

## 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  $OH^-$

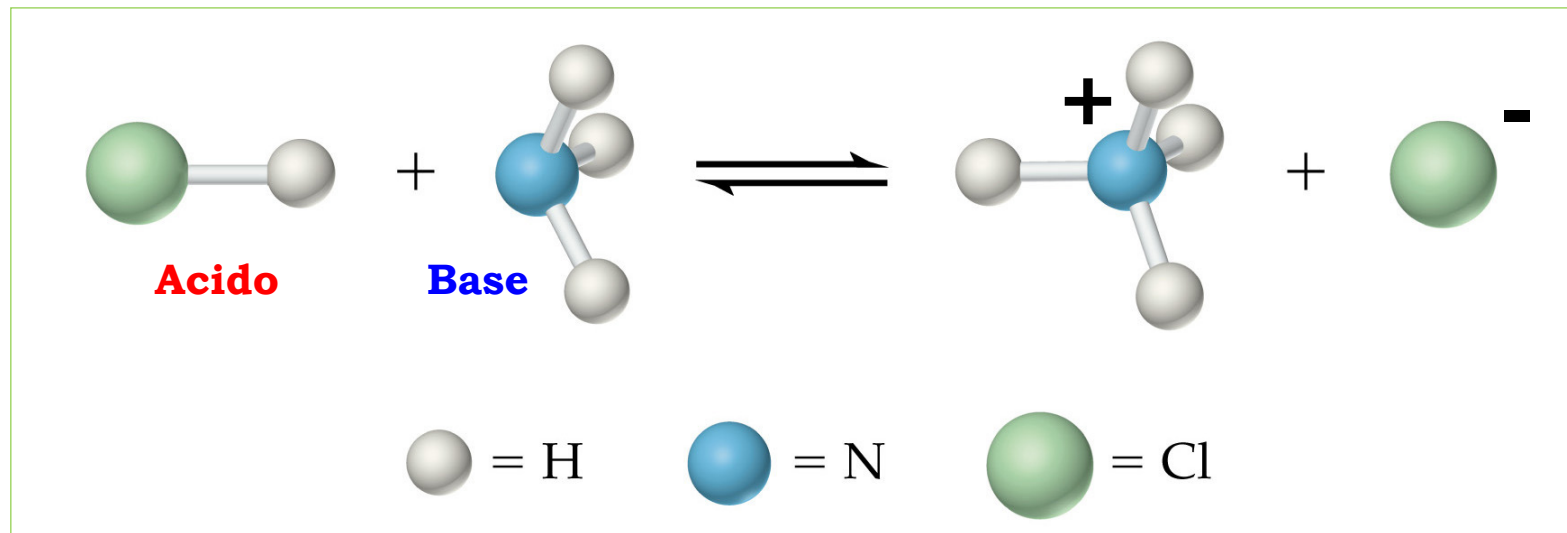
Normalmente:

- ❑ 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 ( $H^+$ )

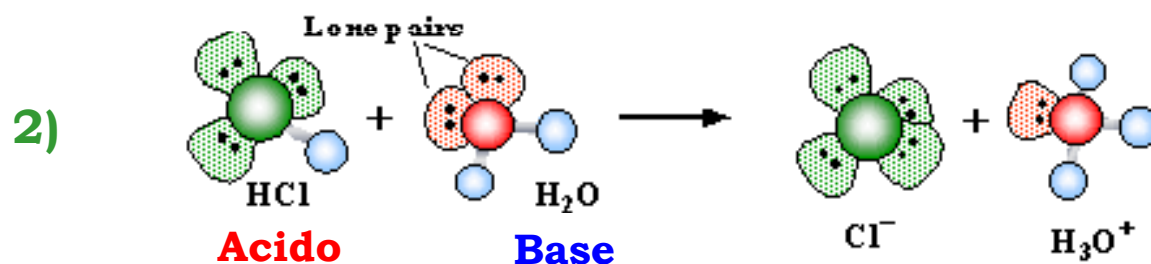
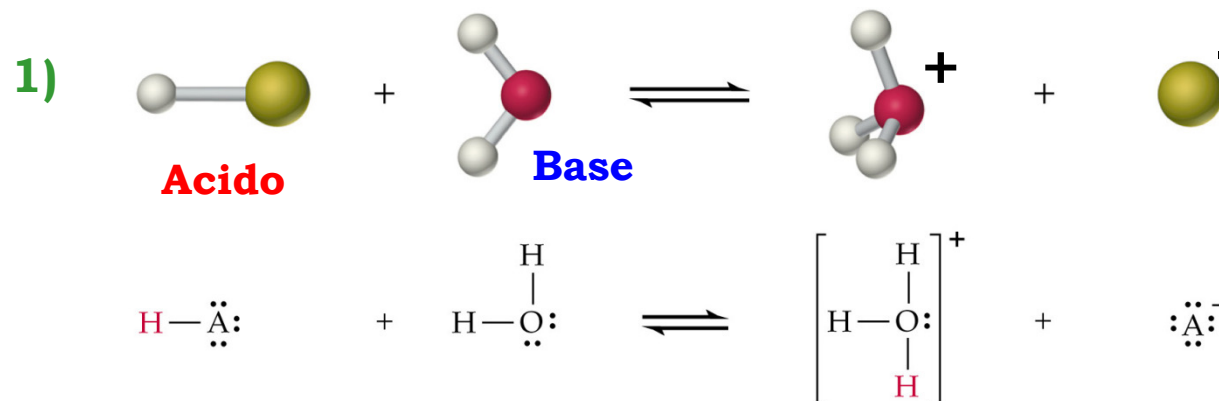


Non si fa più riferimento:

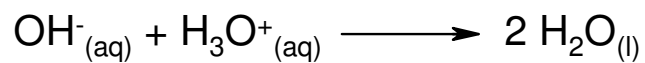
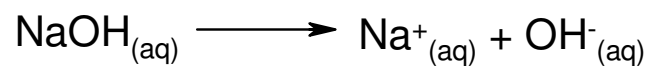
- 1) All'acqua come solvente
- 2) Al processo di dissociazione
- 3) Alla presenza di ioni idrossido

Gli acidi di Arrhenius sono anche acidi di Broensted?

Si riconsiderino le seguenti reazioni acido-base:

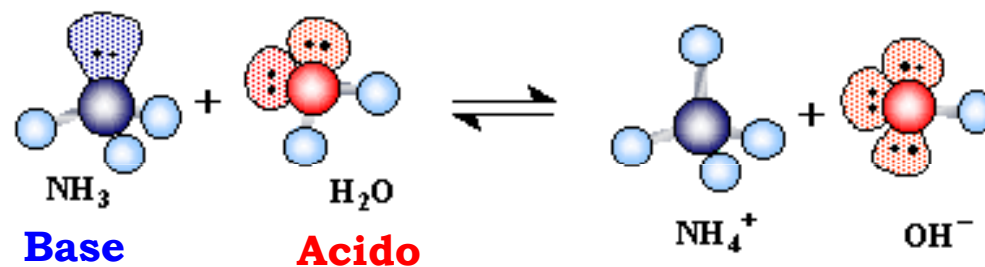


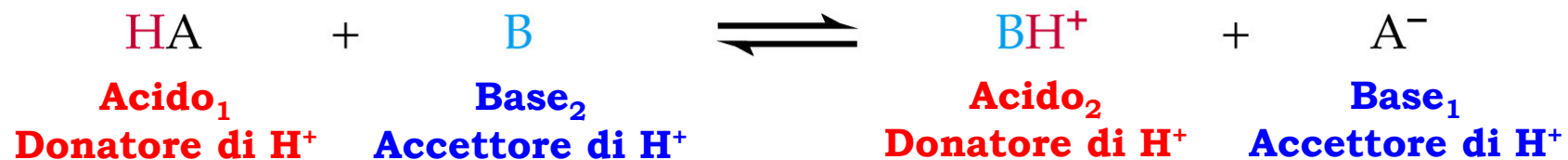
Le basi di Arrhenius sono anche basi di Broensted?



**Base**    **Acido**

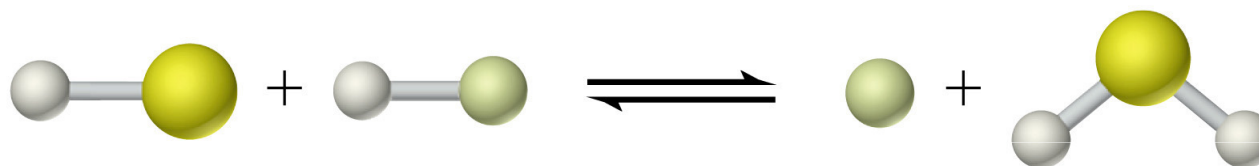
Esistono basi di Broensted che non sono basi di Arrhenius?





