

PROPRIETA' ACIDO-BASE DELLE SOLUZIONI SALINE

*Un **sale** è un solido ionico contenente un catione diverso da H^+ e un anione diverso da OH^- .*

*I sali sono degli **elettroliti forti**, cioè in acqua si dissociano completamente, catione ed anione si separano.**

*L'**idrolisi** è la reazione di una sostanza con l'**acqua**.*

*La **solvolisi** è la reazione tra una sostanza e il **solvente** in cui è **disciolta**, ad es. **metanolisi** è la reazione di una sostanza sciolta in metanolo con il metanolo stesso.*

PROPRIETA' ACIDO-BASE DELLE SOLUZIONI SALINE

Sali di basi forti e acidi forti;

Sali di basi forti e acidi deboli;

Sali di basi deboli e acidi forti;

Sali di basi deboli e acidi deboli.

PROPRIETA' ACIDO-BASE DELLE SOLUZIONI SALINE:

Sali di basi forti e acidi forti



Né il catione né l'anione del sale danno reazione di idrolisi:

*Il pH della soluzione è **NEUTRO!***

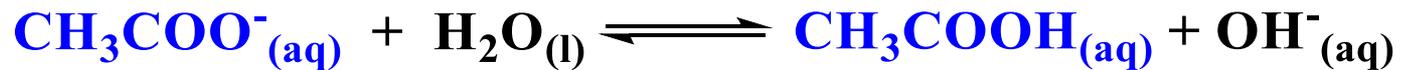
PROPRIETA' ACIDO-BASE DELLE SOLUZIONI SALINE:

Sali di basi forti e acidi deboli



*acido coniugato
di una base forte*

*base coniugata
di un acido debole*



$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

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

$$K_b = 5.6 \cdot 10^{-10}$$

L'anione del sale dà reazione di idrolisi basica:

*Il pH della soluzione è **BASICO!***

PROPRIETA' ACIDO-BASE DELLE SOLUZIONI SALINE:

Sali di basi deboli e acidi forti



*acido coniugato
di una base debole*

*base coniugata
di un acido forte*



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

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

$$K_a = 5.6 \cdot 10^{-10}$$

Il catione del sale dà reazione di idrolisi acida:

*Il pH della soluzione è **ACIDO!***

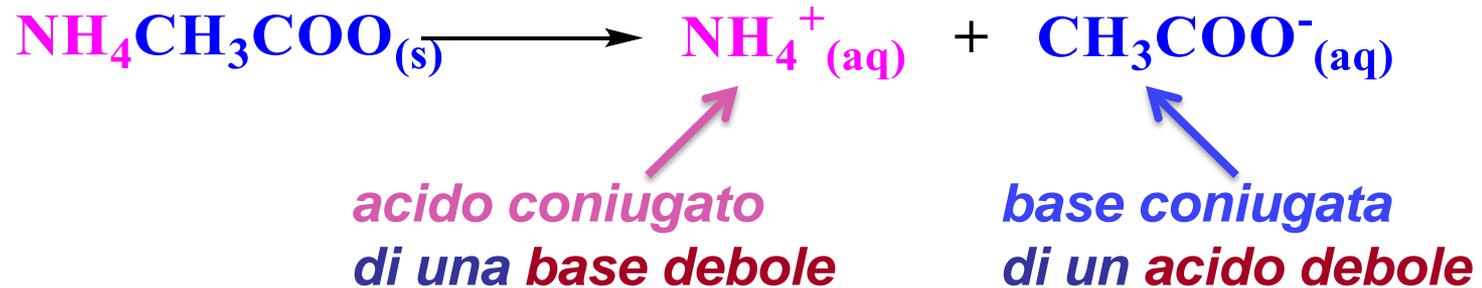
La **FORZA** di acidi e basi e il **pH** delle loro soluzioni

*Il pH di soluzioni di **basi deboli***

3. L'ipoclorito di sodio, NaClO, è il componente principale della varechina. Viene preparata una soluzione sciogliendo 12.0 g di NaClO (MM = 74.45) in acqua per fare 835 mL di soluzione. Qual è il pH di questa soluzione?

PROPRIETA' ACIDO-BASE DELLE SOLUZIONI SALINE:

Sali di basi deboli e acidi deboli



Sia il catione che l'anione del sale danno reazione di idrolisi, pertanto il pH della soluzione dipende dalla forza relativa dei composti coniugati!

PROPRIETA' ACIDO-BASE DELLE SOLUZIONI SALINE:

Sali di basi deboli e acidi deboli



*acido coniugato
di una base debole*

*base coniugata
di un acido debole*



$$K_b = 5.6 \cdot 10^{-10}$$



$$K_a = 5.6 \cdot 10^{-10}$$

$$K_b = K_a$$

il pH della soluzione è NEUTRO!

PROPRIETA' ACIDO-BASE DELLE SOLUZIONI SALINE:

Sali di basi deboli e acidi deboli



*acido coniugato
di una base debole*

*base coniugata
di un acido debole*



$$K_b = 2.5 \cdot 10^{-5}$$



$$K_a = 5.6 \cdot 10^{-10}$$

Riflettiamo sui numeri

$$K_b \gg K_a$$

*il pH della soluzione è **BASICO!***

PROPRIETA' ACIDO-BASE DELLE SOLUZIONI SALINE:

Sali di basi deboli e acidi deboli

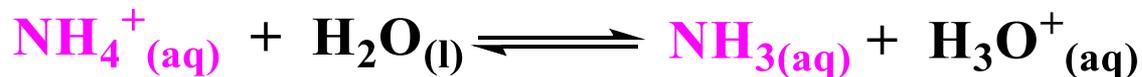


*acido coniugato
di una base debole*

*base coniugata
di un acido debole*



$$K_b = 1.4 \cdot 10^{-11}$$



$$K_a = 5.6 \cdot 10^{-10}$$

Riflettiamo sui numeri

$$K_a > K_b$$

il pH della soluzione è ACIDO!

