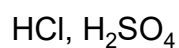


## Acidi e basi:

Introduciamo a questo punto una classe di composti estremamente importante in rapporto alle soluzioni acquose: gli acidi e le basi.

### ACIDI



### BASI

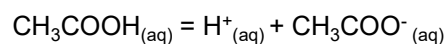
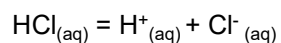


## Acidi e basi: Arrhenius

Una prima definizione di acidi e basi è dovuta ad **Arrhenius** (1890):

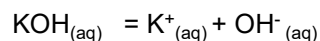
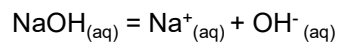
**Acido:** composto che in soluzione acquosa si dissocia liberando ioni idrogeno

Ad esempio:



**Base:** composto che in soluzione acquosa si dissocia liberando ioni ossidrile o idrossido  $\text{OH}^-$

Ad esempio:



La definizione di Arrhenius è incompleta. Ad esempio essa implica che una base debba contenere uno o più gruppi ossidrile nella formula molecolare. L'ammoniaca ha formula  $\text{NH}_3$ , eppure si comporta inequivocabilmente come una base.

## Acidi e basi: Arrhenius

Introduciamo a questo punto una classe di composti estremamente importante in rapporto alle soluzioni acquose: gli acidi e le basi.

### ACIDI

✓ HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

✗ BF<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>

### BASI

✓ NaOH

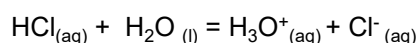
✗ NH<sub>3</sub>

## Acidi e basi: Lowry e Brønsted

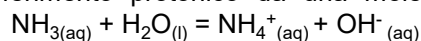
Una definizione di acido e base più generale venne enunciata indipendentemente da Lowry e Brønsted nel 1923. **Un acido è una specie chimica capace di donare un protone, mentre una base è una specie chimica capace di acquistare un protone.**

La definizione di Lowry e Brønsted scaturì dalle scoperte (successive ad Arrhenius) circa lo stato dello ione idrogeno in acqua. Si giunse infatti a provare in modo definitivo che in soluzione acquosa non esistono ioni H<sup>+</sup>, ancorché idratati. Piuttosto, lo ione idrogeno si lega ad (almeno) una molecola di acqua per formare la specie ionica H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, detta ione idronio.

Sulla base di ciò, la ionizzazione di HCl in acqua poteva venire interpretata come il trasferimento di uno ione H<sup>+</sup> da HCl ad H<sub>2</sub>O, piuttosto che come una semplice dissociazione:



Allo stesso modo, la ionizzazione dell'ammoniaca poteva essere vista sempre come un trasferimento protonico da una molecola di H<sub>2</sub>O all'ammoniaca:



## Acidi e basi: Lowry e Brönsted

Introduciamo a questo punto una classe di composti estremamente importante in rapporto alle soluzioni acquose: gli acidi e le basi.

### ACIDI

✓ HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

✗ BF<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>

### BASI

✓ NaOH

✓ NH<sub>3</sub>

## Acidi e basi: Lowry e Brönsted

Nella definizione di Lowry e Brönsted, ciò che caratterizza un acido o una base è la capacità di cedere o accettare, rispettivamente, uno ione idrogeno.

Chiaramente, tutti gli acidi di Arrhenius sono anche acidi di Lowry e Brönsted; inoltre, le basi tipiche di Arrhenius (gli idrossidi) sono anche basi secondo Lowry e Brönsted nel senso che, dissociandosi, producono ioni OH<sup>-</sup>, che costituiscono la base vera e propria secondo Lowry e Brönsted. La definizione di Lowry e Brönsted include senza problemi anche quelle basi (come l'ammoniaca) che non contengono gruppi ossidrilici nella formula molecolare.

Si vede subito che la definizione di Lowry e Brönsted implica che le proprietà acide o basiche di una determinata specie chimica non possano essere considerate isolatamente, ma sempre in rapporto ad un'altra specie chimica che consente alla prima di cedere o acquistare un protone.

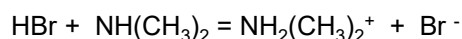
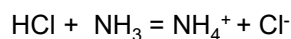
## Acidi e basi: Lowry e Brönsted

Ad esempio, il **cloruro di idrogeno** è un acido molto forte in soluzione acquosa, ma è praticamente indissociato in **benzene**, un solvente organico. Il motivo di ciò è che, mentre l'acqua può comportarsi da base ed acquistare il protone ceduto da HCl, il benzene non ha nessuna proprietà basica e quindi impedisce al cloruro di idrogeno di cedere un protone.

In altre parole, un acido potrà comportarsi da acido solo in presenza di un'altra specie chimica che può acquistare il protone da esso ceduto, e comportarsi così da base. Analogamente, una base può comportarsi come tale solo in presenza di qualche specie chimica che le possa cedere un protone, comportandosi così da acido.

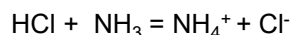
L'acqua è un solvente capace sia di cedere che di acquistare protoni. Tuttavia l'acqua non è certo essenziale per le reazioni acido base (cosa che invece è insita nella definizione di Arrhenius)

Un qualsiasi acido reagisce con qualsiasi base. Ad esempio:



## Acidi e basi: Lowry e Brönsted

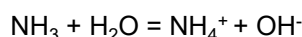
Da quanto detto, appare evidente che la definizione di Lowry e Brönsted si estende anche alle soluzioni non acquose. Ad esempio, HCl si ionizza anche in ammoniaca liquida secondo la reazione:



Anche in questo caso, si ha il trasferimento di un protone da HCl all'ammoniaca.

Quando un acido di Lowry e Brönsted cede un protone, esso diventa automaticamente una specie capace di accettare un protone, cioè una base. Analogamente, quando una base di Lowry e Brönsted acquista un protone, essa diventa automaticamente una specie capace di cedere un protone, cioè un acido.

Consideriamo, ad esempio, la ionizzazione dell'ammoniaca in soluzione acquosa:

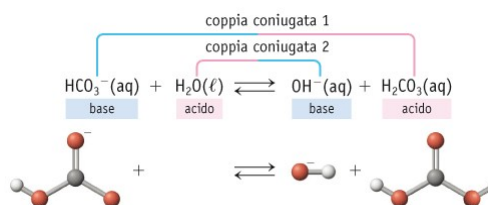
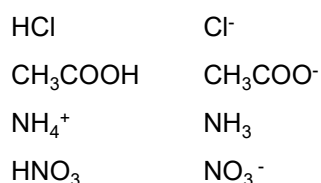


La base  $\text{NH}_3$  accetta un protone dall'acqua diventando  $\text{NH}_4^+$ . D'altro canto,  $\text{NH}_4^+$  può ora cedere il protone e quindi è un acido.

## Acidi e basi: Lowry e Brönsted

Quindi, ad ogni acido corrisponde una base, che ne differisce per la mancanza di un protone e ad ogni base corrisponde un acido, che differisce da essa per la presenza di un protone.

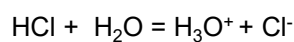
Un acido e la corrispondente base o viceversa costituiscono una cosiddetta **coppia coniugata acido base**. Esempi di coppie coniugate acido base:



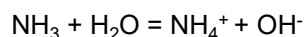
## Specie anfiprotiche

Alcune specie chimiche (dette anfiprotiche) possono sia cedere che acquistare un protone: esse **si comportano quindi sia da acidi che da basi di Lowry e Brönsted**

La specie anfiprotica più importante è senz'altro l'acqua: essa può comportarsi da base, accettando un protone da un acido e formando lo ione idronio:



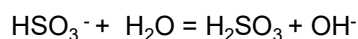
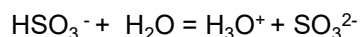
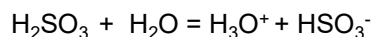
oppure da acido, cedendo un protone ad una base e trasformandosi in ione ossidrile:



Nel primo caso, la coppia coniugata coinvolgente l'acqua è H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> / H<sub>2</sub>O, nel secondo caso, la coppia coniugata è H<sub>2</sub>O / OH<sup>-</sup>.

## Specie anfiprotiche

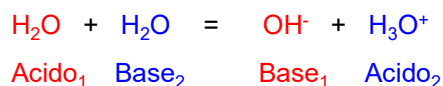
Altre specie anfiprotiche comuni sono gli anioni di acidi poliprotici. Ad esempio, l'acido solforoso,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , è un acido biprotico che può dissociare due protoni in due stadi distinti:



Lo ione idrogeno solfito,  $\text{HSO}_3^-$ , può sia cedere un ulteriore protone comportandosi da acido, che accettare un protone per ridare l'acido solforoso e comportarsi quindi da base. In altre parole, la specie  $\text{HSO}_3^-$  è la base della coppia coniugata  $\text{H}_2\text{SO}_3 / \text{HSO}_3^-$  e l'acido della coppia coniugata  $\text{HSO}_3^- / \text{SO}_3^{2-}$ .

## Autoionizzazione dell'acqua

Si è detto che l'acqua è una specie anfiprotica, cioè può comportarsi sia da acido che da base di Lowry e Brønsted. Pertanto, in acqua pura, esiste una concentrazione non nulla di ioni idronio e ioni ossidrile. Tali ioni si originano da una reazione fra le molecole di acqua che viene detta di **autoionizzazione**, perché in tale reazione una molecola di acqua agisce da acido nei confronti di un'altra molecola identica, che si comporta però da base:



La costante di equilibrio relativa alla reazione di autoionizzazione dell'acqua si indica generalmente con  $K_w$  ed è data da:

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

come abbiamo visto in generale, la concentrazione dell'acqua si assume costante ed è quindi compresa nel valore di  $K_w$ .

