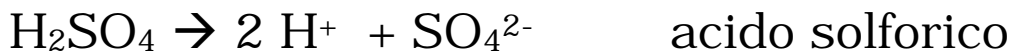


ACIDI E BASI: Teoria di Arrhenius (fine 1800)

Acido: sostanza che contiene idrogeno e che in soluzione acquosa libera ioni H^+



Base: sostanza che contiene gruppi OH e che in soluzione acquosa libera ioni OH^-



soda caustica



calce spenta

Caratteristiche degli acidi: sapore 'acido', corrosivi, colorazione di *indicatori*

Caratteristiche delle basi: sapore 'metallico', *corrosive*, colorazione di *indicatori* **diversa**

Normalmente:

- Acido + acido *non* reagiscono
- Acido + base reagiscono (neutralizzazione)
- Base + base *non* reagiscono

ACIDI E BASI: Teoria di Brønsted-Lowry (fine 1923)

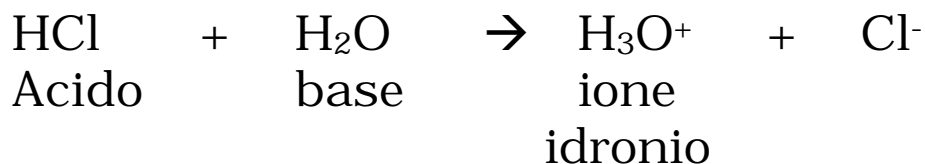
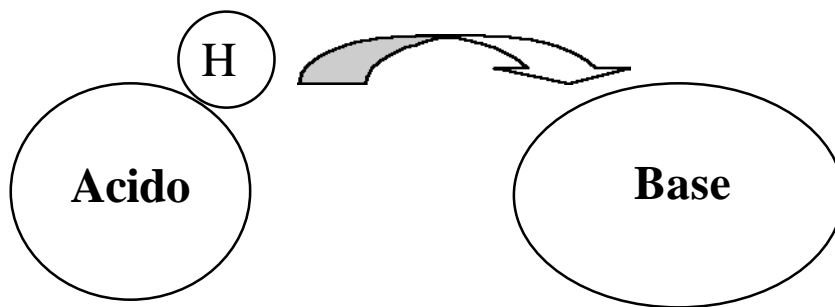
Acido: sostanza donatrice di protoni (H^+)

Base: sostanza accettrice di protoni (H^+)

N.B.:

- Non si fa più riferimento all'acqua o alla presenza di un solvente
- Non si fa più riferimento alla 'dissociazione'
- Non si fa più riferimento agli OH^-

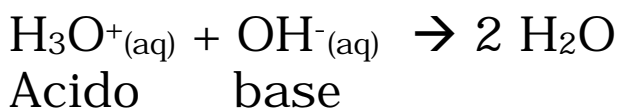
Gli acidi di Arrhenius sono anche acidi di Brønsted?



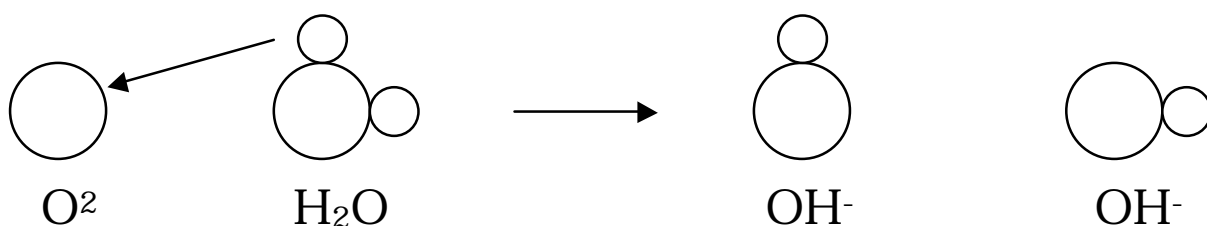
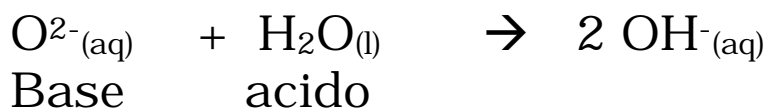
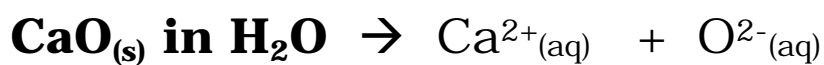
Trasferimento di H^+ da HCl verso H_2O



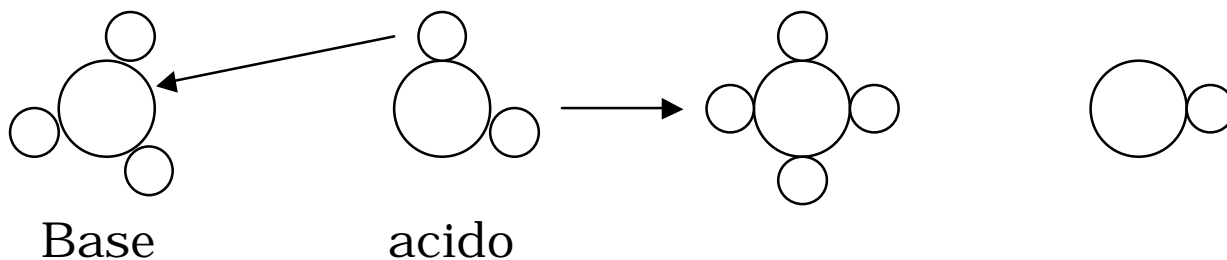
Le basi di Arrhenius sono anche basi di Brønsted?



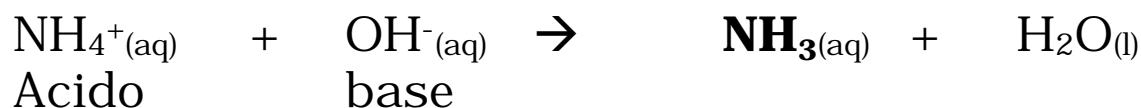
➤ Ci sono basi di Brønsted che non lo sono per Arrhenius?



Analogamente:



Ma anche:



Quindi esistono coppie *coniugate* **acido**/base



In soluzione acquosa:

➤ Un acido di Brønsted genera H_3O^+ [Arrhenius]



➤ Una base di Brønsted genera OH^- [Arrhenius]



Reazione di neutralizzazione acido-base:



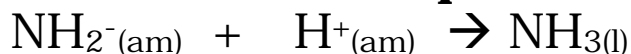
Per reazione Acido + Base \rightarrow Sale (+ H_2O)

Acido	Base	Sale	$\Delta\text{H}^\circ_{\text{r}}$, kJ/mole
HCl	NaOH	NaCl	-57.1
HCl	KOH	KCl	-57.2
HNO_3	NaOH	NaNO_3	-57.3
2 HCl	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	BaCl_2	2 x (-58.2)

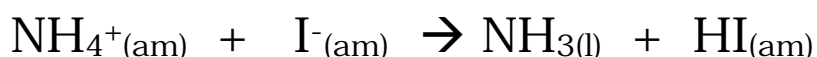
Ovvero: il $\Delta\text{H}^\circ_{\text{r}}$ di neutralizzazione di queste specie sembra essere indipendente dall'acido e dalla base.

