

EQUILIBRI ACIDO-BASE

Benchè dalla teoria di Brønsted-Lowry sappiamo che è possibile considerare reazioni acido-base in un solvente qualunque, qui soffermeremo la nostra attenzione sugli equilibri acido-base che hanno luogo in acqua.

Nella descrizione di questi equilibri l'acqua riveste un ruolo particolare in quanto partecipa alla reazione non solo come solvente ma anche come reagente. Per questo motivo prima di prendere in considerazione la ionizzazione di acidi o basi in acqua analizziamo cosa accade in acqua pura.

Autoionizzazione dell'acqua

L'acqua viene generalmente considerata un non-elettrolita. Misure di conducibilità elettrica mostrano in realtà che l'acqua, benchè in misura estremamente ridotta, conduce l'elettricità. Ciò significa che, anche se in piccolissima parte, l'acqua si ionizza.

Il processo con cui l'acqua si ionizza è detto autoionizzazione, poichè due molecole di acqua identiche reagiscono per dare ioni:

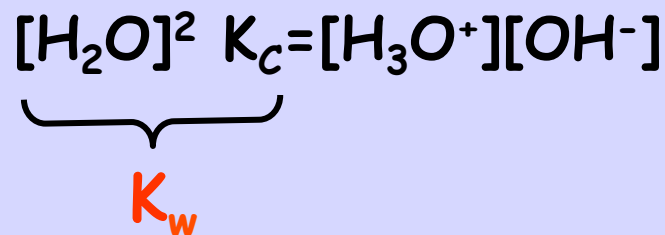


In pratica una molecola di acqua agisce da acido (cede un protone) e l'altra agisce da base (accetta un protone). Il processo è molto limitato come si vede dal valore della costante di equilibrio a 25°C:

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 3,2 \times 10^{-18}$$

ma è sufficiente a rendere l'acqua conduttrice di elettricità.

Poiché il valore numerico della costante di equilibrio è molto piccolo, all'equilibrio avremo una concentrazione estremamente piccola di ioni H_3O^+ e di ioni OH^- per cui la concentrazione dell'acqua può essere considerata costante ed uguale a quella dell'acqua pura (55,56 M). Questa concentrazione, essendo costante, può essere inglobata nel valore della costante di equilibrio, cioè:



In cui K_w è detta **costante di prodotto ionico dell'acqua** ed assume il valore di 10^{-14} a 25°C .

Spesso inoltre si scrive H^+ al posto di H_3O^+ e quindi:



Poiché in acqua pura le concentrazioni di ioni H_3O^+ (o H^+) e di ioni OH^- devono essere uguali, ponendo $x=[\text{H}^+]=[\text{OH}^-]$ nell'equazione precedente otteniamo:

$$K_w=[\text{H}^+][\text{OH}^-]=x^2$$

Da cui:

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

$$x=10^{-7}$$

e quindi, in acqua pura:

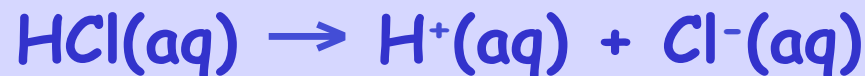
$$[\text{H}^+]=[\text{OH}^-]=10^{-7} \text{ M}$$

Acidi e basi forti

Abbiamo visto che un **acido forte** è caratterizzato dal fatto che in soluzione acquosa esso cede completamente il protone all'acqua, cioè:



Tale reazione è spesso scritta più semplicemente



che illustra come la reazione di ionizzazione dell'acido cloridrico sia completa.

Consideriamo ad esempio una soluzione 0,10 M di HCl. Poiché HCl si dissocia completamente avremo:

$$[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$$

A rigore dovremmo considerare un ulteriore contributo alla concentrazione di H^+ dovuto all'autoionizzazione dell'acqua. Questo contributo è però di solo 10^{-7} mol/L per l'acqua pura e sarà ancora minore in presenza di ulteriori ioni H^+ in soluzione per il principio di Le Chatelier. Il contributo dell'autoionizzazione dell'acqua può quindi essere tranquillamente trascurato. (Questa considerazione vale solo per soluzioni abbastanza concentrate, con concentrazioni $\geq 10^{-6}$ di acidi forti; per soluzioni molto diluite gli ioni H^+ provenienti dall'autoionizzazione dell'acqua non sono più trascurabili).

L'autoionizzazione dell'acqua è comunque sempre presente ed è l'unica responsabile della presenza di ioni OH^- in soluzione, la cui concentrazione può essere calcolata dall'espressione per la costante del prodotto ionico dell'acqua.

Infatti dall'espressione:

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

sapendo che $[H^+] = 0,10 \text{ M}$ si può ricavare $[OH^-]$. Infatti:

$$10^{-14} = 0,1 \cdot [OH^-]$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{0,1} = 10^{-13} \text{ M}$$

Tipici acidi forti sono:

HCl acido cloridrico
HBr acido bromidrico
HI acido iodidrico

H₂SO₄ acido solforico
HNO₃ acido nitrico
HClO₄ acido perclorico

Una **base forte** è caratterizzato dal fatto che in soluzione acquosa si dissocia completamente in ioni OH^- cioè:



Consideriamo ad esempio una soluzione 0,10 M di NaOH. Poiché NaOH si dissocia completamente avremo:

$$[\text{OH}^-] = 0,10 \text{ M}$$

Il contributo dell'autoionizzazione dell'acqua è ancora trascurabile ($< 10^{-7} \text{ mol/L}$) per quanto riguarda la concentrazione di OH^- ; è però l'unica fonte di ioni H^+ , la cui concentrazione si calcola quindi da:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad 10^{-14} = [\text{H}^+] \cdot 0,1$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{0,1} = 10^{-13} \text{ M}$$

Tipiche basi forti sono gli idrossidi del gruppo IA e IIA:

LiOH idrossido di litio
NaOH idrossido di sodio
KOH idrossido di potassio

Ca(OH)₂ idrossido di calcio
Sr(OH)₂ idrossido di stronzio
Ba(OH)₂ idrossido di bario

Una soluzione si definisce acida, basica o neutra a seconda che:

$[H^+] > 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$

soluzione **acida**

$[H^+] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$

soluzione **neutra**

$[H^+] < 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$

soluzione **basica**

La scala di pH

Per evitare di usare numeri molto piccoli risulta più conveniente esprimere la concentrazione di ioni H^+ in termini dei logaritmi, questo dà origine alla scala di pH definito come:

$$pH = -\log [H^+]$$

Ad esempio:

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

$$pH = -\log(0,1) = 1,0$$

$$[H^+] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$pH = -\log(1,0 \times 10^{-3}) = 3,0$$

La definizione di acidità e basicità può essere riformulata in termini di pH:

pH < 7

soluzione **acida**

pH = 7

soluzione **neutra**

pH > 7

soluzione **basica**

Infatti per $[H^+] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$ si ha pH = 7

Si noti che per $[H^+] > 10^{-7}$ si ha pH < 7

Si definisce anche il pOH come:

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

pH e pOH sono strettamente legati fra loro:

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

$$-\log([\text{H}^+][\text{OH}^-]) = -\log(10^{-14})$$

$$-\log[\text{H}^+] - \log[\text{OH}^-] = 14$$

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

Ad esempio per una soluzione di HCl 0,01 M si ha:

$$[H^+] = 0,01 \quad pH = -\log(0,01) = -\log(10^{-2}) = 2 \quad pOH = 14 - 2 = 12$$

Calcolo di $[H^+]$ noto il pH

Noto il pH è facilmente possibile calcolare $[H^+]$:

$$[H^+] = \text{antilog}(-pH) = 10^{-pH}$$

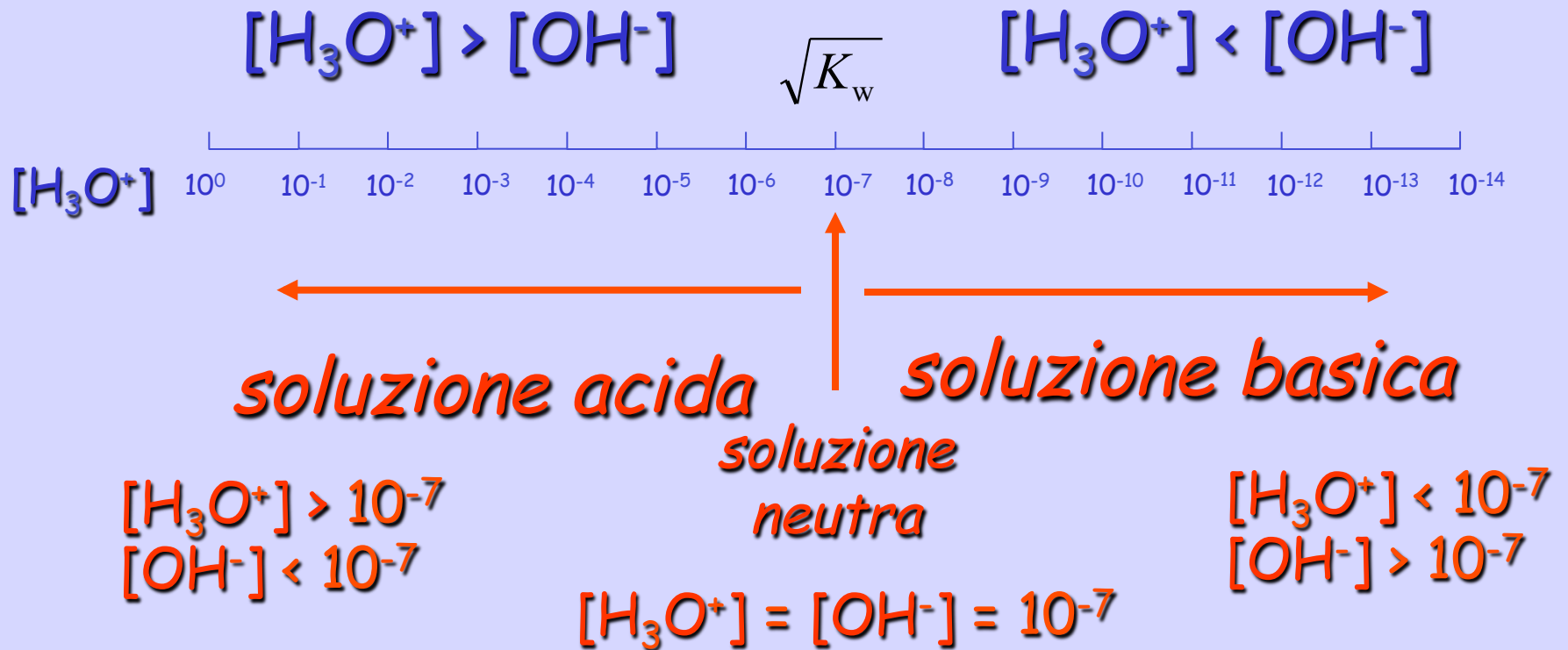
Ad esempio una soluzione con $pH = 3,2$ avrà