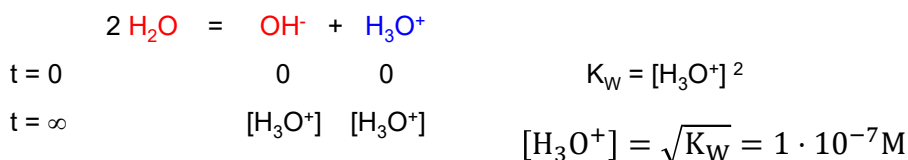
Il valore di  $K_w$  è  $1 \cdot 10^{-14}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

## Autoionizzazione dell'acqua

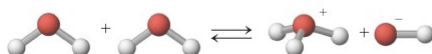
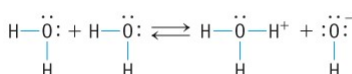
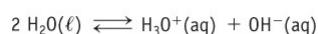
La legge dell'azione di massa relativa all'autoionizzazione dell'acqua è particolarmente importante: essa rappresenta un vincolo che lega la concentrazione di  $\text{H}_3\text{O}^+$  a quella di  $\text{OH}^-$  non solo in acqua pura, ma in **qualsiasi** soluzione acquosa in condizioni di equilibrio.

L'espressione di  $K_w$  afferma che le concentrazioni di  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$  in una soluzione acquosa sono inversamente proporzionali: se una è molto grande, l'altra deve essere molto piccola, in modo che il loro prodotto sia sempre uguale a  $K_w$ .

In acqua pura, l'unica fonte di ioni  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$  è la reazione di autoionizzazione. Dalla stechiometria di tale reazione, si vede che gli ioni  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$  vengono formati in ugual concentrazione. Questo consente di ricavare immediatamente il valore comune di tale concentrazione:



## Autoionizzazione dell'acqua



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ a } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

**$K_w$  e temperatura** L'equazione  $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$  è valida per l'acqua pura e per qualsiasi soluzione acquosa. Il valore numerico di  $K_w$ , tuttavia, dipende dalla temperatura. Poiché la reazione di autoionizzazione è endotermica,  $K_w$  aumenta con la temperatura. Si noti che questo significa che una soluzione neutra a temperatura differente da  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ha un valore di pH differente da 7.00.

T (°C)	$K_w$
10	$0.29 \times 10^{-14}$
15	$0.45 \times 10^{-14}$
20	$0.68 \times 10^{-14}$
25	$1.01 \times 10^{-14}$
30	$1.47 \times 10^{-14}$
50	$5.48 \times 10^{-14}$

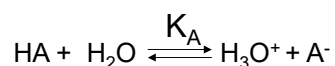
## Forza di un acido

La **forza di un acido** è misurata dalla sua tendenza a cedere un protone. Ad esempio, HCl è completamente dissociato in H<sub>2</sub>O e quindi è un acido forte. D'altro canto, CH<sub>3</sub>COOH è scarsamente dissociato e quindi è un acido debole

Da sottolineare: secondo la definizione di Lowry e Brønsted, la forza di un acido dipende dal solvente in cui l'acido viene sciolto. Ad esempio, abbiamo visto che, contrariamente a quanto avviene in soluzione acquosa, HCl è indissociato in benzene perché questa sostanza ha proprietà basiche scarsissime e quindi non consente a HCl di cedere protoni. Un discorso analogo vale ovviamente per la forza delle basi.

Tratteremo esclusivamente gli equilibri acido base in soluzione acquosa.

## Forza di un acido



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

$$[\text{H}_2\text{O}] = \text{moli H}_2\text{O} / 1 \text{ l H}_2\text{O}$$

$$1 \text{ L H}_2\text{O} = 1000 \text{ g H}_2\text{O} \text{ (densità H}_2\text{O} = 1 \text{ g/mL o } 1 \text{ Kg / L)}$$

$$\text{Moli H}_2\text{O in } 1000 \text{ g} = \text{massa (g)} / \text{massa molare (moli / g)}$$

$$= 1000 \text{ g} / 18.02 \text{ g/mole} = 55.5 \text{ mol}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 55.5 \text{ M} \text{ grande e costante}$$

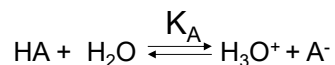
$$K_A = K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

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



## Forza di un acido

Alla luce di ciò che sappiamo sugli equilibri in generale, possiamo dire che la forza di un acido è misurata quantitativamente dalla costante di equilibrio relativa alla sua reazione di dissociazione. Per l'acido generico HA, si ha:



La reazione di ionizzazione acida è tanto più spostata a destra quanto maggiore è il valore di  $K_A$ :

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

Quindi possiamo dire che un acido è tanto più forte quanto maggiore è la costante di equilibrio relativa alla sua ionizzazione.

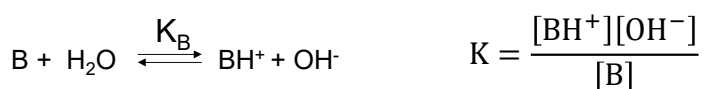
La costante di ionizzazione dell'acido acetico ha un valore di  $1.8 \cdot 10^{-5}$ , il che dice che l'acido acetico è un acido debole. D'altro canto, la costante di ionizzazione dell'acido cloridrico vale  $\sim 10^7$ , e quindi diciamo che HCl è un acido forte.

## Forza di un acido

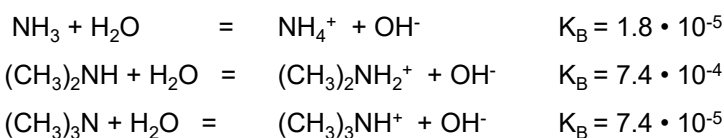
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$	=	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_A = 1.8 \cdot 10^{-5}$
$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$	=	$\text{CN}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_A = 4.0 \cdot 10^{-10}$
$\text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	=	$\text{ClO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_A = 3.5 \cdot 10^{-8}$
$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	=	$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_A = 7.5 \cdot 10^{-3}$
$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	=	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_A = 6.2 \cdot 10^{-8}$
$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	=	$\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_A = 3.6 \cdot 10^{-13}$
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	=	$\text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_A \sim 10^2$
$\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	=	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_A = 1.2 \cdot 10^{-2}$
$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	=	$\text{NO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_A \rightarrow \infty$
$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$	=	$\text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_A \sim 10^7$

## Forza di un acido

In completa analogia con quanto appena detto per gli acidi, la forza di una base è misurata quantitativamente dalla sua costante di ionizzazione basica. Per una generica base B:



da cui si vede che la tendenza della base ad acquistare un protone è tanto maggiore quanto maggiore è il valore di  $K_B$ .



## Forza di un acido

Si è visto che la definizione di Lowry e Brønsted implica l'esistenza di coppie coniugate acido base.

È chiaro che **maggiore è la tendenza della specie acida di una coppia a cedere un protone e minore deve essere la tendenza della specie basica coniugata ad accettarlo**. Detto in altri termini, una maggiore tendenza da parte della specie acida a cedere un protone è sintomo di una stabilità minore della specie protonata; ma ciò implica una stabilità maggiore della specie priva del protone (cioè la base coniugata) e questo, a sua volta, implica una minore tendenza da parte della specie priva del protone a riacquistarlo

Ovviamente vale anche il viceversa: maggiore è la tendenza ad acquistare un protone da parte della specie basica di una coppia coniugata, e minore deve essere la tendenza a cederlo da parte della corrispondente specie acida

Si può quindi concludere che le **forze di un acido e della sua base coniugata sono correlate in maniera inversa**: la forza della specie acida cresce al diminuire della forza della specie basica, e viceversa

## Forza di un acido

↑	HCl	$K_A \rightarrow \infty$	↓	Cl <sup>-</sup>	$K_B \rightarrow 0$
	HClO <sub>4</sub>	$K_A \rightarrow \infty$		ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$K_B \rightarrow 0$
	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	$K_A = 1$		H <sub>2</sub> O	$K_B = 1 \cdot 10^{-14}$
	CH <sub>3</sub> COOH	$K_A = 1.8 \cdot 10^{-5}$		CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	$K_B = 5.6 \cdot 10^{-10}$
	HClO	$K_A = 3.5 \cdot 10^{-8}$		ClO <sup>-</sup>	$K_B = 2.9 \cdot 10^{-7}$
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$K_A = 5.6 \cdot 10^{-10}$		NH <sub>3</sub>	$K_B = 1.8 \cdot 10^{-5}$
	H <sub>2</sub> O	$K_A = 1 \cdot 10^{-14}$		OH <sup>-</sup>	$K_B = 1$
	CH <sub>4</sub>	$K_A \rightarrow 0$		CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	$K_B \rightarrow \infty$

Forza dell'acido crescente →

HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HClO	HF
$K_a = 4.8 \times 10^{-11}$	$K_a = 3.5 \times 10^{-8}$	$K_a = 7.2 \times 10^{-4}$

le loro basi coniugate diventano via via più forti andando da F<sup>-</sup> a ClO<sup>-</sup> a CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

← Forza della base crescente

CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	ClO <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>
$K_b = 2.1 \times 10^{-4}$	$K_b = 2.9 \times 10^{-7}$	$K_a = 1.4 \times 10^{-11}$

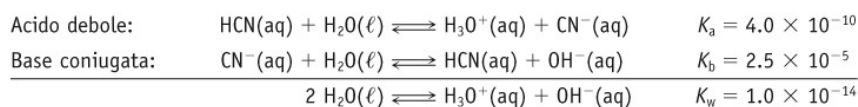
## Forza di un acido

$$p = -\log_{10}$$

$$K_A \times K_B = K_W$$

$$pK_A + pK_B = pK_W = 14$$

Considerare il caso specifico della ionizzazione di un acido debole, ad esempio HCN, e l'interazione della sua base coniugata, CN<sup>-</sup>, con H<sub>2</sub>O.



$$K_a \times K_b = \left( \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} \right) \left( \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} \right) = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

L'Equazione 16.8 è utile perché  $K_b$  può essere calcolata da  $K_a$ . Il valore di  $K_b$  per lo ione cianuro, per esempio, è

$$K_b \text{ per CN}^- = \frac{K_w}{K_a \text{ per HCN}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.0 \times 10^{-10}} = 2.5 \times 10^{-5}$$

## Proprietà acido base e struttura chimica.

I fattori che determinano le proprietà acido base di una certa specie chimica sono molteplici e non esistono criteri generali e infallibili. Si possono tuttavia evidenziare alcuni punti importanti che valgono in un gran numero di casi semplici.

