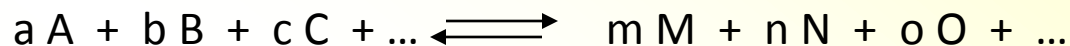


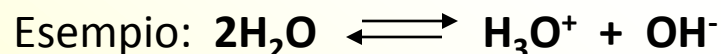
# LEGGE di AZIONE di MASSA

Lo stato di equilibrio di una reazione chimica è rappresentata dalla concentrazione di reagenti e prodotti tali da soddisfare una opportuna relazione matematica:



$$K = \frac{[M]^m [N]^n [O]^o}{[A]^a [B]^b [C]^c} \quad \text{dove } [A] [B] \dots \text{ sono le } \underline{\text{attività}} \text{ di A, B, ...}$$

**Attività  $\propto$  Concentrazione**  
in condizioni "normali" Att.  $\cong$  Conc.



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad K' = K [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w = 10^{-14}$$

$$\Delta G = -RT \ln K$$

**Per una certa reazione K dipende solo da T !!**

Il valore di **K** è legato al  $\Delta G$  (energia libera) della reazione.

Il  $\Delta G$  è una misura della spontaneità o meno di una reazione!

# Ione IDRONIO o IDROSSONIO

Un qualsiasi acido in acqua cederà all' $\text{H}_2\text{O}$  stessa un  $\text{H}^+$  generando lo ione  $\text{H}_3\text{O}^+$  !

L' $\text{H}_2\text{O}$  può agire da acido  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$

oppure da base  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$

Sommando le due:  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

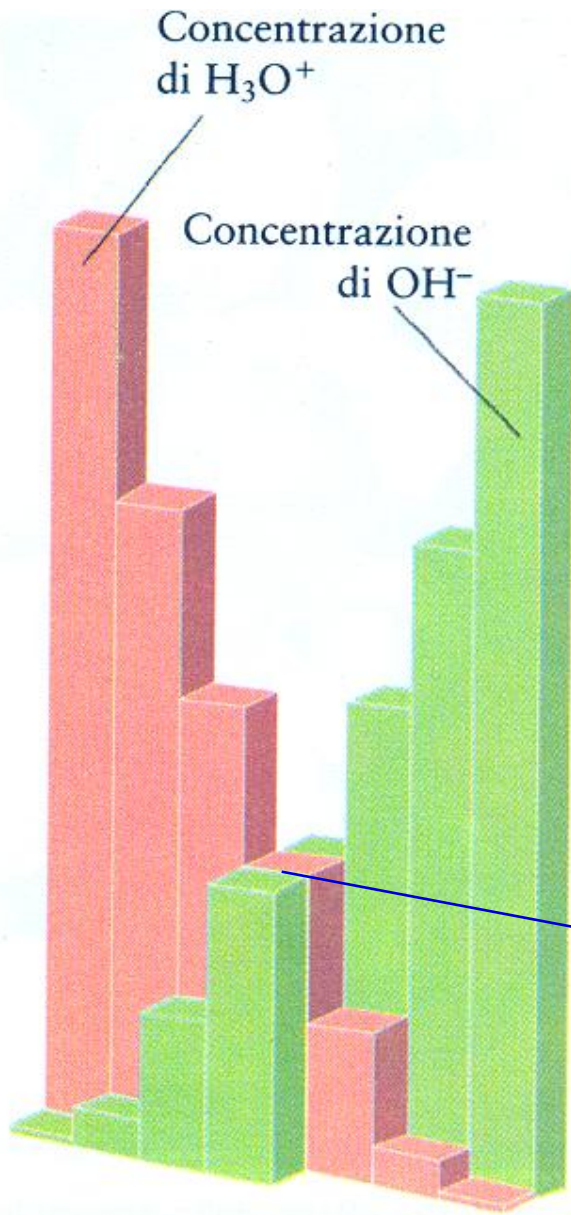
$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Con  $[\text{H}_2\text{O}] = \text{costante}$  si avrà:

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

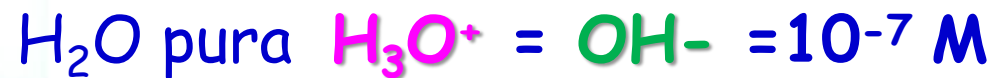
$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

costante di DISSOCIAZIONE  
o di AUTOPROTOLISI dell'acqua



correlazione fra le concentrazioni di  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$ , dal momento che il loro prodotto è costante.

Quanto più cresce  $\text{H}_3\text{O}^+$  tanto più cala  $\text{OH}^-$  e viceversa!



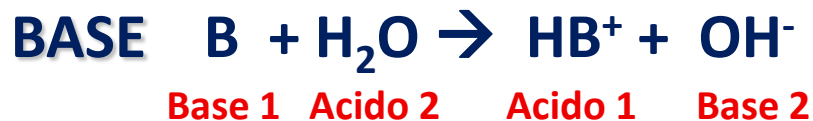
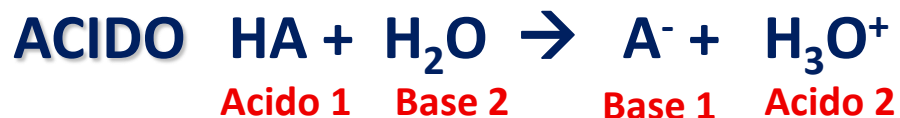
# ACIDI E BASI

**Teoria di ARRHENIUS:** un acido è una sostanza che in soluzione acquosa libera ioni  $H^+$ , un base è una sostanza che in soluzione acquosa libera ioni  $OH^-$ .



**Teoria di BRØNSTED\_LOWRY:** un acido è una sostanza che cede protoni (ioni  $H^+$ ) ad un'altra sostanza, una base è una sostanza che acquista protoni da un'altra sostanza.

Reazioni di dissociazione di acidi e basi in acqua:



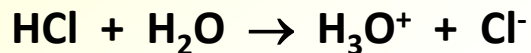
**Coppie acido-base  
CONIUGATE**

L'acqua è una molecola anfiprotica

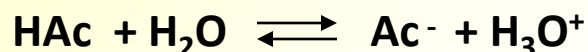


# EQUILIBRIO ACIDO - BASE

Anche gli acidi forti danno un equilibrio ma l'equilibrio è totalmente spostato verso destra:



Per gli acidi deboli o di media forza si ha un vero e proprio equilibrio:





Più in generale:  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$  ( $[\text{H}_2\text{O}] \cong \text{cost.}$ )

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]} \quad K_a' = K_a [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

Allo stesso modo, per una base:  $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}][\text{H}_2\text{O}]} \quad K_b' = K_b [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

$K_a$  e  $K_b$  esprimono dal punto di vista quantitativo la forza rispettivamente di un acido e di una base. In una coppia acido-base, maggiore è la forza dell'acido, minore sarà la forza della base coniugata.

