

Acidi e Basi: Teoria di Arrhenius (fine 1800)

Definisce *acido* una sostanza HA, contenente idrogeno, che in soluzione acquosa è in grado di dissociare ioni H^+

Definisce *base* una sostanza MOH, contenente gruppi idrossi (OH), che in soluzione acquosa è in grado di dissociare ioni OH^-

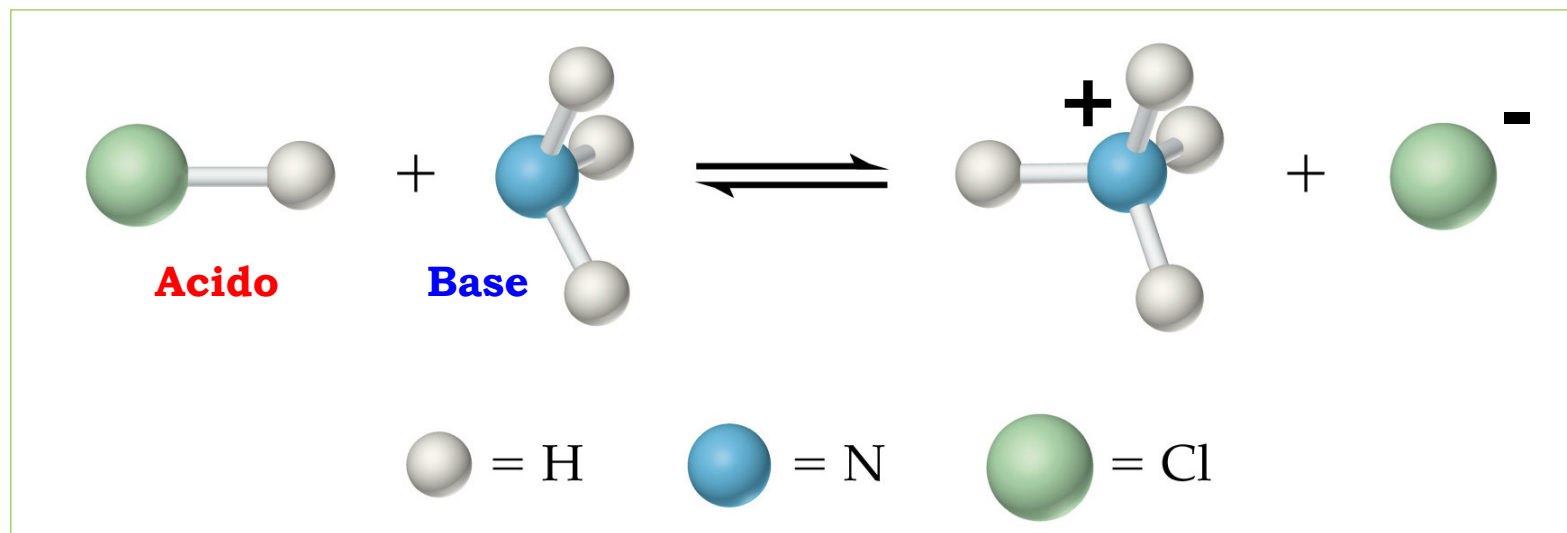
Normalmente:

- ❑ Acido + acido *non* reagiscono
- ❑ Base + base *non* reagiscono
- ❑ Acido + base reagiscono: si parla di NEUTRALIZZAZIONE

Acidi e Basi: Teoria di Brønsted e Lowry (1923)

Definisce *acido* una sostanza donatrice di protoni (H^+)

Definisce *base* una sostanza accettrice di protoni (H^+)

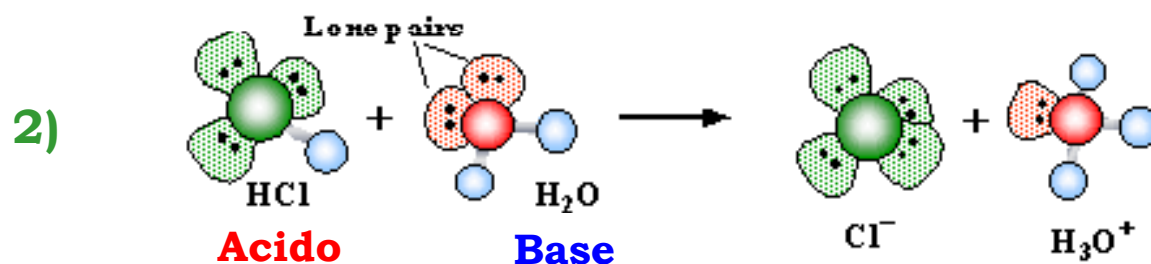
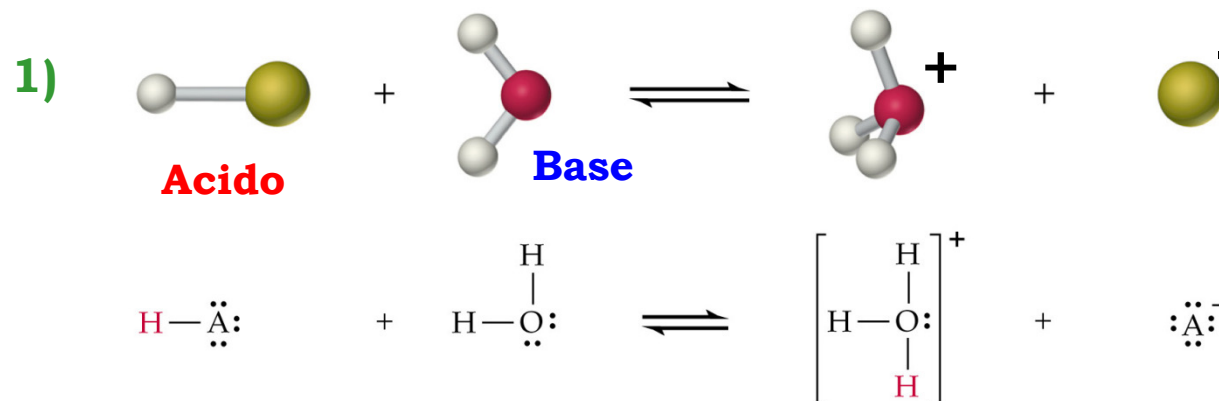


Non si fa più riferimento:

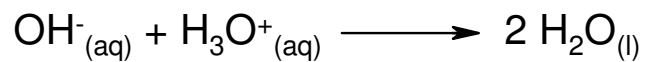
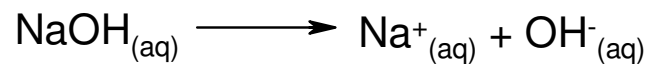
- 1) All'acqua come solvente
- 2) Al processo di dissociazione
- 3) Alla presenza di ioni idrossido

Gli acidi di Arrhenius sono anche acidi di Broensted?

Si riconsiderino le seguenti reazioni acido-base:

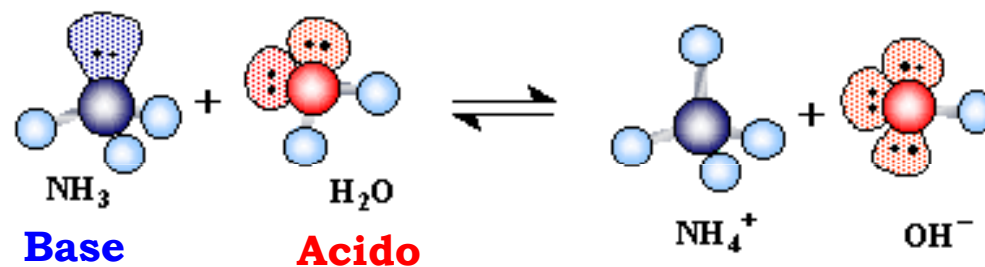


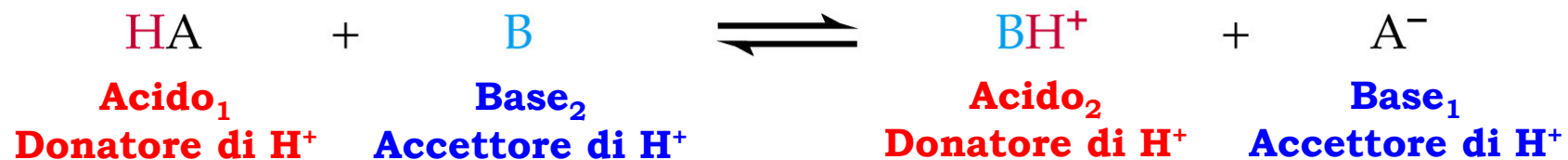
Le basi di Arrhenius sono anche basi di Broensted?



Base **Acido**

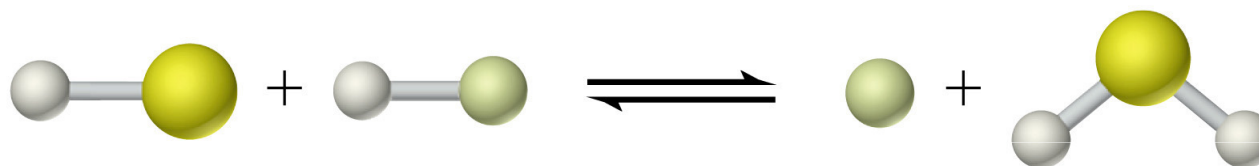
Esistono basi di Broensted che non sono basi di Arrhenius?





Coppie coniugate **acido**/**base**

E.g.:

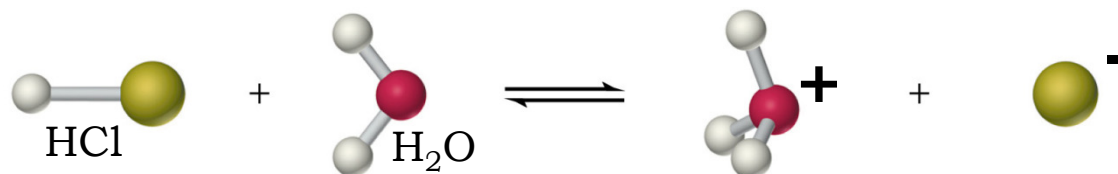


Coppie coniugate **acido**/**base**

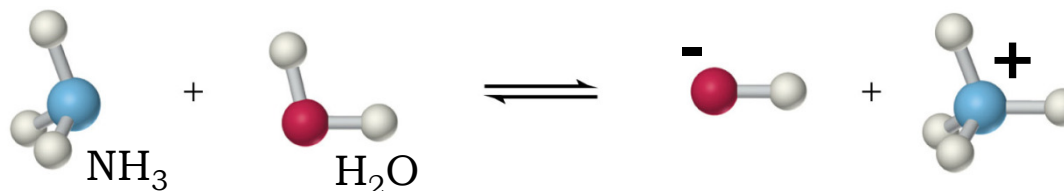


In soluzione acquosa

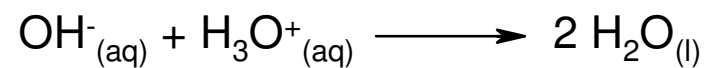
a) Un acido di Broensted genera ioni H_3O^+



b) Una base di Broensted genera ioni OH^-



c) Ne risulta una reazione netta di
NEUTRALIZZAZIONE acido-base



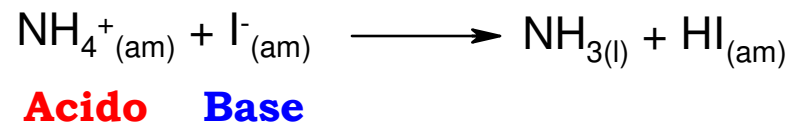
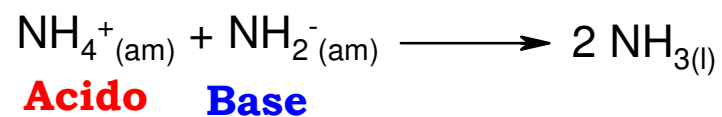
Per la generica reazione
Acido + Base \rightarrow Sale (+ H₂O)

Acido	Base	Sale	ΔH°_r kJ mol⁻¹
HCl	NaOH	NaCl	-57.1
HCl	KOH	KCl	-57.2
HNO ₃	NaOH	NaNO ₃	-57.3
2 HCl	Ba(OH) ₂	BaCl ₂	2 \times (-58.2)

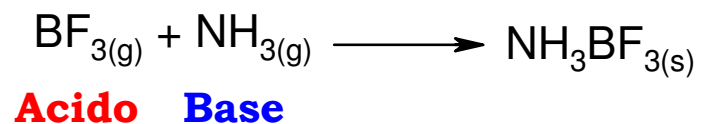
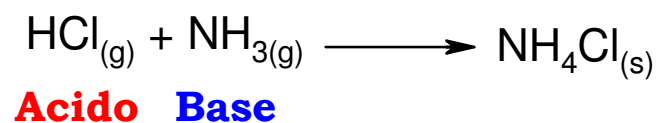
il ΔH°_r di neutralizzazione di queste specie sembra essere indipendente da acido e base, a conferma dell'esistenza, in ogni caso, della stessa reazione netta di neutralizzazione.

Reazioni Acido-Base NON in Soluzione Acquosa

E.g. 1: In ammoniaca liquida:



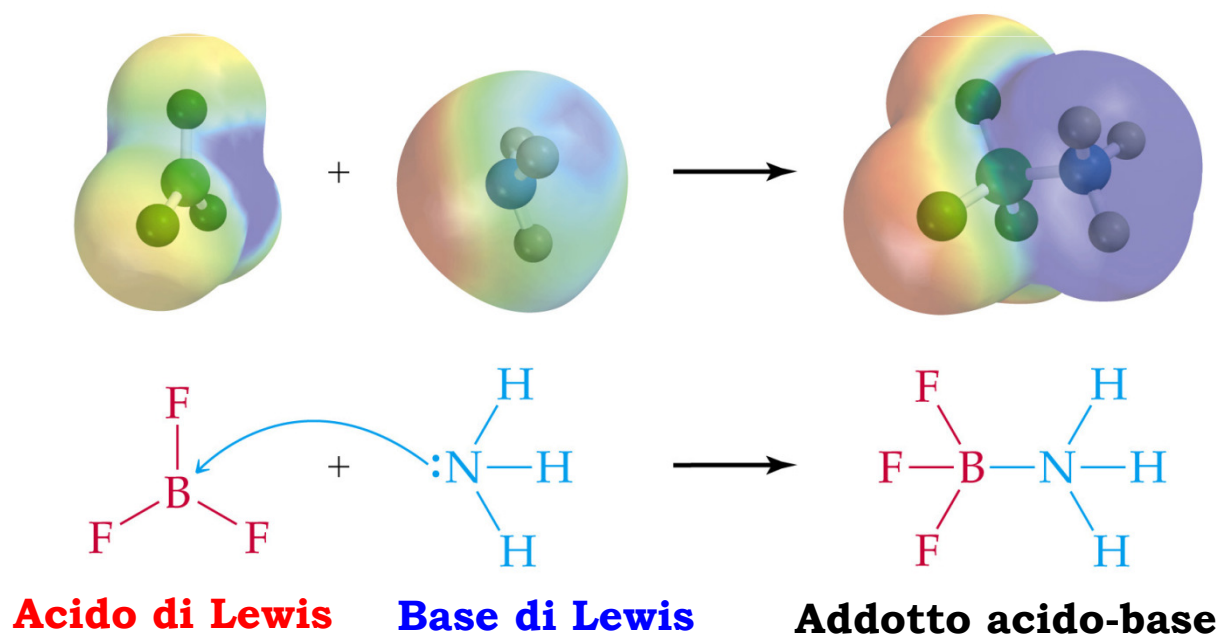
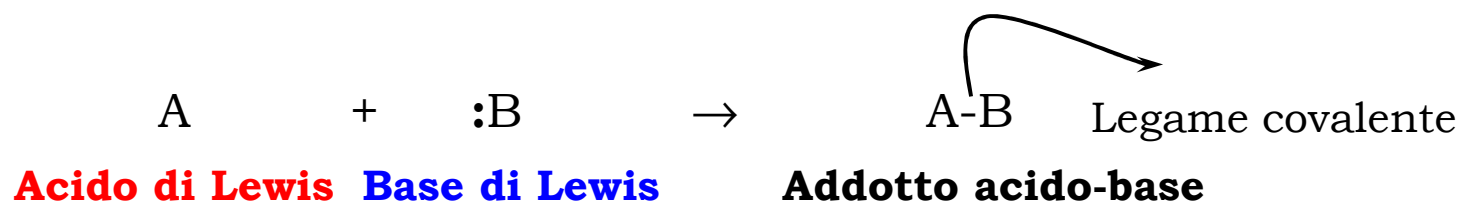
E.g. 2: In fase gassosa:



Acidi e Basi: Teoria di Lewis

Definisce *acido* una sostanza accettice di una coppia elettronica

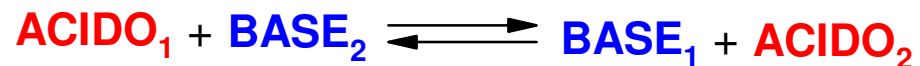
Definisce *base* una sostanza donatrice di una coppia elettronica