Un acido di Lowry e Brønsted è una specie capace di donare un protone. Se il protone è legato all'atomo X, si deve avere la rottura **eterolitica** (cioè con la perdita dell'elettrone da parte dell'atomo di idrogeno) del legame H-X :

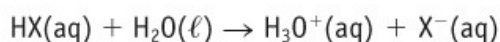
$$\cdots X-H \rightarrow \cdots X^- + H^+$$

È intuitivo che tale rottura sarà tanto più facile quanto più il legame H-X è polarizzato verso X, cioè quanto più elettronegativo è l'atomo X rispetto all'idrogeno. Un esempio di questo effetto è dato dal confronto delle proprietà acide e della differenza di elettronegatività nella serie seguente (con  $\Delta$  è indicata la differenza di elettronegatività fra il non metallo e l'idrogeno):

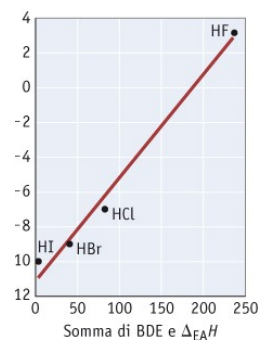
	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF
$\Delta$	0.4	0.8	1.2	1.8
$K_A$	$\approx 0$	$\approx 0$	$1 \cdot 10^{-14}$	$6.6 \cdot 10^{-4}$

## Proprietà acido base e struttura chimica.

L'elettronegatività non è però l'unico fattore che determina le proprietà acide di una specie chimica. Anche l'energia del legame H-X è importante. Chiaramente, maggiore è l'energia richiesta per spezzare il legame H-X e più difficilmente il protone potrà essere ceduto. Un esempio in questo senso è dato dalla serie degli alogenuri di idrogeno. Sulla sola base dell'elettronegatività vista sopra, ci si aspetterebbe che HF sia l'acido più forte. Invece si osserva una correlazione fra l'energia di dissociazione (D) e la forza acida:



	HF	HCl	HBr	HI
$pK_a$	+3.14	-7	-9	-10
Forza del legame di H-X (kJ/mol)	565	432	366	299
Entalpia di affinità elettronica di X (kJ/mol)	-328	-349	-325	-295
Somma (kJ/mol)	237	83	41	4



## Idrossidi e ossiacidi.

In molte specie con caratteristiche acido base si trova un gruppo O–H legato ad un altro atomo  $-X-O-H$  : esempi di questo tipo sono tutti gli idrossidi e gli ossiacidi. Il fatto che una specie contenente il gruppo O–H si comporti da base (come NaOH), da acido (come HNO<sub>3</sub>) o mostri scarsissime proprietà acido base (come CH<sub>3</sub>OH), è riconducibile alla polarizzazione del legame O–H e di quello X–O.

Negli idrossidi, si ha un legame ionico metallo ossigeno. I metalli hanno scarsa elettronegatività per cui il legame metallo ossigeno è molto polarizzato verso l'ossigeno: ciò fa sì che da un lato l'ossigeno sia ricco di carica negativa e quindi il legame O–H sia poco polarizzato verso l'ossigeno, e dall'altro che il legame metallo ossigeno possa essere rotto eteroliticamente per liberare lo ione ossidrilico.

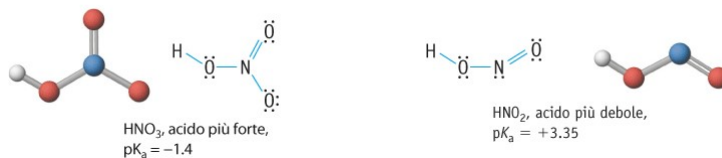
Quando l'atomo X legato all'ossigeno ha un'elettronegatività intermedia, il legame con l'ossigeno ha una forte caratteristica covalente e questo fa sì che la specie non dissoci in ioni ossidrilici. Piuttosto, il legame O–H può spezzarsi liberando un protone e determinando così delle proprietà acide. Ad esempio, HIO è un acido piuttosto debole ( $K_A = 2.3 \cdot 10^{-11}$ ) e CH<sub>3</sub>OH non mostra caratteristiche acido base.

## Idrossidi e ossiacidi.

Quando l'atomo X legato all'ossigeno ha una buona elettronegatività, impoverisce di carica elettronica l'atomo di ossigeno, rendendo di conseguenza il legame O–H più polarizzato. Si ha in questi casi un comportamento acido (rottura eterolitica del legame O–H) che aumenta all'aumentare dell'elettronegatività di X. Un esempio di questo tipo è l'andamento della costante di ionizzazione acida degli acidi ipoalogenosi, che diminuisce nella sequenza HClO, HBrO e HIO.

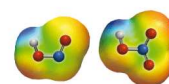
Un discorso analogo vale quando l'atomo X non cambia, ma ad esso sono legati altri atomi con elevata elettronegatività: tali atomi depauperano di carica elettronica l'atomo X che, quindi, si comporta come se la sua elettronegatività fosse esaltata; ciò induce a sua volta una maggiore polarizzazione del legame O–H verso l'ossigeno facilitandone la rottura eterolitica. Ad esempio, la costante di acidità aumenta nella sequenza HClO, HClO<sub>2</sub>, HClO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>.

## Idrossidi e ossiacidi.



———— Forza dell'acido crescente ———>

	HNO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>
pK <sub>a</sub>	+3.35	-1.4
Forza del legame H—O (kJ/mol)	328	423
Entalpia di affinità elettronica di X (kJ/mol)	-219	-377
Somma (kJ/mol)	109	46

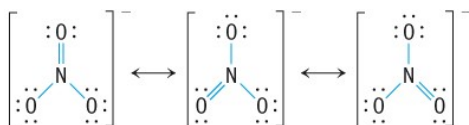


acido nitroso, HNO<sub>2</sub> acido nitrico, HNO<sub>3</sub>

**FIGURA 16.7 Superfici di potenziale elettrostatico per gli ossiacidi di azoto.** Entrambe le superfici mostrano che il legame O—H è piuttosto polare. Ancora più importante, i calcoli mostrano che il legame OH diventa più polare quando più atomi di O sono aggiunti a N.

Cariche parziali

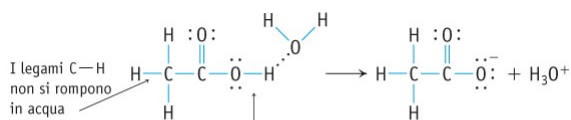
Molecola	Atomo H	Atomo O in OH	Atomo N
HNO <sub>2</sub>	+0.39	-0.35	+0.14
HNO <sub>3</sub>	+0.41	-0.47	+0.76



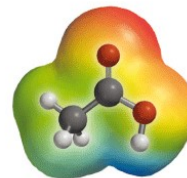
## Idrossidi e ossiacidi.

Struttura	Carica formale dell'atomo centrale	pK <sub>a</sub>
$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{—H} \\   \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{—S—}\ddot{\text{O}}\text{:} \\   \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{—H} \end{array}$	+2	-3
$\begin{array}{c} \text{H} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{—H} \\   \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{—S—}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$	+1	1.92
$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{—Cl—}\ddot{\text{O}}\text{—H} \\   \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{—H} \end{array}$	+1	2
$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{—H} \\   \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{—Cl—}\ddot{\text{O}}\text{—H} \end{array}$	0	7.46

## Idrossidi e ossiacidi.



Il legame O—H polare si rompe per l'interazione dell'atomo di idrogeno carico positivamente con l'acqua che forma un legame idrogeno

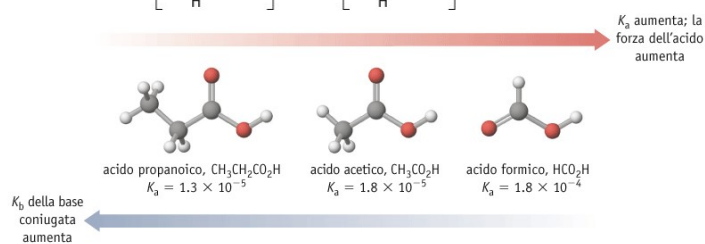
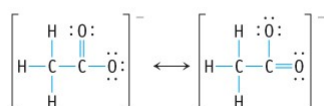


**FIGURA 16.8** Superfici di potenziale elettrostatico e cariche parziali per l'acido acetico. Gli atomi di idrogeno della molecola sono tutti carichi positivamente, ma lo è maggiormente l'atomo di H di OH. Come previsto, entrambi gli atomi di O elettronegativi possiedono una parziale carica negativa.