	ACIDO	$K_a$	BASE CONIUGATA	$K_b$	
 CRESCE LA FORZA DELL'ACIDO	FORTI:	$\text{HClO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}_4^-$ $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ $\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ $\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	molto grande molto grande molto grande molto grande molto grande	DEBOLISSIME: $\text{ClO}_4^-$ $\text{HSO}_4^-$ $\text{Cl}^-$ $\text{NO}_3^-$ $\text{H}_2\text{O}$	molto piccola molto piccola molto piccola molto piccola molto piccola
		$\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$ $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$ $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ $\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$2,1 \cdot 10^{-4}$ $7,0 \cdot 10^{-4}$ $7,5 \cdot 10^{-3}$ $5,1 \cdot 10^{-4}$	$\text{HCOO}^-$ $\text{F}^-$ $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ $\text{NO}_2^-$	$4,8 \cdot 10^{-11}$ $1,4 \cdot 10^{-11}$ $1,3 \cdot 10^{-12}$ $1,9 \cdot 10^{-11}$
		$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$ $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$ $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_3$ $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$4,5 \cdot 10^{-7}$ $4,0 \cdot 10^{-10}$ $3,2 \cdot 10^{-8}$ $1,0 \cdot 10^{-7}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$ $5,6 \cdot 10^{-10}$ $1,8 \cdot 10^{-5}$	$\text{HCO}_3^-$ $\text{CN}^-$ $\text{ClO}^-$ $\text{HS}^-$ $\text{HPO}_4^{2-}$ $\text{NH}_3$ $\text{CH}_3\text{COO}^-$	$2,2 \cdot 10^{-8}$ $2,5 \cdot 10^{-5}$ $3,1 \cdot 10^{-7}$ $1,0 \cdot 10^{-7}$ $1,6 \cdot 10^{-7}$ $1,8 \cdot 10^{-5}$ $5,5 \cdot 10^{-10}$
		$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$ $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$ $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$4,8 \cdot 10^{-11}$ $1,7 \cdot 10^{-12}$ $1,0 \cdot 10^{-15}$ $1,8 \cdot 10^{-16}$	$\text{CO}_3^{2-}$ $\text{PO}_4^{3-}$ $\text{S}^{2-}$ $\text{OH}^-$	$2,1 \cdot 10^{-4}$ $5,9 \cdot 10^{-3}$ $1,0$ $55$
		DEBOLISSIMI: $\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{O}^-$	$1,0 \cdot 10^{-17}$	FORTI: $\text{CH}_3\text{O}^-$	molto grande
	 CRESCE LA FORZA DELLA BASE				

# I / p H

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

**Logaritmi:** il logaritmo in base 10 di un numero  $X$  ( $\log X$ ) è l'esponente al quale è necessario elevare la base 10 per ottenere  $X$ .

Ad es.  $\log 100 = 2$  perché  $10^2 = 100$

Il pH dell'acqua pura sarà

$$\text{pH} = -\log_{10} 10^{-7.00} = 7.00, \text{ dato che } K_W = 10^{-14}$$

La maggior parte delle soluzioni acquose ha un pH compreso tra 0 e 14

Soluzioni basiche  $\text{pH} > 7$ , acide  $\text{pH} < 7$ , neutre  $\text{pH} = 7$  !

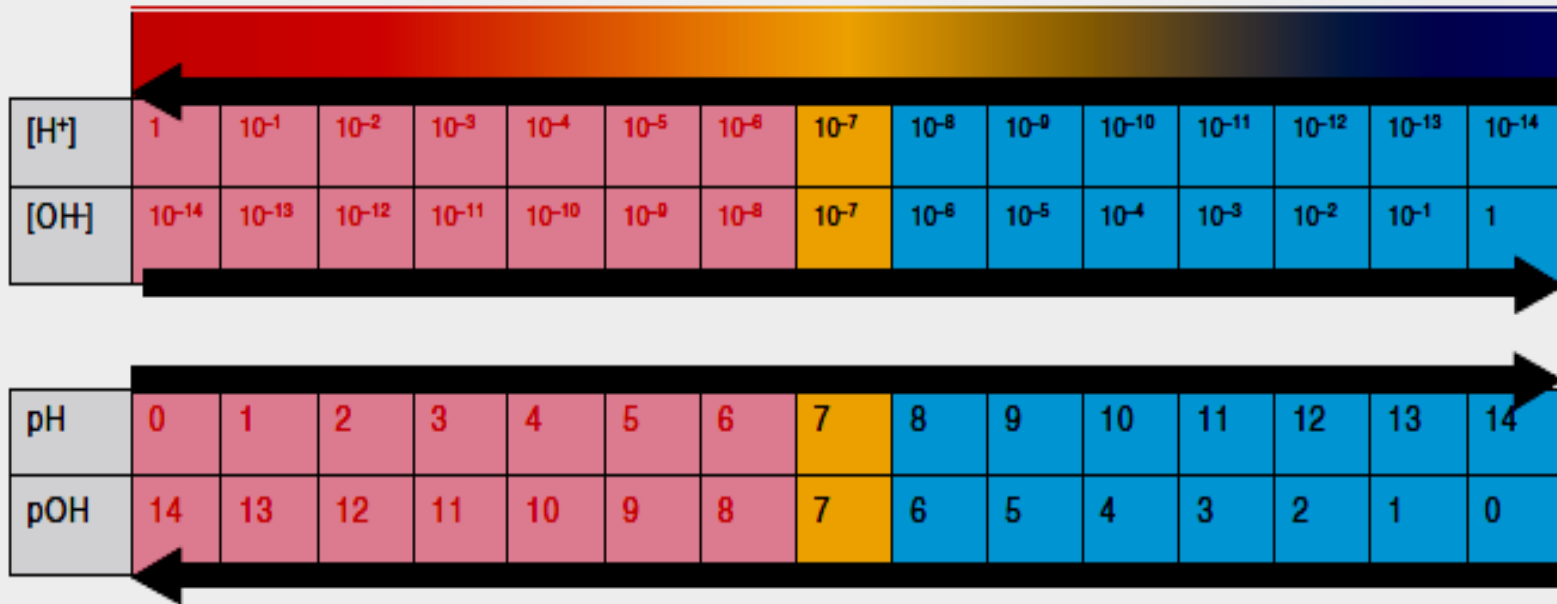
$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$