Che reazioni acido-base avvengono in soluzioni non-acquose?

In ammoniaca liquida:



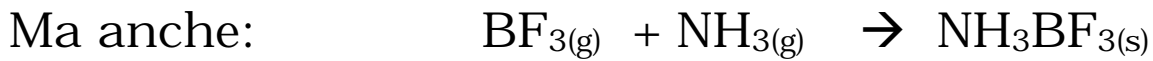
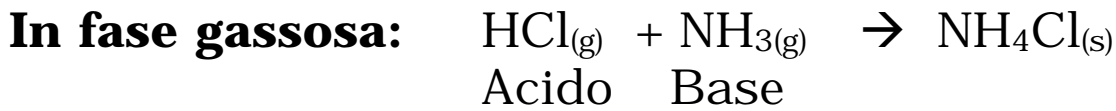
Base acido



Acido base

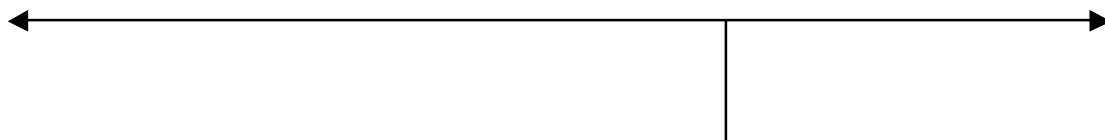
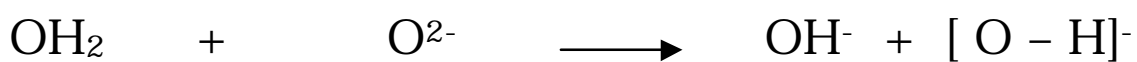
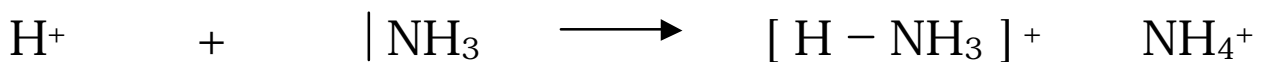
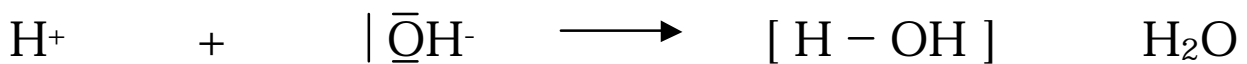
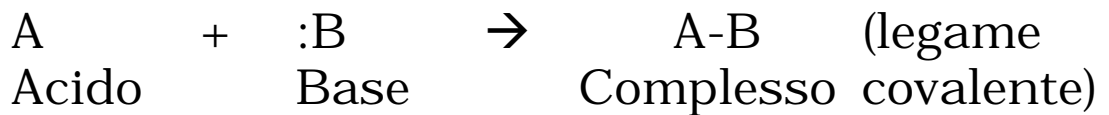
In fase gassosa: $\text{HCl}_{(\text{g})} + \text{NH}_3_{(\text{g})} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{s})}$!
Acido Base

ACIDI E BASI: Teoria di Lewis (estensione di Brønsted)



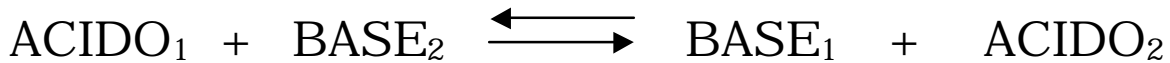
Acido: sostanza accettrice di una coppia di elettroni

Base: sostanza donatrice di una coppia di elettroni



Lewis contiene Brønsted

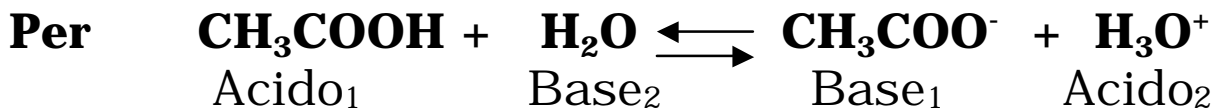
Equilibri Acido-base (Brønsted)



$$K_c = \frac{[\text{BASE}_1][\text{ACIDO}_2]}{[\text{BASE}_2][\text{ACIDO}_1]}$$



$$K_c = \frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]}$$



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

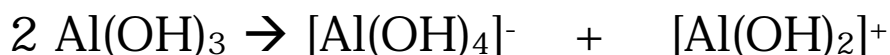


$$K_c = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

H₂O (anfiprotico) dà autoionizzazione. Ma non è l'unico!



$$K_c = \frac{[\text{NH}_2^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]^2}$$



PRODOTTO IONICO DELL'ACQUA



$$K_c = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

In soluzioni acquose diluite, $[\text{H}_2\text{O}]$ è ca. costante!

$$[\text{H}_2\text{O}] = \text{moli}/V = [1000\text{g}/(18 \text{ g/mole})]/1\text{L} = 55.5 \text{ moli/l}$$

$$K_w = K_c [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-14} \text{ M}^2 \quad \text{a } 25^\circ\text{C}$$

K_w = costante di autoionizzazione dell'acqua

$$\text{p}K_w = -\log K_w = -\log (1,0 \times 10^{-14}) = 14,00$$

T°C	0	25	40	60
-----	---	----	----	----

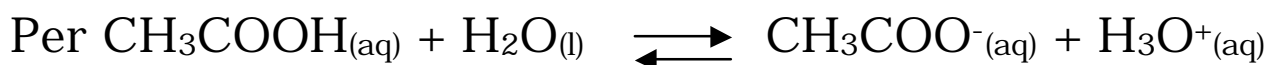
K_w	$0,115 \times 10^{-14}$	$1,008 \times 10^{-14}$	2.95×10^{-14}	9.5×10^{-14}
-------	-------------------------	-------------------------	------------------------	-----------------------

COSTANTI DI IONIZZAZIONE ACIDA



$$K_c = [\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}] \quad \text{se } [\text{H}_2\text{O}] \text{ ca. costante...}$$

$$K_A = K_c [\text{H}_2\text{O}] = [\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HA}]$$




$$K_A = [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1,8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{p}K_A = -\log(K_A) = -\log(1,8 \times 10^{-5}) = 4,74$$