Atomo o gruppo	Carica parziale calcolata
H di OH	+0.43
O di OH	-0.62
H di CH <sub>3</sub>	+0.23

## Idrossidi e ossiacidi.

Gli ioni carbossilato possono essere descritti da due forme limite di risonanza:

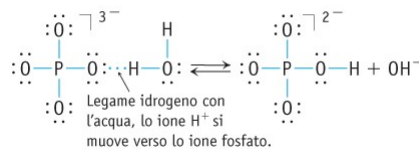


La presenza di alogeni aumenta pKa perché drenano densità di carica dalla zona dello ione con carica negativa, stabilizzando lo ione carbossilato:

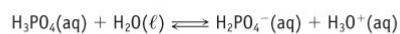
Acido	Valore di pK <sub>a</sub>
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	Acido acetico 4.74
ClCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	Acido cloroacetico 2.85
Cl <sub>2</sub> CHCO <sub>2</sub> H	Acido dicloroacetico 1.49
Cl <sub>3</sub> CCO <sub>2</sub> H	Acido tricloroacetico 0.7

Forza dell'acido crescente ↓

## Acidi poliprotici



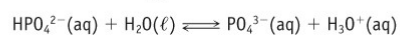
Primo stadio di ionizzazione:  $K_{a1} = 7.5 \times 10^{-3}$



Secondo stadio di ionizzazione:  $K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$



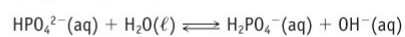
Terzo stadio di ionizzazione:  $K_{a3} = 3.6 \times 10^{-13}$



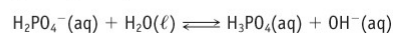
Primo stadio:  $K_{b1} = 2.8 \times 10^{-2}$



Secondo stadio:  $K_{b2} = 1.6 \times 10^{-7}$



Terzo stadio:  $K_{b3} = 1.3 \times 10^{-12}$



## Soluzione di metalli di transizione



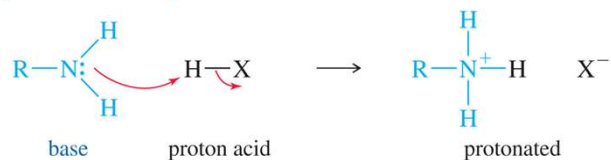
$\text{pK}_A$  diminuisce:

- all'aumentare della carica dello ione
- al diminuire della dimensione dello ione

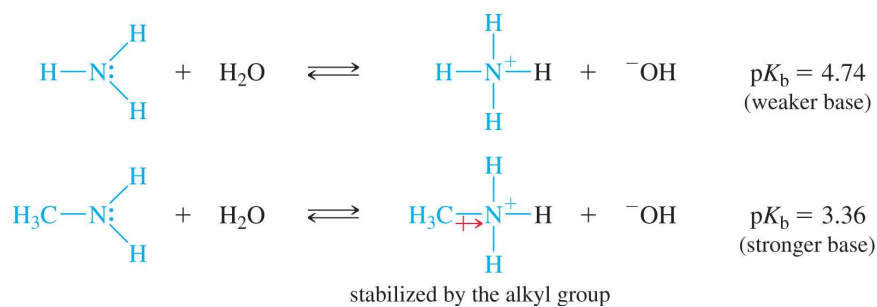


## Ammoniaca e derivati

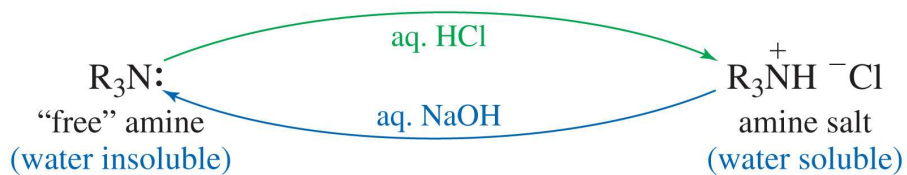
*Reaction of an amine as a proton base*



L'ammoniaca e i suoi derivati organici formano sali di ammonio.

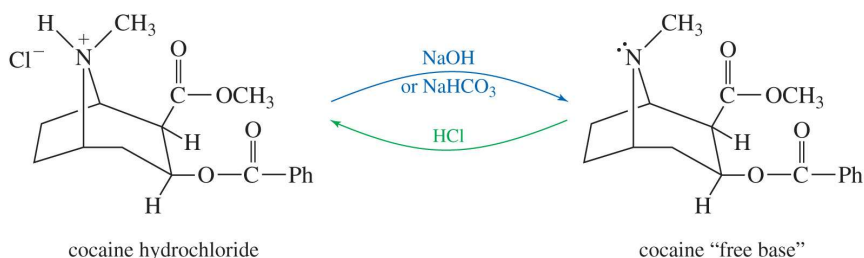


## Ammoniaca e derivati



- Solidi ionici con alto punto di fusione
- Solubili in acqua
- Non presentano odore di pesce marcio
- Utilizzati nella purificazione di ammine estratte da fonti naturali

## Ammoniaca e derivati



- La cocaina viene "sniffata" sotto forma di sale con HCl.
- Trattando il sale con NaOH o NaHCO<sub>3</sub>, si ottiene la base libera (volatile), che viene fumata.

## Acidi e basi: Lewis

Affinchè una data specie possa agire da accettore di protoni deve necessariamente disporre di una coppia di elettroni di non legame con cui stabilire un legame dativo con il protone. Ad esempio, H<sub>2</sub>O si comporta da base utilizzando uno dei due doppietti elettronici non condivisi sull'atomo di ossigeno. Lo stesso vale per OH<sup>-</sup> o NH<sub>3</sub>.

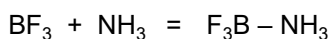
Il trasferimento di un protone comporta sempre **la donazione di una coppia elettronica** per formare il legame con il protone.

Questo fatto costituisce il fondamento della definizione di acidi e basi formulata da Lewis nel 1930: **Una base è una specie che può donare una coppia elettronica, mentre un acido è una specie che può accettare una coppia elettronica.**

Tutte le basi di Lowry e Brønsted sono anche basi di Lewis, in quanto sono tutte specie donatrici di una coppia elettronica. Tuttavia, è nel concetto di acido che le due definizioni differiscono. Secondo Lowry e Brønsted, HCl è una specie acida perché cede un protone, ma secondo Lewis la specie acida in HCl è il protone, H<sup>+</sup>, cioè la specie effettivamente capace di accettare un doppietto elettronico da una base.

## Acidi e basi: Lewis

La definizione di Lewis generalizza il concetto di acido a specie diverse dal protone. Ad esempio, molte molecole neutre possiedono orbitali vuoti che possono accettare coppie elettroniche per formare legami dativi. Tali molecole sono tutte classificabili come acidi di Lewis. Un esempio classico è la reazione fra  $\text{BF}_3$  e ammoniaca:



acido + base = addotto

La specie chimica che si origina in seguito alla formazione del legame dativo fra una base (donatore della coppia elettronica) e un acido di Lewis (accettore della coppia elettronica) viene detta **complesso** o **addotto** acido base.

Molti cationi metallici si comportano da acidi di Lewis, formando legami donatore/accettore con molecole d'acqua o altre molecole o ioni in grado di comportarsi da donatori di coppie elettroniche:



## Acidi e basi: Lewis

Introduciamo a questo punto una classe di composti estremamente importante in rapporto alle soluzioni acquose: gli acidi e le basi.

### ACIDI

✓  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$

✓  $\text{BF}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$

### BASI

✓  $\text{NaOH}$

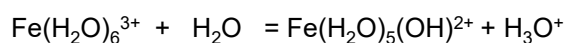
✓  $\text{NH}_3$

## Acidi e basi: Lewis

Queste reazioni di formazione di addotti acido base sono caratterizzate da costanti di equilibrio che vengono spesso dette **costanti di formazione**.

La reazione di formazione di addotti acido base fra cationi metallici e molecole di acqua è la già citata reazione di idratazione. Questa reazione spiega come mai i sali di molti cationi metallici danno un'idrolisi acida. Infatti, la coordinazione dell'acqua allo ione metallico positivo produce un impoverimento elettronico dell'ossigeno e quindi induce una più facile rottura di un legame O-H, come è stato già sottolineato in precedenza.

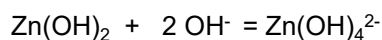
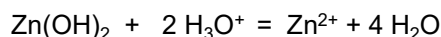
Ad esempio, sciogliendo tricloruro di ferro in acqua, si ottiene una soluzione acida. Il sale si dissocia completamente e lo ione ferro lega sei molecole di acqua con geometria ottaedrica. Il complesso acido base così formato si chiama ione esaquo ferro (III),  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ . Esso si comporta come un discreto acido di Lowry e Brønsted, secondo:



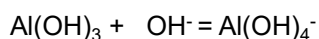
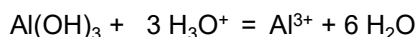
con una costante di equilibrio dell'ordine di  $10^{-3}$ .