Acido	Base	Addotto
H^+	H_2O	$[H-OH_2]^+ = H_3O^+$
H^+	OH^-	$H-OH = H_2O$
H^+	NH_3	$H-NH_3 = NH_4^+$
H_2O	O^{2-}	$H-O^- + OH^- = 2 OH^-$

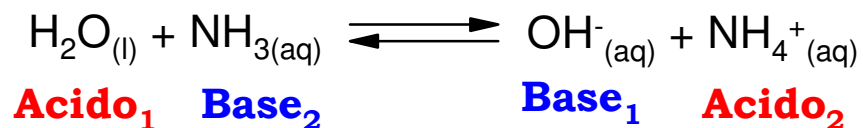
Dalla tabella si evince che acidi e basi di Broensted
sono anche acidi e basi di Lewis

Equilibri Acido-Base

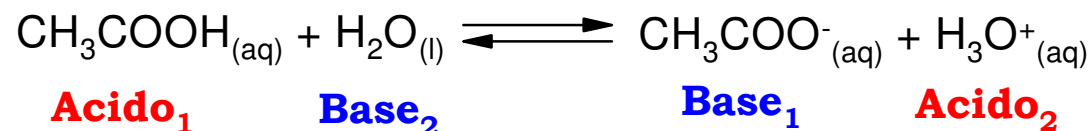


$$K_C = \frac{[\text{BASE}_1][\text{ACIDO}_2]}{[\text{BASE}_2][\text{ACIDO}_1]}$$

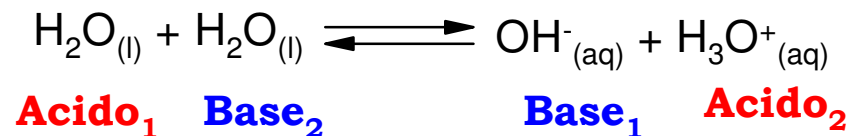
E.g.:



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



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

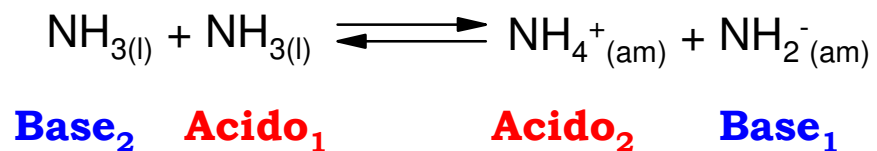


$$K_C = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

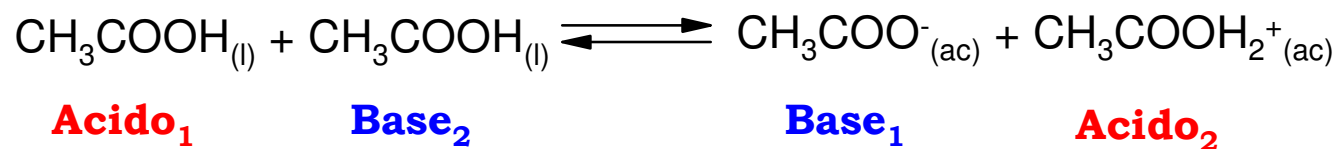
H_2O e' anfiprotica, autoionizza.
(non è l'unica specie)

Equilibri di Autoionizzazione

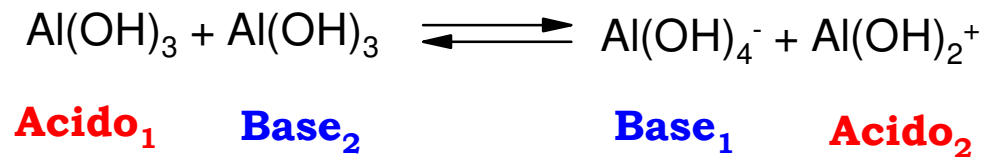
E.g. 1:



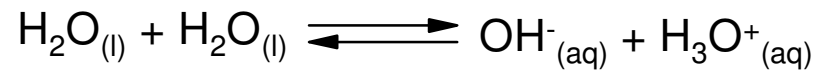
E.g. 2:



E.g. 3:



Prodotto Ionico dell'Acqua



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

In soluzioni acquose diluite, $[\text{H}_2\text{O}]$ è *ca.* costante. Ne consegue:

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{O}] &= \text{mol}(\text{H}_2\text{O})/V(\text{H}_2\text{O}) = [\text{g}(\text{H}_2\text{O})/\text{PM}(\text{H}_2\text{O})]/V(\text{H}_2\text{O}) = \\ &= [1000 \text{ g}/(18 \text{ g mol}^{-1})]/1\text{L} = 55,5 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

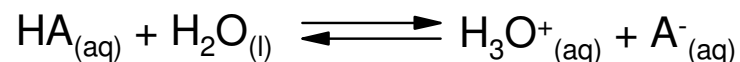
Si definisce COSTANTE di AUTOIONIZZAZIONE dell'ACQUA la grandezza K_w :

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

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

T, °C	0	25	40	60
K_w, M²	$0,115 \times 10^{-14}$	$1,008 \times 10^{-14}$	$2,95 \times 10^{-14}$	$9,5 \times 10^{-14}$

Costanti di Ionizzazione Acida

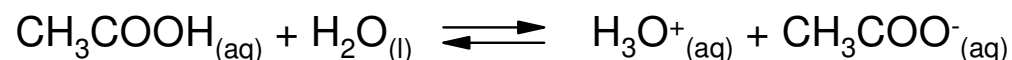


$$K_C = [\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]$$

se $[\text{H}_2\text{O}]$ *ca.* costante:

$$\mathbf{K_A = K_C [\text{H}_2\text{O}] = [\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HA}] \text{ COSTANTE DI IONIZZAZIONE ACIDA}}$$

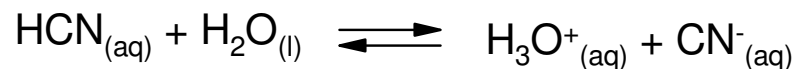
Es. 1: Scrivere l'espressione della costante di ionizzazione acida dell'acido acetico.



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

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

Es. 2: Scrivere l'espressione della costante di ionizzazione acida dell'acido cianidrico.



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

K_A	pK_A	Composto
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



Forza dell'acido
Libera più H_3O^+

K_A alta (10^5 - 10^2)

pK_A bassa

acido forte

K_A bassa (10^{-2} - 10^{-10})

pK_A alta

acido debole

Costanti di Ionizzazione Basica

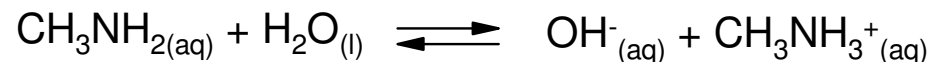


$$K_C = [OH^-][HB^+]/[B][H_2O]$$

se $[H_2O]$ *ca.* costante:

$$\mathbf{K_B = K_C [H_2O] = [OH^-][HB^+]/[B] \text{ COSTANTE DI IONIZZAZIONE BASICA}}$$

Es. 1: Scrivere la costante di ionizzazione basica di CH_3NH_2 .



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

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

K_B	pK_B	Composto
$3,6 \times 10^{-4}$	3,44	CH_3NH_2
$1,8 \times 10^{-5}$	4,75	NH_3
$4,3 \times 10^{-10}$	9,37	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

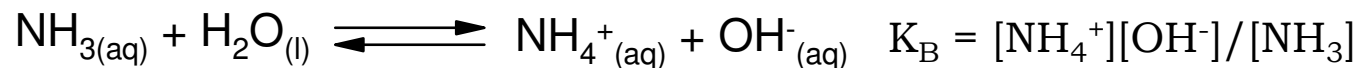


Forza della base
Libera più OH^-

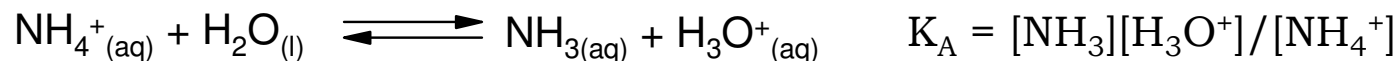
K_B	alta (10^5 - 10^2)	pK_B bassa	base forte
K_B	bassa (10^{-2} - 10^{-10})	pK_B alta	base debole

Relazione tra Acidi e Basi Coniugati

1. Reazione Basica dell'Ammoniaca, NH_3



2. Reazione Acida dello Ione Ammonio, NH_4^+



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

$K_A \times K_B = K_W$ per qualsiasi coppia coniugata acido/base

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

$\text{p}K_A + \text{p}K_B = \text{p}K_W = 14,00$

Es.: $\text{p}K_B(\text{NH}_3) = 4,75$

$\text{p}K_A(\text{NH}_4^+) = 14,00 - 4,75 = 9,25$

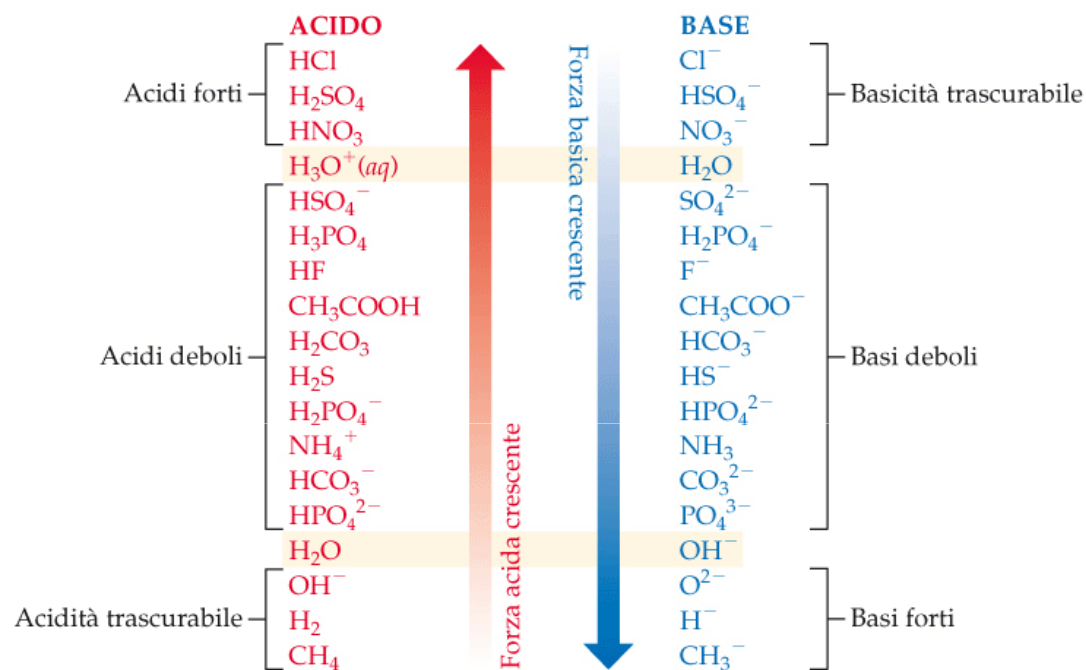
$\text{p}K_A(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,74$

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

Ovvero:

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

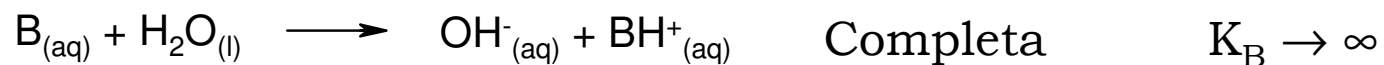
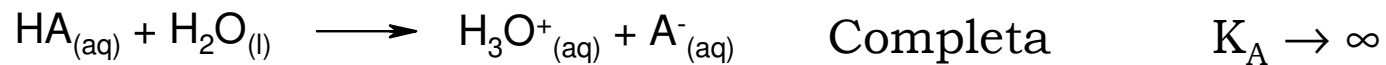
Qual è il significato della relazione $K_A \times K_B = K_W$?



Quanto più forte è un acido, tanto più debole è la sua base coniugata.

Quanto più forte è una base, tanto più debole è il suo acido coniugato.

Acidi e Basi Forti in Soluzione Acquosa



Acidi forti in soluzione acquosa

Nome	Formula
Acido Nitrico	HNO_3
Acido Cloridrico	HCl
Acido Bromidrico	HBr
Acido Iodidrico	HI
Acido Perclorico	HClO_4
Acido Solforico	H_2SO_4 *

* Completa solo la I dissociazione

Basi forti in soluzione acquosa

Gruppo	Composto	Formula
IA	Idrossidi	NaOH, KOH
	Ossidi	Na_2O
	Ammidi	KNH_2
IIA	Idrossidi *	$\text{Sr}(\text{OH})_2, \text{Ba}(\text{OH})_2$
	Ossidi	CaO, BaO
	Ammidi	$\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$

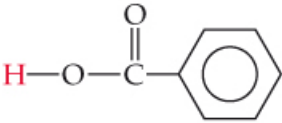
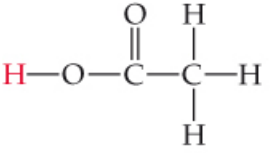
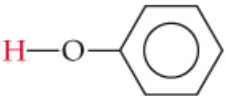
* Be escluso

Acidi Deboli in Soluzione Acquosa

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

Quasi tutti con $K_A \ll 1$

L'equilibrio $HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$ è spostato a sinistra.


Acido	Formula di struttura*	Base coniugata	K_a
Cloroso (HClO ₂)	H—O—Cl—O	ClO ₂ ⁻	$1,0 \times 10^{-2}$
Fluoridrico (HF)	H—F	F ⁻	$6,8 \times 10^{-4}$
Nitroso (HNO ₂)	H—O—N=O	NO ₂ ⁻	$4,5 \times 10^{-4}$
Benzoico (C ₆ H ₅ COOH)		C ₆ H ₅ COO ⁻	$6,3 \times 10^{-5}$
Acetico (CH ₃ COOH)		CH ₃ COO ⁻	$1,8 \times 10^{-5}$
Ipocloroso (HOCl)	H—O—Cl	OCl ⁻	$3,0 \times 10^{-5}$
Cianidrico (HCN)	H—C≡N	CN ⁻	$4,9 \times 10^{-10}$
Fenolo (HOC ₆ H ₅)		C ₆ H ₅ O ⁻	$1,3 \times 10^{-10}$

Basi Deboli in Soluzione Acquosa

Basi: Basi organiche all'azoto: RNH_2 , R_2NH , R_3N

Quasi tutte con $K_B \ll 1$

L'equilibrio $\text{B}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{OH}^-_{(\text{aq})} + \text{BH}^+_{(\text{aq})}$ è spostato a sinistra.

Base	Formula di struttura*	Acido coniugato
Ammoniaca (NH_3)	$\text{H}-\ddot{\text{N}}-\text{H}$ H	NH_4^+
Piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)		$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$
Idrossilammina (HONH_2)	$\text{H}-\ddot{\text{N}}-\ddot{\text{O}}\text{H}$ H	HONH_3^+
Metilammina (CH_3NH_2)	$\text{H}-\ddot{\text{N}}-\text{CH}_3$ H	CH_3NH_3^+
Ione idrogenosolfuro (HS^-)	$[\text{H}-\ddot{\text{S}}:]^-$	H_2S
Ione carbonato (CO_3^{2-})	$[\begin{array}{c} \ddot{\text{O}}: \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \ddot{\text{O}}: \quad \ddot{\text{O}}: \end{array}]^{2-}$	HCO_3^-
Ione ipoclorito (ClO^-)	$[\ddot{\text{Cl}}-\ddot{\text{O}}:]^-$	HClO

4A	5A	6A	7A
CH₄ Nè un acido nè una base	NH₃ Base debole $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$	H₂O	HF Acido debole $K_a = 6,8 \times 10^{-4}$
SiH₄ Nè un acido nè una base	PH₃ Base molto debole $K_b = 4 \times 10^{-28}$	H₂S Acido debole $K_a = 9,5 \times 10^{-8}$	HCl Acido forte
		H₂Se Acido debole $K_a = 1,3 \times 10^{-4}$	HBr Acido forte

Forza acida crescente

Forza acida crescente

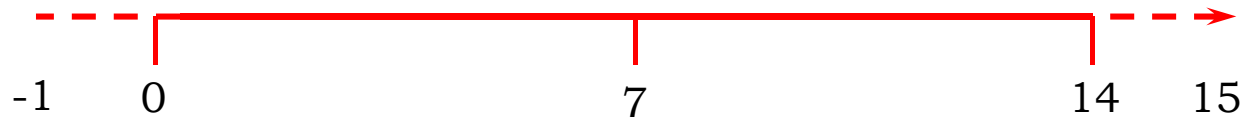
L'elettronegatività e le dimensioni dell'atomo legato all'idrogeno acido influenza il grado di l'acidità dell'acido

Sostanza	Y—OH	Elettronegatività di Y	Costante di dissociazione
Acido ipocloroso	Cl—OH	3,0	$K_a = 3,0 \times 10^{-8}$
Acido ipobromoso	Br—OH	2,8	$K_a = 2,5 \times 10^{-9}$
Acido ipoiodoso	I—OH	2,5	$K_a = 2,3 \times 10^{-11}$
Acqua	H—OH	2,1	$K_w = 1,0 \times 10^{-14}$