ACIDO

NEUTRO

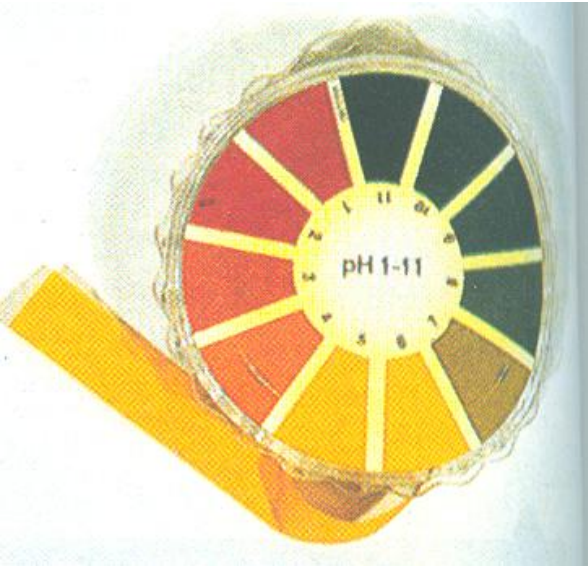
BASICO



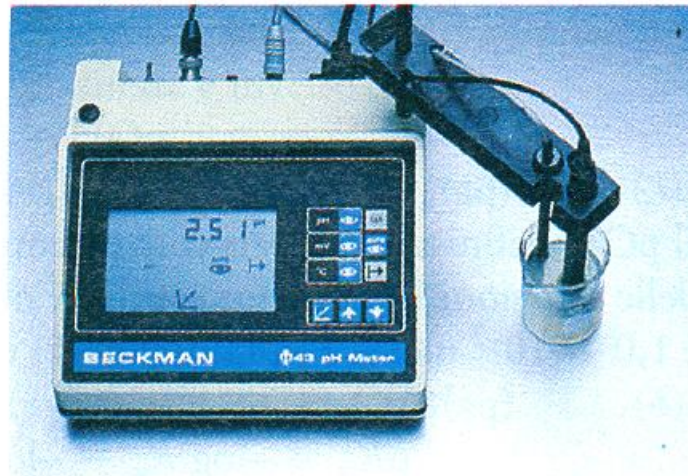
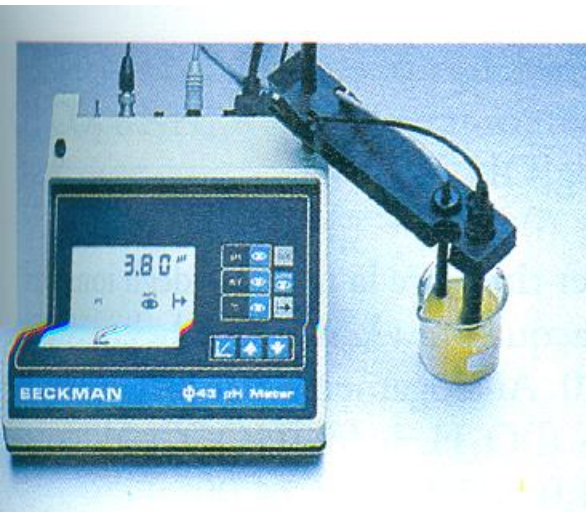
Sopra: Valori di concentrazione di  $H^+$  e  $OH^-$

Sotto: Corrispondenti valori di pH e pOH ( $-\log_{10}$ )