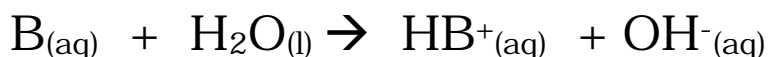


$$K_A = [\text{CN}^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HCN}] = 4,9 \times 10^{-10} \text{ M} \quad \text{p}K_A = 9,31$$

K_A	$\text{p}K_A$	composto	 <p>Forza dell'acido (libera più H^+)</p> <p>acido debole</p>
10^{-2}	2,00	HClO_2	
$1,8 \times 10^{-5}$	4,74	CH_3COOH	
$3,0 \times 10^{-8}$	7,53	HClO	
$4,9 \times 10^{-10}$	9,31	HCN	

K_A alta (10^5 - 10^0),	$\text{p}K_A$ bassa	acido forte
K_A bassa (10^{-2} - 10^{-10}),	$\text{p}K_A$ alta	acido debole

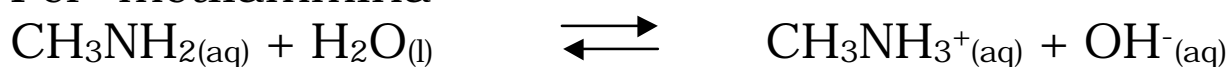
COSTANTI DI IONIZZAZIONE BASICA



$$K_c = [OH^-][HB^+]/[B][H_2O] \quad \text{se } [H_2O] \text{ ca. costante...}$$

$$K_B = K_c [H_2O] = [OH^-][HB^+]/[B]$$

Per metilammina



$$K_B = [CH_3NH_3^+][OH^-]/[CH_3NH_2] = 3,6 \times 10^{-4} \text{ M}$$


$$pK_B = -\log(K_B) = 3,44$$

Per anilina



$$K_A = [C_6H_5NH_3^+][OH^-]/[C_6H_5NH_2] = 4,3 \times 10^{-10} \text{ M}$$

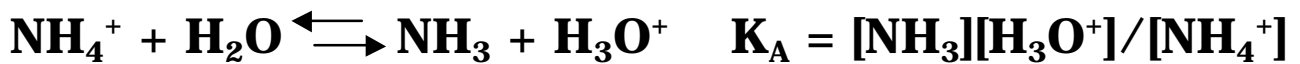
$$pK_A = 9,37$$

K_B	pK_B	composto	 Forza della base (libera più OH-)
$3,6 \times 10^{-4}$	3,44	metilammina	
$1,8 \times 10^{-5}$	4,75	ammoniaca	
$4,3 \times 10^{-10}$	7,53	anilina	
			base debole
K_B alta (10^5 - 10^0),	pK_B bassa		base forte
K_B bassa (10^{-2} - 10^{-10}),	pK_B alta		base debole

REAZIONE BASICA DELL'AMMONIACA, NH_3



REAZIONE ACIDA DELLO IONE AMMONIO, NH_4^+



$$K_A \times K_B = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \times \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} =$$

$$= [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_W \quad \text{per qualsiasi coppia coniugata acido/base}$$

$$\log (K_A \times K_B) = \log (K_A) + \log (K_B) = \log (K_W)$$

$$pK_A + pK_B = pK_W = 14,00$$

$$pK_B(\text{NH}_3) = 4,75 ; \quad pK_A(\text{NH}_4^+) = 14,00 - 4,75 = 9,25$$

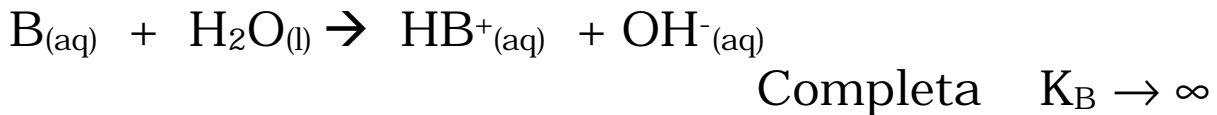
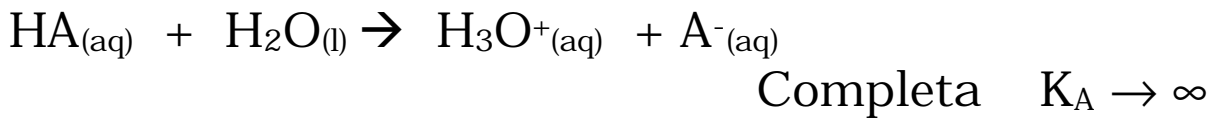
$$pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,74$$

$$pK_A(\text{HIO}) = 10,65$$

Ovvero:

- Lo ione ammonio è un acido debole
- E' più debole di CH_3COOH , ma più forte di HIO

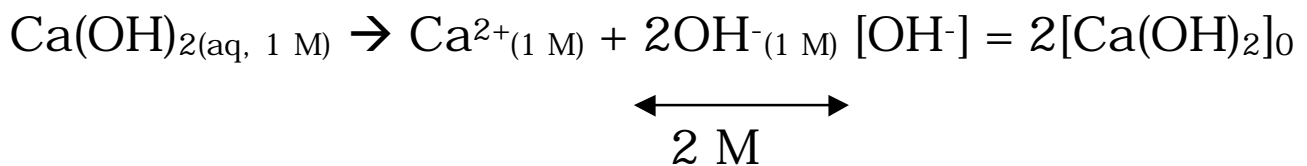
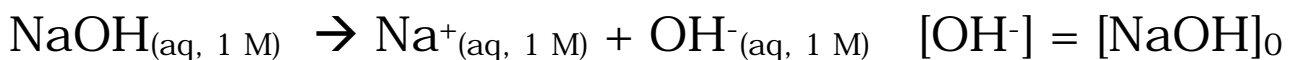
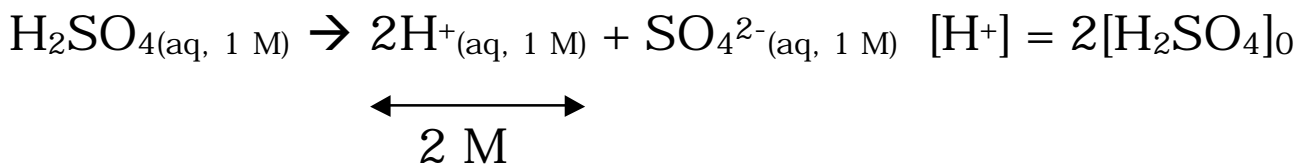
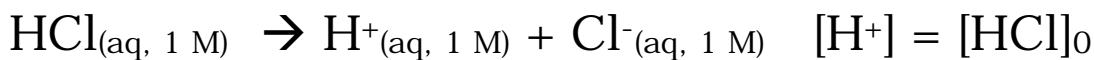
ACIDI E BASI FORTI (in soluzione acquosa)



Acidi forti: HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 , HI , HBr , HCl

Basi Forti: NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
 Na_2O , CaO

Qual è la $[\text{H}^+]$ liberata da HCl 1 M ? E da H_2SO_4 1 M ?



