

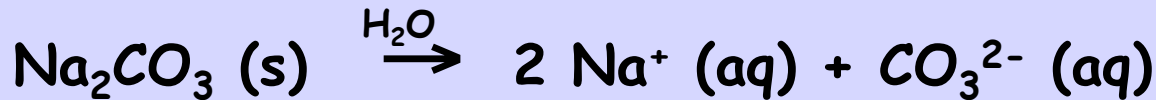
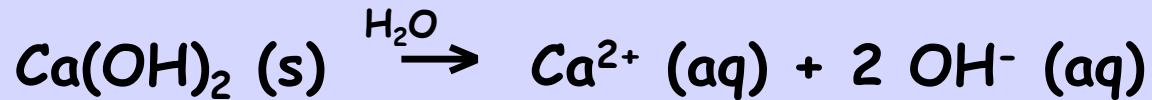
Reazioni in soluzione acquosa

Equazioni ioniche e molecolari

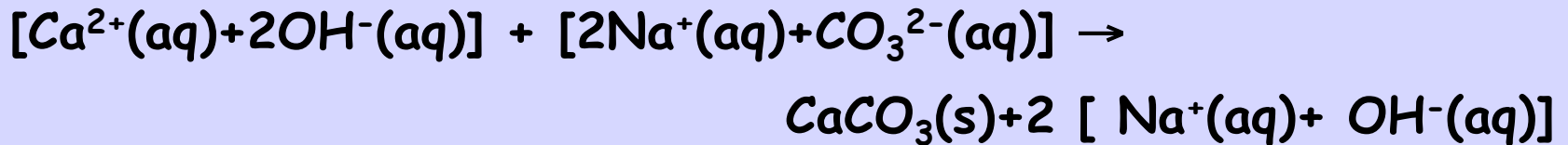
Consideriamo la seguente reazione:



Essa è scritta come **equazione molecolare** anche se in realtà in soluzione le sostanze esistono come ioni:



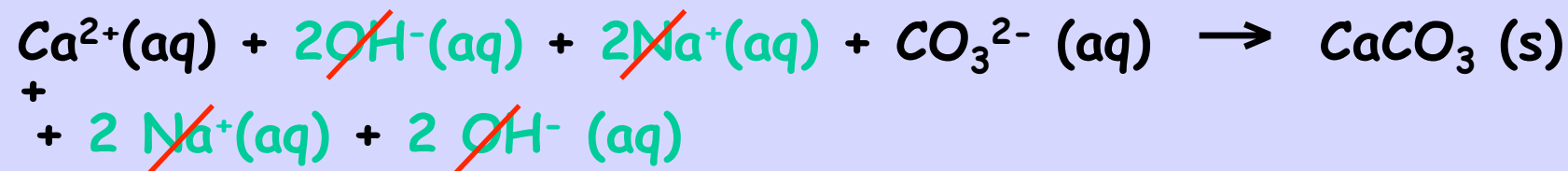
L'equazione precedente sarebbe quindi scritta più realisticamente in forma di **equazione ionica**:



in cui tutti gli elettroliti sono scritti come ioni (aq) e solo i non elettroliti sono scritti in forma molecolare

In particolare vanno scritti in forma molecolare composti ionici insolubili (CaCO_3 (s)); sostanze molecolari non, o molto poco, ionizzabili ($\text{H}_2\text{O}(\text{l})$); e sostanze gassose (H_2 (g))

In un'equazione ionica alcuni ioni compaiono in entrambi i membri e non prendono parte alla reazione.

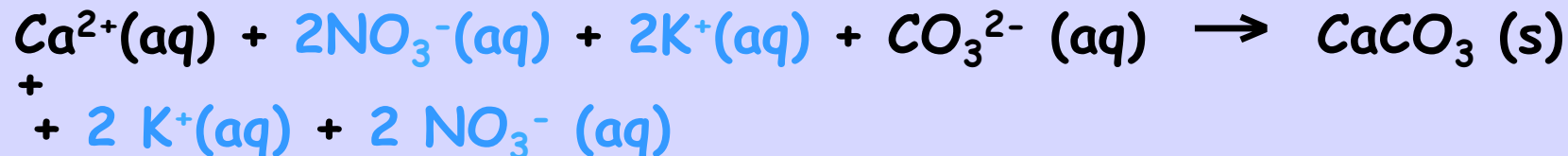


Essi sono noti come **ioni spettatori** e possono essere eliminati per dare la **reazione ionica netta**:



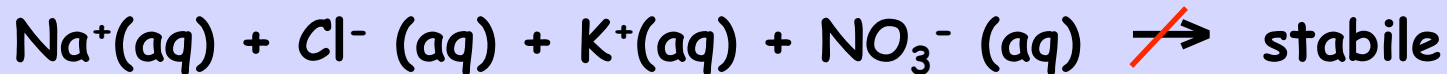
che evidenzia la parte essenziale della reazione.

Ad esempio due qualsiasi composti ionici contenenti uno ioni Ca^{2+} e l'altro ioni CO_3^{2-} danno la stessa reazione ionica netta:



Reazioni in soluzione acquosa

Quando si mescolano due composti ionici solubili in acqua si ottiene una soluzione contenente i quattro ioni che in genere rimane stabile

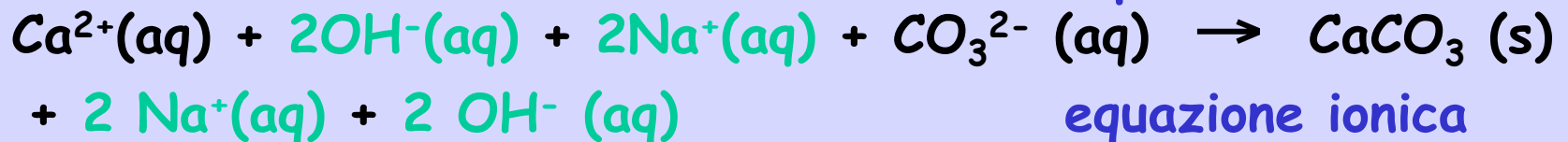
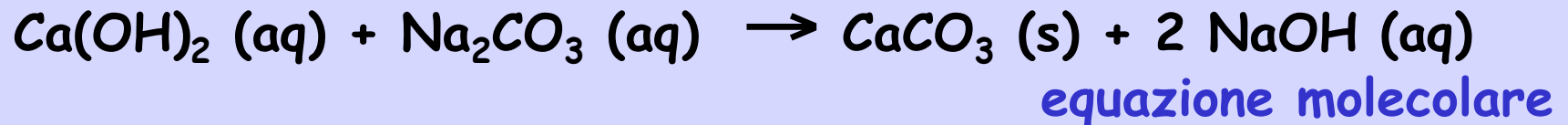


Affinchè fra questi ioni si possa avere una reazione, due di essi devono reagire per dare un composto non-elettrolita che può essere rimosso dalla soluzione.

Vi sono tre possibili reazioni di questo genere:

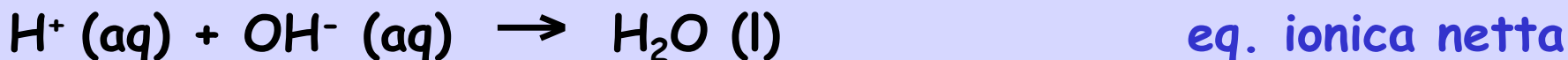
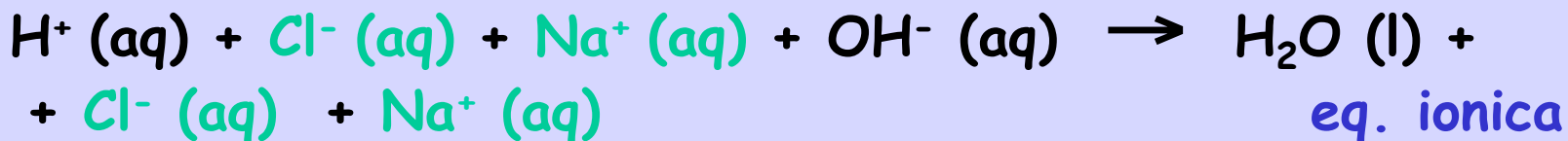
Reazioni di precipitazione:

Due ioni reagiscono per dare un composto ionico non solubile:



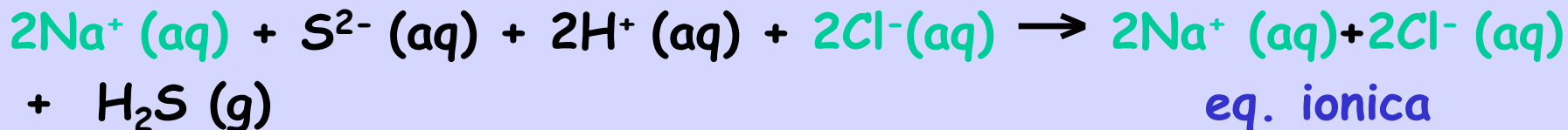
Reazioni di neutralizzazione:

Due degli ioni sono H^+ e OH^- che reagiscono per dare H_2O :



Reazioni con formazione di gas:

Due degli ioni reagiscono per dare un composto molecolare gassoso che evolve dalla soluzione:



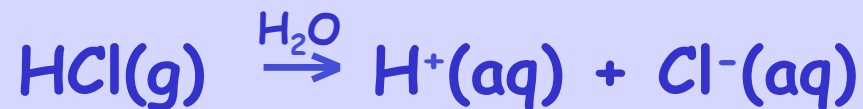
TEORIE ACIDO-BASE

Acidi e basi sono sostanze note da molto tempo e diverse classificazioni sono state fatte nel corso del tempo in base alle loro proprietà. Qui discuteremo le tre moderne teorie acido-base nell'ordine in cui sono state proposte.

Teoria di Arrhenius

Arrhenius fu il primo a proporre una teoria acido-base a partire dal comportamento di queste sostanze in acqua.

Un **acido** è una sostanza che, sciolta in acqua, provoca un aumento della concentrazione degli ioni H^+ .



Una **base** è una sostanza che, sciolta in acqua, provoca un aumento della concentrazione degli ioni OH^- .



