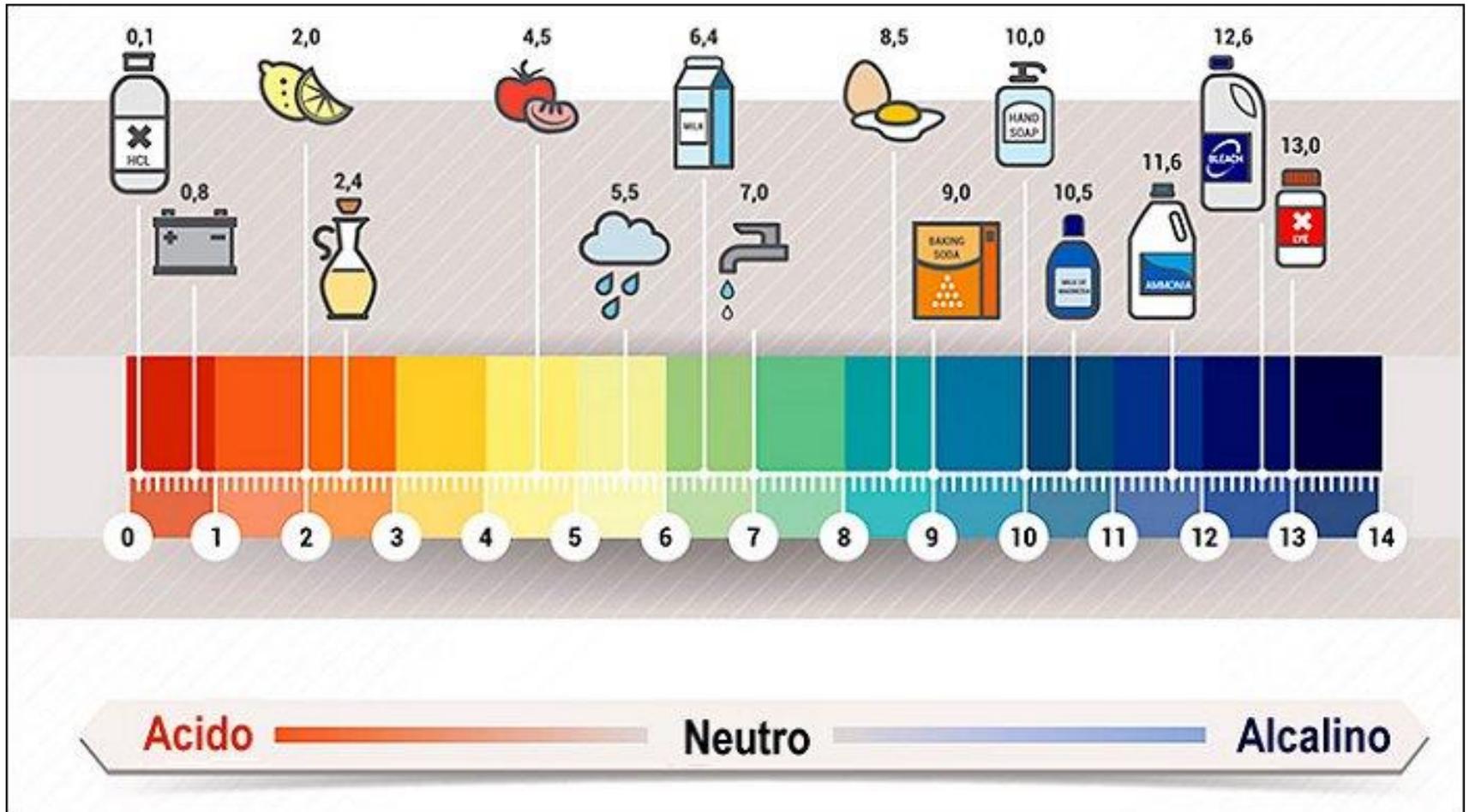


# Acidi e basi

Acidi e basi sono tra le sostanze più comuni presenti in natura e sono normalmente presenti nelle nostre case.



# Proprietà degli acidi e delle basi

Boyle (1675) descrisse gli acidi come le sostanze che:

- hanno sapore aspro;
- reagiscono con i metalli liberando idrogeno;
- sono solventi;
- danno reazione di neutralizzazione con le basi;
- colorano di rosso la cartina tornasole.

Le basi invece:

- sono amare;
- danno reazione di neutralizzazione con gli acidi;
- colorano di blu la cartina tornasole.

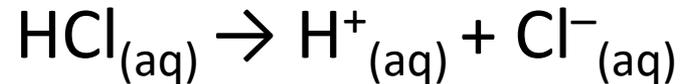
# Proprietà degli acidi e delle basi

Arrhenius (1884) diede una prima spiegazione al comportamento acido e basico delle sostanze.

Egli osservò che gli acidi e le basi in soluzione conducevano la corrente elettrica perché davano luogo alla formazione di ioni.

Secondo Arrhenius gli acidi sono sostanze capaci di rilasciare in acqua idrogenioni  $H^+$ , mentre le basi in acqua liberano ioni idrossido  $OH^-$ .

Acidi:



Basi:



# Proprietà degli acidi e delle basi

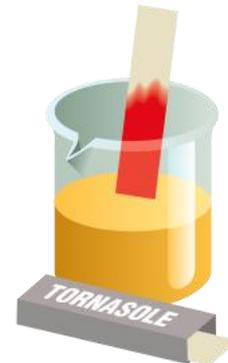
## PROPRIETÀ DEGLI ACIDI



Liberano  
idrogenioni



Conducono la  
corrente elettrica



Colorano in rosso  
il tornasole

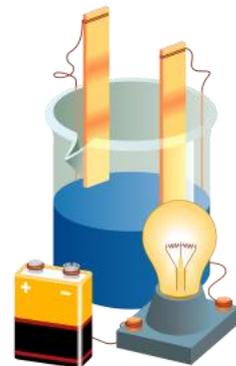


Neutralizzano  
le basi

## PROPRIETÀ DELLE BASI



Liberano  
ioni idrossido



Conducono la  
corrente elettrica



Colorano in blu  
il tornasole

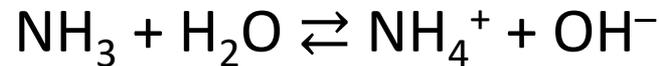
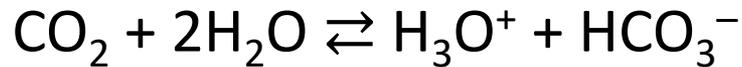


Neutralizzano  
gli acidi

# Proprietà degli acidi e delle basi

Quando un acido in acqua si ionizza, lo ione  $\text{H}^+$  si lega tramite un legame dativo all'atomo di ossigeno di una molecola di acqua.

Si forma così il catione  $\text{H}_3\text{O}^+$ , chiamato **ione ossonio** o **ione idronio**.



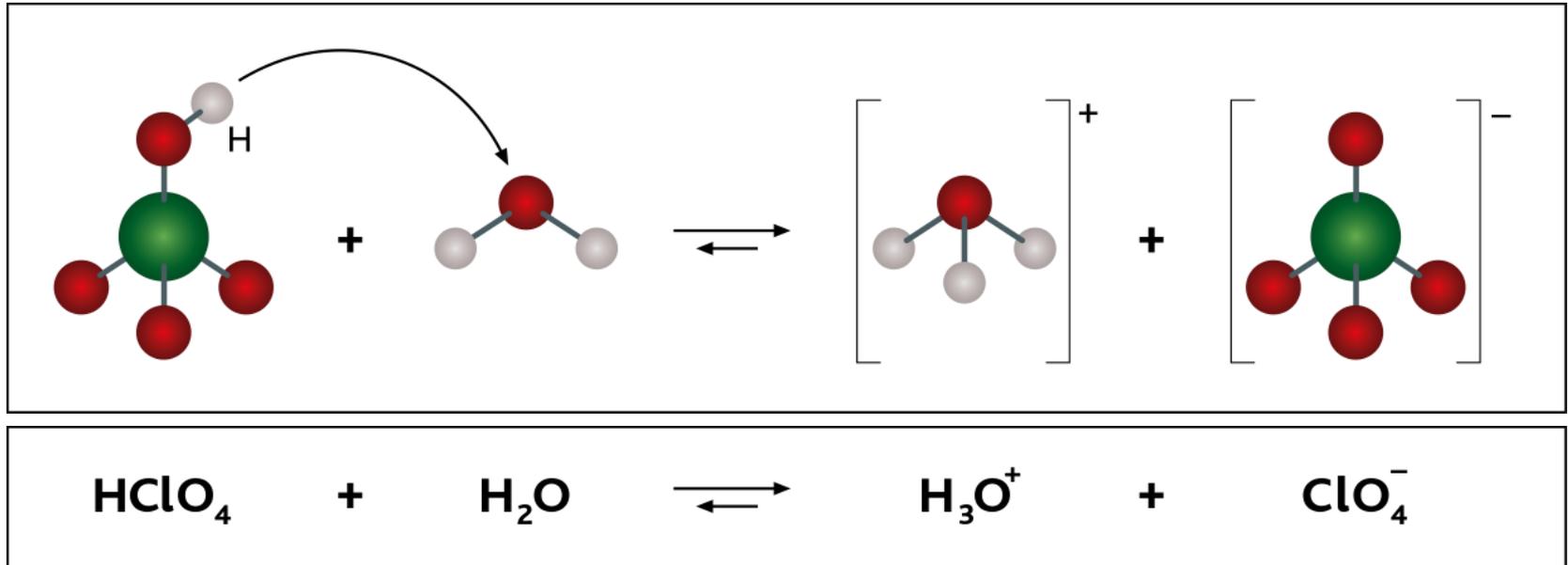
Un acido secondo Arrhenius è una sostanza che incrementa la concentrazione di ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  in acqua; una base è una sostanza che incrementa la concentrazione di ioni  $\text{OH}^-$  in acqua.

# Acidi e basi secondo Brønsted-Lowry

Secondo la teoria di Brønsted-Lowry (1923), un acido, che può essere una molecola o uno ione, rilascia un idrogenione a condizione che possa trasferirlo a una base, che è un'altra molecola o un altro ione.

Un acido è una specie chimica capace di cedere un idrogenione a una base; una base è una specie chimica in grado di accettare un idrogenione da un acido.

# Acidi e basi secondo Brønsted-Lowry



Secondo la teoria di Brønsted-Lowry, l'acido perclorico è un acido, in quanto è in grado di cedere un idrogenione all'acqua.

In soluzione acquosa troviamo ioni ossonio  $\text{H}_3\text{O}^+$  e ioni perclorato  $\text{ClO}_4^-$ .