## Idrossidi anfoteri.

Gli idrossidi di alcuni cationi metallici possono comportarsi sia da basi di Lowry e Brønsted che da acidi di Lewis e vengono per questo motivo detti **anfoteri**. Ad esempio:

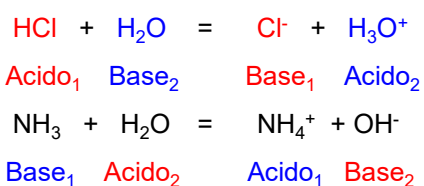


Un altro esempio classico di idrossido anfotero è  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Questo idrossido è poco solubile in acqua, ma si scioglie facilmente in ambiente acido o basico:



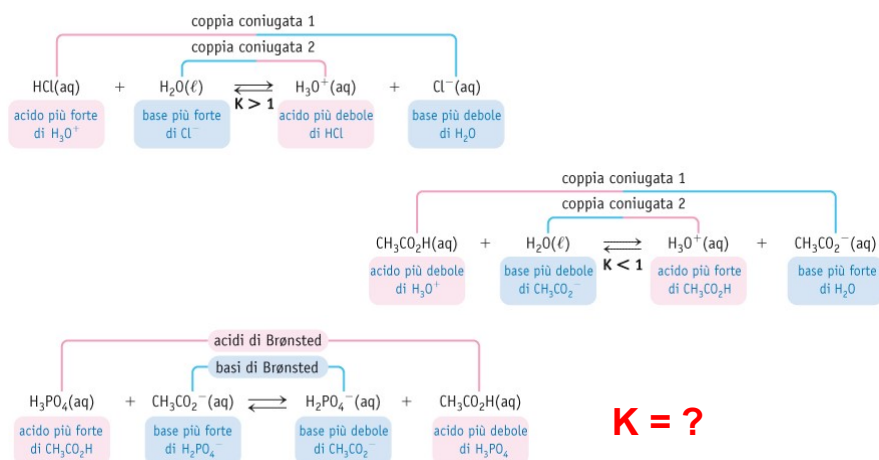
## Coppie acido / base

Secondo la definizione di Lowry e Brønsted le reazioni di ionizzazione acida o basica sono dei processi di **trasferimento di un protone**. Questo implica che tali reazioni coinvolgono sempre **due** coppie coniugate acido base: la specie acida della prima coppia cede un protone alla specie basica della seconda coppia; si ottiene così la base coniugata della specie acida della prima coppia e l'acido coniugato della specie basica della seconda coppia.



## Coppie acido / base

La formazione di coppie acido-base che reagiscono tra loro non dipende dal posizionamento dell'equilibrio.



## pH

**In acqua pura**, si ha dunque:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol / L}$

Una soluzione acquosa si definisce **acida, neutra o basica** a seconda che la concentrazione di ioni idronio sia maggiore, uguale o minore, rispettivamente, del valore che essa ha in acqua pura:

$[\text{H}_3\text{O}^+] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol / L}$	soluzione acida
$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol / L}$	soluzione neutra
$[\text{H}_3\text{O}^+] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol / L}$	soluzione basica

Siccome la concentrazione di ioni idronio nelle soluzioni acquose di interesse è sempre numericamente molto piccola (ad esempio in acqua pura si ha  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol / L}$ ), si usa esprimerla in termini della funzione p, definita come:

$$p_x = -\log(|x|)$$

## pH e pOH

L'utilità della funzione p sta nel fatto che essa consente di esprimere una concentrazione molto piccola con un numero semplice. Ad esempio:

$$[\text{X}] = 1 \cdot 10^{-9} \Rightarrow p_x = 9$$

Dalla definizione della funzione p, è chiaro che deve valere:

$$[\text{X}] = 1 \cdot 10^{-p_x}$$

Per le soluzioni acquose si parla quindi di pH, intendendo con ciò:

$$\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$$

oppure di pOH:

$$\text{pOH} = -\log([\text{OH}^-])$$

## pH e pOH

La legge dell'azione di massa relativa all'equilibrio di autoionizzazione dell'acqua può essere espressa in termini della funzione p nel modo seguente:

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

$$-\log(K_w) = -\log([\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-])$$

$$= -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) - \log([\text{OH}^-])$$

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

Si è visto prima che, in acqua pura all'equilibrio, si ha:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ . In termini di funzione p, possiamo equivalentemente dire che il pH dell'acqua pura in condizioni di equilibrio è 7. Da notare che, per come è definita la funzione p, **maggiore** è il valore di pH e **minore** è la concentrazione di ioni idronio, e viceversa. L'acidità o basicità di una soluzione acquosa può essere definita equivalentemente in termini di pH:

$[\text{H}_3\text{O}^+] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol / L}$	pH < 7	soluzione acida
$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol / L}$	pH = 7	soluzione neutra
$[\text{H}_3\text{O}^+] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol / L}$	pH > 7	soluzione basica

## pH e pOH

$$K_w = 1.0 \times 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$-\log K_w = -\log(1.0 \times 10^{-14}) = -\log([\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-])$$

$$\text{p}K_w = 14.00 = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) + (-\log[\text{OH}^-])$$

$$\text{p}K_w = 14.00 = \text{pH} + \text{pOH}$$

**FIGURA 16.1 pH e pOH.** Questa figura mostra la relazione esistente tra le concentrazioni di ione idrossonio e ione idrossido, e tra pH e pOH.

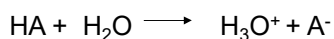
	pH	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$[\text{OH}^-]$	pOH
Basico	14.00	$1.0 \times 10^{-14}$	$1.0 \times 10^0$	0.00
	10.00	$1.0 \times 10^{-10}$	$1.0 \times 10^{-4}$	4.00
Neutro	7.00	$1.0 \times 10^{-7}$	$1.0 \times 10^{-7}$	7.00
Acido	4.00	$1.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-10}$	10.00
	0.00	$1.0 \times 10^0$	$1.0 \times 10^{-14}$	14.00

## pH di una soluzione di un acido forte

Il pH dell'acqua pura in condizioni di equilibrio è pari a 7. La presenza di un acido o di una base in soluzione acquosa modifica la concentrazione di ioni idronio e quindi il pH. In generale, un acido cederà protoni all'acqua aumentando la concentrazione di ioni idronio; viceversa, una base acquisterà protoni dall'acqua formando ioni ossidrile e quindi diminuirà la concentrazione degli ioni idronio.

### pH di una soluzione contenente un acido forte.

Sia  $C_0$  la concentrazione iniziale dell'acido HA. Siccome l'acido è forte, esso sarà completamente dissociato. In altre parole, si può assumere che la reazione di ionizzazione acida:



sia completa, ovvero che la costante di equilibrio relativa alla reazione sia molto grande ( $K_A \rightarrow \infty$ ).

## pH di una soluzione di un acido forte

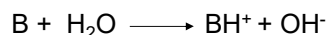
In linea di principio, gli ioni idronio in soluzione provengono sia dalla ionizzazione dell'acido che dall'autoionizzazione dell'acqua. Tuttavia, se non è molto piccola, la concentrazione di ioni idronio proveniente dall'autoionizzazione dell'acqua può essere ragionevolmente trascurata rispetto a quella prodotta dalla ionizzazione dell'acido. Infatti, abbiamo visto che in acqua pura si ha  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-7}$ ; inoltre, gli ioni idronio prodotti dalla ionizzazione dell'acido reprimono l'equilibrio di autoionizzazione dell'acqua per il principio di Le Chatelier: ne segue che in presenza dell'acido la concentrazione di ioni idronio provenienti dall'autoionizzazione dell'acqua è minore di  $1 \cdot 10^{-7}$ . Per  $C_0 > 1 \cdot 10^{-5}$ , dunque, la concentrazione di ioni idronio provenienti dall'autoionizzazione dell'acqua è meno di un centesimo di quella proveniente dalla ionizzazione dell'acido. Se l'autoionizzazione dell'acqua può essere trascurata, il calcolo del pH è semplicissimo: dalla stechiometria della reazione (che si può assumere completa) si ricava:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_0 \quad \text{e quindi:} \quad \text{pH} = -\log C_0$$



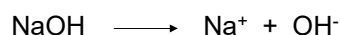
## pH di una soluzione di una base forte

È perfettamente analogo al caso di un acido forte. Indichiamo con  $C_0$  la concentrazione iniziale della generica base B. Siccome la base è forte, si può assumere che la reazione di ionizzazione basica:



sia completa, ovvero che la costante di equilibrio relativa alla reazione sia molto grande ( $K_B \rightarrow \infty$ ).

Da notare che abbiamo scritto una generica base forte di Lowry e Brønsted, cioè una specie che acquista protoni dall'acqua. Nel caso la base sia un idrossido come NaOH, la specie basica vera e propria è lo ione ossidrile che si forma in seguito alla dissociazione:



In entrambi i casi, come si vede, l'effetto è quello di produrre un aumento della concentrazione di ioni ossidrile in soluzione. In analogia a quanto visto nel caso di un acido forte, va osservato che gli ioni ossidrile in soluzione provengono sia dalla ionizzazione della base che dall'autoionizzazione dell'acqua.