PROPRIETA' ACIDO-BASE DELLE SOLUZIONI SALINE:

esercizi

1. Quale dei seguenti sali è il sale di una base forte e di un acido forte?



2. Scrivere gli equilibri di idrolisi, l'espressione della costante di idrolisi e calcolarne il valore per i seguenti anioni di acidi deboli:



3. Il nitrato di ammonio è un fertilizzante di uso comune. Le sue soluzioni acquose sono acide, perché?

PROPRIETA' ACIDO-BASE DELLE SOLUZIONI SALINE:

esercizi

4. Calcolare il pH delle soluzioni dei seguenti sali:

1.5 M in LiCN;

0.26 M in NH_4NO_3

5. Dei seguenti sali quale produrrà una soluzione acida? Quale una soluzione neutra? E quali una soluzione basica? Motivare la risposta.

acetato d'ammonio;

nitrato d'ammonio;

solfo d'ammonio;

solfito di calcio;

ipoclorito di litio;

cloruro di potassio.

REAZIONI DI NEUTRALIZZAZIONE

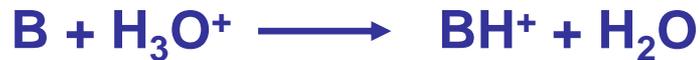
*In soluzione acquosa un acido e una base reagiscono tra di loro secondo una reazione che viene detta reazione di **NEUTRALIZZAZIONE**, ottenendo come prodotto un **SALE** e **ACQUA**.*

Reazione tra:

un acido **forte** e una base **forte**



una base **debole** e un acido **forte**



un acido **debole** e una base **forte**

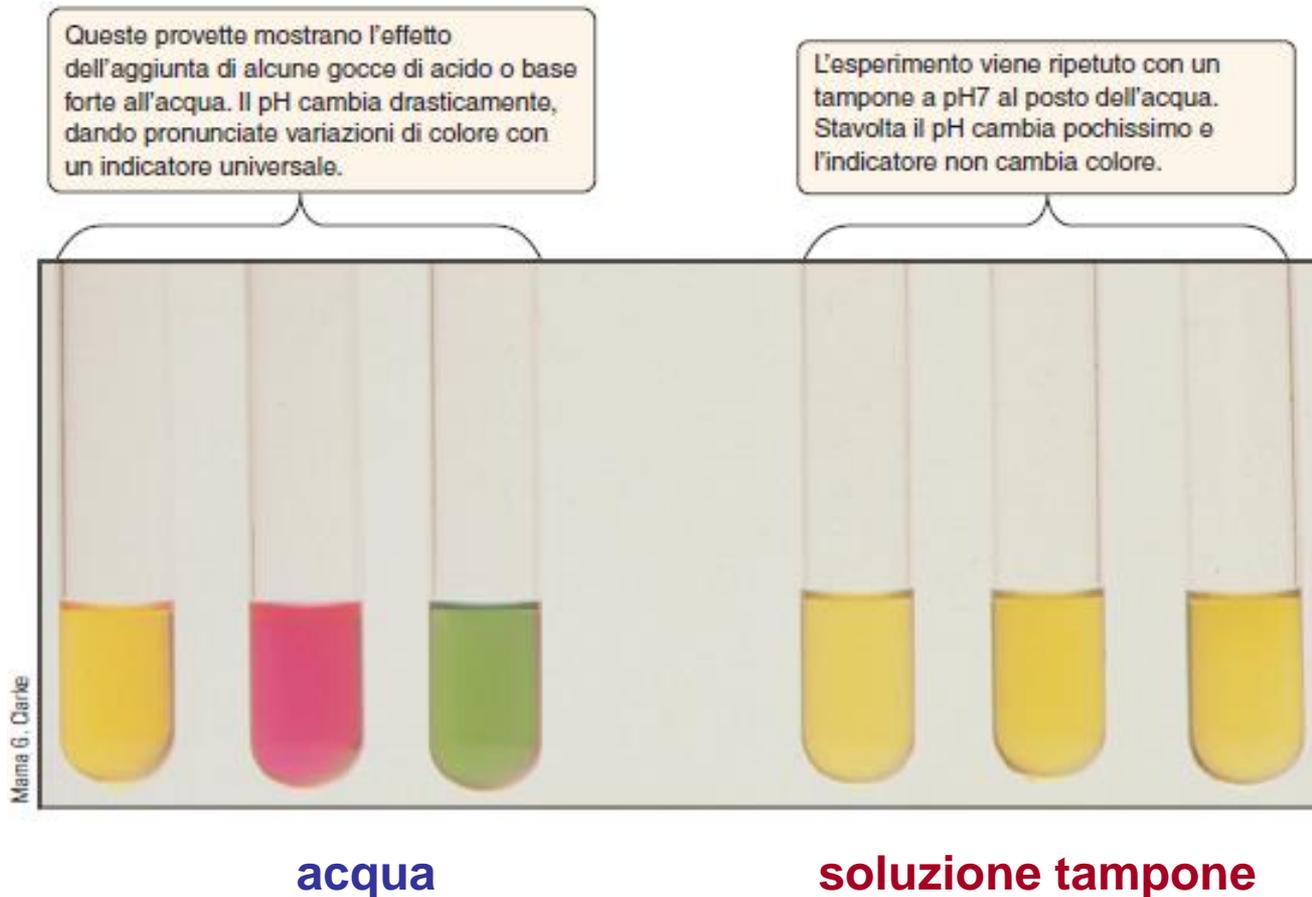


(Vedi anche Soluzioni Tampone)