$$[\text{H}^+] = z c_0 \quad ; \quad [\text{OH}^-] = z c_0 \quad ;$$

z = numero di moli di H^+/OH^- dissociate
(per mole di reagente)

ACIDI E BASI DEBOLI

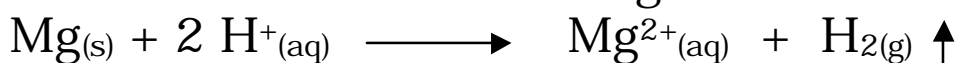
Acidi: quasi tutti con $K_A \ll 1$

Inorganici [$O_nE(OH)_m$] ed Organici (RCOOH)

L'equilibrio è spostato a sinistra:



La reazione di dissoluzione del magnesio in acidi:



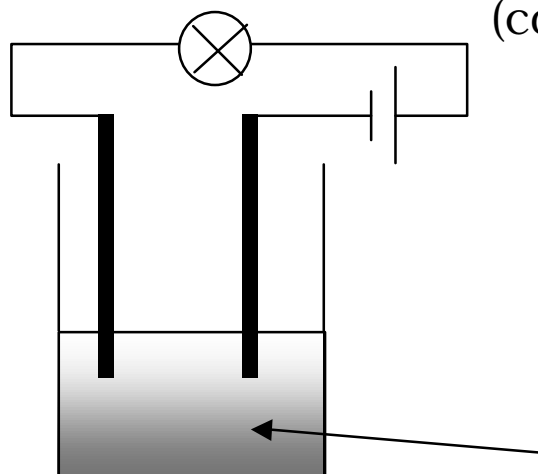
➤ in soluzione di HCl 1 M è velocissima ;

➤ in soluzione di CH₃COOH 1 M è piuttosto lenta.

$$v = k [H^+] \quad e \quad [H^+]_{ACIDO\ DEBOLE} \ll [H^+]_{ACIDO\ FORTE}$$

In una soluzione contenente ioni

(conduttore di II specie), $\chi \propto \Sigma[i]$



H₂O distillata: non conduce*

CH₃COOH 1 M conduce debolmente

HCl 1 M conduce benissimo

Basi: quasi tutte con $K_B \ll 1$

L'equilibrio è spostato a sinistra:



Basi organiche all'azoto: RNH₂, R₂NH, R₃N

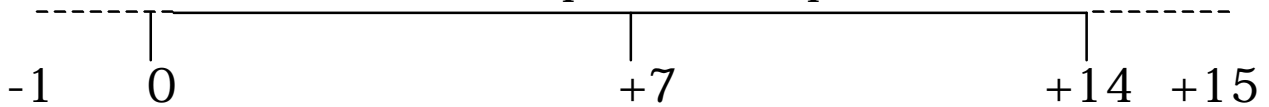
Scala pH: f (concentrazione ioni idrogeno)

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

ALTO pH = bassa concentrazione $[\text{H}_3\text{O}^+]$

BASSO pH = alta concentrazione $[\text{H}_3\text{O}^+]$

Tipici valori pH

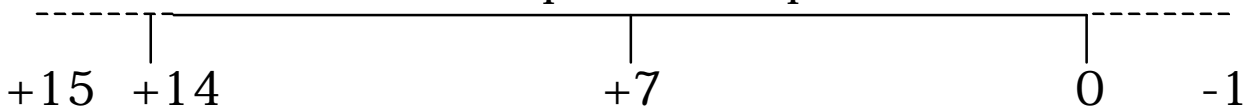


$$\text{pOH} = - \log [\text{OH}^-]$$

ALTO pOH = bassa concentrazione $[\text{OH}^-]$

BASSO pOH = alta concentrazione $[\text{OH}^-]$

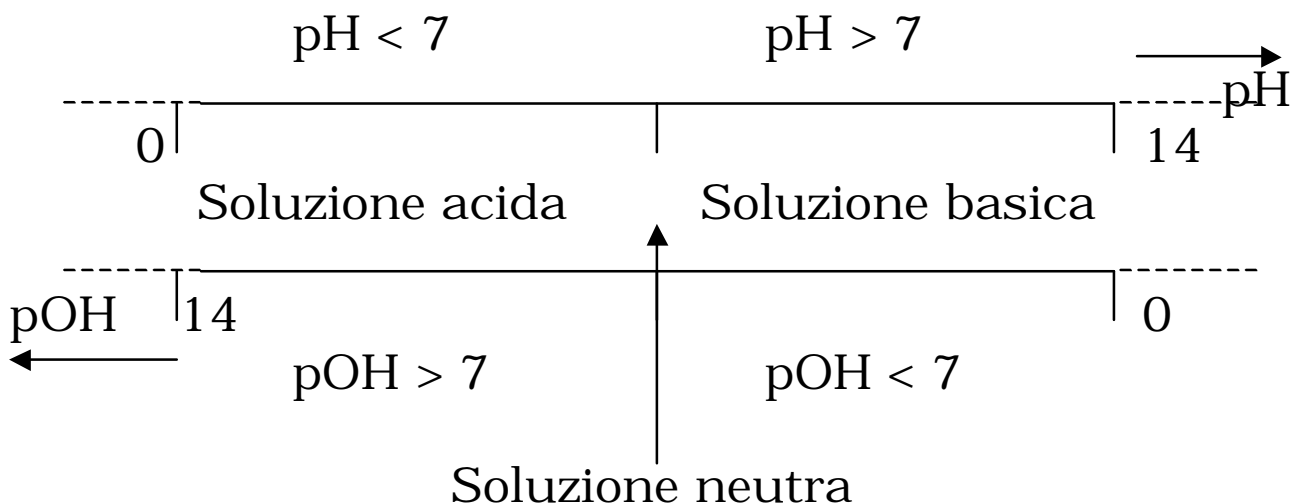
Tipici valori pOH



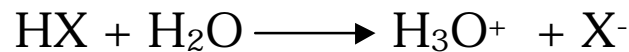
ma, a 25°C in soluzione acquosa:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$\log K_w = \log [\text{H}_3\text{O}^+] + \log [\text{OH}^-] \text{ ovvero } \mathbf{pH + pOH = 14}$$



pH DI SOLUZIONI ACQUOSE DI ACIDI FORTI



$$[\text{H}^+]_{\text{TOT}} = [\text{H}^+]_{\text{ACIDO FORTE}} + [\text{H}^+]_{\text{ACQUA}}$$



$$[\text{H}^+]_{\text{ACQUA}} < 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{se } [\text{H}^+]_{\text{ACIDO FORTE}} \gg [\text{H}^+]_{\text{ACQUA}} \approx 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{TOT}} = [\text{H}^+]_{\text{ACIDO FORTE}} = z C_{0(\text{ACIDO FORTE})}$$

$$\mathbf{pH = -\log z C_0} \quad \mathbf{ACIDI FORTI NON DILUITISSIMI} \quad \mathbf{1a}$$