## pH di una soluzione di una base forte

Tuttavia, per motivi analoghi a quelli già visti nel caso precedente, se non è troppo piccola, la concentrazione di ioni ossidrile provenienti dall'autoionizzazione dell'acqua può venire ragionevolmente trascurata. In tale ipotesi, dalla stechiometria della reazione di ionizzazione basica e dall'assunzione della sua completezza si ricava:

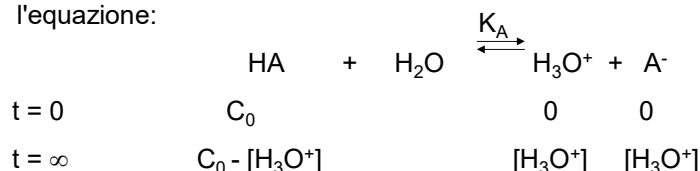
$$[OH^-] = C_0$$

Infine, per il calcolo del pH, basta osservare che le concentrazioni di ioni idronio e ossidrile sono sempre legate dalla legge dell'azione di massa per l'autoionizzazione dell'acqua:

$$\begin{aligned} [H_3O^+] [OH^-] &= K_W \\ [H_3O^+] &= K_W / [OH^-] \\ \text{pH} &= -\log (K_W / [OH^-]) \end{aligned}$$

## pH di una soluzione di un acido debole

Sia  $C_0$  la concentrazione iniziale dell'acido HA. Siccome ora l'acido è debole, la reazione di ionizzazione acida non sarà completa (in questo caso, la costante di equilibrio della reazione  $K_A$  avrà un valore finito). Solo una parte dell'acido inizialmente presente in soluzione si ionizzerà secondo l'equazione:



Nell'impostare la trattazione dell'equilibrio di ionizzazione la concentrazione iniziale di ioni idronio nella soluzione si è assunta nulla: ciò non è rigorosamente valido, in quanto prima dell'aggiunta dell'acido debole, l'acqua contiene gli ioni idronio che provengono dall'autoionizzazione. Tuttavia, come già osservato nel caso di un acido forte, se i valori di  $C_0$  e  $K_A$  non sono troppo piccoli, gli ioni idronio provenienti dall'autoionizzazione dell'acqua possono essere trascurati.

## pH di una soluzione di un acido debole

Inserendo le concentrazioni di equilibrio nella legge dell'azione di massa si ottiene:

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

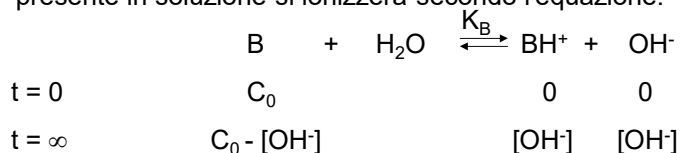
che può essere risolta per ottenere  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  e quindi il pH.

### Esercizio

Calcolare il pH di una soluzione 0.127 M di acido acetico sapendo che la  $K_A$  è  $1.76 \cdot 10^{-5}$ .

## pH di una soluzione di una base debole

È perfettamente analogo al caso di un acido debole. Sia  $C_0$  la concentrazione iniziale della base B. Solo una parte della base inizialmente presente in soluzione si ionizzerà secondo l'equazione:



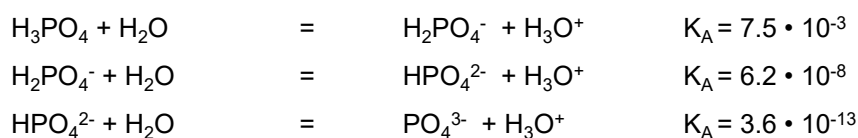
Anche ora si è fatta l'assunzione che la concentrazione di ioni ossidrile provenienti dall'autoionizzazione dell'acqua sia trascurabile: ciò è ragionevole se i valori di  $C_0$  e  $K_B$  non sono troppo piccoli. Inserendo le concentrazioni di equilibrio nella legge dell'azione di massa si ottiene:

$$K_B = \frac{[OH^-]^2}{C_0 - [OH^-]}$$

che può essere risolta per ottenere  $[OH^-]$  e quindi il pOH e il pH.

## Acidi poliprotici

Molti acidi possono cedere più di un protone (ad esempio  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2S$ ,  $H_2CO_3$ ). Ad ogni protone ceduto, corrisponde un equilibrio di ionizzazione, caratterizzato da una costante di equilibrio. Per un acido poliprotico, le costanti di equilibrio di ionizzazioni successive sono sempre più piccole. Ad esempio, per  $H_3PO_4$  si ha:



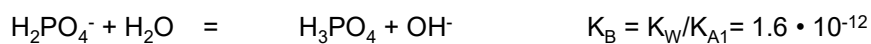
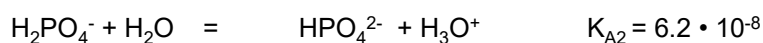
Il motivo di quanto sopra è facilmente spiegabile con semplici argomenti di tipo elettrostatico: l'allontanamento di un protone (carico positivamente) da una certa specie chimica sarà tanto più difficile quanto maggiore è la carica negativa della specie chimica.

## Acidi poliprotici

Il calcolo rigoroso del pH in una soluzione acquosa di un acido poliprotico è complicato dal fatto che la concentrazione di ioni idronio in soluzione è dovuta a tutti i possibili stadi di ionizzazione dell'acido. Tuttavia, molto spesso, le costanti di ionizzazione successive alla prima sono molto più piccole e ciò fa sì che il calcolo del pH possa essere basato, almeno in prima approssimazione, solo sul primo stadio di ionizzazione.

## Soluzioni contenenti ioni anfoteri

Uno ione anfotero è coinvolto in più equilibri acido base



Entrambi gli equilibri si instaurano nella stessa soluzione e devono mantenere anche l'autoionizzazione dell'acqua.

Il trattamento esatto comporta una procedura piuttosto lunga e complessa (vedi file allegato), ma il risultato è:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{A1}K_{A2}}$$

## Soluzioni tampone

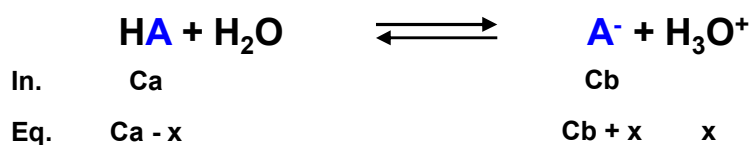
Una soluzione tampone è una soluzione che si oppone alla variazione di pH per aggiunte moderate di acidi o basi.

Si formano quando i componenti di una coppia acido/base deboli sono presenti in soluzione in equilibrio tra loro:

**Acido debole**  
+  
**suo sale**  
**(base coniugata)**

**Base debole**  
+  
**suo sale**  
**(acido coniugato)**

## Calcolo del pH di un tampone



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]\text{Cb}}{\text{Ca}}$$

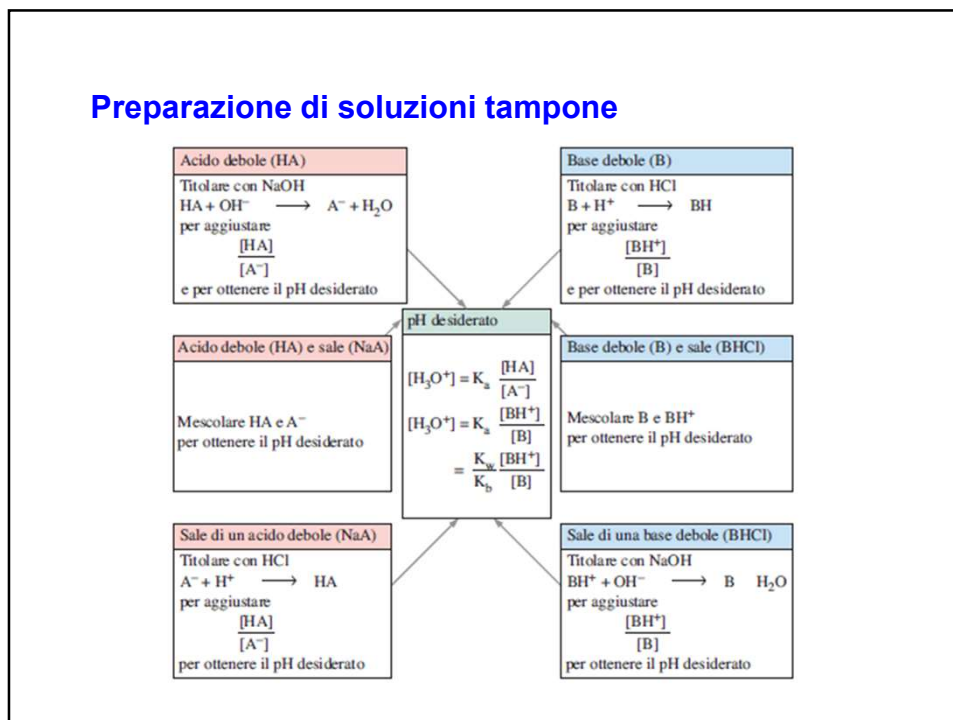
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{\text{Ca}}{\text{Cb}} = K_a \frac{\text{mol acido}}{\text{mol base}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{\text{Cb}}{\text{Ca}}$$

