



# Esercitazioni di chimica

Tandem 2019-2020

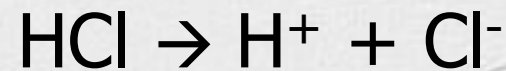
## Equilibrio Acido base

Prof.ssa Sofia Giovanna Mariotto

15 gennaio 2020

# Acido e base secondo ARRHENIUS

Un **acido** è una sostanza che in soluzione acquosa libera ioni idrogeno



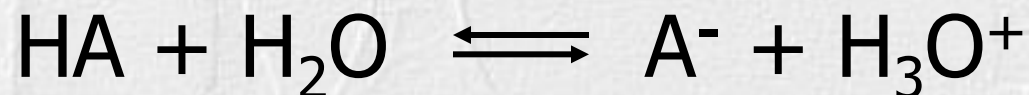
Un **base** è una sostanza che in soluzione acquosa libera ioni idrossido.



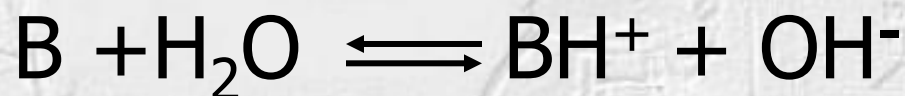
# Acido e base secondo Bronsted-Lowry

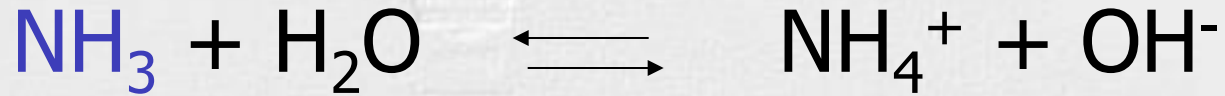
- spiega la basicità di sostanze che non contengono OH
- introduce il concetto di scambio tra acido e base

Un **acido** è una sostanza che cede ioni  $H^+$  ad un'altra



Un **base** è una sostanza che acquista ioni  $H^+$  da un'altra.





Base

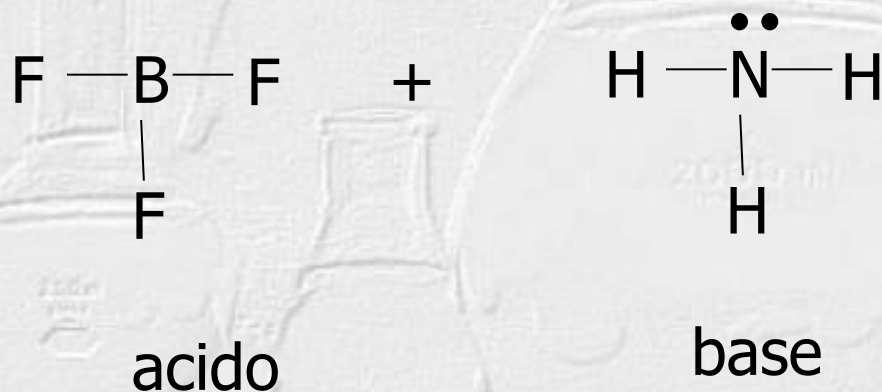
L'acqua, **cede uno ione H<sup>+</sup>** all'ammoniaca, comportandosi da **acido**.

L'ammoniaca **acquista uno ione H<sup>+</sup>** dall'acqua comportandosi da **base**.

# Acido e base secondo Lewis

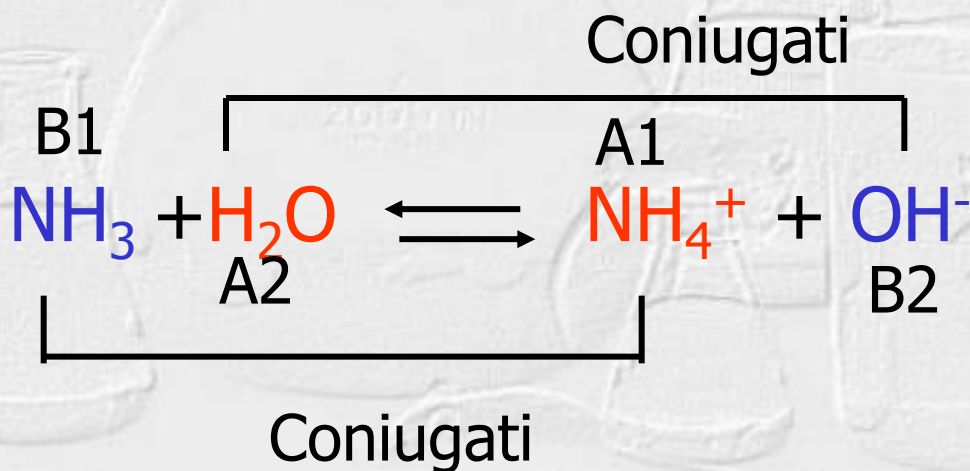
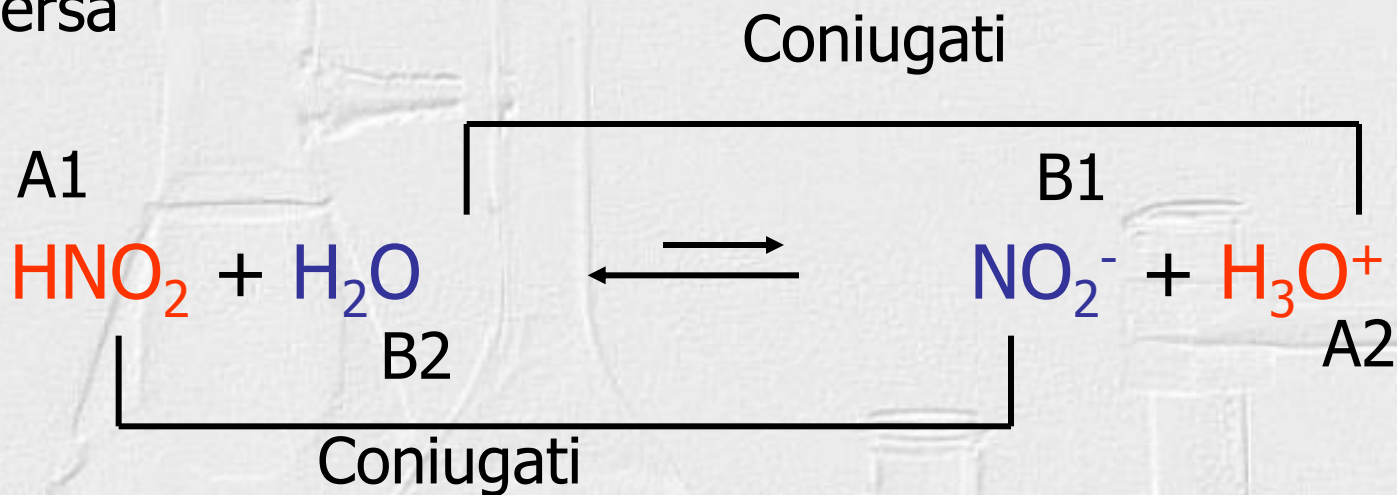
Un **acido** è una sostanza che accetta un doppietto elettronico

