

Equilibrio Acido base



Acido e base secondo ARRHENIUS

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



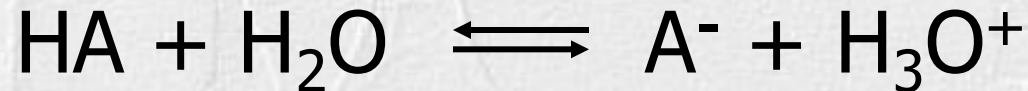
Un **base** è una sostanza che in soluzione acquosa libera ioni idrossido.



Acido e base secondo Bronsted-Lowry

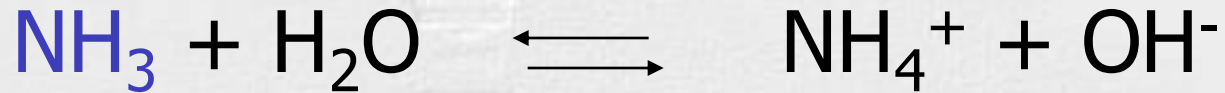
- spiega la basicità di sostanze che non contengono OH
- introduce il concetto di scambio tra acido e base

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



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





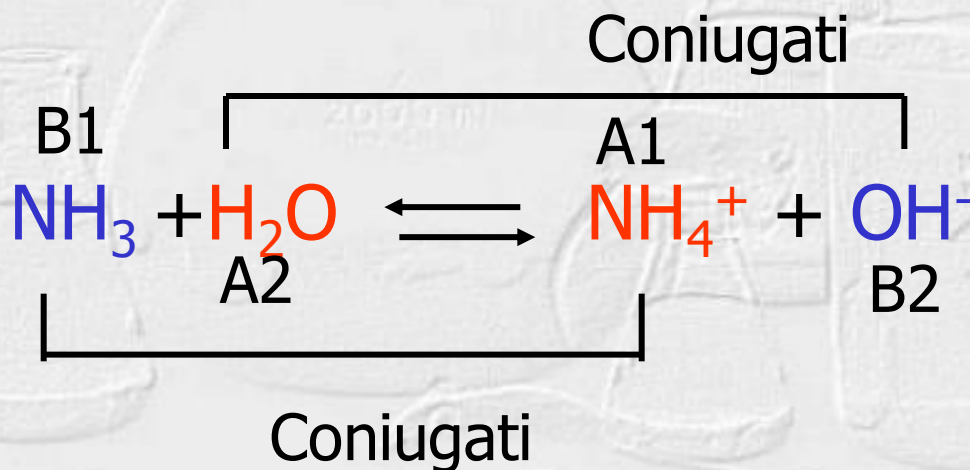
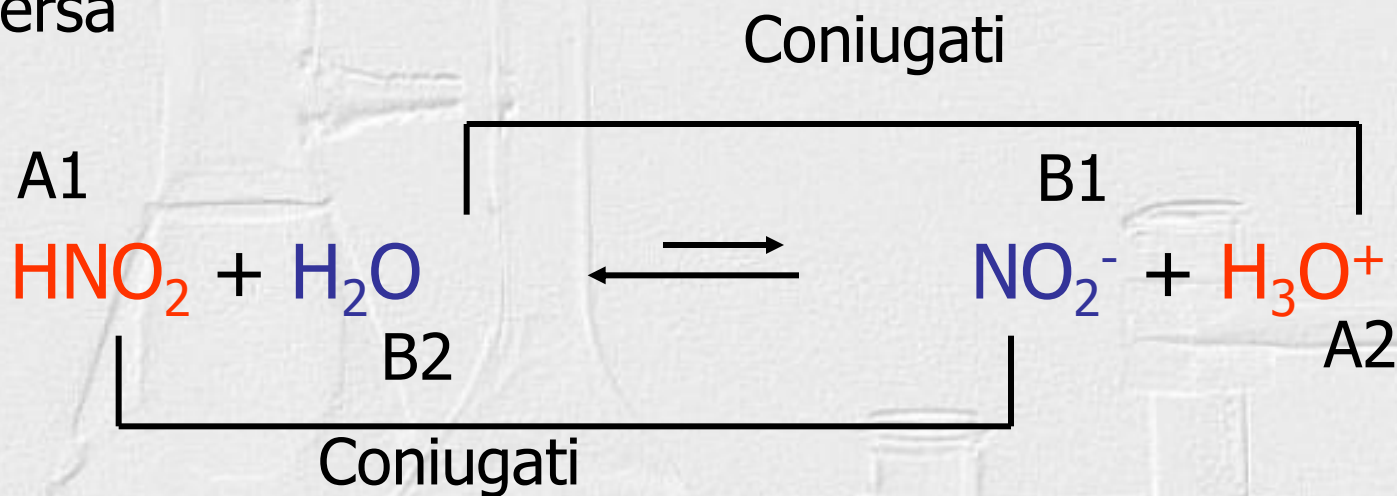
Base

L'acqua, **cede un protone** all'ammoniaca, comportandosi da **acido**.

L'ammoniaca **acquista un protone** dall'acqua comportandosi da **base**.

