

Cap.11

Reazioni di idrolisi - Soluzioni saline

I **sali**, che allo stato solido posseggono un reticolo ionico, sono composti ionici ottenibili dalla reazione di neutralizzazione di un acido + una base. Sono **elettroliti forti** e i loro **ioni** (come tutti gli ioni), in acqua, risultano **solvatati**.

Alcuni di essi (**Li⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, I⁻**, etc.) restano come tali anche dopo la solvatazione, essendo acidi coniugati di basi molto forti o basi coniugate di acidi molto forti; perciò non provocano nessuna variazione di pH.

Altri invece possono reagire con molecole d'acqua di solvatazione secondo reazioni acido-base: il fenomeno, usualmente indicato come **idrolisi** (dal greco = rottura dell'acqua), porta ad una variazione del pH della soluzione.

Per esempio danno luogo a soluzioni con:

pH = 7 cloruro di sodio **NaCl**, nitrato di potassio **KNO₃**, perclorato di litio **LiClO₄**, etc.

pH > 7 acetato di sodio **CH₃COONa**, cianuro di potassio **KCN**, fluoruro di potassio **KF**, etc.

pH < 7 nitrato di ammonio **NH₄NO₃**, cloruro di ammonio **NH₄Cl**, etc.

Si può interpretare ciò che succede in soluzione in base alla teoria di Brønsted-Lowry.

ESEMPIO 1. Soluzione di acetato di sodio.

In soluzione risulta completamente dissociato:



Na⁺, solvatato, non reagisce con l'H₂O (è un acido debolissimo, coniugato di una base forte), mentre **Ac⁻** (è la base coniugata di un acido debole) reagisce con l'acqua per riformare l'acido secondo la reazione:



ed essendoci un aumento di ioni idrossido, il **pH aumenta**.

Chiamiamo **costanti di idrolisi K_i** le costanti di equilibrio delle reazioni indicate (la **[H₂O]** è conglobata nella **K**). Si può facilmente dimostrare che

$$K_i = K_w / K_a$$

Infatti dalla reazione di idrolisi $\text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{AcH} + \text{OH}^-$ regolata dalla costante K_i

$$K_i = \frac{[\text{AcH}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]}$$

Moltiplichiamo numeratore e denominatore per **[H₃O⁺]**, da cui si ottiene

$$K_i = \frac{[\text{AcH}][\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

ESEMPIO 2. Soluzione di nitrato d'ammonio:



NO_3^- , solvatato, **non** reagisce con l' H_2O (è una base debolissima, coniugata di un acido forte), NH_4^+ invece reagisce con l' H_2O (è l'acido coniugato di una base debole):



ed essendoci un aumento di ioni idrossonio, il **pH diminuisce**.

Si ricava che l'idrolisi è regolata dalla costante

$$K_i = K_w/K_b \text{ (ove } K_b = \text{costante di } \text{NH}_3\text{)}.$$

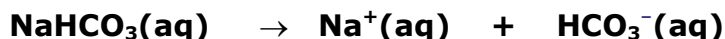
Normalmente gli ioni acetato Ac^- e NH_4^+ che reagiscono (negli esempi 1-2) sono basi e acidi deboli, ma sufficienti per provocare alte variazioni di **pH**.

(Sali formalmente prodotti da un acido debole con base debole, es. acetato d'ammonio $\text{CH}_3\text{COONH}_4$) **non** verranno considerati).

Per **qualsiasi coppia coniugata acido – base** vale la relazione: $K_a K_b = K_w$

Esercizio. Valutare qualitativamente il pH di una soluzione di NaHCO_3 (idrogenocarbonato di sodio, comunemente noto come "bicarbonato di sodio")

Valutiamo gli equilibri che si instaurano in soluzione. Il sale si dissocia completamente,



Successivamente lo ione HCO_3^- può dare reazione di idrolisi e l'equilibrio è regolato dalla costante di idrolisi, $K_i = K_w/K_1$ (K_1 = prima costante di dissociazione dell'ac. carbonico):



$$K_i = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_w}{K_1} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.4 \times 10^{-7}} = 2.27 \times 10^{-8}$$

ma lo ione HCO_3^- può comportarsi anche da acido debole



e l'equilibrio è regolato dalla seconda costante di dissociazione dell'ac. carbonico, K_2 :

$$K_2 (\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4.7 \times 10^{-11}$$

Dei due equilibri descritti, predomina la **reazione** di idrolisi (evidenziata) poiché la K_i è maggiore della K_2 e **la soluzione pertanto risulta basica**

NaHCO_3 viene usato per combattere l'acidità di stomaco!