Scala di pH

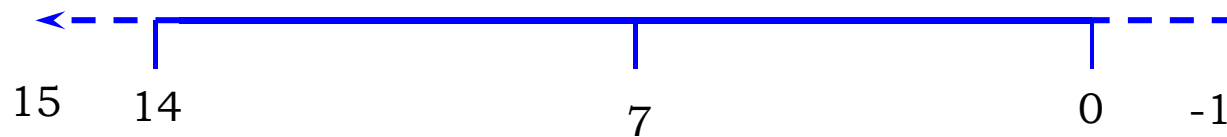
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Basso pH \equiv alta concentrazione $[\text{H}_3\text{O}^+]$ Alto pH \equiv bassa concentrazione $[\text{H}_3\text{O}^+]$



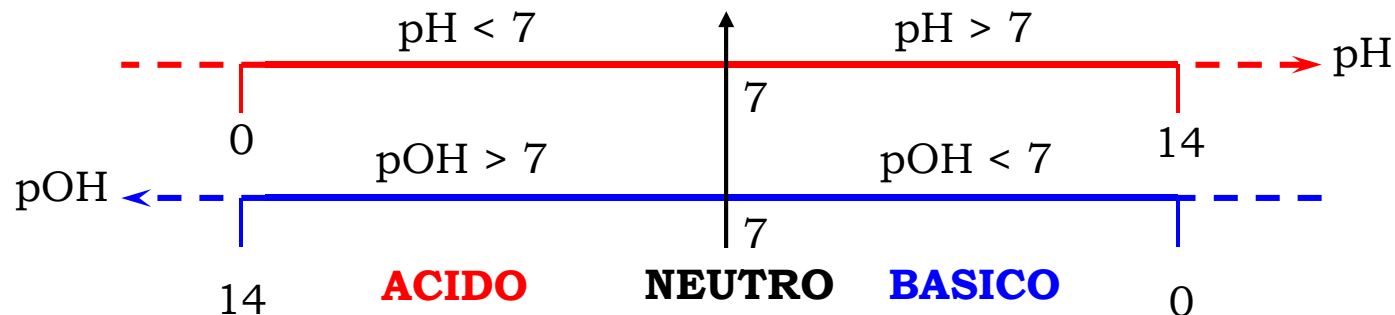
$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

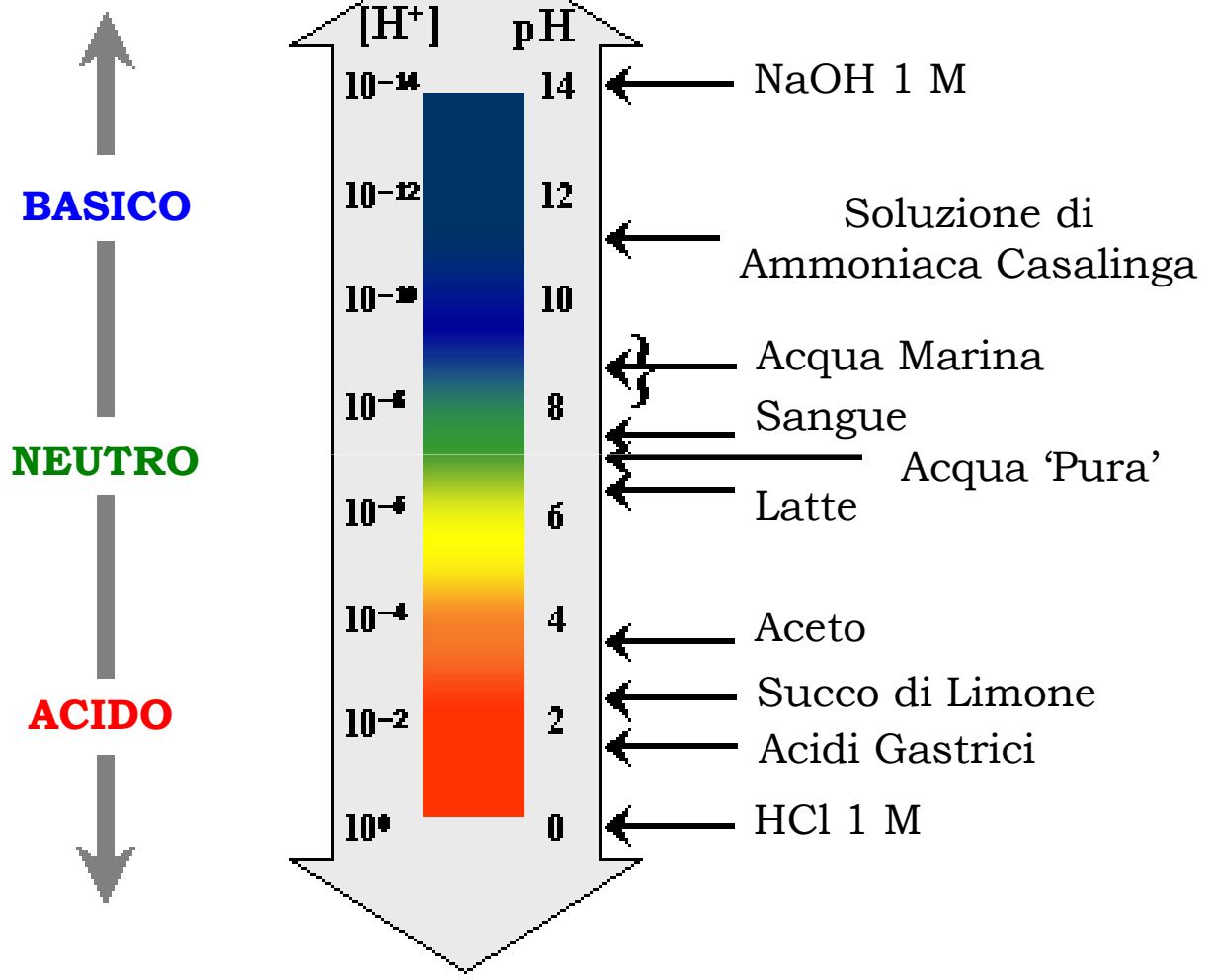
Alto pOH \equiv bassa concentrazione $[\text{OH}^-]$ Basso pOH \equiv alta concentrazione $[\text{OH}^-]$



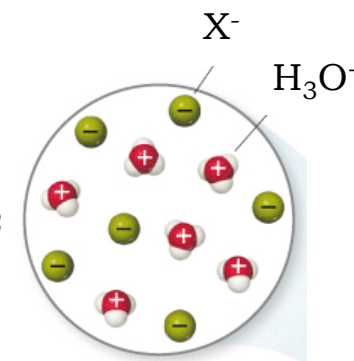
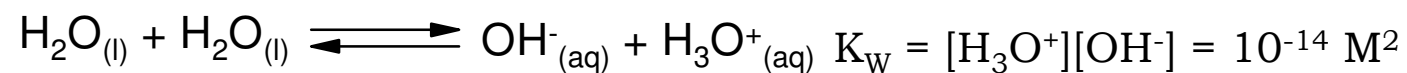
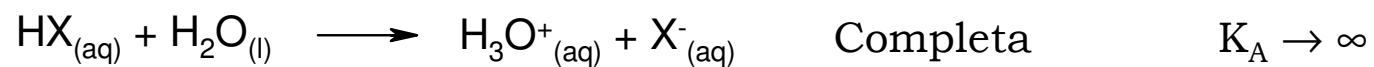
A 25 °C in soluzione acquosa:

$$\mathbf{K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ M}^2} \quad \mathbf{\log K_w = \log [\text{H}_3\text{O}^+] + \log[\text{OH}^-]} \quad \mathbf{\text{pH} + \text{pOH} = 14}$$





pH di Soluzioni Acquose di Acidi Forti



$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Acqua}} \approx 10^{-7} \text{ M}$$

Se $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HX}} \gg [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Acqua}} \approx 10^{-7} \text{ M}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOT}} \approx [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HX}} = z [\text{HX}]_0$$

$[\text{HX}]_0$ = concentrazione iniziale di acido

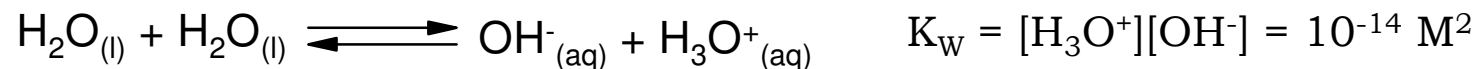
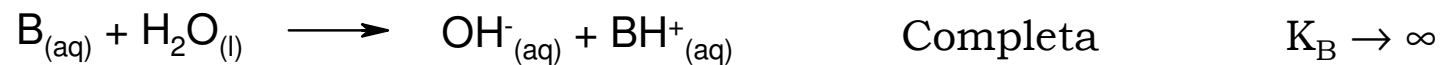
z = numero di moli di H_3O^+ dissociate (per mole di reagente)

$$\mathbf{pH = -\log (z [\text{HX}]_0)}$$

1a

Acidi forti non diluitissimi

pH di Soluzioni Acquose di Basi Forti



$$[OH^-]_{\text{Acqua}} \approx 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{Se } [OH^-]_B \gg [OH^-]_{\text{Acqua}} \approx 10^{-7} \text{ M}$$

$$[OH^-]_{\text{TOT}} \approx [OH^-]_B = z [B]_0$$

$[B]_0$ = concentrazione iniziale di base

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

$$\mathbf{pOH = -\log (z [B]_0)} \quad \mathbf{1b}$$

$$\mathbf{pH = 14 - pOH}$$

Basi forti non diluitissime

Es. 1: Calcolare il pH di una soluzione acquosa a) di HCl 0,1 M; b) di NaOH 0,01 M; di Ca(OH)₂ 0,001 M; d) di HCl 10⁻⁷ M; e) di NaOH 10⁻⁶ M.

a) Trascurando $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Acqua}} \approx 10^{-7} \text{ M}$,

$$\text{pH} = -\log(z [\text{HX}]_0) = -\log(0,1) = 1$$

b) Trascurando $[\text{OH}^-]_{\text{Acqua}} \approx 10^{-7} \text{ M}$,

$$\text{pOH} = -\log(z [\text{B}]_0) = -\log(0,01) = 2$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 12$$

c) Trascurando $[\text{OH}^-]_{\text{Acqua}} \approx 10^{-7} \text{ M}$,

$$\text{pOH} = -\log(z [\text{B}]_0) = -\log(2 \times 0,001) = 2,70$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11,30$$

d) Trascurando $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Acqua}} \approx 10^{-7} \text{ M}$,

$$\text{pH} = -\log(z [\text{HX}]_0) = -\log(10^{-7}) = 7?????? \text{ No, ovviamente!!!!}$$

Se $[\text{HCl}] = 10^{-7} \text{ M}$, NON posso trascurare $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Acqua}} \approx 10^{-7} \text{ M}$.

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOT}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-7} + [\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-7} + 10^{-14}/[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOT}}$$

$$x = 10^{-7} + 10^{-14}/x$$

$$x^2 - 10^{-7} x - 10^{-14} = 0$$

$$x_{1,2} = [10^{-7} \pm \sqrt{(10^{-14} + 4 \times 10^{-14})}]/2$$

$$x_{1,2} = [10^{-7} \pm \sqrt{5 \times 10^{-7}}]/2$$

$$x_1 = [10^{-7} - \sqrt{5 \times 10^{-7}}]/2 \text{ negativa, non accettabile}$$

$$x_2 = [10^{-7} + \sqrt{5 \times 10^{-7}}]/2 = 1,62 \times 10^{-7} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOT}}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOT}} = 6,79$$

Si ricorda che l'equazione di secondo grado:

$$ax^2 + bx + c = 0$$

ammette le due soluzioni:

$$x_{1,2} = [-b \pm \sqrt{(b^2 - 4ac)}]/2a$$

e) Se $[\text{NaOH}] = 10^{-6} \text{ M}$, NON posso trascurare $[\text{OH}^-]_{\text{Acqua}} \approx 10^{-7} \text{ M}$.

$$[\text{OH}^-]_{\text{TOT}} = [\text{OH}^-]_{\text{NaOH}} + [\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-6} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-6} + 10^{-14}/[\text{OH}^-]_{\text{TOT}}$$

$$x = 10^{-6} + 10^{-14}/x$$

$$x^2 - 10^{-6}x - 10^{-14} = 0$$

$$x_{1,2} = [10^{-6} \pm \sqrt{(10^{-12} + 4 \times 10^{-14})}]/2$$

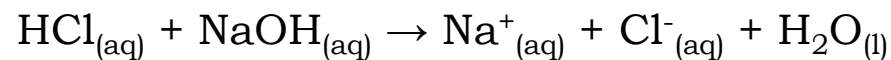
$$x_{1,2} = [10^{-6} \pm \sqrt{(100 \times 10^{-14} + 4 \times 10^{-14})}]/2$$

$$x_1 = [10^{-6} - \sqrt{104 \times 10^{-7}}]/2 \text{ negativa, non accettabile}$$

$$x_2 = [10^{-6} + \sqrt{104 \times 10^{-7}}]/2 = 1,01 \times 10^{-6} = [\text{OH}^-]_{\text{TOT}}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log[\text{OH}^-]_{\text{TOT}} = 8,004$$

Es. 2: Calcolare il pH di una soluzione acquosa ottenuta miscelando 30 mL di una soluzione acquosa di HCl 0,5 M e 5 mL di una soluzione acquosa di NaOH 1 M.



$$n(\text{HCl}) = 30 \times 0,5 = 15 \text{ mmol}$$

$$n(\text{NaOH}) = 5 \times 1 = 5 \text{ mmol}$$

	HCl	NaOH
mmoli iniziali	15	5
mmoli reagite	-5	-5
mmoli finali	10	0

$$[\text{HCl}]_{\text{FINALE}} = \text{mmol/mL} = 10/35 = 0,29 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(z[\text{HX}]) = -\log[\text{HCl}] = 0,54$$

Es. 3: Calcolare quanta acqua bisogna aggiungere a 1 L di soluzione acquosa di un acido forte monoprotico inizialmente a pH 2,10 per portarla a pH 4,00.

$$\text{mol}_i = \text{mol}_f$$

$$C_i V_i = C_f V_f$$

$$V_f = C_i V_i / C_f$$

$$[\text{HX}]_i = [\text{H}_3\text{O}^+]_i = 10^{-\text{pH}_i} = 10^{-2,10} \text{ M}$$

$$[\text{HX}]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-\text{pH}_f} = 10^{-4} \text{ M}$$

$$V_f = 1 \times 10^{-2,10} / 10^{-4} = 10^{1,90} \text{ L} = 79,4 \text{ L}$$

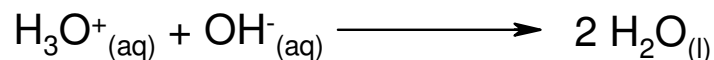
$$V_{\text{aggiunto}} = 78,4 \text{ L}$$

Es. 4: Calcolare quanti mL di HCl 0,10 M si devono aggiungere a 200 mL di KOH 0,0050 M per portare il pH a 10,0.