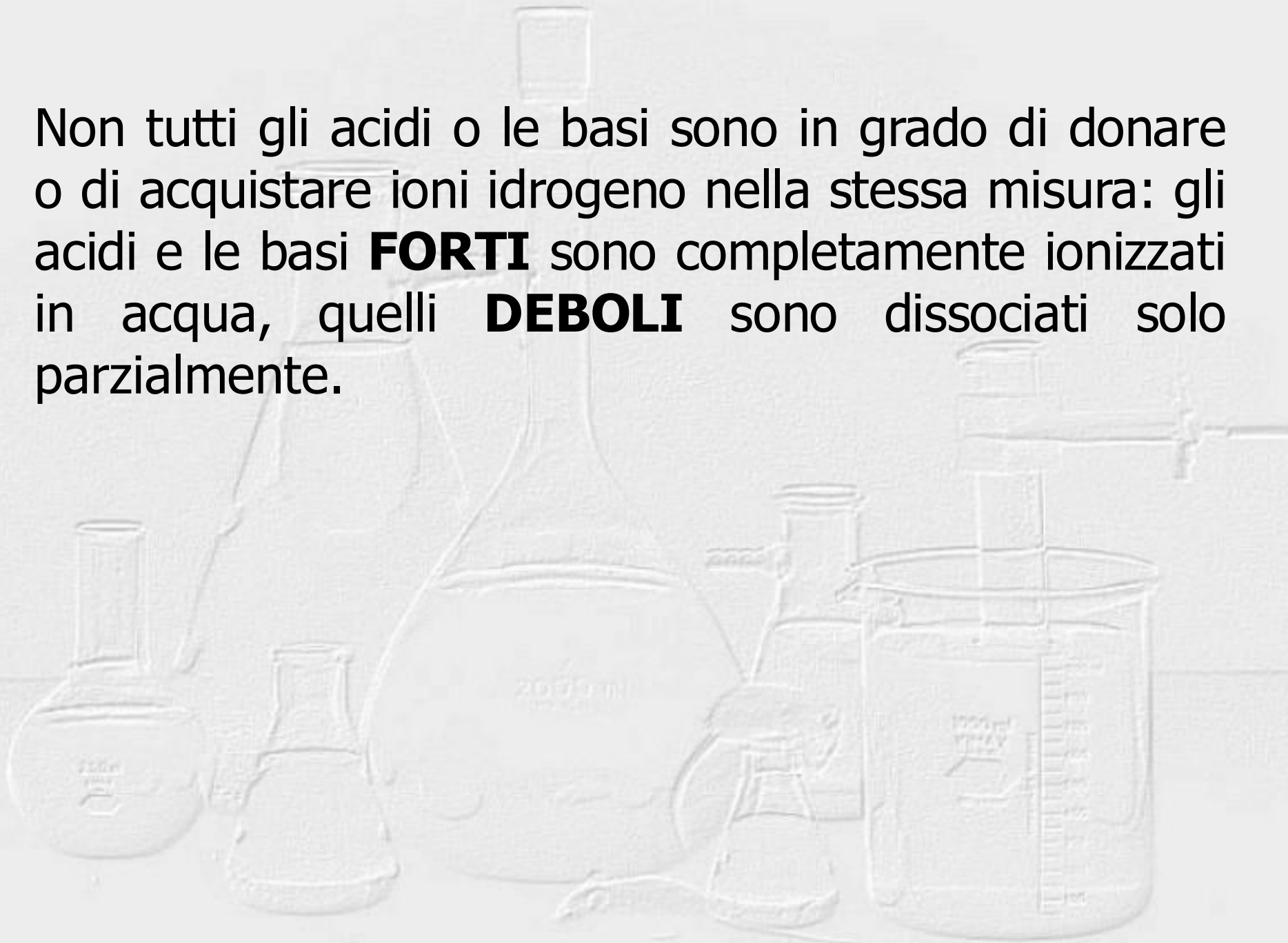
COPPIE ACIDO/ BASE

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

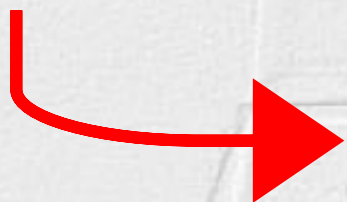


■ acido
■ base

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.

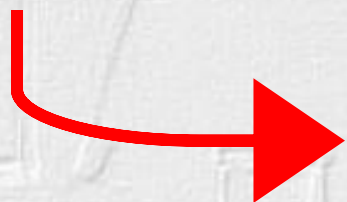


Forza di un acido rappresenta la tendenza a cedere H^+



Più un acido è forte più cede H^+

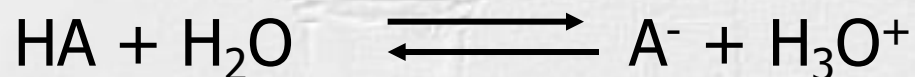
Forza di un base rappresenta la tendenza a acquistare H^+



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



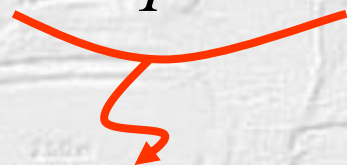
$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]}$$

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

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

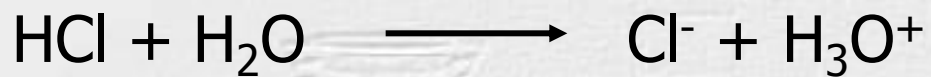
Costante di acidità

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



costante

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



$K_a = \text{molto grande}$



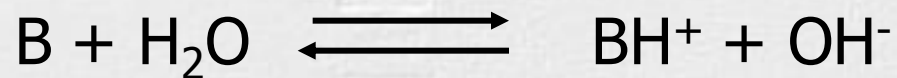
Acido forte



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



Acido debole



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

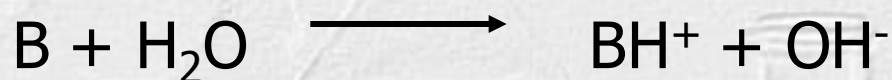
$$K_{eq} [H_2O] = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]}$$

Costante di basicità

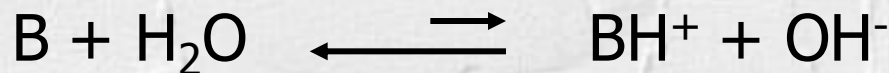
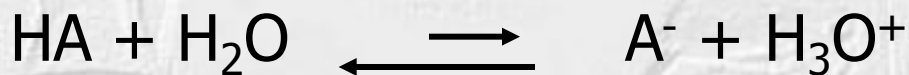
$$Kb = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]}$$

costante

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



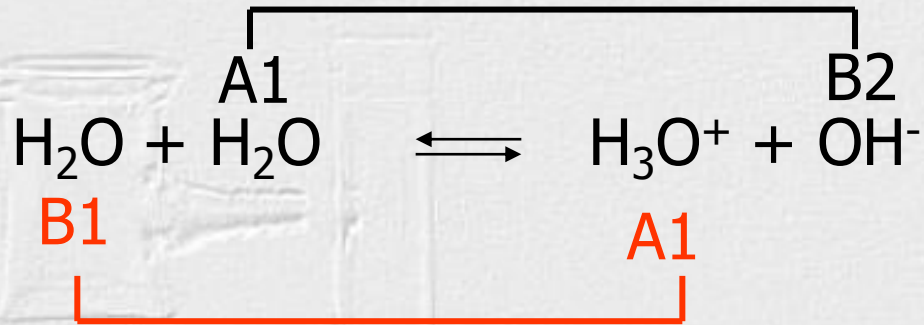
ACIDI DEBOLI O BASI DEBOLI K_a o $K_b \ll 1$ l'equilibrio è a favore della forma indissociata