L' H_2CO_3 che si forma non è stabile e si dissocia in H_2O e CO_2 (quest'ultimo responsabile dell'effervescenza della soluzione). $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g}) \uparrow$

Esercizio

Calcolare il pH di una soluzione di cloruro di ammonio 0.178 M ($K_b \text{ NH}_3 = 1.78 \times 10^{-5}$).

Le reazioni che avvengono in soluzione sono



$$K_i = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.78 \times 10^{-5}} = 5.62 \times 10^{-10} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{x^2}{0.178 - x}$$

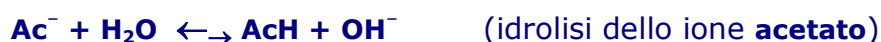
Sostituendo e trascurando x al denominatore. Infatti K_i è molto piccola, e la conc. di $[\text{H}_3\text{O}^+]$ prodotta dalla reazione di idrolisi è trascurabile

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{5.62 \times 10^{-10} \times 0.178 \text{ M}} = 1 \times 10^{-5} \quad \text{pH} = 5.00$$

Esercizio

Calcolare il pH di una soluzione di acetato di sodio 0.015 M a 25 °C ($K_a \text{ acido acetico} = 1.80 \times 10^{-5}$).

Le reazioni che avvengono in soluzione sono



$$K_i = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10} = \frac{[\text{AcH}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} = \frac{x^2}{0.015 - x}$$

Sostituendo e trascurando x al denominatore. Infatti K_i è molto piccola, e la conc. di $[\text{OH}^-]$ prodotta dalla reazione di idrolisi è trascurabile

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{5.6 \times 10^{-10} \times 0.015 \text{ M}} = 2.9 \times 10^{-6} \quad \text{pOH} = 5.53$$
$$\text{pH} = 14 - 5.53 = 8.47$$

Soluzioni tampone

Le **soluzioni tampone** sono soluzioni che non variano apprezzabilmente il pH a seguito di aggiunte di piccole quantità di acido (o base).

Una soluzione tampone è costituita da **un acido debole HA e un suo sale** (che contiene quindi la sua base coniugata, A^-) oppure da **una base debole B e un suo sale** (che contiene quindi il suo acido coniugato, BH^+).

Nell'ottica della teoria di Bronsted e Lowry, **le soluzioni tampone sono costituite da una coppia acido-base coniugata debole.**

La loro importanza è enorme, in particolare nei sistemi biologici: il sangue umano per esempio ha $pH \cong 7,4$ e non varia che di pochi centesimi di unità di pH, anche in condizioni drammatiche: è infatti "tamponato". Se così non fosse, molte reazioni essenziali per la vita verrebbero modificate o rese impossibili, con conseguenze irreparabili (l'acidosi del sangue è molto pericolosa).

SOLUZIONE TAMPONE costituita da acido acetico con concentrazione C_A e il suo sale sodico con concentrazione C_S

Il sale si dissocia completamente:



L'acido è dissociato secondo l'equilibrio:



Nella quale a CH_3COO^- è stata aggiunta la concentrazione (C_S) proveniente dal sale. Approssimando, $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_A - x = C_A$ (dato che l'acido è debole, perciò si dissocia in minima parte, e inoltre è presente CH_3COO^- che tende a far regredire la già bassa dissociazione dell'acido) e $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_S + x = C_S$.

Sostituendo nella K_a di equilibrio dell'acido questi valori, otteniamo

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \text{e riarrangiando} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a C_A / C_S$$

Da cui

$$pH = pK_a + \log C_S / C_A$$

NOTA: Un "buon" tampone ha un rapporto C_A/C_S compreso tra 0.1 e 10, e il pH della soluzione tampone è determinato principalmente dal valore della costante acida K_a .

Nella preparazione di un tampone a $pH=5$, si farà quindi uso di un acido debole con $K_a = ca. 10^{-5}$, se $pH=7$ acido debole con $K_a = 10^{-7}$, etc.

Se vengono aggiunte alla soluzione quantità relativamente piccole di acido o di base (rispetto alla quantità del tampone), queste danno reazione quantitativa con A^- o con HA ; il rapporto C_A/C_S cambia solo di poco, e il cambiamento sul pH risulta perciò modesto.

NOTA: Anche una eventuale diluizione (purché non eccessiva) non porta a variazioni di pH, in quanto il rapporto C_A/C_S non cambia.

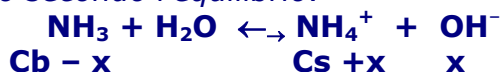
Il sistema sarà in grado di "tamponare" quantità tanto maggiori di acido o di base, quanto maggiori sono C_A e C_S (non il loro rapporto !). Si parla, in questa ottica, di **potere tamponante**.