All'inizio, i: $[\text{OH}^-]_i = [\text{KOH}]_i = 0,0050 \text{ M}$

$\text{pOH}_i = -\log[\text{OH}^-]_i = 2,30$

$\text{pH}_i = 14 - \text{pOH}_i = 14 - 2,30 = 11,70$



	H₃O⁺	OH⁻	H₂O
mmol iniziali	$V_{\text{HCl}} \times 0,10$ <u>ag limit</u>	$200 \times 0,0050 = 1$	---
mmol reagite	$-V_{\text{HCl}} \times 0,10$	$-(V_{\text{HCl}} \times 0,10)$	$+(V_{\text{HCl}} \times 0,10)$
mmol finali	---	$1 - (V_{\text{HCl}} \times 0,10)$	$V_{\text{HCl}} \times 0,10$

Alla fine, f:

$$[\text{OH}^-]_f = \text{mmol}(\text{OH}^-)_f / V(\text{soluz})_f = (1,0 - V_{\text{HCl}} \times 0,10) / (V_{\text{NaOH}} + V_{\text{HCl}}) =$$

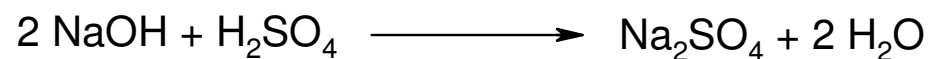
$$= (1,0 - V_{\text{HCl}} \times 0,10) / (200 + V_{\text{HCl}})$$

$$V_{\text{HCl}} = (1 - 200[\text{OH}^-]_f) / (0,10 + [\text{OH}^-]_f)$$

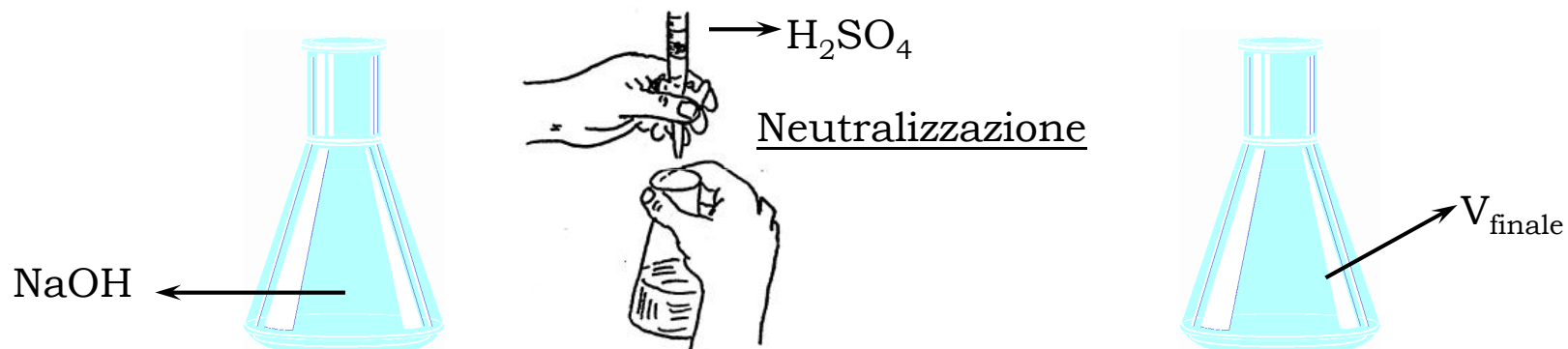
$$[\text{OH}^-]_f = 10^{-\text{pOH}_f} = 10^{-(14-\text{pH}_f)} = 10^{-(14-10)} = 10^{-4} \text{ M}$$

$$V_{\text{HCl}} = 9,8 \text{ mL}$$

Es. 5: Sia data la reazione di neutralizzazione:



Si abbiano a disposizione 197 mL di soluzione acquosa di NaOH. Si supponga di neutralizzarla con 241 mL di soluzione di H_2SO_4 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$. Calcolare la molarità della soluzione di NaOH.



$$\text{mol}(\text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4) \times V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,14 \text{ mol mL}^{-1} \times 241 \text{ mL} = 33,75 \text{ mmol}$$

$$1 \text{ mol NaOH} : 0,5 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 = 67,5 \text{ mmol NaOH} : 33,75 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4$$

$$M(\text{NaOH}) = \text{mol}(\text{NaOH}) / V(\text{NaOH}) = 67,5 \text{ mmol} / 197 \text{ mL} = 0,34 \text{ M}$$

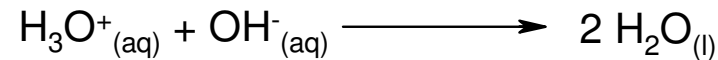
Es. 6: Calcolare il pH di a) HNO_3 0,01 M; b) NaOH 0,005 M e c) una soluzione contenente volumi uguali di a) e b).

a) $\text{pH}_a = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_a = -\log[\text{HNO}_3]_a = -\log(0,01) = 2$

b) $\text{pOH}_b = -\log[\text{OH}^-]_b = -\log[\text{NaOH}]_b = -\log(0,005) = 2,30$

$\text{pH}_b = 14 - \text{pOH}_b = 14 - 2,30 = 11,70$

c) $2V_a = 2V_b = V_c$

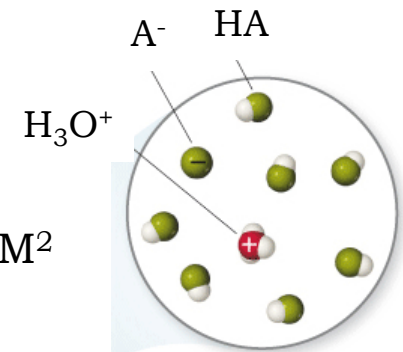
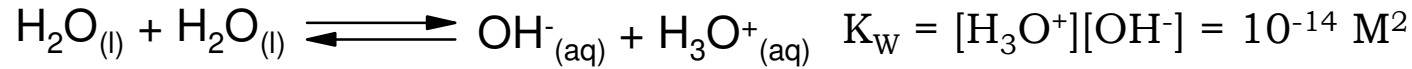
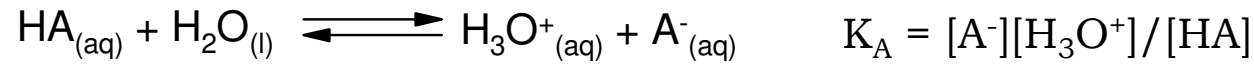


	H₃O⁺	OH⁻	H₂O
mol iniziali	$V_c/2 \times 0,01$	$V_c/2 \times 0,005$ <u>ag limit</u>	---
mol reagite	$-0,005V_c/2$	$-0,005V_c/2$	$+0,01V_c/2$
mol finali	$0,005V_c/2$	--	$0,01V_c/2$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{mol}(\text{H}_3\text{O}^+)/V_c = (0,005V_c/2)/V_c = 0,005V_c/2V_c = 0,0025 \text{ M}$

$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,60$

pH di Soluzioni Acquose di Acidi Deboli Monoprotici



$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOT}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HA}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Acqua}}$$

1^a approssimazione: $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HA}} \gg [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Acqua}} \quad [\text{HA}]_0 \geq 10^{-6} \text{ M}$

2^a approssimazione: $[\text{HA}]_{\text{eq}} \approx [\text{HA}]_0 \quad K_A \leq 10^{-4} \text{ M}$

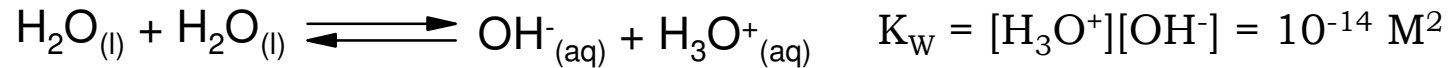
$$K_A = [\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOT}}/[\text{HA}] \approx [\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HA}}/[\text{HA}]_0 = [\text{H}_3\text{O}^+]^2/[\text{HA}]_0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = ([\text{HA}]_0 K_A)^{1/2}$$

$$\text{pH} = -\log([\text{HA}]_0 K_A)^{1/2} = -1/2 \log([\text{HA}]_0) + 1/2 \text{p}K_A \quad \mathbf{2a}$$

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

pH di Soluzioni Acquose di Basi Deboli Monoprotiche



$$[OH^-]_{TOT} = [OH^-]_B + [OH^-]_{Acqua}$$

$$1^a \text{ approssimazione: } [OH^-]_B \gg [OH^-]_{Acqua} \quad [B]_0 \geq 10^{-6} \text{ M}$$

$$2^a \text{ approssimazione: } [B]_{eq} \approx [B]_0 \quad K_B \leq 10^{-4} \text{ M}$$

$$K_B = [BH^+][OH^-]_{TOT}/[B] \approx [BH^+][OH^-]_B/[B]_0 = [OH^-]^2/[B]_0$$

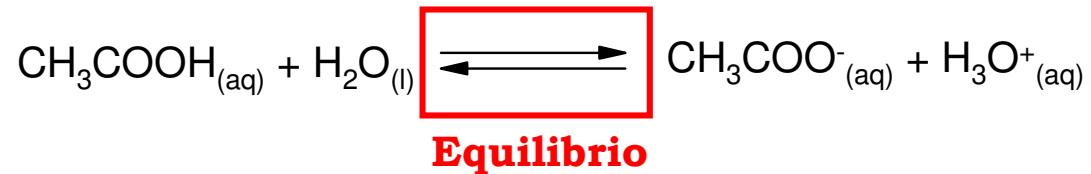
$$[OH^-] = ([B]_0 K_B)^{1/2}$$

$$\mathbf{pOH = -\log([B]_0 K_B)^{1/2} = -1/2 \log([B]_0) + 1/2 pK_B}$$

$$\mathbf{pH = 14.00 + 1/2 \log([B]_0) - 1/2 pK_B} \quad \mathbf{2b}$$

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

Es. 1: Calcolare il pH di una soluzione acquosa 0,1 M di CH₃COOH, nota K_A = 1,86 × 10⁻⁵ M.



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

$$\text{Hp } [\text{H}_2\text{O}] \approx \text{costante}$$

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

$$\text{Hp } \bullet [\text{HA}]_{\text{eq}} \approx [\text{HA}]_0$$

$$\bullet [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HA}} \gg [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{W}} \quad \text{i.e.} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{tot}} \approx [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HA}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = ([\text{HA}]_0 \times K_A)^{1/2} = (0,1 \times 1,86 \times 10^{-5})^{1/2} = 1,36 \times 10^{-3} \text{ M}$$

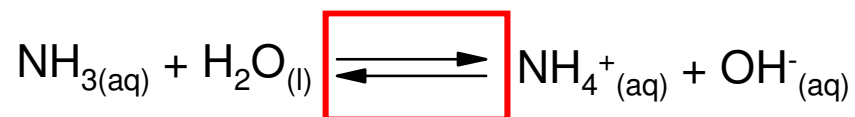
$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{tot}} = 2,86$$

Verifichiamo le approssimazioni:

$$\bullet [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} = [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 - 1,36 \times 10^{-3} \text{ M} \approx 0,1 \text{ M}$$

$$\bullet [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,36 \times 10^{-3} \text{ M} \gg 10^{-7} \text{ M} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$$

Es. 2: Calcolare il pH di una soluzione 0,5 M di NH_3 , nota $K_B = 1,75 \times 10^{-5}$ M.



Equilibrio

$$K_C = [\text{BH}^+][\text{OH}^-]/[\text{B}][\text{H}_2\text{O}]$$

$$K_p [\text{H}_2\text{O}] \approx \text{costante}$$

$$K_B = K_C[\text{H}_2\text{O}] = [\text{BH}^+][\text{OH}^-]/[\text{B}]$$

$$K_p \bullet [\text{B}]_{\text{eq}} \approx [\text{B}]_0$$

$$\bullet [\text{OH}^-]_{\text{B}} \gg [\text{OH}^-]_{\text{W}} \quad \text{i.e.} \quad [\text{OH}^-]_{\text{tot}} \approx [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]_{\text{B}}$$

$$[\text{OH}^-] = ([\text{B}]_0 K_B)^{1/2} = (0,5 \times 1,75 \times 10^{-5})^{1/2} = 2,96 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]_{\text{tot}} = 2,53$$

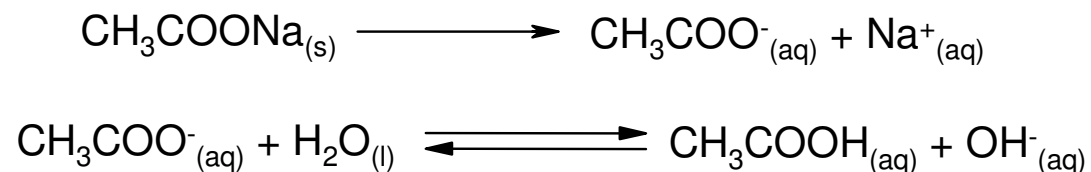
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11,47$$

Verifichiamo le approssimazioni:

$$\bullet [\text{NH}_3]_{\text{eq}} = [\text{NH}_3]_0 - [\text{OH}^-] = 0,5 - 2,96 \times 10^{-3} \approx 0,5 \text{ M}$$

$$\bullet [\text{OH}^-]_{\text{NH}_3} = 2,96 \times 10^{-3} \text{ M} \gg 10^{-7} \text{ M} = [\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}}$$

Es. 3: Calcolare il pH di una soluzione acquosa 0,2 M di CH_3COONa , nota $K_A(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,86 \times 10^{-5}$ M.



$$K_A \times K_B = K_W$$

$$K_B(\text{CH}_3\text{COO}^-) = K_W / K_A(\text{CH}_3\text{COOH}) = 5,37 \times 10^{-10} \text{ M}$$

Hp • $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} \approx [\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 = [\text{CH}_3\text{COONa}]_0$

• $[\text{OH}^-]_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \gg [\text{OH}^-]_W$ i.e. $[\text{OH}^-]_{\text{tot}} \approx [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$

$$[\text{OH}^-] = ([\text{CH}_3\text{COONa}]_0 K_B)^{1/2} = (0,2 \times 5,37 \times 10^{-10})^{1/2} = 1,04 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 4,98$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 9,02$$

Es. 4: Calcolare il pH di una soluzione acquosa 0,01 M di un acido HA, nota $K_A = 0,01$ M.

L'ipotesi $[HA]_{eq} \approx [HA]_0$ NON vale!

$$K_A = [A^-][H_3O^+]_{TOT}/[HA] = [A^-][H_3O^+]_{HA}/[HA] = [H_3O^+]^2/[HA] = [H_3O^+]^2/([HA]_0 - [H_3O^+])$$

$$[H_3O^+] = x$$

$$10^{-2} = x^2/(10^{-2} - x)$$

$$(10^{-2} - x) \times 10^{-2} = x^2$$

$$x^2 + 10^{-2} x - 10^{-4} = 0 \longrightarrow$$

$$x_{1,2} = [-10^{-2} \pm \sqrt{(10^{-4} + 4 \times 10^{-4})}]/2$$

$$x_{1,2} = [-10^{-2} \pm \sqrt{5 \times 10^{-2}}]/2$$

$$x_1 = [-10^{-2} - \sqrt{5 \times 10^{-2}}]/2 \text{ negativo!}$$

$$x_2 = [-10^{-2} + \sqrt{5 \times 10^{-2}}]/2 = 0,62 \times 10^{-2} \text{ M} = 6,2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+] = 2,21$$

Si noti che $\text{pH} = -\log([HA]_0 \times K_A)^{1/2} = 2$

Es. 5: Calcolare il pH di una soluzione acquosa 0,001 M di una base BOH, nota $K_B = 1,3 \times 10^{-2}$ M.

L'ipotesi $[\text{BOH}]_{\text{eq}} \approx [\text{BOH}]_0$ NON vale!

$$K_B = [\text{B}^+][\text{OH}^-]_{\text{TOT}} / [\text{BOH}] = [\text{B}^+][\text{OH}^-]_{\text{BOH}} / [\text{BOH}] = [\text{OH}^-]^2 / [\text{BOH}] = [\text{OH}^-]^2 / ([\text{BOH}]_0 - [\text{OH}^-])$$

$$[\text{OH}^-] = x$$

$$1,3 \times 10^{-2} = x^2 / (10^{-3} - x) \quad x_{1,2} = [-1,3 \times 10^{-2} \pm \sqrt{((1,3)^2 \times 10^{-4} + 4 \times 1,3 \times 10^{-5})}] / 2$$

$$(10^{-3} - x) \times 1,3 \times 10^{-2} = x^2 \quad x_{1,2} = [-1,3 \times 10^{-2} \pm \sqrt{(1,7 \times 10^{-4} + 0,52 \times 10^{-4})}] / 2$$

$$x^2 + 1,3 \times 10^{-2} x - 1,3 \times 10^{-5} = 0 \rightarrow x_1 = [-1,3 \times 10^{-2} - 10^{-2} \sqrt{2,21}] / 2 \text{ negativo!}$$

$$x_2 = [-1,3 \times 10^{-2} + 1,5 \times 10^{-2}] / 2 = 9,5 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \log[\text{OH}^-] = 12,98$$

Es. 6: Calcolare il pH di una soluzione acquosa 10^{-6} M di un acido HA, nota $K_A = 10^{-6}$ M.

L'ipotesi $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HA}} \gg [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{W}}$ *i.e.* $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{tot}} \approx [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HA}}$ NON vale!

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOT}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HA}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Acqua}}$$

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

$$K_A = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOT}} ([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOT}} - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Acqua}})/[\text{HA}]$$

$$K_A = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOT}} ([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOT}} - [\text{OH}^-]_{\text{Acqua}})/[\text{HA}]$$

$$K_A = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOT}} ([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOT}} - K_w/[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOT}})/[\text{HA}]$$

$$K_A = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOT}} ([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOT}} - K_w/[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOT}})/([\text{HA}]_0 - [\text{A}^-])$$

$$K_A = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOT}} ([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOT}} - K_w/[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOT}})/([\text{HA}]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOT}} + K_w/[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOT}})$$

Equazione di III grado!

Riassumendo...