$$[H^+] = 10^{-3,2} = 6,3 \times 10^{-4}$$

Analogamente per il pOH

$$[OH^-] = \text{antilog}(-pOH) = 10^{-pOH}$$

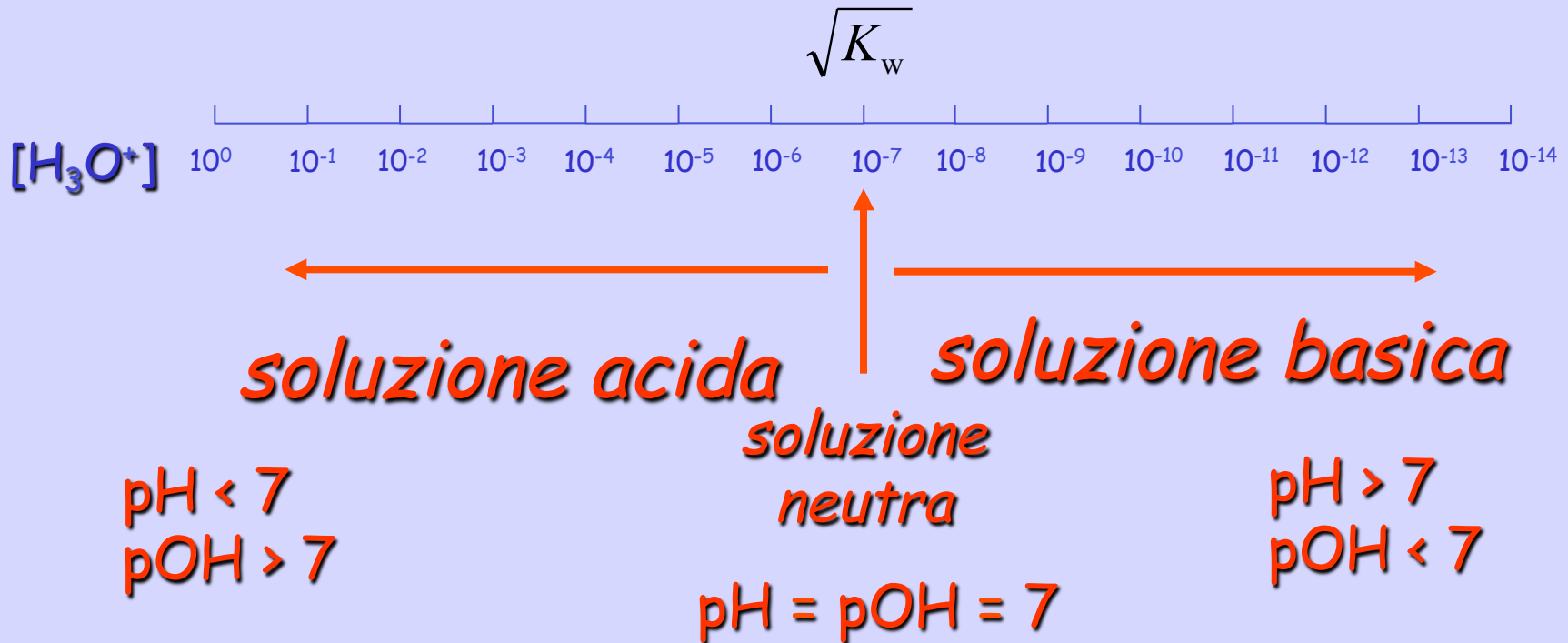
a 25°C



a 25°C

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

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



Logaritmi

Il logaritmo in base a di un numero x , scritto $\log_a x$, è l'esponente a cui dobbiamo elevare a per ottenere x .

Sono comunemente usati solo i logaritmi in base 10 ed e (numero di Nepero=2,712...):

$$\log_{10} x = \log x \quad \text{logaritmi in base 10}$$

$$\log_e x = \ln x \quad \text{logaritmi naturali o in base } e$$

In base alla definizione stessa si ha:

$$a^{(\log_a x)} = x \quad 10^{(\log x)} = x \quad e^{(\ln x)} = x$$

Si ha inoltre

$$\log_a 1 = 0 \quad a^0 = 1 \quad \text{a qualsiasi}$$

Dalla definizione di log segue anche la possibilità di ottenere immediatamente il logaritmo decimale di semplici potenze di 10:

$$\log(10^3) = 3 \quad \log(10^{-3}) = -3 \quad \log(10^{-7}) = -7$$

Proprietà dei logaritmi

I logaritmi godono delle seguenti proprietà:

$$\log(A \cdot B) = \log A + \log B$$

$$\log(A^p) = p \cdot \log A$$

$$\log(A/B) = \log A - \log B$$

$$\log(1/A) = -\log A$$

$$\log(A^{1/p}) = (1/p) \cdot \log A$$

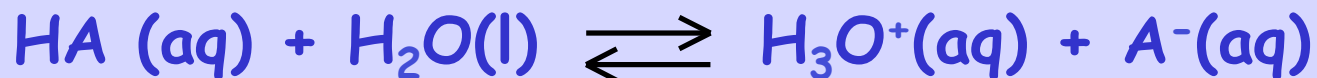
$$\log\left(\sqrt[p]{A}\right) = \frac{1}{p} \log A$$

Acidi e basi deboli

A differenza degli acidi e delle basi forti, gli acidi e le basi deboli sono solo parzialmente dissociati in soluzione acquosa e stabiliscono un equilibrio.

Acidi deboli

Un acido debole, indicato genericamente HA, in soluzione acquosa stabilisce il seguente equilibrio di ionizzazione:



per la quale si definisce una **costante di ionizzazione acida**:

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

in cui $[\text{H}_2\text{O}]$ è omissa perché costante.

Spesso tale equilibrio è scritto in forma semplificata eliminando una molecola di acqua:



Si definisce il pK_a come:

$$pK_a = -\log(K_a)$$

Ad ogni acido debole è associato un valore caratteristico di K_a e quindi di pK_a .

Alcuni tipici acidi deboli sono:



acido acetico



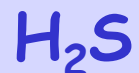
acido cianidrico



acido carbonico



acido solforoso



acido solfidrico



acido fluoridrico

In pratica si considerano acidi forti tutti quelli che hanno $K_a \gg 1$, mentre gli acidi deboli hanno $K_a < 1$.

NB: $K_a(\text{H}_3\text{O}^+) = 1$

TABELLA 17.3 Costanti di ionizzazione di alcuni acidi e delle loro basi coniugate a 25 °C*