LE SOLUZIONI TAMPONE

*Una soluzione tampone contiene una **coppia acido debole/base coniugata** (o **base debole/acido coniugato**) dove sia l'acido che la base sono presenti in **concentrazioni significative**.*

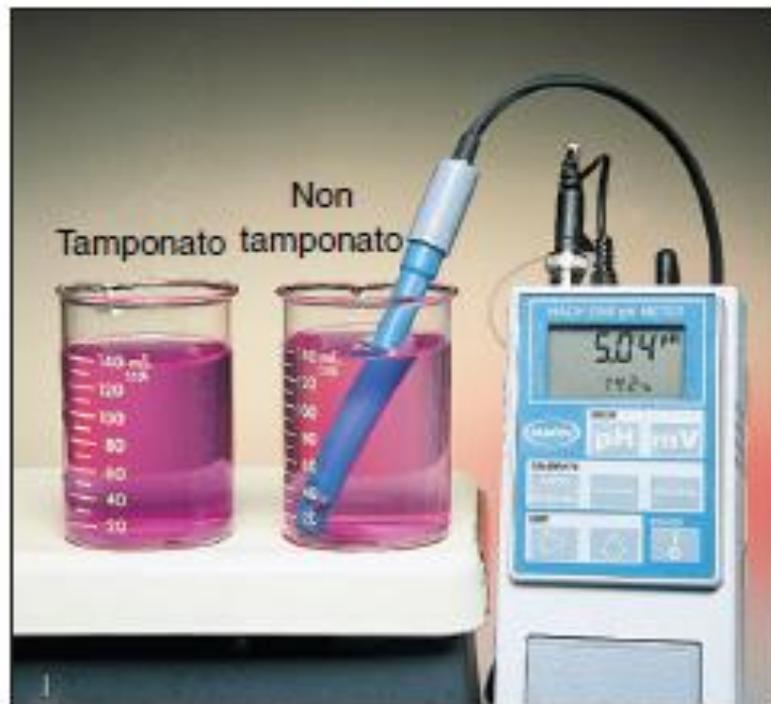
*Una soluzione tampone **mantiene costante il pH** dopo l'aggiunta di **piccole quantità di un acido o di una base forte**.*



LE SOLUZIONI TAMPONE

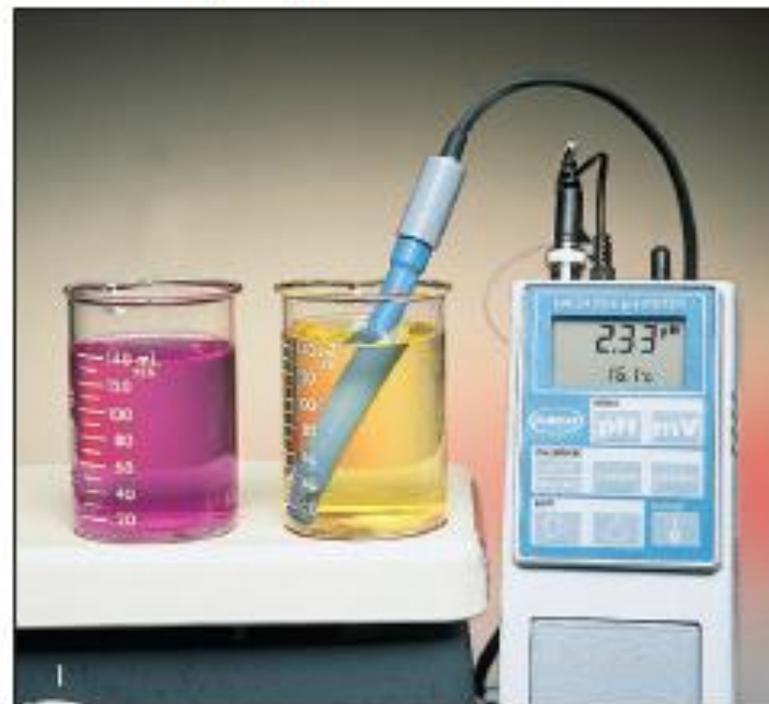
Una soluzione tampone mantiene costante il pH dopo l'aggiunta di piccole quantità di un acido o di una base forte.