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

E.g.:

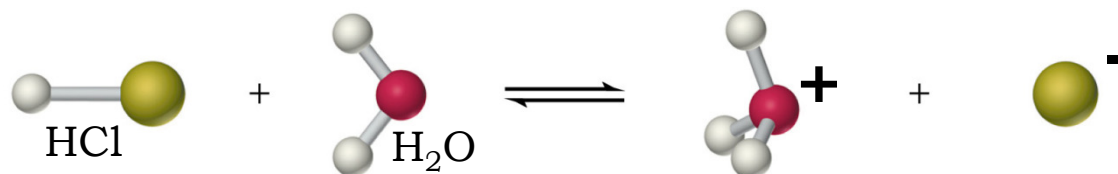


Coppie coniugate **acido**/**base**

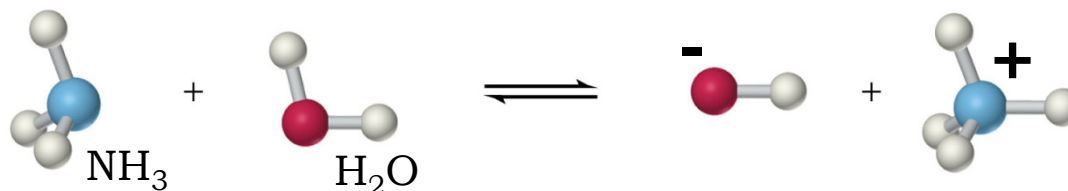


In soluzione acquosa

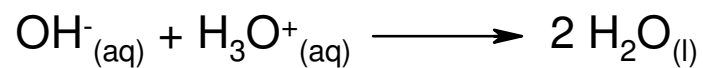
**a)** Un acido di Broensted genera ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$



**b)** Una base di Broensted genera ioni  $\text{OH}^-$



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



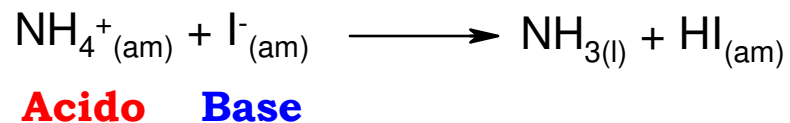
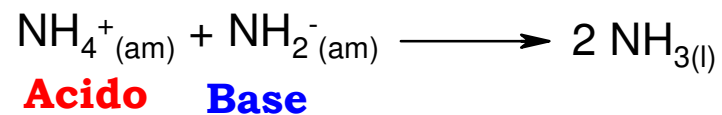
Per la generica reazione  
Acido + Base  $\rightarrow$  Sale (+ H<sub>2</sub>O)

<b>Acido</b>	<b>Base</b>	<b>Sale</b>	<b><math>\Delta H^{\circ}_r</math> kJ mol<sup>-1</sup></b>
HCl	NaOH	NaCl	-57,1
HCl	KOH	KCl	-57,2
HNO <sub>3</sub>	NaOH	NaNO <sub>3</sub>	-57,3
2 HCl	Ba(OH) <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>	2 $\times$ (-58,2)

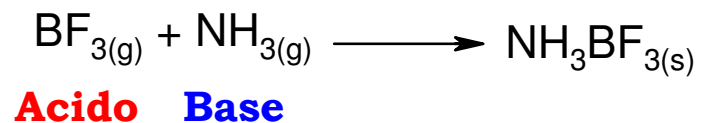
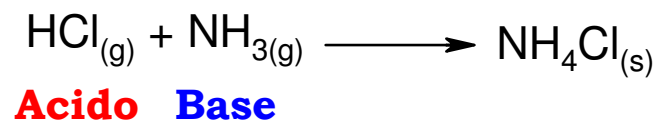
il  $\Delta H^{\circ}_r$  di neutralizzazione di queste specie sembra essere indipendente da acido e base, a conferma dell'esistenza, in ogni caso, della stessa reazione netta di neutralizzazione.

## Reazioni Acido-Base NON in Soluzione Acquosa

E.g. 1: In ammoniaca liquida:



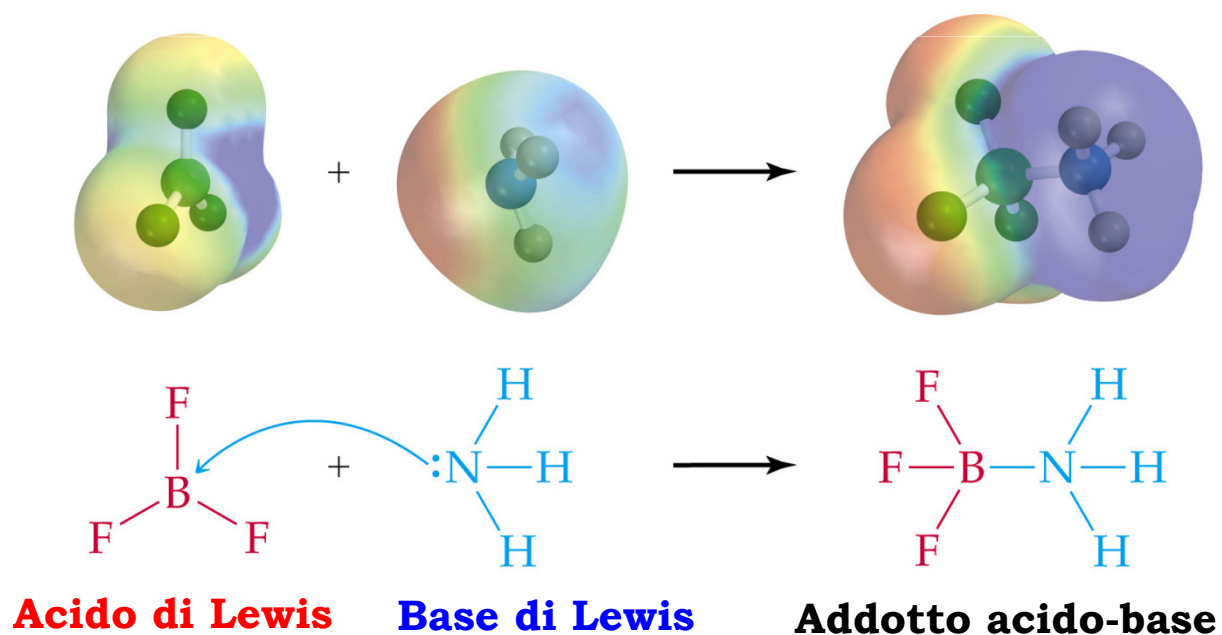
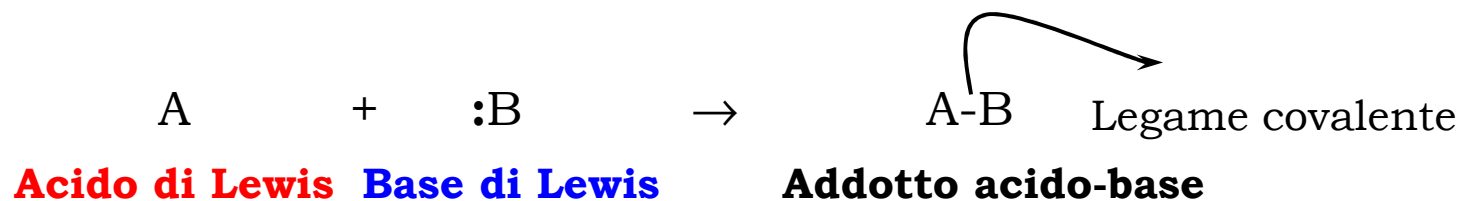
E.g. 2: In fase gassosa:



## Acidi e Basi: Teoria di Lewis

Definisce *acido* una sostanza accettice di una coppia elettronica

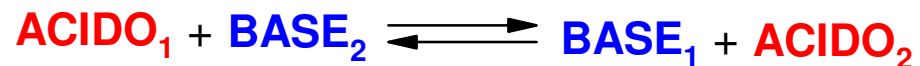
Definisce *base* una sostanza donatrice di una coppia elettronica



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

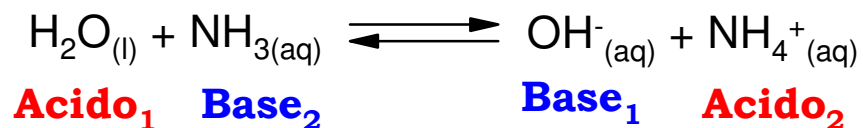
Dalla tabella si evince che acidi e basi di Broensted  
sono anche acidi e basi di Lewis

## Equilibri Acido-Base

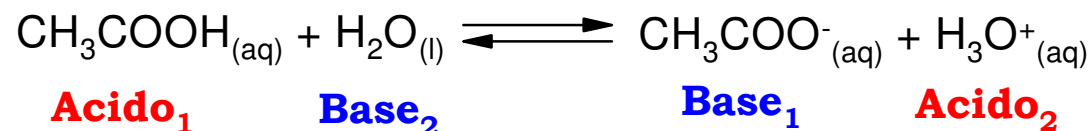


$$K_C = \frac{[\text{BASE}_1][\text{ACIDO}_2]}{[\text{BASE}_2][\text{ACIDO}_1]}$$

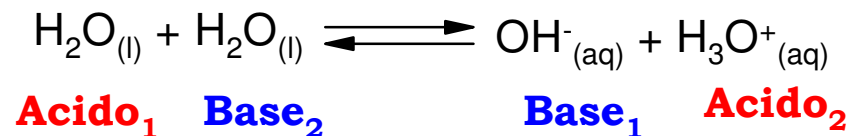
**E.g.:**



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



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

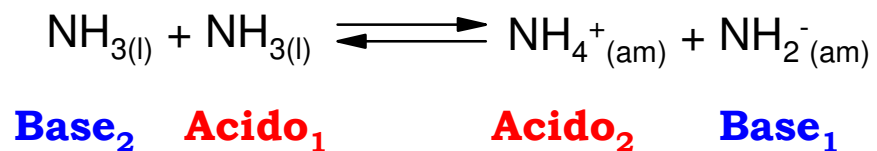


$$K_C = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

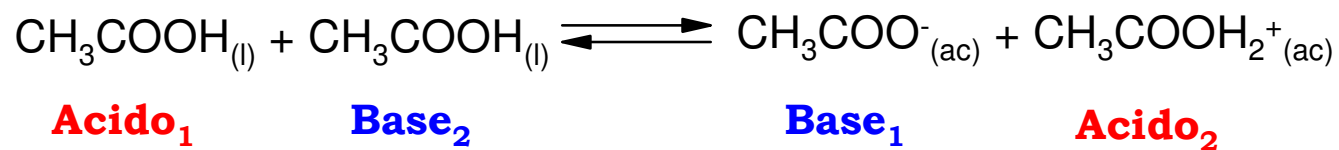
$\text{H}_2\text{O}$  e' *anfiprotica*, autoionizza.  
(non è l'unica specie)