Nome dell'acido	Acido	K_a	Base	K_b	Nome della base
Acido perclorico	HClO_4	grande	ClO_4^-	molto piccola	ione perclorato
Acido solforico	H_2SO_4	grande	HSO_4^-	molto piccola	ione idrogeno solfato
Acido cloridrico	HCl	grande	Cl^-	molto piccola	ione cloruro
Acido nitrico	HNO_3	grande	NO_3^-	molto piccola	ione nitrato
Ione idronio	H_3O^+	1.0	H_2O	1.0×10^{-14}	acqua
Acido solforoso	H_2SO_3	1.2×10^{-2}	HSO_3^-	8.3×10^{-13}	ione idrogeno solfito
Ione idrogeno solfato	HSO_4^-	1.2×10^{-2}	SO_4^{2-}	8.3×10^{-13}	ione solfato
Acido fosforico	H_3PO_4	7.5×10^{-3}	H_2PO_4^-	1.3×10^{-12}	ione diidrogeno fosfato
Ione ferro esaidrato (III)	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	6.3×10^{-3}	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$	1.6×10^{-12}	ione idrossido ferro(III) pentaidrato
Acido fluoridrico	HF	7.2×10^{-4}	F^-	1.4×10^{-11}	ione fluoruro
Acido nitroso	HNO_2	4.5×10^{-4}	NO_2^-	2.2×10^{-11}	ione nitrito
Acido formico	HCO_2H	1.8×10^{-4}	HCO_2^-	5.6×10^{-11}	ione formiato
Acido benzoico	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	6.3×10^{-5}	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$	1.6×10^{-10}	ione benzoato
Acido acetico	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	1.8×10^{-5}	CH_3CO_2^-	5.6×10^{-10}	ione acetato
Acido propanoico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	1.3×10^{-5}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	7.7×10^{-10}	ione propanato
Ione esaidrato alluminio	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	7.9×10^{-6}	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$	1.3×10^{-9}	ione idrossido alluminio pentaidrato
Acido carbonico	H_2CO_3	4.2×10^{-7}	HCO_3^-	2.4×10^{-8}	ione idrogeno carbonato
Ione rame esaidrato (II)	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	1.6×10^{-7}	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$	6.3×10^{-8}	ione idrossido rame(II) pentaidrato
Acido solfidrico	H_2S	1×10^{-7}	HS^-	1×10^{-7}	ione idrogeno solfuro
Ione diidrogeno fosfato	H_2PO_4^-	6.2×10^{-8}	HPO_4^{2-}	1.6×10^{-7}	ione idrogeno fosfato
Ione idrogeno solfito	HSO_3^-	6.2×10^{-8}	SO_3^{2-}	1.6×10^{-7}	ione solfito
Acido ipocloroso	HClO	3.5×10^{-8}	ClO^-	2.9×10^{-7}	ione ipoclorito
Ione piombo esaidrato (II)	$[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	1.5×10^{-8}	$[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$	6.7×10^{-7}	ione idrossido piombo(II) pentaidrato
Ione cobalto esaidrato (II)	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	1.3×10^{-9}	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$	7.7×10^{-6}	ione idrossido cobalto(II) pentaidrato
Acido bórico	$\text{B}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})$	7.3×10^{-10}	$\text{B}(\text{OH})_4^-$	1.4×10^{-5}	ione tetraidrossido borato
Ione ammonio	NH_4^+	5.6×10^{-10}	NH_3	1.8×10^{-5}	ammoniaca
Acido cianidrico	HCN	4.0×10^{-10}	CN^-	2.5×10^{-5}	ione cianuro
Ione ferro esaidrato (II)	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	3.2×10^{-10}	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$	3.1×10^{-5}	ione idrossido ferro(II) pentaidrato
Ione idrogeno carbonato	HCO_3^-	4.8×10^{-11}	CO_3^{2-}	2.1×10^{-4}	ione carbonato
Ione nichel esaidrato (II)	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	2.5×10^{-11}	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$	4.0×10^{-4}	ione idrossido nichel(II) pentaidrato
Ione idrogeno fosfato	HPO_4^{2-}	3.6×10^{-13}	PO_4^{3-}	2.8×10^{-2}	ione fosfato
Acqua	H_2O	1.0×10^{-14}	OH^-	1.0	ione idrossido
Ione idrogeno solfuro*	HS^-	1×10^{-19}	S^{2-}	1×10^5	ione solfuro
Etanolo	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	molto piccola	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	grande	ione etossido
Ammoniaca	NH_3	molto piccola	NH_2^-	grande	ione amide
Idrogeno	H_2	molto piccola	H^-	grande	ione idruro

*I valori di K_a per HS^- e K_b per S^{2-} sono stimati.

Nota K_a per un acido debole è possibile calcolare facilmente le concentrazioni all'equilibrio di HA, H^+ e A^- per una soluzione con concentrazione nota di HA utilizzando i metodi generali visti per gli equilibri.

Esempio - Calcolare le concentrazioni di HA, H^+ e A^- e il pH di una soluzione di un acido debole 0,1 M con $K_a=1,4 \times 10^{-5}$

	$HA(aq)$	\rightleftharpoons	$H^+(aq)$	+	$A^-(aq)$
Conc. iniziali	0,10		~ 0		0
Variazioni	-x		+x		+x
Concentrazioni all'equilibrio	0,10-x		x		x

Dall'equazione della costante di equilibrio si ha:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad 1,4 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,10 - x}$$

Questa è un'equazione di secondo grado da risolvere rispetto ad x ; essa può però essere notevolmente semplificata notando che poichè K_a è molto piccola la reazione è molto poco spostata verso destra e di conseguenza x sarà molto piccolo e trascurabile rispetto alla concentrazione iniziale 0,10:

$$x \ll 0,10 \quad \Rightarrow \quad 0,10 - x \approx 0,10$$

Si ha quindi:

$$1,4 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,10 - x} \qquad 1,4 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,10}$$

$$x^2 = 1,4 \times 10^{-5} \times 0,10 = 1,4 \times 10^{-6}$$

$$x = \sqrt{1,4 \times 10^{-6}} = 1,2 \times 10^{-3}$$

Verifichiamo innanzitutto l'approssimazione fatta:

$$x = 0,0012 \ll 0,10 \qquad 0,10 - x = 0,10 - 0,0012 = 0,0988 \approx 0,10$$

Le concentrazioni all'equilibrio sono quindi:

$$[\text{H}^+] = x = 1,2 \times 10^{-3} \quad \text{pH} = -\log(1,2 \times 10^{-3}) = 2,92$$

$$[\text{A}^-] = x = 1,2 \times 10^{-3}$$

$$[\text{HA}] = 0,10 - x = 0,0998 \approx 0,10$$

Grado di ionizzazione

Il grado di ionizzazione di un acido (o base) è definito come il rapporto fra la concentrazione di acido (base) che è ionizzato all'equilibrio e la concentrazione totale presente inizialmente. Moltiplicato per 100 corrisponde alla percentuale di acido (base) che è ionizzato all'equilibrio.

Nel caso precedente si ha:

$$\text{grado di ionizzazione} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HA}]_0} = \frac{1,2 \times 10^{-3}}{0,10} = 1,2 \times 10^{-2}$$

$$\% \text{ ionizzazione} = 1,2 \times 10^{-2} \times 100 = 1,2\%$$

In generale per un acido debole l'approssimazione $x \ll [HA]_0$ che permette di evitare di risolvere l'equazione di secondo grado vale se si ha:

$$K_a \ll [HA]_0 \quad \text{almeno di un fattore } 10^2 - 10^3$$

In questi casi la concentrazione di ioni H^+ può essere calcolata direttamente con la formula:

$$[H^+] = \sqrt{K_a \times [HA]_0}$$

come in pratica fatto nell'esercizio precedente.

Basi deboli

Una base debole, indicata genericamente B, in soluzione acquosa stabilisce il seguente equilibrio di ionizzazione:

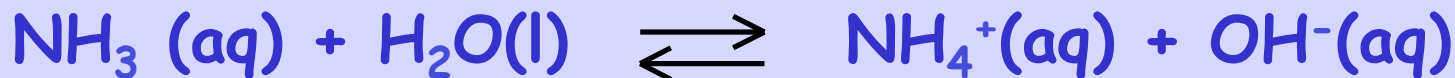


per la quale si definisce una **costante di ionizzazione basica**:

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

in cui $[H_2O]$ è omissso perché costante.

Ad esempio per una tipica base debole quale l'ammoniaca:



Analogamente agli acidi, si definisce il pK_b come:

$$pK_b = -\log(K_b)$$

Ad ogni base debole è associato un valore caratteristico di K_b e quindi di pK_b .

Tipiche basi deboli sono l'ammoniaca e le ammine organiche quali:

NH_3	ammoniaca
NH_2CH_3	metilammina
C_5H_5N	piridina

In pratica si considerano basi forti tutti quelle che hanno $K_b \gg 1$, mentre le basi deboli hanno $K_b < 1$.

NB: $K_b(OH^-) = 1$

Nota K_b per una base debole è possibile calcolare facilmente le concentrazioni all'equilibrio di B, BH^+ e OH^- per una soluzione con concentrazione nota di B in maniera analoga a quella vista per gli acidi deboli. Occorre un solo passaggio in più se si vuole ricavare il pH.

Esempio - Calcolare le concentrazioni di tutte le specie e il pH di una soluzione 0,10 M di metilammina ($K_b=4,3 \times 10^{-4}$)



Conc. iniziali	0,10	0	~0
----------------	------	---	----

Variazioni	-x	+x	+x
------------	----	----	----

Concentrazioni all'equilibrio	0,10-x	x	x
-------------------------------	--------	---	---

Dall'equazione della costante di equilibrio si ha:

$$K_b = \frac{[CH_3NH_3^+][OH^-]}{[CH_3NH_2]} \quad 4,3 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0,10 - x}$$

Questa è un'equazione di secondo grado da risolvere rispetto ad x e può ancora essere semplificata poichè K_b è molto piccola e quindi x sarà molto piccolo e trascurabile rispetto alla concentrazione iniziale 0,10:

$$x \ll 0,10 \quad \Rightarrow \quad 0,10 - x \approx 0,10$$

Si ha quindi:

$$4,3 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0,10}$$

$$x^2 = 4,3 \times 10^{-4} \times 0,10 = 4,3 \times 10^{-5}$$

$$x = \sqrt{4,3 \times 10^{-5}} = 6,6 \times 10^{-3}$$

L'approssimazione fatta è ancora valida:

$$x = 0,0066 \ll 0,10 \quad 0,10 - x = 0,10 - 0,0066 = 0,0934 \approx 0,10$$

Le concentrazioni all'equilibrio sono quindi:

$$[\text{OH}^-] = x = 6,6 \times 10^{-3}$$

$$[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = x = 6,6 \times 10^{-3}$$

$$[\text{CH}_3\text{NH}_2] = 0,10 - x = 0,10 - 6,6 \times 10^{-3} = 0,0934 \approx 0,10$$

Il calcolo non dà direttamente $[\text{H}^+]$ e per calcolare il pH conviene prima calcolare il pOH e poi sottrarre a 14

$$\text{pOH} = -\log(6,6 \times 10^{-3}) = 2,2$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,2 = 11,8$$

Il grado di ionizzazione di tale base vale:

$$\text{grado di ionizzazione} = \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]_0} = \frac{6,6 \times 10^{-3}}{0,10} = 6,6 \times 10^{-2}$$

$$\% \text{ ionizzazione} = 6,6 \times 10^{-2} \times 100 = 6,6\%$$

In generale per una base debole l'approssimazione $x \ll [B]_0$ che permette di evitare di risolvere l'equazione di secondo grado vale se si ha:

$$K_b \ll [B]_0 \quad \text{almeno di un fattore } 10^2 - 10^3$$

In questi casi la concentrazione di ioni OH^- può essere calcolata direttamente con la formula:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times [B]_0}$$

come in pratica fatto nell'esercizio precedente.