Una **base** è un donatore di doppietto elettronico



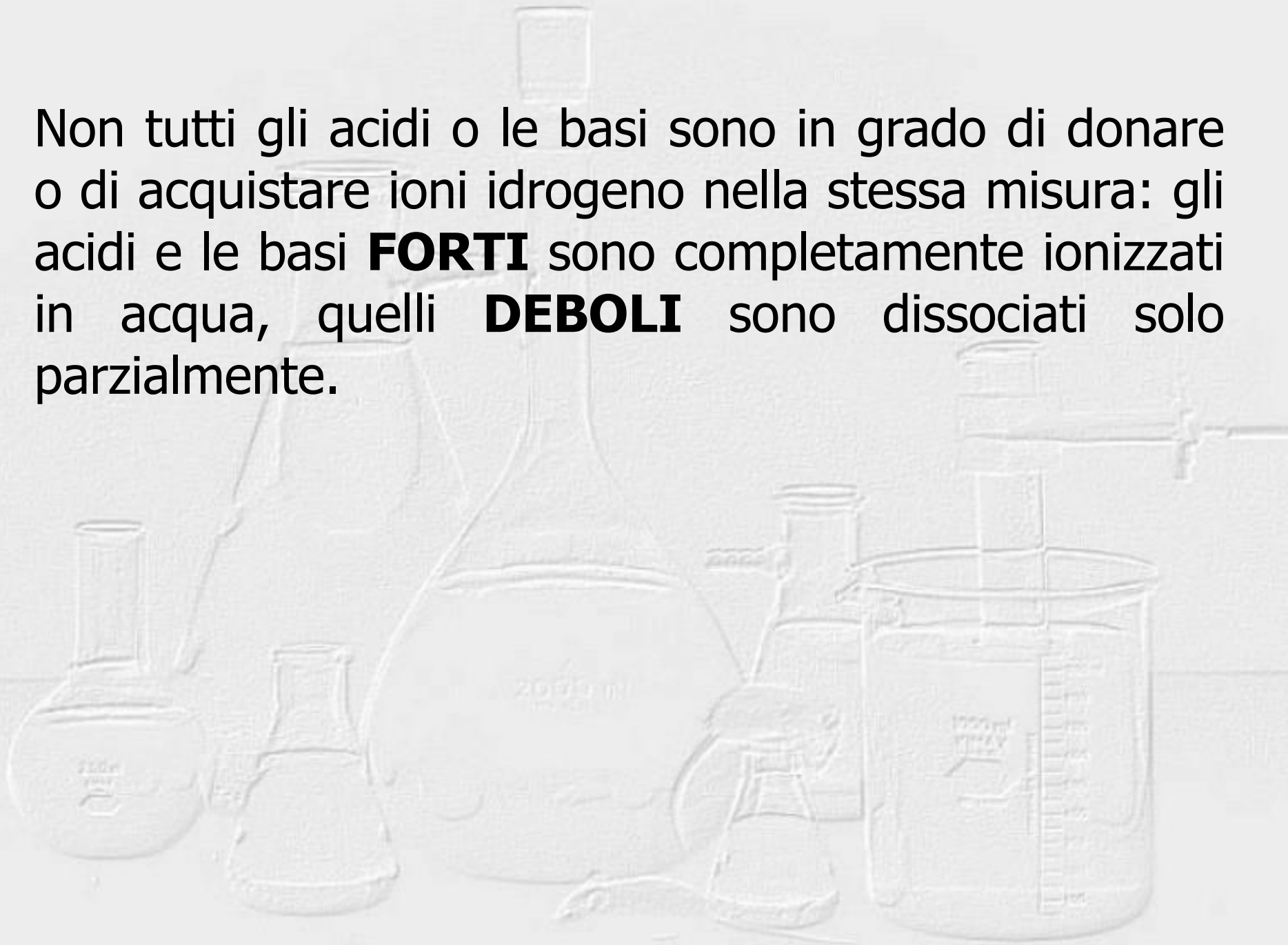
## COPPIE ACIDO/ BASE

Una sostanza agisce da acido solo in presenza di una base e viceversa

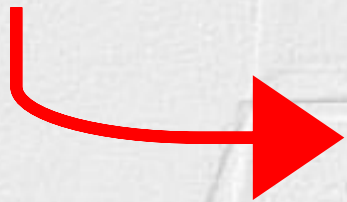


■ acido  
■ base

Non tutti gli acidi o le basi sono in grado di donare o di acquistare ioni idrogeno nella stessa misura: gli acidi e le basi **FORTI** sono completamente ionizzati in acqua, quelli **DEBOLI** sono dissociati solo parzialmente.

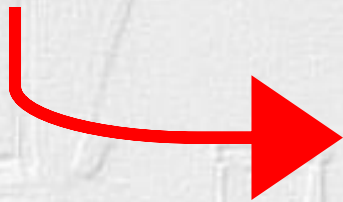


Forza di un acido rappresenta la tendenza a cedere  $H^+$



Più un acido è forte più cede  $H^+$

Forza di un base rappresenta la tendenza a acquistare  $H^+$

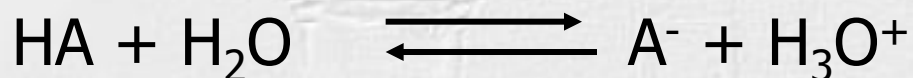


Più una base è forte più acquista  $H^+$

**Come si calcola la forza di un acido o di una base?**



In generale la forza di un acido si può analizzare valutando la capacità di cedere  $H^+$  ad una stessa base



$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]}$$

in soluzioni diluite  $H_2O$  è molto in eccesso rispetto alle altre specie e quindi la sua concentrazione si può considerare costante

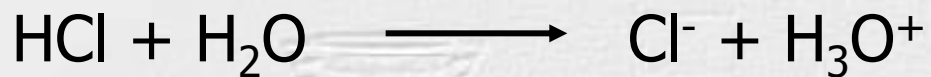
$$K_{eq} [H_2O] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Costante di acidità

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

costante

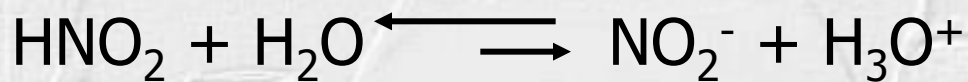
Tanto più  $k_a$  è alta tanto più l'equilibrio è spostato a destra, tanto più l'acido è forte



$K_a =$  molto grande



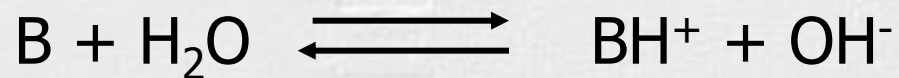
**Acido forte**



$K_a = 5,1 \times 10^{-4}$



**Acido debole**



$$K_{eq} = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B][H_2O]}$$

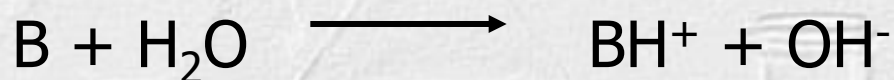
$$K_{eq} [H_2O] = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]}$$

Costante di basicità

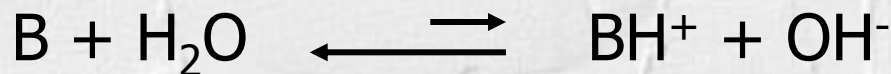
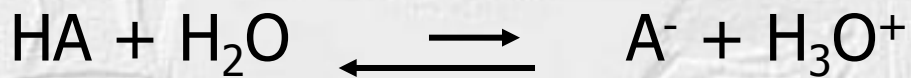
$$Kb = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]}$$

costante



ACIDI FORTI O BASI FORTI l'equilibrio è completamente spostato a destra; l'acido o la base sono completamente dissociati



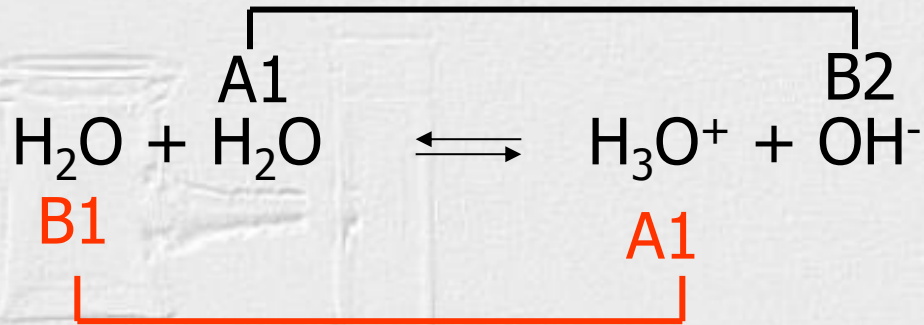
ACIDI DEBOLI O BASI DEBOLI  $K_a$  o  $K_b \ll 1$  l'equilibrio è a favore della forma indissociata



# Ka e kb in soluzione acquosa

	ACIDO	$K_a$	BASE CONIUGATA	$K_b$	
 <p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">CRESCERE LA FORZA DELL'ACIDO</p>	<b>FORTI:</b>	$\text{HClO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}_4^-$ $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ $\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ $\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	molto grande molto grande molto grande molto grande molto grande	<b>DEBOLISSIME:</b> $\text{ClO}_4^-$ $\text{HSO}_4^-$ $\text{Cl}^-$ $\text{NO}_3^-$ $\text{H}_2\text{O}$	molto piccola molto piccola molto piccola molto piccola molto piccola
		$\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$ $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$ $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ $\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$2,1 \cdot 10^{-4}$ $7,0 \cdot 10^{-4}$ $7,5 \cdot 10^{-3}$ $5,1 \cdot 10^{-4}$	$\text{HCOO}^-$ $\text{F}^-$ $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ $\text{NO}_2^-$	$4,8 \cdot 10^{-11}$ $1,4 \cdot 10^{-11}$ $1,3 \cdot 10^{-12}$ $1,9 \cdot 10^{-11}$
		$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$ $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$ $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_3$ $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$4,5 \cdot 10^{-7}$ $4,0 \cdot 10^{-10}$ $3,2 \cdot 10^{-8}$ $1,0 \cdot 10^{-7}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$ $5,6 \cdot 10^{-10}$ $1,8 \cdot 10^{-5}$	$\text{HCO}_3^-$ $\text{CN}^-$ $\text{ClO}^-$ $\text{HS}^-$ $\text{HPO}_4^{2-}$ $\text{NH}_3$ $\text{CH}_3\text{COO}^-$	$2,2 \cdot 10^{-8}$ $2,5 \cdot 10^{-5}$ $3,1 \cdot 10^{-7}$ $1,0 \cdot 10^{-7}$ $1,6 \cdot 10^{-7}$ $1,8 \cdot 10^{-5}$ $5,5 \cdot 10^{-10}$
		$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$ $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$ $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$4,8 \cdot 10^{-11}$ $1,7 \cdot 10^{-12}$ $1,0 \cdot 10^{-15}$ $1,8 \cdot 10^{-16}$	$\text{CO}_3^{2-}$ $\text{PO}_4^{3-}$ $\text{S}^{2-}$ $\text{OH}^-$	$2,1 \cdot 10^{-4}$ $5,9 \cdot 10^{-3}$ $1,0$ $55$
		<b>DEBOLISSIMI:</b> $\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{O}^-$	$1,0 \cdot 10^{-17}$	<b>FORTI:</b> $\text{CH}_3\text{O}^-$	molto grande
	 <p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">CRESCERE LA FORZA DELLA BASE</p>				

# AUTOIONIZZAZIONE DELL'ACQUA



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

H<sub>2</sub>O è in eccesso rispetto alle specie ioniche presenti; la sua [] si considera costante

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

costante

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

**Prodotto ionico dell'acqua**

25° C

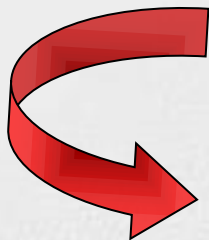
$$K_w = 1 \times 10^{-14}$$

Il PRODOTTO IONICO DELL'ACQUA ( $K_w$ ) è una costante di equilibrio.