Acido debole monoprotico:

1. Valgono entrambe le approssimazioni:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = ([\text{HA}]_0 \times K_A)^{1/2}$$

2. Non vale la prima approssimazione:

$$K_A = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / ([\text{HA}]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+])$$

3. Non vale la seconda approssimazione:

$$K_A = \{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOT}} \times ([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOT}} - K_w / [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOT}})\} / \{[\text{HA}]_0 - ([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOT}} - K_w / [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOT}})\}$$

Base debole monoprotica:

1. Valgono entrambe le approssimazioni:

$$[\text{OH}^-] = ([\text{BOH}]_0 \times K_B)^{1/2}$$

2. Non vale la prima approssimazione:

$$K_B = [\text{OH}^-]^2 / ([\text{BOH}]_0 - [\text{OH}^-])$$

3. Non vale la seconda approssimazione:

$$K_B = \{[\text{OH}^-]_{\text{TOT}} \times ([\text{OH}^-]_{\text{TOT}} - K_w / [\text{OH}^-]_{\text{TOT}})\} / \{[\text{BOH}]_0 - ([\text{OH}^-]_{\text{TOT}} - K_w / [\text{OH}^-]_{\text{TOT}})\}$$

Il Grado di Dissociazione

Si definisce GRADO DI DISSOCIAZIONE (α) la grandezza

$$\alpha = (\text{n}^\circ \text{ moli dissociate} / \text{n}^\circ \text{ moli iniziali})$$

Per un acido debole monoprotico

$$\alpha = [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HA}]_0 = [\text{A}^-] / [\text{AH}]_0$$

Da cui

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha \times [\text{AH}]_0$$

$$[\text{A}^-] = \alpha \times [\text{AH}]_0$$

$$[\text{HA}]_{\text{eq}} = [\text{AH}]_0 - [\text{A}^-] = [\text{AH}]_0 - \alpha \times [\text{AH}]_0 = [\text{AH}]_0 \times (1 - \alpha)$$

$$K_A = [\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HA}]_{\text{eq}} = (\alpha \times [\text{AH}]_0)^2 / ([\text{AH}]_0 \times (1 - \alpha)) = (\alpha^2 \times [\text{AH}]_0) / (1 - \alpha)$$

Spesso posso approssimare

$$K_A = (\alpha^2 \times [\text{AH}]_0) / 1$$

$$\text{Ovvero } \alpha = (K_A / [\text{AH}]_0)^{1/2}$$

Riprendiamo:

$$\alpha = (K_A / [AH]_0)^{1/2}$$

1. α diminuisce se aumento $[AH]_0$
2. α aumenta se diminuisco $[AH]_0$: per la legge di azione di massa (o principio di Le Chatelier) se diluisco, sposto la reazione verso la formazione di un numero maggiore di moli dissociate, i.e. verso destra.

Analogamente, per una base debole:

$$K_B = (\alpha^2 \times [BOH]_0) / (1 - \alpha)$$

Es. 1: Calcolare la concentrazione degli ioni idronio di una soluzione di acido acetico (CH_3COOH) 2 M, nota $K_A = 1,8 \times 10^{-5}$ M. A 100 mL di tale soluzione, vengono aggiunti 750 mL di acqua. Calcolare la concentrazione degli ioni idronio dopo la diluizione. Calcolare il grado di dissociazione prima e dopo la diluizione.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_A \times [\text{CH}_3\text{COOH}]_0)^{1/2} = (1,8 \times 10^{-5} \times 2)^{1/2} = 6,1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = V \times M = 0,1 \times 2 = 0,2 \text{ mol}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{new}} = \text{mol}/V = 0,2 / (0,100 + 0,750) = 0,24 \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_A \times [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{new}})^{1/2} = (1,8 \times 10^{-5} \times 0,24)^{1/2} = 2,1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\alpha = (K_A / [\text{AH}]_0)^{1/2}$$

$$\alpha_i = (1,8 \times 10^{-5} / 2)^{1/2} = 3,0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\alpha_f = (1,8 \times 10^{-5} / 0,24)^{1/2} = 8,7 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Idrolisi

Si definisce IDROLISI la reazione tra il sale di un acido debole (o di una base debole) e l'acqua atta a ripristinare, almeno in parte, l'acido debole (o la base debole).

1. Sale di un acido forte e di una base forte: NaCl



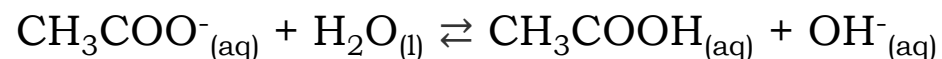
Poiché HCl è un acido forte, Cl^- non ha alcuna tendenza a comportarsi da base.

Analogamente, poiché NaOH è una base forte, Na^+ non ha alcuna tendenza a comportarsi da acido.

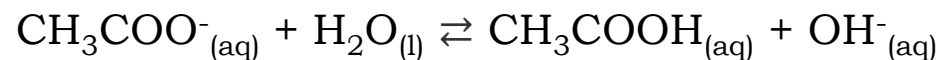
2. Sale di un acido debole e di una base forte: CH_3COONa



Poiché CH_3COOH è un acido debole, CH_3COO^- ha tendenza a comportarsi da base debole:



Si parla di IDROLISI BASICA



A questo equilibrio associo la costante

$$K_i = ([\text{CH}_3\text{COOH}] \times [\text{OH}^-]) / [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$$K_i = ([\text{CH}_3\text{COOH}] \times [\text{OH}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]) / ([\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]) = K_w / K_A = K_B$$

Trattare un sale di un acido è come trattare la sua base coniugata:

1. Se l'acido è forte, $K_A \rightarrow \text{infinito}$ e $K_i = K_B \rightarrow 0$.
2. Se l'acido è debole, $K_i = K_B = K_w / K_A$

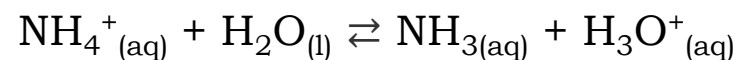
Posso definire il GRADO DI IDROLISI (α):

$$K_i = K_B = (\alpha^2 \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]_0) / (1 - \alpha)$$

3. Sale di un acido forte e di una base debole: NH_4Cl



Poiché NH_3 è una base debole, NH_4^+ ha tendenza a comportarsi da acido debole:



Si parla di IDROLISI ACIDA

$$K_i = ([\text{NH}_3] \times [\text{H}_3\text{O}^+]) / ([\text{NH}_4^+]) = ([\text{NH}_3] \times [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]) / ([\text{NH}_4^+] \times [\text{OH}^-]) = K_w / K_B = K_A$$

Trattare un sale di una base è come trattare il suo acido coniugato:

1. Se la base è forte, $K_B \rightarrow \text{infinito}$ e $K_i = K_A \rightarrow 0$.
2. Se la base è debole, $K_i = K_A = K_w / K_B$

Posso definire il GRADO DI IDROLISI (α):

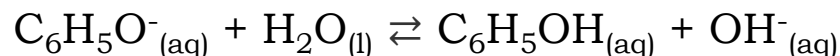
$$K_i = K_A = (\alpha^2 \times [\text{NH}_4^+]_0) / (1 - \alpha)$$

Es. 1: Trovare il grado di idrolisi di una soluzione acquosa 0,1 M di cloruro di ammonio, sapendo che $K_{\text{NH}_3} = 2,5 \times 10^{-5}$ M.

$$\alpha = (K_i / [\text{NH}_4^+]_0)^{1/2} = (K_w / K_B / [\text{NH}_4^+]_0)^{1/2} = (10^{-14} / 2,5 \times 10^{-5} / 10^{-1})^{1/2}$$

$$\alpha = (10^{-14} / 2,5 \times 10^{-5} / 10^{-1})^{1/2} = 6,3 \times 10^{-5}$$

Es. 2: Il pH di una soluzione acquosa 10^{-2} M di fenato di sodio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$) è 10,81. Trovare la costante di dissociazione acida del fenolo ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$).



$$K_i = ([\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] \times [\text{OH}^-]) / [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-] = [\text{OH}^-]^2 / ([\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-]_0 - [\text{OH}^-])$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-(14-\text{pH})} = 10^{-3,19} = 6,5 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$K_i = (6,5 \times 10^{-4})^2 / (10^{-2} - 6,5 \times 10^{-4}) = 4,5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

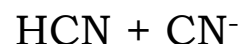
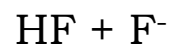
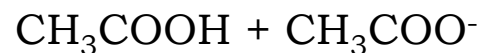
$$K_A = K_w / K_i = 2,2 \times 10^{-10} \text{ M}$$

Soluzioni Tampone

Si definiscono **SOLUZIONI TAMPONE** quelle soluzioni tali che per diluizione o piccole aggiunte di acido o base forte non cambiano sensibilmente il pH.

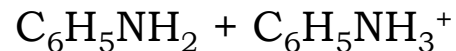
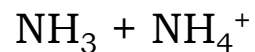
Si preparano miscelando:

- Acido debole + suo sale in rapporto di concentrazione nell'intervallo 0,1-10



.....

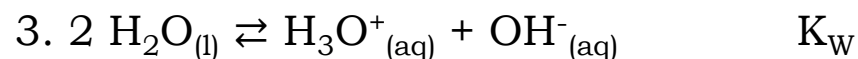
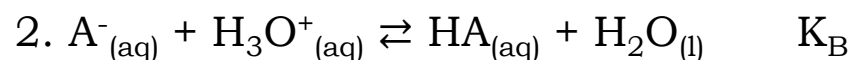
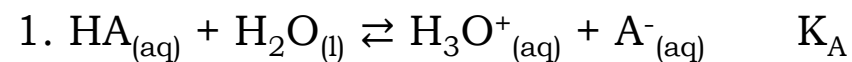
- Base debole + suo sale in rapporto di concentrazione nell'intervallo 0,1-10



.....

Per capire il comportamento di un tampone, si consideri una soluzione acquosa di un acido debole HA e della sua base coniugata.

Simultaneamente, si instaurano gli equilibri:



L'equilibrio 1 è depresso, in quanto A^- è presente in quantità elevata. Vale l'ipotesi

$$[\text{HA}]_{\text{eq}} = [\text{HA}]_0$$

L'equilibrio 2 è depresso, in quanto HA è presente in quantità elevata. Vale l'ipotesi

$$[\text{A}^-]_{\text{eq}} = [\text{A}^-]_0$$

Ovvero

$$K_A = [\text{A}^-]_{\text{eq}}[\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HA}]_{\text{eq}} = [\text{A}^-]_0[\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HA}]_0$$

Riprendiamo:

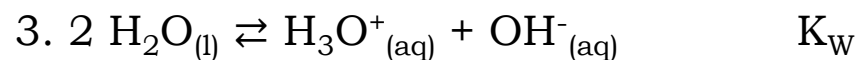
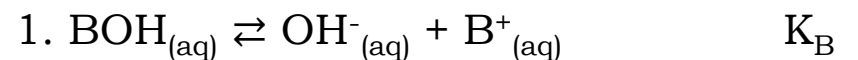
$$K_A = [A^-]_0[H_3O^+]/[HA]_0$$

$$\log K_A = \log[A^-]_0/[HA]_0 + \log[H_3O^+]$$

$$pK_A = -\log [A^-]_0/[HA]_0 + pH$$

$$\mathbf{pH = pK_A - \log [HA]_0/[A^-]_0} \quad \mathbf{Equazione di Henderson-Hasselbach}$$

Per un tampone preparato con una base debole BOH e il suo acido coniugato, per cui si hanno gli equilibri simultanei



Vale

$$\mathbf{pOH = pK_B - \log [BOH]_0/[B^+]_0}$$

Si considerino i due equilibri presenti simultaneamente in soluzione acquosa:



$$\text{pH}_i = \text{pK}_A - \log [\text{HA}]_0 / [\text{A}^-]_0$$

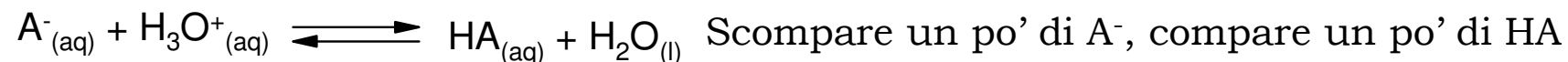
a) AGGIUNTA di $[\text{OH}^-]$:



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

$$\text{pH}_f = \text{pK}_A - \log ([\text{HA}]_0 - [\text{OH}^-]) / ([\text{A}^-]_0 + [\text{OH}^-])$$

b) AGGIUNTA di $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

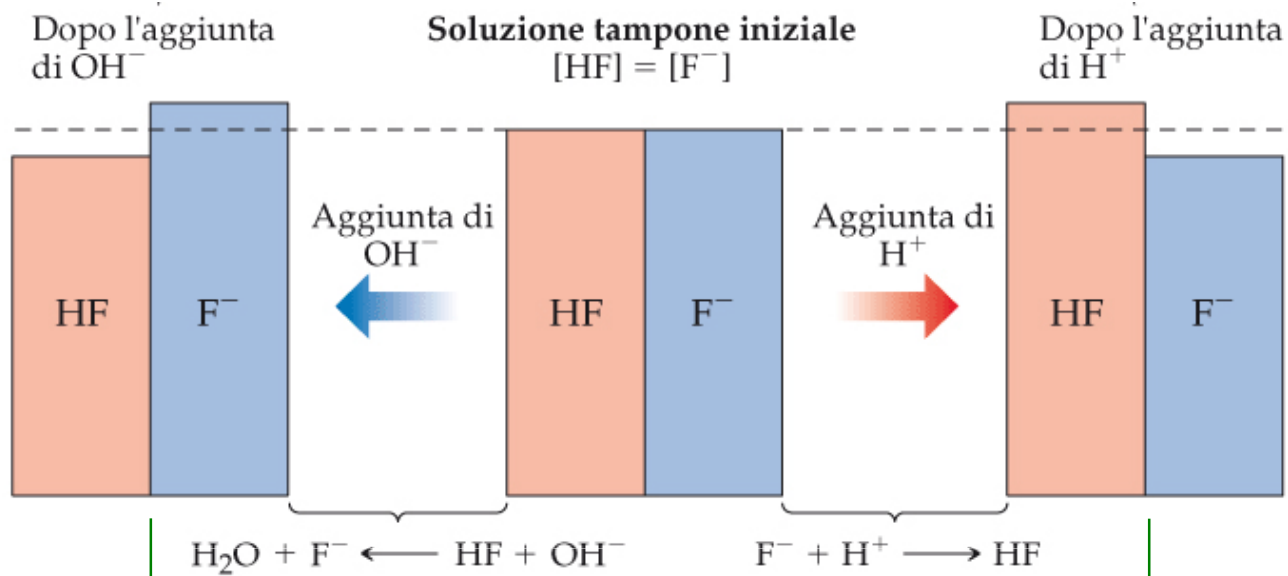


$$K = 1 / K_A \gg 1 \quad (10^4 - 10^{10})$$

$$\text{pH}_f = \text{pK}_A - \log ([\text{HA}]_0 + [\text{H}_3\text{O}^+]) / ([\text{A}^-]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+])$$

c) AGGIUNTA di H_2O :

$$\text{pH}_f = \text{pK}_A - \log [n_{\text{HA}} / V] / [n_{\text{A}^-} / V] = \text{pK}_A - \log n_{\text{HA}} / n_{\text{A}^-}$$



La presenza di HF contrasta in parte l'aggiunta di base: il pH aumenta di poco

La presenza di F^- contrasta in parte l'aggiunta di acido: il pH diminuisce di poco

Quando $[AH]_0 = [A^-]_0$ si ha: $pH = pK_A$

Quando $[BOH]_0 = [B^+]_0$ si ha: $pOH = pK_B$

Si parla di **TAMPONI EQUIMOLECOLARI**

Riscriviamo l'equazione di Henderson-Hasselbach come

$$pH = pK_A - \log (c + x)/(c - x)$$

Si definisce **POTERE TAMPONANTE** (PT) la grandezza

$$PT = D^{-1} = \left| dpH/dx \right|^{-1}$$

Si può verificare che

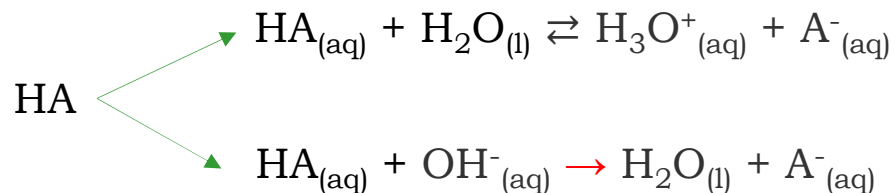
$$D = [2c/(c^2 - x^2)]$$

D è minimo, ovvero PT è massimo, quando $x = 0$: riformulando, il potere tamponante è massimo quando il tampone è equimolecolare.