# Coppie coniugate acido-base

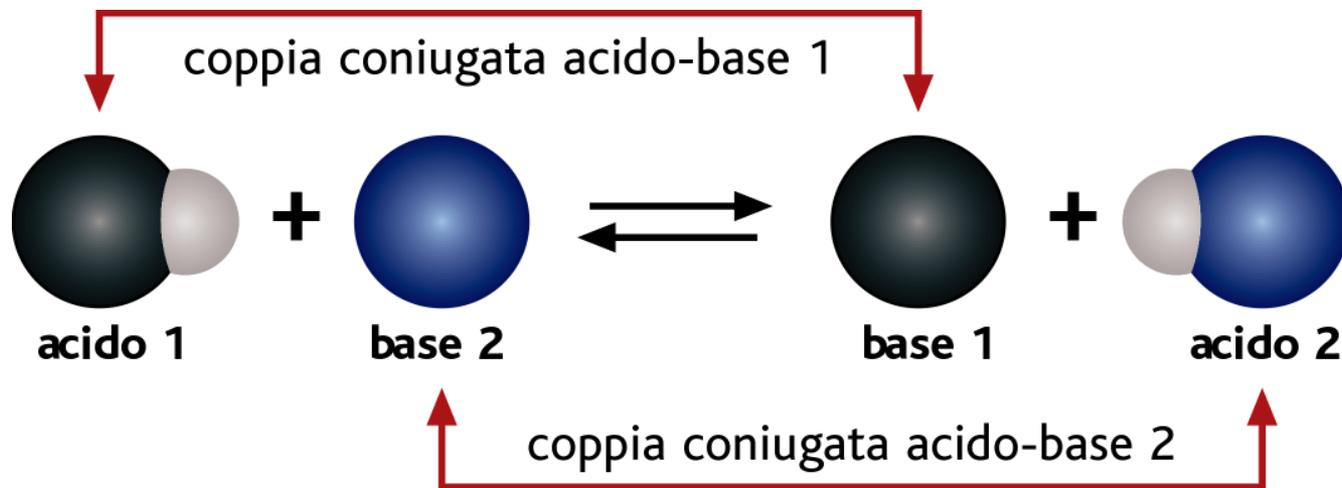
Una reazione tra un acido e una base comporta il trasferimento di un idrogenione da una specie chimica a un'altra.

Quando un acido perde l'idrogenione si trasforma nella sua **base coniugata**.

Quando la base accetta l'idrogenione si trasforma nel suo **acido coniugato**.

Le due specie chimiche che differiscono per un idrogenione costituiscono una **coppia coniugata acido-base**.

# Coppie coniugate acido-base



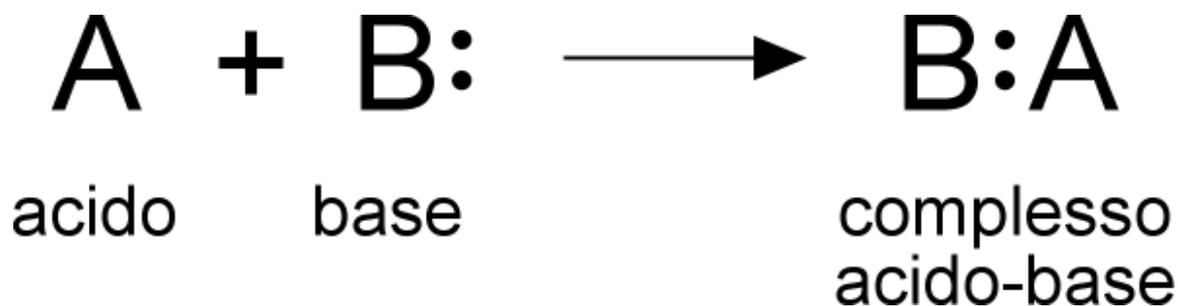
Ogni reazione acido-base

secondo Brønsted-Lowry richiede il  
trasferimento

di un idrogenione da un acido a una base  
e presenta due coppie coniugate acido-base.

# Acidi e basi secondo Lewis

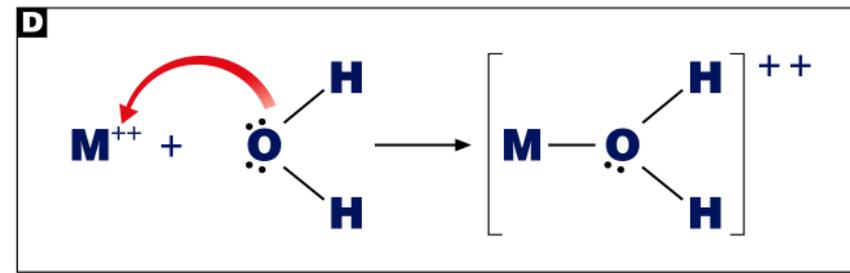
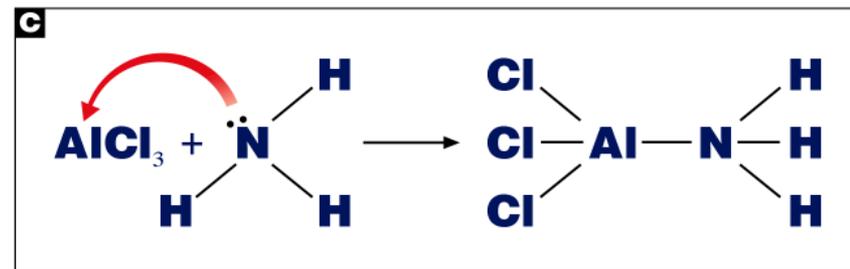
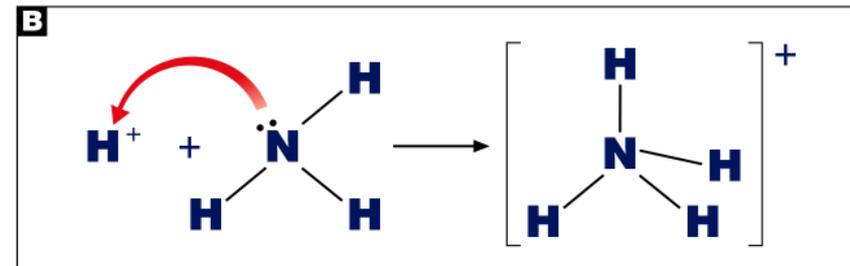
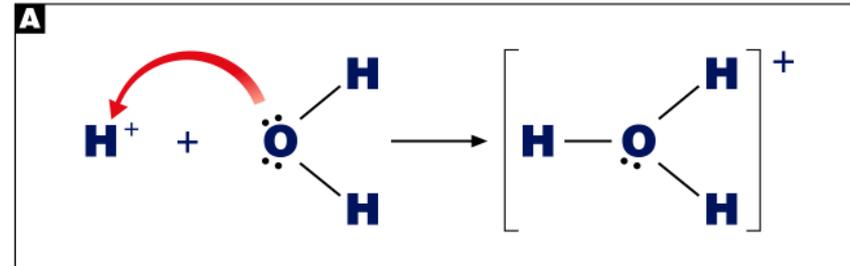
I composti che si formano in queste reazioni sono chiamati **complessi** o **composti di coordinazione**.



# Acidi e basi secondo Lewis

Sono reazioni acido-base secondo Lewis:

- Lo ione  $H^+$  con la base acqua,
- Lo ione  $H^+$  con la base ammoniacca,
- L'acido  $AlCl_3$  con la base ammoniacca,
- Il generico metallo  $M^{++}$  con la base acqua.



# Acidi e basi secondo Lewis

## Teorie su **acidi** e **basi**

1887

ARRHENIUS

L'acido **HA** si dissocia in acqua liberando ioni **H<sup>+</sup>**

La base **BOH** si dissocia in acqua liberando ioni **OH<sup>-</sup>**

1923

BRØNSTED-LOWRY

L'acido **HA** dona un idrogenione **H<sup>+</sup>** a una base **B**

La base **B** accetta un idrogenione **H<sup>+</sup>** da un acido **HA**

1930

LEWIS

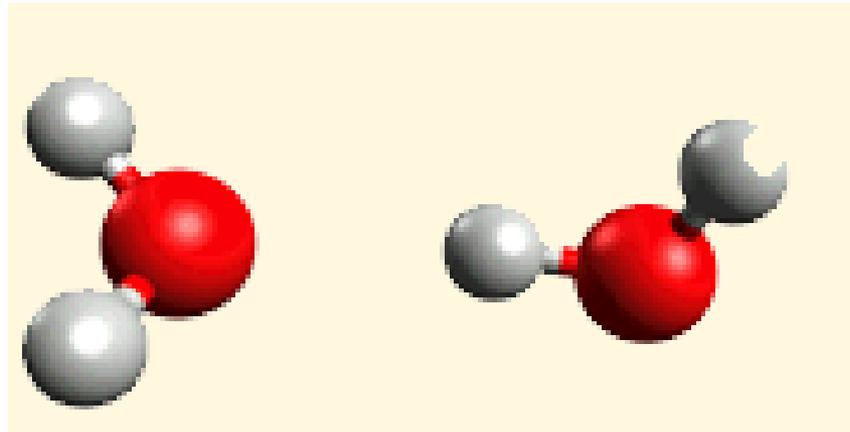
L'acido **X** accetta una coppia di elettroni da una base **B:**

La base **B:** dona una coppia di elettroni a un acido **X**

# I composti anfoteri

- un **anfotero** è una sostanza che può manifestare sia un comportamento acido che uno basico

Esempio



Le due molecole d'acqua si dissociano e una acquista un protone formando il catione ossonio, a carattere acido, mentre l'altra cede un suo protone e diviene l'anione idrossido, che ha carattere basico

# L'equilibrio acido-base

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

# La ionizzazione dell'acqua

- L'acqua viene generalmente considerata un non-elettrolita.
- Misure di conducibilità elettrica mostrano in realtà che l'acqua, benché in misura estremamente ridotta, conduce l'elettricità.
- Ciò significa che, anche se in piccolissima parte, l'acqua si ionizza.
- Il processo con cui l'acqua si ionizza è detto autoionizzazione, poiché due molecole di acqua identiche reagiscono per dare ioni:

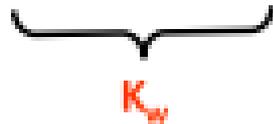


- In pratica una molecola di acqua agisce da acido (cede un protone) e l'altra agisce da base (accetta un protone). Il processo è molto limitato come si vede dal valore della costante di equilibrio a 25°C:

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

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

- Poiché il valore numerico della costante di equilibrio è molto piccolo, all'equilibrio avremo una concentrazione estremamente piccola di ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  e di ioni  $\text{OH}^-$  per cui la concentrazione dell'acqua può essere considerata costante ed uguale a quella dell'acqua pura (55,56 M).
- Questa concentrazione, essendo costante, può essere inglobata nel valore della costante di equilibrio, cioè:



- In cui  $K_w$  è detta costante di prodotto ionico dell'acqua ed assume il valore di  $10^{-14} \text{ M}^2$  a  $25^\circ\text{C}$ .
- Spesso inoltre si scrive  $\text{H}^+$  al posto di  $\text{H}_3\text{O}^+$  e quindi:



- Poiché in acqua pura le concentrazioni di ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  (o  $\text{H}^+$ ) e di ioni  $\text{OH}^-$  devono essere uguali, ponendo  $x = [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$  nell'equazione precedente otteniamo:

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

- Da cui:

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

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

- e quindi, in acqua pura:

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

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

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

soluzione **acida**

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

soluzione **neutra**

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

soluzione **basica**

# La scala di pH

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

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

Ad esempio:

- $[H^+] = 0,1 \text{ M}$ ,  $pH = -\log(0,1) = 1,0$
- $[H^+] = 1,0 \times 10^{-13} \text{ M}$ ,  $pH = -\log(1,0 \times 10^{-13}) = 13$

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

**pH < 7**

**soluzione acida**

**pH = 7**

**soluzione neutra**

**pH > 7**

**soluzione basica**

- Infatti per  $[H^+] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$  si ha **pH = 7**
- Si noti che per  $[H^+] > 10^{-7} \text{ M}$  si ha **pH < 7**
- E per  $[H^+] < 10^{-7} \text{ M}$  si ha **pH > 7**

# Il pH

Il pH aumenta quando la concentrazione degli ioni ossonio diminuisce; il prodotto  $[H_3O^+] \cdot [OH^-]$  è sempre  $1,0 \cdot 10^{-14}$  ( $pH + pOH = pK_w = 14$ )  
al variare di una unità di pH, le concentrazioni di ioni ossonio e di ioni idrossido variano di 10 volte.

pH	pOH	$[H_3O^+]$	$[OH^-]$	Proprietà della soluzione
0	14	$10^0$	$10^{-14}$	Acida
1	13	$10^{-1}$	$10^{-13}$	Acida
2	12	$10^{-2}$	$10^{-12}$	Acida
3	11	$10^{-3}$	$10^{-11}$	Acida
4	10	$10^{-4}$	$10^{-10}$	Acida
5	9	$10^{-5}$	$10^{-9}$	Acida
6	8	$10^{-6}$	$10^{-8}$	Acida
7	7	$10^{-7}$	$10^{-7}$	Neutra
8	6	$10^{-8}$	$10^{-6}$	Basica
9	5	$10^{-9}$	$10^{-5}$	Basica
10	4	$10^{-10}$	$10^{-4}$	Basica
11	3	$10^{-11}$	$10^{-3}$	Basica
12	2	$10^{-12}$	$10^{-2}$	Basica
13	1	$10^{-13}$	$10^{-1}$	Basica
14	0	$10^{-14}$	$10^0$	Basica

# Il pH

Valore del pH di alcune comuni soluzioni.

Soluzione	pH
Acido cloridrico HCl 1 M	0
Succo gastrico	2,0
Coca cola	2,3
Succo di limone	2,3
Aceto	2,9
Acqua di seltz	3,5
Succo di pomodoro	4,2
Urina	6,2
Acqua gassata	6÷6,5
Latte	6,5
Acqua pura	7
Sangue	7,4
Acqua di mare	8,4
Sapone da toilette	8,4÷9,0
Ammoniaca (detergente domestico)	10,5
Idrossido di sodio NaOH 1 M	14

# Il pH

Per la misura rapida e diretta del pH delle soluzioni si usa uno strumento chiamato **pHmetro**.



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

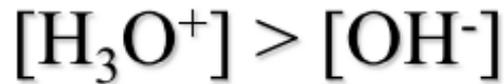
- Noto il pH è facilmente possibile calcolare  $[H^+]$ :

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

- Ad esempio una soluzione con  $\text{pH} = 3,2$  avrà

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

# Acidità e basicità



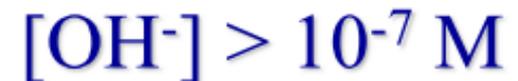
*soluzione acida*

*soluzione basica*



*soluzione*

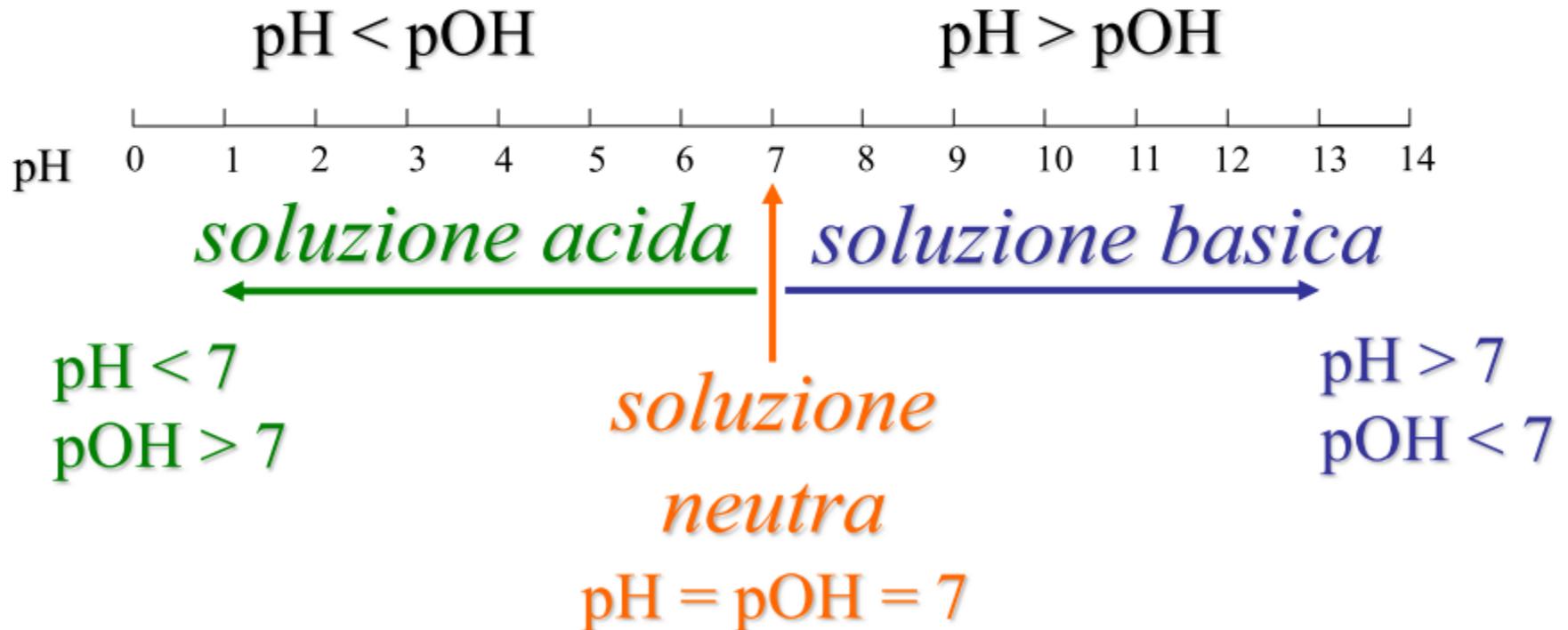
*neutra*



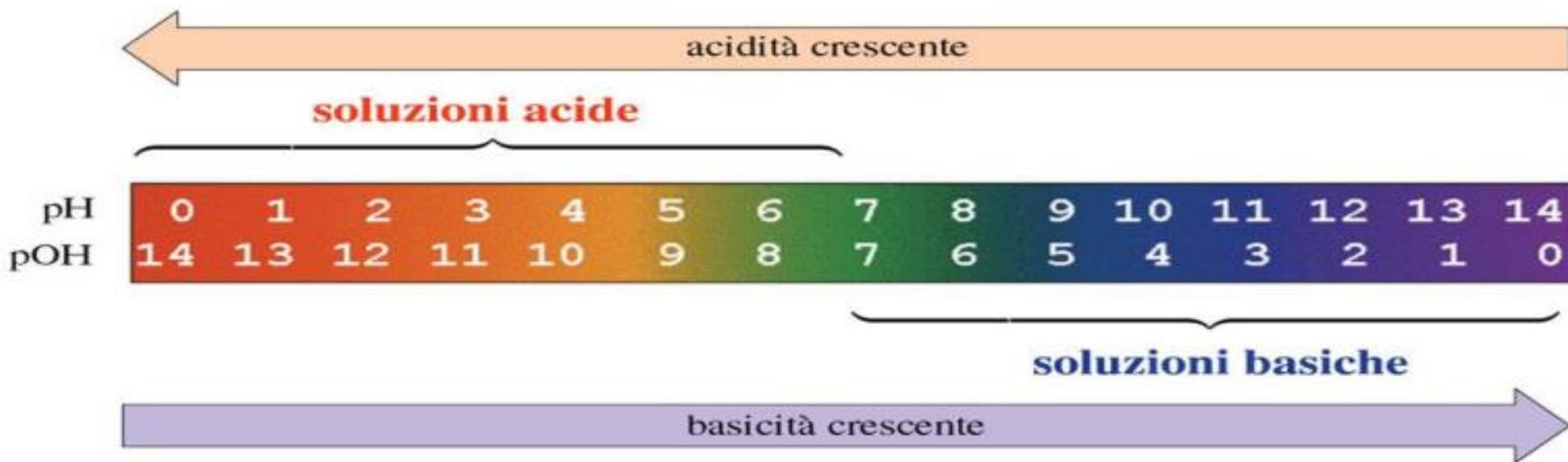
# Acidità e basicità

a 25°C

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



# Acidità e basicità

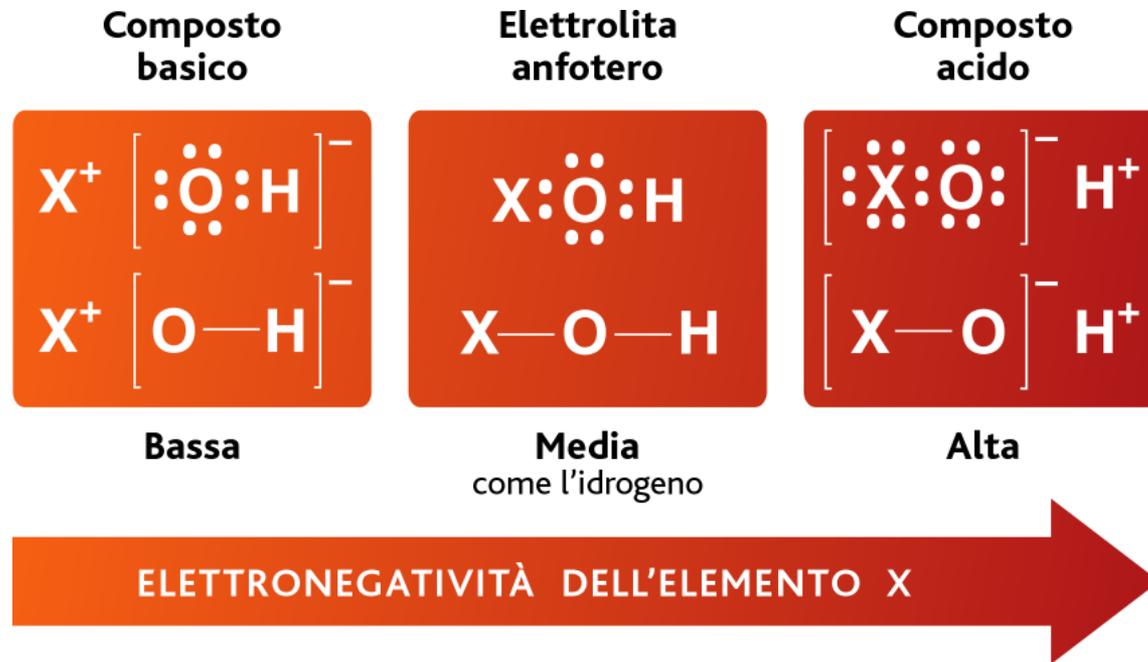


# Elettronegatività e comportamento acido, basico o anfotero

La struttura di un composto può dare indicazioni sul suo comportamento acido o basico