- dipende solo dalla temperatura (è costante a T costante)
- il valore del prodotto ionico aumenta con la temperatura in quanto la reazione di autoionizzazione dell'acqua è una reazione endotermica
- non varia per aggiunta alla soluzione di qualsiasi altra specie chimica (acidi, basi, sali o altro).

acqua pura è **neutra**

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



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7}$$

Quando all'acqua pura a 25°C si aggiunge un acido si avrà:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ M} \text{ e di conseguenza } [\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ M}$$

**Soluzione acida**

Quando all'acqua pura a 25°C si aggiunge una base si avrà:  
 $[\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ M}$  e  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ M}$

**Soluzione basica**




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

Logaritmo negativo in base 10 della concentrazione di  $\text{H}_3\text{O}^+$

Soluzione neutra

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} = 7$$

Soluzione acida

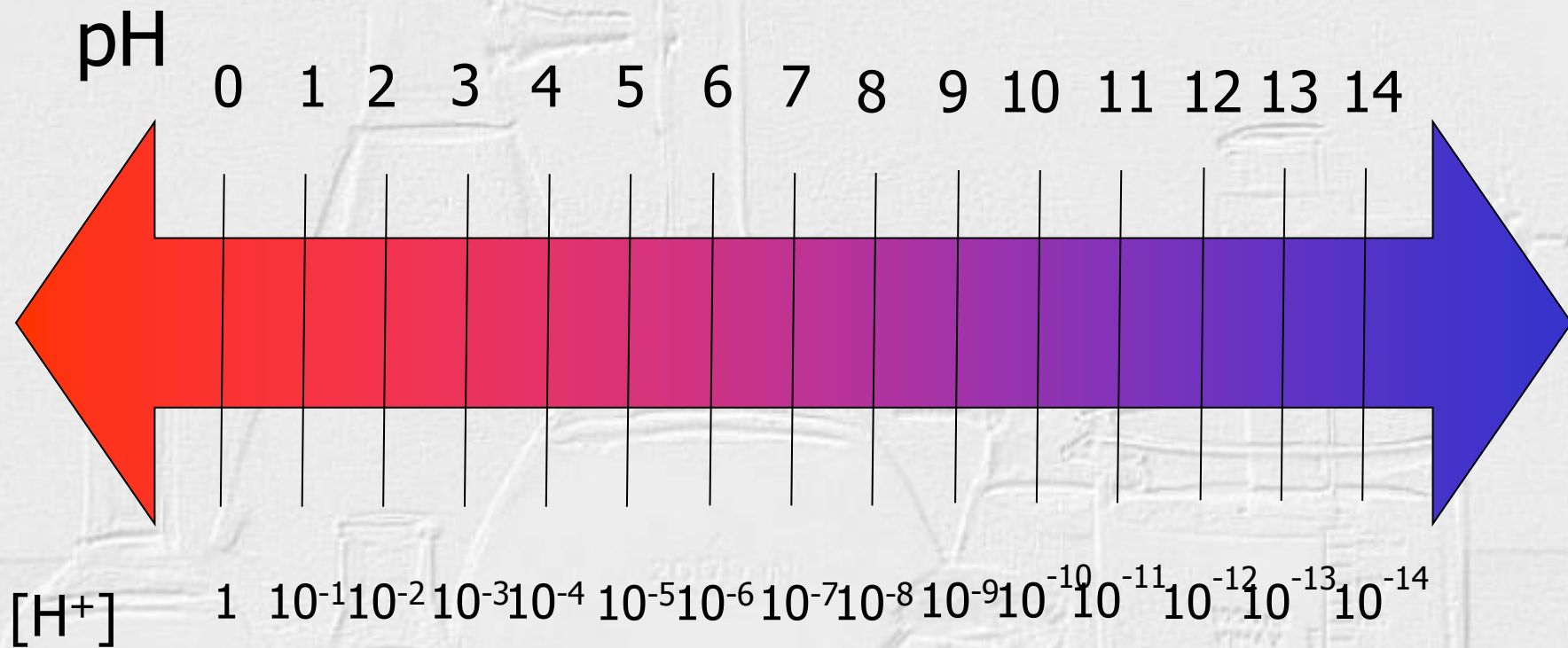
$$[\text{H}_3\text{O}^+] > 1 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} < 7$$

Soluzione basica

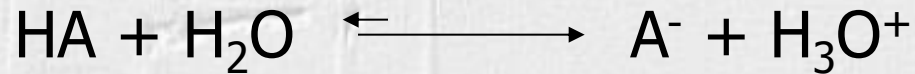
$$[\text{H}_3\text{O}^+] < 1 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} > 7$$



# Calcolo del pH

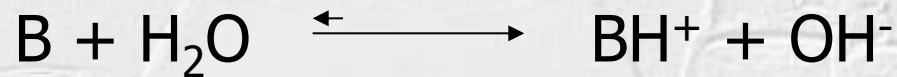
## Soluzione di un acido forte



$$\text{pH} = -\log c_a$$

$c_a$  espressa in M

## Soluzione di una base forte



$$\text{pOH} = -\log c_B$$

$c_B$  espressa in M

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

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

## Esercizio 1

Calcolare il pH di una soluzione preparata diluendo con H<sub>2</sub>O 5 mL di HCl (PM=36,5) al 20% (m/m) con densità 1,1 g/mL a 250 mL.

$$\text{pH} = -\text{Log } c_a$$

$$V = 5 \text{ mL}$$

20%

$$d = 1,1 \text{ g/mL}$$

massa soluzione

$$d = m/V \quad m = dV$$

$$m = 1,1 (\text{g/mL}) \times 5,0 (\text{mL}) = 5,5 \text{ g}$$

massa soluto

$$20:100 = x:5,5$$

$$x = 1,1 \text{ g}$$

Molarità

$$M = \frac{\text{moli soluto}}{V(\text{L}) \text{ soluzione}}$$

$$n = 1,1 / 36,5 = 0,03 \text{ moli}$$

$$M = \frac{0,03}{0,25} = 0,12 \text{ mol/L}$$

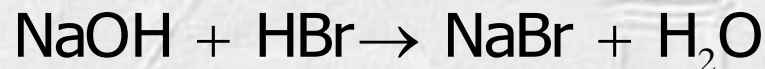
$$\text{pH} = -\text{Log } 1,2 \times 10^{-1} = -0,08 + 1 = 0,92$$

## Esercizio 2

Calcolare il pH di una soluzione preparata mescolando 10 mL di NaOH 0.4 M con 150 mL di HBr 0.0041 M.

**moli NaOH**       $\text{moli} = M \times V = 0,400(\text{mol/L}) \times 0,010(\text{L}) = 0,004(\text{mol})$

**moli HBr**       $\text{moli} = M \times V = 0,00410(\text{mol/L}) \times 0,15000(\text{L}) = 0,00062(\text{mol})$



0,00062 moli HBr reagiscono con 0,00062 moli di NaOH

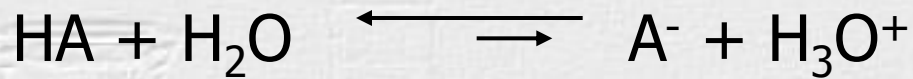
**moli NaOH in eccesso**       $0,0040 - 0,00062 = 0,00338$

$$M = n/V = 0,0034 \text{ moli} / (0,1500 + 0,0100) \text{ L} = 0,0210 \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\text{Log} 0,021 = -\log 2,1 - \text{Log} 10^{-2} = -0,32 + 2 = 1,68$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 12,32$$

# Calcolo del pH di una soluzione di un acido debole



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

	HA	A <sup>-</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
Conc. iniziali	C <sub>a</sub>	0	0
Conc. eq	C <sub>a</sub> -x	x	x

$$K_a = \frac{x^2}{(C_a - x)}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{(C_a - [\text{H}_3\text{O}^+])}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{(\text{Ca} - [\text{H}_3\text{O}^+])}$$

a) La concentrazione di  $\text{H}^+$  è trascurabile rispetto a quella dell'acido

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{\text{Ca}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \times \text{Ca}}$$

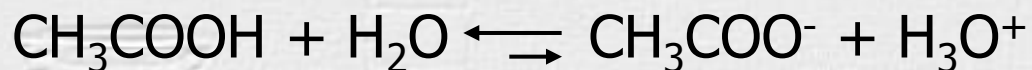
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log \text{Ca})$$

b) La concentrazione di  $\text{H}^+$  non è trascurabile rispetto a quella dell'acido