# Equilibri di Autoionizzazione

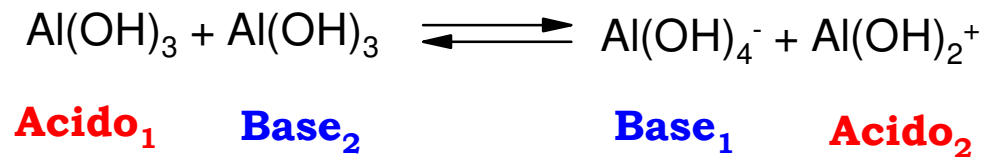
E.g. 1:



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:

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

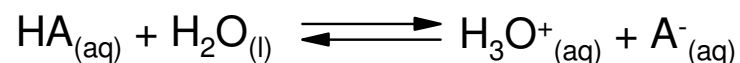
Si definisce COSTANTE di AUTOIONIZZAZIONE dell'ACQUA la grandezza  $K_w$ :

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

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

T, °C	0	25	40	60
K <sub>w</sub> , M <sup>2</sup>	0,115×10 <sup>-14</sup>	1,008×10 <sup>-14</sup>	2,95×10 <sup>-14</sup>	9,5×10 <sup>-14</sup>

## Costanti di Ionizzazione Acida

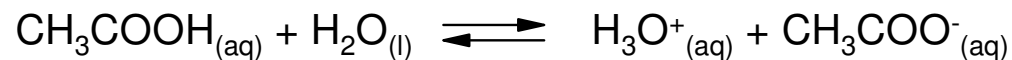


$$K_C = [\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]$$

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

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

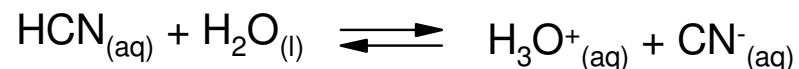
### E.g. 1:



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

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

### E.g. 2:



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

$K_A$	$pK_A$	Composto
$10^{-2}$	2,00	$\text{HClO}_2$
$1,8 \times 10^{-5}$	4,74	$\text{CH}_3\text{COOH}$
$3.0 \times 10^{-8}$	7,53	$\text{HClO}$
$4,9 \times 10^{-10}$	9,31	$\text{HCN}$



Forza dell'acido  
Libera più  $\text{H}_3\text{O}^+$

$K_A$  alta ( $10^5$ - $10^2$ )

$pK_A$  bassa

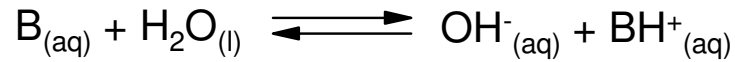
acido forte

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

$pK_A$  alta

acido debole

## Costanti di Ionizzazione Basica

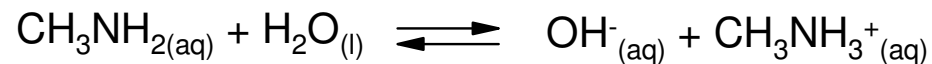


$$K_C = [OH^-][HB^+]/[B][H_2O]$$

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

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

E.g. 1:



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

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

$K_A$	$pK_B$	Composto
$3,6 \times 10^{-4}$	3,44	$\text{CH}_3\text{NH}_2$
$1,8 \times 10^{-5}$	4,75	$\text{NH}_3$
$4,3 \times 10^{-10}$	9,37	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

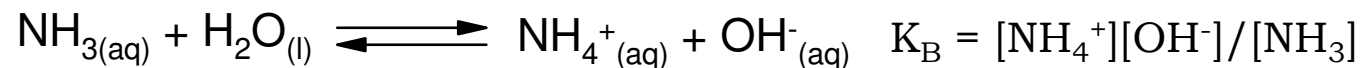


Forza della base  
Libera più  $\text{OH}^-$

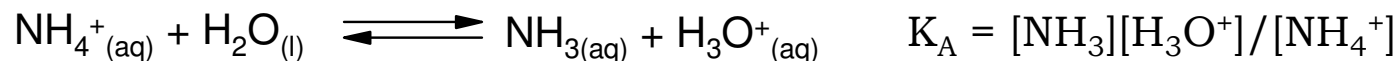
$K_B$	alta ( $10^5$ - $10^2$ )	$pK_B$ bassa	base forte
$K_B$	bassa ( $10^{-2}$ - $10^{-10}$ )	$pK_B$ alta	base debole

## Relazione tra Acidi e Basi Coniugati

1. Reazione Basica dell'Ammoniaca,  $\text{NH}_3$



2. Reazione Acida dello Ione Ammonio,  $\text{NH}_4^+$



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

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

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

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

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

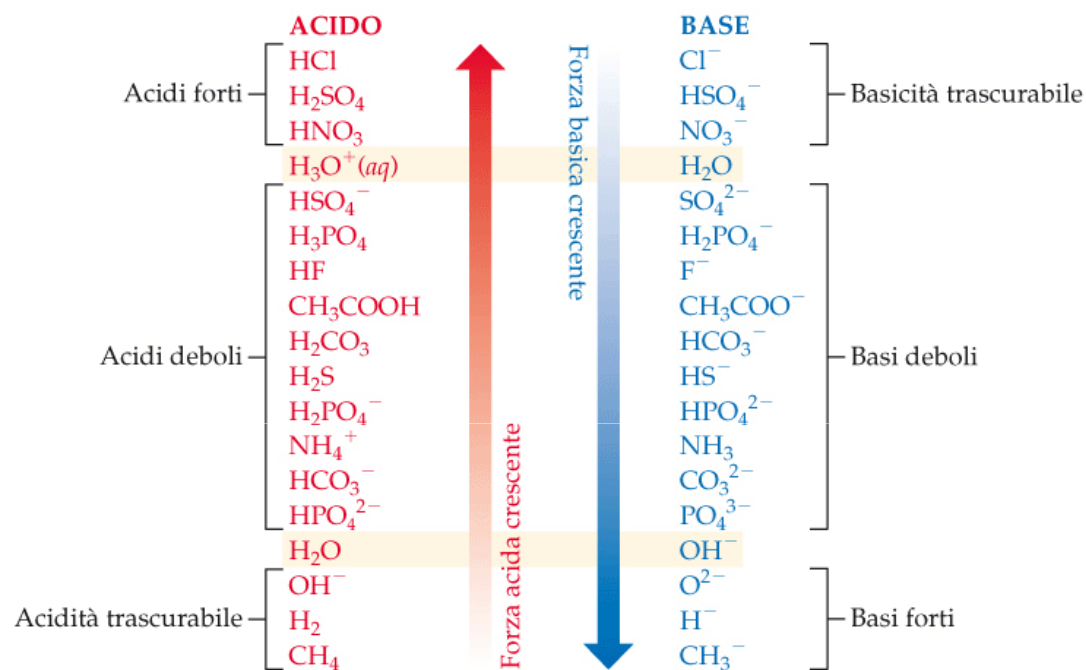
$\text{p}K_A(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,74$

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

Ovvero:

- Lo ione ammonio è un acido debole
- E' più debole di  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , ma più forte di  $\text{HIO}$

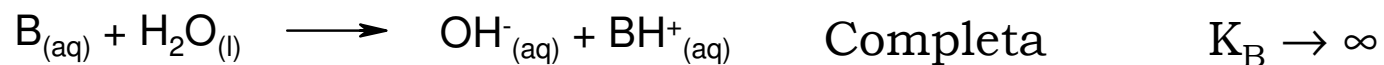
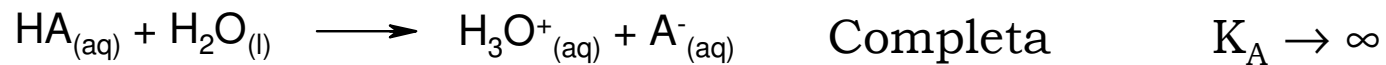
Qual è il significato della relazione  $K_A \times K_B = K_W$ ?



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 <sub>3</sub>
Acido Cloridrico	HCl
Acido Bromidrico	HBr
Acido Iodidrico	HI
Acido Perclorico	HClO <sub>4</sub>
Acido Solforico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *

\* Completa solo la I dissociazione

Basi forti in soluzione acquosa

Gruppo	Composto	Formula
I	Idrossidi	NaOH, KOH
	Ossidi	Na <sub>2</sub> O
	Ammidi	KNH <sub>2</sub>
II	Idrossidi *	Sr(OH) <sub>2</sub> , Ba(OH) <sub>2</sub>
	Ossidi	CaO, BaO
	Ammidi	Ca(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>

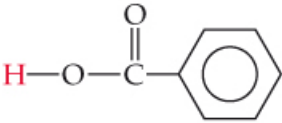
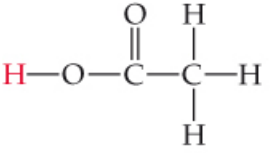
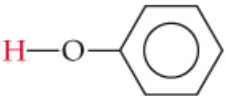
\* Be escluso

# Acidi e Basi 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 <sub>2</sub> )	H—O—Cl—O	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$1,0 \times 10^{-2}$
Fluoridrico (HF)	H—F	F <sup>-</sup>	$6,8 \times 10^{-4}$
Nitroso (HNO <sub>2</sub> )	H—O—N=O	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$4,5 \times 10^{-4}$
Benzoico (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH)		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	$6,3 \times 10^{-5}$
Acetico (CH <sub>3</sub> COOH)		CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	$1,8 \times 10^{-5}$
Ipocloroso (HOCl)	H—O—Cl	OCl <sup>-</sup>	$3,0 \times 10^{-5}$
Cianidrico (HCN)	H—C≡N	CN <sup>-</sup>	$4,9 \times 10^{-10}$
Fenolo (HOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	$1,3 \times 10^{-10}$