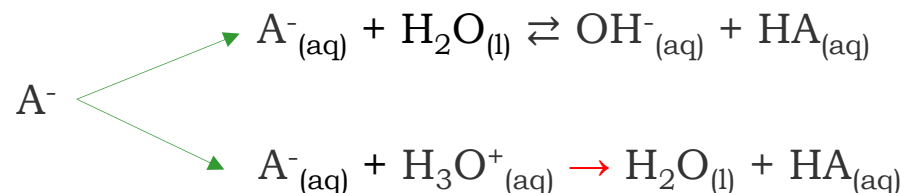
In generale, si possono preparare tamponi acidi:

1. Acido debole + base coniugata

2. Acido debole + base forte in difetto



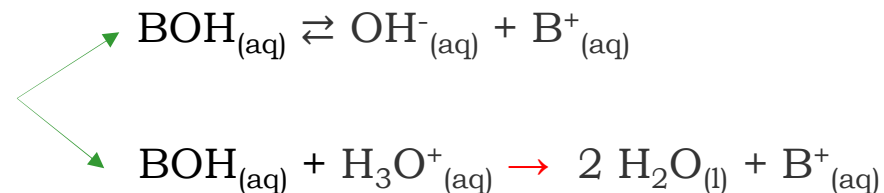
3. Base debole + acido forte in difetto



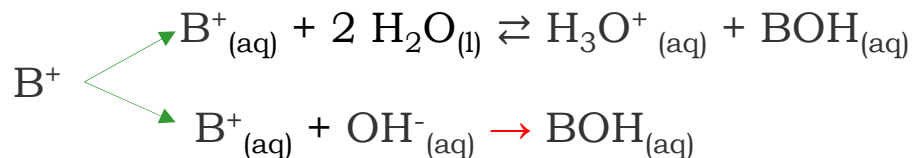
In generale, si possono preparare tamponi basici:

1. Base debole + acido coniugato

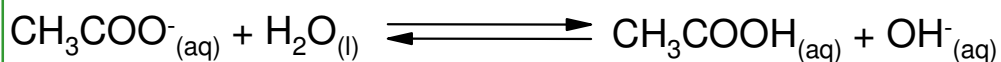
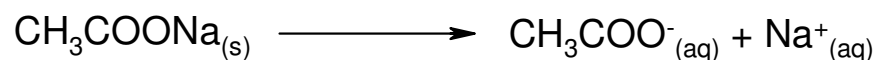
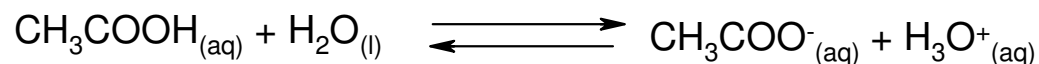
2. Base debole + acido forte in difetto BOH



3. Acido coniugato + base forte in difetto



Es. 1a: Calcolare il pH di una soluzione acquosa ottenuta mescolando 20 mL di CH_3COOH 0,5 M e 10 mL di CH_3COONa 0,7 M, nota $K_A(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,86 \times 10^{-5}$ M.



$$\text{pH}_{(\text{tampono})} = \text{p}K_A - \log [\text{acido}]/[\text{sale}]$$

$$V(\text{soluz})_f = V(\text{CH}_3\text{COOH}) + V(\text{CH}_3\text{COONa}) = 20 \text{ mL} + 10 \text{ mL} = 30 \text{ mL}$$

$$\begin{aligned} M(\text{CH}_3\text{COOH})_f &= \text{mol}(\text{CH}_3\text{COOH})_i / V(\text{soluz})_f = M(\text{CH}_3\text{COOH})_i \times V(\text{CH}_3\text{COOH})_i / V(\text{soluz})_f = \\ &= 0,5 \text{ mmol mL}^{-1} \times 20 \text{ mL} / 30 \text{ mL} = 0,333 \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M(\text{CH}_3\text{COONa})_f &= \text{mol}(\text{CH}_3\text{COONa})_i / V(\text{soluz})_f = M(\text{CH}_3\text{COONa})_i \times V(\text{CH}_3\text{COONa})_i / V(\text{soluz})_f = \\ &= 0,7 \text{ mmol mL}^{-1} \times 10 \text{ mL} / 30 \text{ mL} = 0,233 \text{ M} \end{aligned}$$

$$\text{pH}_{(\text{tampono})} = \text{p}K_A - \log [\text{acido}]/[\text{sale}] = -\log(1,86 \times 10^{-5}) - \log (0,333/0,233)$$

$$= 4,73 - 0,16 = \mathbf{4,57} \quad \mathbf{\underline{\text{Acido}}}$$

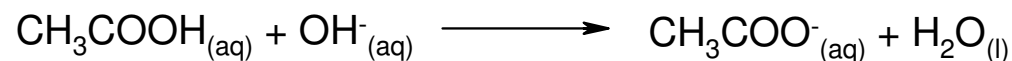
Es. 1b: Si aggiungono 200 mL di acqua. Ricalcolare il pH.

$$V(\text{soluz})_f = 230 \text{ mL}$$

$$\text{pH}_{(\text{tampono})} = \text{pK}_A - \log \frac{\text{mol}(\text{acido})}{\text{mol}(\text{sale})} = \mathbf{4,57}$$

Acido **non dipende dal volume della soluzione**

Es. 1c: Si aggiungono, alla soluzione Es. 1b, 10 mL di NaOH 0,1 M. Ricalcolare il pH.

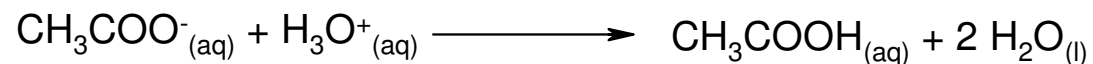


	CH₃COOH	OH⁻	CH₃COO⁻	H₂O
mmol iniziali	10	1	7	---
mmol reagite	-1	-1	+1	+1
mmol finali	9	---	8	1

$$\text{pH}_{(\text{tampono})} = \text{pK}_A - \log \frac{\text{mol}(\text{acido})}{\text{mol}(\text{sale})} = 4,73 - \log(9/8) = \mathbf{4,68}$$

Dopo aggiunta di base forte: Acido

Es. 1d: Si aggiungono, alla soluzione Es. 1c, 20 mL di HCl 0,1 M. Ricalcolare il pH.

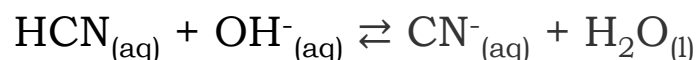


	CH₃COO⁻	H₃O⁺	CH₃COOH	H₂O
mmol iniziali	8	2	9	---
mmol reagite	-2	-2	+2	+4
mmol finali	6	---	11	4

$$\text{pH}_{(\text{tampone})} = \text{pK}_A - \log \frac{\text{mol}(\text{acido})}{\text{mol}(\text{sale})} = 4,73 - \log(11/6) = \mathbf{4,47}$$

Dopo aggiunta di acido forte: Acido

Es. 2: Calcolare il pH di una soluzione ottenuta miscelando 10 mL di NaOH 0,05 M e 10 mL di HCN 0,1 M, nota $K_A(\text{HCN}) = 1,1 \times 10^{-9}$ M.



$$K = \frac{[\text{CN}^{-}]}{([\text{HCN}][\text{OH}^{-}])} = \frac{([\text{CN}^{-}][\text{H}_3\text{O}^{+}])}{([\text{HCN}][\text{OH}^{-}] [\text{H}_3\text{O}^{+}])} = \frac{K_A(\text{HCN})}{K_W} = 1,1 \times 10^5 \text{ M}$$

La reazione va a completezza.

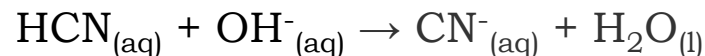
	OH⁻	HCN	CN⁻	H₂O
mmol iniziali	0,5	1	---	---
mmol reagite	-0,5	-0,5	+0,5	+0,5
mmol finali	---	0,5	0,5	0,5

$$[\text{CN}^{-}] = 0,5/20 = 0,025 \text{ M}$$

$$[\text{HCN}] = 0,5/20 = 0,025 \text{ M}$$

$$\text{Tampone equimolecolare: } \text{pH} = \text{p}K_A = -\log(1,1 \times 10^{-9}) = 8,96$$

Es. 3: Calcolare il pH di una soluzione ottenuta miscelando 20 mL di NaOH 0,05 M e 10 mL di HCN 0,1 M, nota $K_A(\text{HCN}) = 1,1 \times 10^{-9}$ M.



	OH⁻	HCN	CN⁻	H₂O
mmol iniziali	1	1	---	---
mmol reagite	-1	-1	+1	+1
mmol finali	---	---	1	1

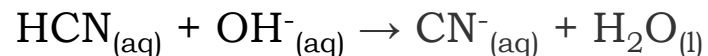
[HCN] trascurabile

$[\text{CN}^{-}] = 1/30 = 0,033$ M si instaura l'equilibrio: $\text{CN}^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{HCN}_{(\text{aq})} + \text{OH}^{-}_{(\text{aq})}$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log([\text{BOH}]_0 \times K_B)^{1/2} = 14 + \log([\text{BOH}]_0 \times K_W/K_A)^{1/2}$$

$$\text{pH} = 14 + \log(0,033 \times 10^{-14}/1,1 \times 10^{-9})^{1/2} = 10,74$$

Es. 4: Calcolare il pH di una soluzione ottenuta miscelando 30 mL di NaOH 0,05 M e 10 mL di HCN 0,1 M, nota $K_A(\text{HCN}) = 1,1 \times 10^{-9}$ M.



	OH⁻	HCN	CN⁻	H₂O
mmol iniziali	1,5	1	---	---
mmol reagite	-1	-1	+1	+1
mmol finali	0,5	---	1	1

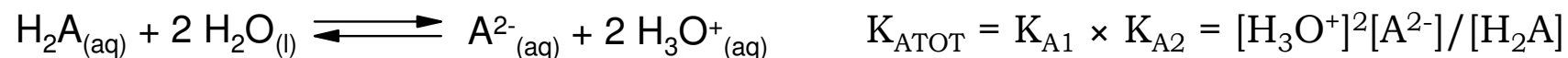
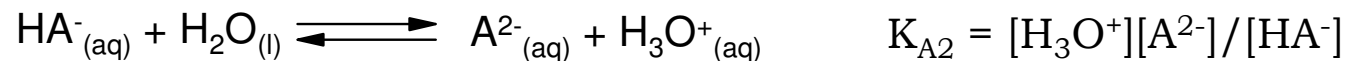
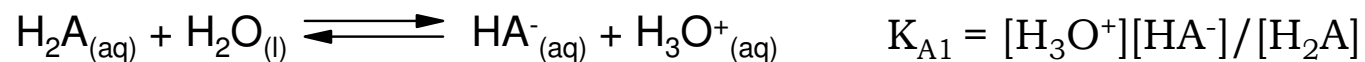
$$[\text{CN}^{-}] = 1/40 = 0,025 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^{-}] = 0,5/40 = 0,0125 \text{ M}$$

Trascuriamo, in prima approssimazione, il contributo al pH della base debole CN⁻.

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log[\text{OH}^{-}] = 12,10$$

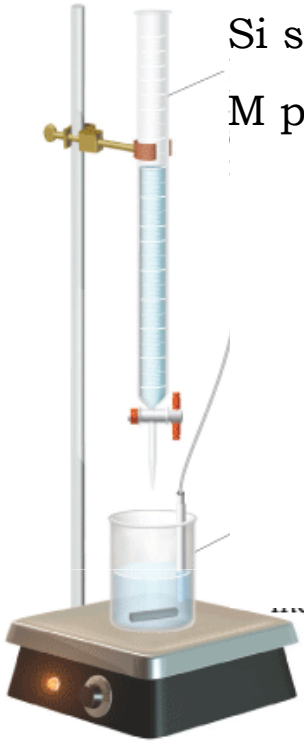
Acidi Poliprotici



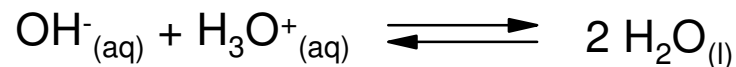
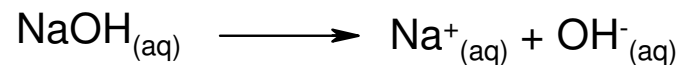
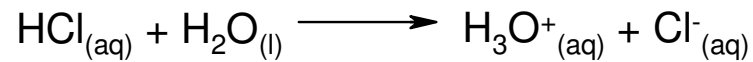
Acido	Formula	pK _{A1}	pK _{A2}	pK _{A3}
Solforico	H ₂ SO ₄	Forte	1,92	
Ossalico	(COOH) ₂	1,23	4,19	
Solforoso	H ₂ SO ₃	1,81	6,91	
Fosforoso	H ₃ PO ₃	2,00	6,59	
Fosforico	H ₃ PO ₄	2,12	7,21	12,67
Tartarico	C ₄ H ₆ O ₆	3,22	4,82	
Carbonico	H ₂ CO ₃	6,37	10,25	
Solfidrico	H ₂ S	6,88	14,15	

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

Titolazione di Acido Forte con Base Forte



Si supponga di dover stimare la variazione di pH in 100 mL di HCl 0.1 M per aggiunta graduale di NaOH 0,1 M. In soluzione, hanno luogo:



$$K = (K_W)^{-1} = 10^{14} \text{ M}^{-2}$$

1) $V(\text{NaOH}) = 0 \text{ mL}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 1$$

2) $V(\text{NaOH}) = 10 \text{ mL}$

$$\begin{aligned} n(\text{H}_3\text{O}^+) &= n_0(\text{H}_3\text{O}^+) - n(\text{OH}^-) = C_0(\text{H}_3\text{O}^+)V(\text{HCl}) - C_0(\text{OH}^-)V(\text{NaOH}) = \\ &= 0,1 \times 100 \text{ mmol} - 0,1 \times 10 \text{ mmol} = 9 \text{ mmol} \end{aligned}$$

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = n(\text{H}_3\text{O}^+)/V_{\text{TOT}} = 9/110 = 0,0818 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 1,09$$

3) $V(\text{NaOH}) = 20 \text{ mL}$

$$\begin{aligned}n(\text{H}_3\text{O}^+) &= n_0(\text{H}_3\text{O}^+) - n(\text{OH}^-) = C_0(\text{H}_3\text{O}^+)V(\text{HCl}) - C_0(\text{OH}^-)V(\text{NaOH}) = \\ &= 0,1 \times 100 \text{ mmol} - 0,1 \times 20 \text{ mmol} = 8 \text{ mmol}\end{aligned}$$

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = n(\text{H}_3\text{O}^+)/V_{\text{TOT}} = 8/120 = 0,0667 \text{ M} \quad \text{pH} = 1,18$$

4) $V(\text{NaOH}) < 100 \text{ mL}$

$$\begin{aligned}n(\text{H}_3\text{O}^+) &= n_0(\text{H}_3\text{O}^+) - n(\text{OH}^-) = C_0(\text{H}_3\text{O}^+)V(\text{HCl}) - C_0(\text{OH}^-)V(\text{NaOH}) = \\ &= 0,1 \times 100 \text{ mmol} - 0,1 \times V(\text{NaOH}) \text{ mmol}\end{aligned}$$

$$V_{\text{TOT}} = 100 + V(\text{NaOH}) \text{ mL}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = n(\text{H}_3\text{O}^+)/V_{\text{TOT}} = [10 - 0,1 \times V(\text{NaOH})]/[100 + V(\text{NaOH})]$$

V(NaOH), mL	[H ₃ O ⁺], M	pH
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
70	0,0176	1,75
80	0,0111	1,95
90	0,0053	2,28
95	$2,56 \times 10^{-3}$	2,59
99	$5,02 \times 10^{-4}$	3,30
99.9	$5,00 \times 10^{-5}$	4,30
100	10^{-7}	7,00
100.1	$5,00 \times 10^{-5} *$	9,70
101	$5,00 \times 10^{-4} *$	10,70
110	$4,76 \times 10^{-3} *$	11,78

Acido

Neutro

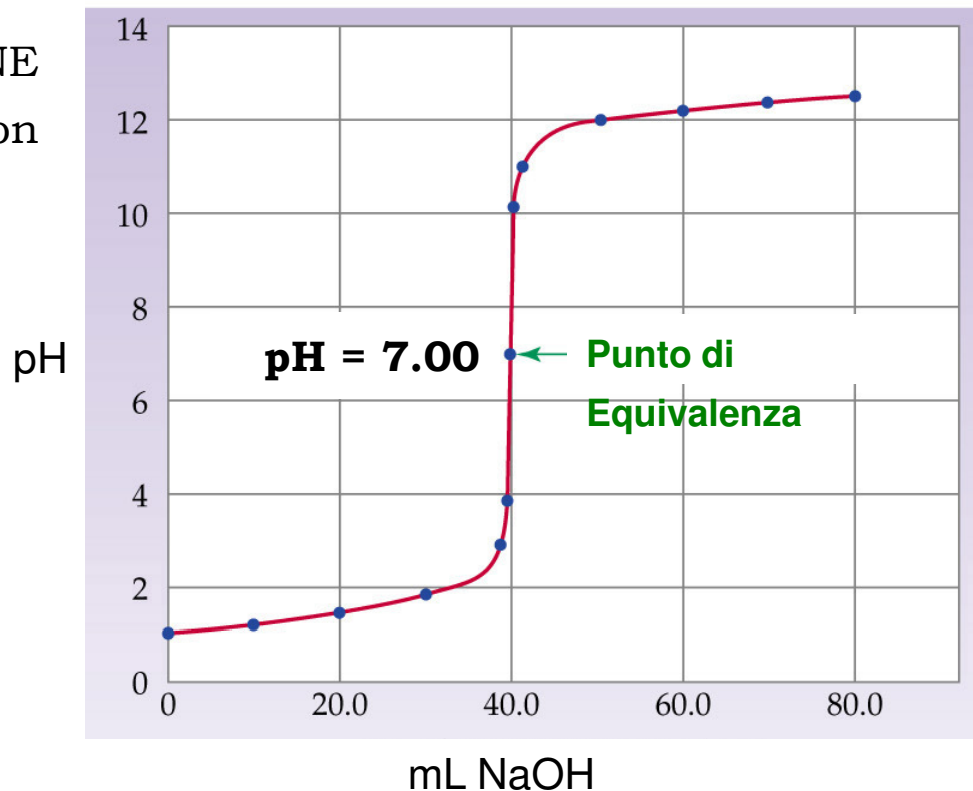
Basico

* [OH⁻]

In eccesso di OH⁻:

$$[\text{OH}^-] = n(\text{OH}^-) / V_{\text{TOT}} = [\text{C}(\text{OH}^-) V(\text{NaOH}) - 0,1 \times 100] / [100 + V(\text{NaOH})]$$

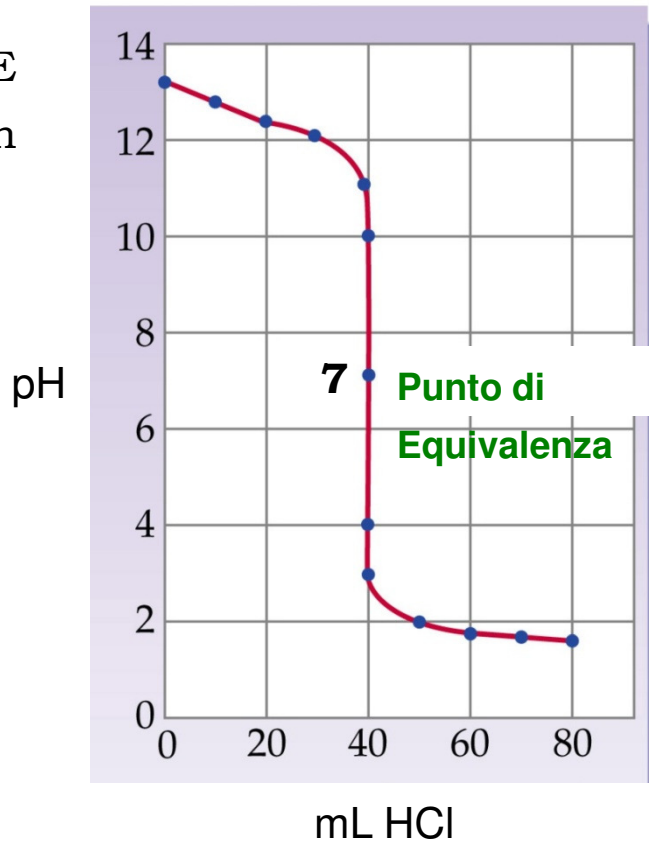
CURVA di TITOLAZIONE
di ACIDO FORTE con
BASE FORTE



Curva di titolazione di 40 mL di HCl 0,1 M mediante NaOH 0,1 M.