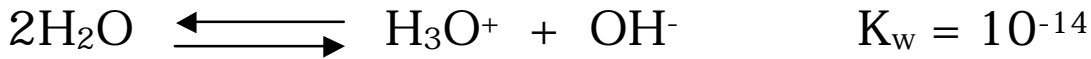
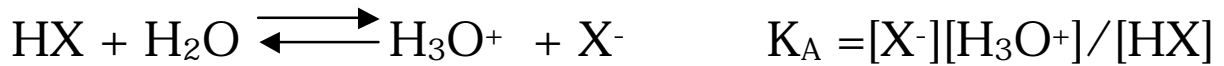
Per basi forti, ove $[\text{OH}^-]_{\text{BASE FORTE}} \gg [\text{OH}^-]_{\text{ACQUA}} \approx 10^{-7} \text{ M}$

$$[\text{OH}^-]_{\text{TOT}} = [\text{OH}^-]_{\text{BASE FORTE}} = z C_{0(\text{BASE FORTE})}$$

$$\mathbf{pOH = -\log z C_0} \quad \mathbf{pH = 14,00 + \log z C_0}$$

$$\mathbf{BASI FORTI NON DILUITISSIME} \quad \mathbf{1b}$$

pH DI SOLUZIONI ACQUOSE DI ACIDI DEBOLI



$$[\text{H}^+]_{\text{TOT}} = [\text{H}^+]_{\text{ACIDO DEBOLE}} + [\text{H}^+]_{\text{ACQUA}}$$

1^a approssimazione: $[\text{H}^+]_{\text{ACIDO DEBOLE}} \gg [\text{H}^+]_{\text{ACQUA}}$

2^a approssimazione: $[\text{HX}] \approx c_0(\text{HX})$

$$K_A < 10^{-4}$$

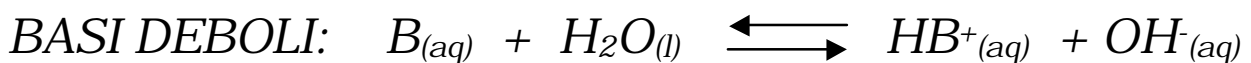
ACIDO ABBASTANZA CONCENTRATO

$$K_A = [\text{X}^-][\text{H}^+]_{\text{TOT}}/[\text{HX}] = [\text{X}^-][\text{H}^+]_{\text{A.D.}}/c_0 = [\text{H}^+]^2/c_0$$

Da cui: $[\text{H}^+] = (c_0 K_A)^{1/2}$ e:

$$\mathbf{pH = -\log(c_0 K_A)^{1/2} = -1/2 \log(c_0) + 1/2 pK_A} \quad \mathbf{3a}$$

Acidi deboli concentrati con K_A non molto alta ($< 10^{-4}$)



$$K_B = [\text{OH}^-][\text{HB}^+]/[\text{B}]$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{TOT}} = [\text{OH}^-]_{\text{BASE DEBOLE}} + [\text{OH}^-]_{\text{ACQUA}}$$

1^a approssimazione: $[\text{OH}^-]_{\text{BASE DEBOLE}} \gg [\text{OH}^-]_{\text{ACQUA}}$

2^a approssimazione: $[\text{B}] \gg c_0(\text{B})$

Da cui: $[\text{OH}^-] = (c_0 K_B)^{1/2}$ e:

$$\mathbf{pH = 14,00 + 1/2 \log(c_0) - 1/2 pK_b} \quad \mathbf{3b}$$

Basi deboli concentrate con K_B non molto alta ($< 10^{-4}$)

$$[H^+] = (c_0 K_A)^{1/2}$$

	K_A	10^{-2}	10^{-4}	10^{-6}	10^{-8}	10^{-10}
c_0						
1		10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
10^{-2}		10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
10^{-4}		10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}
10^{-6}		10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}

Non vale la prima approssimazione, ovvero che:

$$[H^+]_{ACIDO DEBOLE} \gg [H^+]_{ACQUA}$$

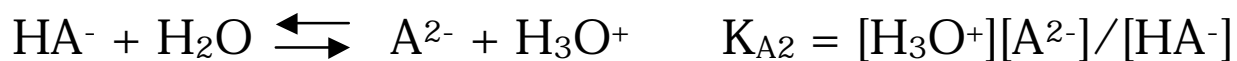
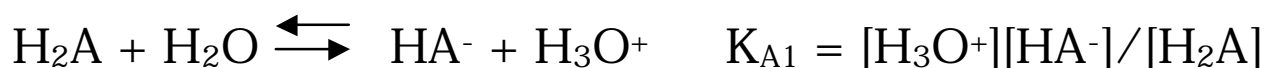
Non vale la seconda approssimazione

$$[HX] \approx c_0(HX)$$

ovvero che:

$$c_0(HX) - [H^+] \approx c_0(HX)$$

ACIDI POLIPROTICI

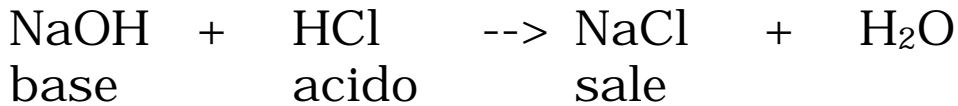


$$K_{\text{ATOT}} = K_{A1} K_{A2} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{A}^{2-}]/[\text{H}_2\text{A}]$$

Acido	Formula	pK _{A1}	pK _{A2}	pK _{A3}
Solforico	H ₂ SO ₄	forte	1.92	
Ossalico	(COOH) ₂	1.23	4.19	
Solforoso	H ₂ SO ₃	1.81	6.91	
Fosforoso	H ₃ PO ₃	2.00	6.59	
Fosforico	H ₃ PO ₄	2.12	7.21	12.67
Tartarico	C ₄ H ₆ O ₆	3.22	4.82	
Carbonico	H ₂ CO ₃	6.37	10.25	
Solfidrico	H ₂ S	6.88	14.15	

$$pK_{A1} < pK_{A2} < pK_{A3}$$

SALI: composti, per lo più ionici, ottenibili, almeno *formalmente*, dalla reazione di neutralizzazione di **un acido + una base**



Dissociazione elettrolitica di sali in acqua:



Elettrolita forte: $K \rightarrow \infty$

Elettrolita debole: K finita (tipicamente $\ll 1$)

Osservazione sperimentale:

- Soluzione di NaCl pH = 7 neutro
- Soluzione di NaF pH > 7 basico
- Soluzione di NH₄Cl pH < 7 acido

Ovvero: *alcuni ioni hanno carattere acido o basico!*

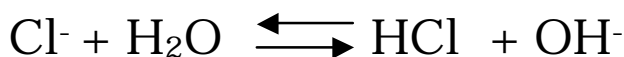


Comportamento acido di Na^+ :