Ka e kb in soluzione acquosa

	ACIDO	K_a	BASE CONIUGATA	K_b	
 CRESCERE 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: ClO_4^- HSO_4^- Cl^- NO_3^- H_2O	molto piccola molto piccola molto piccola molto piccola molto piccola
		$\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$ $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$ $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ $\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$2,1 \cdot 10^{-4}$ $7,0 \cdot 10^{-4}$ $7,5 \cdot 10^{-3}$ $5,1 \cdot 10^{-4}$	HCOO^- F^- H_2PO_4^- NO_2^-	$4,8 \cdot 10^{-11}$ $1,4 \cdot 10^{-11}$ $1,3 \cdot 10^{-12}$ $1,9 \cdot 10^{-11}$
		$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$ $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$ $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_3$ $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$4,5 \cdot 10^{-7}$ $4,0 \cdot 10^{-10}$ $3,2 \cdot 10^{-8}$ $1,0 \cdot 10^{-7}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$ $5,6 \cdot 10^{-10}$ $1,8 \cdot 10^{-5}$	HCO_3^- CN^- ClO^- HS^- HPO_4^{2-} NH_3 CH_3COO^-	$2,2 \cdot 10^{-8}$ $2,5 \cdot 10^{-5}$ $3,1 \cdot 10^{-7}$ $1,0 \cdot 10^{-7}$ $1,6 \cdot 10^{-7}$ $1,8 \cdot 10^{-5}$ $5,5 \cdot 10^{-10}$
		$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$ $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$ $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$4,8 \cdot 10^{-11}$ $1,7 \cdot 10^{-12}$ $1,0 \cdot 10^{-15}$ $1,8 \cdot 10^{-16}$	CO_3^{2-} PO_4^{3-} S^{2-} 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: CH_3O^-	molto grande
	 CRESCERE LA FORZA DELLA BASE				

AUTOIONIZZAZIONE DELL'ACQUA



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

H₂O 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

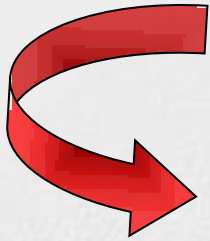
$$K_w = 1 \times 10^{-14}$$

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 H_3O^+

Soluzione neutra

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

$$\text{pH} = 7$$

Soluzione acida

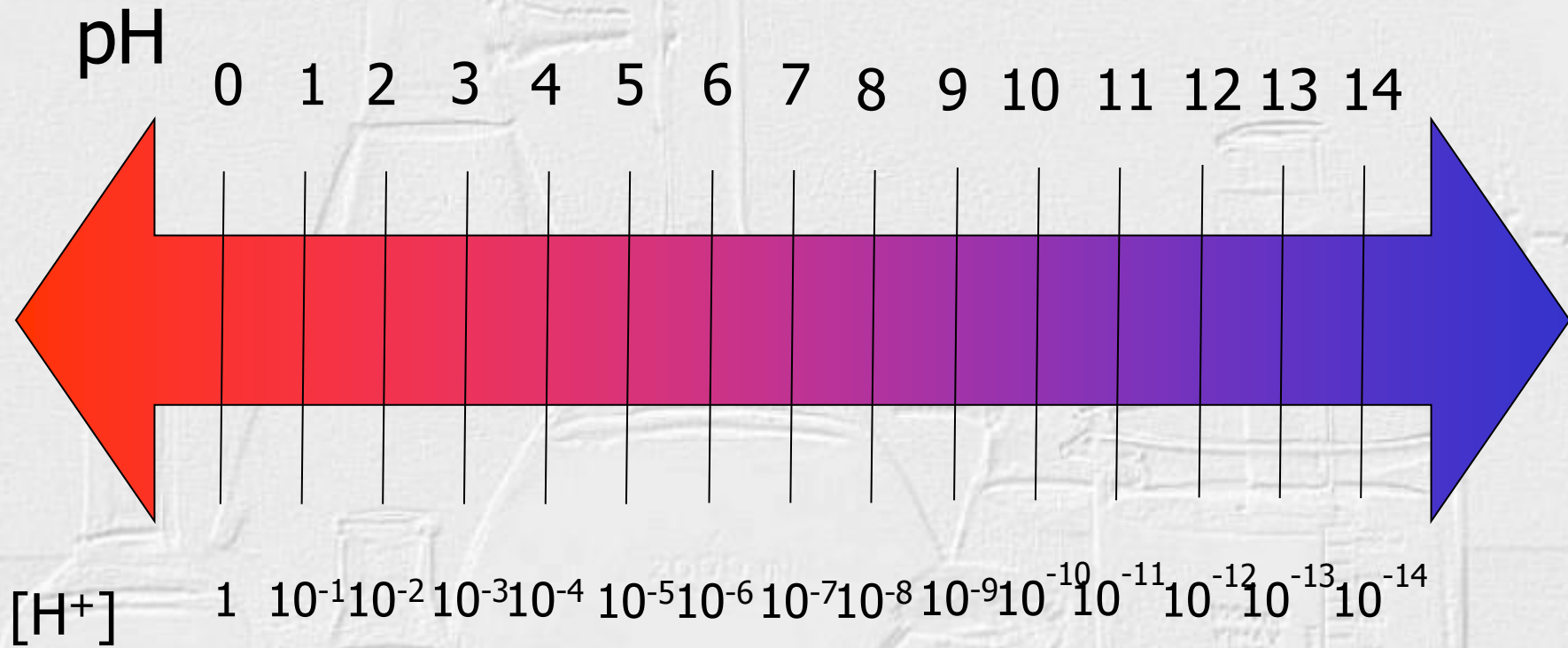
$$[\text{H}_3\text{O}^+] > 1 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} < 7$$