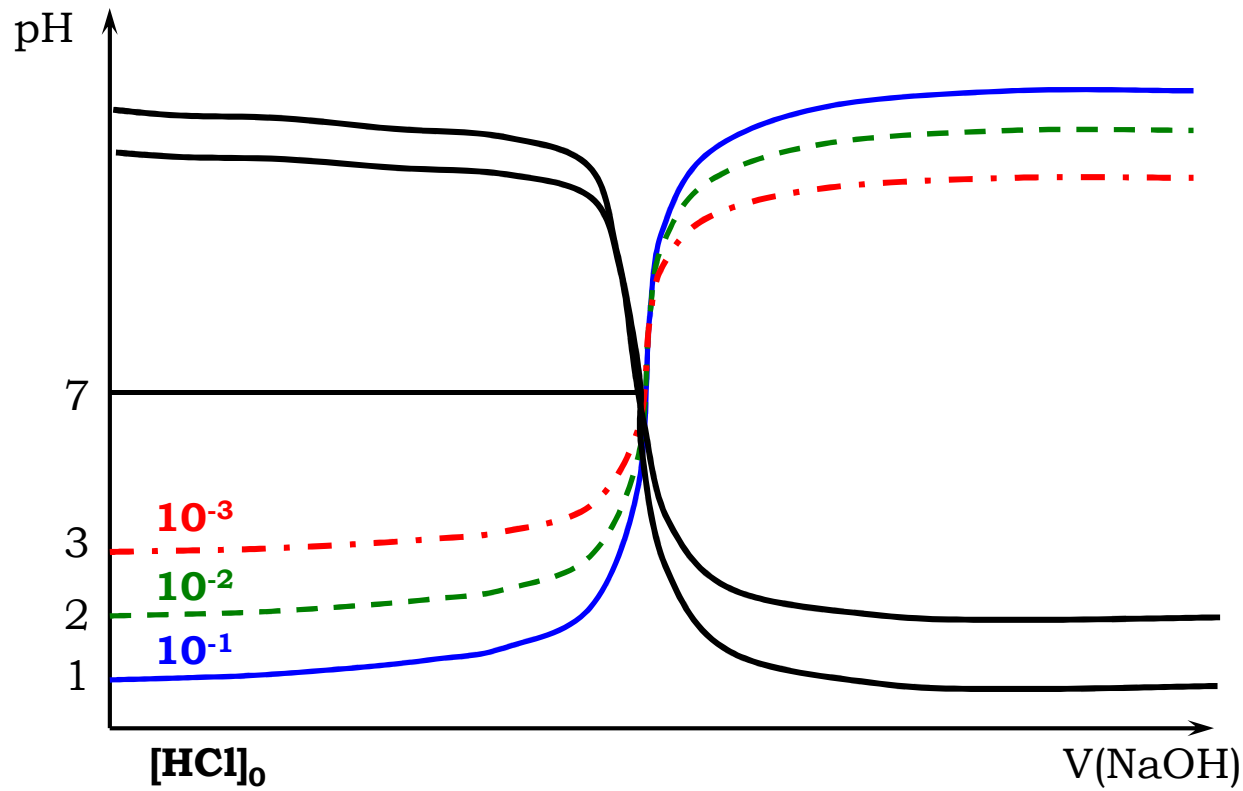
Il pH aumenta gradualmente nelle regioni prima e dopo il punto di equivalenza, in modo brusco in prossimità del punto di equivalenza. Al punto di equivalenza, raggiunto dopo l'aggiunta di 40 mL di NaOH 0,1 M, il pH della soluzione è 7.

CURVA di TITOLAZIONE
di BASE FORTE con
ACIDO FORTE



Curva di titolazione di 40 mL di NaOH 0,1 M mediante HCl 0,1 M.

Il pH decresce gradualmente nelle regioni prima e dopo il punto di equivalenza, in modo brusco in prossimità del punto di equivalenza. Al punto di equivalenza, raggiunto dopo l'aggiunta di 40 mL di HCl 0,1 M, il pH della soluzione è 7.



Al punto di equivalenza, $\text{pH} = 7$, $n_{\text{acido}} = n_{\text{base}}$

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

↓
Incognito

↓
Noti

$$C_{\text{acido}} = C_{\text{base}} V_{\text{base}} / V_{\text{acido}}$$

Titolazione di Acido Debole con Base Forte

Si supponga di dover stimare la variazione di pH in 10 mL CH_3COOH 0,1 M per aggiunta graduale di NaOH 0,1 M

V(NaOH), mL	pH	
0	2,87	Acido debole
1	3,79	Tampone
2	4,13	Tampone
3	4,37	Tampone
4	4,56	Tampone
5	4,74	pH = pK _A Tampone Equimolecolare
6	4,92	Tampone
7	5,11	Tampone
8	5,34	Tampone
9	5,69	Tampone
10	8,72	Idrolisi Basica

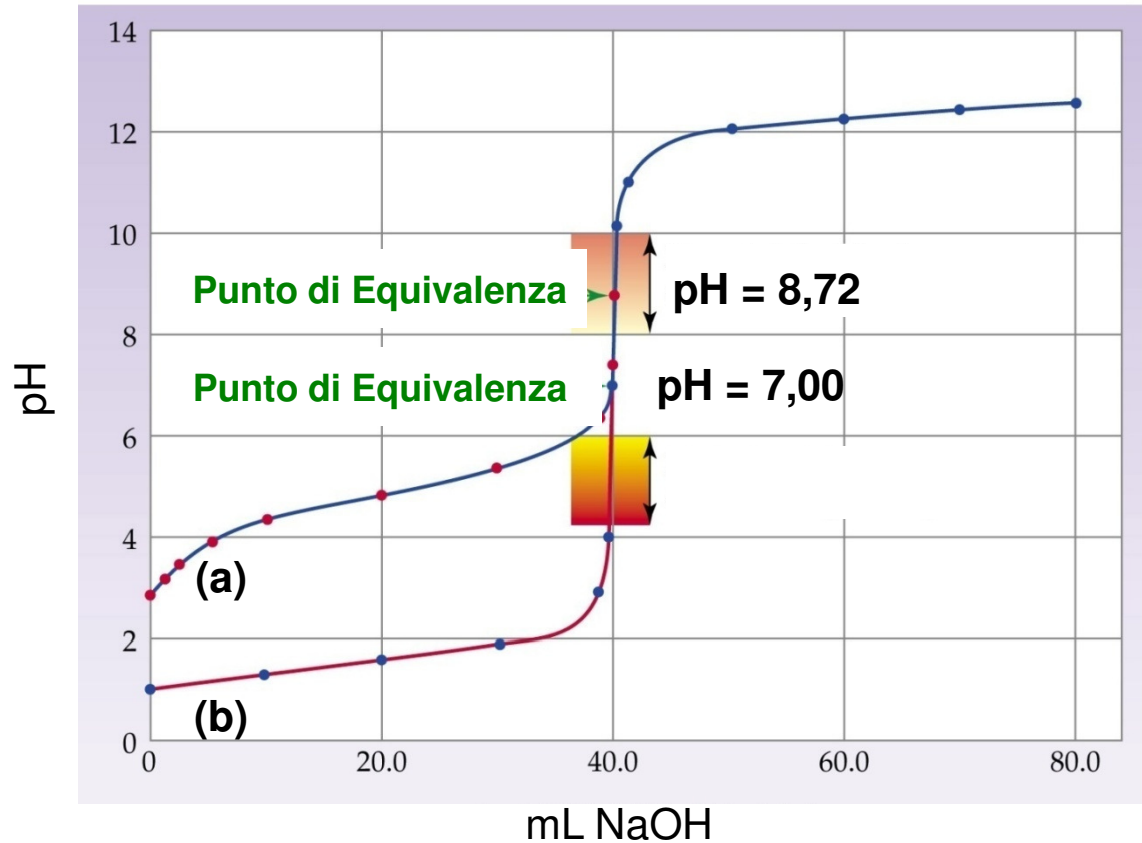
Appena ottenuta idrolisi basica:

$$n(\text{HA}) = 0 \text{ mmol e } n(\text{A}^-) = 1 \text{ mmol}$$

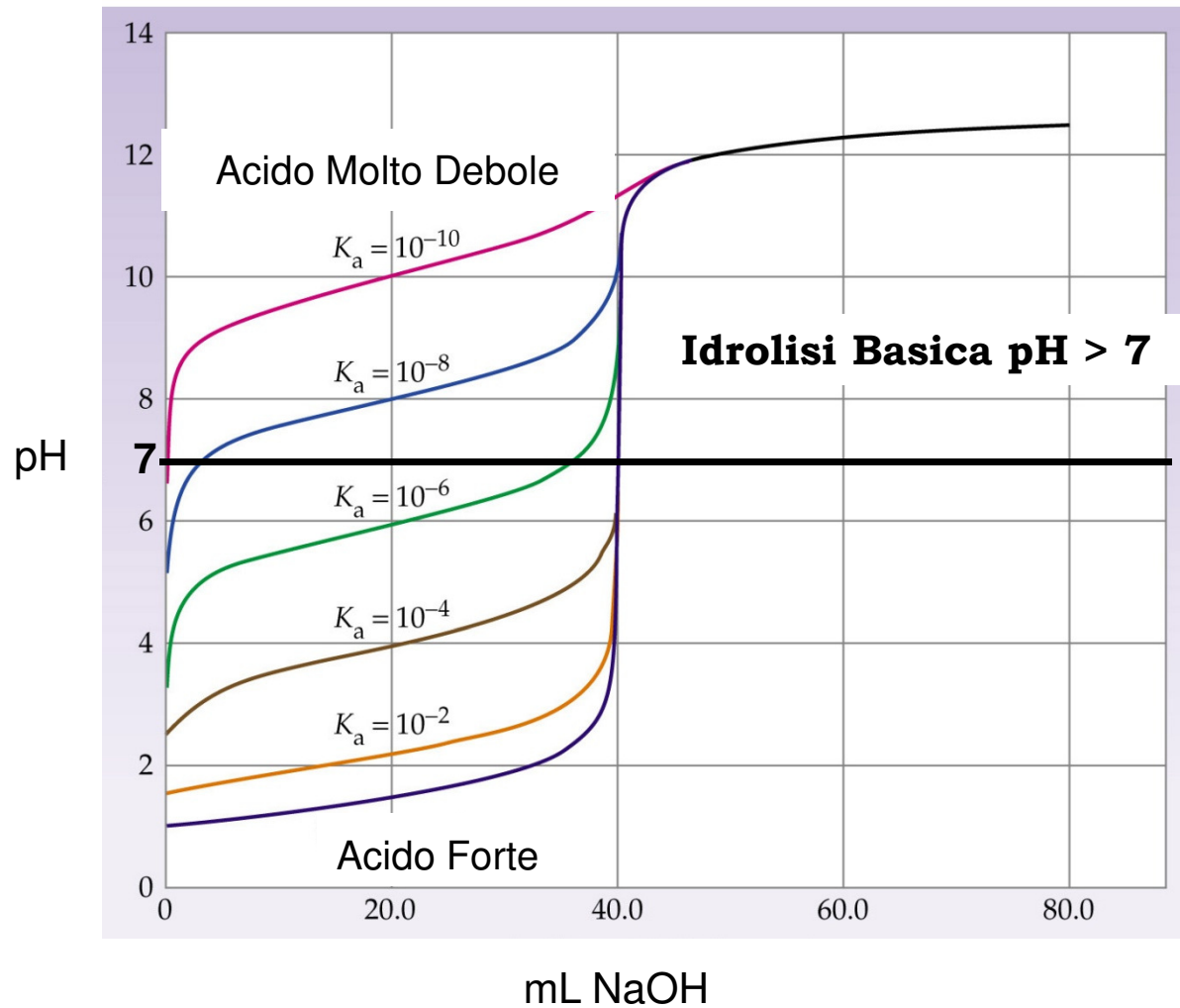
$$V_{\text{tot}} = 20 \text{ mL}$$

$$[\text{OH}^-] = (K_{\text{B}}/V_{\text{tot}})^{1/2} = [(10^{-14}/1,8 \times 10^{-5})/20]^{1/2} = 5,3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 5,28$$

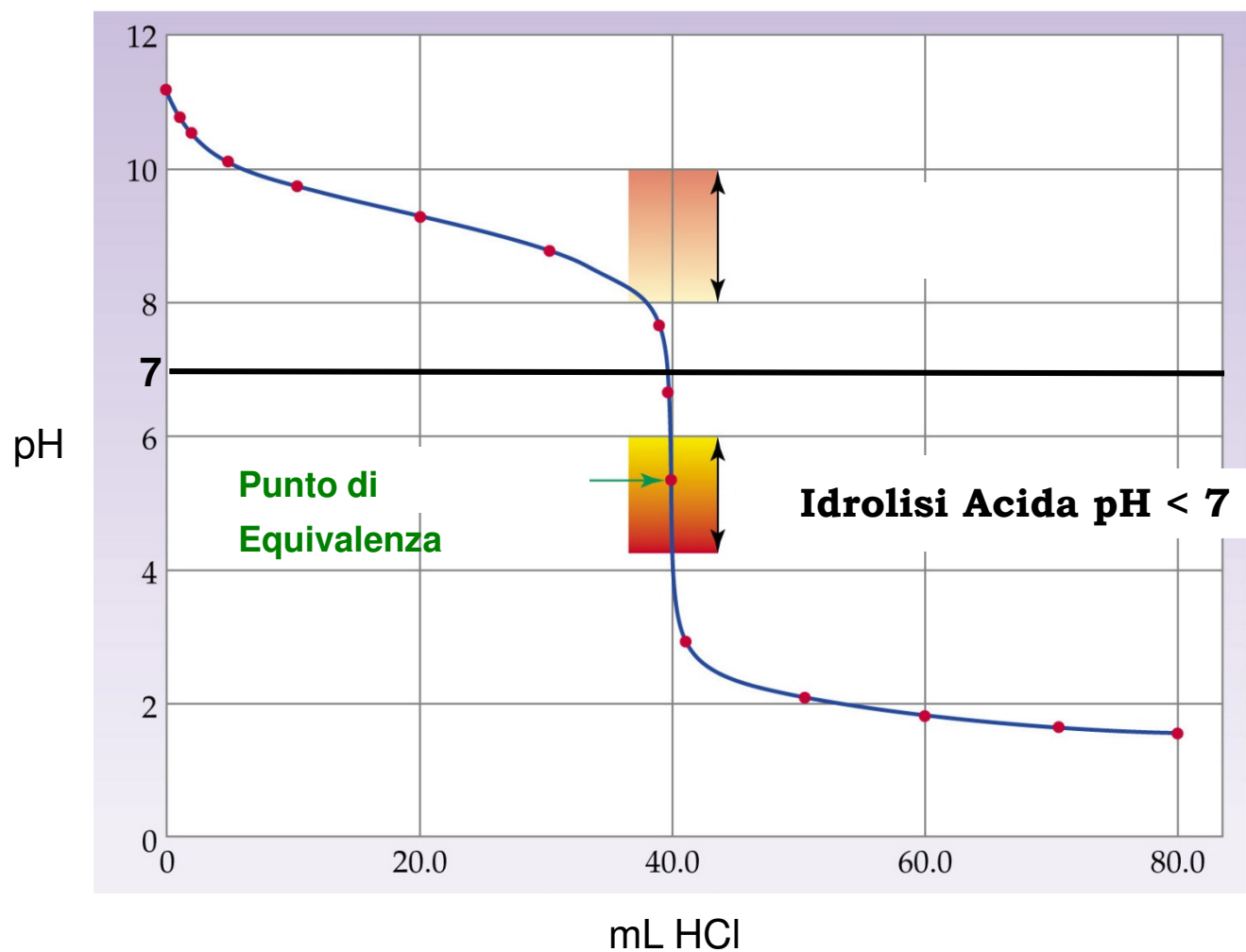


Confronto tra curve di titolazione (a) acido debole-base forte (40 mL di CH_3COOH 0,1 M con NaOH 0,1 M) e (b) acido forte-base forte (40 mL di HCl 0,1 M con NaOH 0,1 M): Al punto di equivalenza, raggiunto dopo l'aggiunta di 40 mL di NaOH , il pH è pari a 8,72 e 7,00, rispettivamente. In una titolazione acido debole-base forte, il pH al punto di equivalenza è > 7 : si ha IDROLISI BASICA.