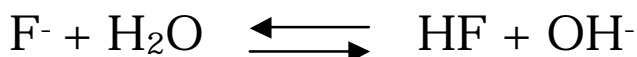
$$K = \frac{[H^+][NaOH]}{[Na^+]} \times \frac{[OH^-]}{[OH^-]} = \text{¥}$$
$$= K_w \frac{[NaOH]}{[Na^+][OH^-]} = K_w / K_B(NaOH) = 0 !$$

Comportamento basico di Cl^- :



$$K = \frac{[OH^-][HCl]}{[Cl^-]} \times \frac{[H^+]}{[H^+]} = \text{¥}$$
$$= K_w \frac{[HCl]}{[Cl^-][H^+]} = K_w / K_A(HCl) = 0 !$$

ovvero: $NaCl$ (in realtà: $Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$)
dà soluzione neutra a $pH = 7$



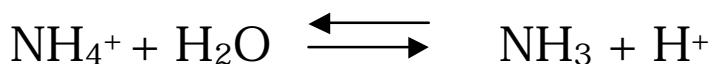
$$K = \frac{[OH^-][HF]}{[F^-]} \times \frac{[H^+]}{[H^+]} =$$
$$= K_w \frac{[HF]}{[F^-][H^+]} = K_w / K_A(HF) = 10^{-14} / 10^{-4} = 10^{-10} !$$

F^- è una base debole di $K_B = 10^{-10} M$

$$K_A(HF) \times K_B(F^-) = K_w = 10^{-14}$$

Grazie al comportamento basico di F^- , NaF in acqua dà soluzione basica ($pH > 7$) e **idrolisi basica**.

NH₄Cl in acqua: $NH_4Cl + H_2O \rightleftharpoons NH_4^{+(aq)} + Cl^{-(aq)}$



$$K = \frac{[H^+][NH_3]}{[NH_4^+]} \times \frac{[OH^-]}{[OH^-]} = \\ = K_w \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \frac{[OH^-]}{[OH^-]} = K_w / K_B(NH_3) = 10^{-14} / 10^{-5} = 10^{-9}!$$

NH₄⁺ è un acido debole di K_A = 10⁻⁹ M

$$K_B(NH_3) \times K_A(NH_4^+) = K_w = 10^{-14}$$

*Grazie al comportamento acido di NH₄⁺, NH₄Cl in acqua dà soluzione acida (pH < 7) e **idrolisi acida**.*

NH₄F in acqua: $NH_4F + H_2O \rightleftharpoons NH_4^{+(aq)} + F^{-(aq)}$

In pratica ho una soluzione 1:1 di NH₄⁺ e F⁻

NH₄⁺ è un acido di forza $K_A = K_w / K_B(NH_3) = 10^{-9}$

F⁻ è una base di forza $K_B = K_w / K_A(HF) = 10^{-10}$

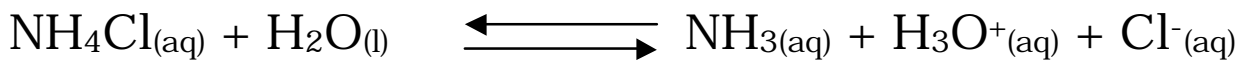
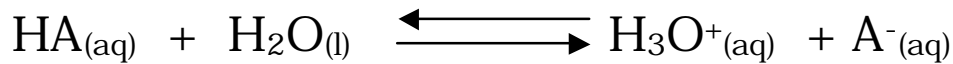
Ho competizione:

acido debole e **base** (un po' più) debole

NH₄F in acqua dà soluzioni **debolmente** acide!

SOLUZIONI MISTE

- ACIDO DEBOLE + SUO SALE
- BASE DEBOLE + SUO SALE



$$K_A = [\text{base}][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{acido}]$$

$$\log K_A = \log [\text{base}]/[\text{acido}] + \log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{p}K_A = -\log [\text{base}]/[\text{acido}] + \text{pH}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_A - \log [\text{acido}]/[\text{base}]$$

Equazione di Henderson-Hasselbach

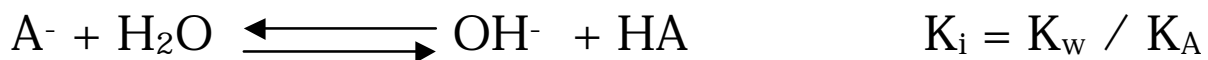
concentrazioni all'equilibrio!

SOLUZIONI TAMPONE :

soluzioni tali che per *diluizione o piccole aggiunte di acido o base forte* non cambiano sensibilmente il pH.

Es:

- soluzioni di acido debole più suo sale in rapporto $0.1 < R < 10$
- soluzioni di base debole più suo sale in rapporto $0.1 < R < 10$



$$\text{pH} = \text{p}K_A - \log[\text{acido}]/[\text{base}] \approx \text{p}K_A - \log[\text{acido}]_0/[\text{base}]_0$$

Se aggiungo [OH⁻]



$$K = [\text{A}^-]/[\text{HA}][\text{OH}^-] = K_A/K_w \gg 1 \quad (10^4 - 10^{10})$$

$$\text{pH} = \text{p}K_A - \log([\text{acido}]_0 - [\text{OH}^-])/([\text{base}]_0 + [\text{OH}^-])$$

Se aggiungo [H⁺]



$$K = 1/K_A \gg 1 \quad (10^4 - 10^{10})$$

$$\text{pH} = \text{p}K_A - \log([\text{acido}]_0 + [\text{H}^+])/([\text{base}]_0 - [\text{H}^+])$$

Se aggiungo acqua:

$$\text{pH} = \text{p}K_A - \log[n_{(\text{ac.})}/V]/[n_{(\text{base})}/V] = \text{p}K_A - \log n_{(\text{ac.})}/n_{(\text{base})}$$