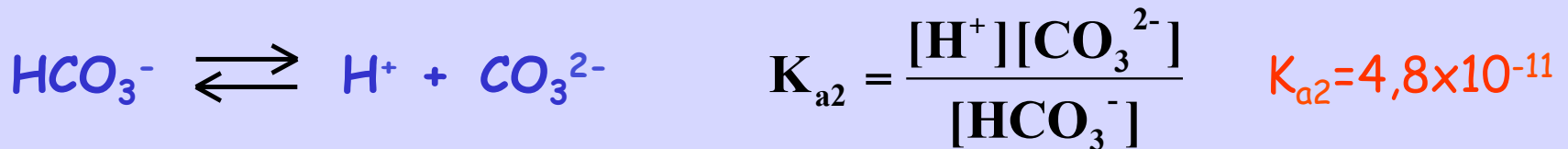
Acidi poliprotici

Alcuni acidi contengono due o più idrogeni dissociabili come protoni e sono detti **acidi poliprotici**.

L'acido solforico ad esempio può perdere due protoni:



In generale un acido poliprotico è un acido debole e comporta due o più equilibri simultanei. Ad esempio per l'acido carbonico:



In generale la seconda costante acida di un acido poliprotico è molto più piccola della prima

$$K_{a2} \ll K_{a1}$$

Il calcolo del pH e delle concentrazioni all'equilibrio delle specie presenti in una soluzione di un acido diprotico è in generale molto complesso.

Esso è però fortemente semplificato quando $K_{a2} \ll K_{a1}$ cosa che capita fortunatamente molto spesso.

Infatti in questo caso il contributo alla concentrazione degli ioni H^+ dovuto al secondo equilibrio è trascurabile. Di conseguenza $[H^+]$ è determinata solo dal primo equilibrio e va calcolata come già visto per un acido debole monoprotico con costante acida K_{a1} .

Poiché il secondo equilibrio ha costante molto piccola la diminuzione della concentrazione del monoanione è trascurabile e anche tale concentrazione va calcolata semplicemente dal primo equilibrio.

Il calcolo della concentrazione del dianione richiede invece di considerare il secondo equilibrio.

Esempio - Calcolare il pH e la concentrazione degli ioni idrogeno carbonato e carbonato in una soluzione 0,10 M di acido carbonico sapendo che $K_{a1}=4,3 \times 10^{-7}$ e $K_{a2}=4,8 \times 10^{-11}$.

Poiché $K_{a2} \ll K_{a1}$ si considera solo il primo equilibrio come se l'acido carbonico fosse un acido debole monoprotico:

	$H_2CO_3(aq)$	\rightleftharpoons	$H^+(aq)$	$+$	$HCO_3^-(aq)$
Conc. iniziali	0,10		0		~0
Variazioni	-x		+x		+x
Concentrazioni all'equilibrio	0,10-x		x		x

Dall'equazione della costante di equilibrio si ha:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad 4,3 \times 10^{-7} = \frac{x^2}{0,10 - x} \quad 4,3 \times 10^{-7} = \frac{x^2}{0,10}$$

$$x^2 = 4,3 \times 10^{-7} \times 0,10 = 4,3 \times 10^{-8} \quad x = \sqrt{4,3 \times 10^{-8}} = 2,1 \times 10^{-4}$$

$$[\text{H}^+] = x = 2,1 \times 10^{-4} \quad \text{pH} = -\log(2,1 \times 10^{-4}) = 3,68$$

$$[\text{HCO}_3^-] = x = 2,1 \times 10^{-4} \quad [\text{H}_2\text{CO}_3] = 0,1 - x \approx 0,10$$

Per calcolare la concentrazione di CO_3^{2-} si deve considerare il secondo equilibrio:

	$\text{HCO}_3^-(\text{aq})$	\rightleftharpoons	$\text{H}^+(\text{aq})$	$+$	$\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$
Conc. iniziali	$2,1 \times 10^{-4}$		$2,1 \times 10^{-4}$		~ 0
Variazioni	$-y$		$+y$		$+y$
Concentrazioni all'equilibrio	$2,1 \times 10^{-4} - y$		$2,1 \times 10^{-4} + y$		y

Dall'equazione della seconda costante di equilibrio si ha:

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad 4,8 \times 10^{-11} = \frac{(2,1 \times 10^{-4} + y) \cdot y}{2,1 \times 10^{-4} - y}$$



Conc. iniziali $2,1 \times 10^{-4}$ $2,1 \times 10^{-4}$ ~ 0

Variazioni $-y$ $+y$ $+y$

Concentrazioni all'equilibrio $2,1 \times 10^{-4} - y$ $2,1 \times 10^{-4} + y$ y

$$y \ll 2,1 \times 10^{-4}$$

$$4,8 \times 10^{-11} = \frac{(2,1 \times 10^{-4} + y) \cdot y}{2,1 \times 10^{-4} - y}$$

$$4,8 \times 10^{-11} = \frac{\cancel{2,1 \times 10^{-4}} \cdot y}{\cancel{2,1 \times 10^{-4}}}$$

$$y = 4,8 \times 10^{-11}$$

$$[\text{H}^+] = 2,1 \times 10^{-4} + y = 2,1 \times 10^{-4} + 4,8 \times 10^{-11} = 2,1 \times 10^{-4}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = y = 4,8 \times 10^{-11}$$

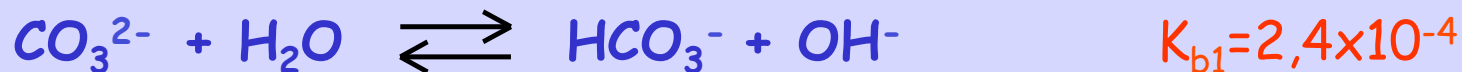
Il contributo del secondo equilibrio ad H^+ è trascurabile

Basi poliprotiche

Analogamente anche alcune basi possono accettare due o più protoni e sono dette **basi poliprotiche**.

In genere sono o poliammine organiche, con due o più azoti ciascuno con un doppietto solitario, o polianioni inorganici.

Ad esempio lo ione carbonato:



$$K_{b1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \quad K_{b2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

Anche la seconda costante basica di una base poliprotica è in genere molto più piccola della prima, $K_{b2} \ll K_{b1}$, e il calcolo del pH è simile a quello per un acido poliprotico

Soluzioni acquose di Sali ed Idrolisi

Nella tabella degli acidi e basi ordinati in ordine di forza acida e basica crescente, si vede che molti anioni possono agire da basi di Brønsted accettando un protone dall'acqua (basi coniugate degli acidi deboli) mentre altri no (basi coniugate degli acidi forti). Analogo discorso vale per i cationi.

TABLE 17.1 Relative Strengths of Some Common Brønsted–Lowry Acid and Bases

Acid		Conjugate Base	
Perchloric acid	HClO_4	Perchlorate ion	ClO_4^-
Hydroiodic acid	HI	Iodide ion	I^-
Hydrobromic acid	HBr	Bromide ion	Br^-
Hydrochloric acid	HCl	Chloride ion	Cl^-
Sulfuric acid	H_2SO_4	Hydrogen sulfate ion	HSO_4^-
Nitric acid	HNO_3	Nitrate ion	NO_3^-
Hydronium ion ^a	H_3O^+	Water ^a	H_2O
Hydrogen sulfate ion	HSO_4^-	Sulfate ion	SO_4^{2-}
Nitrous acid	HNO_2	Nitrite ion	NO_2^-
Acetic acid	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	Acetate ion	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$
Carbonic acid	H_2CO_3	Hydrogen carbonate ion	HCO_3^-
Ammonium ion	NH_4^+	Ammonia	NH_3
Hydrogen carbonate ion	HCO_3^-	Carbonate ion	CO_3^{2-}
Water	H_2O	Hydroxide ion	OH^-
Methanol	CH_3OH	Methoxide ion	CH_3O^-
Ammonia	NH_3	Amide ion	NH_2^-

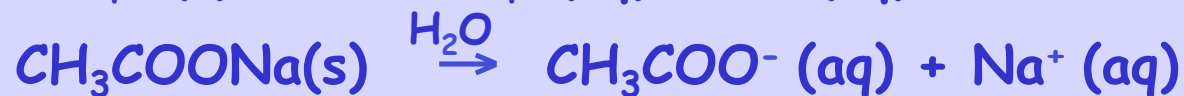
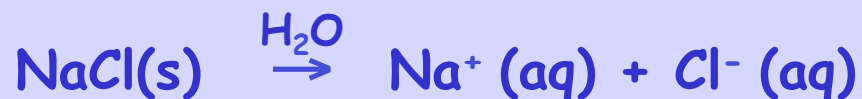
} acidi forti (next to $\text{HClO}_4, \text{HI}, \text{HBr}, \text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{HNO}_3$)
} non basici (next to $\text{ClO}_4^-, \text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{HSO}_4^-, \text{NO}_3^-$)
} non acidi (next to $\text{CH}_3\text{OH}, \text{NH}_3$)
} basi forti (next to $\text{CH}_3\text{O}^-, \text{NH}_2^-$)

^aThe hydronium ion–water combination refers to the ease with which a proton is passed from one water molecule to another; that is, $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$

Soluzioni di Sali in acqua

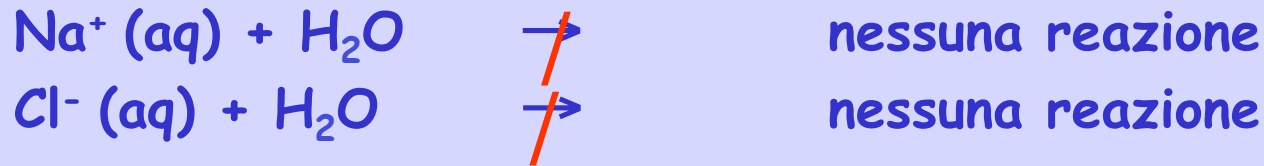
Un sale deriva dalla reazione di neutralizzazione di un acido e di una base in soluzione acquosa.