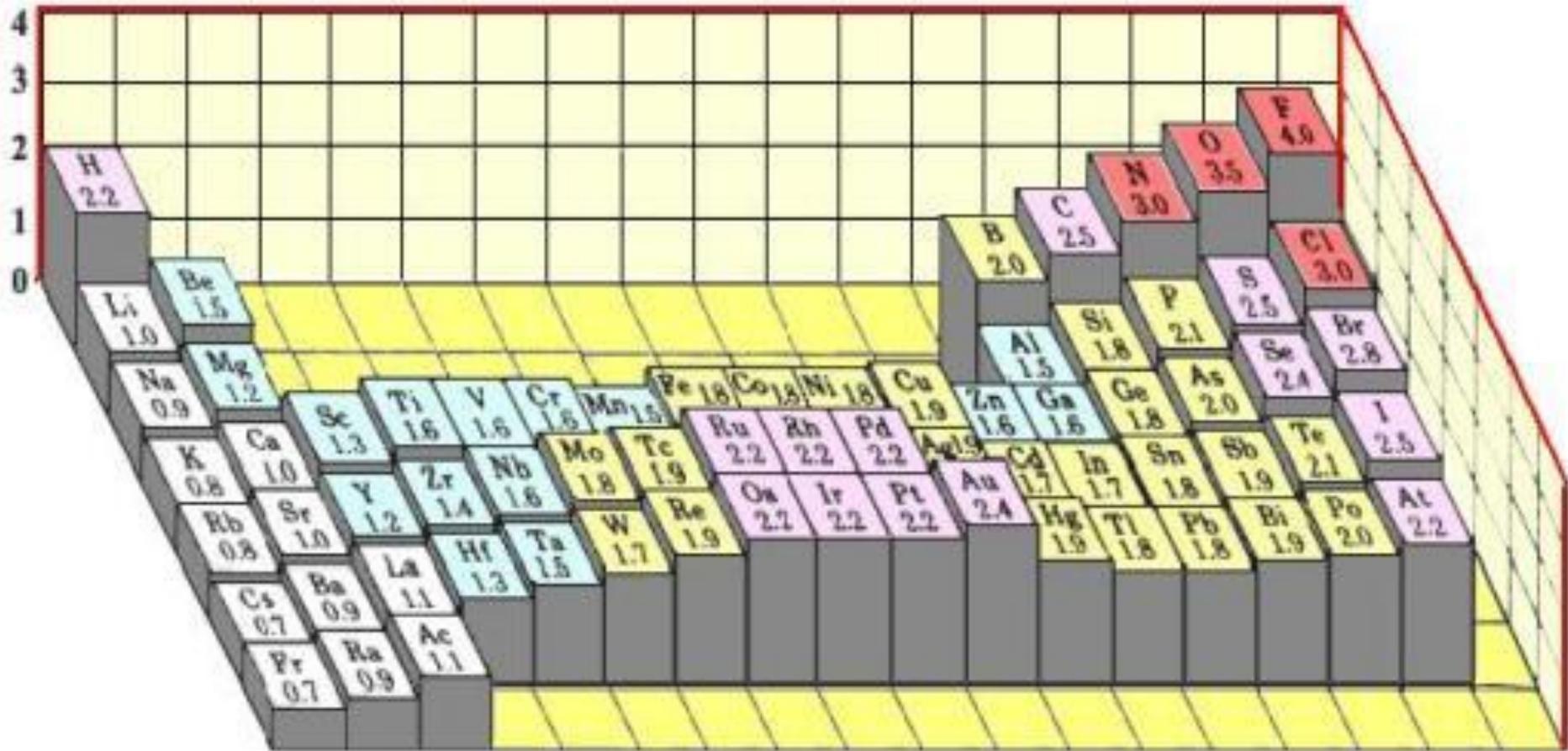
Un generico composto  $X - O - H$  si comporta da acido, da base o da anfotero a seconda che  $X$  abbia, rispettivamente, un valore alto, basso o medio di elettronegatività.

# Elettronegatività e comportamento acido, basico o anfotero



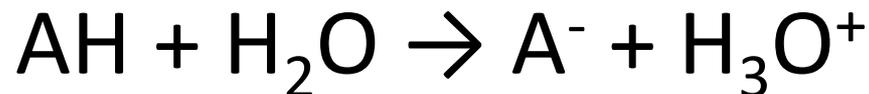
Se il valore di elettronegatività di X è superiore a quello dell'idrogeno, il composto è un acido; se è inferiore è una base; se è all'incirca uguale è un elettrolita anfotero.

# Tabella delle elettronegatività



# Costante di dissociazione e forza di acidi e basi

- Tutti gli acidi e le basi in soluzione si dissociano in ioni e quindi sono elettroliti. Possono essere, però, elettroliti forti o deboli, cioè possono dissociarsi molto o poco.
- Acidi e basi che in acqua sono molto dissociati sono detti **acidi forti** e **basi forti**.
- Per un acido o per una base forte si può assumere che la concentrazione degli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  o degli ioni  $\text{OH}^-$  in soluzione sia uguale alla concentrazione dell'acido o della base prima della dissociazione.



# Per una reazione generale



$$T = 25^\circ\text{C}$$

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$\begin{aligned}\Delta G &= \sum G_{\text{prodotti}} - \sum G_{\text{reagenti}} = G_C + G_D - G_A - G_B = \\ &= G_C^\circ + RT \ln[C] + G_D^\circ + RT \ln[D] - \\ &\quad - G_A^\circ + RT \ln[A] - G_B^\circ + RT \ln[B] \\ &= \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]}\end{aligned}$$

# La costante di equilibrio

- All'equilibrio  $\Delta G = 0$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]} = 0$$

- Quindi

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

- All'equilibrio il rapporto  $\frac{[C][D]}{[A][B]}$  è detto costante di equilibrio,  $K_{eq}$

- Allora

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

# Per ogni reazione



$$K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

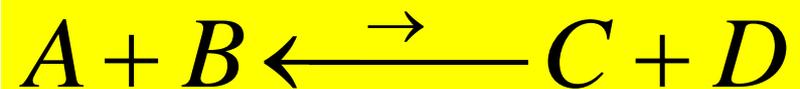
- Se  $K_{eq} > 1$   $\Delta G < 0$



- Se  $K_{eq} = 1$   $\Delta G = 0$



- Se  $K_{eq} < 1$   $\Delta G > 0$



$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

$$K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = 100 \quad \Delta G^\circ = -11404 \text{ J}$$

$$K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = 10 \quad \Delta G^\circ = -5702 \text{ J}$$

$$K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = 1 \quad \Delta G^\circ = 0 \text{ J}$$

$$K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = 0.1 \quad \Delta G^\circ = +5702 \text{ J}$$

$$K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = 0.01 \quad \Delta G^\circ = +11404 \text{ J}$$

# Acidi e basi forti

- Un acido forte è caratterizzato dal fatto che in soluzione acquosa esso cede completamente il protone all'acqua, cioè:



- Tale reazione è spesso scritta più semplicemente



- che illustra come la reazione di ionizzazione dell'acido cloridrico sia completa.
- Consideriamo ad esempio una soluzione 0,10 M di HCl. Poiché HCl si dissocia completamente avremo:

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

- A rigore dovremmo considerare un ulteriore contributo alla concentrazione di  $H^+$  dovuto all'autoionizzazione dell'acqua.
- Questo contributo è però di solo  $10^{-7}$  mol/L per l'acqua pura e sarà ancora minore in presenza di ulteriori ioni  $H^+$  in soluzione per il principio di Le Chatelier. Il contributo dell'autoionizzazione dell'acqua può quindi essere trascurato.
- L'autoionizzazione dell'acqua è comunque sempre presente ed è l'unica responsabile della presenza di ioni  $OH^-$  in soluzione, la cui concentrazione può essere calcolata dall'espressione della costante del prodotto ionico dell'acqua.

- Infatti dall'espressione:



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

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

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

# Tipici acidi forti sono:

HCl    **acido cloridrico**

$H_2SO_4$     **acido solforico**

HBr    **acido bromidrico**

$HNO_3$     **acido nitrico**

HI    **acido iodidrico**

$HClO_4$     **acido perclorico**

- Gli acidi che possono cedere un solo idrogenione sono detti **acidi monoprotici**;
- gli acidi che possono cedere più idrogenioni sono detti **acidi poliprotici**.

- Una base forte è caratterizzato dal fatto che in soluzione acquosa si dissocia completamente in ioni  $\text{OH}^-$  cioè:



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

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

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

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

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

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

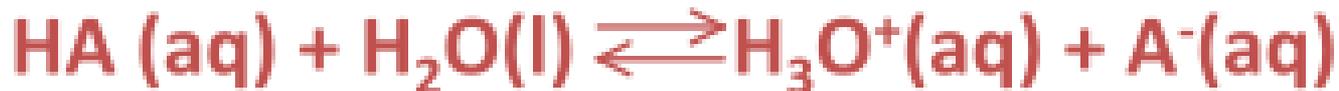
<b>LiOH</b>	<b>idrossido di litio</b>	<b>Ca(OH)<sub>2</sub></b>	<b>idrossido di calcio</b>
<b>NaOH</b>	<b>idrossido di sodio</b>	<b>Sr(OH)<sub>2</sub></b>	<b>idrossido di stronzio</b>
<b>KOH</b>	<b>idrossido di potassio</b>	<b>Ba(OH)<sub>2</sub></b>	<b>idrossido di bario</b>

# Costante di dissociazione e forza di acidi e basi

- Acidi e basi che in acqua sono parzialmente dissociati sono detti **acidi deboli** e **basi deboli**.
- Un acido debole in acqua ha la concentrazione degli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  sempre molto inferiore rispetto alla concentrazione dell'acido prima della dissociazione; stessa situazione vale per gli ioni  $\text{OH}^-$  di una base debole.
- L'equilibrio della loro dissociazione è fortemente spostato a sinistra e il valore della costante  $K$  è basso:  
$$K < 1.$$
- La costante di dissociazione degli acidi è detta **costante di dissociazione dell'acido  $K_a$** , mentre  **$K_b$  è la costante di dissociazione della base**.