AGGIUNTA GRADUALE DI BASE FORTE AD UNA SOLUZIONE DI ACIDO FORTE

100 mL di HCl 0.1 M + NaOH 0.1 M



$$\underline{V(\text{NaOH}) = 0 \text{ mL} \quad [\text{H}^+] = 0.1 \quad \text{pH} = 1}$$

$$\begin{aligned} V(\text{NaOH}) &= 10 \text{ mL} & n_{\text{H}^+} &= n_{\text{H}^+}^\circ - n_{\text{OH}^-} = \\ & & &= C_{\text{OH}^+} V_{\text{H}^+} - C_{\text{OH}^-} V_{\text{OH}^-} = 0.1 \times 100 - 0.1 \times 10 = 9 \end{aligned}$$

$$V_{\text{TOT}} = V_0 + V(\text{NaOH}) = 110 \text{ mL}$$

$$\underline{[\text{H}^+] = n_{\text{H}^+} / V_{\text{TOT}} = 9 / 110 = 0.0818 \text{ M} \quad \text{pH} = 1.09}$$

$$\begin{aligned} V(\text{NaOH}) &= 20 \text{ mL} & n_{\text{H}^+} &= n_{\text{H}^+}^\circ - n_{\text{OH}^-} = \\ & & &= C_{\text{OH}^+} V_{\text{H}^+} - C_{\text{OH}^-} V_{\text{OH}^-} = 0.1 \times 100 - 0.1 \times 20 = 8 \end{aligned}$$

$$V_{\text{TOT}} = V_0 + V(\text{NaOH}) = 120 \text{ mL}$$

$$\underline{[\text{H}^+] = n_{\text{H}^+} / V_{\text{TOT}} = 8 / 120 = 0.0667 \text{ M} \quad \text{pH} = 1.18}$$

$$\begin{aligned} V(\text{NaOH}) &< 100 \text{ mL} & n_{\text{H}^+} &= n_{\text{H}^+}^\circ - n_{\text{OH}^-} = \\ & & &= C_{\text{OH}^+} V_{\text{H}^+} - C_{\text{OH}^-} V_{\text{OH}^-} = 0.1 \times 100 - 0.1 \times V(\text{NaOH}) \\ V_{\text{TOT}} &= \end{aligned}$$

$$\underline{[\text{H}^+] = [10 - 0.1 \times V(\text{NaOH})] / [100 + V(\text{NaOH})]}$$

V(NaOH)	[H ⁺]	pH	
			$[H^+] = [10 - 0.1V] / [100 + V]$
0	0.1	1.00	
10	0.0818	1.09	
20	0.0667	1.18	
30	0.0538	1.27	
40	0.0428	1.37	
50	0.0333	1.48	
60	0.0250	1.60	ACIDO
70	0.0176	1.75	
80	0.0111	1.95	
90	0.0053	2.28	
95	2.56×10^{-3}	2.59	
99	5.02×10^{-4}	3.30	
99.9	5.0×10^{-5}	4.30	
100	10^{-7}	7	NEUTRO
100.1	[OH ⁻]	5.0×10^{-5}	4.30 pOH 9.70 pH
101		5.0×10^{-4}	3.30 pOH 10.70 pH
110		4.76×10^{-3}	2.32 pOH 11.68 pH
			BASICO ↓

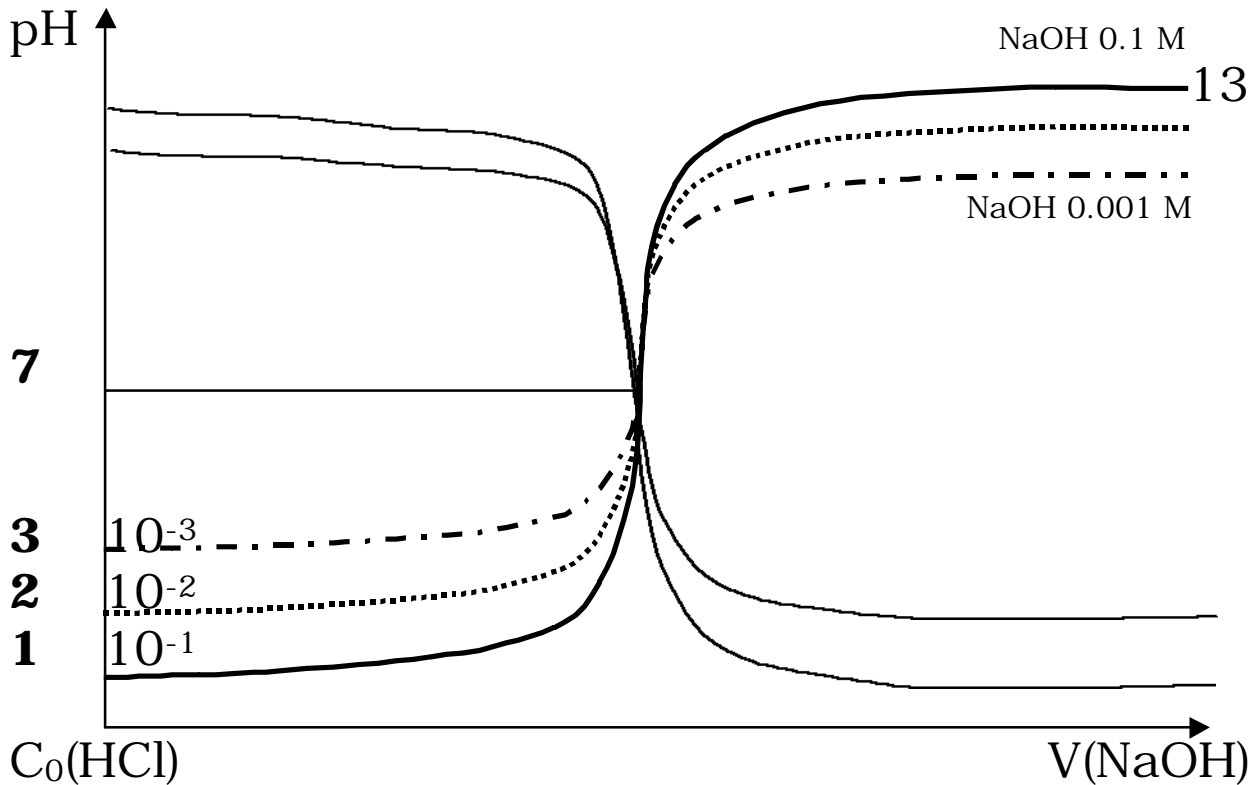
In eccesso di OH⁻:

$$[OH^-] = n_{OH^-} / V_{TOT} =$$

$$= [C_{OH^-} V(NaOH) - 0.1 \times 100] / [100 + V(NaOH)]$$

TITOLAZIONE ACIDO FORTE – BASE FORTE

HCl 0.1 M + NaOH 0.1 M



Al punto di equivalenza ($n(\text{acido}) = n(\text{base})$) $\text{pH} = 7$

Punto di viraggio (o di fine titolazione): punto nel quale ho una variazione **brusca** di un parametro fisico, il più possibile vicino al punto di equivalenza.