In soluzione acquosa i sali sono dissociati negli ioni costituenti:



Abbiamo visto che nella teoria di Brønsted e Lowry anche gli ioni possono comportarsi da acidi o da basi, in particolare se sono gli acidi o le basi coniugati di basi o acidi deboli, rispettivamente. Ioni che sono i coniugati di acidi o basi forti invece non hanno proprietà basiche o acide.

Se abbiamo una soluzione di NaCl, poiché gli ioni costituenti sono i coniugati di un **acido forte** (HCl) e di una **base forte** (NaOH), Na⁺ e Cl⁻ non hanno alcuna tendenza ad accettare o donare protoni all'acqua



La soluzione risulterà quindi **neutra**.

Consideriamo ora una soluzione ottenuta sciogliendo **NH₄Cl** in acqua



Mentre lo ione Cl⁻ è stabile in acqua, **lo ione NH₄⁺ è l'acido coniugato della base debole NH₃** è quindi in grado di cedere un protone all'acqua secondo la reazione:





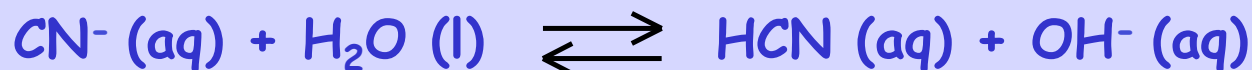
La soluzione risulterà dunque **acida**.

La reazione tra NH_4^+ e H_2O fondamentale non è diversa dalle altre reazioni acido-base. Tuttavia una reazione tra uno ione e l'acqua viene detta **reazione di idrolisi**. Si dice allora che **lo ione ammonio si idrolizza** (a differenza dello ione cloruro).

Quando sciogliamo in acqua del cianuro di sodio, **NaCN**:



in questo caso lo ione Na^+ è stabile, mentre **lo ione CN^- è la base coniugata dell'acido cianidrico HCN**, è quindi in grado di accettare un protone dall'acqua secondo la reazione:



la soluzione risulta dunque **basica**. Lo ione cianuro si idrolizza.

Se entrambi gli ioni del sale sono i coniugati di una acido e di una base debole, la soluzione risulterà acida o basica a seconda se lo ione acido è più forte di quello basico (la base coniugata del catione è più debole dell'acido coniugato dell'anione) o viceversa.

Ricapitolando, per **idrolisi** si intende la reazione di uno ione con l'acqua per dare l'acido coniugato ed un ossidrile (anione di un acido debole quale CN^-) o la base coniugata e un idrogenione (catione di una base debole quale NH_4^+).

Poiché i sali possono essere considerati come il prodotto di reazioni di neutralizzazione possiamo anche classificare il loro comportamento in base all'acido e alla base da cui provengono

sale da acido forte-base forte

neutra

sale da acido forte-base debole

acida

sale da acido debole-base forte

basica

sale da acido debole-base debole

{ acida se $K_a > K_b$
basica se $K_b > K_a$

pH di una soluzione salina

Consideriamo ad esempio di voler calcolare il pH di una soluzione di NaCN. Per prima cosa serve la K_b della reazione di idrolisi dello ione CN^- :



$$K_b = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$

Le costanti basiche di anioni di acidi deboli (così come le costanti acide di cationi di basi deboli, quale NH_4^+) non sono normalmente riportate in tabella perché sono strettamente legate alle costanti acide degli acidi deboli corrispondenti.

In tutti i casi, per una coppia acido-base coniugati si ha:

$$K_a K_b = K_w$$

Per esempio, per la coppia $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$K_a K_b = \frac{\cancel{[\text{NH}_4^+]}[\text{OH}^-]}{\cancel{[\text{NH}_3]}} \frac{[\cancel{\text{NH}_3}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\cancel{\text{NH}_4^+}]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

Esiste dunque una semplice relazione tra K_b per CN^- e la K_a per l'acido coniugato HCN ; si ha infatti:



Dalla regola di combinazione delle costanti di equilibrio si ha:

$$\mathbf{K_a \cdot K_b = K_w}$$

$$\text{Da cui } K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

A esempio, sapendo che HCN ha $K_a = 4,9 \times 10^{-10}$ si ricava la K_b dello ione CN^-

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{4,9 \times 10^{-10}} = 2,0 \times 10^{-5}$$

La stessa relazione vale ovviamente per gli acidi coniugati di basi deboli.

A es., sapendo che NH_3 ha $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ si ricava la K_a di NH_4^+

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

A questo punto il **calcolo del pH di una soluzione salina in cui uno dei due ioni idrolizza** è del tutto analogo a quello visto per calcolare il pH di una soluzione di un acido o una base debole.

Esempio: calcolare il pH di una soluzione 0,050M di NH_4Cl sapendo che per NH_3 $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$

Il cloruro d'ammonio si dissocia nei due ioni costituenti

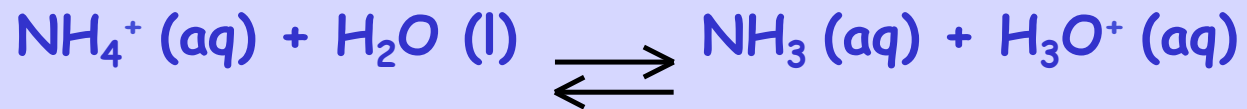


La concentrazione dello ione ammonio sarà quindi uguale a quella di NH_4Cl , cioè 0.05M

Lo ione ammonio si comporta come un acido debole e il pH di una sua soluzione 0,05 M si calcola esattamente come visto per un qualsiasi acido debole.

L'unica differenza è che il problema non dà il K_a dell'ammonio, ma solo della sua base coniugata, l'ammoniaca, ma questo può essere calcolato immediatamente dalla relazione:

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$



conc. iniziale	0.050	0	~0
variazioni	-x	+x	+x
conc. equilibrio	0.050-x	x	x

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad 5.6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0.050 - x}$$

$$x \ll 0.050$$

$$5.6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0.050}$$

$$x = \sqrt{(5.6 \times 10^{-10}) \times 0.050} = 5.3 \times 10^{-6}$$

$$[H_3O^+] = x = 5.3 \times 10^{-6}$$

$$[NH_3] = x = 5.3 \times 10^{-6}$$

$$[NH_4^+] = 0.050 - x \cong 0.050$$

$$\text{pH} = -\log(5.3 \times 10^{-6}) = 5.3$$

pH < 7 acida

Soluzioni di più sostanze acido-base

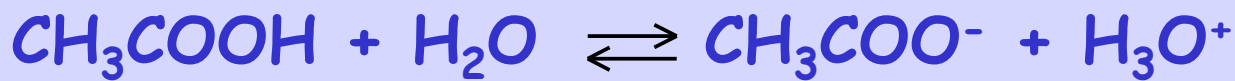
Soluzione acido forte-acido debole

Es: acido cloridrico e acido acetico in acqua

In soluzione l'acido forte è completamente dissociato, indipendentemente dalla presenza dell'acido debole:



L'equilibrio che coinvolge l'acido debole invece, già fortemente spostato verso l'acido indissociato, visto l'aumento della concentrazione di ioni H_3O^+ , per il principio di Le Chatelier sarà ancora più spostato verso i reagenti (effetto dello **ione comune**).



Di conseguenza, a meno di non avere concentrazioni molto piccole di acido forte rispetto all'acido debole, si può pensare che la quantità di H_3O^+ nella soluzione finale derivi tutta dalla dissociazione del solo acido forte e il pH della soluzione si calcola come se solo questo fosse presente in soluzione.

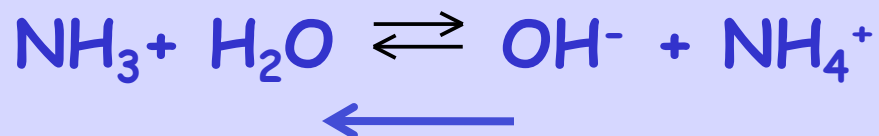
Soluzione base forte-base debole

Es: idrossido di sodio e ammoniaca in acqua

In soluzione la base forte è completamente dissociata, indipendentemente dalla presenza della base debole:



L'equilibrio che coinvolge la base debole invece, già fortemente spostato verso la base indissociata, visto l'aumento della concentrazione di ioni OH^- , per il principio di Le Chatelier sarà ancora più spostato verso i reagenti (effetto dello ione comune).



Di conseguenza, a meno di non avere concentrazioni molto piccole di base forte rispetto alla base debole, si può pensare che la quantità di OH^- nella soluzione finale derivi tutta dalla dissociazione della sola base forte e il pH della soluzione si calcola come se solo questa fosse presente in soluzione.

Soluzioni tampone

Un tampone è una soluzione che varia in maniera trascurabile il proprio pH in seguito all'aggiunta di quantità moderate di un acido o di una base forte.

Se ad un litro di acqua pura vengono aggiunte 0.01 moli di HCl il pH varia da 7 a 2 ($\text{pH} = -\log(0.01) = 2.0$), ovvero di 5 unità. L'aggiunta della stessa quantità di HCl ad un litro di soluzione tampone può far variare il pH di circa 0.1 unità.

Per questo motivo le soluzioni tampone sono molto importanti, anche a livello biologico. Per esempio il sangue è una soluzione tampone ed ha un pH di circa 7.4 e la sua funzione di trasportatore di ossigeno risulterebbe compromessa se tale valore dovesse variare.

I tamponi possono essere costituiti da:

- un acido debole e la sua base coniugata (es. HCN/CN^-)
- una base debole e il suo acido coniugato (es. $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$)

Una soluzione tampone contiene quindi una coppia acido-base coniugata cioè un acido e la sua base coniugata in equilibrio fra di loro. All'aggiunta di un acido o di una base forte l'equilibrio si sposta dalla parte della base o dell'acido deboli che costituiscono il tampone "assorbendo" così l'eccesso di ioni H^+ o di OH^- .