# Acidi e Basi Deboli in Soluzione Acquosa

**Basi:** Basi organiche all'azoto:  $\text{RNH}_2$ ,  $\text{R}_2\text{NH}$ ,  $\text{R}_3\text{N}$

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 ( $\text{NH}_3$ )	$\begin{array}{c} \text{H} - \ddot{\text{N}} - \text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\text{NH}_4^+$
Piridina ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ )		$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$
Idrossilammina ( $\text{HONH}_2$ )	$\begin{array}{c} \text{H} - \ddot{\text{N}} - \ddot{\text{O}}\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\text{HONH}_3^+$
Metilammina ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ )	$\begin{array}{c} \text{H} - \ddot{\text{N}} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$
Ione idrogenosolfuro ( $\text{HS}^-$ )	$\left[ \text{H} - \ddot{\text{S}} \right]^-$	$\text{H}_2\text{S}$
Ione carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ )	$\left[ \begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\   \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \ddot{\text{O}} \quad \ddot{\text{O}} \end{array} \right]^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$
Ione ipoclorito ( $\text{ClO}^-$ )	$\left[ \ddot{\text{Cl}} - \ddot{\text{O}} \right]^-$	$\text{HClO}$

4A	5A	6A	7A
<b>CH<sub>4</sub></b> Nè un acido nè una base	<b>NH<sub>3</sub></b> Base debole $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>HF</b> Acido debole $K_a = 6,8 \times 10^{-4}$
<b>SiH<sub>4</sub></b> Nè un acido nè una base	<b>PH<sub>3</sub></b> Base molto debole $K_b = 4 \times 10^{-28}$	<b>H<sub>2</sub>S</b> Acido debole $K_a = 9,5 \times 10^{-8}$	<b>HCl</b> Acido forte
		<b>H<sub>2</sub>Se</b> Acido debole $K_a = 1,3 \times 10^{-4}$	<b>HBr</b> Acido forte

Forza acida crescente

Forza acida crescente

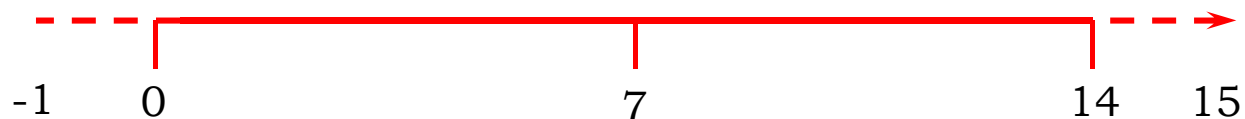
L'elettronegatività dell'atomo legato all'idrogeno acido influenza il grado di l'acidità dell'acido

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

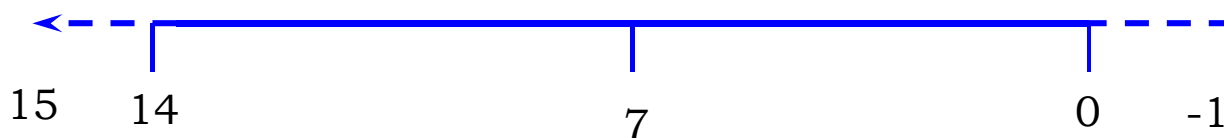
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

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



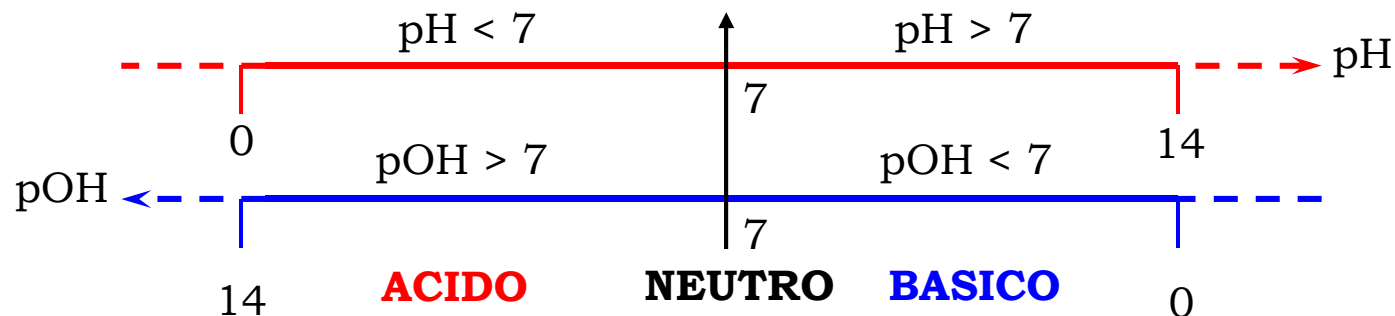
$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

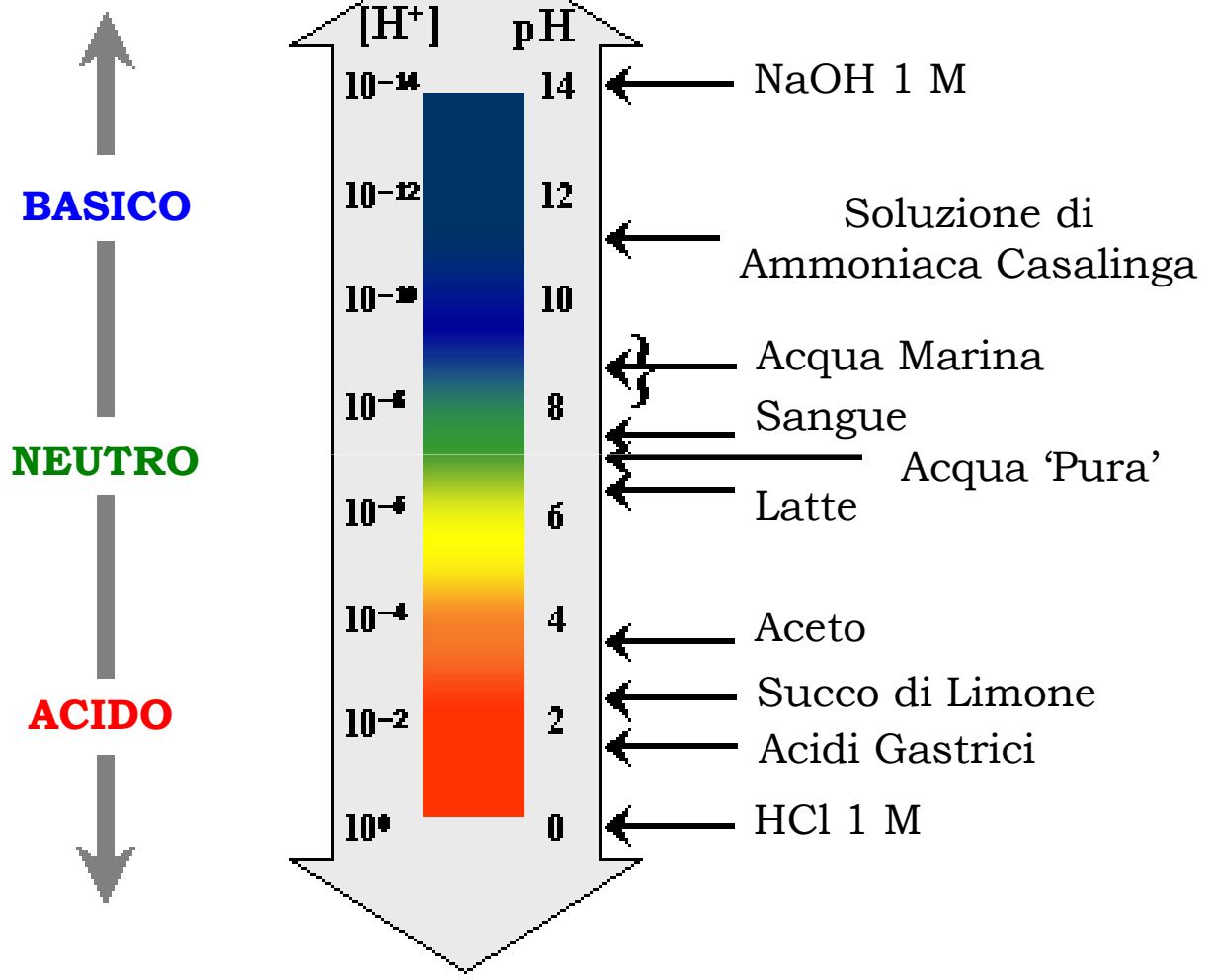
Alto pOH  $\equiv$  bassa concentrazione  $[\text{OH}^-]$       Basso pOH  $\equiv$  alta concentrazione  $[\text{OH}^-]$



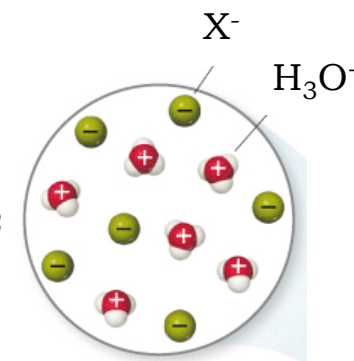
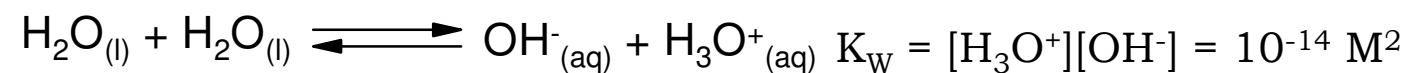
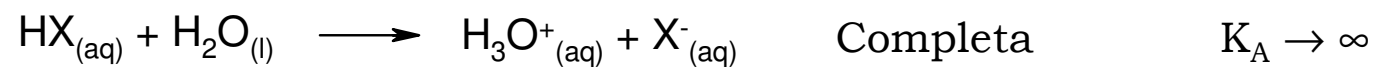
A 25 °C in soluzione acquosa:

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





## 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

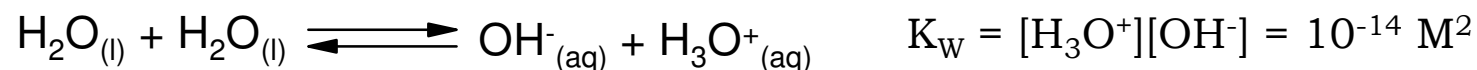
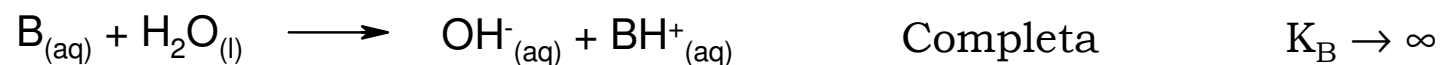
$z$  = numero di moli di  $\text{H}_3\text{O}^+$  dissociate (per mole di reagente)