Prima



(a) Il pH-metro indica il pH di acqua che contiene una traccia di acido (e dell'indicatore acido-base blu bromofenolo). La soluzione a sinistra è un tampone con pH circa 7 (anch'essa contiene blu bromofenolo)

Dopo aggiunta di HCl 0.10 M



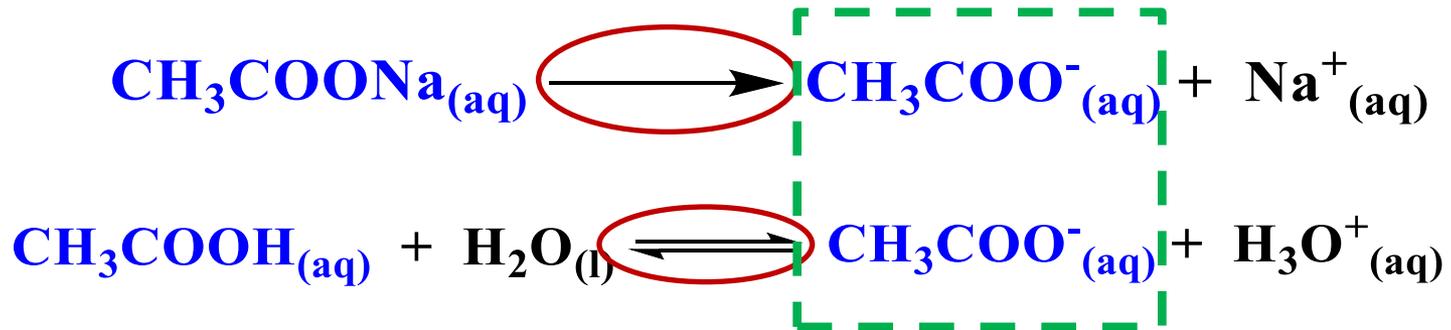
(b) Quando si aggiungono 5 mL di HCl 0.10 M a ognuna delle soluzioni, il pH dell'acqua scende di diverse unità, mentre il pH del tampone resta costante, come evidenziato anche dall'indicatore che non cambia colore.

LE SOLUZIONI TAMPONE:

classi ed esempi

Una soluzione di un **acido debole** contenente un **sale dell'acido debole**: $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$;

Una soluzione di una **base debole** contenente un **sale della base debole**: $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$.



Calcolare la concentrazione degli ioni H_3O^+ e il pH di una soluzione tampone formata da CH_3COOH 0.1 M e CH_3COONa 0.2 M.

LE SOLUZIONI TAMPONE:

Confronto tra una **soluzione di CH_3COOH** , una di **CH_3COONa**
e una **soluzione tampone $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$**



Charles D. Winters

Soluzione acquosa
di acido acetico
pH 2.7

Soluzione acquosa
di acetato di sodio
pH 9

Miscela
di acido acetico
ed acetato di sodio

LE SOLUZIONI TAMPONE:

Confronto tra una **soluzione di CH_3COOH** e una **soluzione tampone $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$**

soluzione di CH_3COOH



in	Ca		---	
equil	Ca - x		x	x

soluzione tampone $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$



in	Ca		Cs	
equil	Ca - x		Cs + x	x

LE SOLUZIONI TAMPONE:

Confronto tra una **soluzione di CH_3COOH** e una **soluzione tampone $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$**

TABELLA 19-1 *Paragone tra $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e pH nelle soluzioni di acido acetico e acido acetico-acetato di sodio*

Soluzione	% CH_3COOH Ionizzato	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	pH
0.10 M CH_3COOH	1.3%	$1.3 \times 10^{-3} \text{ M}$	2.89
0.10 M CH_3COOH			
e 0.20 M NaCH_3COO	0.0090%	$9.0 \times 10^{-6} \text{ M}$	5.05

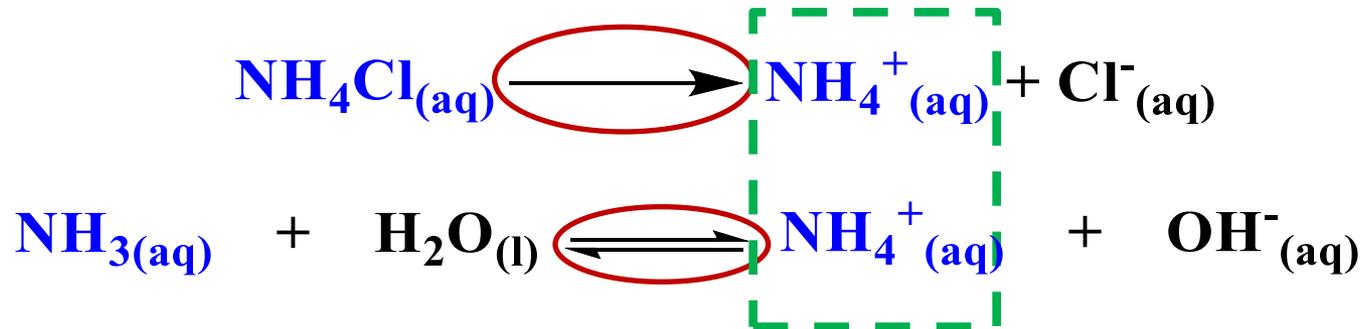
} $\Delta\text{pH} = 2.16$

Riflettiamo sui numeri

LE SOLUZIONI TAMPONE:

classi ed esempi

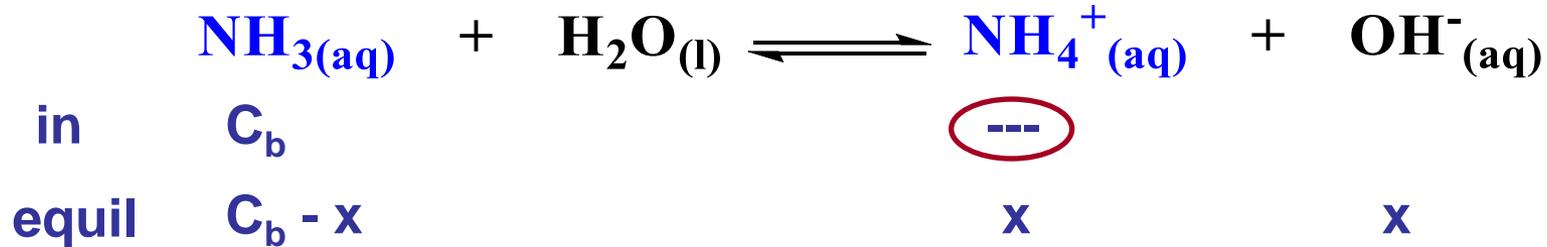
Una soluzione di una **base debole** contenente un **sale** della base debole: **NH_3/NH_4Cl** .



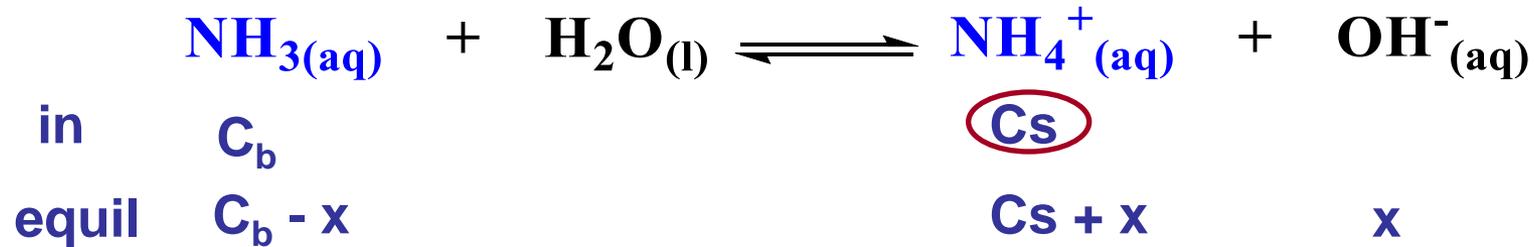
Calcolare la concentrazione degli ioni OH^- e il pH di una soluzione tampone formata da NH_3 0.2 M e NH_4Cl 0.1 M.

LE SOLUZIONI TAMPONE:
Confronto tra una *soluzione di NH₃* e una
soluzione tampone NH₃/NH₄Cl

soluzione di NH₃



soluzione tampone NH₃/NH₄Cl



LE SOLUZIONI TAMPONE:
Confronto tra una *soluzione di NH₃* e una
soluzione tampone NH₃/NH₄Cl

TABELLA 19-2 *Paragone tra [OH⁻] e pH nelle soluzioni di ammoniaca e ammoniaca-cloruro di ammonio*

Soluzione	% di NH ₃ Ionizzata	[OH ⁻]	pH
0.20 M aq NH ₃	0.95%	$1.9 \times 10^{-3} M$	11.28
0.20 M aq NH ₃ e 0.10 M aq NH ₄ Cl	0.018%	$3.6 \times 10^{-5} M$	9.56

} ΔpH = -1.72

Riflettiamo sui numeri

LE SOLUZIONI TAMPONE:

L'equazione di Henderson - Hasselbach



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

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

$$[\text{H}_3\text{O}^{+}] = K_a \frac{[\text{HX}]}{[\text{base coniugata}]}$$

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^{+}] = -\log K_a - \log \frac{[\text{HX}]}{[\text{base coniugata}]}$$