# Acidi e basi deboli

- A differenza degli acidi e delle basi forti, gli acidi e le basi deboli sono solo parzialmente dissociati in soluzione acquosa e stabiliscono un equilibrio.
- **Acidi deboli**
- Un acido debole, indicato genericamente HA, in soluzione acquosa stabilisce il seguente equilibrio di ionizzazione:



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

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

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

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



- e si definisce il  $\text{pK}_a$  come:

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

- Ad ogni acido debole è associato un valore caratteristico di  $\text{K}_a$  e quindi di  $\text{pK}_a$ . Alcuni tipici acidi deboli sono:



acido **acetico**



acido **cianidrico**



acido **carbonico**



acido **solforoso**



acido **solfidrico**



acido **fluoridrico**

- Nota la  $K_a$  per un acido debole è possibile calcolare le concentrazioni all'equilibrio di HA,  $H^+$  e  $A^-$  per una soluzione con concentrazione nota di HA utilizzando i metodi generali visti per gli equilibri.
- Esempio: Calcolare le concentrazioni di HA,  $H^+$  e  $A^-$  e il pH di una soluzione di un acido debole con  $K_a = 1,4 \times 10^{-5} M$



Conc. iniziali	0,10	~ 0	0	
Variazioni	-x	+x	+x	
Concentrazioni	0,10-x	x	x	all'equilibrio

- Dall'equazione della costante di equilibrio si ha:

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

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

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

- Si ha quindi:

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

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

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

- Verifichiamo innanzitutto l'approssimazione fatta:

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

Le concentrazioni all'equilibrio sono quindi:

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

$$\text{pH} = -\log(1,2 \times 10^{-3}) = 2,92$$

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

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

**Tabella 12.1** Le costanti di idrolisi acida di alcuni acidi monoprotici a 25 °C

Acido	Formula	base coniugata	$K_a$	$pK_a$
Iodidrico	HI	$I^-$	$\approx 10^{11}$	$\approx -11$
Bromidrico	HBr	$Br^-$	$\approx 10^9$	$\approx -9$
Perclorico	$HClO_4$	$ClO_4^-$	$\approx 10^7$	$\approx -7$
Cloridrico	HCl	$Cl^-$	$\approx 10^7$	$\approx -7$
Clorico	$HClO_3$	$ClO_3^-$	$10^3$	-3
Nitrico	$HNO_3$	$NO_3^-$	20	-1,3
Fluoridrico	HF	$F^-$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	3,18
Nitroso	$HNO_2$	$NO_2^-$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	3,34
Formico	HCOOH	$HCOO^-$	$1,77 \cdot 10^{-4}$	3,75
Acetico	$CH_3COOH$	$CH_3COO^-$	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,76
Cianidrico	HCN	$CN^-$	$6,17 \cdot 10^{-10}$	9,21
Ione ammonio	$NH_4^+$	$NH_3$	$5,6 \cdot 10^{-10}$	9,25

# Grado di ionizzazione

- Il grado di ionizzazione di un acido (o base) è definito come il rapporto fra la concentrazione di acido (base) che è ionizzato all'equilibrio e la concentrazione totale presente inizialmente.
- Tale valore moltiplicato per 100 corrisponde alla percentuale di acido (base) che è ionizzato all'equilibrio.
- Nel caso precedente si ha:

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

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

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

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

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

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

- come in pratica fatto nell'esercizio precedente.

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



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

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

- in cui  $[H_2O]$  è omissa perché costante. Ad esempio per una tipica base debole quale l'ammoniaca:



- Analogamente agli acidi, si definisce il  $pK_b$  come:

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

- Ad ogni base debole è associato un valore caratteristico di  $K_b$  e quindi di  $pK_b$ .
- Tipiche basi deboli sono l'ammoniaca e le ammine organiche quali:



**ammoniaca**



**ammina organica**

# Soluzioni di sali in acqua

- Un sale deriva dalla reazione di neutralizzazione di un acido e di una base in soluzione acquosa.
- In soluzione acquosa i sali sono dissociati negli ioni costituenti:



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

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



- La soluzione risulterà quindi **neutra**.

Consideriamo ora una soluzione ottenuta sciogliendo  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in acqua



Mentre lo ione  $\text{Cl}^-$  è stabile in acqua, lo ione  $\text{NH}_4^+$  è l'acido coniugato della base debole,  $\text{NH}_3$ , ed è quindi in grado di cedere un protone all'acqua secondo la reazione:



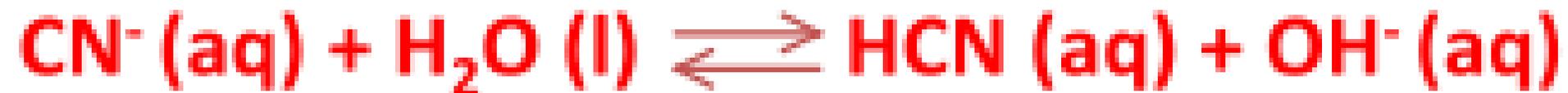
La soluzione risulterà dunque acida.

La reazione tra  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{H}_2\text{O}$  fondamentale non è diversa dalle altre reazioni acido-base.

- Oppure, quando sciogliamo in acqua del cianuro di sodio, NaCN:



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



- Lo ione cianuro si idrolizza e la soluzione risulta dunque basica.

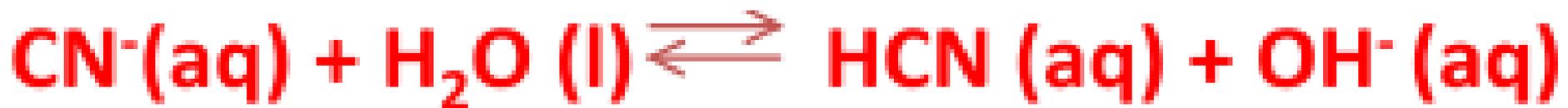
- Se entrambi gli ioni del sale sono i coniugati di un acido e di una base debole, la soluzione risulterà acida o basica a seconda se l'ione acido è più forte di quello basico (la base coniugata del catione è più debole dell'acido coniugato dell'anione) o viceversa.
- Per idrolisi si intende la reazione di uno ione con l'acqua per dare l'acido coniugato ed un ossidrile (anione di un acido debole quale  $\text{CN}^-$ ) o la base coniugata e un idrogenione (catione di una base debole quale  $\text{NH}_4^+$ ).
- Poiché i sali possono essere considerati come il prodotto di reazioni di neutralizzazione possiamo anche classificare il loro comportamento in base all'acido e alla base da cui provengono.

# Sali di acidi e basi

Sale	pH soluzione
Acido forte - base forte	Neutro
Acido forte - base debole	Acido
Acido debole - base forte	Basico
Acido debole - base debole	Acido se $K_a > K_b$
Acido debole - base debole	Basico se $K_a < K_b$

# pH di una soluzione salina

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



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

- Le costanti basiche di anioni di acidi deboli (così come le costanti acide di cationi di basi deboli, quale  $\text{NH}_4^+$ ) sono strettamente legate alle costanti acide degli acidi deboli corrispondenti.

- Infatti, per ogni coppia acido-base coniugati si ha:

$$K_a K_b = K_w$$

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

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

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

- Quindi se:

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

- Allora

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

- A esempio, sapendo che l'H<sub>2</sub>CN ha  $K_a = 4,9 \times 10^{-10}$  si ricava la  $K_b$  dello ione CN<sup>-</sup>

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

- La stessa relazione vale ovviamente per gli acidi coniugati di basi deboli.
- Ad esempio, sapendo che  $\text{NH}_3$  ha  $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$
- si ricava la  $K_a$  dello ione  $\text{NH}_4^+$

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

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

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

# Soluzioni tampone

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

- Se ad un litro di acqua pura vengono aggiunte 0,01 moli di HCl, il pH varia da 7 a 2 ( $\text{pH} = -\log(0,01) = 2,0$ ), ovvero di 5 unità. L'aggiunta della stessa quantità di HCl ad un litro di soluzione tampone può far variare il pH di circa 0,1 unità.
- Per questo motivo le soluzioni tampone sono molto importanti, anche a livello biologico. Per esempio il sangue è una soluzione tampone ed ha un pH di circa 7,4 e la sua funzione di trasportatore di ossigeno risulterebbe compromessa se tale valore dovesse variare.

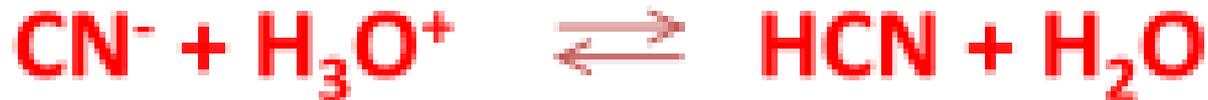
**I tamponi possono essere costituiti da:**

- un acido debole e la sua base coniugata (es. HCN/CN<sup>-</sup>)**
- una base debole e il suo acido coniugato (es. NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)**

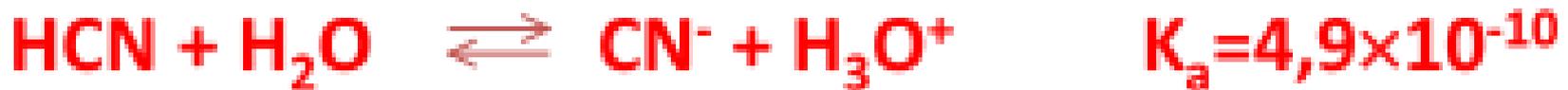
- Una soluzione tampone contiene quindi una coppia acido-base coniugata cioè un acido e la sua base coniugata in equilibrio fra di loro.
- All'aggiunta di un acido o di una base forte sposta l'equilibrio dalla parte della base o dell'acido deboli che costituiscono il tampone "assorbendo" così l'eccesso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

# Consideriamo ad esempio il tampone costituito da $\text{CN}^-$ e $\text{HCN}$ .

- Se aggiungiamo un acido forte, che libera quindi ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$ , questi reagiscono con  $\text{CN}^-$  per dare  $\text{HCN}$ , secondo la reazione:

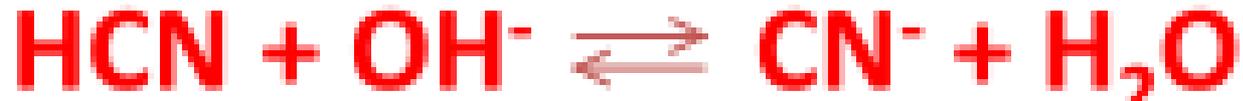


- Per valutare se gli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  vengono efficacemente sottratti consideriamo la costante di equilibrio della reazione precedente. Questa reazione è l'inverso della reazione di ionizzazione acida dell'acido cianidrico:



- Dato che  $K_a$  è molto piccola, l'equilibrio è fortemente spostato verso sinistra: tutti gli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  aggiunti reagiscono con  $\text{CN}^-$  e vengono così consumati e quindi il pH non varia.

- Consideriamo ora invece l'aggiunta di base forte al tampone costituito da  $\text{CN}^-$  e  $\text{HCN}$ . La base forte libera ioni  $\text{OH}^-$ , che reagiscono con  $\text{HCN}$  per dare  $\text{CN}^-$ , secondo la reazione:



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



- Anche la  $K_b$  è molto piccola, l'equilibrio è fortemente spostato verso sinistra: tutti gli ioni  $\text{OH}^-$  aggiunti reagiscono con  $\text{HCN}$  e vengono così consumati e quindi il pH non varia.

# Soluzioni tampone

- La risposta delle soluzione tampone all'aggiunta di acidi e basi segue il principio dell'equilibrio mobile di Le Chatelier.