La **neutralizzazione** di HCl e NaOH si rappresenta con l'equazione ionica:



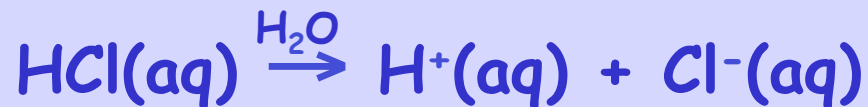
o con l'equazione ionica netta:



Una reazione di neutralizzazione implica quindi la combinazione di ioni idrogeno e idrossido per formare acqua.

Arrhenius distinse poi gli acidi e le basi a seconda della loro forza.

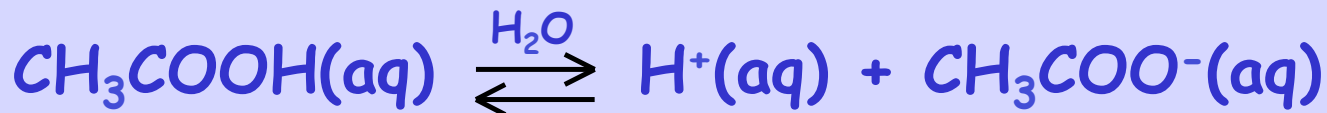
Un **acido forte** è una sostanza che in acqua si ionizza completamente per dare ioni H^+ (es. HCl):



Una **base forte** è una sostanza che in acqua si ionizza completamente per dare ioni OH^- (es. $NaOH$):



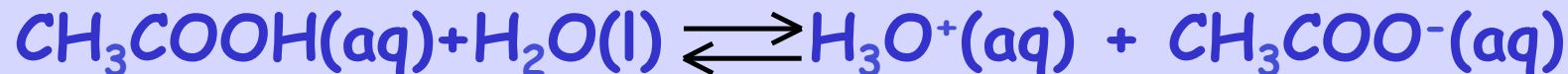
Acidi e basi deboli non sono completamente ionizzati in soluzione ma danno luogo ad un equilibrio



Acido acetico

Nonostante i suoi primi successi e la sua utilità la teoria di Arrhenius ha dei limiti.

Il primo problema è di natura formale ed emerse dopo i primi studi sull'atomo. Lo ione H^+ è un protone semplice e non può esistere in acqua come tale, ma solo legato ad una molecola di acqua sottoforma di ione H_3O^+ in cui lo ione H^+ è legato tramite un legame dativo ad un doppietto dell'ossigeno dell'acqua. Questo può essere facilmente preso in considerazione:



Inoltre la teoria di Arrhenius è limitata a soluzioni acquose e non considera basiche sostanze che non contengono ioni OH^- (ad esempio NH_3).

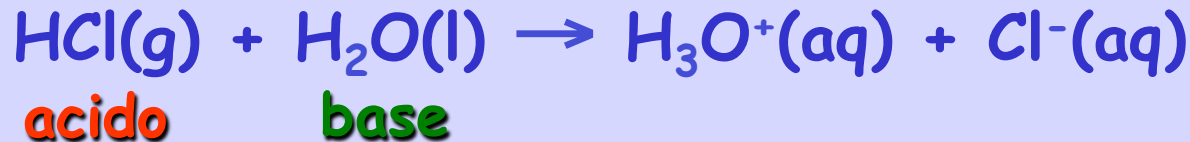
Teoria di Brønsted e Lowry (1923)

Le reazioni acido-base sono considerate come reazioni di trasferimento protonico.

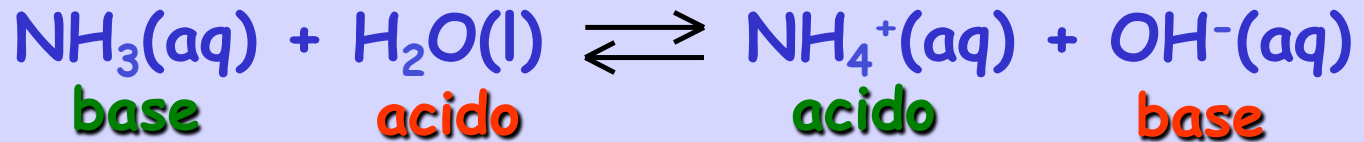
Un **acido** è una specie che **dona** un protone

Una **base** è una specie che **accetta** un protone

Secondo questa teoria la ionizzazione di HCl in acqua è vista come il trasferimento di un protone da HCl ad H₂O:



Analogamente una base posta in acqua accetta un protone dall'acqua liberando ioni OH^- .



NH_3 accetta un protone dall'acqua ed è quindi una base mentre H_2O cede il protone ed è un acido.

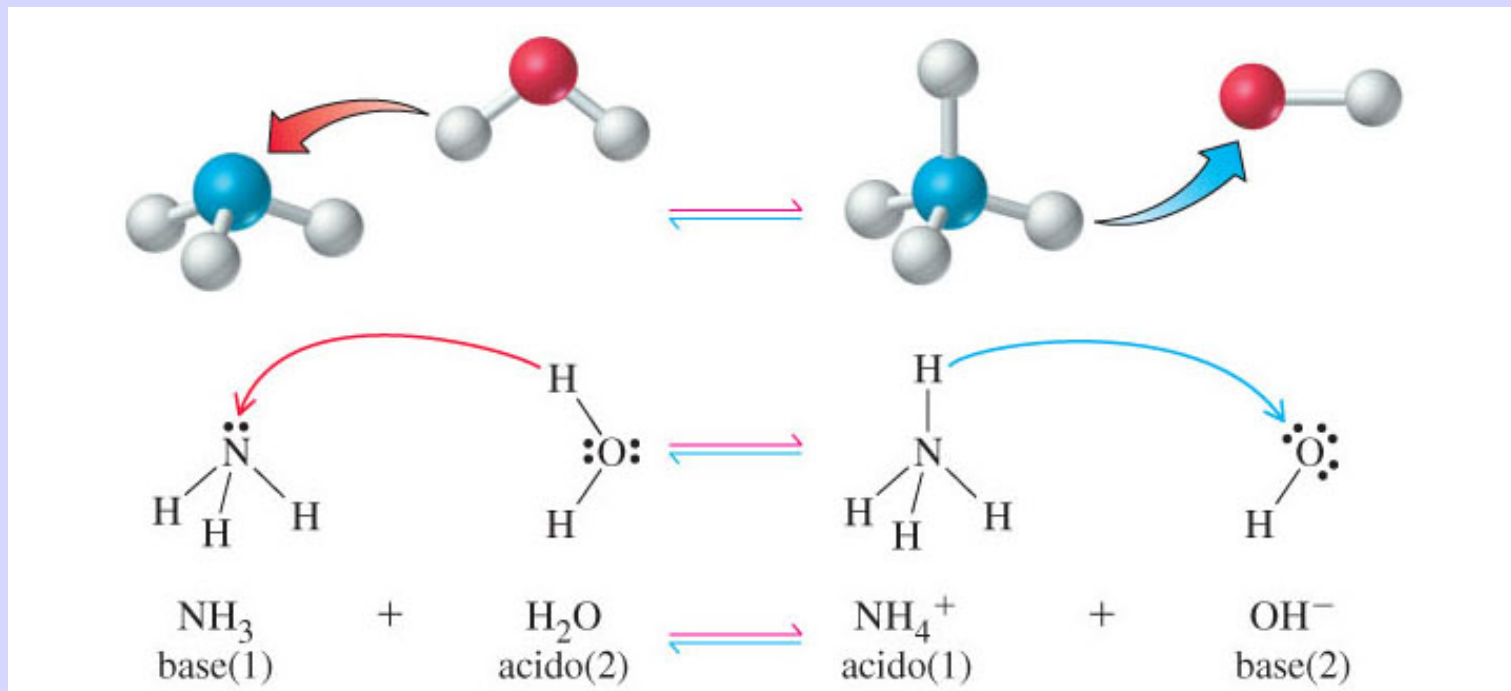
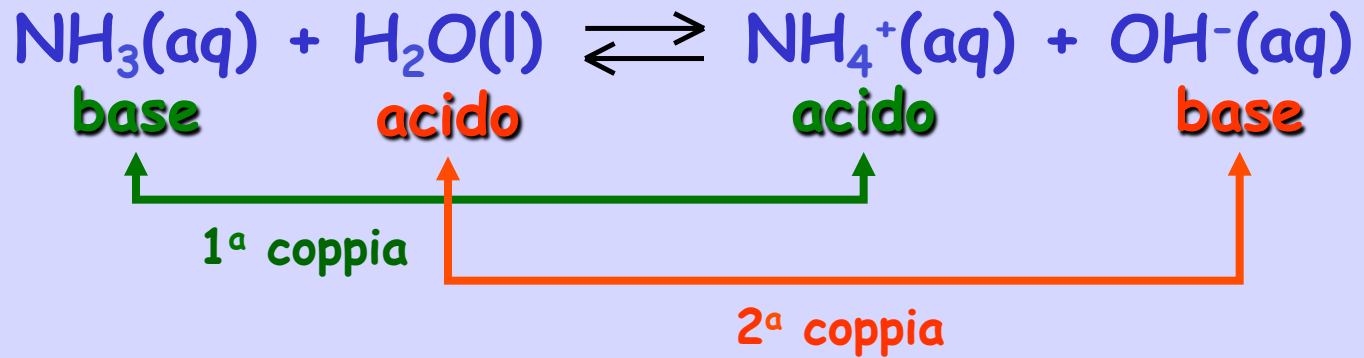
Nella reazione inversa NH_4^+ cede il protone ad OH^- ed è quindi un acido mentre OH^- è una base perché accetta il protone.

Specie che differiscono solo per un protone, quali $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ o $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$, costituiscono una coppia coniugata acido-base.

Ad esempio NH_3 è una base, ma una volta accettato il protone diventa NH_4^+ , una specie che è capace di cedere il protone ed è quindi un acido.

NH_4^+ è l'acido coniugato della base NH_3 e NH_3 è la base coniugata dell'acido NH_4^+ : insieme costituiscono la coppia coniugata acido-base $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$. Un discorso analogo vale per $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$.