Soluzione basica

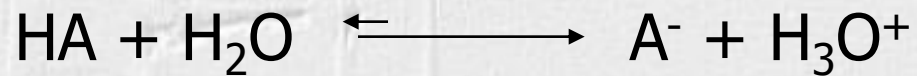
$$[\text{H}_3\text{O}^+] < 1 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} > 7$$



Calcolo del pH

Soluzione di un acido forte



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

Soluzione di una base forte



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

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

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

Esercizio 1

Calcolare il pH di una soluzione preparata diluendo con H₂O 5 mL di HCl (PM=36,5) al 20% (m/m) con densità 1,1 gmL⁻¹ a 250 mL.

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

20%

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

massa soluzione

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

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

massa soluto

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

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

Molarità

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

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

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

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

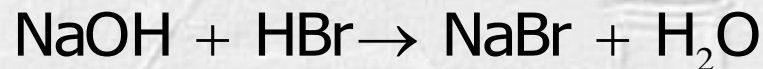
$$\text{pH} = -\text{Log } 1,2 \times 10^{-1} = -0,08 + 1 = 0,92$$

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 $\text{moli} = M \times V = 0,40(\text{mol/L}) \times 0,01(\text{L}) = 0,004\text{mol}$

moli HBr $\text{moli} = M \times V = 0,0041(\text{mol/L}) \times 0,150(\text{L}) = 0,000615\text{mol}$



0,000615 moli HBr reagiscono con 0,000615 moli di NaOH

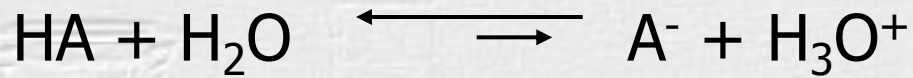
moli NaOH in eccesso $0,004 - 0,000615 = 0,0034$

$$M = n / V = 0,0034\text{moli} / (0,15 + 0,01)\text{L} = 0,021\text{mol} / \text{L}$$

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

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

Calcolo del pH di una soluzione di un acido debole



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

	HA	A ⁻	H ₃ O ⁺
Conc. iniziali	C _a	0	0
Conc. eq	C _a -x	x	x

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

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

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{(Ca - [H_3O^+])}$$

a) La concentrazione di H^+ **è trascurabile** rispetto a quella dell'acido

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{Ca}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \times Ca}$$

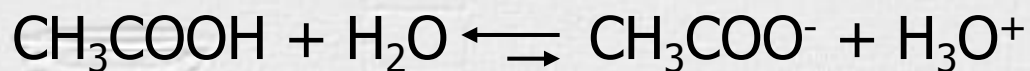
$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log Ca)$$

b) La concentrazione di 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 ($K_a=1,8 \times 10^{-5}$)



	CH_3COOH	CH_3COO^-	H_3O^+
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

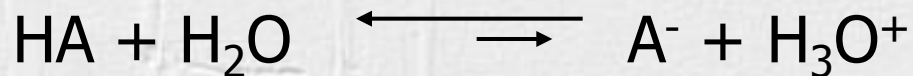
$$x = \frac{-1,8 \cdot 10^{-5} + \sqrt{(1,8 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01}}{2}$$

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

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

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 ⁻	H ₃ O ⁺
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, $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$

M	pH con appros	pH senza appros.	errore %
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, $K_a = 1.23 \times 10^{-2}$

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

- 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

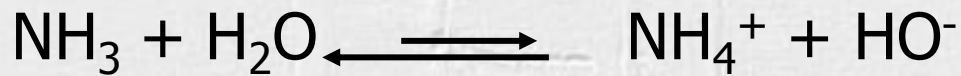
$$(X / Ca) \times 100 < 5$$

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 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	NH_3	NH_4^+	OH^-
inizio	0,55	0	0
Consumate/prodotte	-x	x	x
equilibrio	0,55-x	x	x

Trascuro x

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

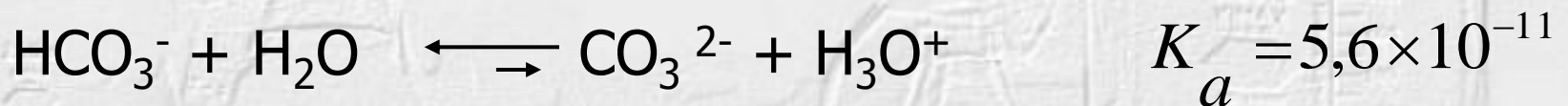
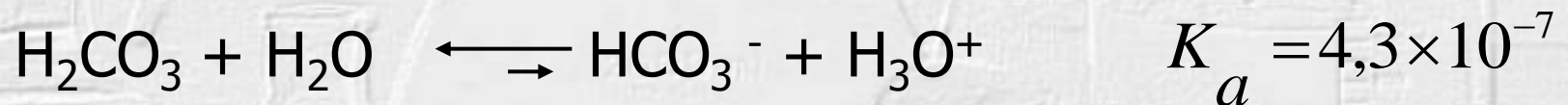
$$x = \sqrt{1,85 \times 10^{-5} \times 0,55} = 3,19 \times 10^{-3}$$