**Quando un sistema all'equilibrio chimico viene perturbato mediante una variazione delle condizioni di reazione esso modifica la propria composizione all'equilibrio in modo da opporsi a tale variazione.**

- In generale, poichè le reazioni su cui si basa una soluzione tampone sono le reazioni inverse di quelle di una base debole o di un acido deboli, i rispettivi equilibri sono fortemente spostati verso i prodotti.
- Ovviamente il tampone funziona bene fino a quando le quantità di acido o base forte aggiunti rimangono inferiori alle quantità di acido e base coniugata presenti. A questo proposito si parla di **potere tampone** intendendo la quantità di acido o di base con cui il tampone può reagire prima che si produca una variazione significativa di pH.
- È importante il rapporto fra le quantità di acido e di base coniugata presenti nel tampone. Queste devono essere paragonabili (il rapporto deve essere circa 1 e può differire al massimo per un fattore 10) affinché la soluzione non perda il suo potere tampone.

# pH di una soluzione tampone

- Un'altra importante caratteristica di una soluzione tampone è il suo pH. Ricaviamo ora un'espressione generale che permetta di calcolare il pH di un tampone costituito da un generica acido debole HA e la sua base coniugata A<sup>-</sup> in concentrazioni iniziali note pari a [HA]<sub>0</sub> e [A<sup>-</sup>]<sub>0</sub>.
- L'equilibrio di dissociazione acida di HA è:



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

- Riarrangiando abbiamo:

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

- Nella relazione

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

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

- Quindi:

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

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

$$[\text{H}^+] = K_a \quad \text{cioè} \quad \text{pH} = \text{p}K_a$$

- È possibile ricavare un'equazione che fornisce direttamente il pH di una soluzione tampone.
- Prendendo il logaritmo di entrambi i membri dell'equazione precedente con il segno meno, si ha:

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

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

- che in termini generali può essere scritta:

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

- Nota come **equazione di Henderson-Hasselbalch**<sub>1</sub>

# L'equazione di Henderson-Hasselbalch

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

- Questa equazione può essere applicata al calcolo del pH di un tampone preparato a partire da una base debole e del suo acido coniugato, ad esempio  $\text{NH}_3$  e  $\text{NH}_4^+$ , tenendo presente che il  $K_a$  da introdurre nell'equazione è il  $K_a$  dell'acido coniugato, da ricavarsi secondo la  $K_a = K_w / K_b$ , dove  $K_b$  è la costante di ionizzazione basica.

# L'equazione di Henderson-Hasselbalch

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

- Spesso il problema è l'opposto di quello visto prima: non vogliamo calcolare il pH di una soluzione tampone con concentrazioni date di acido e base coniugata, ma vogliamo preparare una soluzione tampone che abbia un particolare pH. In base a quanto detto prima, cioè che il potere tampone di una soluzione è massimo quando la concentrazione della base è paragonabile con quella dell'acido, una tale situazione si realizza quando il  $\text{pK}_a$  della coppia acido-base coniugata che si sceglie è vicino al pH voluto, aggiustando poi il corretto rapporto tra [base] e [acido].

- Ad esempio, se vogliamo un tampone con pH = 4,9 possiamo selezionare un acido debole con pK<sub>a</sub> più vicino possibile a tale valore.

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

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



- Esempio: Calcolare il rapporto fra la concentrazione di acido acetico e di ione acetato necessari per preparare una soluzione tampone con pH 4,9. Il pK<sub>a</sub> dell'acido acetico è 4,77
- Applicando l'equazione di Henderson-Hasselbach si ha:

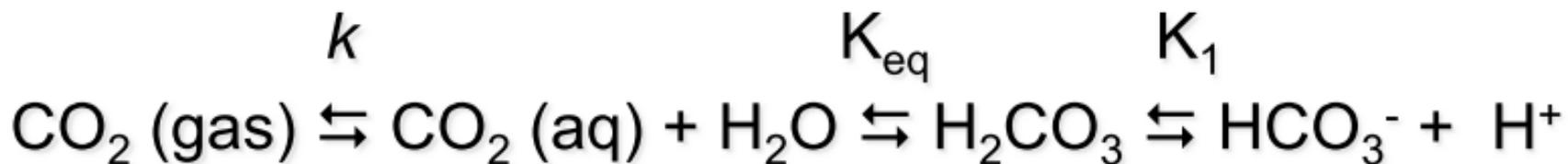
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]} \quad 4,9 = 4,77 + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4,9 - 4,77 = 0,13$$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 10^{0,13} = 1,35 \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1,35 \times [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

- Ad esempio se in un litro di soluzione mettiamo 1,0 moli di acido acetico, dobbiamo aggiungere 1,35 moli di acetato di sodio (in pratica non si può aggiungere lo ione acetato da solo ma un suo sale con una base forte quale NaOH)

# Tampone bicarbonato



La costante di dissociazione  $K_{a1}$  per la reazione  $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 1.58 \times 10^{-4}$$



$$pK'_{a1} = 6.1$$

# Riepilogo

Acido debole:  $[H_3O^+] \cong \sqrt{K_a c_a}$

Base debole:  $[OH^-] \cong \sqrt{K_b c_b}$

Sali

Idrolisi acida:

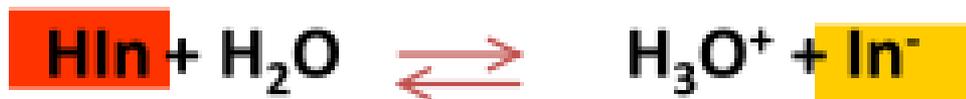
$$[H_3O^+] \cong \sqrt{\frac{K_w}{K_b} c_s}$$

Idrolisi basica:

$$[OH^-] \cong \sqrt{\frac{K_w}{K_a} c_s}$$

# INDICATORI

- Un indicatore è un acido debole o una base debole la cui forma protonata ha un colore diverso dalla forma non ionizzata.
- Esso viene aggiunto in piccole quantità ad una soluzione e può assumere colori diversi a seconda del pH della soluzione.
- Come acido debole l'indicatore HIn presenta l'equilibrio



rosso

giallo

metilarancio

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

- Poiché l'indicatore è aggiunto in piccolissima quantità,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ha un valore costante uguale a quello della soluzione alla quale si aggiunge l'indicatore e si ha

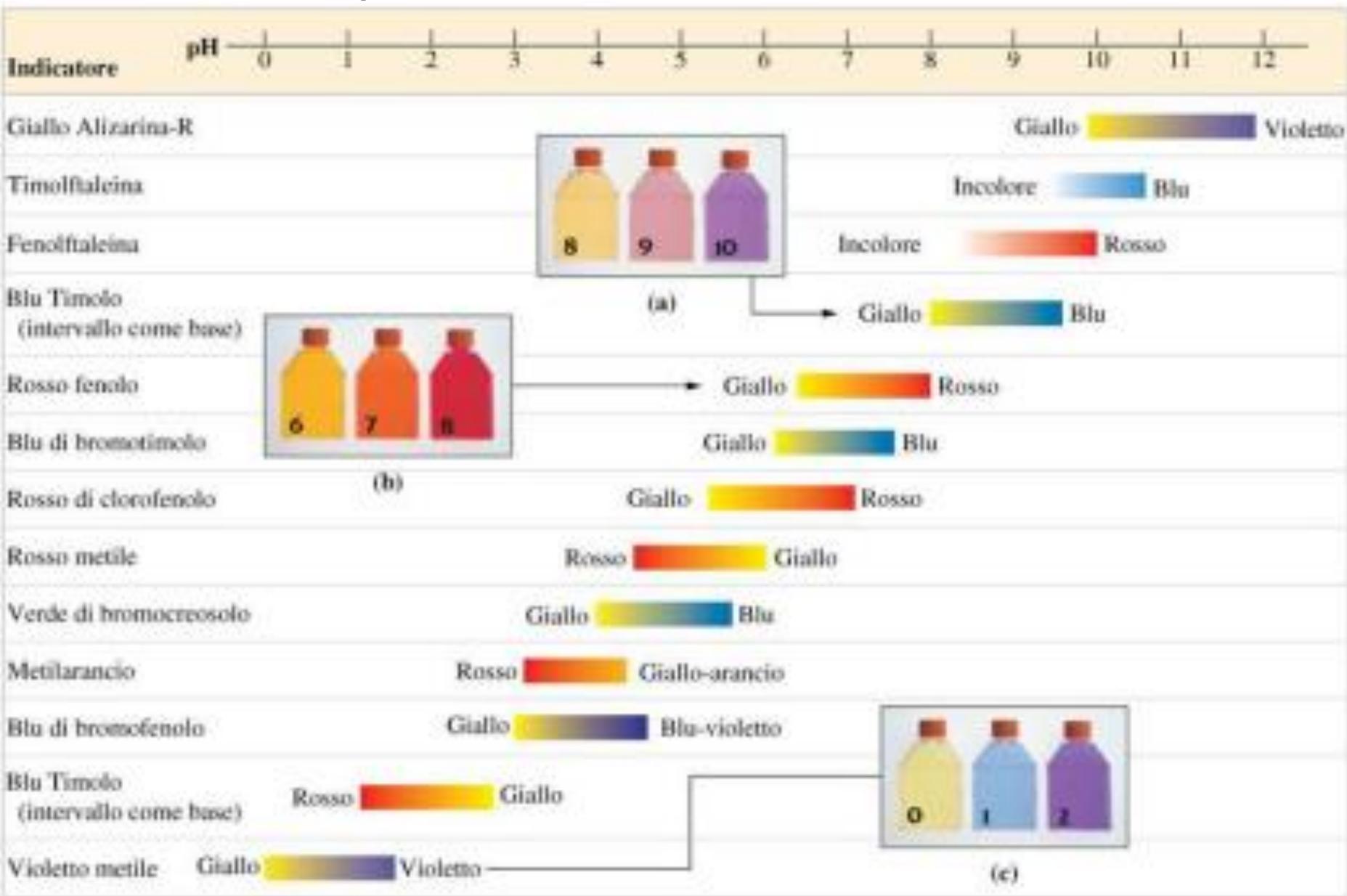
$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{In}}}$$