SOLUZIONE TAMPONE costituita da ammoniaca con concentrazione C_B e il suo sale (NH_4Cl) con concentrazione C_S

Il sale si dissocia completamente:



L'ammoniaca è dissociato secondo l'equilibrio:



Nella quale a NH_4^+ è stata aggiunta la concentrazione (C_S) proveniente dal sale. Approssimando, $[NH_3] = C_b - x = C_b$ (dato che la base è debole, perciò si dissocia in minima parte, e inoltre è presente NH_4^+ che tende a far regredire la già bassa dissociazione dell'acido) e $[NH_4^+] = C_S + x = C_S$.

Sostituendo nella K_a di equilibrio dell'acido questi valori, otteniamo

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \quad \text{e riarrangiando} \quad [OH^-] = K_b C_b / C_S$$

Da cui

$$pOH = pK_b + \log C_S / C_b$$

NOTA: Un "buon" tampone ha un rapporto C_b / C_S compreso tra 0.1 e 10, e il pH della soluzione tampone è determinato principalmente dal valore della costante acida K_b .

Casi particolari: Tamponi costituiti da due sali

Dei due (che sali saranno completamente dissociati), uno funziona da acido, l'altro da base coniugata (coppia coniugata acido/base di Bronsted-Lowry. E' il caso di...

----- soluzione contenente i sali **NaH₂PO₄ / Na₂HPO₄**

Questi si dissociano completamente e gli anioni **H₂PO₄⁻ / HPO₄²⁻** costituiscono una coppia acido/base coniugata e quindi una soluzione tampone regolata dalla K_2 dell'acido fosforico ($K_2 = 6.2 \times 10^{-8}$), quindi attorno a pH=7.

E' usato per soluzioni da tamponare a pH fisiologico.

----- soluzione contenente i sali **NaHSO₄ / Na₂SO₄**

Questi si dissociano completamente e gli anioni **HSO₄⁻ / SO₄²⁻** costituiscono una coppia acido/base coniugata e quindi una soluzione tampone regolata dalla K per la seconda ionizzazione dell'ac. solforico ($K = 2.0 \times 10^{-2}$), quindi attorno a pH=2.

La relazione

pH = pK_a + log C_S/C_A è nota come equazione di Henderson-Hasselbalch

Come si prepara una soluzione tampone ?

a) Si introduce direttamente in soluzione l'acido (o la base) debole e il suo sale. Ad esempio: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$, oppure $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$. In questo caso le concentrazioni dell'acido e della base coniugata sono immediatamente note, essendo equivalenti alle concentrazioni analitiche dell'acido e del sale.

b) Si miscela l'acido debole e una base forte (in quantità minore) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$ (in difetto) generano il sale $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$

...oppure si aggiunge la base debole ad un acido forte

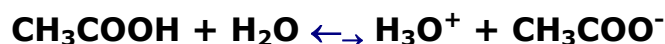
$\text{NH}_3 + \text{HCl}$ (in difetto) generano il sale NH_4Cl

Le concentrazioni dei componenti il tampone saranno calcolate tenendo conto della stechiometria della reazione.

NOTA: si sceglierà una coppia con la pK_a più vicina possibile al pH da realizzare

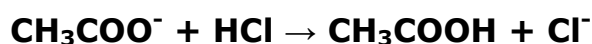
Come funziona una soluzione tampone ?

Supponiamo di avere preparato una soluzione contenente **acido acetico e ioni acetato** alla stessa concentrazione: **0.1 M**. Consideriamo l'equilibrio acido-base in soluzione:



Poiché la concentrazione dell'acido acetico è uguale a quella dell'acetato, la $[\text{H}^+] = K_a$ dell'acido (vedi 1.1) e $\text{pH} = \text{p}K_a$ (ovvero **4.74**).

Se aggiungiamo un **acido forte**, ad esempio HCl, ad una concentrazione 0.01 M, questo reagirà con gli ioni acetato secondo la reazione:



Conc iniziali	0.1	0.01	0.1
Conc finali	0.09	-	0.11

L'acido aggiunto è quindi completamente "neutralizzato" dagli ioni acetato, presenti in largo eccesso rispetto all'HCl, e si forma una quantità di acido acetico (e di ioni cloruro) pari alla quantità di HCl aggiunto.

Se aggiungiamo una **base forte**, ad esempio NaOH, ad una concentrazione di 0.01 M, questa reagirà con l'acido acetico secondo la reazione:



Conc iniziali	0.1	0.01	0.1
Conc finali	0.09	-	0.11

Il risultato è perfettamente "speculare" al caso dell'aggiunta dell'acido forte: la base aggiunta è totalmente "neutralizzata" dall'acido acetico, la cui conc. si riduce a $0.1 - 0.01 = 0.09$ M; la concentrazione dell'acetato sale invece a $0.1 + 0.01 = 0.11$ M.