# Come si misura il pH?

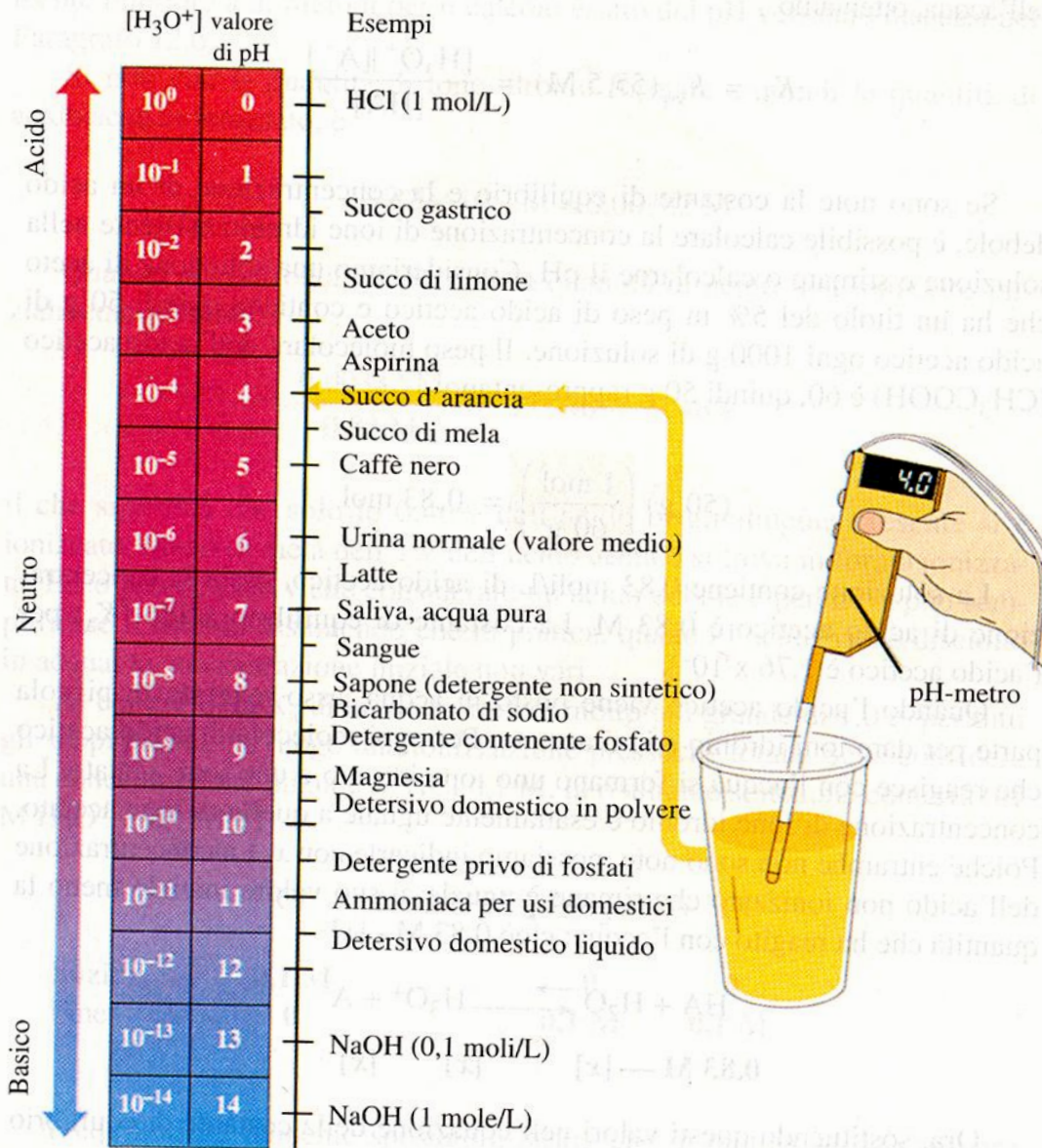


**INDICATORI:** sono sostanze, generalmente di origine vegetale, che cambiano colore a seconda che si trovino in ambiente acido o basico. Uno dei più comuni è il **tornasole**.



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

Il valore di pH di alcune soluzioni acquose di uso comune e di alcuni fluidi biologici



# CALCOLO del pH

## 1) Acidi e basi forti

$\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$  reazione a completezza

$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{iniziale}}$  dell'acido (**Ci**)       $\text{pH} = -\log C_i$

Con una **Base forte** si ha ugualmente

$\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

$\text{pOH} = -\log C_{\text{iniz. Base}}$        $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log C_{\text{iniz. Base}}$

## 2) Acidi e basi deboli, o di media forza, idrolisi salina

## 3) Miscele di acidi e basi coniugate: **TAMPONI**



$\text{HNO}_3$   
Acido nitrico



$\text{H}_2\text{SO}_4$   
Acido solforico



$\text{H}_2\text{CO}_3$   
Acido carbonico

***Qual è la molarità di 2L di una soluzione contenenti 3.65 g di HCl?***

3.65 g di HCl in 2L di soluzione significa 1.825 g/L

1 mole di HCl = 36.5 g

Pertanto in un litro di soluzione ci sono  $1.825 \text{ g} / 36.5 \text{ g/mole} = 0.05 \text{ moli}$

Quindi la soluzione è 0.05 M

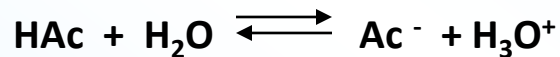
**E il pH??**

$$-\log 0.05 = 1.30$$

Essendo  $[\text{H}^+] = [\text{HCl}]$  perché acido forte

# ACIDI o BASI DEBOLI, o di FORZA MEDIA

Si ha che non tutto l'acido si è dissociato e l'equilibrio **NON** è tutto spostato verso destra  $\Rightarrow$  il **pH** dipende da **Ka**



$$K_{\text{HAc}} = \frac{[\text{Ac}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HAc}]}$$

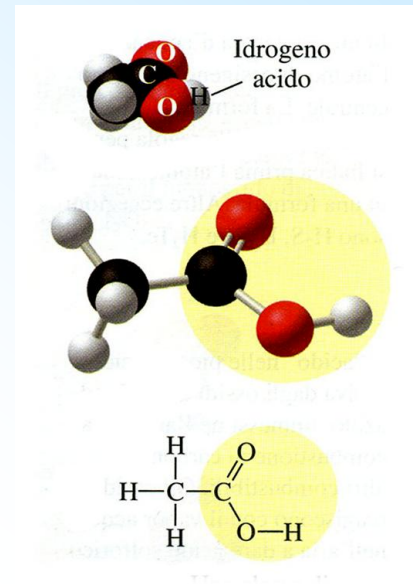
Si definisce **grado di dissociazione**  $\alpha = x / C_0$

Cioè la frazione di molecole di acido dissociato rispetto al totale (dissoc. + indissoc.).  
Le molecole di acido dissociato sono incognite per cui si definiscono con  $x$ .

All'inizio si avrà  $[\text{HAc}] = C_0$        $[\text{H}_3\text{O}^+] \cong 10^{-7} = 0$

All'equilibrio " " " =  $C_0 - x$        $[\text{H}_3\text{O}^+] \cong [\text{Ac}^-] = x$

**considerando trascurabile il contributo dell'autoprotolisi dell'acqua !**



**Pertanto all'equilibrio si avrà:**

$$K_a = x^2 / (C_0 - x) \text{ mol l}^{-1}$$

$\Rightarrow x^2 - K_a x + K_a C_0 = 0$ , equazione di 2° grado con due soluzioni, di cui una negativa, priva di significato fisico, per cui si considera solo quella positiva.

$$x = \frac{K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 K_a C_0}}{2} = [H_3O^+]$$

Per l'Acido Acetico  $K_a = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$ , per cui, con  $C_{\text{iniz.}} = C_0 = 0.1 \text{ M}$  si avrebbe

$$X = [H_3O^+] = 1.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$\Rightarrow \alpha = 1.3 \times 10^{-3} / 0.1 = 0.013$ , **cioè solo l'1.3 % dissociato!**

Per cui  $[HAc] = C_0 - x \approx C_0$  (98.7 %  $\approx$  100%)

E si può semplificare portandosi a  $K_a \approx x^2 / C_0$

Cioè  $x^2 = K_a C_0 = [H_3O^+]^2 \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_a C_0}$

E quindi  $pH = -1/2 \log C_0 - 1/2 \log K_a$

$$pH = 1/2 pK_a - 1/2 \log C_0$$

## IN PRATICA

Come si può decidere a priori se si può trascurare la dissociazione dell'acido e considerare  $C_0 - x \approx C_0$  ?

Se  $K_a \ll C_0$  si ha che  $K_a^2 \ll 4 K_a C_0$  per cui  
 $x \approx \sqrt{K_a C_0}$

In pratica, quando  $K_a$  e  $C_0$  differiscono di 100-1000 volte (spesso  $K_a < C_0$  e  $C_0$  quasi mai è  $< 10^{-3}$ ), si può approssimare.