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

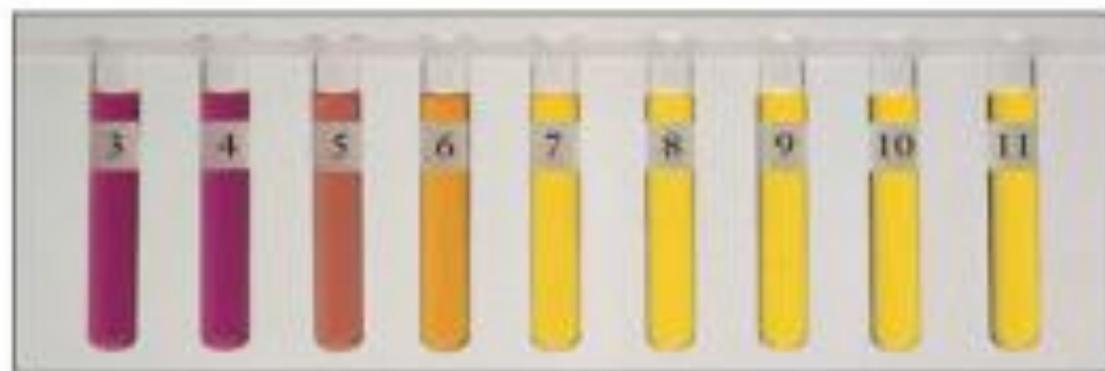
$[\text{H}_3\text{O}^+] \gg K_{\text{In}}$	$(\text{pH} < \text{p}K_{\text{In}})$	$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \gg 1$	Soluzione rossa
$[\text{H}_3\text{O}^+] \cong K_{\text{In}}$	$(\text{pH} \cong \text{p}K_{\text{In}})$	$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \cong 1$	Soluzione arancio (viraggio)
$[\text{H}_3\text{O}^+] \ll K_{\text{In}}$	$(\text{pH} > \text{p}K_{\text{In}})$	$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \ll 1$	Soluzione gialla

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

# Principali indicatori acido-base

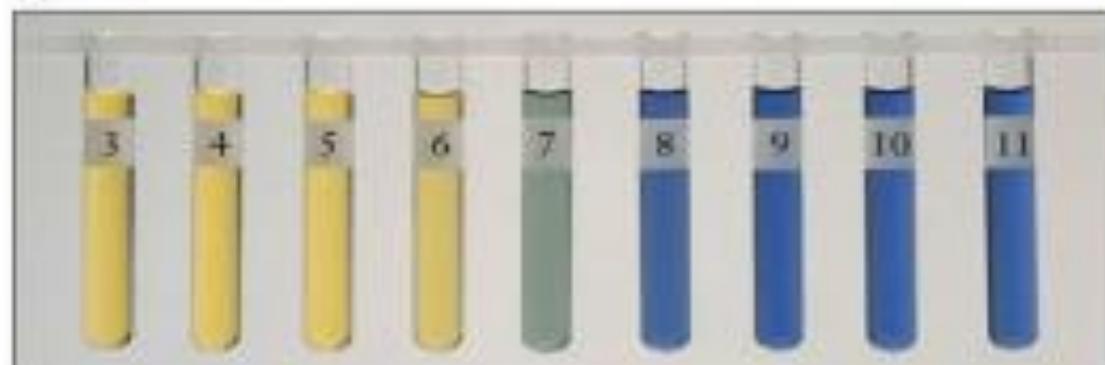


## Variazioni di colore per alcuni indicatori:



**Metilarancio**

(a)



**Blu di bromotimolo**

(b)



**Fenolftaleina**

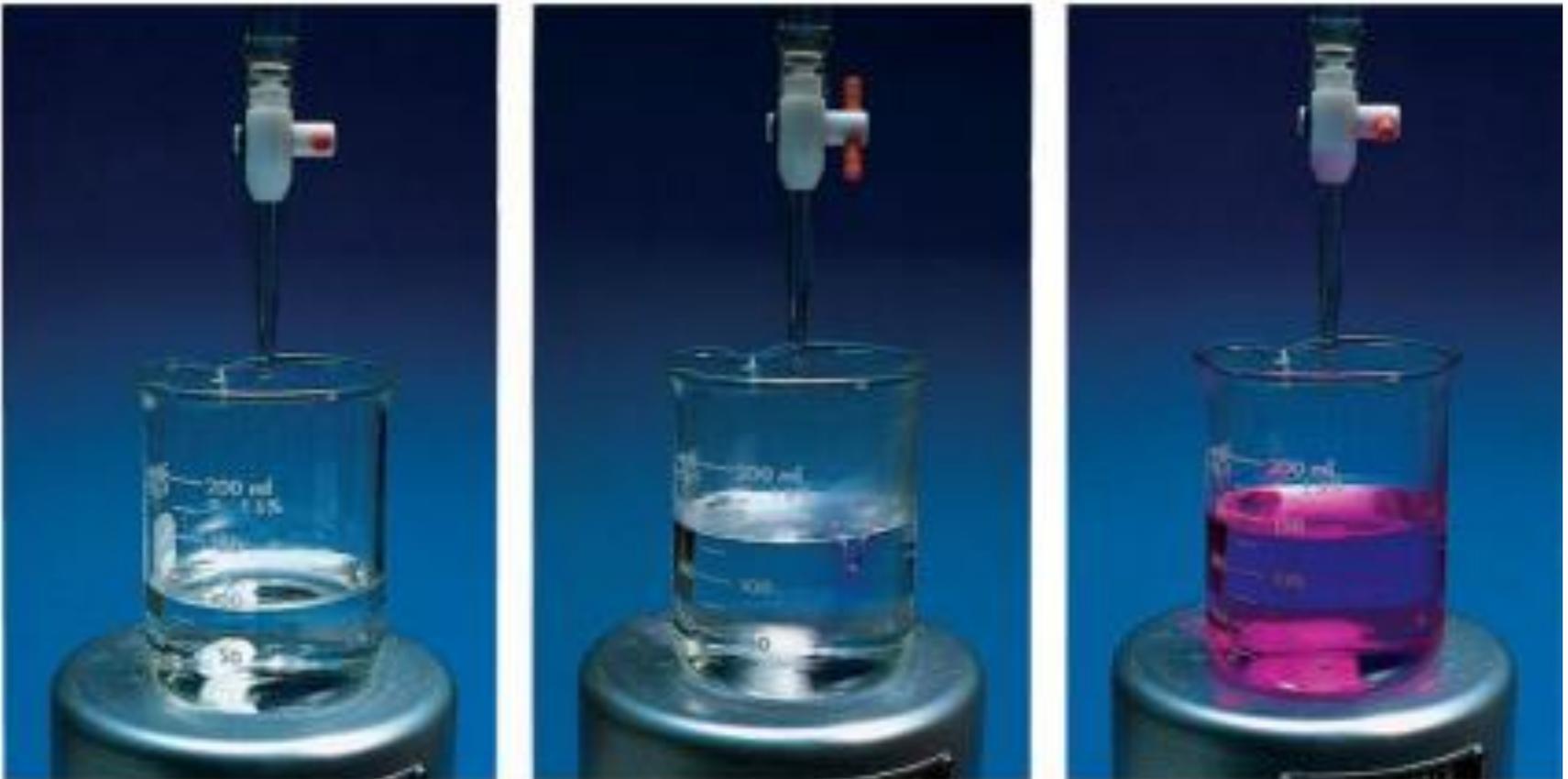
(c)

# Titolazione acido-base

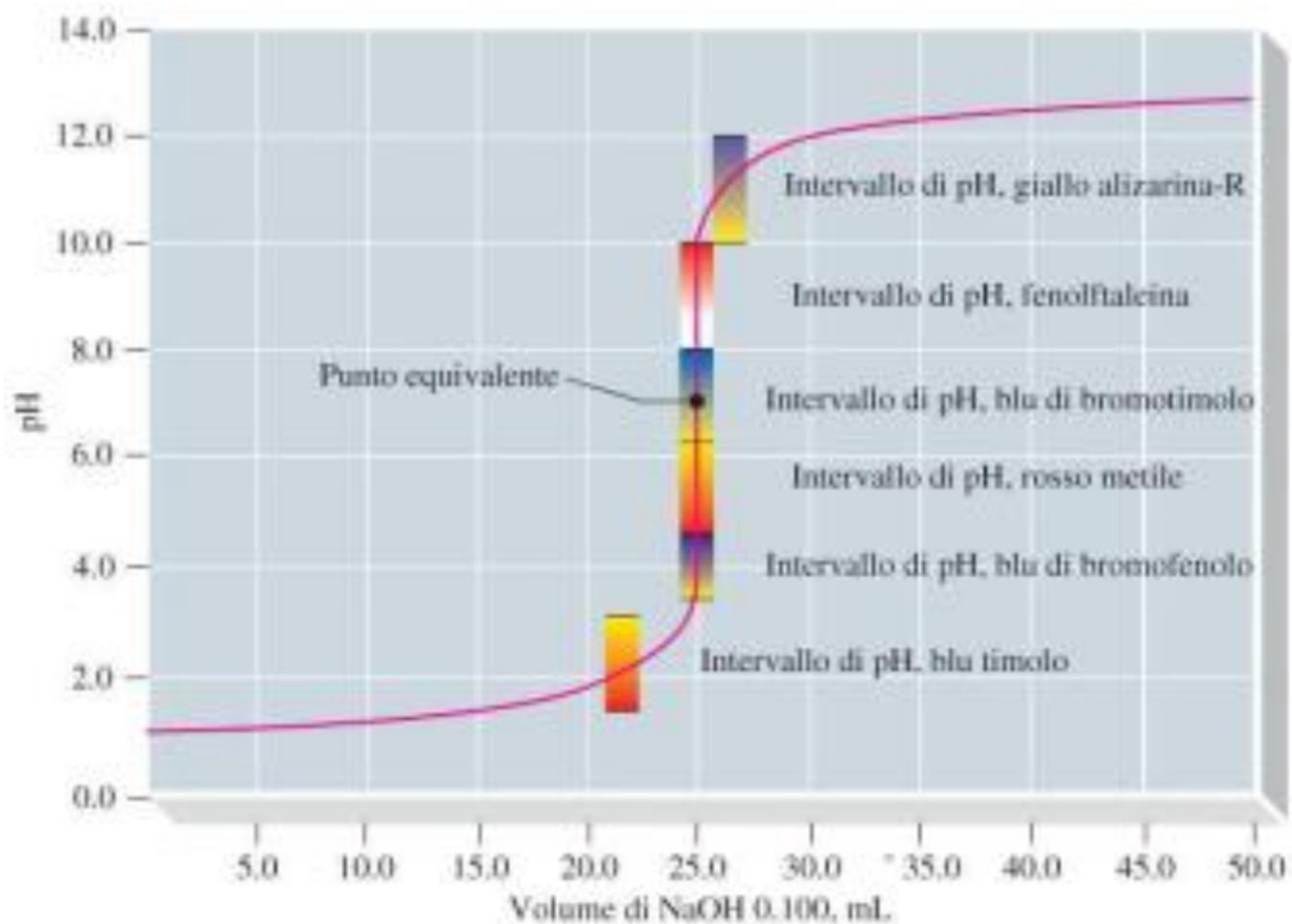
- Una titolazione acido-base è un procedimento che permette di determinare la quantità di acido (o di base) presente in una soluzione misurando il volume di una soluzione a concentrazione nota di base (o di acido) necessario per raggiungere la neutralizzazione completa.
- La soluzione di acido da titolare viene introdotta in un recipiente e la soluzione di base a concentrazione nota viene posta in una buretta graduata sopra il recipiente e aggiunta goccia a goccia fino alla neutralizzazione completa dell'acido.
- Dal volume di base aggiunto si risale immediatamente al numero di moli di base necessarie alla neutralizzazione
$$n_{\text{base}} = \text{volume} \times \text{concentrazione}$$
- che, per un acido monoprotico coincide col numero di moli di acido incognito. Per capire quando si è raggiunta la neutralizzazione si aggiunge un indicatore con viraggio a  $\text{pH} \approx 7$