La $[\text{H}_3\text{O}^+]$ diventa 1.47×10^{-5} e il pH **4.83** (0.09 unità in più rispetto a quello iniziale).

Se avessimo aggiunto la stessa quantità di base forte all'acqua pura, il pH sarebbe variato da 7 a 12.

Esempio

Valutiamo l'effetto dell'aggiunta di 1 mL di HCl 1M in

a)- in 1 L di acqua

b)- in 1 L di soluzione tampone costituita da Acido Acetico/ Acetato entrambi in concentrazione 0.01 M

Moli di HCl aggiunto = $1 \times 10^{-3} \times 1M = 1 \times 10^{-3}$ moli e quindi in 1L

$$[H_3O^+] = [HCl] = 10^{-3} \text{ moli/L}$$

a) In 1L di acqua il pH varia da 7 → 3

b) Nella soluzione tampone iniziale

$$[H_3O^+] = \frac{K_a C_a}{C_s} = \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 0.01}{0.01} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.74$$

Dopo l'aggiunta di HCl,

$$[H_3O^+] = \frac{K_a C_a}{C_s} = \frac{1.8 \times 10^{-5} \times (0.01 + 0.001)}{(0.01 - 0.001)} = 2.20 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.66$$

b) In 1L di soluzione tampone il pH varia da 4.74 → 4.66

NOTA: La variazione risulterebbe minore se le concentrazioni dell'acido acetico e acetato fossero più alte (maggior potere tamponante).

Ad esempio per concentrazioni $C_a = C_s = 0.1M$, il pH calcolato dopo l'aggiunta è 4.736.

Protonazione di un farmaco ad un pH definito

L'eq di Henderson-Hasselbalch permette di valutare la forma (indissociata o dissociata) di un farmaco (spesso una molecola organica, acido base debole) in ambiente biologico. L'equilibrio



sarà determinato dal pH dell'ambiente

Ad esempio, l'**aspirina** è un acido debole con pK_a di 3.4. Calcolare il rapporto tra la base coniugata e l'acido nel *sangue* il cui pH è pari a 7.4 e nello *stomaco* il cui pH è pari a 1.4. Applichiamo l'equazione di Henderson-Hasselbalch ad entrambi i casi:

$$\text{A pH} = 7.4 \text{ si ha:} \quad 7.4 = 3.4 + \log [A^-]/[HA]$$

$$4.0 = \log [A^-]/[HA]$$

$$\text{Da cui } [A^-]/[HA] = 10^{4.0} = 10000$$

Ciò implica che la base coniugata A^- ha una concentrazione 10000 volte superiore rispetto a quella di HA

$$\text{A pH} = 1.4 \text{ si ha:} \quad 1.4 = 3.4 + \log [A^-]/[HA]$$

$$- 2.0 = \log [A^-]/[HA]$$

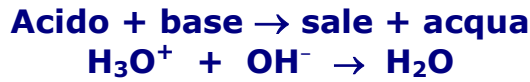
$$\text{Da cui } [A^-]/[HA] = 10^{-2.0} = 0.010$$

Quindi HA ha una concentrazione 100 volte superiore a quella di A^-

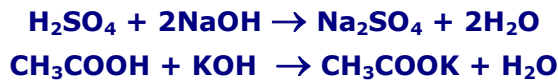
Titolazioni acido-base

E' una tecnica analitica molto usata nei laboratori chimici **per determinare la concentrazione** (o **titolo**) di un acido (o di una base) per mezzo di un volume noto di base (o acido) a concentrazione nota.

La reazione che avviene è una **reazione di neutralizzazione**



Ad esempio:



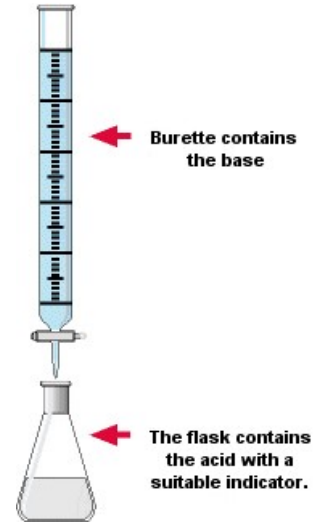
La reazione di neutralizzazione ha una costante di equilibrio $K = 1/K_w = 10^{14}$, e la reazione è completamente spostata va destra.