SI DEVE SVOLGERE L'EQUAZIONE DI SECONDO GRADO

### Esercizio 3

Calcolare il pH di una soluzione di acido acetico 0,01 M ( $K_a=1,8 \times 10^{-5}$ )



	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{H}_3\text{O}^+$
Conc. iniziali	0,01	0	0
Conc. eq	0,01-x	x	x

$$K_a = \frac{x^2}{(0,01-x)}$$

a) x trascurabile

$$K_a = \frac{x^2}{0,01}$$

$$x = \sqrt{1,8 \times 10^{-5} \times 0,01} = 4,24 \times 10^{-4}$$

$$\text{pH} = -\text{Log} 4,24 \times 10^{-4} = 3.37$$



$$K_a = \frac{x^2}{(0,01 - x)}$$

b) x non trascurabile

$$x^2 + K_a x - 0,01 \times K_a = 0$$

$$x = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a \times 0,01}}{2}$$

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

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Solo la soluzione positiva ha significato fisico

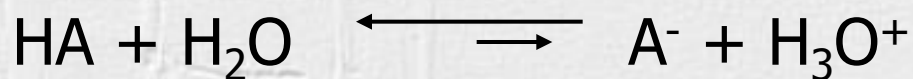
$$x = \frac{-1,8 \cdot 10^{-5} + \sqrt{(1,8 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01}}{2}$$

$$x = [H^+] = 4,15 \times 10^{-4}$$

$$pH = -\text{Log } 4,15 \times 10^{-4} = 3.38$$

## Esercizio 4

Calcolare il pH di una soluzione di un acido HA con concentrazione 0,01 M ( $K_a=1,23 \times 10^{-2}$ )



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

	HA	A <sup>-</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
Conc. iniziali	0,01	0	0
Conc. eq	0,01-x	x	x
	$1,23 \times 10^{-2} = \frac{[x][x]}{[10^{-2} - x]}$		

$$1,23 \times 10^{-2} = \frac{[x]^2}{[10^{-2} - x]}$$

a) x trascurabile rispetto a Ca

$$x = \sqrt{1,23 \times 10^{-2} \times 10^{-2}} = 1,11 \times 10^{-2} \quad \text{pH} = -\text{Log} 1,11 \times 10^{-2} = 1,96$$

b) x non è trascurabile rispetto a Ca

$$x^2 + 1,23 \times 10^{-2} x - 1,23 \times 10^{-4} = 0$$

$$x = \frac{-1,23 \times 10^{-2} \pm \sqrt{1,51 \times 10^{-4} + 4,92 \times 10^{-4}}}{2}$$

$6,5 \times 10^{-3}$

negativo

$$\text{pH} = -\text{Log} 6,5 \times 10^{-3} = 2,19$$

Acido acetico,  $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$

<b>M</b>	<b>pH con appros</b>	<b>pH senza appros.</b>	<b>errore %</b>
0.1	2,87	2,87	0
0.01	3,37	3,38	-0,3
0.001	3,87	3,90	-0,7

Acido HA,  $K_a = 1.23 \times 10^{-2}$

<b>M</b>	<b>pH con appros</b>	<b>pH senza appros.</b>	<b>errore %</b>
0.1	1.45	1.53	-5
0.01	1.96	2.19	-10
0.001	2.45	3.03	-19

$$\% \text{errore} = \frac{\text{valore ap} - \text{valore es}}{\text{valore es}} \times 100$$

- In generale se le soluzioni **non sono molto diluite** (ca  $>10^{-3}\text{M}$ ) e gli acidi sono abbastanza deboli  **$K_a < 10^{-4}$**  è possibile trascurare la frazione di acido che si dissocia rispetto alla concentrazione iniziale di acido
- Generalmente si utilizza "la regola del 5%" che si basa sul presupposto che in genere i valori di  $K_a$  sono noti con un'accuratezza di  $\pm 5\%$ . Quindi è ragionevole fare delle approssimazioni entro il limite del 5% .

Se

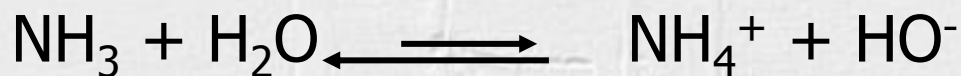
$$(X / Ca) \times 100 < 5$$

L'approssimazione è valida

$$Ca / k_a > 100$$

# Calcolo del pH di una soluzione di una base debole

Determinare il pH di una soluzione costituita da  $\text{NH}_3$  con  $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$  di concentrazione 0.55 M.



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

moli	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_4^+$	$\text{OH}^-$
inizio	0,55	0	0
Consumate/prodotte	-x	x	x
equilibrio	0,55-x	x	x

Trascuro x

$$1,85 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,55}$$

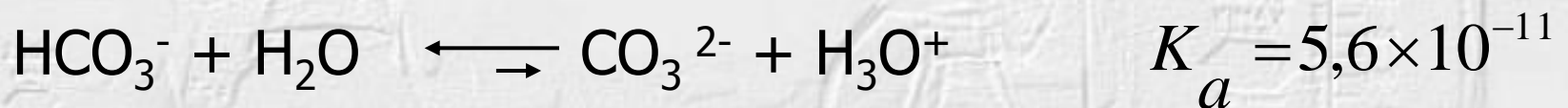
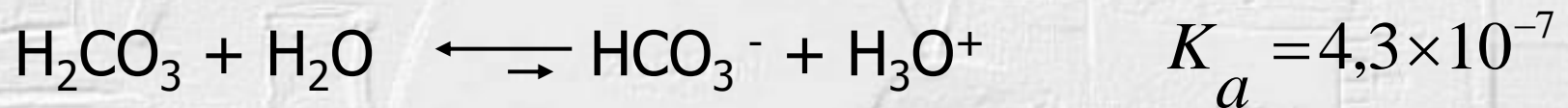
$$x = \sqrt{1,85 \times 10^{-5} \times 0,55} = 3,19 \times 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = -\text{Log} 3,19 \times 10^{-3} = 2,50$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11,50$$

# Calcolo del pH di una soluzione di acidi e basi poliprototici

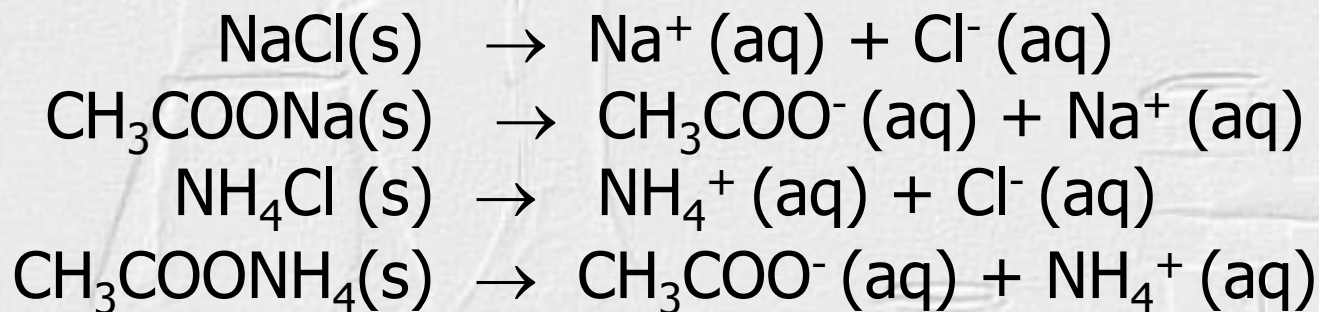
	<b>Ka1</b>	<b>Ka2</b>	<b>Ka3</b>
Acido solforico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	forte	1,2x10 <sup>-2</sup>	
Acido solforoso (H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )	1,5x10 <sup>-2</sup>	1,2x10 <sup>-7</sup>	
Acido fosforoso (H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> )	1,0x10 <sup>-2</sup>	2,6x10 <sup>-7</sup>	
Acido fosforico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	7,6x10 <sup>-3</sup>	6,2x10 <sup>-8</sup>	2,1x10 <sup>-13</sup>
Acido carbonico (H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	4,3x10 <sup>-7</sup>	5,6x10 <sup>-11</sup>	



Entrambe le dissociazioni sono deboli e per calcolare il pH si considera solo la prima dissociazione.

# Idrolisi salina

I sali, indipendentemente dalla loro origine, si dissociano totalmente in acqua:



Se uno ione reagisce con  $\text{H}_2\text{O}$  può dare delle reazioni chimiche che influenzano il pH della soluzione.

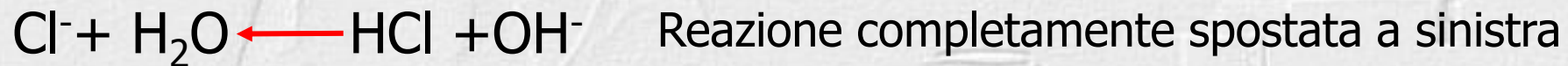
Gli ioni che non reagiscono con  $\text{H}_2\text{O}$  e che quindi non modificano il pH della soluzione sono detti spettatori.