Una reazione acido-base è quindi caratterizzata da **due** coppie coniugate acido-base:



Una specie può comportarsi da acido o da base a seconda della specie con cui viene fatta reagire. Ad esempio H_2O si comporta da base con HCl (accetta un protone formando H_3O^+), ma si comporta da acido con NH_3 (cede il protone formando H_3O^+). Specie di questo tipo, che possono agire sia come acido che come base in dipendenza dell'altro reagente, vengono dette **anfiprotiche** (o anfotere).

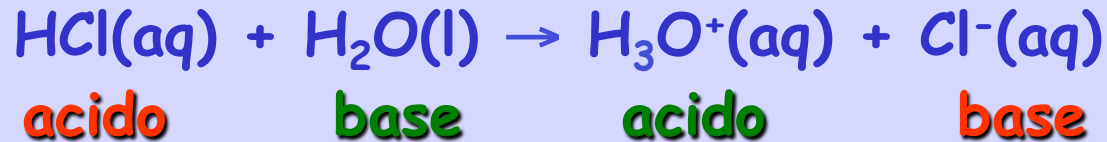
La teoria di Brønsted e Lowry è più generale della teoria di Arrhenius. In particolare:

- Una base è una sostanza che accetta protoni (OH^- , che secondo Arrhenius una sostanza deve necessariamente possedere per essere una base, è solo un esempio di base)
- Acidi e basi possono essere sia sostanze molecolari sia ioni
- Possiamo avere solventi diversi dall'acqua
- Alcune sostanze possono agire da acido o da base a seconda della specie con cui reagiscono

Forza relativa di acidi e basi

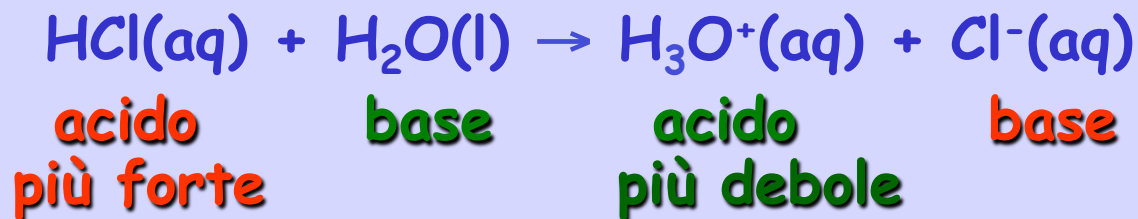
La forza relativa di un acido (o di una base) può essere considerata in funzione della loro tendenza a perdere (accettare) un protone. Gli acidi più forti sono quelli che perdono più facilmente i loro protoni. Analogamente le basi più forti sono quelle che accettano un protone più facilmente.

Un **acido forte** è una sostanza che in acqua è completamente ionizzata:

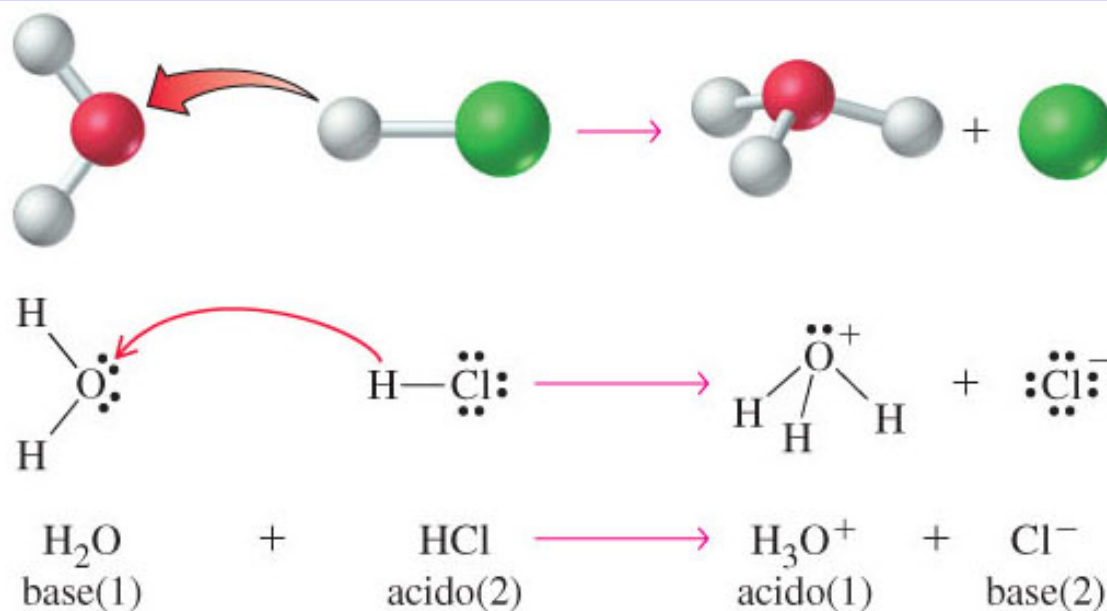


La reazione è spostata completamente verso destra, per cui l'acido cloridrico è un acido forte.

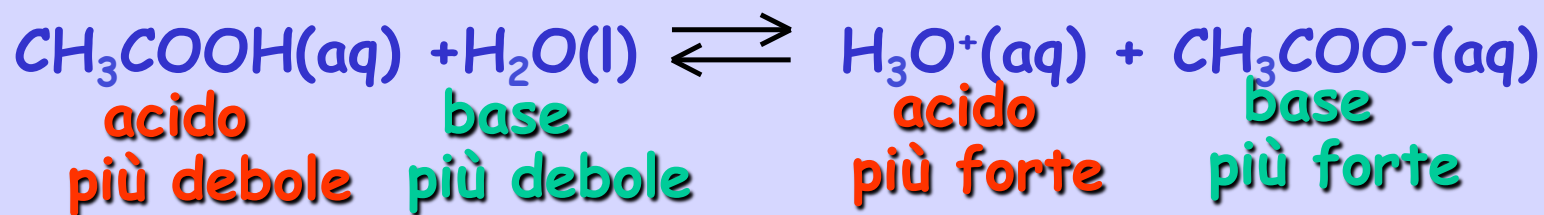
La reazione inversa, in cui lo ione Cl^- agisce come base accettando un protone dall'acido H_3O^+ , non avviene perché lo ione Cl^- è una base estremamente debole.



Questa reazione si può considerare anche in funzione della forza relativa tra HCl e H₃O⁺. HCl cede il protone più facilmente di H₃O⁺ ed è quindi un acido più forte e la reazione è spostata verso destra.

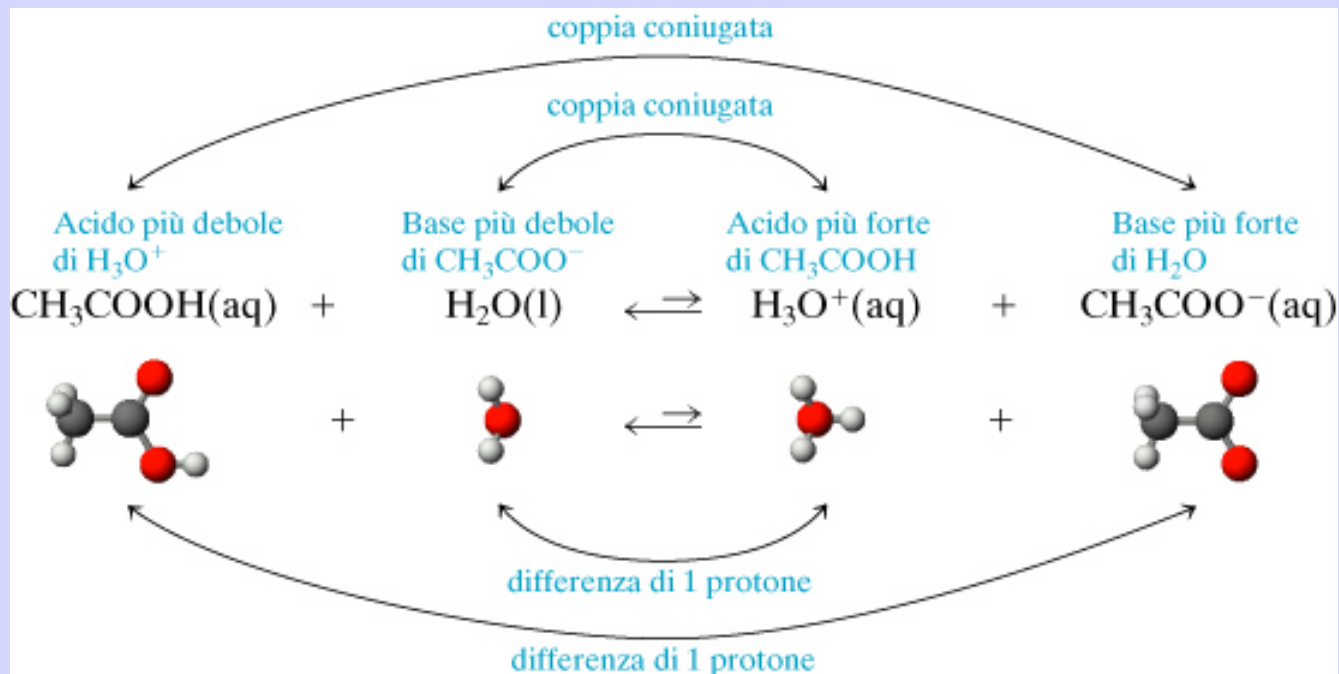


Se consideriamo la ionizzazione dell'acido acetico:



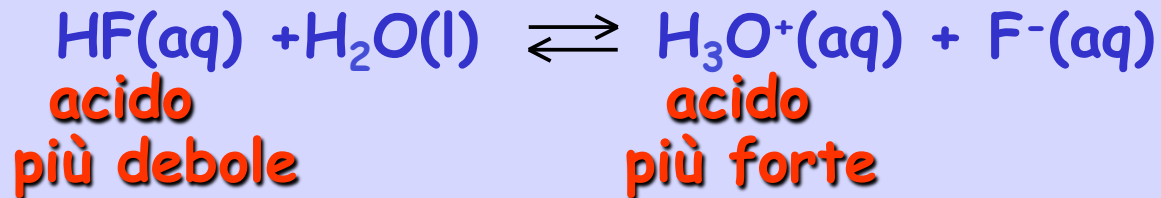
Sperimentalmente si vede che solo l'1% delle molecole di CH_3COOH sono ionizzate, quindi l'acido acetico è un acido debole.