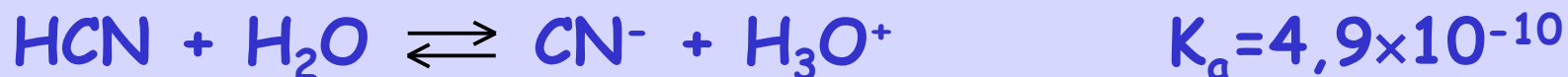
Consideriamo ad esempio il tampone costituito da CN^- e HCN .

Se aggiungiamo un acido forte, che libera quindi ioni H_3O^+ , questi reagiscono con CN^- per dare HCN , secondo la reazione:



Per valutare se gli ioni H_3O^+ vengono efficacemente sottratti consideriamo la K di equilibrio della reazione precedente.

Questa reazione è l'inverso della reazione di ionizzazione acida dell'acido cianidrico:



Possiamo quindi calcolare la costante K della prima reazione:

$$K = \frac{1}{4,9 \times 10^{-10}} = 2,0 \times 10^9$$

questo è un valore **molto grande** e l'equilibrio è fortemente spostato verso i prodotti: tutti gli ioni H_3O^+ aggiunti reagiscono con CN^- e vengono così consumati e quindi il pH non varia.



Consideriamo ora invece l'aggiunta di base forte al tampone costituito da CN^- e HCN .

La base forte libera ioni OH^- , che reagiscono con HCN per dare CN^- , secondo la reazione:



Per valutare se gli ioni OH^- vengono efficacemente sottratti consideriamo la costante di equilibrio della reazione precedente. Questa reazione è l'inverso della reazione di ionizzazione basica della base coniugata dell'acido cianidrico, CN^- :



Possiamo quindi calcolare la costante K della reazione del tampone:

$$K = \frac{1}{2,0 \times 10^{-5}} = 5,0 \times 10^4$$

È un valore molto grande, e l'equilibrio è fortemente spostato verso i prodotti: tutti gli ioni OH^- aggiunti reagiscono con HCN e vengono così consumati e quindi il pH non varia.

In generale, poichè le reazioni su cui si basa una soluzione tampone sono le reazioni inverse di quelle di una base debole o di un acido deboli ($K \ll 1$), saranno caratterizzate da costanti di equilibrio grandi ($K \gg 1$), per cui i rispettivi equilibri sono fortemente spostati verso i prodotti.

Ovviamente il tampone funziona bene fino a quando le quantità di acido o base forte aggiunti rimangono inferiori alle quantità di acido e base coniugata presenti ("potere tampone").

Potere tampone: quantità di acido o di base con cui il tampone può reagire prima che si produca una variazione significativa di pH.

È anche importante il **rapporto fra le quantità di acido e di base coniugata** presenti nel tampone. Queste devono essere paragonabili (il rapporto deve essere circa 1 e può differire al massimo per un fattore 10) affinché la soluzione non perda il suo potere tampone.

pH di una soluzione tampone

Un'altra importante caratteristica di una soluzione tampone è il suo pH. Ricaviamo ora un'espressione generale che permetta di calcolare il pH di un tampone costituito da un generico acido debole HA e la sua base coniugata A⁻ in concentrazioni iniziali note pari a [HA]₀ e [A⁻]₀.

L'equilibrio di dissociazione acida di HA è:



Riarrangiando l'espressione precedente abbiamo:

$$[\text{H}^{\text{+}}] = K_{\text{a}} \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^{\text{-}}]}$$

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Si noti che $[\text{HA}]$ e $[\text{A}^-]$ sono le concentrazioni all'equilibrio: dato però che K_a è piccolo e che la presenza di A^- sposta verso sinistra l'equilibrio, tali concentrazioni sono quasi uguali alle concentrazioni $[\text{HA}]_0$ e $[\text{A}^-]_0$ usate nella preparazione del tampone.

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]_0}{[\text{A}^-]_0}$$

Se nel tampone, $[\text{HA}]_0 = [\text{A}^-]_0$ si ha:

$$[\text{H}^+] = K_a$$

Queste sono anche le condizioni in cui il potere tampone è più alto

È possibile ricavare un'equazione che fornisca direttamente il pH di una soluzione tampone.

Prendendo il logaritmo di entrambi i membri dell'equazione precedente con il segno meno, si ha:

$$-\log [\text{H}^+] = -\log \left(K_a \times \frac{[\text{HA}]_0}{[\text{A}^-]_0} \right)$$

$$\text{pH} = -\log K_a - \log \frac{[\text{HA}]_0}{[\text{A}^-]_0} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]_0}{[\text{HA}]_0}$$

che in termini generali può essere scritta:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]}$$

**Equazione di
Henderson-Hasselbalch**

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]}$$

Questa equazione può essere applicata al calcolo del pH di un tampone preparato a partire da una base debole e del suo acido coniugato, ad esempio NH_3 e NH_4^+ , tenendo presente che la K_a da introdurre nell'equazione è la K_a dell'acido coniugato, da ricavarsi secondo la $K_a = K_w / K_b$ dove K_b è la costante di ionizzazione basica (nel tampone precedente quella di NH_3).

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]}$$

Spesso il problema è l'opposto di quello visto prima: non vogliamo calcolare il pH di una soluzione tampone con concentrazioni date di acido e base coniugata, ma vogliamo preparare una soluzione tampone che abbia un particolare pH.

In base a quanto detto, cioè che il potere tampone di una soluzione è massimo quando la concentrazione della base è paragonabile a quella dell'acido, una tale situazione si realizza quando la pK_a della coppia acido-base coniugata che si sceglie è vicina al pH voluto, aggiustando poi il corretto rapporto tra [base] e [acido].

Ad esempio, se vogliamo un tampone con $\text{pH}=4,9$ possiamo selezionare un acido debole con pK_a più vicino possibile a tale valore:

TABLE 17.3 Ionization Constants of Some Weak Acids and Weak Bases in Water at 25 °C

Acid	Ionization Equilibrium	Ionization Constant K	pK
		$K_a =$	$\text{pK}_a =$
Iodic acid	$\text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{IO}_3^-$	1.6×10^{-1}	0.80
Chlorous acid	$\text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_2^-$	1.1×10^{-2}	1.96
Chloroacetic acid	$\text{HC}_2\text{H}_2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}_2^-$	1.4×10^{-3}	2.85
Nitrous acid	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^-$	7.2×10^{-4}	3.14
Hydrofluoric acid	$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$	6.6×10^{-4}	3.18
Formic acid	$\text{HCHO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CHO}_2^-$	1.8×10^{-4}	3.74
Benzoic acid	$\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$	6.3×10^{-5}	4.20
Hydrazoic acid	$\text{HN}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{N}_3^-$	1.9×10^{-5}	4.72
Acetic acid	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	1.8×10^{-5}	4.74
Hypochlorous acid	$\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OCl}^-$	2.9×10^{-8}	7.54
Hydrocyanic acid	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$	6.2×10^{-10}	9.21
Phenol	$\text{HOC}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	1.0×10^{-10}	10.00
Hydrogen peroxide	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}_2^-$	1.8×10^{-12}	11.74



Il valore di 4,9 si ottiene poi cambiando il rapporto tra $[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]$ e $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]$

Seleziona un acido debole
con un pK_a vicino al
pH desiderato.



Calcolare il
rapporto necessario
 $\frac{[\text{base coniugata}]}{[\text{acido}]}$
per avere il pH desiderato.



Calcolare le concentrazioni
necessarie di
acido e base coniugata.

Esempio: Calcolare il pH di una soluzione tampone che contiene CH_3COOH 0.10M e CH_3COONa (acetato di sodio) 0.20M. La K_a dell'acido acetico è 1.7×10^{-5}

In soluzione acquosa il sale acetato di sodio dissocia



per cui la soluzione è 0.20M in CH_3COO^- (la base)

Il $\text{p}K_a$ dell'acido acetico è:

$$\text{p}K_a = -\log 1.7 \times 10^{-5} = 4.77$$

Applicando l'equazione di Henderson-Hasselbalch si ha:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4.77 + \log \frac{0.20}{0.10} = \\ &= 4.77 + \log 2 = 4.77 + 0.30 = 5.07 \end{aligned}$$

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

In soluzione acquosa il sale cloruro di ammonio dissocia



per cui la soluzione è 0.20M in NH_4^+ (l'acido).

Dobbiamo innanzitutto ricavare la K_a dell'acido coniugato NH_4^+ che è:

$$K_a = K_w / K_b = 1.0 \times 10^{-14} / 1.8 \times 10^{-5} = 5.6 \times 10^{-10}$$

Si applica poi l'equazione di Henderson-Hasselbalch:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = -\log(5.6 \times 10^{-10}) + \log \frac{0.1}{0.2} = \\ &= 9.25 + \log 0.5 = 9.25 - 0.30 = 8.95 \end{aligned}$$

Esempio: Calcolare il rapporto fra la concentrazione di acido acetico e di ione acetato necessari per preparare una soluzione tampone con pH 4.9. La pK_a dell'acido acetico è 4.77

Applicando l'equazione di Henderson-Hasselbach si ha:

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]} \quad 4.9 = 4.77 + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4.9 - 4.77 = 0.13$$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 10^{0.13} = 1.35 \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1.35 \times [\text{CH}_3\text{COOH}]$$



Ad es. se in 1L di soluzione mettiamo 1.0 mol di CH_3COOH , dobbiamo aggiungere 1.35 moli di acetato di sodio (in pratica non si può aggiungere lo ione acetato da solo ma un suo sale con una base forte quale NaOH)

TAMPONI FOSFATO

L'acido fosforico e i suoi anioni possono dar luogo a tre diversi tipi di tamponi di particolare interesse.