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

**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

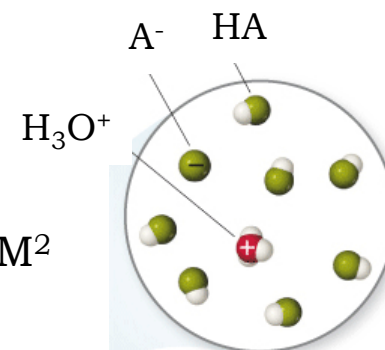
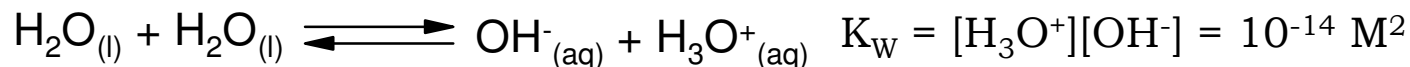
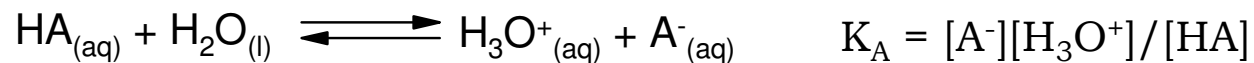
$z$  = numero di moli di  $OH^-$  dissociate (per mole di reagente)

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

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

Basi forti non diluitissime

## 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<sup>a</sup> 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<sup>a</sup> approssimazione:  $[\text{HA}]_{\text{eq}} \approx [\text{HA}]_0 \quad K_A \leq 10^{-4} \text{ M}$

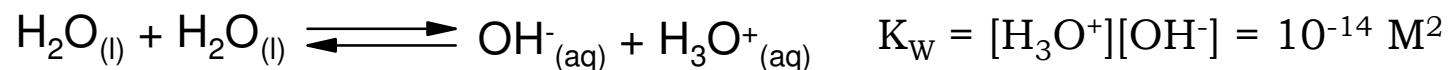
$$K_A = [\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOT}}/[\text{HA}] \approx [\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HA}}/[\text{HA}]_0 = [\text{H}_3\text{O}^+]^2/[\text{HA}]_0$$

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

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

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 ( $< 10^{-4}$ )

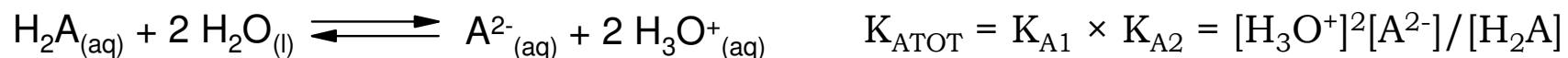
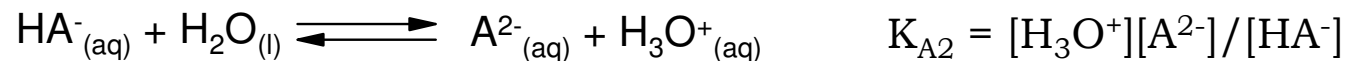
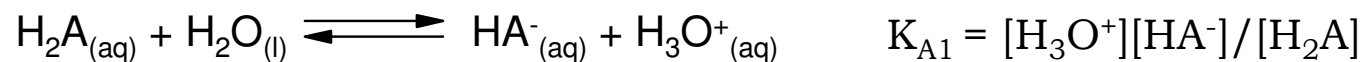
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (\text{C}_0\text{K}_A)^{1/2}$$

	$\text{K}_A$	$10^{-2}$	$10^{-4}$	$10^{-6}$	$10^{-8}$	$10^{-10}$
$\text{C}_0$						
1		<b><math>10^{-1}</math></b>	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	<b><math>10^{-5}</math></b>
$10^{-2}$		<b><math>10^{-2}</math></b>	$10^{-3}$	$10^{-4}$	<b><math>10^{-5}</math></b>	<b><math>10^{-6}</math></b>
$10^{-4}$		<b><math>10^{-3}</math></b>	$10^{-4}$	<b><math>10^{-5}</math></b>	<b><math>10^{-6}</math></b>	<b><math>10^{-7}</math></b>
$10^{-6}$		<b><math>10^{-4}</math></b>	<b><math>10^{-5}</math></b>	<b><math>10^{-6}</math></b>	<b><math>10^{-7}</math></b>	<b><math>10^{-8}</math></b>

Non vale la 2<sup>a</sup> approssimazione:  
 $[\text{HA}]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HA}} \neq [\text{HA}]_0$

Non vale la 1<sup>a</sup> approssimazione:  
 $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HA}} \sim [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Acqua}}$

## Acidi Poliprotici



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

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

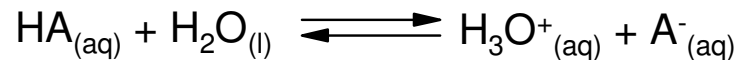
# Soluzioni Tampone

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

Per capirne il comportamento, si consideri l'equilibrio:



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

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

$$\text{p}K_A = -\log [\text{A}^-]/[\text{HA}] + \text{pH}$$

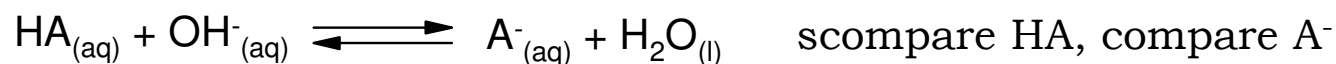
$$\text{pH} = \text{p}K_A - \log [\text{HA}]_{\text{eq}}/[\text{A}^-]_{\text{eq}} \quad \text{Equazione di Henderson-Hasselbach}$$

Si considerino i due equilibri presenti simultaneamente in soluzione acquosa:



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

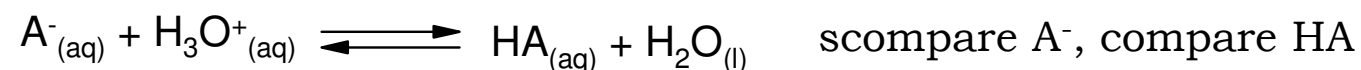
a) AGGIUNTA di  $[\text{OH}^-]$ :



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

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

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

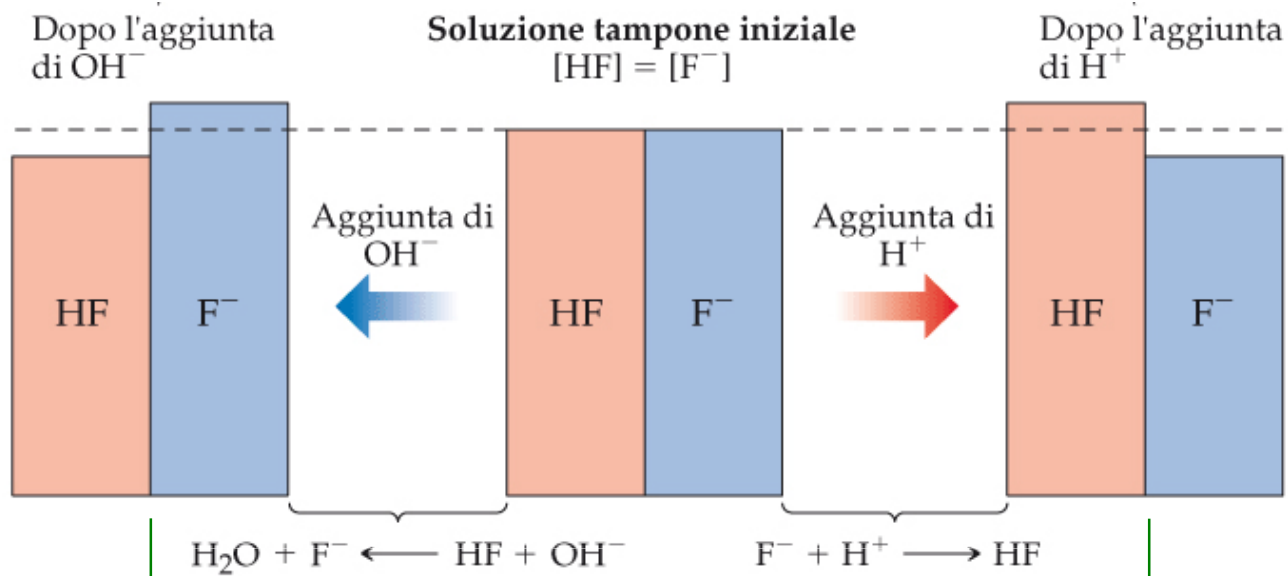


$$K = 1 / K_A \gg 1 \quad (10^4 - 10^{10})$$

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

c) AGGIUNTA di  $\text{H}_2\text{O}$ :

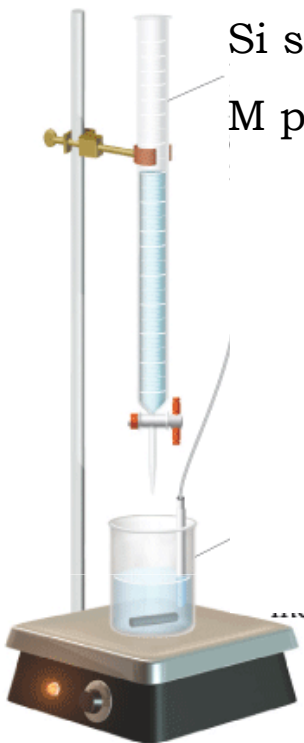
$$\text{pH}_f = \text{pK}_A - \log [n_{\text{HA}} / V] / [n_{\text{A}^-} / V] = \text{pK}_A - \log n_{\text{HA}} / n_{\text{A}^-}$$