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

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

Calcolo del pH di una soluzione di acidi e basi poliprototici

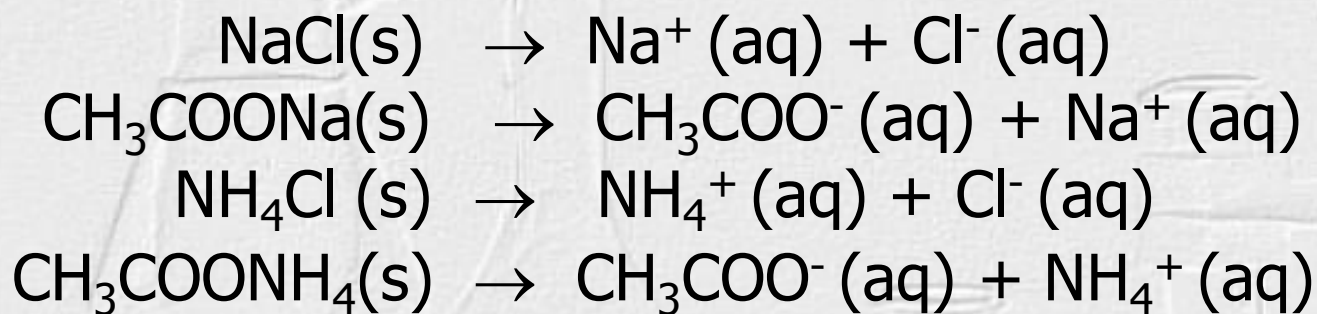
	Ka1	Ka2	Ka3
Acido solforico (H ₂ SO ₄)	forte	1,2x10 ⁻²	
Acido solforoso (H ₂ SO ₃)	1,5x10 ⁻²	1,2x10 ⁻⁷	
Acido fosforoso (H ₃ PO ₃)	1,0x10 ⁻²	2,6x10 ⁻⁷	
Acido fosforico (H ₃ PO ₄)	7,6x10 ⁻³	6,2x10 ⁻⁸	2,1x10 ⁻¹³
Acido carbonico (H ₂ CO ₃)	4,3x10 ⁻⁷	5,6x10 ⁻¹¹	



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 H_2O può dare delle reazioni chimiche che influenzano il pH della soluzione.

Gli ioni che non reagiscono con H_2O e che quindi non modificano il pH della soluzione sono detti spettatori.

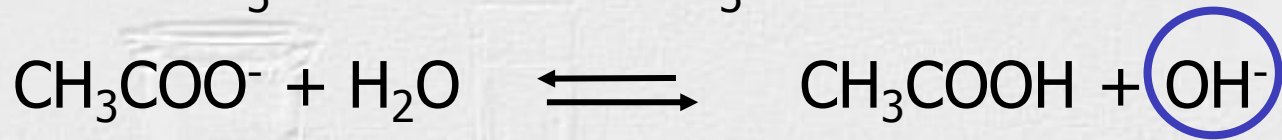
1- Sali formati da un acido forte e una base forte



Lo ione Na^+ non ha alcuna tendenza a reagire con H_2O

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

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

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

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

K_{w}

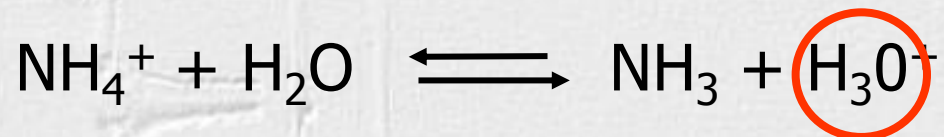
K_{a}

$$K_{\text{i}} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a}}}$$

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

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a}}} \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

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

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

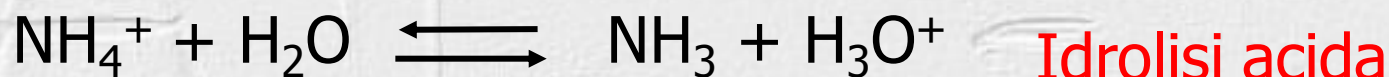
$K_a = K_b$ soluzione neutra

$K_a > K_b$ soluzione acida

$K_a < K_b$ soluzione basica

Esercizio 7

Calcolare il pH di una soluzione ottenuta sciogliendo 6,8 g di NH_4Cl (PM=53,50) in acqua fino ad un volume di 260mL. La costante di dissociazione dell'ammoniaca è $K_b=1,8 \times 10^{-5}$



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

Concentrazione sale

moli

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

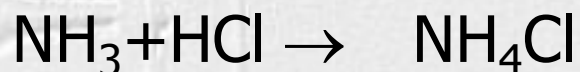
$$M = 0,13 / 0,260 = 0,5 \text{ mol/L}$$

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

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

Esercizio 8

Quale volume di NH_3 (PM=17,03) al 20,49%(m/m) con $d=0,924\text{g/mL}$ occorre per salificare completamente 50mL di 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

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

NH_3

moli NH_3 = moli HCl

massa soluto

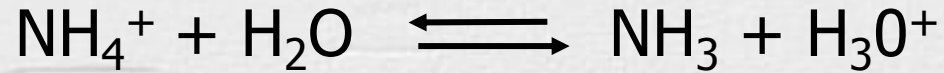
$$n = g/PM \quad m = 0,146 \times 17,03 = 2,49 \text{g}$$

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

$$n = 0,146$$

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

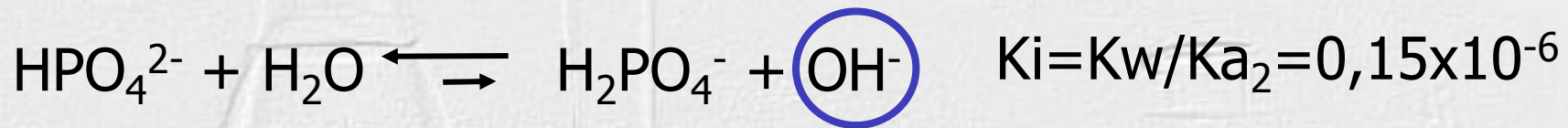
$$M = \frac{0,146}{0,063} = 2,31 \text{ mol/L}$$

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

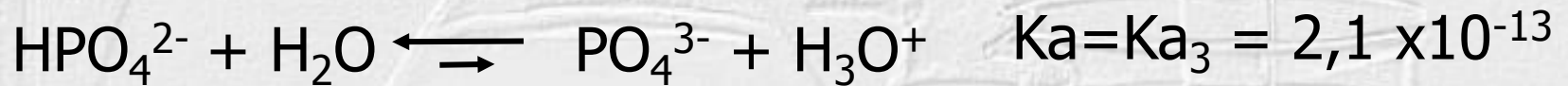
$$\text{pH} = -\text{Log} 0,35 \times 10^{-4} = -\text{Log} 10^{-4} - \text{Log} 0,35 = 4,45$$

Esercizio 9

Calcolare il pH di una soluzione preparata sciogliendo 2,0 g di fosfato monoacido di potassio in 160 mL di H₂O. (H₃PO₄ K_{a1}= 7,6 × 10⁻³ K_{a2}= 6,2 × 10⁻⁸ K_{a3}= 2,1 × 10⁻¹³)



Reazione basica



Il contributo della seconda dissociazione al pH sarà trascurabile.