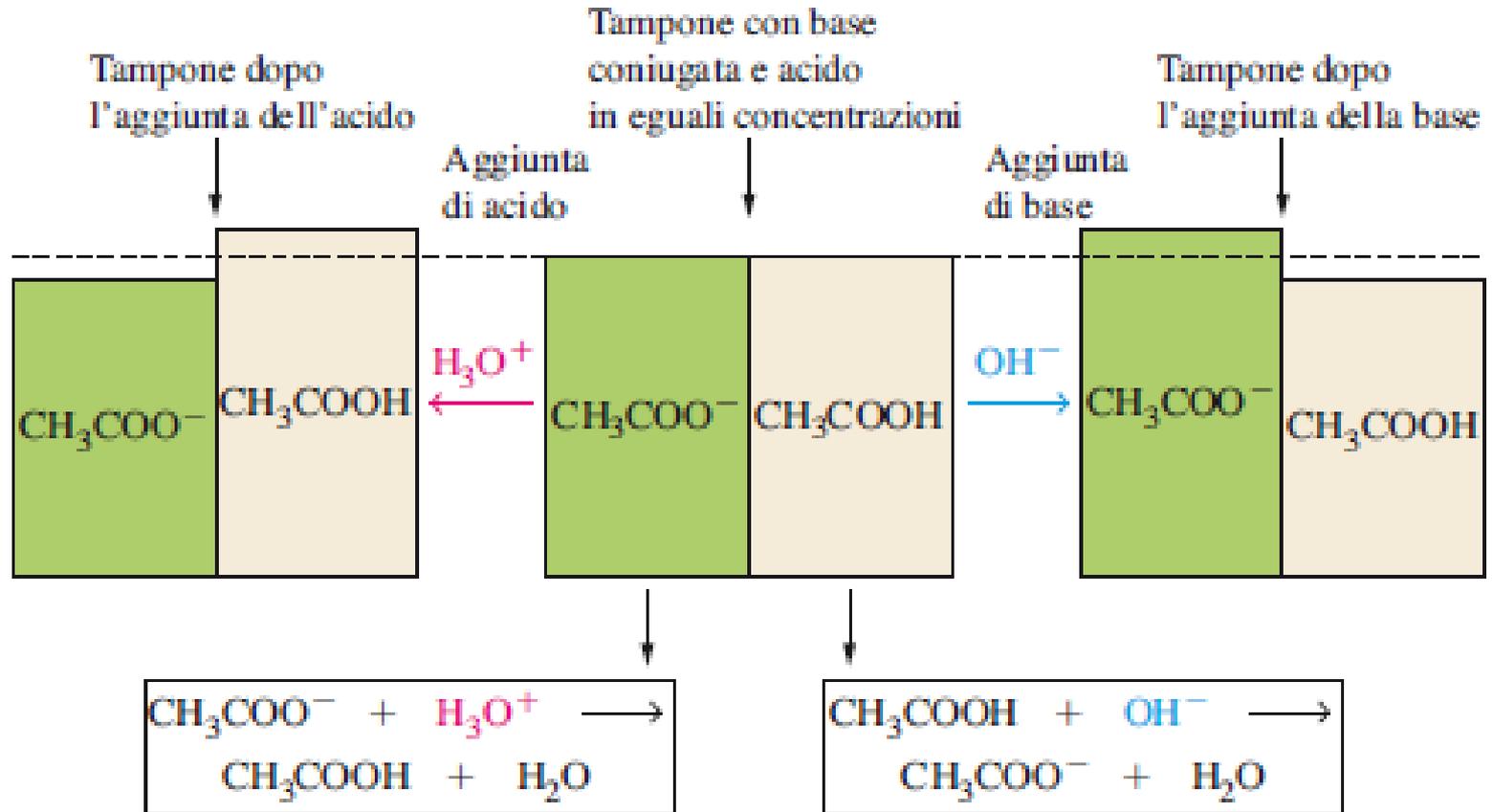
$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{HX}]}{[\text{base coniugata}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{C_a}{C_s}$$

L'equazione di Henderson - Hasselbach

LE SOLUZIONI TAMPONE:

Come funzionano



LE SOLUZIONI TAMPONE:

Variazioni di pH causate dall'aggiunta di acido o di base forte ad un litro di soluzione

TABELLA 19-3 *Variazioni di pH causate dall'aggiunta di acido o di base ad un litro di soluzione*

1 L di soluzione di partenza	Aggiungiamo 0.010 moli di NaOH(s)		Aggiungiamo 0.010 moli di HCl(g)	
	variazione di pH	[H ₃ O ⁺] diminuisce di un fattore	variazione di pH	[H ₃ O ⁺] aumenta di un fattore
soluzione tampone (0.10 M NaCH ₃ COO e 0.10 M CH ₃ COOH)	+0.08 unità di pH	1.2	-0.08 unità di pH	1.2
0.10 M CH ₃ COOH	+0.91	8.1	-0.89	7.8
H ₂ O pura	+5.00	100000	-5.00	100000

Riflettiamo sui numeri

LE SOLUZIONI TAMPONE:

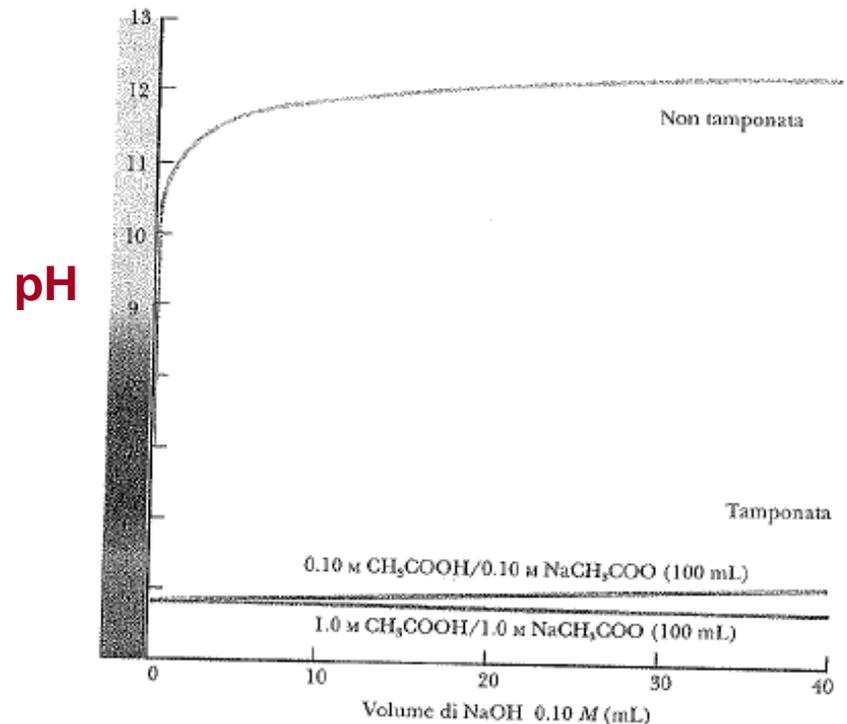
La capacità tamponante

La **capacità tamponante** è il numero di moli di acido forte o di base forte che è necessario aggiungere ad **1 L** di soluzione tampone per modificare il suo **pH di un'unità**.