Quanto minore è K_A , ovvero tanto più debole è l'acido, tanto più è basico il pH presso il punto di equivalenza.

Titolazione di Base Debole con Acido Forte



In una titolazione base debole-acido forte, il pH al punto di equivalenza è minore di 7: si ha IDROLISI ACIDA.

Indicatori di Titolazione Acido-Base

Si definisce INDICATORE di TITOLAZIONE ACIDO-BASE una sostanza HIn dalle caratteristiche di acido o base debole che, aggiunta in piccola quantità ad una soluzione, si colora in funzione del pH.

La forma acida HIn e quella basica In⁻ hanno colori distinti:



$$K_{\text{ind}} / [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{In}^-] / [\text{HIn}]$$

$$\text{pH} - \text{p}K_{\text{ind}} = \log [\text{In}^-] / [\text{HIn}]$$

Per [In⁻] << [HIn] ovvero quando pH < pK_{ind} **prevale la colorazione HIn**

Per [In⁻] >> [HIn] ovvero quando pH > pK_{ind} **prevale la colorazione In⁻**

Esempi di Indicatori di Titolazione Acido-Base

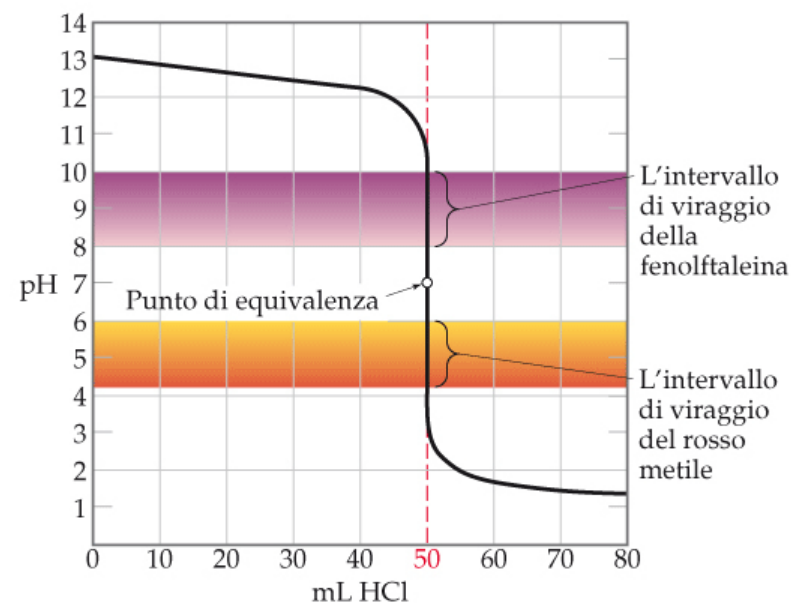
Indicatore	Colore 1	pK_{in}	Colore 2
Blutimolo	Rosso	1,7	Giallo
Metilarancio	Rosso	3,4	Giallo
Blubromofenolo	Giallo	3,9	Blu
Rosso metile	Rosso	5,0	Giallo
Blubromotimolo	Giallo	7,1	Blu
Blutimolo	Giallo	7,9	Blu
Fenolftaleina	Incolore	9,4	Rosa

Intervalli di viraggio di alcuni indicatori

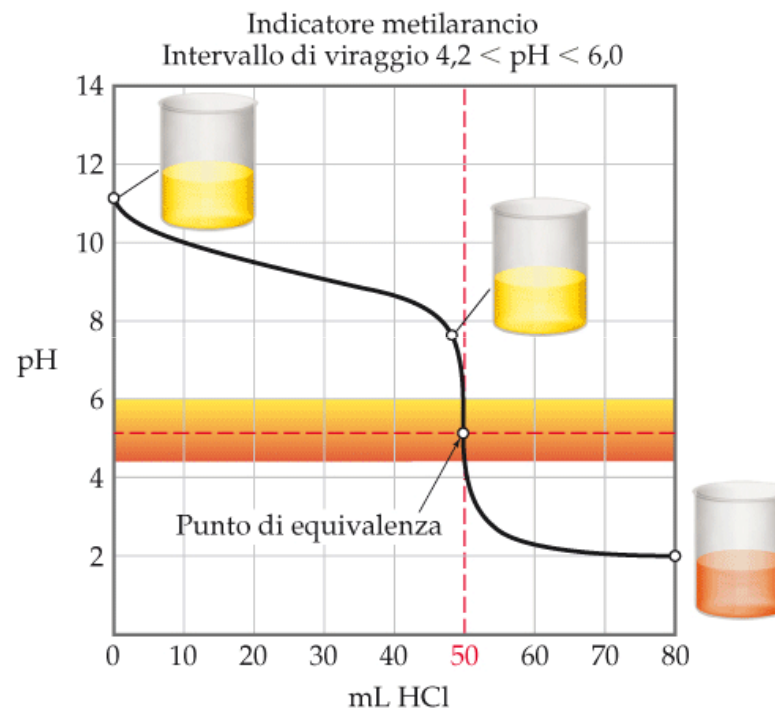
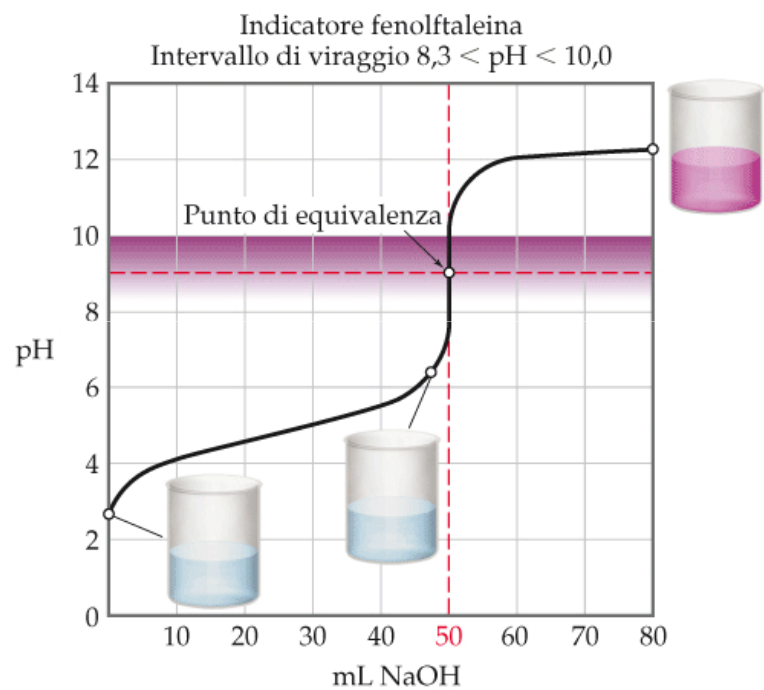
	0	2	4	6	8	10	12	14	
Violetto di metile	Giallo	[Color gradient]		Viola					
Blu di timolo		Rosso	[Color gradient]		Giallo		Giallo	Blu	
Metilarancio			Rosso	[Color gradient]		Giallo			
Rosso di metile				Rosso	[Color gradient]		Giallo		
Blu di bromotimolo					Giallo	[Color gradient]		Blu	
Fenolftaleina					Incolore	[Color gradient]		Rosa	
Giallo di alizarina R						Giallo	[Color gradient]		Rosso

❑ PUNTO di VIRAGGIO: punto nel quale ho una variazione brusca di un parametro fisico. Dovrebbe essere il più vicino possibile al punto di equivalenza.

❑ INTERVALLO DI VIRAGGIO: $pK_{in} - 1$;
 $pK_{in} + 1$



Come scegliere un indicatore?

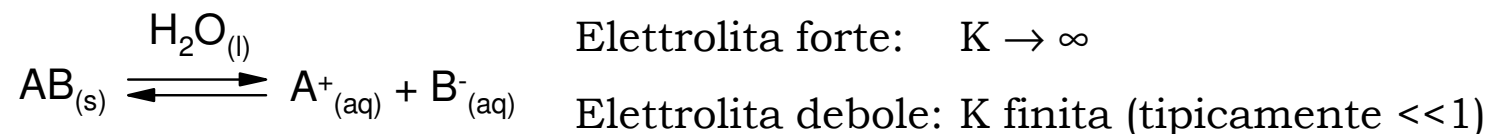


Sali

Si definisce SALE un composto, spesso ionico, ottenibile *almeno formalmente* dalla reazione di neutralizzazione di un acido con una base



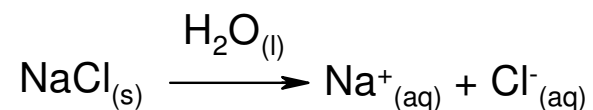
In generale, la dissociazione elettrolitica di un sale in acqua è del tipo:



Osservazione Sperimentale:

Soluzione di NaCl	pH = 7	neutro	
Soluzione di NaF	pH > 7	basico	Come mai?
Soluzione di NH ₄ Cl	pH < 7	acido	

I CASO: NaCl in acqua



a) Comportamento acido di Na^+ : $\text{Na}^+_{(aq)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{NaOH}_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$

$$K_A(\text{Na}^+) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NaOH}]}{[\text{Na}^+]} \times \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = K_W \frac{[\text{NaOH}]}{[\text{Na}^+][\text{OH}^-]} = K_W / K_B(\text{NaOH})$$

$$K_B(\text{NaOH}) \rightarrow \infty$$

$$K_A(\text{Na}^+) = 0$$

b) Comportamento basico di Cl^- : $\text{Cl}^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{HCl}_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$

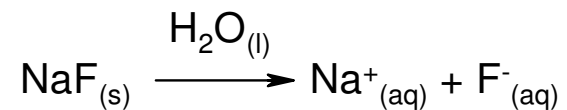
$$K_B(\text{Cl}^-) = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCl}]}{[\text{Cl}^-]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = K_W \frac{[\text{HCl}]}{[\text{Cl}^-][\text{H}^+]} = K_W / K_A(\text{HCl})$$

$$K_A(\text{HCl}) \rightarrow \infty$$

$$K_B(\text{Cl}^-) = 0$$

NaCl [in realtà: $\text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$] dà soluzione acquosa neutra

II CASO: NaF in acqua



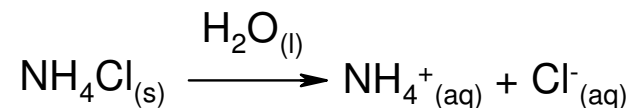
Comportamento basico di F^- : $\text{F}^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{HF}_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$

$$\begin{aligned} K_B(\text{F}^-) &= \frac{[\text{OH}^-][\text{HF}]}{[\text{F}^-]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \\ &= K_W \frac{[\text{HF}]}{[\text{F}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_W}{K_A(\text{HF})} = 10^{-14}/10^{-4} = 10^{-10} \text{ M} \end{aligned}$$

F^- è una base debole di $K_B = 10^{-10} \text{ M}$ $K_A(\text{HF}) \times K_B(\text{F}^-) = K_W = 10^{-14} \text{ M}^2$

NaF in acqua dà IDROLISI BASICA e soluzione basica.

III CASO: NH_4Cl in acqua



Comportamento acido di NH_4^+ : $\text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{NH}_3_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$

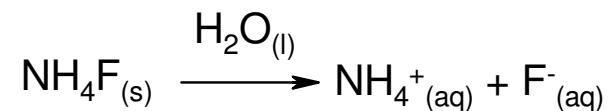
$$K_A(\text{NH}_4^+) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \times \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} =$$

$$= K_W \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = K_W / K_B(\text{NH}_3) = 10^{-14} / 10^{-5} = 10^{-9} \text{ M}$$

NH_4^+ è un acido debole di $K_A = 10^{-9} \text{ M}$ $K_B(\text{NH}_3) \times K_A(\text{NH}_4^+) = K_W = 10^{-14} \text{ M}^2$

NH_4Cl in acqua dà IDROLISI ACIDA e soluzione acida.

IV CASO: NH_4F in acqua



Ho una soluzione 1:1 = $\text{NH}_4^+ : \text{F}^-$

NH_4^+ è un acido di forza $K_A = K_W/K_B(\text{NH}_3) = 10^{-9} \text{ M}$

F^- è una base di forza $K_B = K_W/K_A(\text{HF}) = 10^{-10} \text{ M}$

Ho competizione tra acido debole e base (un po' più) debole:

NH_4F in acqua dà soluzioni debolmente acide

Esercizi Aggiuntivi

Es. 1: Calcolare il pH e la concentrazione di ioni idrossido di una soluzione 0,01 M di acido cloridrico. [R: 3; 10^{-11} M]

Es. 2: Calcolare il pH e il pOH di una soluzione di acido solforico 0,5 M. [R: 1,4; 12,6]

Es. 3: Calcolare il pH di una soluzione di idrossido di bario 0,01 M. [R: 12,3]

Es. 4: Calcolare il pH di una soluzione preparata introducendo 12,6 mg di acido nitrico in 37 mL di acqua. [R: 2,27]

Es. 5: Calcolare il pH e il pOH di una soluzione il pH di una soluzione preparata introducendo 8 mg di idrossido di sodio in 40 mL di acqua. [R: 11,7]

Es. 6: Calcolare la concentrazione degli ioni idronio e degli ioni idrossido in una soluzione acquosa a pH 4,35. [R: $4,5 \times 10^{-5}$ M; $2,2 \times 10^{-10}$ M]

Es. 7: Calcolare la concentrazione degli ioni idronio in una soluzione acquosa a pH -0,35. [R: 2,24 M]

Es. 8: L'acido caproico ($C_5H_{11}COOH$) si trova in piccole quantità nell'olio di palma e nella noce di cocco e viene utilizzato per preparare aromi artificiali. Una soluzione acquosa satura di tale acido ne contiene 11 g/L e ha $pH = 2,94$. Calcolare la costante di dissociazione acida dell'acido [R: $1,38 \times 10^{-5}$ M]

Es. 9: L'acido butirrico è responsabile dell'odore rancido del burro. Il pK_A di tale acido è 4,84. Calcolare il pK_B dello ione butirrato. Calcolare il pH di una soluzione acquosa 0,050 M di acido butirrico. [R: 9,52; 3,07]

Es. 10: La cocaina è una base organica debole di formula molecolare $C_{17}H_{21}NO_4$. Una soluzione acquosa di cocaina ha pH 8,53 e pressione osmotica 52,7 torr a 20 °C. Calcolare la costante di dissociazione basica della cocaina. [R: $3,24 \times 10^{-9}$ M]

Es. 11: 1 L di una soluzione di acido acetico a pH 3 viene aggiunto a 1 L di una soluzione di acido acetico a pH 4. Calcolare il pH della soluzione risultante, sapendo che $K_A = 1,8 \times 10^{-5}$ M. [R: 3,15]

Es. 12: Calcolare il volume a cui occorre diluire 100 mL di una soluzione di NaOH a pH 13,50 per portarne il pH a 12. [R: 3,20 L]

Es. 13: Si mescolano 15,0 mL di HCl 1,15 M con 35,0 mL di HCl 0,875 M. Il volume della soluzione viene poi portato a 100 mL. Calcolare il pH della soluzione risultante. [R: 0,32]

Es. 14: Quanti mL di soluzione di NaOH al 30% in massa ($d = 1,33 \text{ g/mL}$) occorrono per preparare 5 L di una soluzione di NaOH a pH 12? [R: 5 mL]

Es. 15: Quale volume di HCl 0,121 M bisogna aggiungere a una soluzione di NH_3 0,089 M per ottenere 200 mL di un tampone a pH 8,8? ($K_B = 1,8 \times 10^{-5} \text{ M}$). [R: 101,3 mL]

Es. 16: Calcolare la variazione di pH di una soluzione tampone 0,1 M sia in acido acetico sia in acetato, quando si aggiungono 0,01 mol/L di HCl. ($K_A = 1,8 \times 10^{-5} \text{ M}$). [R: 4.65]