All'equivalenza:

$$n(\text{acido}) = n(\text{base}) \quad \text{ovvero} \quad (C V)_{\text{acido}} = (C V)_{\text{base}}$$

incognito noto noto noto

$$\mathbf{C(\text{acido}) = C(\text{base}) V(\text{base}) / V(\text{acido})}$$

TITOLAZIONE ACIDO DEBOLE – BASE FORTE

CH₃COOH 0.1 M, 10 mL + NaOH 0.1 M

V(NaOH)	pH	
0	2,87	Acido debole
1	3,79	Tampone: Eq. H/H
2	4,13	Tampone
3	4,37	Tampone
4	4,56	Tampone
5	4,74	Tampone equimolecolare
6	4,92	Tampone
7	5,11	Tampone
8	5,34	Tampone
9	5,69	Tampone

10.0	8,72	Idrolisi basica

$$n(\text{HA}) = 0 \text{ mmoli}$$

$$n(\text{A}^-) = 1 \text{ mmoli}$$

$$V_{\text{tot}} = 20 \text{ mL}$$

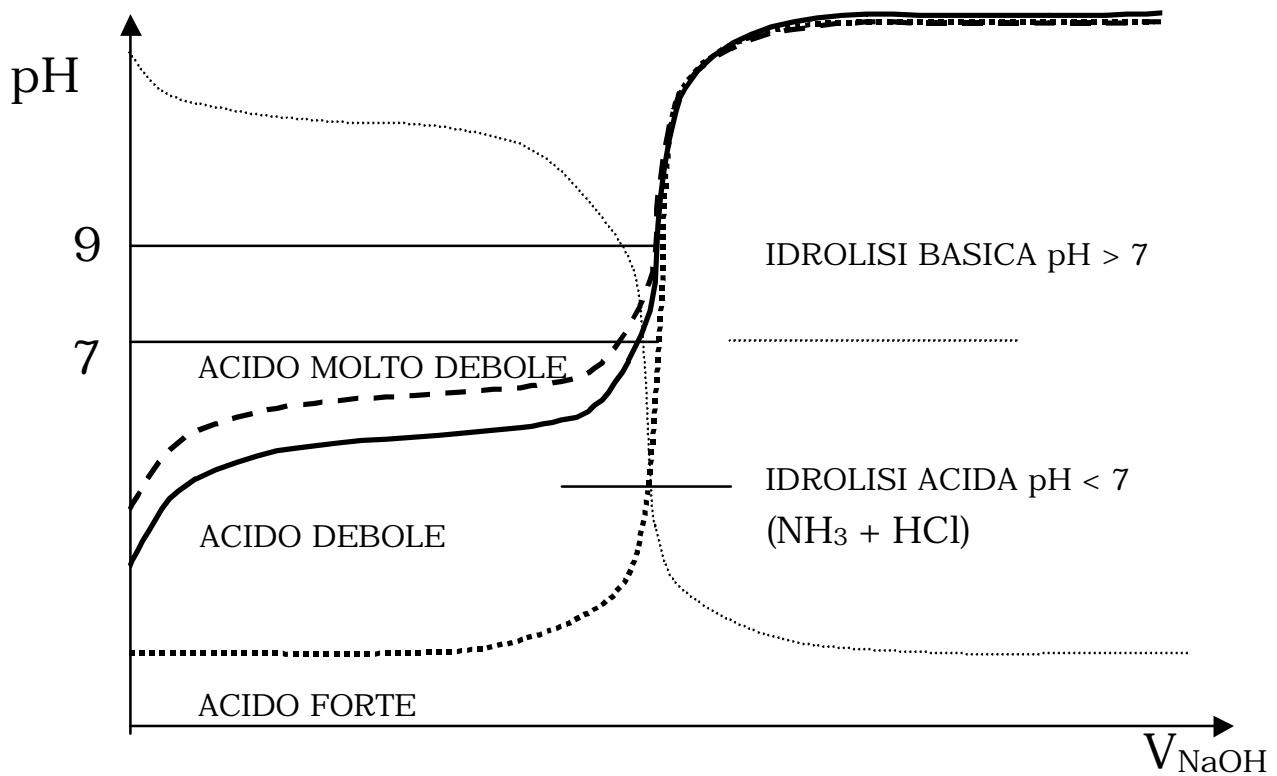
$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= (\text{K}_B/V_{\text{tot}})^{1/2} = \\ &= [(10^{-14}/1.8 \times 10^{-5})/20]^{1/2} \\ &= 5.3 \times 10^{-6} \quad \text{pOH} = 5.28 \end{aligned}$$

per $V(\text{NaOH}) > 10.0$, si ha un *eccesso di base forte*

$$[\text{OH}^-] = n_{\text{OH}^-}/V_{\text{tot}} = [0.1 V_{(\text{NaOH})} - 10 \times 0.1]/[10 + V_{(\text{NaOH})}]$$

$$\text{per } V_{\text{NaOH}} \rightarrow \infty \quad [\text{OH}^-] = 0.1 \quad \text{pH} = 13$$

TITOLAZIONE ACIDO DEBOLE - BASE FORTE



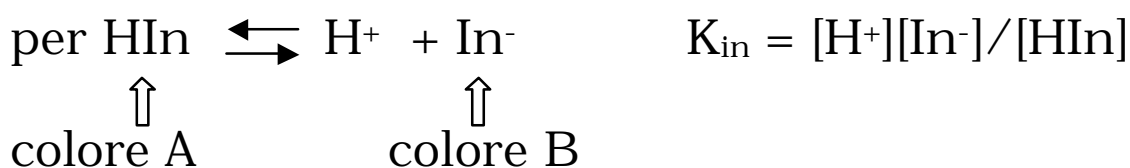
Quindi, per

- Titolazione acido debole + base forte, il pH al punto di equivalenza è > 7
- Titolazione base debole + acido forte, il pH al punto di equivalenza è < 7
- Non si titola (quasi) mai con acidi deboli + basi deboli !

INDICATORI DI TITOLAZIONE ACIDO-BASE

Sostanze dalle caratteristiche acido/base debole che, aggiunte in piccola quantità ad una soluzione, si colorano in funzione del pH.

La forma acida e quella basica hanno colorazioni diverse



se $C_0(\text{HIn})$ è piccola, $[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_{\text{soluzione}}$

$$K_{\text{in}} / [\text{H}^+] = [\text{In}^-] / [\text{HIn}] \quad \text{pH} - \text{p}K_{\text{in}} = \log [\text{In}^-] / [\text{HIn}]$$

Per $[\text{In}^-] \ll [\text{HIn}]$, ovvero in ambiente in cui $\text{pH} < \text{p}K_{\text{in}}$
prevale la colorazione A

Per $[\text{In}^-] \gg [\text{HIn}]$, ovvero in ambiente in cui $\text{pH} > \text{p}K_{\text{in}}$
prevale la colorazione B

Indicatori	Colore A	pK_{in}	Colore B
Blutimolo	Rosso	1.7	Giallo
Metilarancio	Rosso	3.4	Giallo
Blubromofenolo	Giallo	3.9	Blu
Rosso Metile	Rosso	5.0	Giallo
Blubromotimolo	Giallo	7.1	Blu
Blutimolo	Giallo	8.9	Blu
Fenolftaleina	Incolore	9.4	Rosa

Intervallo di *viraggio* $\text{p}K_{\text{in}} - 1$ --- $\text{p}K_{\text{in}} + 1$