Intervallo tampone

$$\text{pKa} - 1 < \text{pH} < \text{pKa} + 1$$

Effetto della **diluizione** sulla capacità tamponante



LE SOLUZIONI TAMPONE:

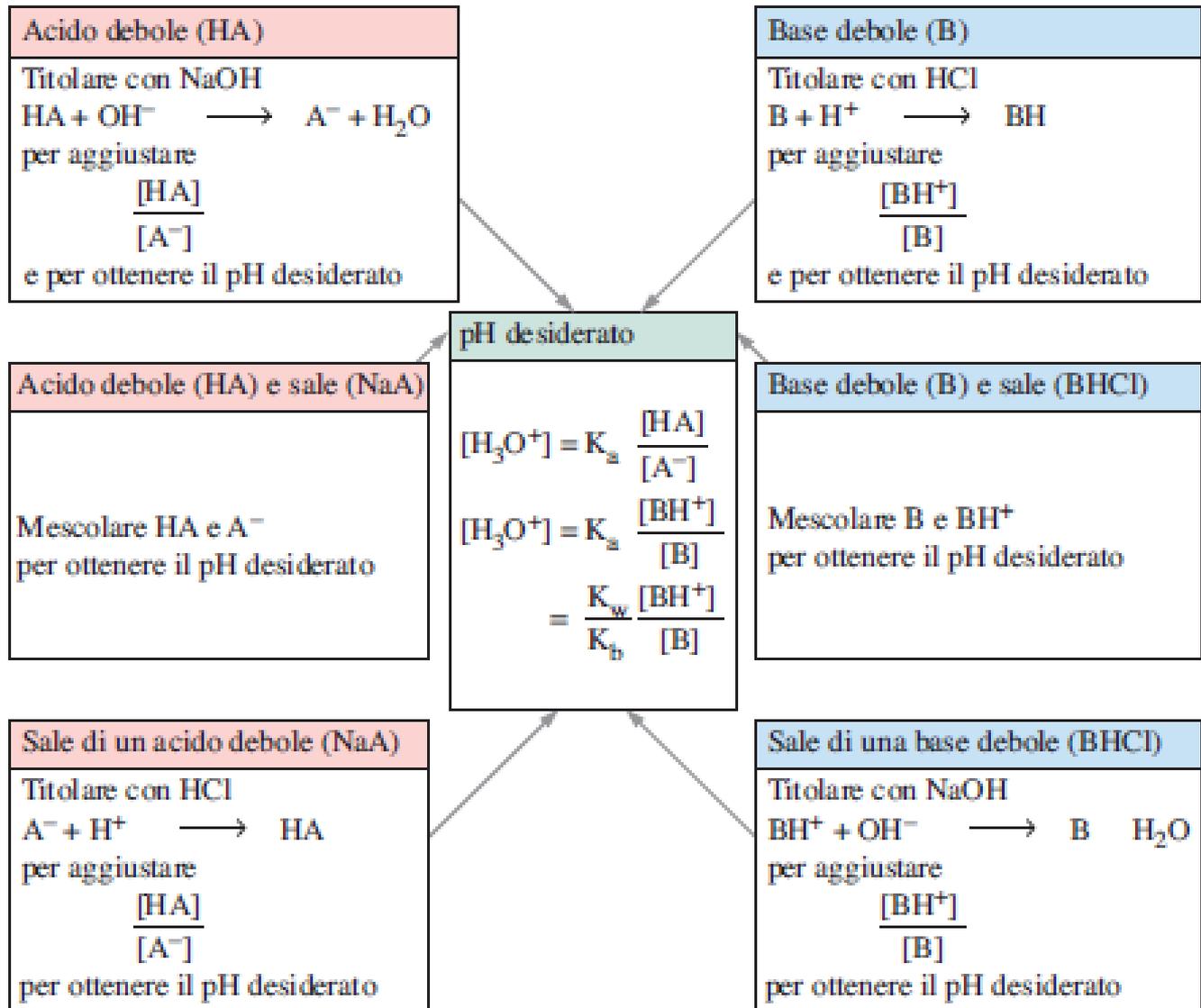
esempi

TABELLA 14.1 Sistemi tampone con differenti valori di pH

pH desiderato	Sistema tampone		K_a (acido debole)	pK_a
	Acido debole	Base debole		
4	Acido lattico (HLac)	Ione lattato (Lac^-)	1.4×10^{-4}	3.85
5	Acido acetico ($\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$)	Ione acetato ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$)	1.8×10^{-5}	4.74
6	Acido carbonico (H_2CO_3)	Ione idrogeno carbonato (HCO_3^-)	4.4×10^{-7}	6.36
7	Ione diidrogeno fosfato (H_2PO_4^-)	Ione idrogeno fosfato (HPO_4^{2-})	6.2×10^{-8}	7.21
8	Acido ipocloroso (HClO)	Ione ipoclorito (ClO^-)	2.8×10^{-8}	7.55
9	Ione ammonio (NH_4^+)	Ammoniaca (NH_3)	5.6×10^{-10}	9.25
10	Ione idrogeno carbonato (HCO_3^-)	Ione carbonato (CO_3^{2-})	4.7×10^{-11}	10.32