In una reazione di titolazione di un volume V_a di acido HCl di cui **non** si conosce la concentrazione (M_a mol/L) con un volume noto V_b di NaOH (di cui è nota la concentrazione (M_b), varrà la seguente relazione,

$$V_{\text{acido}} \times M_{\text{acido}} = V_{\text{base}} \times M_{\text{base}}$$

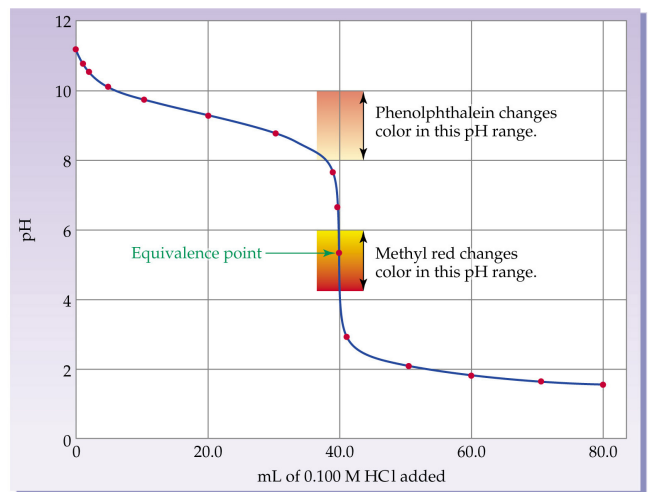
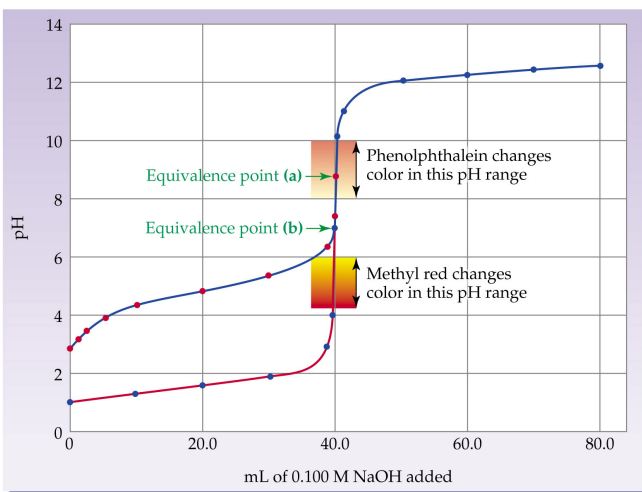
da cui:

$$M_{\text{acido}} = \frac{V_{\text{base}} \times M_{\text{base}}}{V_{\text{acido}}}$$



Variazione del pH in funzione dei mL di NaOH aggiunti in una titolazione di un acido forte (es. HCl, curva inf.) con NaOH e acido debole (curva sup.) con NaOH.

Variazione del pH in funzione dei mL di HCl aggiunti in una titolazione di una base debole (es NH₃) con HCl.



Indicatori acido-base

Gli **indicatori acido-base** sono acidi (o basi) deboli che presentano colori diversi nella forma **indissociata acida (HIn)** e in quella **basica (In⁻)**. Poiché ne basta una concentrazione bassissima per evidenziare il viraggio (variazione di colore), essi non influenzano il pH della soluzione. Indichiamo con **HIn** un generico indicatore acido:



Equilibrio regolato dalla costante K_{In} :

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

riarrangiando:

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

Il rapporto $[\text{In}^-] / [\text{HIn}]$ è influenzato dal pH della soluzione e questa assumerà il colore di **HIn** quando il rapporto è **<0,1**; il colore di **In⁻** quando il rapporto è **>10**.

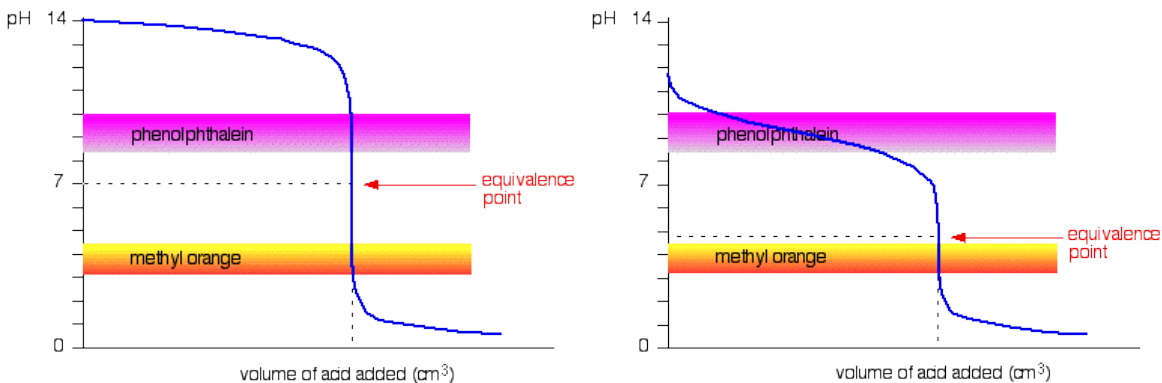
L'indicatore cambia colore quando il pH della soluzione = pK_{In} !