La reazione è un equilibrio spostato verso sinistra (verso i reagenti), dove troviamo l'acido e la base più deboli.



In generale in una reazione acido-base la reazione è spostata nella direzione dal più forte al più debole membro della coppia coniugata acido-base.

Se consideriamo la ionizzazione dell'acido fluoridrico:



Qui solo il 3% delle molecole di HF sono ionizzate. Questo vuol dire che HF è un acido più debole di H_3O^+ , ma è più forte di CH_3COOH . F^- , la base coniugata di HF, è una base più forte di H_2O , ma più debole di CH_3COO^- .

In base ai dati precedenti possiamo stabilire la seguente scala di acidità:



Si può quindi scrivere la seguente tabella

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^-

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

In realtà nella tabella HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HBr , HI e HClO_4 sono tutti acidi forti (=completamente dissociati in acqua) ed è quindi evidente che per stabilire la forza relativa di questi acidi occorre procedere diversamente da quanto fatto in precedenza.

Gli acidi precedenti, sciolti in acqua, sono tutti ionizzati al 100%, ma se usiamo un solvente meno basico dell'acqua (come, ad esempio, un acido debole, come l'acido acetico) si può notare una differenza.

Per esempio né HCl, né HI sono completamente ionizzati, ma si trova che HI è ionizzato in percentuale maggiore rispetto ad HCl ed è quindi un acido più forte.

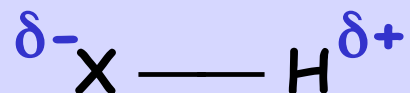
Poiché per gli acidi forti la forza in acqua sembra essere la stessa si parla di effetto livellante dell'acqua sugli acidi forti.

Forza degli acidi e struttura molecolare

Abbiamo finora valutato la forza degli acidi in maniera empirica. Possiamo però in alcuni casi correlare la forza relativa di una serie di acidi alla loro struttura molecolare. La forza di un acido dipende dalla facilità con cui il protone H^+ è rimosso da legame $X-H$ nella specie acida.

I fattori che determinano le forze relative degli acidi sono principalmente due:

- La polarità del legame $X-H$:



Più il legame è polarizzato (con la carica positiva sull'idrogeno) maggiore è la polarità del legame.

- La forza del legame $X-H$ con cui il protone è legato ad X che a sua volta dipende dalle dimensioni dell'atomo X : più grande è l'atomo più debole è il legame e quindi maggiore è l'acidità.

Consideriamo una serie di acidi binari HX formati dagli elementi del gruppo VII A, il cui ordine di acidità è



L'elettronegatività degli elementi X diminuisce lungo il gruppo e quindi la polarità di H-X aumenta. Nonostante questo le dimensioni di X aumentano ed è questo secondo fattore a prevalere. Questo vale anche per gli idracidi formati dagli elementi del VI e V gruppo.

Andando invece da sinistra a destra lungo un periodo l'elettronegatività aumenta mentre le dimensioni diminuiscono, benchè di poco. In questo caso è il fattore polarità a prevalere e l'acidità degli idracidi H_nX aumenta da sinistra a destra lungo un periodo:



Gli ossiacidi hanno una struttura del tipo:



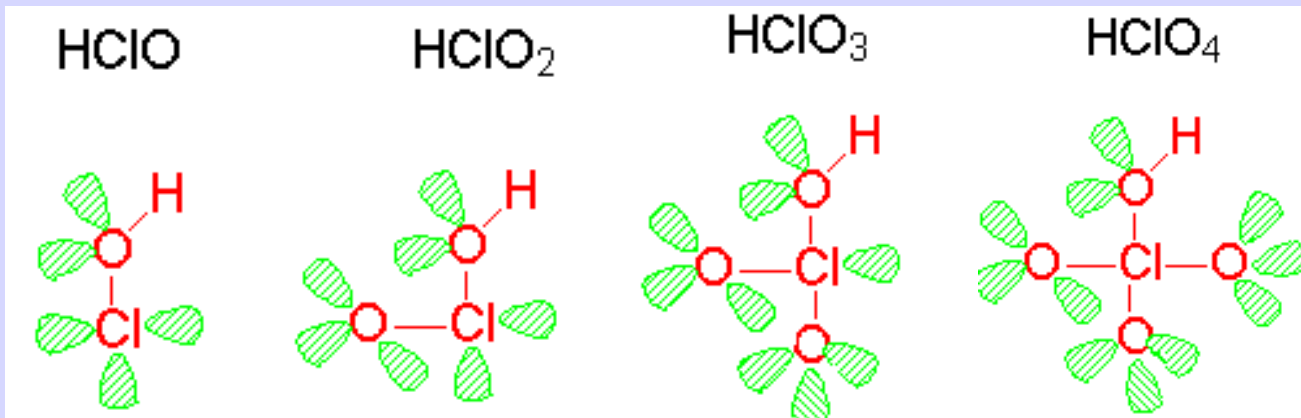
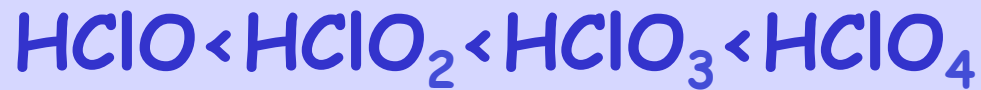
in cui l'atomo Y è spesso legato ad altri atomi di ossigeno o gruppi OH, come, ad esempio HClO_4 o H_2SO_4 .

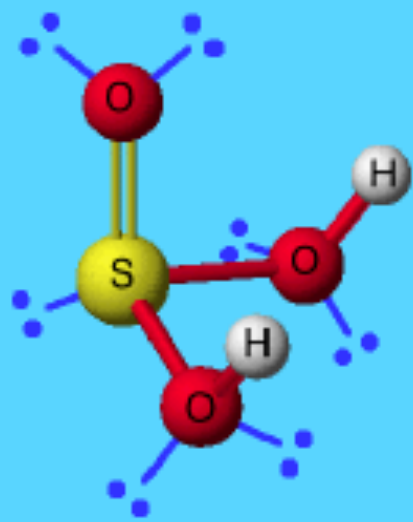
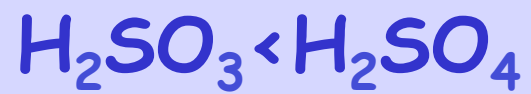
In questo caso è solo la polarità del legame O-H a determinare l'acidità e questa aumenta con l'elettronegatività di Y.

Ad esempio:

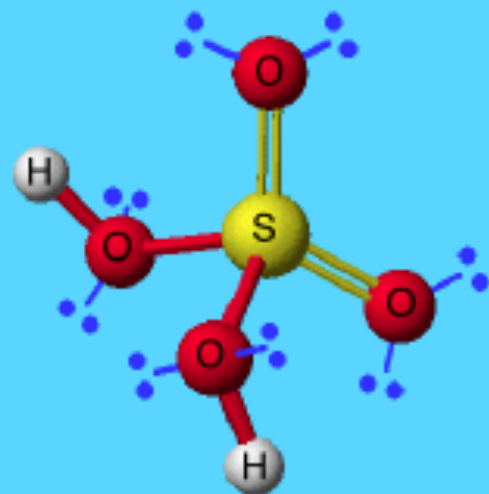


Inoltre in una serie di ossiacidi di tipo $(\text{OH})_m\text{YO}_n$ l'acidità aumenta all'aumentare al numero n di atomi di ossigeno (molto elettronegativo) legati ad Y.





Sulfurous Acid, H_2SO_3



Sulfuric Acid, H_2SO_4

Consideriamo ora la forza relativa di un acido poliprotico (che può perdere più di un protone) e dei suoi anioni acidi corrispondenti.

Ad esempio H_2SO_4 si ionizza per dare un protone e HSO_4^- , che a sua volta può ulteriormente dissociarsi per dare un altro protone e SO_4^{2-} . HSO_4^- è un acido perché può donare un protone, tuttavia, a causa della carica negativa dello ione che tende ad attrarre il protone, la sua acidità è minore di H_2SO_4 :



La forza di un acido poliprotico e dei suoi anioni diminuisce con l'aumentare della carica negativa

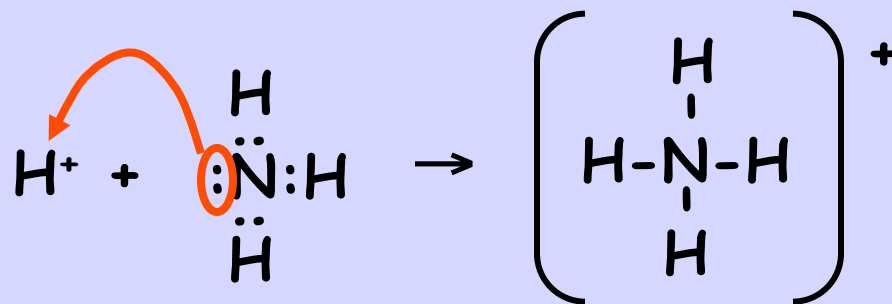
Teoria di Lewis

Spiega perché alcune reazioni hanno proprietà acido-base pur non avendo idrogeni. Nella teoria di Lewis le reazioni acido-base hanno come protagonista la messa in condivisione di una coppia di elettroni solitari.

Un **acido di Lewis** è una specie che può formare un legame covalente accettando una coppia di elettroni da un'altra specie.

Una **base di Lewis** è una specie che può formare un legame covalente donando una coppia di elettroni ad un'altra specie.