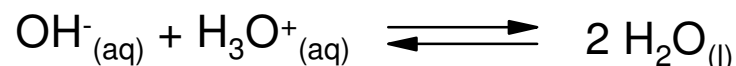
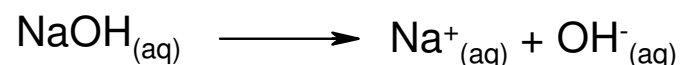
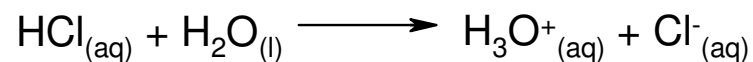
La presenza di HF contrasta in parte l'aggiunta di base: il pH aumenta di poco

La presenza di  $\text{F}^-$  contrasta in parte l'aggiunta di acido: il pH diminuisce di poco

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

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

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

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

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = n(\text{H}_3\text{O}^+)/V_{\text{TOT}} = 9/110 = 0,0818 \text{ M} \qquad \text{pH} = 1,09$$

**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 <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ], 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**

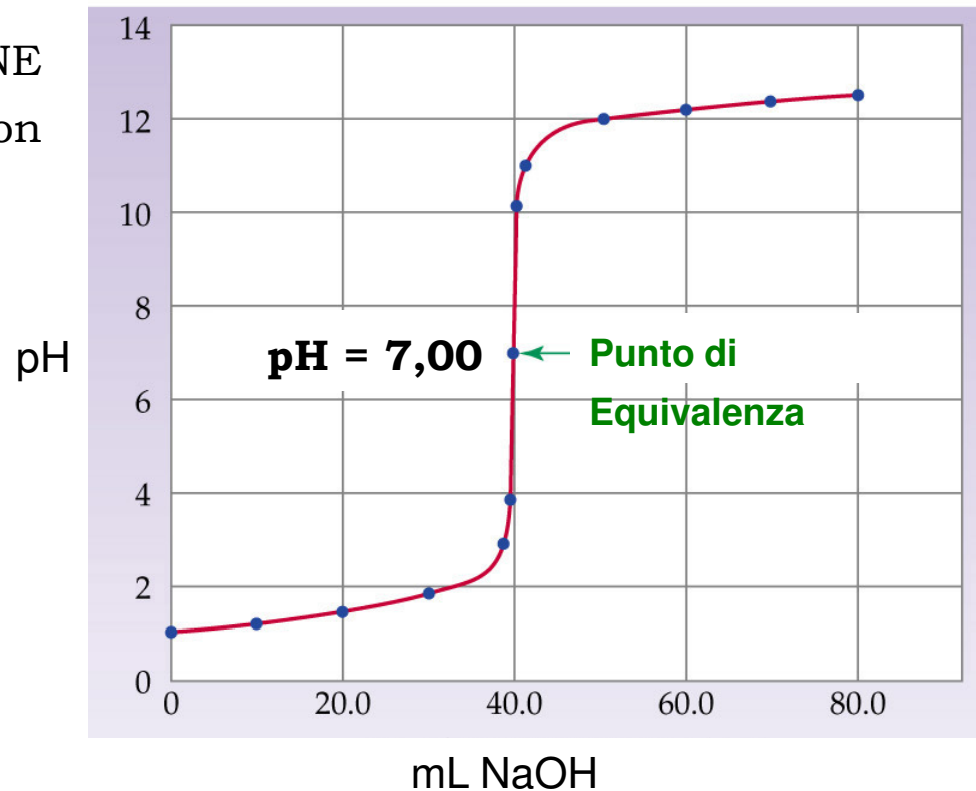
**Basico**

\* [OH<sup>-</sup>]

In eccesso di OH<sup>-</sup>:

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

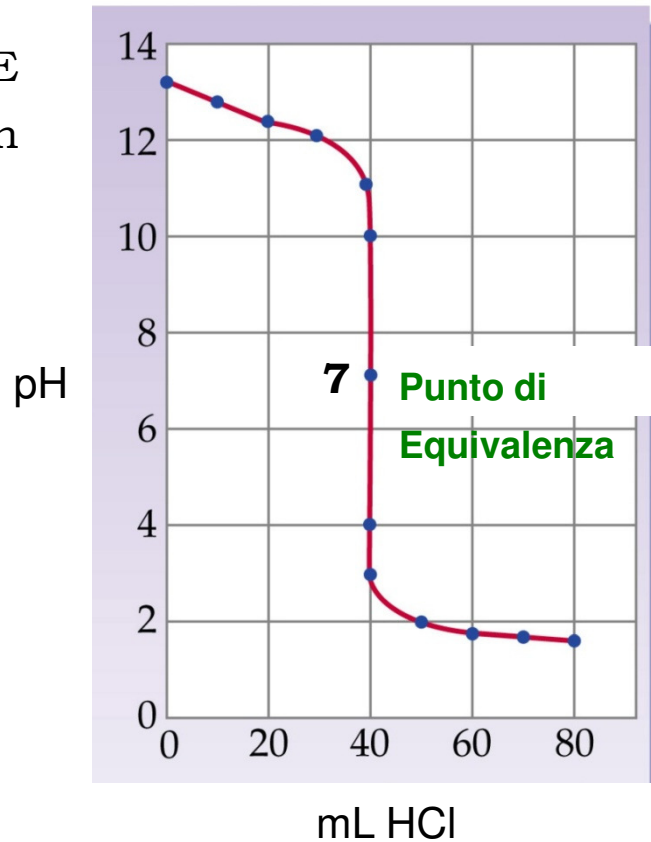
CURVA di TITOLAZIONE  
di ACIDO FORTE con  
BASE FORTE



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

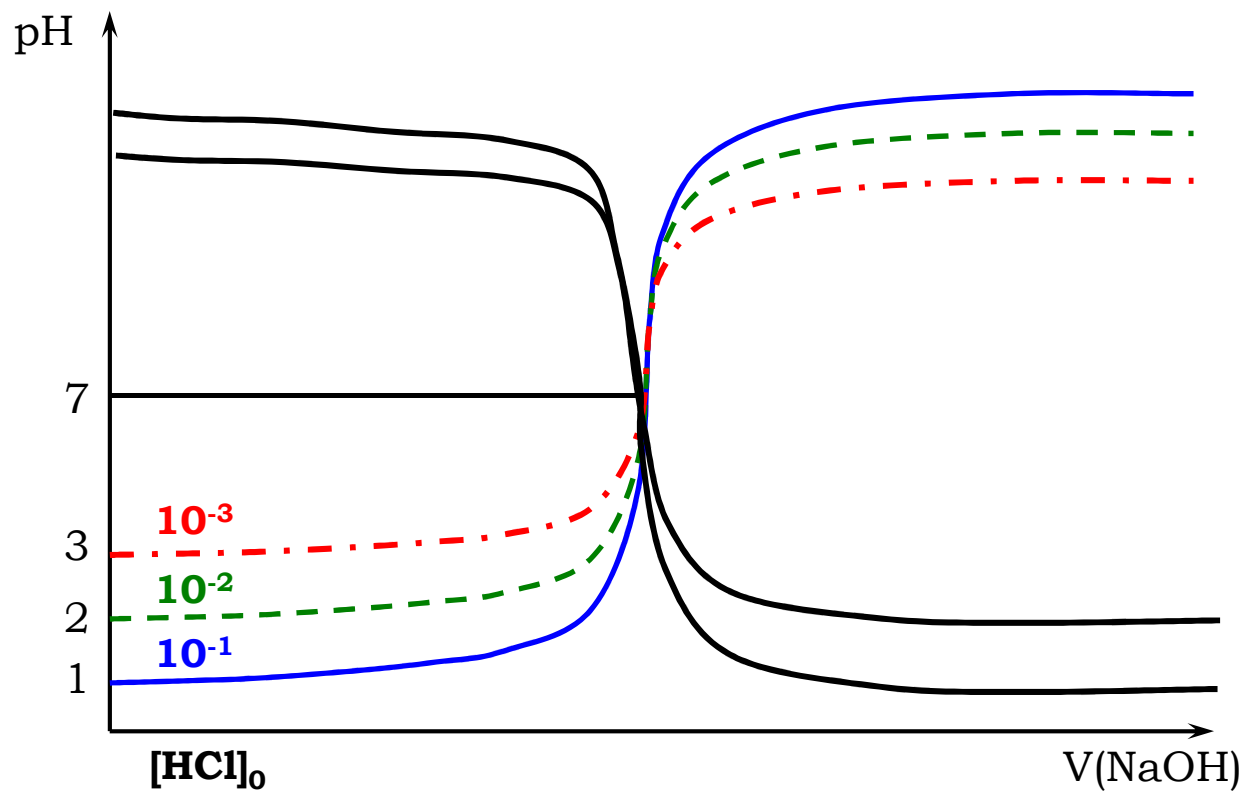
Il pH aumenta gradualmente nelle regioni prima e dopo il punto di equivalenza, in modo brusco in prossimità del punto di equivalenza. Al punto di equivalenza, raggiunto dopo l'aggiunta di 40 mL di NaOH 0,1 M, il pH della soluzione è 7.