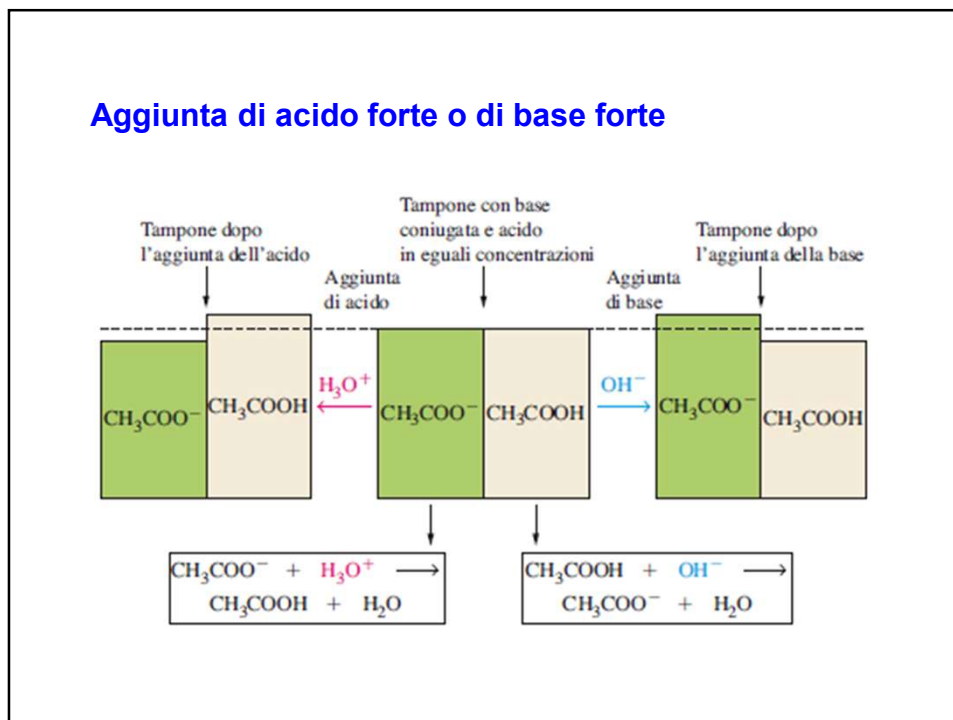
*Equazione di  
Henderson - Hasselbach*

**Per realizzare un tampone, scegliere una coppia acido/base con pKa prossima al pH desiderato.**

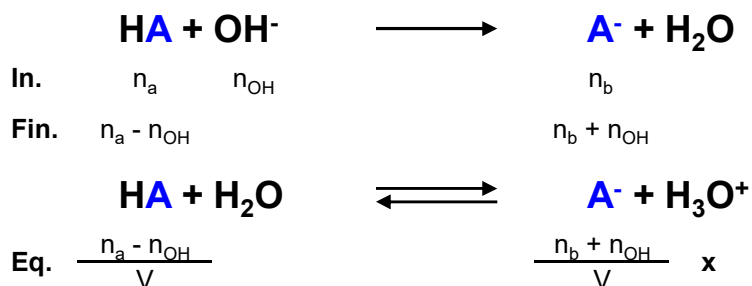
## Preparazione di soluzioni tampone



## Aggiunta di acido forte o di base forte



### Aggiunta di base forte



$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{n_b + n_{\text{OH}}}{n_a - n_{\text{OH}}}$$

### Potere tamponante

Esprime l'efficienza del tampone nel mantenere costante il pH della soluzione.

$$\beta = - \frac{C_A}{\Delta \text{pH}} = \frac{C_B}{\Delta \text{pH}}$$

#### Esercizio:

- Calcolare il potere tamponante del tampone acetato dell'esercizio precedente.

## Calcolo del pH di un tampone

### + Aggiunta di acido forte

#### Esercizio

- Calcolare il pH di una soluzione tampone contenente  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0.150M e  $\text{CH}_3\text{COONa}$  0.200M.
- Calcolare la variazione di pH che si verifica quando a 200mL della soluzione precedente vengono aggiunti 5.00 mL di HCl 0.200M.

## Titolazione

Una titolazione è un qualunque procedimento analitico che permette di determinare la concentrazione (o *titolo*) di una specie chimica, chiamata *analita*.

Si basano sulla reazione tra l'analita ed un reagente, detto *titolante*, aggiunto in quantità nota.

- ❖ veloci
- ❖ complete
- ❖ esattamente note nella loro stechiometria
- ❖ devono far variare un parametro fisico rilevabile (pH, potenziale elettrochimico, conducibilità, colore ecc.).



## Titolazione

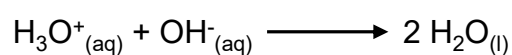
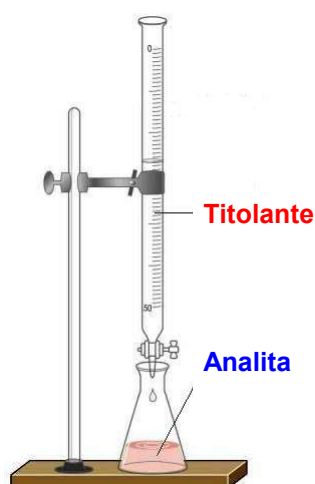
In funzione della reazione su cui si basano:

- titolazioni acido-base;
- titolazioni di ossidoriduzione (dette anche redox);
- titolazioni complessometriche;
- titolazioni per precipitazione,

In funzione della tecnica adottata per il rilevamento del completamento della reazione:

- titolazioni volumetriche, con utilizzo di un indicatore;
- titolazioni spettrofotometriche;
- titolazioni conduttimetriche, amperometriche, potenziometriche, coulometriche e voltammetriche di natura elettroanalitica;
- titolazioni radiochimiche, che sfruttano reattivi marcati o l'induzione di radioattività;
- titolazioni calorimetriche.

### Titolazioni volumetriche



**Punto di equivalenza**  
 $\text{mol}_{\text{analita}} = \text{mol}_{\text{titolante}}$

È possibile seguire la reazione tramite:

- Indicatore acido-base
- Potenziometria (pH-metro)
- Conduttimetria

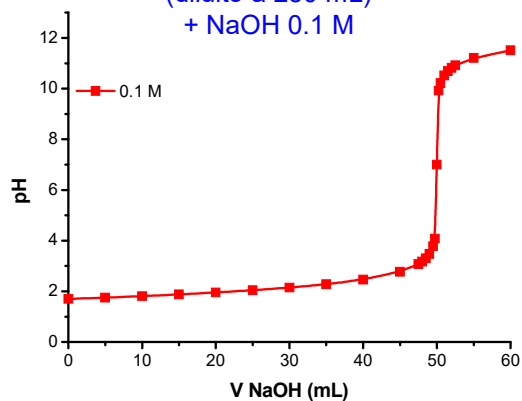
**Punto finale**  
**Individuato**  
**sperimentalmente**

### Curva di titolazione

Variazione di un parametro del sistema in funzione del volume di titolante aggiunto.

Acido forte – Base forte

50 mL HCl 0.1 M  
(diluito a 250 mL)  
+ NaOH 0.1 M

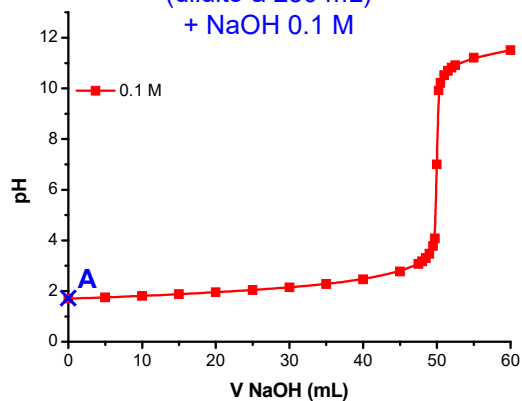


### Curva di titolazione

Variazione di un parametro del sistema in funzione del volume di titolante aggiunto.

**A** pH iniziale  
 $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$

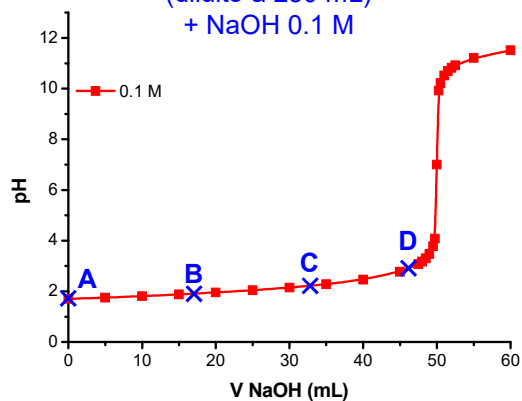
50 mL HCl 0.1 M  
(diluito a 250 mL)  
+ NaOH 0.1 M



### Curva di titolazione

Variazione di un parametro del sistema in funzione del volume di titolante aggiunto.

50 mL HCl 0.1 M  
(diluito a 250 mL)  
+ NaOH 0.1 M



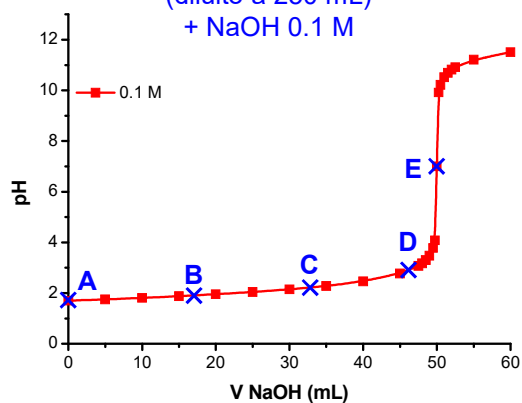
**A** pH iniziale  
 $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$

**B, C, D**  
pH è dato dalla  
quantità di acido  
ancora non reagita

### Curva di titolazione

Variazione di un parametro del sistema in funzione del volume di titolante aggiunto.

