forte.

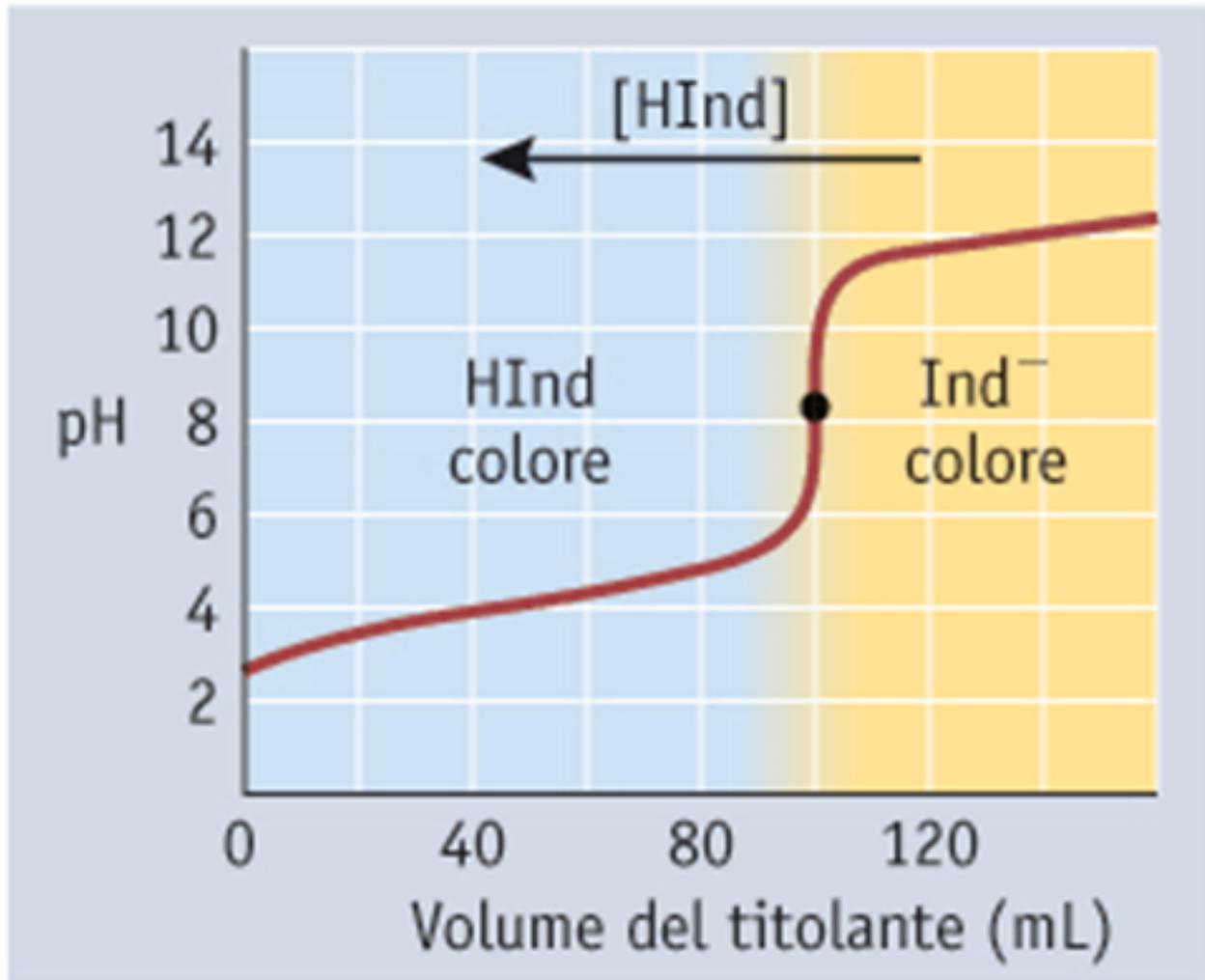
100 ml di acido acetico 0.1 M con NaOH 0.1 M.



La curva di titolazione dell'acido acetico può essere divisa in quattro parti e per ciascuna di esse si applica un diverso tipo di calcolo del pH



Titolazione di un acido debole ($pK_A = 4$) con una base forte in presenza di un indicatore



Formulario

Soluzione di un acido forte o di una base forte

$$c_A = [\text{acido forte}], \quad c_B = [\text{base forte}]$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(c_A) < 7$$

$$\text{pOH} = -\log_{10}(c_B) \rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} > 7$$

Soluzione ottenuta mescolando un acido (base) forte con una base (acido) forte

$$c_A = [\text{acido forte}], \quad c_B = [\text{base forte}]$$

$$\text{se } c_A = c_B \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ M e } \text{pH} = 7$$

$$\text{se } c_A > c_B \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = c_A - c_B \quad \text{e} \quad \text{pH} = -\log_{10}(c_A - c_B) < 7$$

$$\text{se } c_A < c_B \rightarrow [\text{OH}^-] = c_B - c_A \quad \text{e} \quad \text{pOH} = -\log_{10}(c_B - c_A) \rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} > 7$$

Soluzione di un acido debole o di una base debole

$$c_A = [\text{acido debole}], \quad c_B = [\text{base debole}]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_A c_A} \rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_A - \log_{10} c_A$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_B c_B} \rightarrow \text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_B - \log_{10} c_B \rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

Soluzione di un sale ottenuto da un acido debole e una base forte (idrolisi basica)

$c_S = [\text{sale}]$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_W}{K_A} c_S} \rightarrow \text{pOH} = 7 - \frac{1}{2} \text{pK}_A - \frac{1}{2} \log_{10} c_S \rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

Soluzione di un sale ottenuto da una base debole e un acido forte (idrolisi acida)

$c_S = [\text{sale}]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_W}{K_B} c_S} \rightarrow \text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{pK}_B - \frac{1}{2} \log_{10} c_S$$

Soluzione di un sale ottenuto da una base debole e un acido debole (idrolisi acida o basica) $c_S = [\text{sale}]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_A^{\text{HA}}}{K_B} \cdot K_W} \rightarrow \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_A^{\text{HA}} - \frac{1}{2} \text{pK}_B$$

Soluzione ottenuta mescolando un acido debole con una base forte

c_A =[acido debole], c_B =[base debole]

Quando $c_A > c_B \rightarrow$ soluzione tampone $\text{pH} = \text{pK}_A + \log_{10} \frac{[\text{base coniugata}]}{[\text{acido}]}$

Quando $c_A = c_B \rightarrow$ idrolisi basica (punto di equivalenza)

Quando $c_A < c_B \rightarrow$ soluzione di una base forte

Soluzione ottenuta mescolando una base debole con un acido forte

c_B =[base debole] c_A =[acido forte],

Quando $c_B > c_A \rightarrow$ soluzione tampone

Quando $c_B = c_A \rightarrow$ idrolisi acida (punto di equivalenza)

Quando $c_B < c_A \rightarrow$ soluzione di un acido forte