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  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 M per aggiunta graduale di  $\text{NaOH}$  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 <sub>A</sub> Tampone Equimolecolare
6	4,92	Tampone
7	5,11	Tampone
8	5,34	Tampone
9	5,69	Tampone
10	8,72	Idrolisi Basica

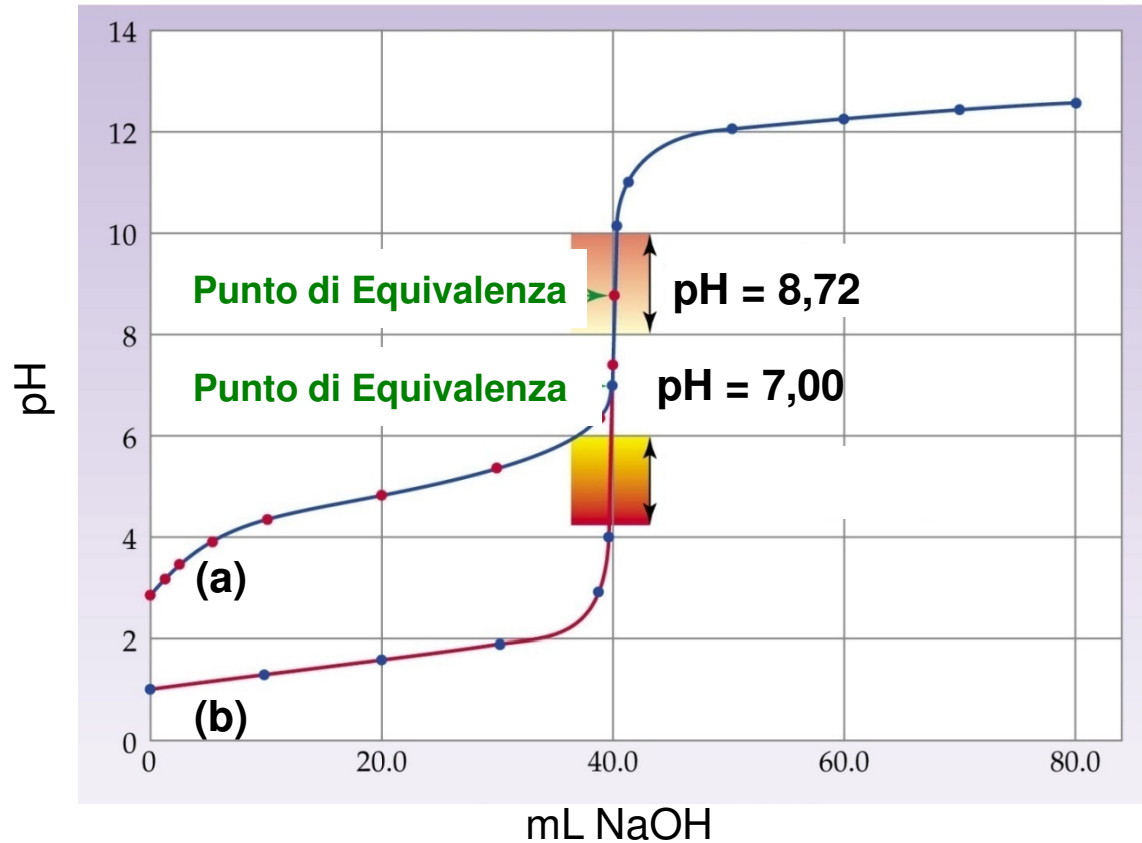
Appena ottenuta idrolisi basica:

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

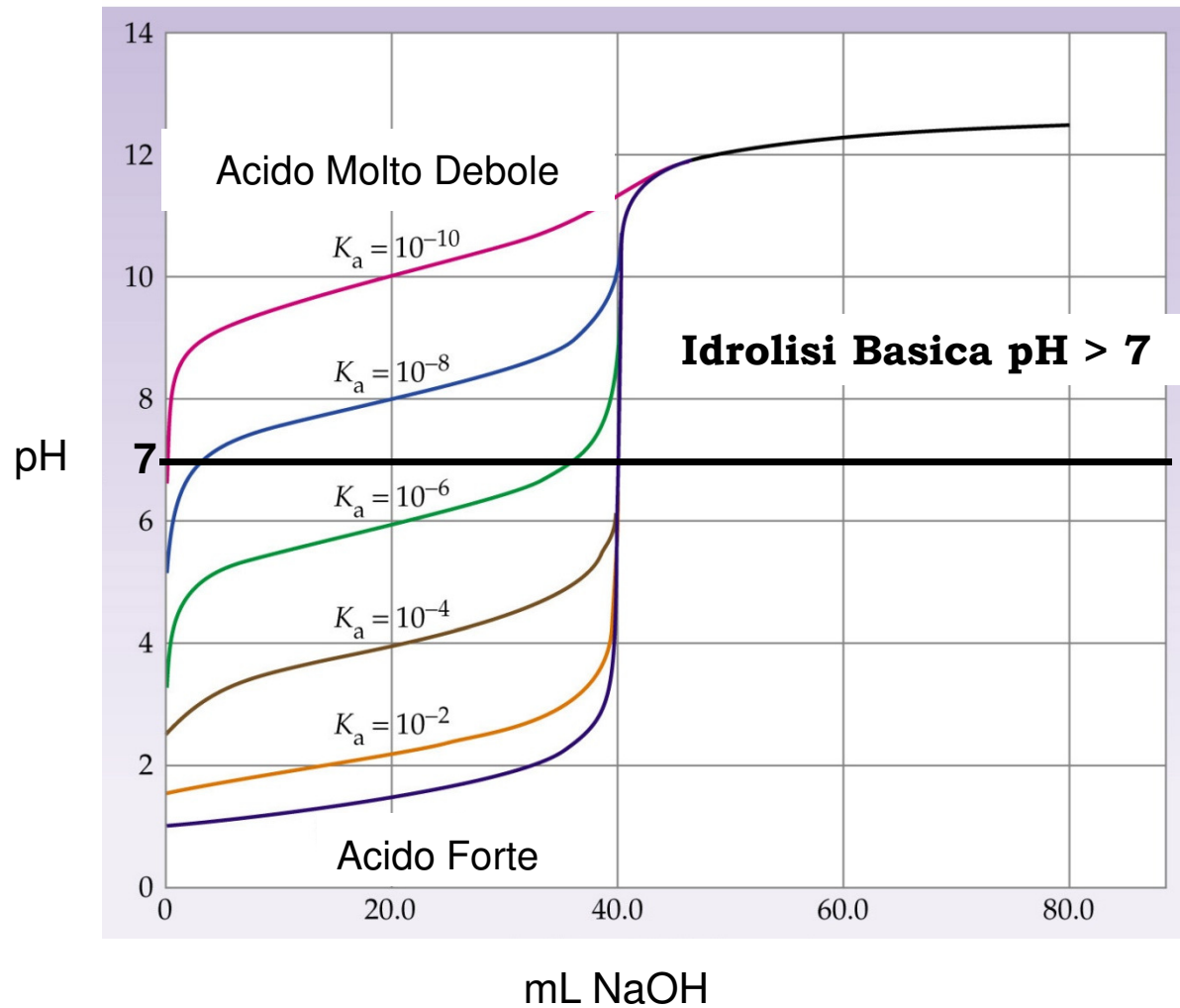
$$V_{\text{tot}} = 20 \text{ mL}$$

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

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

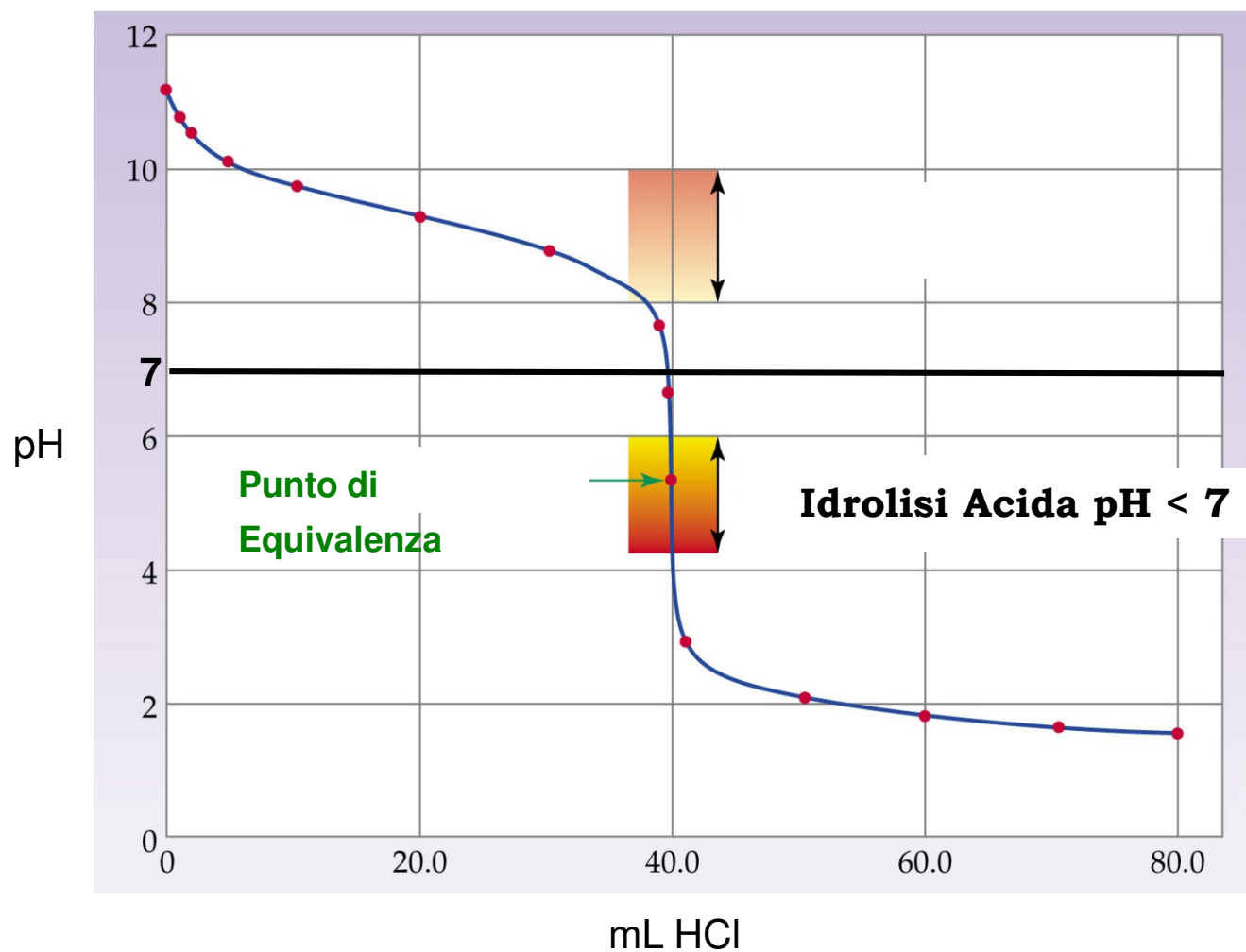


Confronto tra curve di titolazione (a) acido debole-base forte (40 mL di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 M con  $\text{NaOH}$  0,1 M) e (b) acido forte-base forte (40 mL di  $\text{HCl}$  0,1 M con  $\text{NaOH}$  0,1 M): Al punto di equivalenza, raggiunto dopo l'aggiunta di 40 mL di  $\text{NaOH}$ , 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<sup>-</sup> 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<sup>-</sup>] << [HIn] ovvero quando pH < pK<sub>ind</sub> **prevale la colorazione HIn**