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

Conc. sale

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

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

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

$$\text{pOH} = -\text{Log} 0,11 \times 10^{-3} = 3,96$$

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

Soluzioni tampone

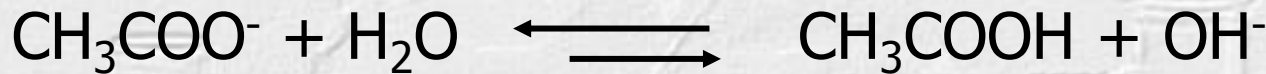
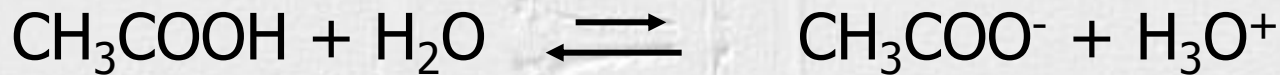
- Una soluzione tampone è una soluzione acquosa il cui pH non è apprezzabilmente modificato dall'aggiunta di piccole quantità di acido o base.
- Una soluzione tampone è formata da un acido debole (o da una base debole) in presenza della propria base coniugata (o del proprio acido coniugato) sotto forma 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



H_3O^+

OH^-

Piccole aggiunte di H_3O^+ o di 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

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

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

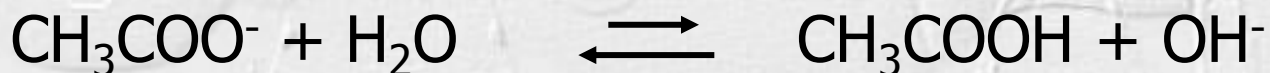
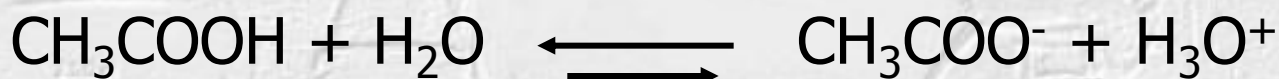
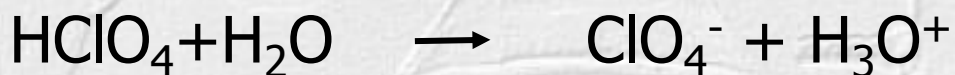
Una soluzione in cui l'acido debole e il suo sale sono presenti in concentrazioni uguali, ha il **massimo potere tampone**: **pH = pKa** dell'acido debole.

Esercizio 9

Calcolare il pH di soluzione 0,15M CH₃COOH e 0,25 M CH₃COONa. Calcolare il pH dopo aver aggiunto a 50mL di tale soluzione 50 mL HClO₄ 0,1 M. (CH₃COOH 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 CH_3COOH

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

Moli CH_3COO^-

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

Moli di acido aggiunte

Moli HClO_4

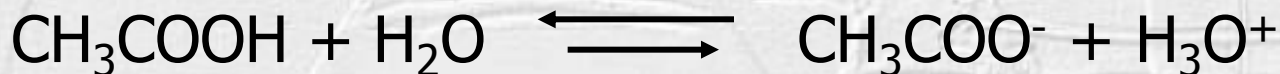
$$n = M \times V = 0,1 \times 0,05 = 0,005$$