E usare  $X = [H_3O^+] = \sqrt{K_a C_0}$ , e quindi anche

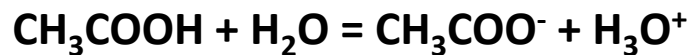
l'espressione

$$pH = 1/2 pK_a - 1/2 \log C_0$$

può essere usata !



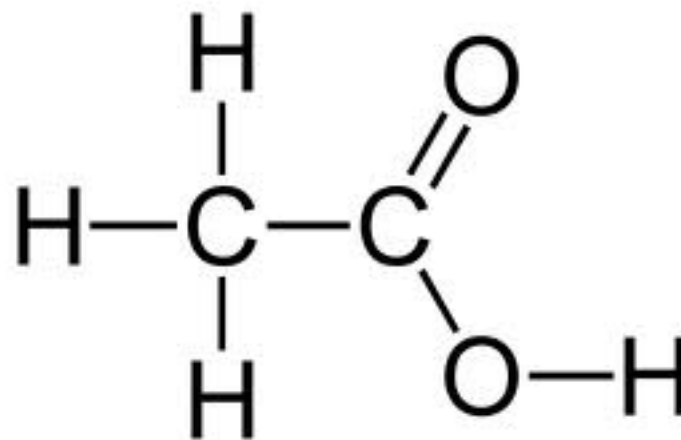
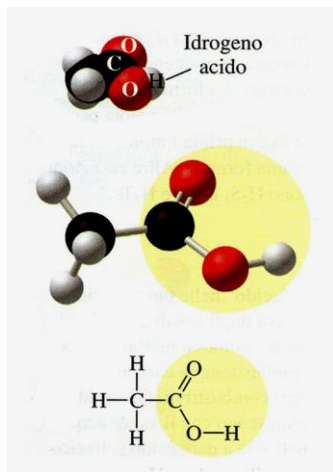
**ESEMPIO: calcolo del pH di una soluzione di acido acetico (CH<sub>3</sub>COOH) 0.1 M**



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

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

$$[\text{H}^+] = 0.00134 \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 2.88$$



**Notare la differenza rispetto alla soluzione di HCl!**

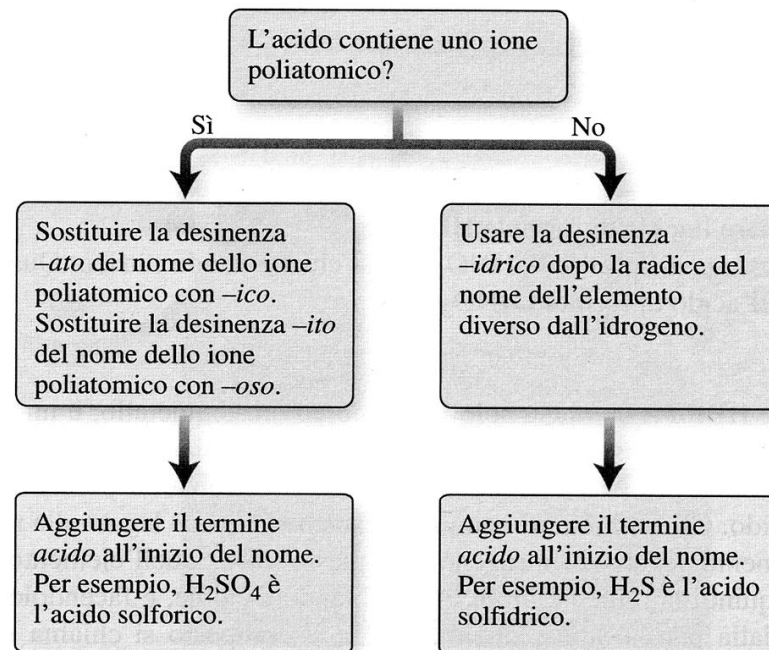
# Regole per la nomenclatura degli ACIDI

## Alcuni acidi forti

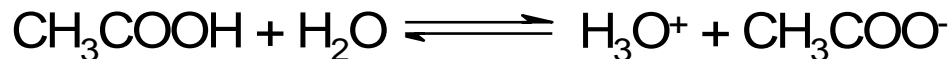
Formula	Nome	Formula	Nome
$\text{HCl}(aq)$	acido cloridrico	$\text{H}_2\text{SO}_4(aq)$	acido solforico
$\text{HNO}_3(aq)$	acido nitrico	$\text{HClO}_4(aq)$	acido perclorico

## Nomi di alcuni acidi comuni

Formula	Nome	Formula	Nome
$\text{HF}(aq)$	acido fluoridrico	$\text{H}_2\text{SO}_4(aq)$	acido solforico
$\text{HCl}(aq)$	acido cloridrico	$\text{H}_2\text{SO}_3(aq)$	acido solforoso
$\text{HI}(aq)$	acido iodidrico	$\text{HClO}_4(aq)$	acido perclorico
$\text{H}_2\text{S}(aq)$	acido solfidrico	$\text{HClO}_3(aq)$	acido clorico
$\text{H}_2\text{CO}_3(aq)$	acido carbonico	$\text{HClO}_2(aq)$	acido cloroso
$\text{HNO}_3(aq)$	acido nitrico	$\text{HClO}(aq)$	acido ipocloroso

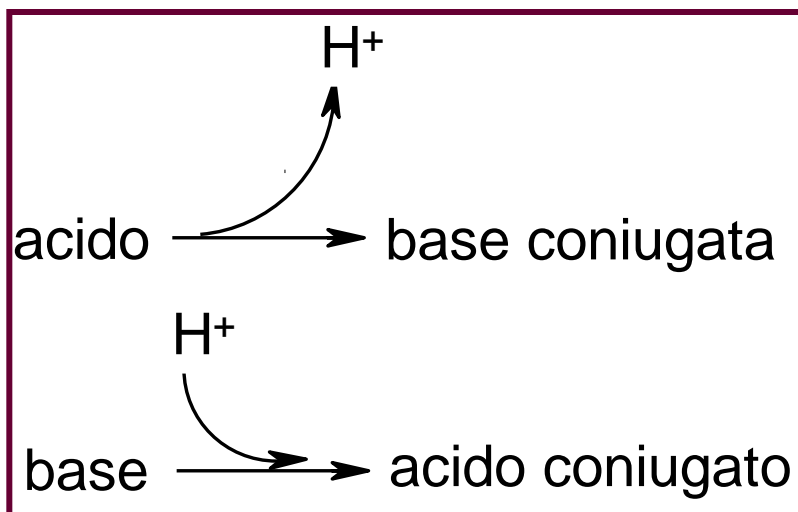


## ACIDI E BASI CONIUGATI



acido

base coniugata



In una **coppia coniugata acido-base** le due specie differiscono solo per la presenza di un protone.