# 1- Sali formati da un acido forte e una base forte

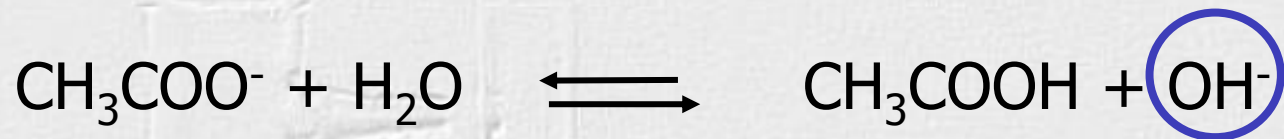
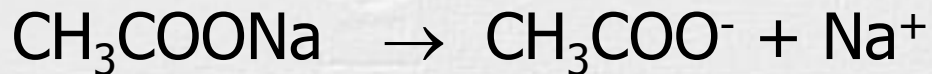


Lo ione  $\text{Na}^+$  non ha alcuna tendenza a reagire con  $\text{H}_2\text{O}$



Un sale formato da un acido ed una base forti non danno reazione di idrolisi. Le soluzioni di questi sali danno reazione neutra

## 2-Sali formati da un acido debole e una base forte



Reazione basica

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_{\text{eq}} \times [\text{H}_2\text{O}] = K_i = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_i \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Lo ione  $\text{Na}^+$  non ha alcuna tendenza a reagire con  $\text{H}_2\text{O}$ .

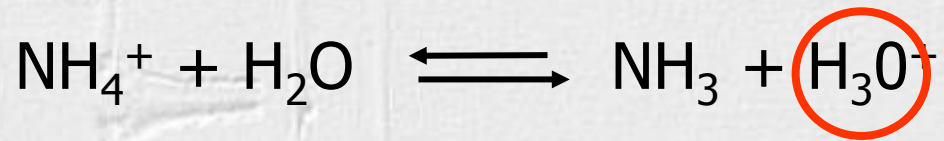
$$K_i = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$K_w$

$k_a$

$$K_i = \frac{K_w}{K_a}$$

### 3-Sali formati da un acido forte e una base debole



Reazione acida

$$K_i = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$K_i = \frac{K_w}{K_b}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_i \times [\text{NH}_4^+]} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \times [\text{NH}_4^+]}$$

## 4-Sali formati da un acido debole e una base debole

In generale un sale di questo tipo si idrolizza e la soluzione sarà acida, basica o neutra a seconda della forza dell'acido in confronto con quella della base

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_a \cdot k_w}{K_b}}$$

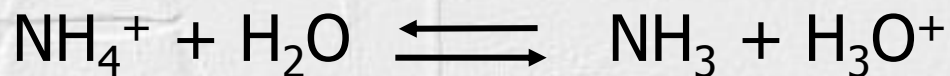
$K_a = K_b$  soluzione neutra

$K_a > K_b$  soluzione acida

$K_a < K_b$  soluzione basica

## Esercizio 7

Calcolare il pH di una soluzione ottenuta sciogliendo 6,8 g di  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (PM=53,50) in acqua fino ad un volume di 260mL. La costante di dissociazione dell'ammoniaca è  $K_b=1,8 \times 10^{-5}$



**Idrolisi acida**

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_i \times [\text{NH}_4^+]} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \times [\text{NH}_4^+]}$$

Concentrazione sale

moli

$$n = 6,8 / 53,50 = 0,13$$

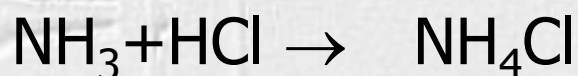
$$M = 0,13 / 0,260 = 0,5 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} \times 0,5} = 1,66 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = -\text{Log} 1,66 \times 10^{-5} = 4,78$$

## Esercizio 8

Quale volume di  $\text{NH}_3$  (PM=17,03) al 20,49%(m/m) con  $d=0,924\text{g/mL}$  occorre per salificare completamente 50mL di  $\text{HCl}$  (PM=36,46) al 10,17% (m/m) con  $d=1,05\text{ g/mL}$ . Calcolare inoltre il pH della soluzione sapendo che la costante di dissociazione dell'ammoniaca è  $K_b=1,8 \times 10^{-5}$



**HCl**

massa soluzione

$$d=m/V \quad m=dV \quad m=1,05(\text{g/mL}) \times 50(\text{mL})=52,5\text{g}$$

massa soluto

$$10,17:100=x:52,5 \quad x=5,3\text{g} \quad n = \frac{5,3}{36,46} = 0,146\text{mol}$$

**$\text{NH}_3$**

**moli  $\text{NH}_3$  = moli HCl**

massa soluto

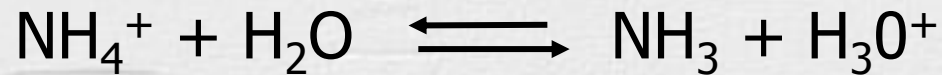
$$n=g/\text{PM} \quad g=0,146 \times 17,03=2,49\text{g}$$

massa soluzione

$$20,49:100=2,49:x \quad x=12,17\text{ g}$$

volume soluzione

$$d=m/V \quad V=m/d \quad V=12,17/0,924=13,17\text{mL}$$



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_i \times C_s} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \times C_s}$$

Concentrazione sale

$$n=0,146$$

$$V=50\text{mL}+13,17\text{mL}=63,17 \text{ mL}$$

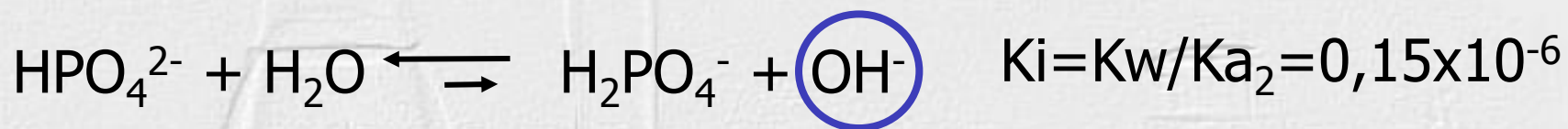
$$M = \frac{0,146}{0,063} = 2,31\text{mol/L}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} \times 2,31} = 0,35 \times 10^{-4}$$

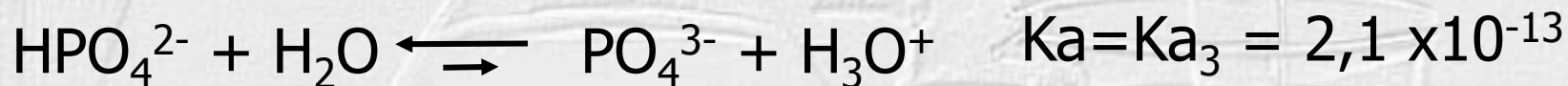
$$\text{pH} = -\text{Log } 3,5 \times 10^{-5} = 4,45$$

## Esercizio 9

Calcolare il pH di una soluzione preparata sciogliendo 2,0 g di fosfato monoacido di potassio in 160 mL di H<sub>2</sub>O. (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> K<sub>a1</sub>= 7,6 x10<sup>-3</sup> K<sub>a2</sub>= 6,2 x10<sup>-8</sup> K<sub>a3</sub>= 2,1 x10<sup>-13</sup>)



Reazione basica



Il contributo della seconda dissociazione al pH sarà trascurabile.

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_{a2}} \times C_s}$$



## Conc. sale

$$n = 2/174,17 = 0,011 \text{ mol}$$

$$M = \frac{0,011}{0,16} = 0,072 \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{10^{-14}}{6,2 \times 10^{-8}} \times 0,072} = 0,11 \times 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = -\text{Log} 1,1 \times 10^{-4} = 3,96$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,96 = 10,04$$

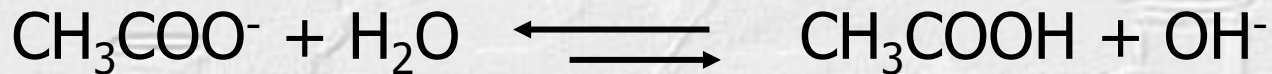
# Soluzioni tampone

- Una soluzione tampone è una soluzione acquosa il cui pH non è apprezzabilmente modificato dall'aggiunta di piccole quantità di acido o base.
- Una soluzione tampone è formata da un acido debole (o da una base debole) in presenza della propria base coniugata (o del proprio acido coniugato) sotto forma di sale in concentrazioni molto simili.
- I due componenti devono essere presenti in quantità non molto differenti (in ***rapporto compreso tra 1/10 e 10/1***), se si vuole che la soluzione tampone si dimostri efficace.

# Acido acetico



Acetato di sodio



$\text{H}_3\text{O}^+$

$\text{OH}^-$

Piccole aggiunte di  $\text{H}_3\text{O}^+$  o di  $\text{OH}^-$  vengono "tamponate" rispettivamente dallo ione acetato e dall'acido acetico.

# pH soluzione tampone

Acido debole/sale con base forte

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \text{Log} \frac{C_s}{C_a}$$

$C_s$  = conc. iniziale del sale

$C_a$  = conc. iniziale dell'acido

Base debole/sale con acido forte

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \text{Log} \frac{C_s}{C_b}$$

$C_s$  = conc. iniziale del sale

$C_b$  = conc. iniziale della base

**Equazione di Henderson -Hasselbalch**

Una soluzione tampone può svolgere la propria funzione quando i rapporti tra le concentrazioni delle due specie rimangono all'interno di un intervallo compreso tra 10:1 e 1:10.