Moli nel tampone dopo l'aggiunta di HClO_4

inizio

0,075

0,0125



aggiunta

0,005

equilibrio

$0,075 + 0,005$

$0,0125 - 0,005$

0

Moli CH_3COOH

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

Moli CH_3COO^-

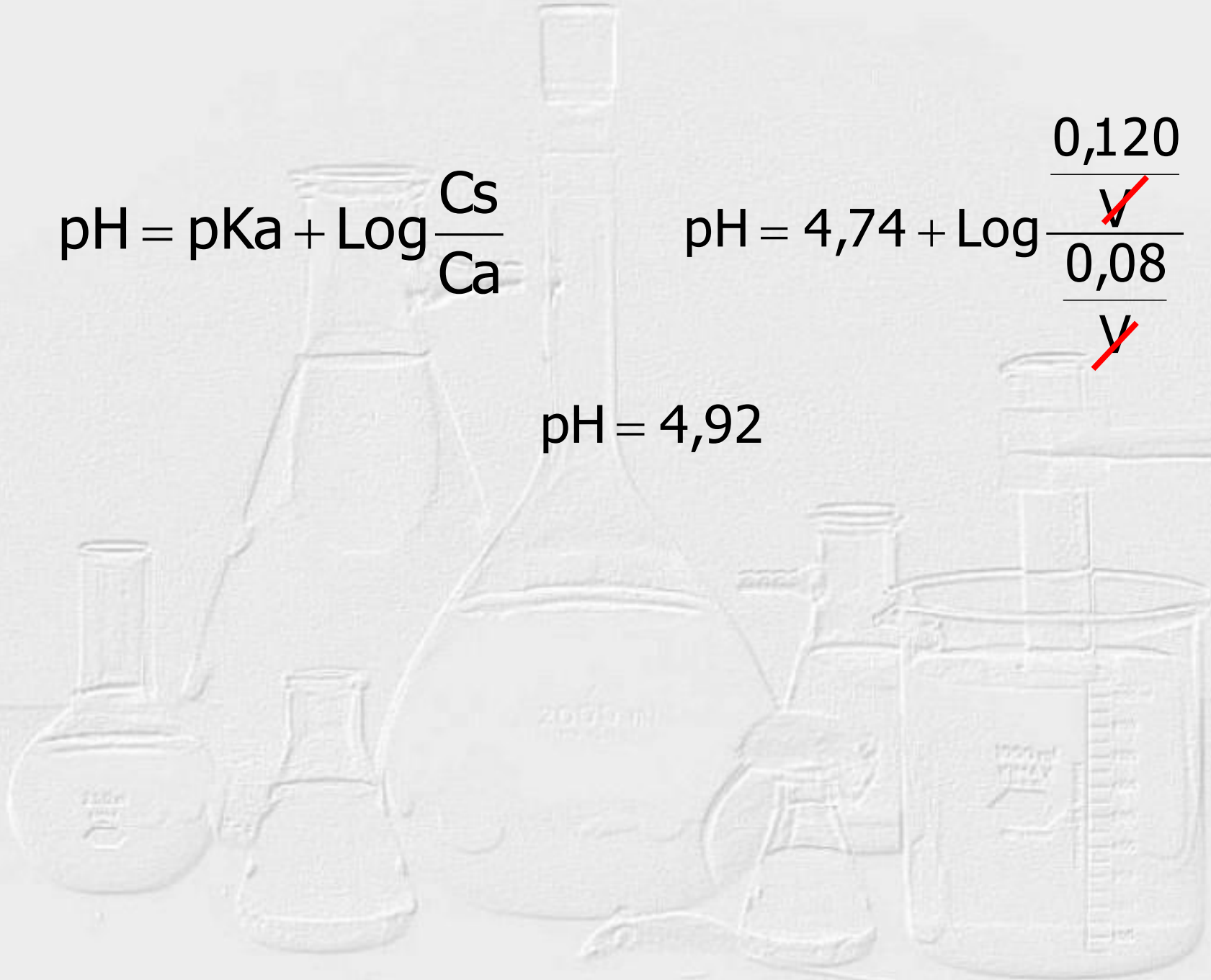
$$n = 0,0125 - 0,005 = 0,0120$$

$V = 100\text{mL}$

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

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

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



Esercizio 11

Quanti grammi di NH_4Cl (PM=53,50) devono essere aggiunti a 200mL di soluzione di NH_3 0,5M per ottenere un tampone a pH=9? 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 NH_4Cl

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

$$n = M \times V$$

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

grammi NH_4Cl

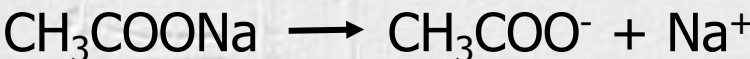
$$n = \frac{g}{\text{PM}}$$

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

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

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. CH₃COOH Ka=1,8x10⁻⁵

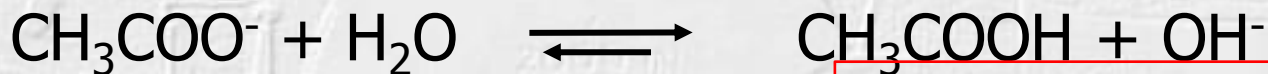
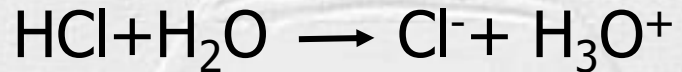


moli CH₃COONa

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

moli HCl

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



L'aggiunta di H₃O⁺ sposta l'equilibrio a destra

moli CH₃COOH

$$n = 0,006$$

moli CH₃COO⁻

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


$$\text{pH} = \text{pK}_a + \text{Log} \frac{\text{C}_s}{\text{C}_a}$$

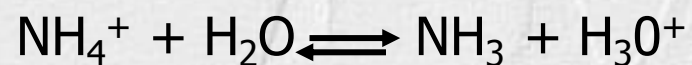
$$\text{pH} = -\text{Log} 1,8 \times 10^{-5} + \text{Log} \frac{0,059 \text{ /V} \cancel{\text{V}}}{0,006 \text{ /V} \cancel{\text{V}}}$$

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

Esercizio 13

A 50 mL di una soluzione di NH_4Cl 0,2 M vengono aggiunti in sequenza 20 e 80 mL di NaOH 0,1 M. Calcolare il pH iniziale e dopo ogni aggiunta. ($K_b = 1,8 \times 10^{-5}$)

pH soluzione iniziale



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

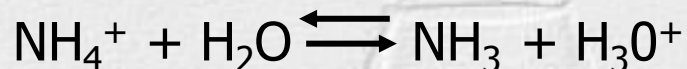
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} \times 0,2} = 1,05 \times 10^{-5}$$

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

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

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

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



L'aggiunta di OH⁻ sposta l'equilibrio a destra

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

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

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

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

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

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

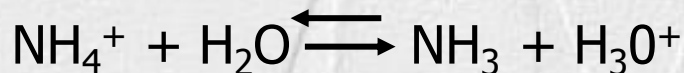
$$\text{pOH} = -\log 1,8 \times 10^{-5} + \text{Log} \frac{0,008}{0,002} = 5,34 \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 8,66$$

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⁻ sposta l'equilibrio a destra

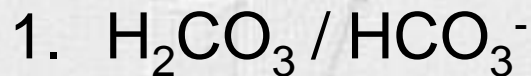
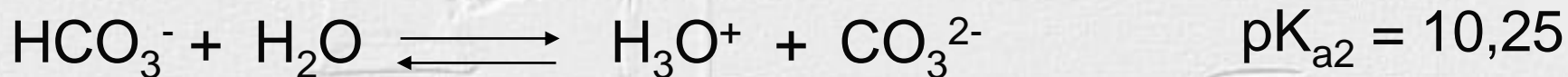
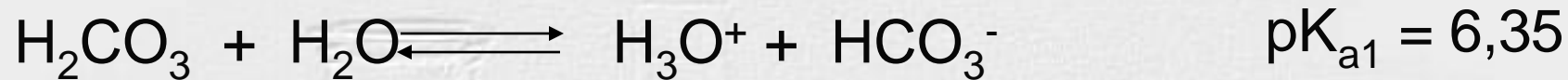
Si formano 0,01 moli NH₃ e vengono consumate tutte le moli di sale