Ciascuna **reazione acido-base** consiste nel trasferimento di un protone da un acido ad una base, con conseguente formazione della base e dell'acido coniugati.

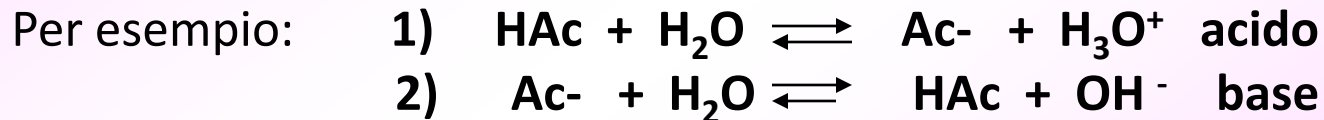
**La forza di un acido** dipende dalla sua tendenza o capacità a donare protoni; allo stesso modo, **la forza di una base** dipende dalla sua tendenza ad accettare protoni:

Un **acido forte** avrà una base **coniugata debole**

Un **acido debole** avrà una base **coniugata forte**

Per una **coppia coniugata ACIDO BASE** si ha che:

$$K_a K_b = K_w = 10^{-14}$$



$$\begin{aligned} 1) \quad K_a \quad 2) \quad K_b \quad K_a K_b &= \frac{[\text{Ac}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HAc}] [\text{OH}^-]}{[\text{HAc}] [\text{H}_2\text{O}] [\text{Ac}^-] [\text{H}_2\text{O}]} \\ &= [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w \end{aligned}$$

# IDROLISI SALINA

Si deve tener conto della costante di idrolisi  $K_i$  del coniugato di acido o base...

Ad esempio: ione basico  $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$

$$K_i = [\text{HCN}] [\text{OH}^-] / [\text{CN}^-] = K_w / K_a \quad \text{perché} = K_b \text{ di } \text{CN}^-$$

Per uno ione acido ( $\text{NH}_4^+$ ) si ha  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$

$$K_i = [\text{NH}_3] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{NH}_4^+] = K_w / K_b = K_a \text{ } \text{NH}_4^+$$

Anche qui si ha  $x = [\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

Se il sale  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ha  $C_o = 0.1 \text{ M}$  si ha  $[\text{NH}_4^+] = 0.1 - x \approx 0.1$

$$K_i = x^2 / C_o \Rightarrow x = [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{(K_i C_o)} = 7.5 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$(K_i = 5.6 \times 10^{-10})$$

$\Rightarrow \text{pH} = -\log 7.5 \times 10^{-6} = 5.1 \text{ !!}$  anche se  $\alpha = 7.5 \times 10^{-6} / 0.1 = 0.0075 \%$

$$(\alpha = x / C_o)$$

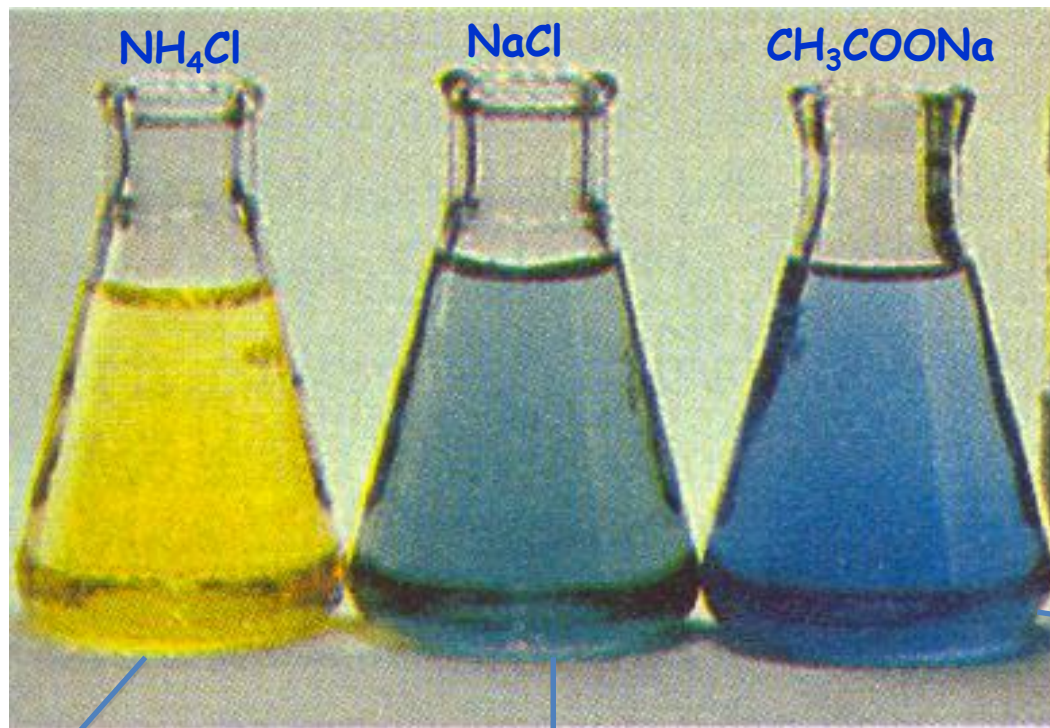
per sale ACIDO ( $\text{NH}_4^+$ )  $\text{pH} = 1/2 \text{ p}K_i - 1/2 \log C_o$

per sale BASICO ( $\text{CN}^-$ )  $\text{pH} = 14 - 1/2 \text{ p}K_i + 1/2 \log C_o$

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

## LE SOLUZIONI SALINE ACQUOSE

Se si scioglie un sale in  $H_2O$  si possono avere effetti diversi sul pH a seconda che il sale fornisca ioni a carattere acido o basico a causa dell'idrolisi



fornisce ioni  $NH_4^+$ , acidi, dunque  $pH < 7$

fornisce ioni che danno acidi e basi talmente deboli che il  $pH=7$

fornisce ioni acetato, basici, dunque  $pH > 7$

# Reazioni acido-base

Sono anche dette reazioni di **neutralizzazione** e portano alla formazione di un **SALE**:

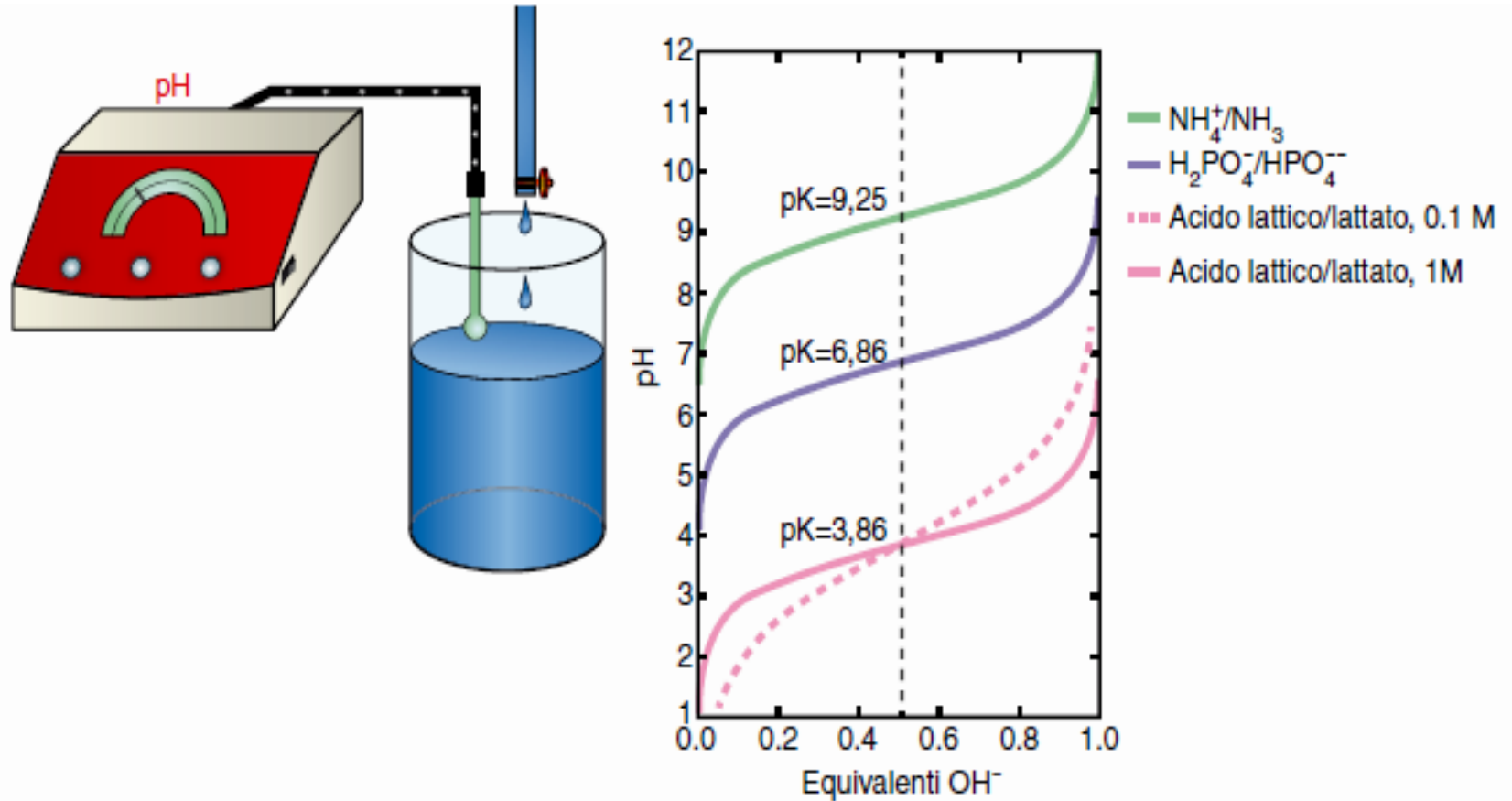


**Nomenclatura dei sali: nome dell' anione + nome del catione** *Es. cloruro di sodio*

	$\text{Na}^+$ <i>ione sodio</i>	$\text{Mg}^{2+}$ <i>ione magnesio</i>	$\text{Al}^{3+}$ <i>ione alluminio</i>	$\text{Cu}^{2+}$ <i>ione rameico</i>
$\text{Cl}^-$ <i>ione cloruro</i>	$\text{NaCl}$ cloruro di sodio	$\text{MgCl}_2$ cloruro di magnesio	$\text{AlCl}_3$ cloruro di alluminio	$\text{CuCl}_2$ cloruro rameico
$\text{NO}_3^-$ <i>ione nitrato</i>	$\text{NaNO}_3$ nitrato di sodio	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ nitrato di magnesio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ nitrato di alluminio	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ nitrato rameico
$\text{CO}_3^{2-}$ <i>ione carbonato</i>	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ carbonato di sodio	$\text{MgCO}_3$ carbonato di magnesio	$\text{Al}_2(\text{CO}_3)_2$ carbonato di alluminio	$\text{CuCO}_3$ carbonato rameico
$\text{PO}_4^{3-}$ <i>ione fosfato</i>	$\text{Na}_3\text{PO}_4$ fosfato di sodio	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ fosfato di magnesio	$\text{AlPO}_4$ fosfato di alluminio	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ fosfato rameico
$\text{HSO}_3^-$ <i>ione idrogenosolfito</i>	$\text{NaHSO}_3$ idrogenosolfito di sodio	$\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ idrogenosolfito di magnesio	$\text{Al}(\text{HSO}_3)_3$ idrogenosolfito di alluminio	$\text{Cu}(\text{HSO}_3)_2$ idrogenosolfito rameico
$\text{BO}_2^-$ <i>ione metaborato</i>	$\text{NaBO}_2$ metaborato di sodio	$\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ metaborato di magnesio	$\text{Al}(\text{BO}_2)_3$ metaborato di alluminio	$\text{Cu}(\text{BO}_2)_2$ metaborato rameico

**I sali sono elettroliti forti e in soluzione sono completamente dissociati**

# Titolazioni acido-base




Si possono usare indicatori colorimetrici (fenolftaleina) per valutare il punto equivalente



# Esercizi

Ad una soluzione contenente 0.300 moli di HCl si aggiungono 8 g di NaOH (P.M. 40) ottenendo un volume finale di un litro. La soluzione risulterà:

- ) basica, pH = 13.00
  - ) neutra, pH = 7.00
  - ) acida, pH = 1.00
  - ) acida, pH = 4.30
  - ) soluz. tampone a pH 6.75
  - ) apolare
- 

**E se l'acido fosse stato  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.2M?**

Da considerarsi forte per entrambi gli equilibri...