LE SOLUZIONI TAMPONE: *preparazione*

**Parziale
neutralizzazione**



LE SOLUZIONI TAMPONE: *tramite reazioni di neutralizzazione*

Reazione tra:

una base **debole** e un acido **forte** in difetto

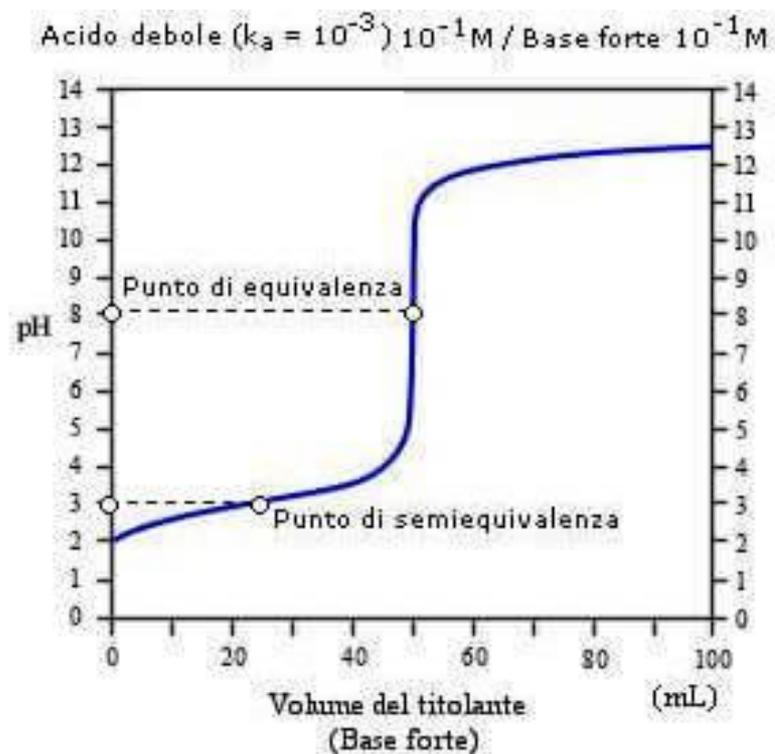
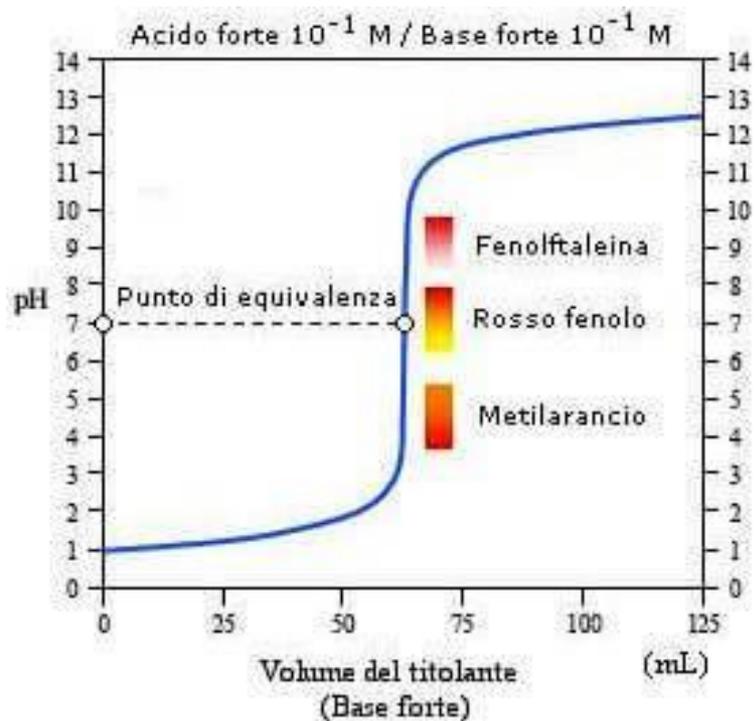


un acido **debole** e una base **forte** in difetto



In conclusione per avere **una buona soluzione tampone** si deve scegliere:

- una coppia acido/base coniugata per cui **pKa = pH** a cui si vuole tamponare;
- l'acido debole e il suo sale devono essere sciolti in quantità tali per cui **Ca = Cs** (in alternativa parziale neutralizzazione dell'acido o della base coniugata);
- si devono preparare **soluzioni concentrate**.



Calcolare il pH delle seguenti soluzioni:

- 1) Soluzione contenente acido cloridrico 0.01M e idrossido di bario 0.005M;
- 2) Soluzione contenente acido cloridrico 0.01M e idrossido di bario 0.01M;
- 3) Soluzione contenente acido cloridrico 0.01M e idrossido di bario 0.003M;
- 4) Soluzione contenente acido cloridrico 0.01M e idrossido di sodio 0.005M;
- 5) Soluzione contenente acido acetico 0.003M e idrossido di sodio 0.003M;
- 6) Soluzione contenente ammoniaca 0.003M e acido cloridrico 0.003M.

Supponendo di potere scegliere tra i seguenti composti - acetato di bario(s), cloruro di sodio(s), e cloruro di ammonio(s) – dire quale composto, ed in che quantità, può essere utilizzato per preparare:

- a) 0,500L di soluzione con pH uguale alla soln n.5;
- b) 0,500L di soluzione con pH uguale alla soln n.6.

L'ACIDITA' DEI CATIONI METALLICI

Charles D. Winters