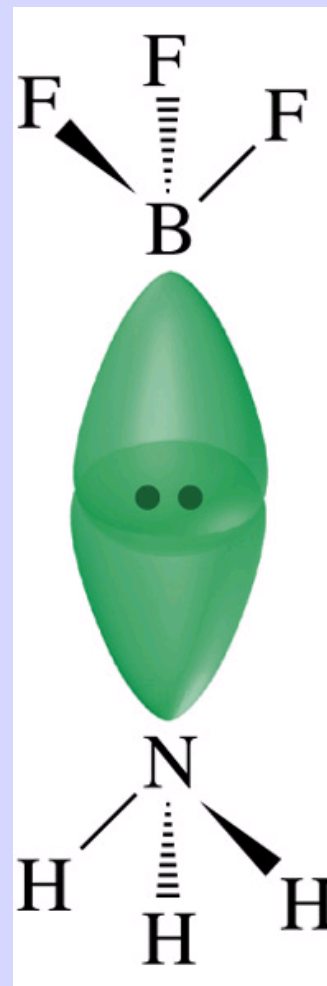
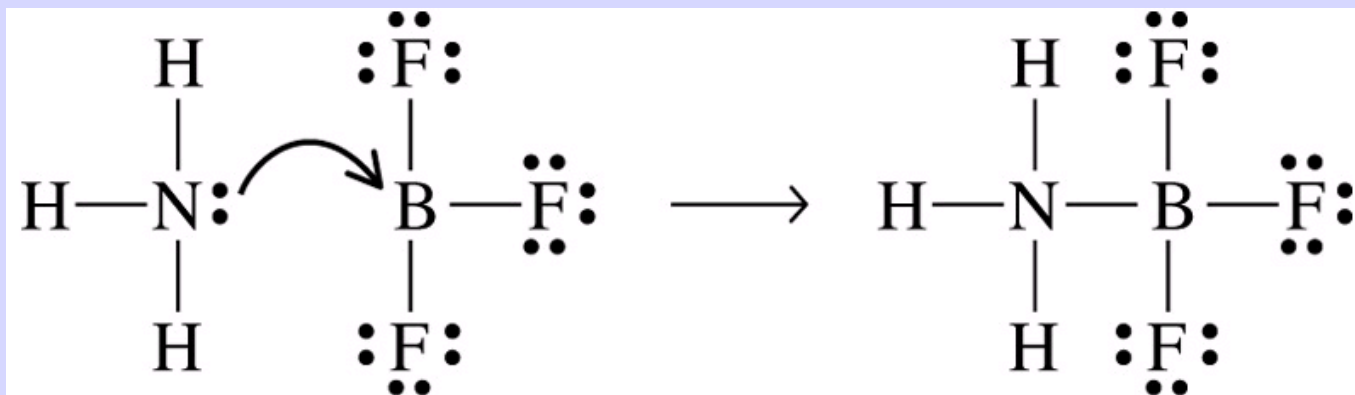
Esempio:



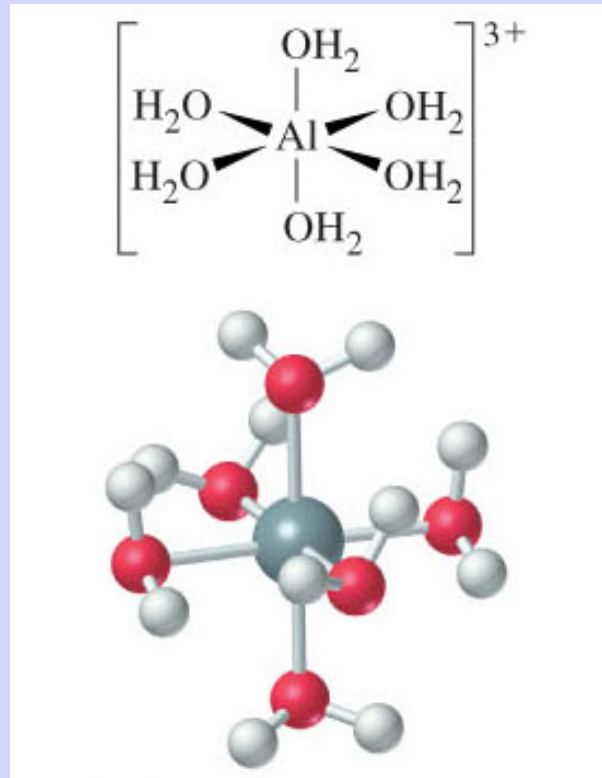
Accettore
di una
coppia di
elettroni

Donatore
di una
coppia di
elettroni

Anche reazioni senza trasferimento protonico possono essere classificate come reazioni acido-base secondo Lewis



Tipici acidi di Lewis sono ioni metallici con almeno un orbitale vuoto a bassa energia, come Ag^+ , Al^{3+} , ecc



Tipiche basi di Lewis sono specie con un doppietto elettronico disponibile come NH_3 , H_2O , O^{2-} , ecc

EQUILIBRI ACIDO-BASE

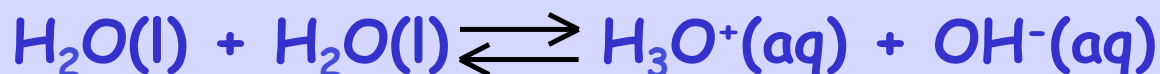
Benchè dalla teoria di Brønsted-Lowry abbiamo visto che è possibile considerare reazioni acido-base in un solvente qualunque, qui soffermeremo la nostra attenzione sugli equilibri acido-base che hanno luogo in acqua.

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:

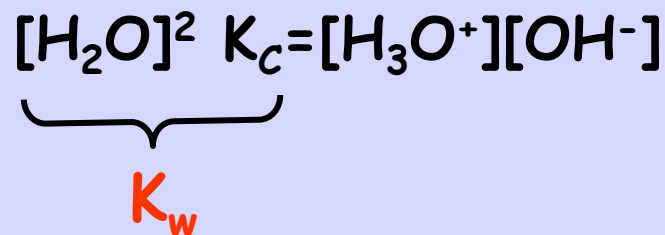


In pratica una molecola di acqua agisce da acido (cede un protone) e l'altra agisce da base (accetta un protone). Il processo è molto limitato come si vede dal valore della costante di equilibrio a 25°C:

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

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:

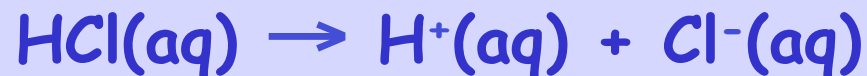
$$[\text{H}^+]=[\text{OH}^-]=10^{-7} \text{ M}$$

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.

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 $[H^+]$:

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

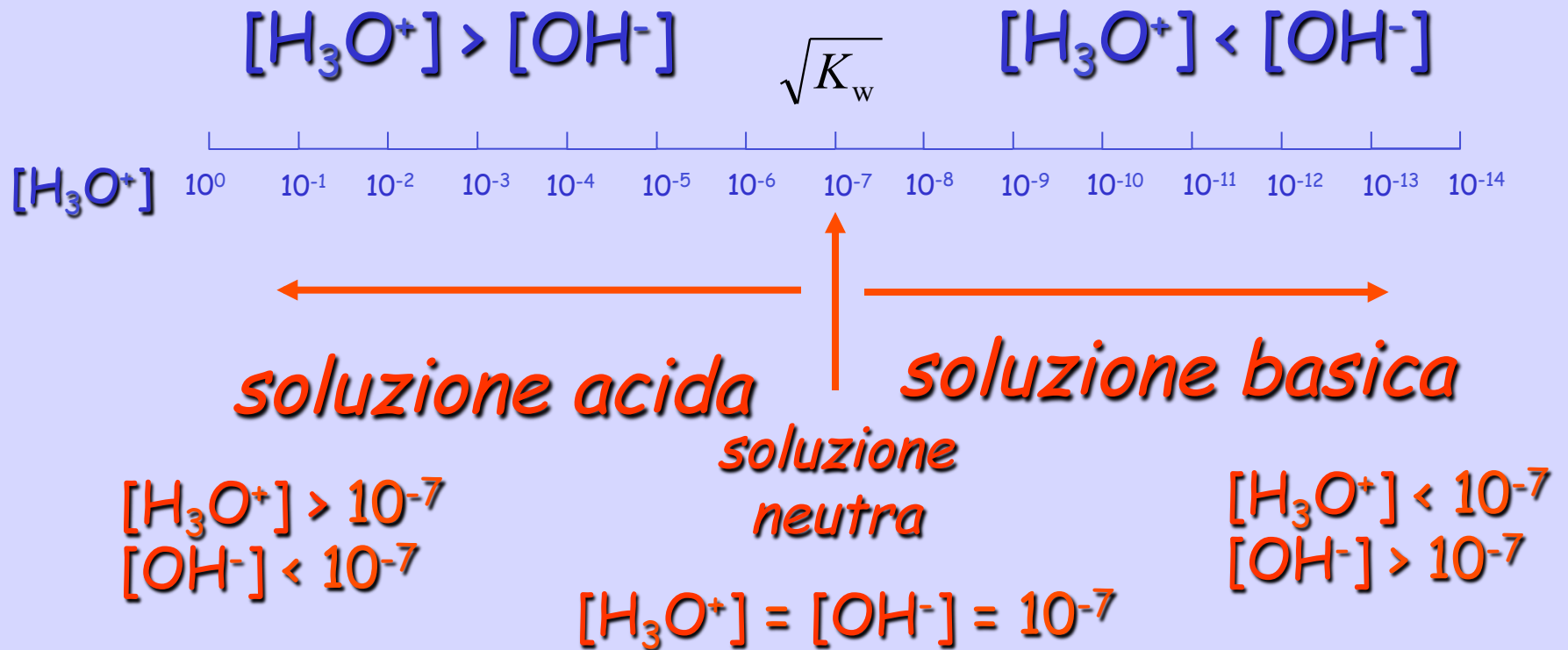
Ad esempio una soluzione con $pH = 3,2$ avrà