## Potere tamponante

$$\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$$

$$\text{pOH} = \text{pK}_b \pm 1$$

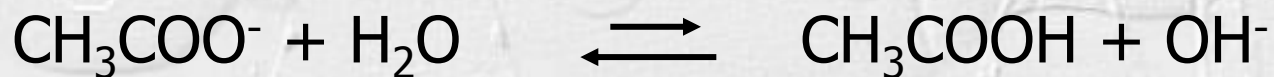
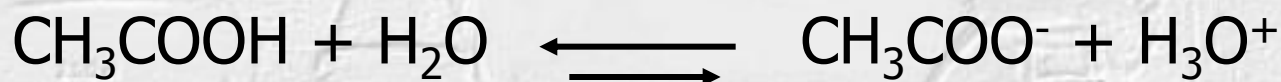
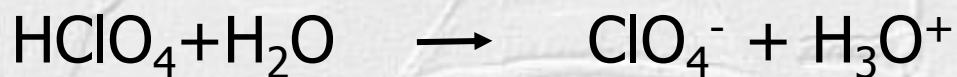
Una soluzione in cui l'acido debole e il suo sale sono presenti in concentrazioni uguali, ha il **massimo potere tampone**: **pH = pKa** dell'acido debole.

## Esercizio 9

Calcolare il pH di soluzione 0,15M CH<sub>3</sub>COOH e 0,25 M CH<sub>3</sub>COONa. Calcolare il pH dopo aver aggiunto a 50mL di tale soluzione 50 mL HClO<sub>4</sub> 0,1 M. (CH<sub>3</sub>COOH pKa=4,74)

Tampone acido debole/sale

$$\text{pH} = \text{pKa} + \text{Log} \frac{C_s}{C_a} \quad \text{pH} = 4,74 + \text{Log} \frac{0,25}{0,15} = 4,96$$



$$M = \frac{n}{V}$$

Moli nel tampone iniziale

moli  $\text{CH}_3\text{COOH}$

moli  $\text{CH}_3\text{COO}^-$

$$n = M \times V = 0,15 \times 0,05 = 0,075$$

$$n = M \times V = 0,25 \times 0,05 = 0,0125$$

Moli di acido aggiunte

moli  $\text{HClO}_4$

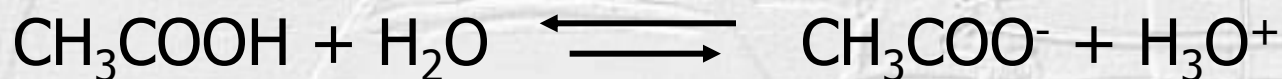
$$n = M \times V = 0,1 \times 0,05 = 0,005$$

Moli nel tampone dopo l'aggiunta di  $\text{HClO}_4$

inizio

0,075

0,0125



aggiunta

0,005

equilibrio

$0,075 + 0,005$

$0,0125 - 0,005$

0

Moli  $\text{CH}_3\text{COOH}$

$$n = 0,075 + 0,005 = 0,080$$

Moli  $\text{CH}_3\text{COO}^-$

$$n = 0,0125 - 0,005 = 0,0120$$

$V = 100\text{mL}$


$$\text{pH} = \text{pKa} + \text{Log} \frac{\text{Cs}}{\text{Ca}}$$

$$\text{pH} = 4,74 + \text{Log} \frac{\frac{0,120}{\cancel{V}}}{\cancel{y} \cdot 0,08}$$

$$\text{pH} = 4,92$$



## Esercizio 11

Quanti grammi di  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (PM=53,50) devono essere aggiunti a 200mL di soluzione di  $\text{NH}_3$  0,5M per ottenere un tampone a pH=9?  $\text{NH}_3$   $K_b=1,8 \times 10^{-5}$

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \text{Log} \frac{C_s}{C_b}$$

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

$$\text{pOH} = 14 - 9 = 5$$

$$5 = -\log 1,8 \times 10^{-5} + \text{Log} \frac{C_s}{0,5}$$

$$5 = 4,74 + \text{Log} C_s - \text{Log} 0,5$$

$$\text{Log} C_s = 5 - 4,74 - 0,3 = -0,04$$

$$C_s = 0,91\text{M}$$

moli  $\text{NH}_4\text{Cl}$

$$M = \frac{n}{V}$$

$$n = M \times V$$

$$n = 0,91 \times 0,2 = 0,182$$

grammi  $\text{NH}_4\text{Cl}$

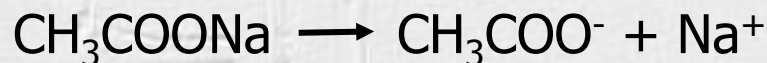
$$n = \frac{g}{\text{PM}}$$

$$g = n \times \text{PM}$$

$$0,182 \times 53,50 = 9,73\text{g}$$

## Esercizio 12

A 5,3 g di acetato di sodio (PM=82,03) vengono aggiunti 2 mL di HCl 3M e la soluzione viene portata a 500mL con acqua.. Calcolare il pH della soluzione ottenuta.  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $K_a=1,8 \times 10^{-5}$

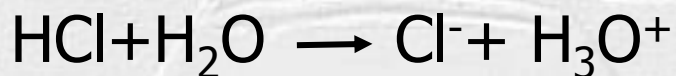


moli  $\text{CH}_3\text{COONa}$

$$n = \frac{g}{\text{PM}} \quad \frac{5,3}{82,03} = 0,065$$

moli HCl

$$M = \frac{n}{V} \quad n = M \times V \quad n = 3 \times 0,002 = 0,006$$



L'aggiunta di  $\text{H}_3\text{O}^+$  sposta l'equilibrio a destra

moli  $\text{CH}_3\text{COOH}$

$$n = 0,006$$

moli  $\text{CH}_3\text{COO}^-$

$$n = 0,065 - 0,006 = 0,059$$


$$\text{pH} = \text{pKa} + \text{Log} \frac{\text{Cs}}{\text{Ca}}$$

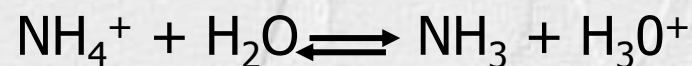
$$\text{pH} = -\text{Log} 1,8 \times 10^{-5} + \text{Log} \frac{0,059 \text{ /V} }{0,006 \text{ /V}}$$

$$\text{pH} = 4,74 + 0,99 = 5,73$$

## Esercizio 13

A 50 mL di una soluzione di  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,2 M vengono aggiunti in sequenza 20 e 80 mL di  $\text{NaOH}$  0,1 M. Calcolare il pH iniziale e dopo ogni aggiunta. ( $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$ )

### pH soluzione iniziale



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_i \times C_s} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \times C_s}$$

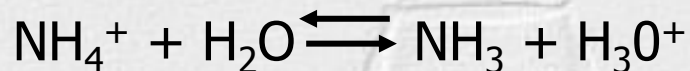
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} \times 0,2} = 1,05 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = -\text{Log} 1,05 \times 10^{-5} = 4,95$$

## pH soluzione dopo l'aggiunta di 20 mL NaOH 0,1 M

$$\frac{\text{moli NH}_4\text{Cl}}{\text{moli NaOH}} \quad M = \frac{n}{V} \quad n = M \times V \quad n = 0,2 \times 0,05 = 0,01$$

$$\text{moli NaOH} \quad n = 0,1 \times 0,02 = 0,002$$



L'aggiunta di OH<sup>-</sup> sposta l'equilibrio a destra

$$\text{NH}_3 \quad \text{moli} = 0,002$$

$$\text{NH}_4^+ \quad \text{moli} = 0,01 - 0,002 = 0,008$$

$$V = 70 \text{ mL}$$

$$[\text{NH}_3] = 0,002 / 0,07 = 0,029$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0,008 / 0,07 = 0,114$$

$$\text{pOH} = \text{pKb} + \text{Log} \frac{n_{\text{NH}_4^+} / \cancel{V}}{n_{\text{NH}_3} / \cancel{V}}$$

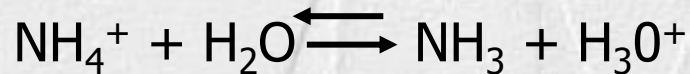
$$\text{pOH} = -\log 1,8 \times 10^{-5} + \text{Log} \frac{0,008}{0,002} = 5,34 \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 8,66$$

## pH soluzione dopo l'aggiunta di successivi 80 mL NaOH 0,1 M

In totale sono stati aggiunti 100mL NaOH

$$\text{moli NaOH} \quad n = 0,1 \times 0,1 = 0,01$$

$$\text{moli NH}_4\text{Cl} \quad n = 0,01$$



L'aggiunta di OH<sup>-</sup> sposta l'equilibrio a destra

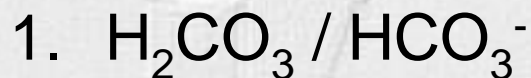
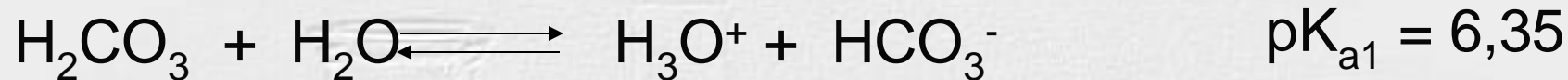
Si formano 0,01 moli NH<sub>3</sub> e vengono consumate tutte le moli di sale

$$\text{pOH} = \sqrt{K_b \times c_b} \quad c_b = [\text{NH}_3] = \frac{0,01}{0,15} = 0,067 \text{ mol/L}$$