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

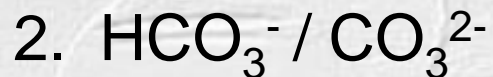
$$\text{pOH} = \sqrt{1,8 \times 10^{-5} \times 0,67} = -\text{Log} 1,09 \times 10^{-3} = 2,96$$

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

Tamponi con acidi poliprotici

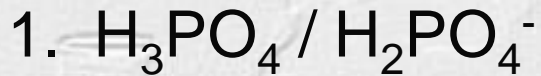
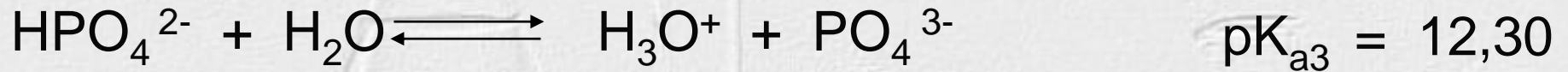
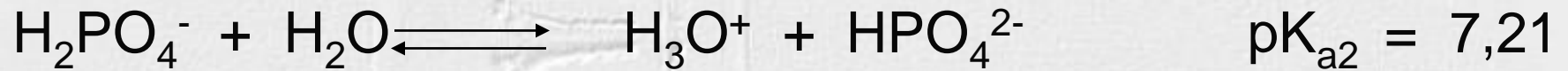


intervallo di efficienza: $\text{pH} = \text{pK}_{a1} \pm 1 = 6,35 \pm 1$

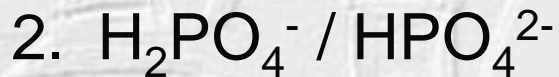


intervallo di efficienza : $\text{pH} = 10,25 \pm 1$

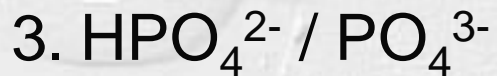
acido fosforico



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



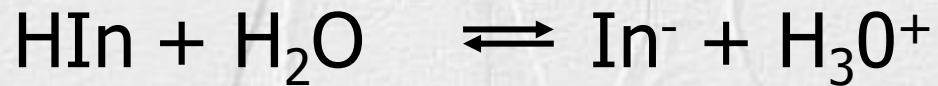
intervallo di efficienza : $\text{pH} = 7,21 \pm 1$



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.

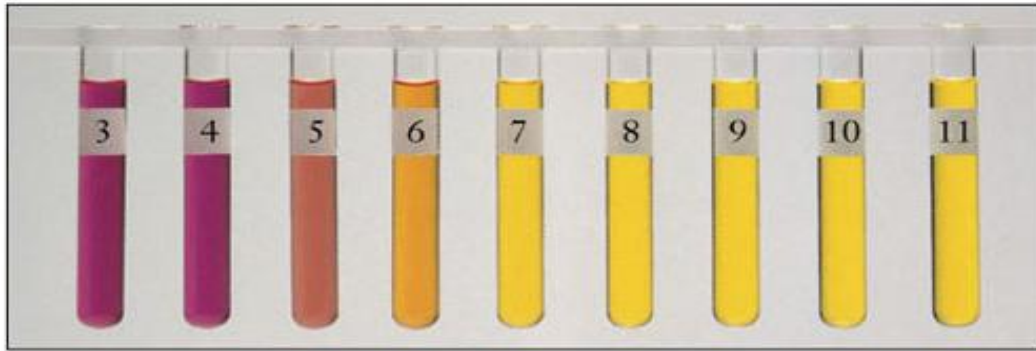


Es: blu di bromofenolo

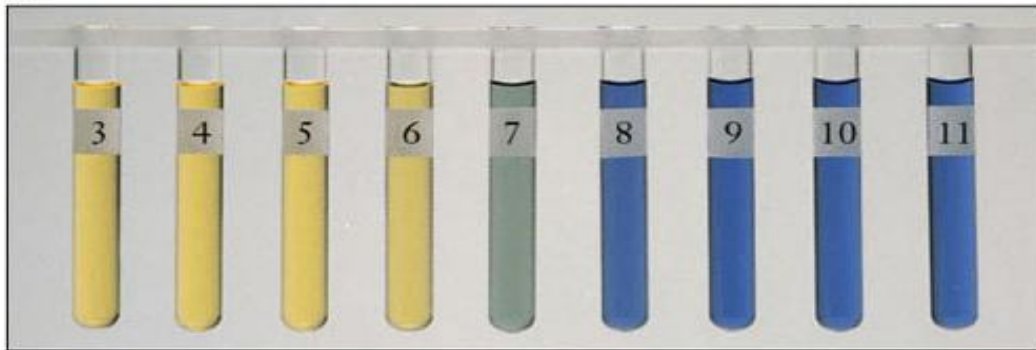
Giallo in forma acida e viola in forma basica

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

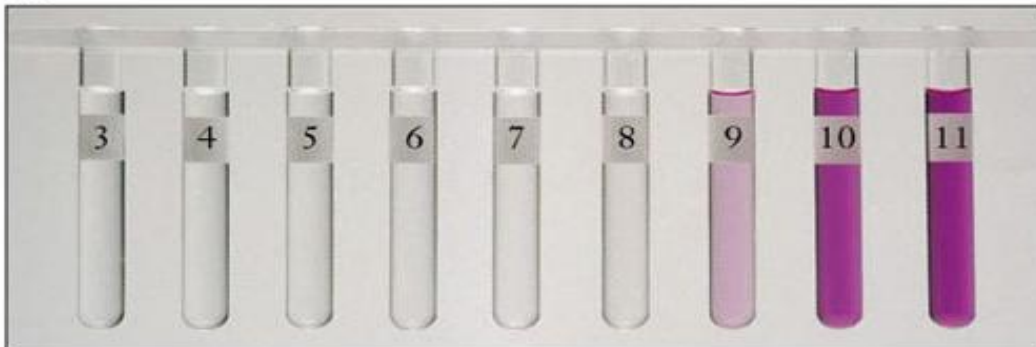
Variazioni di colore per alcuni indicatori:



(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



succo di arancia



succo di limone