Le caratteristiche degli indicatori sono riportate in tabelle con le rispettive pK_{In} (l'intervallo di ± 1 unità di pH in cui avviene il cambio di colore).

Nome	Intervallo	Variazione di colore (da pH più basso a pH più alto)
blu timolo	1.2-2.8	dal rosso al giallo
arancio di metile	3.2-4.4	dal rosso al giallo
blu bromotimolo	6.0-7.6	dal giallo al blu
tornasole	4.7-8.3	dal rosso al blu
rosso cresolo	7.0-8.8	dal giallo al rosso
fenolftaleina	8.2-10.0	da incolore a rosa

Gli indicatori sono perciò molto utili **nelle titolazioni acido-base** per valutare il punto di equivalenza, punto in cui l'acido è completamente neutralizzato dalla base (o viceversa). Il punto sperimentale è il punto finale. (v. figura)

Si sceglie un indicatore che abbia il pK_{In} quanto più prossimo al pH del punto equivalente



Nel primo caso (base forte titolata con acido forte) entrambi gli indicatori sono utili per la determinazione del punto d'equivalenza. Nel secondo caso (base debole titolata con acido forte) è utilizzabile solo l'indicatore metilarancio (methylorange).

Esercizio

- a) Calcolare il pH di una soluzione di 50 mL di CH_3COOH 0.1 M (Ca , $\text{Ka} = 1.8 \times 10^{-5}$) e dopo che sono stati aggiunti:
- b) 25 mL di NaOH 0.1 M
 - c) 50 mL di NaOH 0.1 M
 - d) 80 mL di NaOH 0.1 M

E un esempio di calcolo che simula una titolazione acido debole con base forte.

- a) All'inizio, la soluzione contiene un acido debole
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = (\text{Ka Ca})^{1/2} = (1.8 \times 10^{-5} \times 0.1)^{1/2} = 1.34 \times 10^{-3}$

$$\text{pH} = 2.87$$

- b) Si calcolano le moli di acido e base nella soluzione dalla relazione Volume x Molarità

	CH_3COOH	+	NaOH	\rightarrow	CH_3COONa	+ H_2O
stato iniz	5×10^{-3}		2.5×10^{-3}			
stato finale	2.5×10^{-3}		0		2.5×10^{-3}	

Si è realizzata una soluzione tampone (Vol soluzione = 75 mL)

$$\text{Conc} [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{2.5 \times 10^{-3}}{75 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.033 \text{ M}$$

$$\text{Conc} [\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{2.5 \times 10^{-3}}{75 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.033 \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\text{Ka Ca}}{\text{Cs}} = \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 0.033}{0.033} = 1.8 \times 10^{-5} \quad \text{pH} = 4.74$$

ho neutralizzato esattamente metà dell'acido di partenza (**punto di semiequivalenza**), ho un tampone equimolare $\text{Ca} = \text{Cs}$, $\text{pH} = \text{pKa}$.

- c) Vol soluzione = 100 mL

	CH_3COOH	+	NaOH	\rightarrow	CH_3COONa	+ H_2O
stato iniz	5×10^{-3}		5×10^{-3}			
stato finale	0		0		5×10^{-3}	

La soluzione è al punto di equivalenza. Il sale formatosi dà idrolisi.

$$\text{Conc} [\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{5 \times 10^{-3}}{100 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.05 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{\text{Kw Cs}}{\text{Ka}}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \times 0.05}{1.8 \times 10^{-5}}} = 5.27 \times 10^{-6} \quad \text{pOH} = 5.28, \text{pH} = 8.72$$

- d) Vol soluzione = 130 mL, oltre il punto di equivalenza il pH si calcola dalla conc di NaOH in eccesso, trascurando l'idrolisi del sale.

	CH_3COOH	+	NaOH	\rightarrow	CH_3COONa	+ H_2O
stato iniz	5×10^{-3}		8×10^{-3}			
stato finale	0		3×10^{-3}		5×10^{-3}	

$$\text{Conc} [\text{NaOH}] = \frac{3 \times 10^{-3}}{130 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.023 \text{ M} \quad \text{pOH} = 1.64, \text{pH} = 12.36$$

Esercizio da svolgere. Calcolare il pH di una soluzione di NH_3 (50 mL, 0.1 M) a cui sono aggiunti:

- a) 30 mL, b) 50 mL e c) 80 mL di HCl 0.1 M. ($\text{Kb}_{\text{NH}_3} = 1.8 \times 10^{-5}$)

Schemi riassuntivi per il calcolo del pH

Soluzione di acidi forti (o basi forti)

Il calcolo per determinare le concentrazioni di $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ o di $\text{OH}^-(\text{aq})$ in soluzioni di acidi (o basi forti) è molto facile, perché le quantità di $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ o di $\text{OH}^-(\text{aq})$ prodotta dipende solo dalla quantità di acido (o base) forte sciolta in acqua.