# Titolazione acido base con fenolftaleina

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



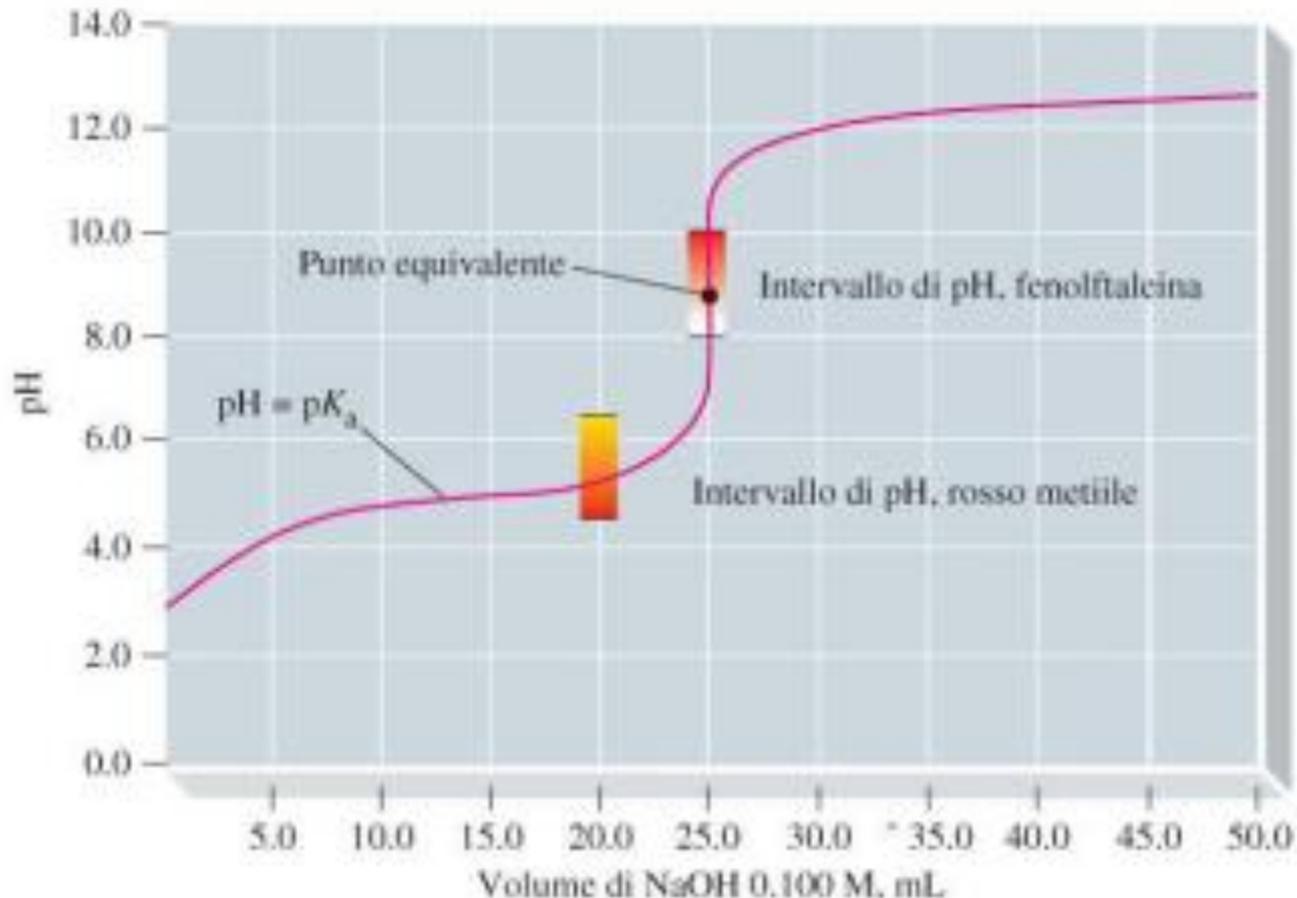
- Una curva di titolazione acido-base è un grafico in cui si riporta il pH di una soluzione di acido (o base) in funzione del volume di base (acido) aggiunta.
- Nella figura è riportata la curva di titolazione di 25ml di HCl 0.1M con NaOH 0.1M



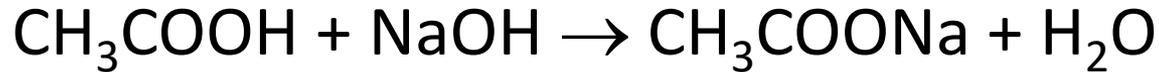
- Il **punto di equivalenza** di una titolazione è il punto che corrisponde all'aggiunta di una quantità stechiometrica di base (o acido). Per una titolazione acido-base forti il punto di equivalenza sarà a  $\text{pH}=7$ .
- Il  $\text{pH}$  all'inizio della titolazione è il  $\text{pH}$  di una soluzione di  $\text{HCl}$   $0,1 \text{ M}$  e vale quindi  $\text{pH} = -\log(0,1) = 1$
- Durante la titolazione il  $\text{pH}$  si calcola tenendo conto che il numero di moli di base aggiunte neutralizzano lo stesso numero di moli di acido: il numero di moli di acido restanti viene diviso per il volume totale (che è aumentato rispetto al valore iniziale).
- Queste considerazioni valgono anche per determinare il  $\text{pH}$  di una soluzione di un acido forte e di una base forte. Se il numero di moli di acido forte e di base forte è lo stesso la soluzione sarà neutra. Altrimenti la sostanza presente in quantità minore (come numero di moli) reagirà completamente per neutralizzare un uguale numero di moli dell'altro componente e le moli in eccesso di quest'ultimo determineranno il  $\text{pH}$ .

# Titolazione acido debole con base forte

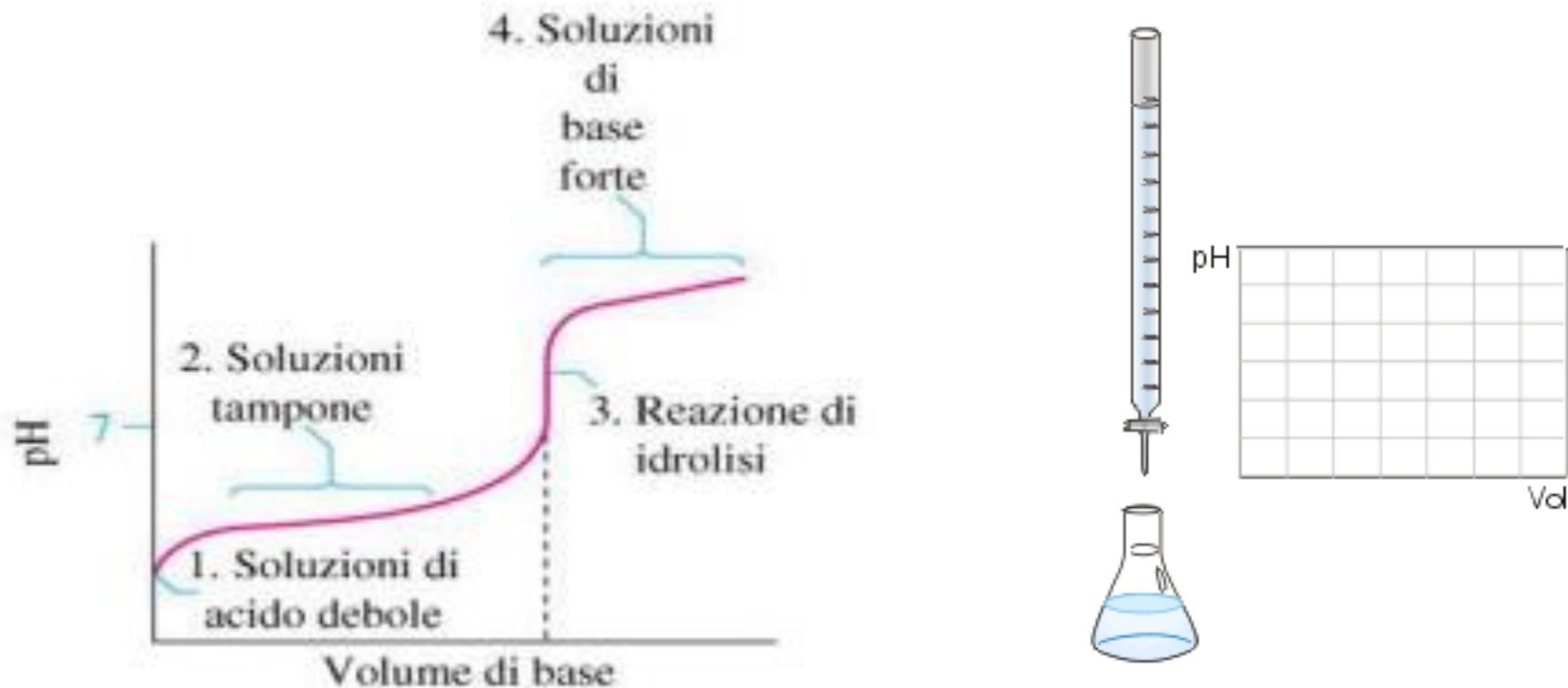
- La curva di titolazione ha una forma diversa rispetto a quella per acido e base forti. Nella figura sotto è riportata la curva di titolazione di 25 ml di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0.1 M con  $\text{NaOH}$  0.1 M



- Il calcolo del pH a varie aggiunte è complicata dal fatto che il sale che si forma durante la titolazione può dare idrolisi.
- Esempio – Titolazione di acido acetico 0,1 M con idrossido di sodio



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



# Punto di equivalenza

- E' il punto della titolazione in cui la quantità di titolante aggiunta è esattamente quella richiesta dalla reazione stechiometrica con l'analita (cioè è stechiometricamente equivalente)

In una titolazione:  $C_0 V_0 = C V$

Dove:  $C_0$  : concentrazione molare iniziale della soluzione titolata

$V_0$  : volume iniziale di soluzione titolata (non necessariamente noto)

$C$  : concentrazione molare della soluzione di titolante T aggiunta

$V$  : volume di titolante aggiunto nel corso della titolazione (variabile indipendente di titolazione).

Al punto equivalente:

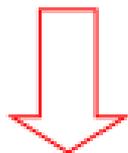
$$C_0 V_0 = C V_E$$

Dove  $V_E$  = volume di equivalenza

# PUNTO FINALE (PF) o punto di fine titolazione

- E' il volume (sperimentale!) di titolante a cui si arresta la titolazione, in base ad una variazione improvvisa di una proprietà fisica o chimica della soluzione.
- Tale variazione può essere rivelata per mezzo di indicatori colorati, o mediante comparsa di un precipitato, o la variazione di una proprietà chimico-fisica (es:conducibilità, pH, assorbanza,etc)

**NB:** PE è un punto teorico  
PF è l'approssimazione sperimentale di PE



La differenza tra PE e PF costituisce l'errore di titolazione (E)

$$E = \frac{V_{PF} - V_{PE}}{V_{PE}}$$