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

Analogamente per il pOH

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

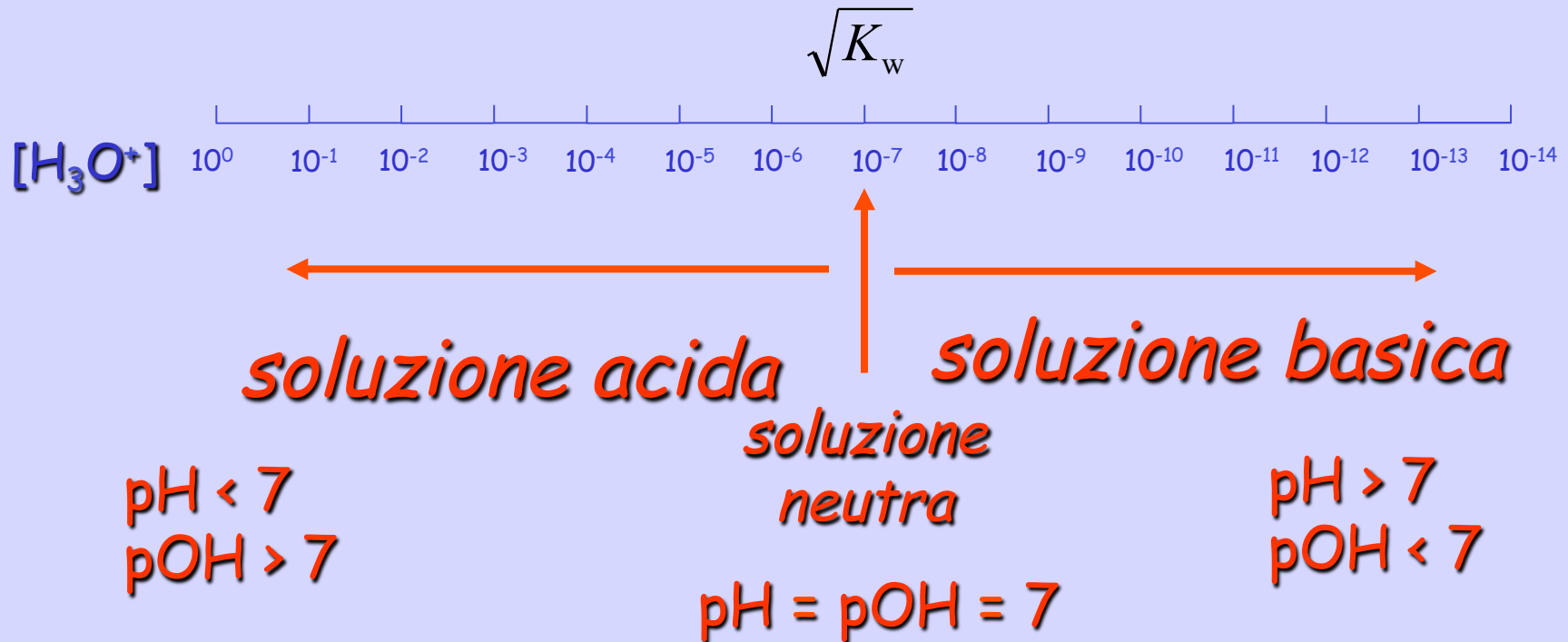
a 25°C



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:

$$a^{(\log_a x)} = x$$

$$10^{(\log x)} = x$$

$$e^{(\ln x)} = x$$

Si ha inoltre

$$\log_a 1 = 0$$

$$a^0 = 1$$

a qualsiasi

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

$$\log(10^3) = 3$$

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

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

Proprietà dei logaritmi

I logaritmi godono delle seguenti proprietà:

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

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

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

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

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

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

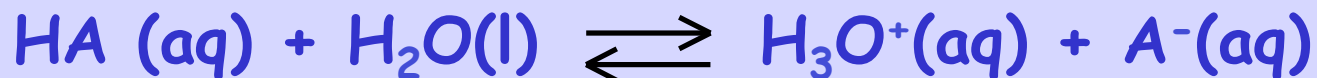
$$\log\left(\sqrt[p]{A}\right) = \frac{1}{p} \log A$$

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:

$$\text{pK}_a = -\log(\text{K}_a)$$

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

Alcuni tipici acidi deboli sono:

CH_3COOH	acido acetico	$1,8 \times 10^{-5}$	4,7
HCN	acido cianidrico	$1,0 \times 10^{-10}$	10,0
H_2CO_3	acido carbonico		
H_2SO_3	acido solforoso		
H_2S	acido solfidrico		
HF	acido fluoridrico	$1,0 \times 10^{-4}$	4,0

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 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:

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

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

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

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

Verifichiamo innanzitutto l'approssimazione fatta:

$$x = 0,0012 \ll 0,10 \quad 0,10 - x = 0,10 - 0,0012 = 0,0998 \approx 0,10$$

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:

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

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

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:

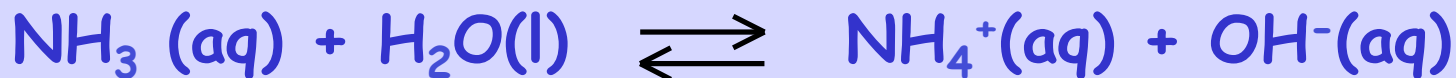


per la quale si definisce una **costante di ionizzazione basica**:

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

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

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



Analogamente agli acidi, si definisce il pK_b come:

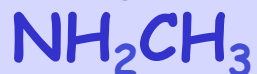
$$pK_b = -\log(K_b)$$

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

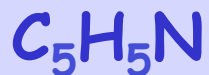
Tipiche basi deboli sono l'ammoniaca e le ammine organiche quali:



ammoniaca



metilammina



piridina

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 metilamina ($K_b=4,3 \times 10^{-4}$)



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:

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

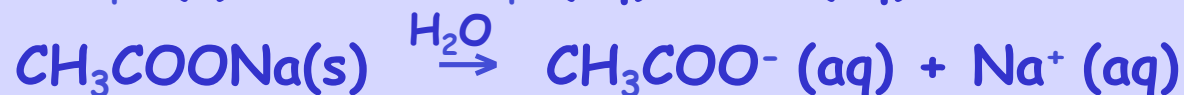
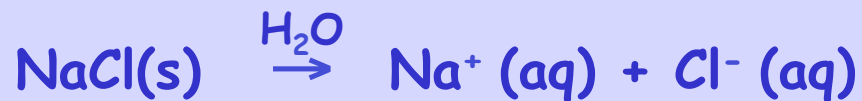
In questi casi la concentrazione di ioni OH^- può essere calcolata direttamente con la formula:

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

come in pratica fatto nell'esercizio precedente.

Soluzioni di Sali in acqua

In soluzione acquosa i sali sono dissociati negli ioni costituenti:



Gli ioni generati dalla dissociazione di un sale possono a loro volta essere considerati i coniugati di acidi o di basi. Es:

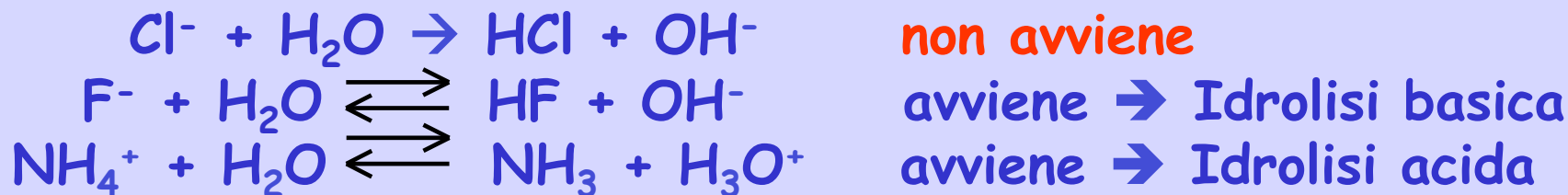


Messi in acqua, questi ioni potrebbero teoricamente reagire con il solvente per dare i corrispettivi coniugati:



La reazione acido-base di uno ione con l'acqua si definisce **reazione di idrolisi**.

Non tutti gli ioni danno la reazione di idrolisi:



Solo gli ioni coniugati di acidi e basi deboli danno la reazione di idrolisi (si dice anche che si idrolizzano) e che quindi sarà sempre un equilibrio.

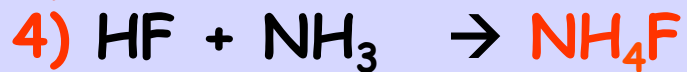
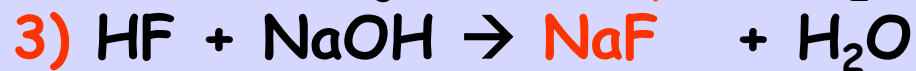
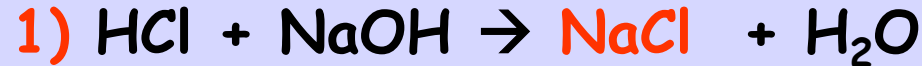
I coniugati di acidi e basi forti derivano da una reazione completa (non procede all'inverso):



Mentre i coniugati di acidi e basi deboli derivano da una reazione all'equilibrio (procede anche all'inverso):



I sali possono essere considerati come il prodotto di reazioni di neutralizzazione:



Possiamo classificare il comportamento acido-base del sale in base all'idrolisi dei suoi ioni:

1) sale da acido forte-base forte

neutra

2) sale da acido forte-base debole

acida

3) sale da acido debole-base forte

basica

4) 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. Bisogna innanzitutto stabilire quale dei due ioni dà idrolisi e scrivere il relativo equilibrio:



In questo caso CN^- si idrolizza producendo OH^- quindi

$$K_{\text{idrolisi}} = K_{\text{b}} = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$

La costante di idrolisi di uno ione si può sempre calcolare dalla costante di ionizzazione dell'acido o della base ad esso coniugati:

$$K_{\text{ionizzazione}} K_{\text{idrolisi}} = K_{\text{w}} \quad \text{ovvero} \quad K_{\text{a}} K_{\text{b}} = K_{\text{w}}$$

Sapendo che l'HCN ha $K_a = 4,9 \times 10^{-10}$ si ricava la K_b dello ione CN^-

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

Sapendo che NH_3 ha $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ si ricava la K_a dello ione NH_4^+

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

Dopo aver scritto l'equilibrio corrispondente alla reazione di idrolisi e calcolato il valore della costante di idrolisi (acida o basica a seconda dei casi), il calcolo delle concentrazioni all'equilibrio (e quindi anche del pH) viene effettuato come richiesto per un acido o una base debole.