L'acido fosforico è infatti un acido **triprotico**:



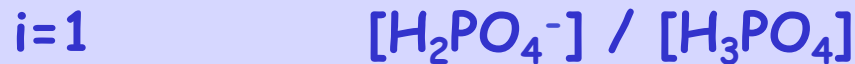
e possono essere individuate tre coppie acido-base coniugate:



di cui è particolarmente importante la seconda che permette di preparare tamponi a pH intorno a 7 (utile per calibrazione elettrodo a vetro).

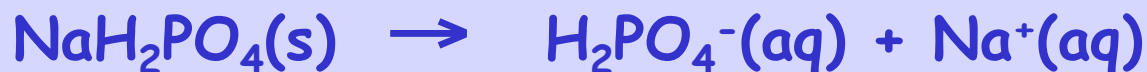
Per ciascuno dei tre tamponi si applica la formula di Henderson-Hasselbalch con il corrispondente valore di pK_a

$$pH = pK_{a_i} + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]}$$



Esempio: Calcolare il pH di una soluzione tampone che contiene Na_2HPO_4 (monoidrogenofosfato di sodio) 0.20 M e NaH_2PO_4 (diidrogenofosfato di sodio) 0.10 M

In soluzione acquosa i due sali di sodio dissociano in:



La soluzione è quindi 0.10 M in H_2PO_4^- e 0.20 M in HPO_4^{2-} .

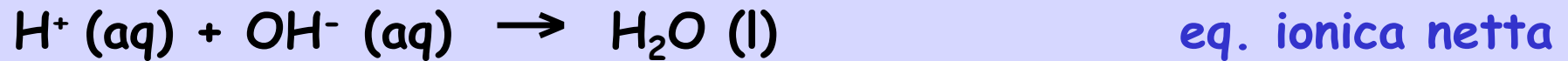
Il primo ione è un acido debole con costante acida K_{a2} mentre il secondo ione è la sua base coniugata ed essi costituiscono quindi la **seconda delle tre coppie acido-base** coniugate derivate dall'acido fosforico.

Per calcolare il pH del tampone si applica quindi l'equazione di Henderson-Hasselbalch usando **$\text{p}K_{a2}$**

$$\begin{aligned}\text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 7.21 + \log \frac{0.20}{0.10} = \\ &= 7.21 + \log 2 = 7.21 + 0.30 = 7.51\end{aligned}$$

SOLUZIONI ACIDO FORTE - BASE FORTE

Acido forte e base forte in acqua reagiscono secondo la nota reazione di neutralizzazione. La reazione è completamente spostata verso i prodotti:



Il pH finale della soluzione dipende dalle quantità relative di acido e di base.

- ➔ Se il **numero di moli (o la concentrazione) di acido e di base sono le stesse**, entrambi i reagenti si consumano completamente e la soluzione risultante è neutra.
- ➔ Se il **numero di moli di acido e di base è diverso**, la sostanza presente con il minor numero di moli reagirà completamente (reagente limitante) per neutralizzare un uguale numero di moli dell'altro componente => le moli in eccesso di quest'ultimo determineranno il pH.

Esempio: Calcolare il pH di una soluzione acquosa ottenuta mescolando 40.0 g di NaOH con 40.0 g di HBr per un volume di soluzione pari a 1700 mL.

Si fa riferimento al numero di moli:

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

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



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

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

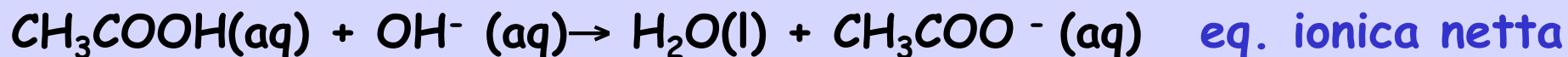
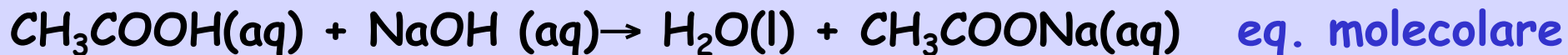
Cioè una concentrazione: $M_{\text{NaOH}} = \frac{0.51 \text{ mol}}{1.700 \text{ L}} = 0.30 \text{ M}$

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

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

SOLUZIONI ACIDO DEBOLE - BASE FORTE

Acido debole e base forte in acqua reagiscono secondo la nota reazione di neutralizzazione. Anche in questo caso la reazione è completamente spostata verso i prodotti:



Per il calcolo del pH finale della soluzione in questo caso bisogna tenere conto che uno dei prodotti, CH_3COO^- , è una base debole. Visto che la reazione va a completamento, il pH della soluzione ottenuta dipende dal reagente limitante.

In termini di numero di moli possiamo avere 3 casi:

1. Moli di CH_3COOH > Moli di NaOH
2. Moli di CH_3COOH = Moli di NaOH
3. Moli di CH_3COOH < Moli di NaOH

Esempio – Si mescolino 0.025 moli di CH₃COOH e 0.010 moli di NaOH in un volume pari a 350 mL. Si determini il pH della soluzione.

La reazione $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$

avviene fino a che il reagente presente in quantità minore reagisce completamente.

Nel nostro caso 0.010 moli di NaOH reagiranno con 0.010 moli di CH₃COOH per dare 0.010 moli di CH₃COONa.

Alla fine, tutto NaOH sarà consumato e avremo 0.010 moli di CH₃COONa e $(0.025 - 0.010) = 0.015$ moli di CH₃COOH.

A questo punto il problema si risolve facilmente riconoscendo che una soluzione composta da 0.015 moli di CH₃COOH e 0.010 moli di CH₃COONa (acido e sale coniugato) costituiscono una soluzione tampone.

Applicando l'equazione di Henderson-Hasselbalch si ha quindi:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COONa}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4.77 + \log \frac{0.010}{0.015} = \\ &= 4.77 + \log 0.667 = 4.77 - 0.18 = 4.59 \end{aligned}$$

Supponiamo invece di mescolare un ugual numero di moli di acido debole e base forte (punto equivalente nella curva di titolazione).

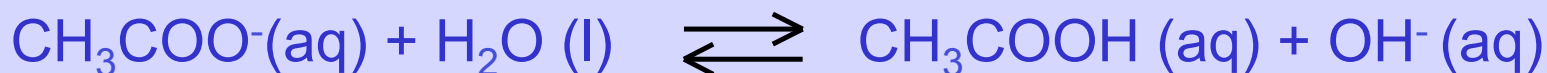
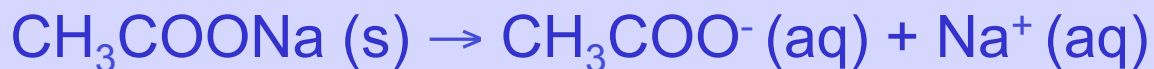
Esempio – Si mescolino 0.025 moli di CH_3COOH e 0.025 moli di NaOH in un volume pari a 500 mL. Si determini il pH della soluzione.

La reazione $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$

avviene consumando completamente entrambi i reagenti, che sono presenti in quantità stechiometriche. Come risultato avremo la formazione di 0.025 moli di CH_3COONa in acqua.

Il problema è quindi quello di calcolare il pH di una soluzione di 0.025 moli di CH_3COONa in 500 mL di soluzione.

Come già visto questo sale dà idrolisi basica.



$$\mathbf{K_b} = \frac{\mathbf{K_w}}{\mathbf{K_a}} = \frac{\mathbf{1.0 \times 10^{-14}}}{\mathbf{1.8 \times 10^{-5}}} = \mathbf{5.6 \times 10^{-10}}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.025 \text{ mol}/0.500 \text{ L} = 0.050 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{(5.6 \times 10^{-10}) \times 0.050} = 5.3 \times 10^{-6}$$

$$\text{pOH} = -\log 5.3 \times 10^{-6} = 5.28$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 8.72$$

Nel caso in cui il numero di moli di base forte sia in eccesso rispetto a quelle di acido debole il pH è determinato dal numero di moli di base forte in eccesso.

Esempio - Si mescolino 0.025 moli di CH_3COOH e 0.035 moli di NaOH in un volume pari a 500 mL. Si determini il pH della soluzione.

La reazione

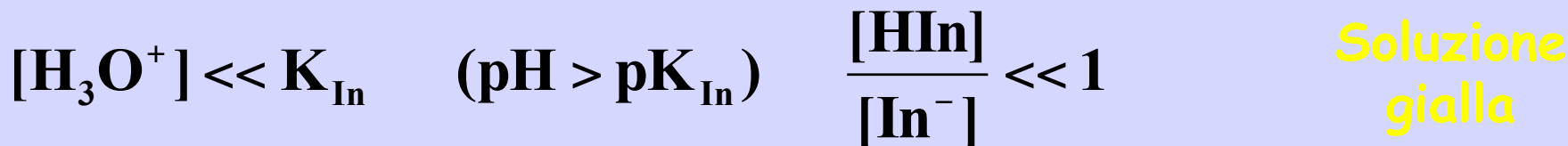
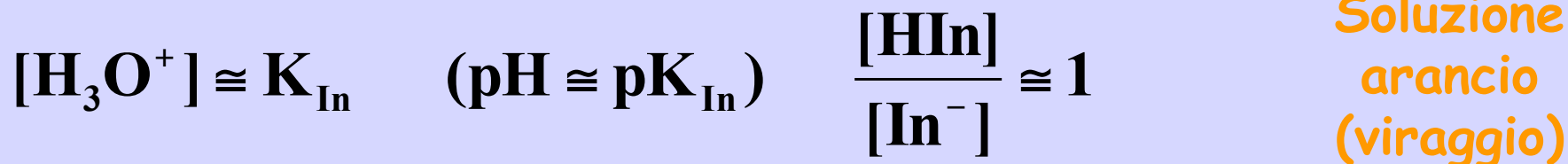
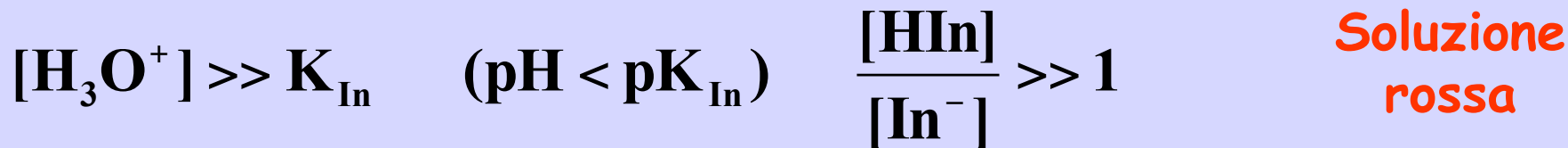


avviene fino a che tutte le 0.025 moli di CH_3COOH per dare 0.025 moli di CH_3COONa . Alla fine della reazione avremo 0.025 moli di CH_3COONa e $(0.035 - 0.025) = 0,010$ moli di NaOH . Sono solo queste ultime a determinare il pH della soluzione.