*2 equivalenti di  $\text{H}^+$ : 0.4 moli – 0.2 moli  $\text{OH}^-$  in un litro*

$$[\text{H}^+] \text{ residuo} = 0.2 \text{ M} \quad \text{pH} = -\log 0.2 = 0.699 \approx 0.7$$

# SOLUZIONI TAMPONE

(MISCELE di ACIDO DEBOLE e BASE CONIUGATA)

Basta poco acido molto debole ( $\text{NH}_4^+$ ) per spostare il pH da 7 a 5.1 !! Se l'acido fosse HCl 0.001 M ( $10^{-3}$  M) si andrebbe a 3 !!

Cioè  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  sarebbe variata di 10000 volte rispetto alla neutralità!

Se aggiungiamo la stessa quantità di HCl ad una soluzione contenente  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0.100 M e  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0.161 M

il pH varierebbe da 7 a 6.99 !!!!

⇒ la soluzione con il fosfato è detta **SOLUZIONE TAMPONE**

Tutte le soluzioni contenenti quantità paragonabili (cioè dello stesso ordine di grandezza) di acido debole e di un suo sale (base coniugata), oppure di una base debole e di un suo sale (acido coniugato) esercitano un **POTERE TAMPONANTE** sul pH dopo l'aggiunta di piccole quantità di acido forte (o base forte).

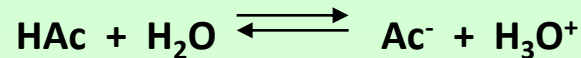
**Quasi tutte le reazioni BIOCHIMICHE avvengono in ambiente tamponato !!**

Ad esempio il sangue è tamponato a  $\text{pH} \cong 7.4$  !!

# pH di SOLUZIONI TAMPONE

Per capire meglio il **potere tamponante** e calcolare il pH va considerato il principio di **Le Chatelier**:

Consideriamo ad esempio l'acido acetico (HAc):



**Se la soluzione si prepara con solo HAc si ha che è praticamente "spostata a sinistra" (solo l' 1.3% di acido è dissociato).**

Ma se si aggiunge una quantità di  $\text{Na}^+\text{Ac}^-$  (acetato di sodio) si dovrebbe prevedere un ulteriore spostamento verso sinistra della reazione, per il principio di Le Chatelier: **cioè anche quel poco acido dissociato (1.3%) torna nella sua forma indissociata HAc !** Per cui all'equilibrio si avrà:

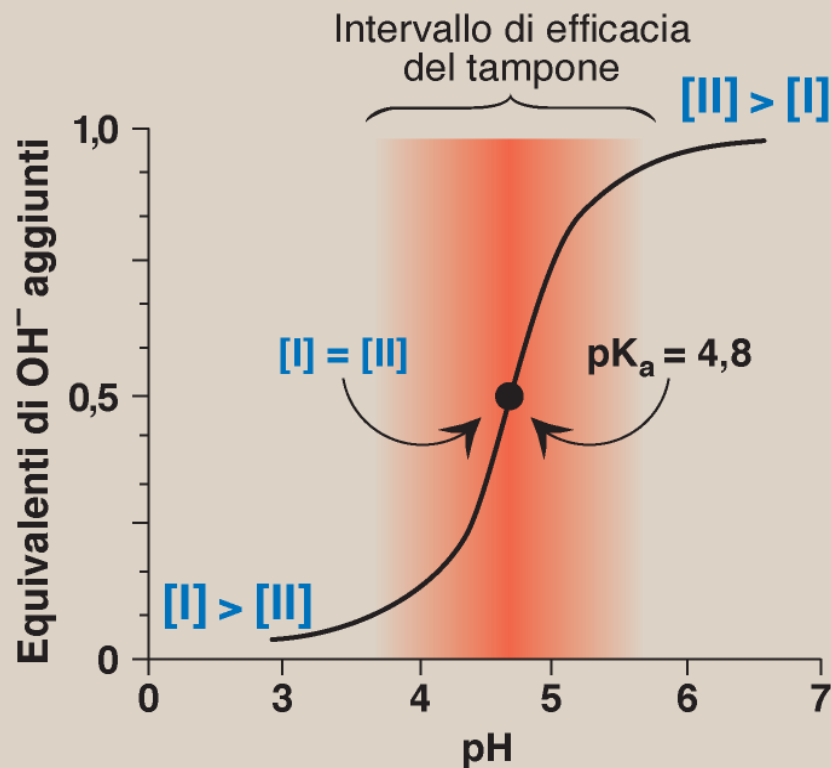
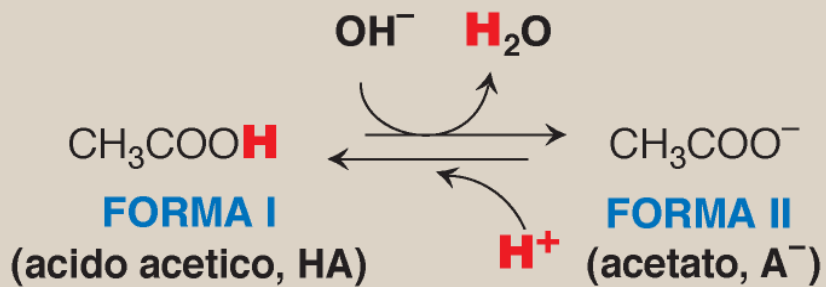
$[\text{HAc}] \cong C_0$      $[\text{Ac}^-] \cong C_0' (\text{NaAc})$     e la  $K_{eq}$  sarà:

$$K_{eq} = K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 1.85 \times 10^{-5} \text{ M}$$

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

$$\text{pH} = \text{pKa} - \log \frac{[\text{Acido}]}{[\text{Base}]}$$

*Equaz. di Henderson-Hasselbach*



Il potere tamponante di una soluzione è la sua capacità di mantenere inalterato il pH

Si può affermare che il migliore effetto tamponante di una soluzione si ha quando il rapporto  $C_s/C_a$  è compreso fra 0.1 e 10.

Applicando l'equazione di Henderson-Hasselbach a questi due casi estremi nel caso di un acido debole con costante  $K_a$  si ha che la migliore attività è nel range

$$\text{pK}_a - 1 < \text{pH} < \text{pK}_a + 1$$