Importante:

Gli ioni che si idrolizzano si comportano sempre come acidi o basi deboli

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 sono miscele costituite da:

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

Le due specie che costituiscono il tampone danno luogo in soluzione a due equilibri simultanei:

1) Ionizzazione

2) Idrolisi

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



Se aggiungiamo un acido forte, che libera ioni H_3O^+ , questi saranno "tamponati" da CN^- :



Possiamo quindi calcolare la costante K osservando che la reazione inversa è la ionizzazione dell'acido debole HCN :

$$K = \frac{1}{K_a} = \frac{1}{4,9 \times 10^{-10}} = 2,0 \times 10^9 \gg 1 \text{ spostata verso i prodotti}$$

Se aggiungiamo una base forte, che libera ioni OH^- , questi saranno "tamponati" da HCN :



$$K = \frac{1}{K_b} = \frac{1}{2,0 \times 10^{-5}} = 5,0 \times 10^4 \gg 1 \text{ spostata verso i prodotti}$$

Una condizione fondamentale perchè una soluzione sia un tampone è la presenza simultanea degli elementi di una coppia acido-base debole.

In realtà, un secondo requisito fondamentale è che le quantità di acido e di base coniugata presenti nel tampone siano paragonabili (massima efficienza quando sono uguali):

$$\frac{1}{10} < \frac{[A^-]}{[HA]} < 10 \quad \text{ovvero} \quad \frac{1}{10} < \frac{[B]}{[BH^+]} < 10$$

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. A questo proposito si parla di **potere tampone** intendendo la quantità di acido o di base con cui il tampone può reagire prima che si produca una variazione significativa di pH.

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 generica 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:

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

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

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 $[\text{HA}]_0 = [\text{A}^-]_0$ (sono le condizioni in cui il potere tampone è migliore) si ha:

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

È possibile ricavare un'equazione che fornisce 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:

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

Nota come 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 il K_a da introdurre nell'equazione è il 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 prima, cioè che il potere tampone di una soluzione è massimo quando la concentrazione della base è paragonabile con quella dell'acido, una tale situazione si realizza quando il pK_a della coppia acido-base coniugata che si sceglie è vicino 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 $\text{p}K_a$ più vicino possibile a tale valore:

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

Ionization Equilibrium		Ionization Constant K	$\text{p}K$
Acid		$K_a =$	$\text{p}K_a =$
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

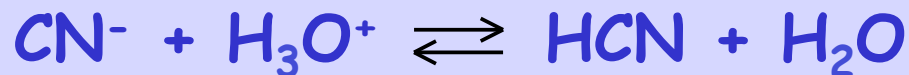


Il valore di 4,9 si ottiene poi cambiando il rapporto tra $[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]$ e $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]$

Esistono due modi per preparare un tampone:

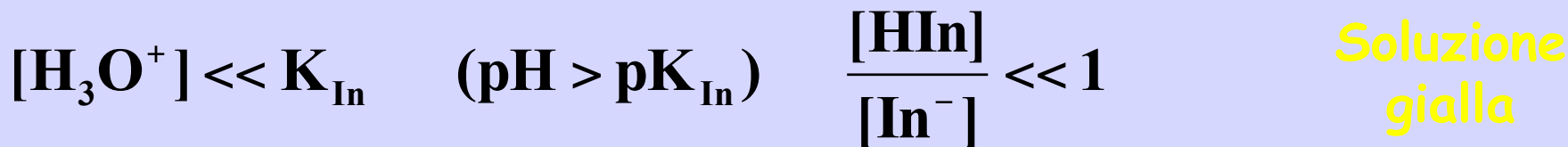
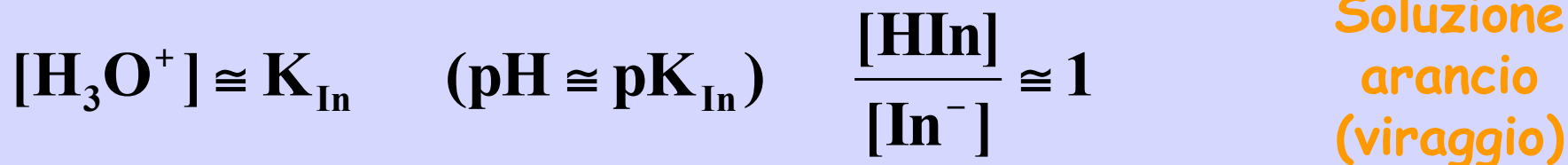
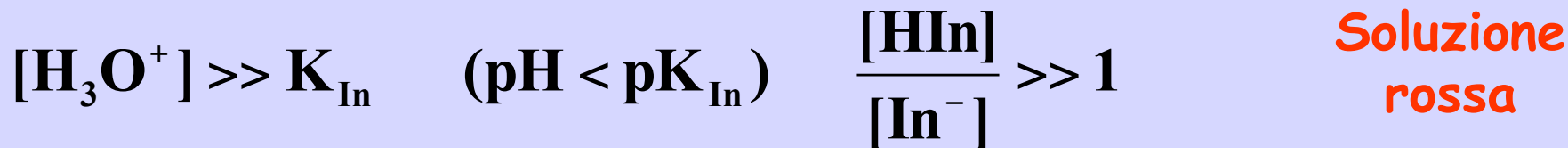
Metodo diretto: la miscela costituita dalla coppia acido-base coniugata viene preparata direttamente, sciogliendo nella stessa soluzione i due componenti. Ad esempio, sciogliendo 0,10 moli di HCN e 0,10 moli di NaCN in un litro di acqua pura per ottenere un tampone con $\text{pH}=\text{pK}_a$.

-Metodo indiretto: si parte da una soluzione contenente solo uno dei due componenti la coppia coniugata. La miscela tampone si ottiene mediante neutralizzazione parziale. Ad esempio, aggiungendo 0,05 moli di acido forte ad un litro di soluzione 0,10 M di NaCN , abbiamo:



H_3O^+ è il reagente limitante, per cui alla fine si formeranno 0,05 moli di HCN e rimarranno in soluzione 0,05 moli di CN^- , cioè una miscela equimolare della coppia coniugata ($\text{pH}=\text{pK}_a$).

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 $pH > pK_{In}$.

Titolazione acido-base

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

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

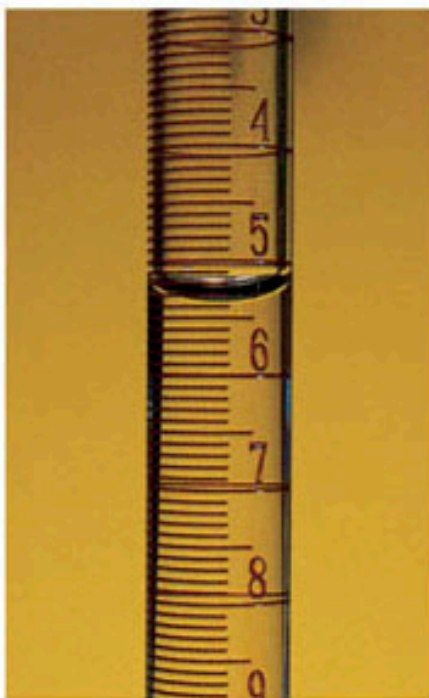
$$n_{\text{base}} = \text{volume} \times \text{concentrazione}$$

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

Titolazione in pratica



(a)



(b)



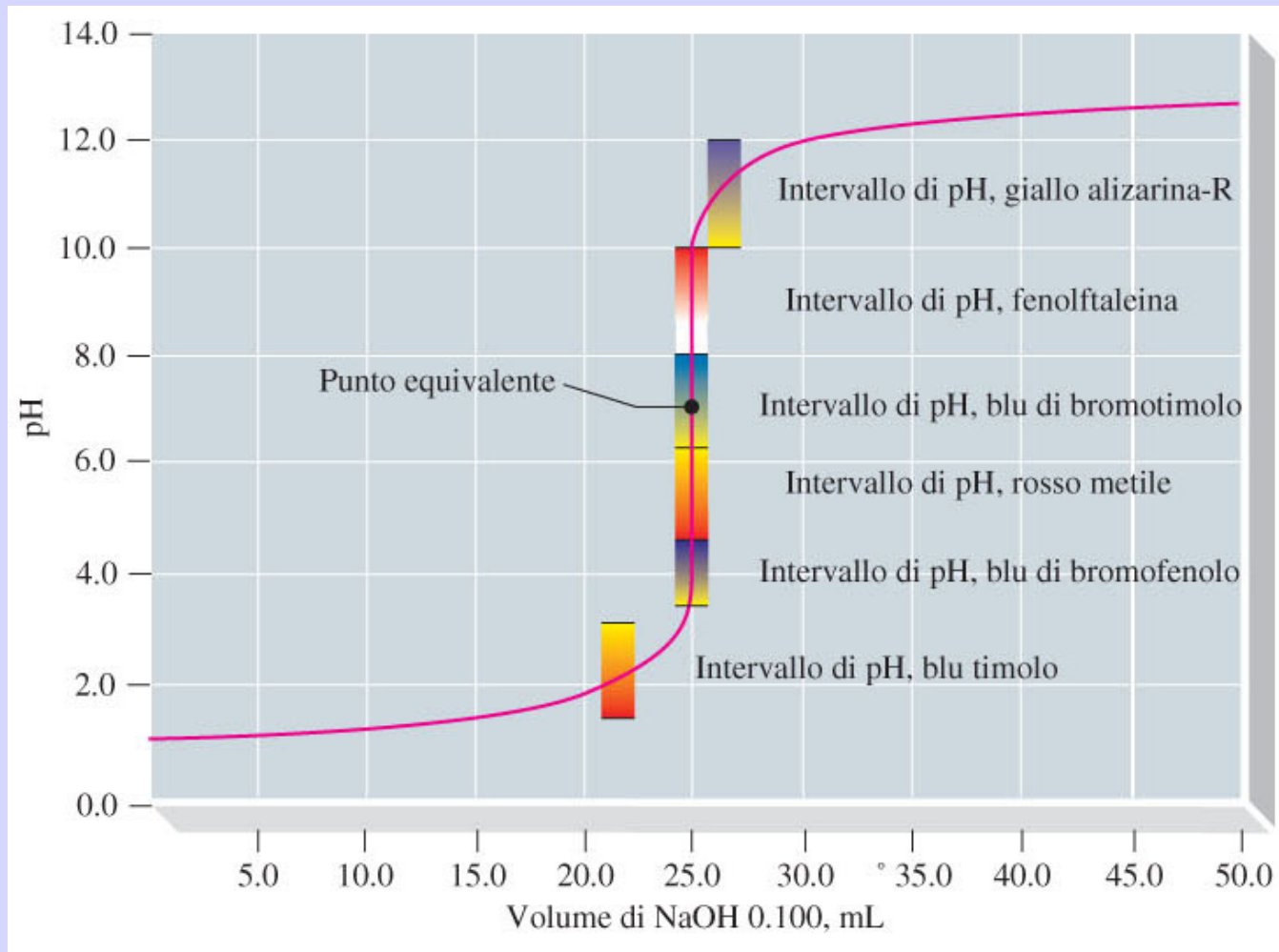
(c)