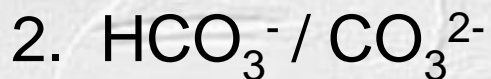
$$\text{pOH} = \sqrt{1,8 \times 10^{-5} \times 0,67} = -\text{Log} 1,09 \times 10^{-3} = 2,96$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11,04$$

# Tamponi con acidi poliprotici

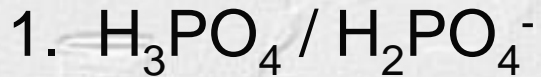
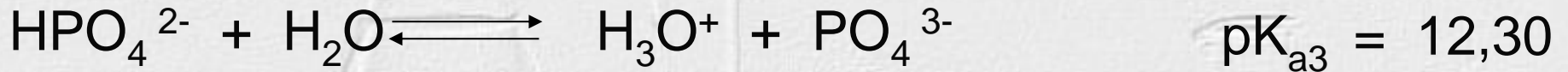
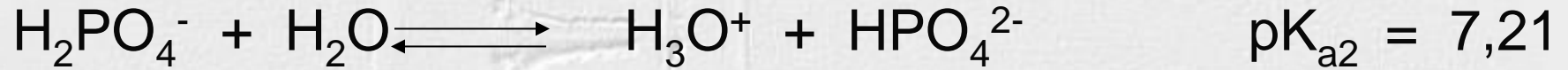


intervallo di efficienza:  $\text{pH} = \text{pK}_{a1} \pm 1 = 6,35 \pm 1$

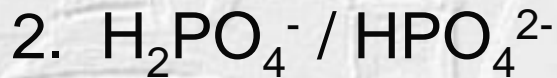


intervallo di efficienza :  $\text{pH} = 10,25 \pm 1$

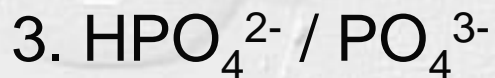
## acido fosforico



intervallo di efficienza :  $\text{pH} = 2,12 \pm 1$



intervallo di efficienza :  $\text{pH} = 7,21 \pm 1$



intervallo di efficienza :  $\text{pH} = 12,30 \pm 1$



# Come si misura il pH?

**INDICATORI:** sono sostanze organiche (acidi o basi deboli) che cambiano colore a seconda che si trovino in ambiente acido o basico.

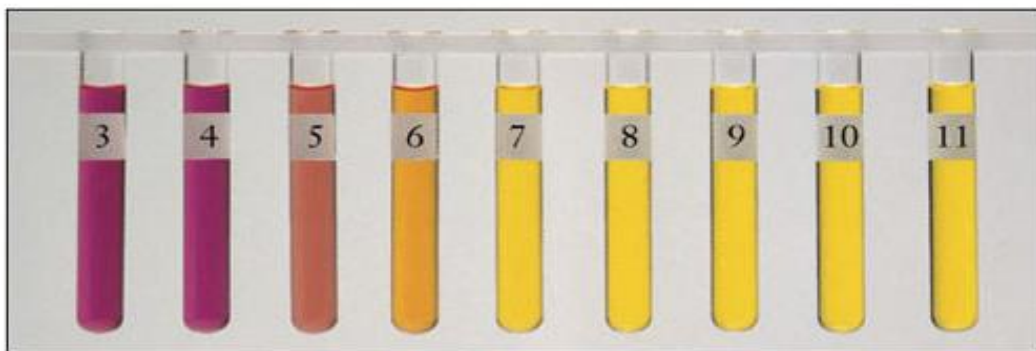


Es: blu di bromofenolo

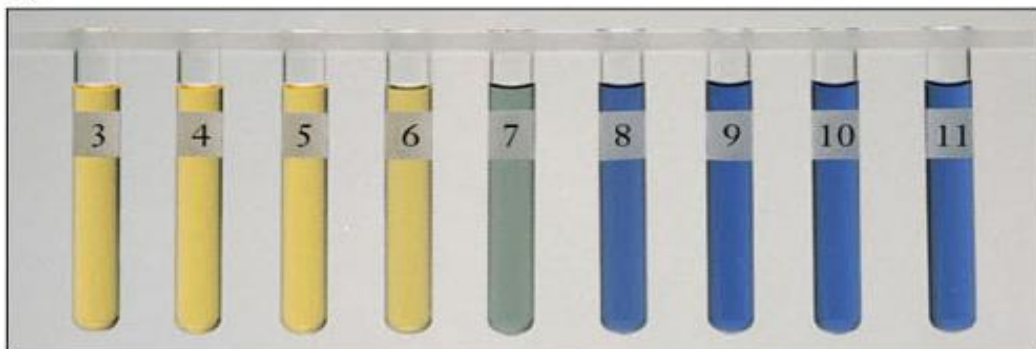
Giallo in forma acida e viola in forma basica

**Intervallo di viraggio:** intervallo di pH specifico per ogni indicatore nel quale si verifica il cambiamento di colore

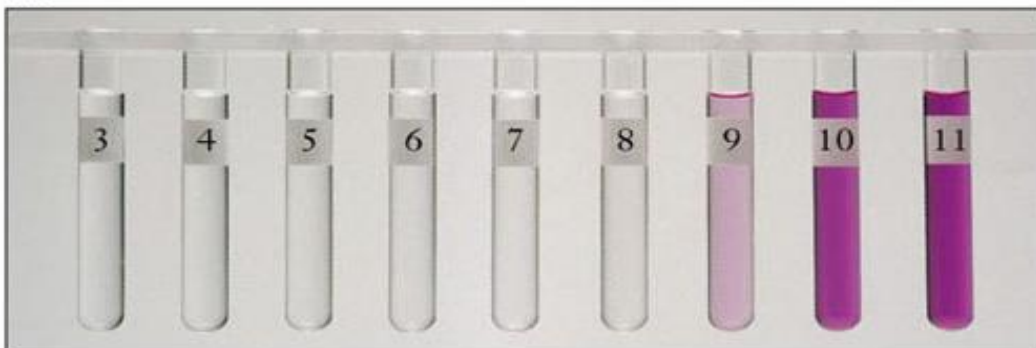
# Variazioni di colore per alcuni indicatori:



(a)



(b)



(c)

Metilarancio

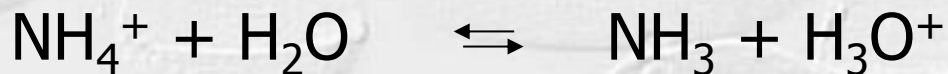
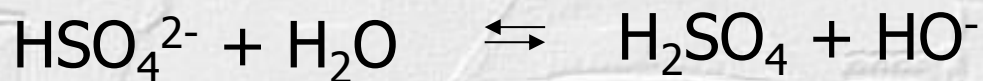
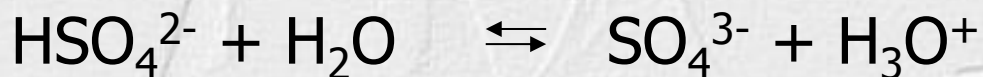
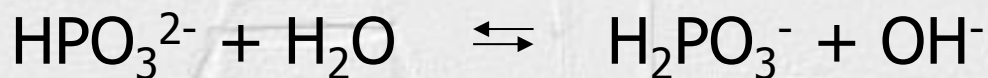
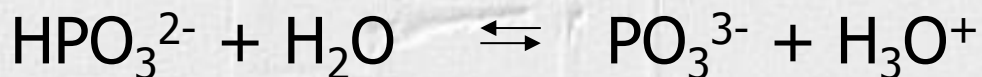
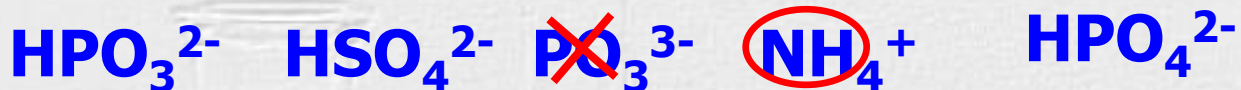
Blu di bromotimolo

Fenolftaleina

**pHmetro:** strumento semplice e di largo impiego in laboratorio che permette una misura rapida e molto accurata del pH



● Secondo la definizione di Bronsted-Lowry quali dei seguenti ioni può comportarsi solo come acido?



Quali delle seguenti Ka appartiene ad un acido forte?

**$4,5 \times 10^{-4}$**   $3,0 \times 10^{-8}$   $6,5 \times 10^{-5}$   $8,5 \times 10^{-5}$   $1,5 \times 10^{-5}$

Quale delle seguenti soluzioni acquose è la più acida?

**A) 3M HCl**

B) 1M  $H_2SO_4$

C) 2M HCOOH

D) 2M  $HNO_3$

E) 3M  $CH_3COOH$



Quanti ioni  $H^+$  libero??