Esempi HCl 0.010 M $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = 0.010 \text{ M}$ $\text{pH} = 2$
 NaOH 0.020 M $[\text{OH}^-(\text{aq})] = 0.020 \text{ M}$ $\text{pOH} = 1.70, \text{pH} = 12.3$

Soluzione di acido debole con concentrazione iniziale C_a . L'equilibrio in soluzione è :



$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AcH}]} = \frac{x^2}{C_a - x} \cong \frac{x^2}{C_a} \quad \text{da cui si ricava } x, [\text{H}_3\text{O}^+]$$

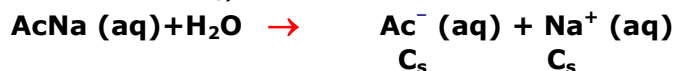
Soluzione di base debole con concentrazione iniziale C_b . L'equilibrio in soluzione è :



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{x^2}{C_b - x} \cong \frac{x^2}{C_b} \quad \text{da cui si ricava } x, [\text{OH}^-]$$

Soluzioni di sali. Reazioni di idrolisi. Idrolisi è un termine generale dato alla reazione di una sostanza con l'acqua, ed è applicato a una reazione in cui, a seguito della dissoluzione di un **sale**, il pH cambia rispetto al valore di 7 (soluzione neutra).

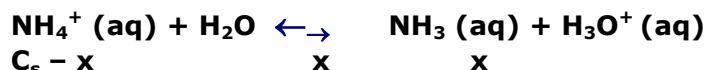
Se il sale a concentrazione C_0 è ottenuto (formalmente) da un acido debole e una base forte, lo ione Ac^- (a concentrazione C_0) tende a riformare l'acido debole:



$$K_i = \frac{[\text{AcH}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} = \frac{x^2}{C_s - x} = \frac{K_w}{K_a} \quad \frac{K_w}{K_a} \cong \frac{x^2}{C_0}$$

...da cui si ricava $x, [\text{OH}^-]$, e la soluzione risulterà pertanto basica.

In modo analogo, se il sale è ottenuto (formalmente) da una base debole e un acido forte (esempio NH_4Cl), lo ione NH_4^+ (a concentrazione C_0) tende a riformare la base debole:



$$K_i = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{x^2}{C_s - x} = \frac{K_w}{K_b} \quad \frac{K_w}{K_b} \cong \frac{x^2}{C_0}$$

...da cui si ricava x , $[H_3O^+]$, e la soluzione risulterà acida.

Soluzioni tampone. Un tampone è una soluzione il cui pH varia di poco per aggiunta di quantità moderate di acidi o basi anche forti.

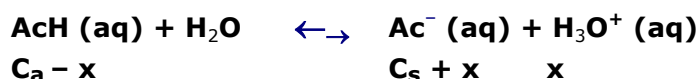
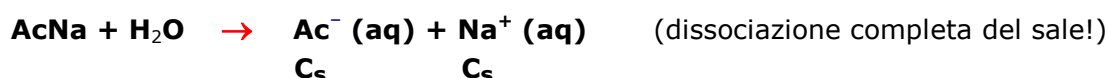
E' costituita da

un **acido debole** di Bronsted/Lowry e da un **suo sale** (che contiene la sua **base coniugata**), entrambi in concentrazione non trascurabile.

...oppure da una **base debole** di Bronsted/Lowry e da un **suo sale** (che contiene il suo **acido coniugato**), entrambi in concentrazione non trascurabile.

◆ Acido debole **AcH** con concentrazione C_a e un suo sale **AcNa** (che contiene la base coniugata Ac^-) di concentrazione C_s .

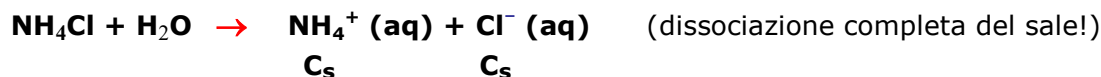
Esempio: acido acetico/acetato di sodio, tampone pH = ca. 5



$$K_a = \frac{[Ac^-][H_3O^+]}{[AcH]} = \frac{(C_s + x)x}{(C_a - x)} \cong \frac{C_s x}{C_a} \quad x = [H_3O^+] = \frac{C_a K_a}{C_s}$$

◆ Base debole con concentrazione C_b e un suo sale (che contiene l'acido coniugato) di concentrazione C_s .