Titolazione acido base con fenolftaleina

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



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



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

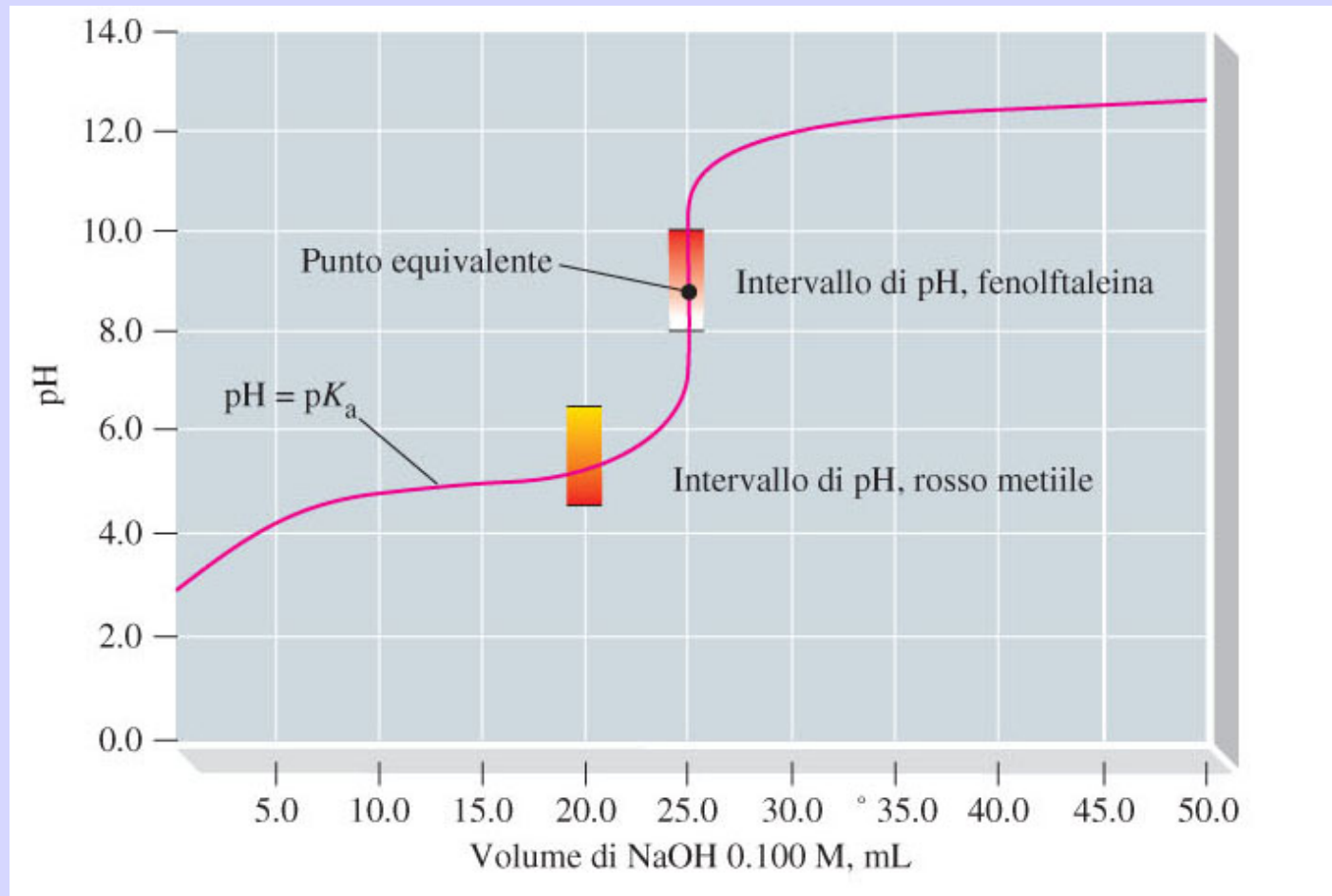
Il pH all'inizio della titolazione è il pH di una soluzione di HCl 0,1M e vale quindi $\text{pH}=-\log(0,1)=1$

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

Queste considerazioni valgono anche per determinare il pH di una soluzione di un acido forte e di una base forte. Se il numero di moli di acido forte e di base forte è lo stesso la soluzione sarà neutra. Altrimenti la sostanza presente in quantità minore (come numero di moli) reagirà completamente per neutralizzare un uguale numero di moli dell'altro componente e le moli in eccesso di quest'ultimo determineranno il pH.

Titolazione acido debole con base forte

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

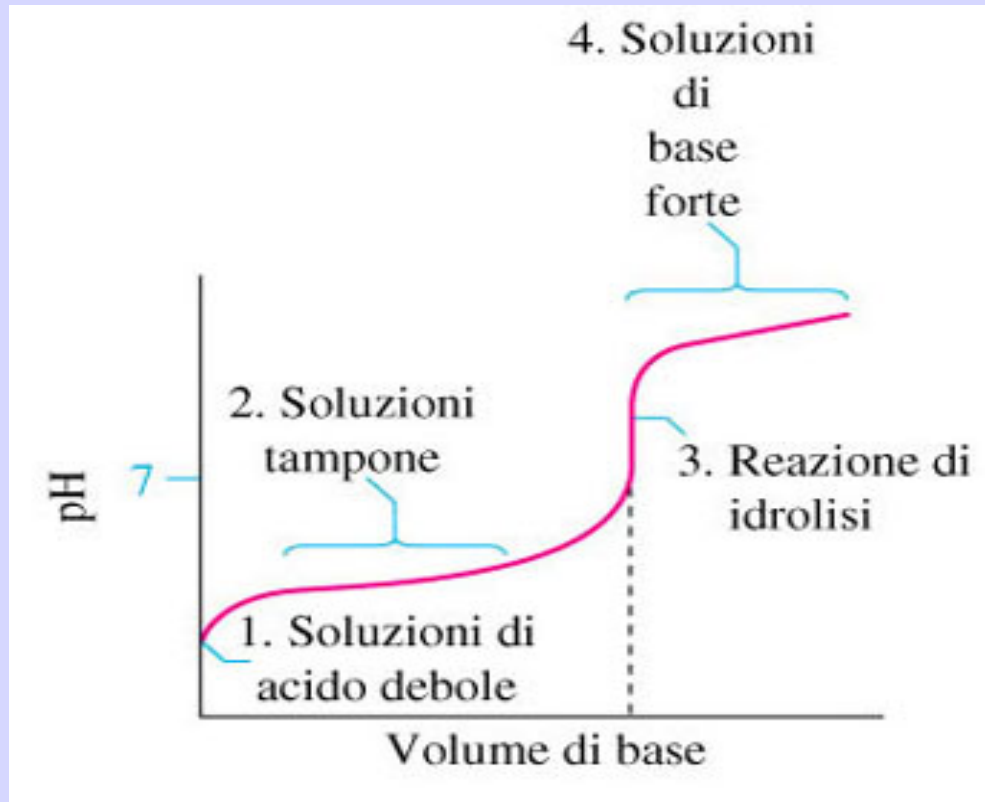


Il calcolo del pH a varie aggiunte è complicata dal fatto che il sale che si forma durante la titolazione può dare idrolisi.

Esempio - Titolazione di acido acetico 0,1 M con idrossido di sodio



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



Le stesse considerazioni si applicano, ad esempio, se mescoliamo un acido debole ed una base forte. Bisogna prendere in considerazione che può avvenire la reazione di idrolisi e il tipo di soluzione con cui abbiamo a che fare dipende dal reagente limitante.

Esempio - Si mescolino 0,025 moli di CH_3COOH e 0,010 moli di NaOH in un volume pari a 350 mL. Si determini il pH della soluzione.

La reazione di idrolisi



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 CH_3COOH per dare 0,010 moli di CH_3COONa .

Alla fine tutto NaOH sarà consumato e avremo 0,010 moli di CH_3COONa e $(0,025 - 0,010) = 0,015$ moli di CH_3COOH .

A questo punto il problema si risolve facilmente riconoscendo che una soluzione composta da 0,015 moli di CH_3COOH e 0,010 moli di CH_3COONa (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 di mescolare un ugual numero di moli di acido debole e base forte (punto equivalente nella curva di titolazione).

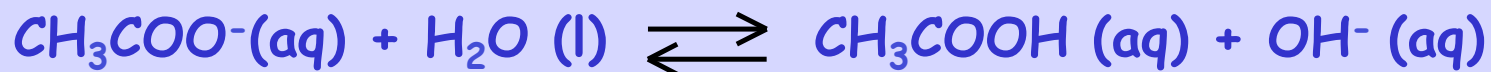
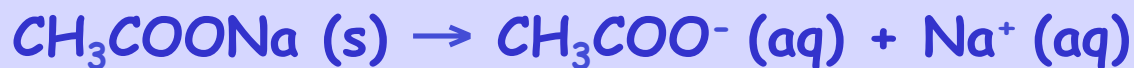
Esempio - Si mescolino 0,025 moli di CH_3COOH e 0,025 moli di NaOH in un volume pari a 500 mL. Si determini il pH della soluzione.

La reazione di idrolisi



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.



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

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,025 \text{ mol} / 0,500\text{L} = 0,050 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{(5,6 \times 10^{-10}) \times 0,050} = 5.3 \times 10^{-6}$$

$$\text{pOH} = -\log 5,3 \times 10^{-6} = 5,28$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 8,72$$

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 di idrolisi



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.

$$[\text{OH}^-] = 0,010 \text{ mol} / 0,5 \text{ L} = 0,020 \text{ M} \quad \text{pOH} = -\log 0,020 = 1,7$$

$$\text{pH} = 14 - 1,7 = 12,3$$