Per [In<sup>-</sup>] >> [HIn] ovvero quando pH > pK<sub>ind</sub> **prevale la colorazione In<sup>-</sup>**

## Esempi di Indicatori di Titolazione Acido-Base

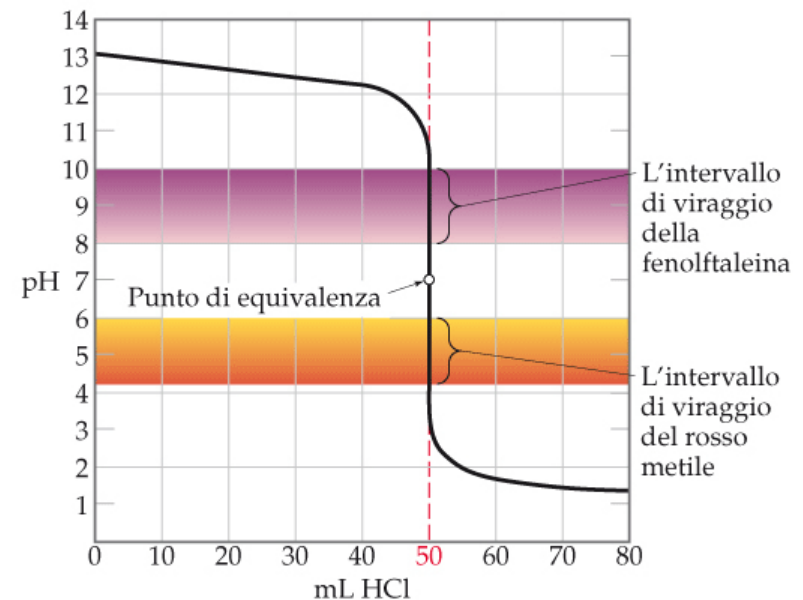
<b>Indicatore</b>	<b>Colore 1</b>	<b>pK<sub>in</sub></b>	<b>Colore 2</b>
Blutimolo	Rosso	1,7	Giallo
Metilarancio	Rosso	3,4	Giallo
Blubromofenolo	Giallo	3,9	Blu
Rosso metile	Rosso	5,0	Giallo
Blubromotimolo	Giallo	7,1	Blu
Blutimolo	Giallo	7,9	Blu
Fenolftaleina	Incolore	9,4	Rosa

## Intervalli di viraggio di alcuni indicatori

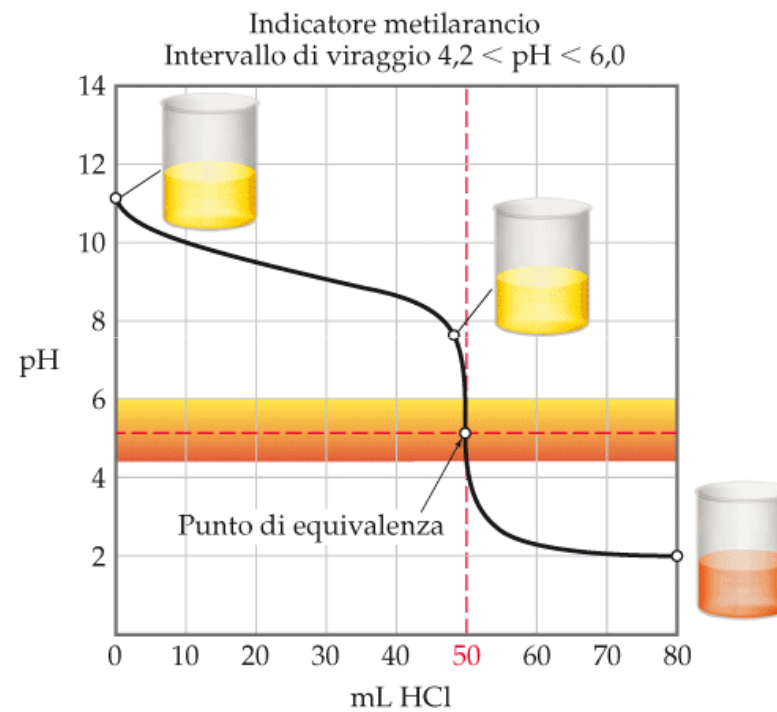
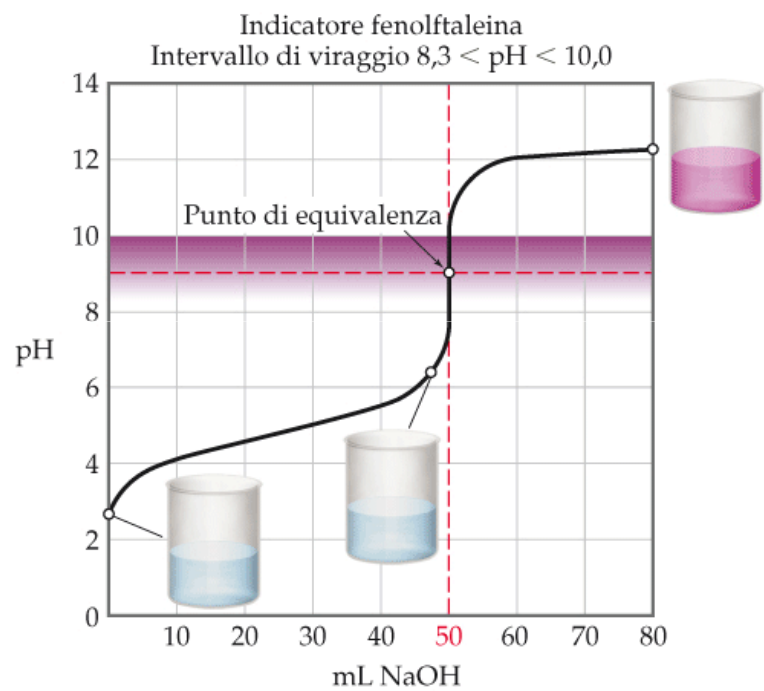
	0	2	4	6	8	10	12	14	
Violetto di metile	Giallo	[Gradiente]		Viola					
Blu di timolo		Rosso	[Gradiente]		Giallo	[Gradiente]		Blu	
Metilarancio			Rosso	[Gradiente]		Giallo			
Rosso di metile			Rosso	[Gradiente]		Giallo			
Blu di bromotimolo				Giallo	[Gradiente]		Blu		
Fenolftaleina					Incolore	[Gradiente]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

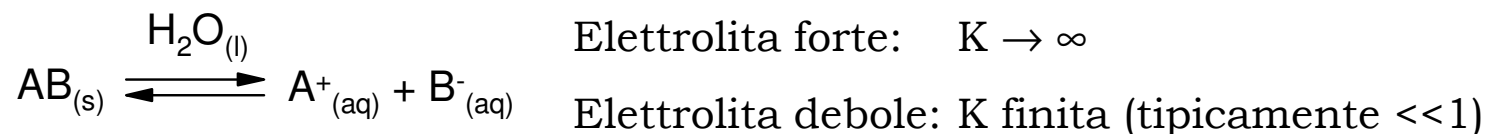


# Sali

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



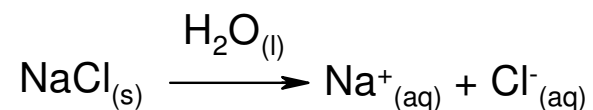
In generale, la dissociazione elettrolitica di un sale in acqua è del tipo:



Osservazione Sperimentale:

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

**I CASO:** NaCl in acqua



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

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

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

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

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

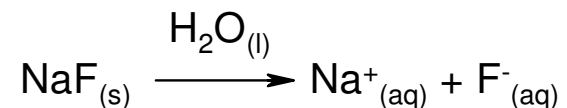
$$K_B(\text{Cl}^-) = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCl}]}{[\text{Cl}^-]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = K_W \frac{[\text{HCl}]}{[\text{Cl}^-][\text{H}^+]} = K_W / K_A(\text{HCl})$$

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

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

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

## II CASO: NaF in acqua



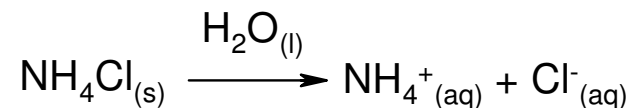
Comportamento basico di  $\text{F}^-$ :  $\text{F}^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{HF}_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$

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

$\text{F}^-$  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: $\text{NH}_4\text{Cl}$ in acqua



Comportamento acido di  $\text{NH}_4^+$ :  $\text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$

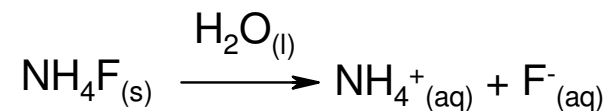
$$K_A(\text{NH}_4^+) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \times \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} =$$

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

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

**$\text{NH}_4\text{Cl}$  in acqua dà IDROLISI ACIDA e soluzione acida.**

#### IV CASO: $\text{NH}_4\text{F}$ in acqua



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

$\text{NH}_4^+$  è un acido di forza  $K_A = K_W/K_B(\text{NH}_3) = 10^{-9} \text{ M}$

$\text{F}^-$  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:**

$\text{NH}_4\text{F}$  in acqua dà soluzioni debolmente acide