Esempio: ammoniaca/cloruro di ammonio, tampone pH = ca. 10



$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{(C_s + x)x}{C_b - x} \cong \frac{C_s x}{C_b} \quad x = [OH^-] = \frac{C_b K_b}{C_s}$$

Esercizi

1) Consideriamo la titolazione di CH_3COOH (acido acetico) in un bicchiere con una soluzione di KOH (nella buretta). Sottolineare quali sono le specie che determinano il pH nei seguenti punti della titolazione.

- | | |
|------------------------------|--|
| a) all'inizio | $CH_3COOH, CH_3COO^-, K^+, OH^-, H_3O^+$ |
| b) a metà titolazione | $CH_3COOH, CH_3COO^-, K^+, OH^-, H_3O^+$ |
| c) al punto di equivalenza | $CH_3COOH, CH_3COO^-, K^+, OH^-, H_3O^+$ |
| d) dopo il p. di equivalenza | $CH_3COOH, CH_3COO^-, K^+, OH^-, H_3O^+$ |

2) Avete a disposizione le seguenti sostanze: HCl , $NaOH$, CH_3COOH , CH_3COOK ($pK_a(CH_3COOH)=5$). Quali coppie possono essere usate per preparare un tampone equimolare? E a che pH?

- | | |
|-----------------|------------------|
| $HCl, NaOH$ | HCl, CH_3COOH |
| HCl, CH_3COOK | $NaOH, CH_3COOH$ |

NaOH , CH_3COOK

CH_3COOH , CH_3COOK

3) Quale tra questi indicatori è il più adatto per la titolazione di un acido debole HA 0,1 M ($\text{pK}_a = 7$) con idrossido di potassio (e perché).

a) timolftaleina ($\text{pK}_a 9.9$) b) blue di bromotimolo ($\text{pK}_a 7.10$) c) bromocresolo ($\text{pK}_a 4.66$)

4) Quale dei seguenti sali, sciolto in acqua produce una soluzione basica? ($\text{pK}_a \text{NH}_4^+ = 9.25$, $\text{pK}_a \text{HF} = 3.20$)

KF

KNO_3

NH_4NO_3

5) Un tampone contiene 1 mole di acetato di sodio ed 1 mole di acido acetico. Dopo l'aggiunta di 0.5 moli di NaOH il pH è :

a) raddoppiato

b) aumentato di $\log 2 = 0.301$

c) aumentato di $\log 3 = 0.477$

d) dipende dal volume

6) Qual è la concentrazione della soluzione al punto di equivalenza ottenuta dalla titolazione di HCOOH (acido formico) 0.1M con NaOH 0.1 M ?

a) 0.1 M HCOONa

b) 0.05 M HCOOH

c) 0.05 M HCOONa

d) 0.05 M NaOH

7) Qual è la concentrazione della soluzione al punto di equivalenza ottenuta dalla titolazione di $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0.03 M con HCl 0.03 M ?

a) 0.1 M BaCl_2

b) 0.03 M BaCl_2

c) 0.01 M BaCl_2

d) 0.05 M HCl

e) 0.015 BaCl_2

8) Per preparare un tampone a $\text{pH}=\text{pK}_a$ ho a disposizione 100 mL di soluzione di acido formico HCOOH 0.1M ($K_a = 1.77 \times 10^{-4}$). A quale delle seguenti soluzioni deve essere miscelata?

a) 50 mL 0.1 M NaOH

b) 50 mL 0.1 M HCl

c) 50 mL 0.2 M HCOONa

d) 50 mL 0.1 M $\text{Ba}(\text{OH})_2$

e) 50 mL 0.1 M HCOONa

f) 50 mL 0.05 M $\text{Ba}(\text{OH})_2$

9) A 75 mL di una soluzione 0.1 M di un acido debole HA ($\text{pK}_b=11$) vengono aggiunti di 12.5 mL di soluzione di idrossido di potassio 0.30 M. Calcolare il pH della soluzione all'inizio e dopo l'aggiunta. Qual'è il pH al punto di equivalenza?

10) Ho a disposizione tre bicchieri con 40 mL di soluzione di 0.3 M di CH_3COONa (K_a ac. acetico = 1.8×10^{-5}). Calcolare il pH dopo l'aggiunta, a ciascun recipiente, di

a) 60 mL 0.1 M HNO_3

b) 80 mL 0.15 M HCl

c) 60 mL 0.2 M CH_3COOH

11) Calcolare quanti cm^3 di una soluzione di acido nitrico al 85.0% in peso (densità = 1.482 g/mL) devono essere diluiti con acqua per preparare 0.2 L di soluzione 0.5 M. Quanta acqua si deve aggiungere a quest'ultima per ottenere una soluzione 0.10 M ? Qual è il pH finale ?