$HCl$  3

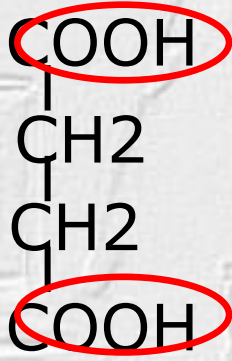
$H_2SO_4$  2

$HNO_3$  2

*gli altri sono deboli...*

Qual è il volume minimo di soluzione acquosa di idrossido di potassio 0,150mol/L necessario per neutralizzare completamente una soluzione acquosa contenete  $5 \times 10^{-3}$  moli di acido succinico ( $\text{HOOC-CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ )?

~~66,7mL~~ 33,3mL 16,7mL 167mL 300mL



Acido diprotico, libera due ioni H<sup>+</sup>

$5 \times 10^{-3}$  mol acido succinico  $2 \times 5 \times 10^{-3} = 0,01$  mol H<sup>+</sup> liberati



KOH 0,150mol/L 0,150 mol: 1000mL= 0,01mol:xmL

X=66,7mL

● La soluzione acquosa 0,001 M di un acido ha  $\text{pH} = 4$ . Il soluto è sicuramente

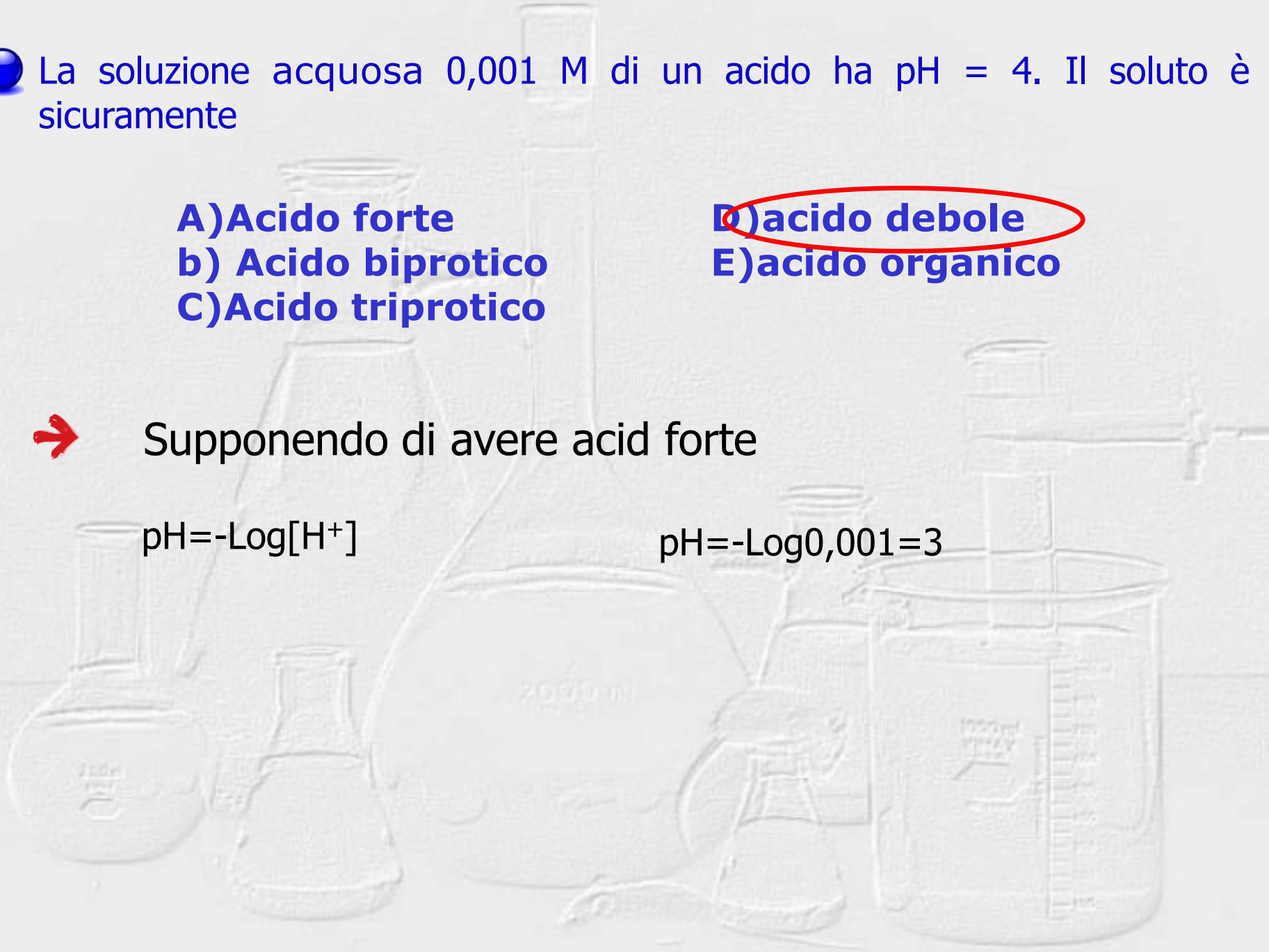
- A) Acido forte
- b) Acido biprotico
- C) Acido triprotico

- D) acido debole**
- E) acido organico

➔ Supponendo di avere acid forte

$$\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\text{Log}0,001 = 3$$



● Quando si scioglie in acqua il composto NaOH, il pH della soluzione ottenuta è sempre:

A) = 7

B) > 7

C) > 6 e < 8

D) < 7

E) > 7 per soluzioni concentrate, < 7 per soluzioni diluite

● Una soluzione acquosa 0,001 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ha un pH:

A- minore di 3

B-3

C- $10^3$

D- $10^{-3}$

E-maggiore di 3

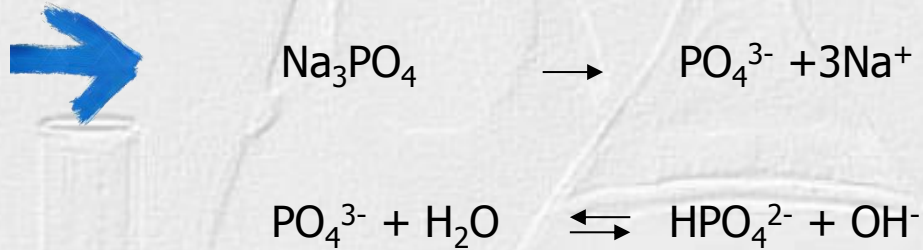


● Ponendo in acqua  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  si genera una soluzione?

**A-Acida**  
**B-neutra**  
**C-tampone**

**D basica**  
**E non è possibile dirlo**

➔ I Sali si dissociano totalmente in acqua formando ioni che possono reagire con  $\text{H}_2\text{O}$  (reazione di idrolisi) e influenzare il pH.



● Quanti grammi di acetato di sodio si devono aggiungere ad una soluzione 0,5 M di acido acetico per avere una soluzione tampone ideale?(Mr:H=1,O=16,C=12,Na=23)

0,5 g    30g    **41g**    non ci sono dati sufficienti    4,1g

→ CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COONa

In un tampone ideale i due componenti sono presenti nella stessa quantità



CH<sub>3</sub>COOH

0,5 moli/L

Per avere un tampone ideale devo aggiungere 0,5 moli di CH<sub>3</sub>COONa

CH<sub>3</sub>COONa

$$PM = (12 \times 2) + (1 \times 3) + (16 \times 2) + 23 = 82$$

$$g = 0,5 \times 82 = 41$$

● Dell'acqua viene aggiunta a 10 cm<sup>3</sup> di una soluzione acquosa di acido cloridrico 2mol dm<sup>-3</sup> in modo da ottenere 1000 cm<sup>3</sup> di acido cloridrico diluito. Di quanto varia il valore del pH della soluzione acido?

- A) Il valore del pH diminuisce di 1
- B) Il valore del pH aumenta di 1
- C) Il valore del pH rimane invariato
- D) Il valore dei pH aumenta di 2**
- E) Il valore del pH diminuisce di 2

Se la concentrazione dell'acido varia di 10,100,1000 volte il pH cambia di 1,2,3 unità

● Calcolare il pH di una soluzione ottenuta aggiungendo 100mL di una soluzione 0,1M HCl a 50mL di una soluzione 0,2M di NaOH

A) 14,00

B) 1,00

C) 8,00

D) 5,00

**E) 7,00**



**Moli HCl**

$$M = \frac{n \text{ moli}}{V}$$

$$n \text{ moli} = 0,1 \times 0,1 = 0,01$$

**Moli NaOH**

$$M = \frac{n \text{ moli}}{V}$$

$$n \text{ moli} = 0,05 \times 0,2 = 0,01$$

● Se 1L di soluzione acquosa contiene 9,8g di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (PM=98uma) e 4 g di  $\text{NaOH}$ (PM=40uma) il suo pH sarà

A) 9,8

C) inferiore a 4

E) superiore a 9,8

B) 4

D) neutro

$$\text{moli } \text{H}_2\text{SO}_4 \quad n \text{ moli} = \frac{g}{\text{PM}}$$

$$n \text{ moli} = 9,8/98 = 0,1$$



$$n \text{ moli } \text{H}^+ = 0,1 \times 2 = 0,2$$

moli  $\text{NaOH}$

$$n \text{ moli} = 4/40 = 0,1$$

$\text{NaOH}$

$\text{OH}^-$

$$n \text{ moli } \text{OH}^- = 0,1$$