$$[\text{OH}^-] = 0.010 \text{ mol} / 0.5 \text{ L} = 0.020 \text{ M} \quad \text{pOH} = -\log 0.020 = 1.7$$

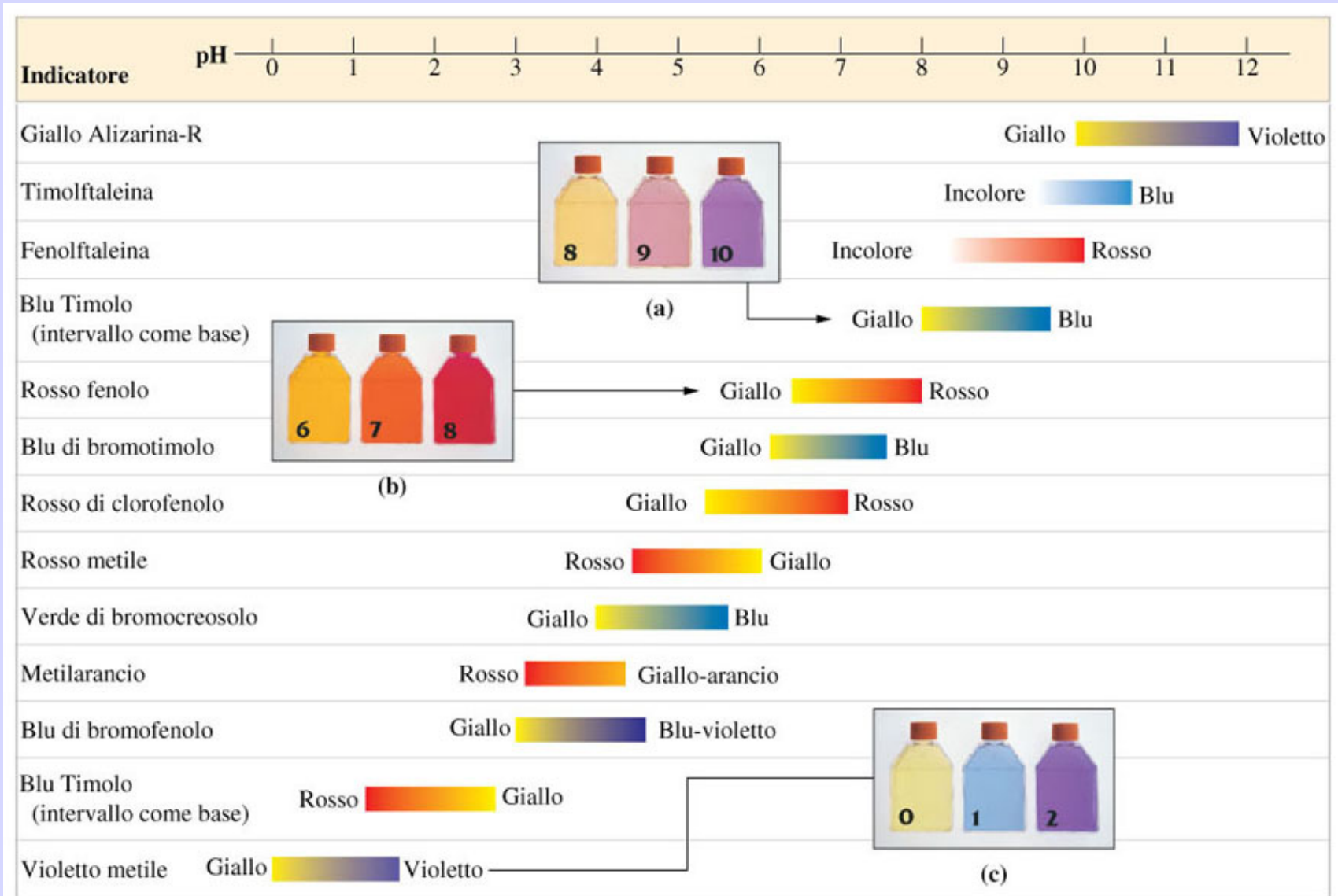
$$\text{pH} = 14 - 1.7 = 12.3$$

Il rapporto $[HIn]/[In^-]$ determina il colore della soluzione e si possono avere tre casi limite

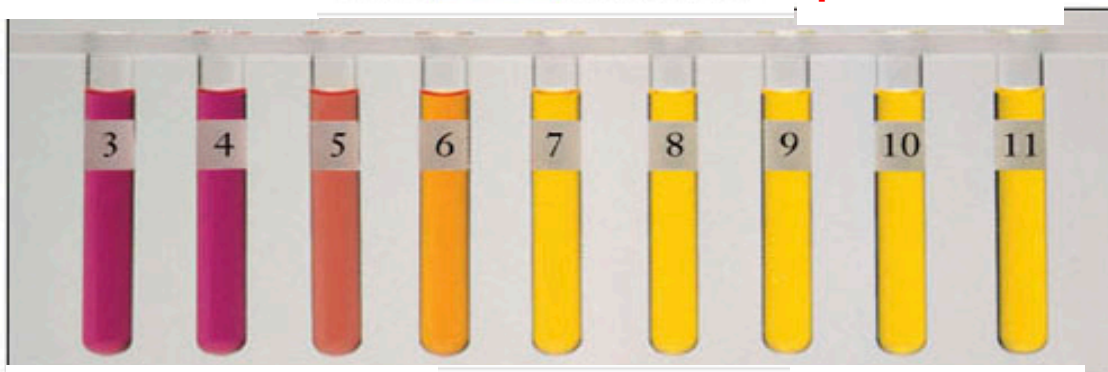


In generale ogni indicatore è caratterizzato da un valore di K_{In} : in una soluzione esso assumerà il colore della specie protonata HIn per $pH < pK_{In}$ mentre assumerà il colore della specie ionizzata In^- per $pH > pK_{In}$.

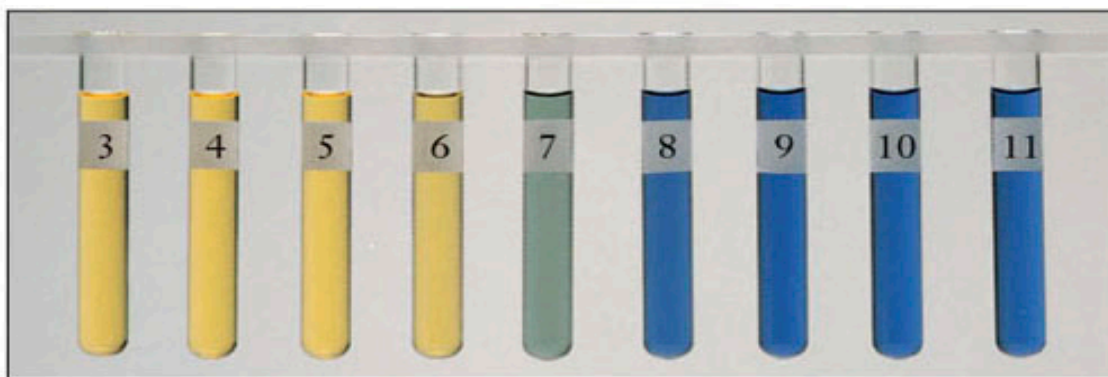
Principali indicatori acido-base



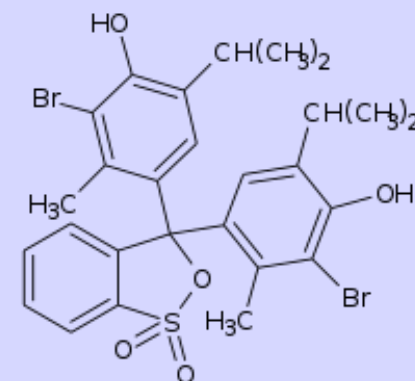
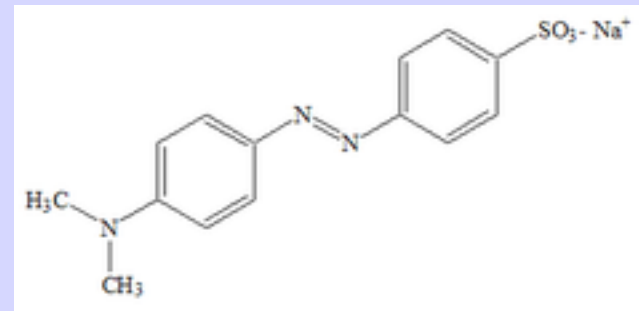
Metilarancio Rosso  Giallo-arancio **pH 3.1 - 4.4**



Blu di bromotimolo Giallo  Blu **pH 6.0 - 7.6**



Fenolftaleina Incolore  Rosso **pH 8.0 - 9.9**



(incolore - rosso cremisi)