50 mL HCl 0.1 M  
(diluito a 250 mL)  
+ NaOH 0.1 M



**A** pH iniziale  
 $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$

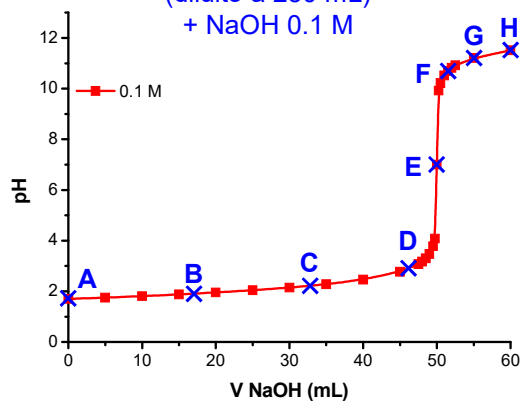
**B, C, D**  
pH è dato dalla  
quantità di acido  
ancora non reagita

**E** Punto di  
equivalenza  
**pH = 7**

### Curva di titolazione

Variazione di un parametro del sistema in funzione del volume di titolante aggiunto.

50 mL HCl 0.1 M  
(diluito a 250 mL)  
+ NaOH 0.1 M



**A** pH iniziale  
 $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$

**B, C, D** pH è dato dalla  
quantità di acido  
ancora non reagita

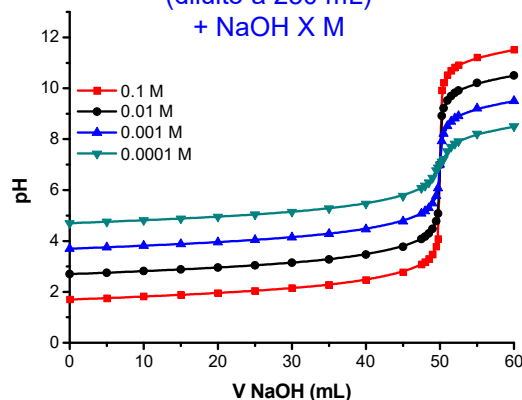
**E** Punto di  
equivalenza  
**pH = 7**

**F, G, H** pH è dato dalla  
quantità di base in  
eccesso

### Curva di titolazione

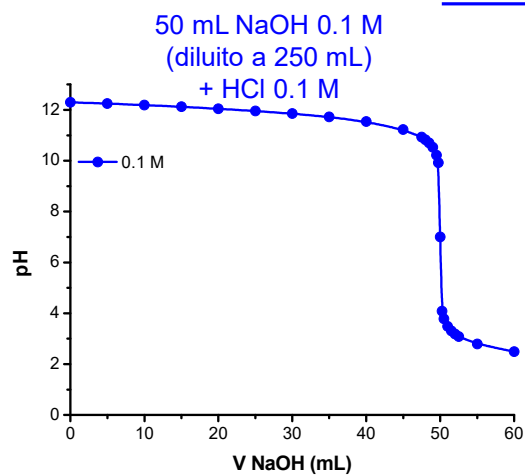
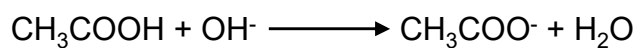
#### Acido forte – Base forte

50 mL HCl X M  
(diluito a 250 mL)  
+ NaOH X M



**Non è possibile  
titolare acidi forti  
troppo diluiti.**

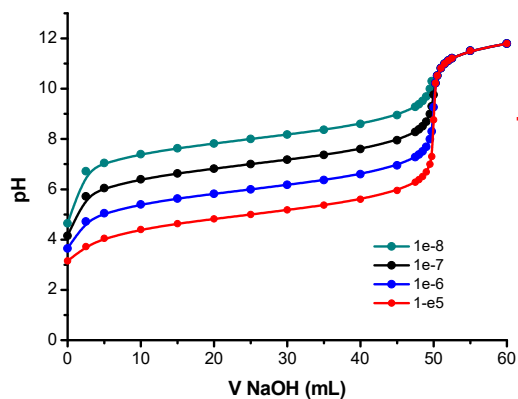
Salto di pH  
all'equivalenza  
sarebbe troppo  
piccolo

Curva di titolazioneBase forte – Acido forteCurva di titolazioneAcido debole – Base forteReazione

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_a}{K_w} = 1.8 \cdot 10^9$$

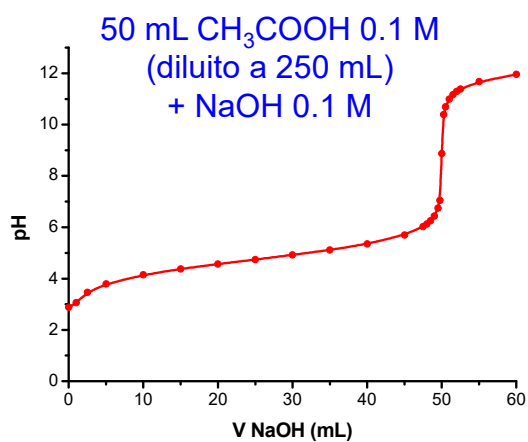


**Non è possibile titolare acidi con Ka  
troppo piccole!!!**

Curva di titolazioneAcido debole – Base forte

**Non è possibile  
titolare acidi con Ka  
troppo piccole!!!**

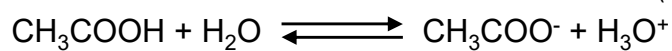
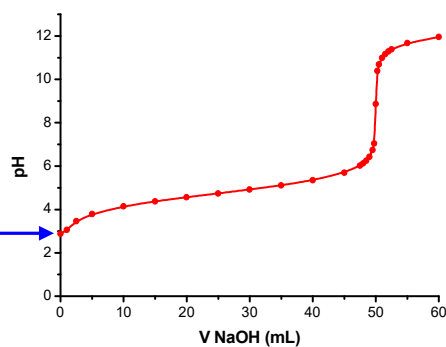
Salto di pH  
all'equivalenza sarebbe  
troppo piccolo

Curva di titolazioneAcido debole – Base forte

**Curva di titolazione**

50 mL CH<sub>3</sub>COOH 0.1 M  
(diluito a 250 mL)  
+ NaOH 0.1 M

pH iniziale

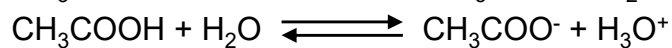
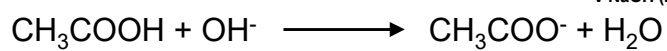
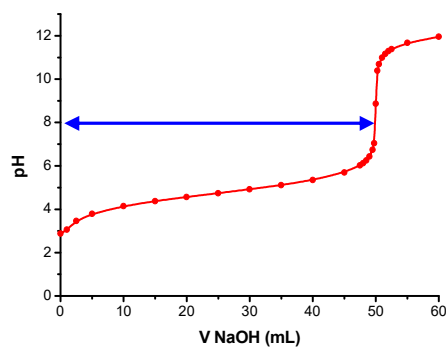


$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_a}$$

**Curva di titolazione**

50 mL CH<sub>3</sub>COOH 0.1 M  
(diluito a 250 mL)  
+ NaOH 0.1 M

Zona tampone

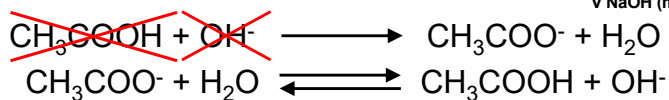
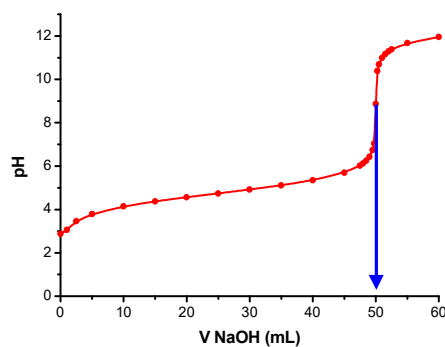


$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_a \frac{\text{mol CH}_3\text{COOH}}{\text{mol CH}_3\text{COO}^-}$$

**Curva di titolazione**

50 mL CH<sub>3</sub>COOH 0.1 M  
(diluito a 250 mL)  
+ NaOH 0.1 M

**Punto di equivalenza**

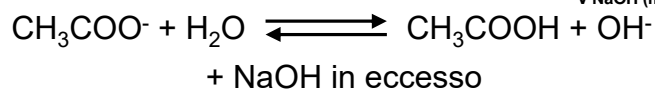
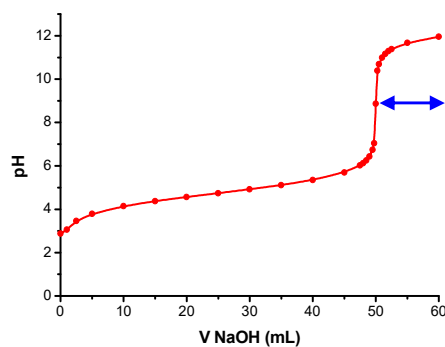


$$K_i = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_s}$$

**Curva di titolazione**

50 mL CH<sub>3</sub>COOH 0.1 M  
(diluito a 250 mL)  
+ NaOH 0.1 M

**Oltre il punto  
di equivalenza**



$$[\text{OH}^-] = \frac{\text{mol NaOH in eccesso}}{\text{Volume totale della soluzione}}$$



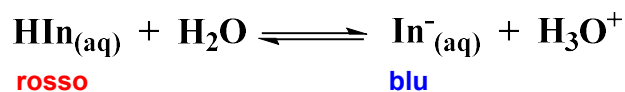
### Curva di titolazione

pH iniziale	Tampone	Equivalenza	Dopo equivalenza
0%	5.0%	100.0%	100.5%
	10.0%		101.0%
	20.0%		102.0%
	30.0%		103.0%
	40.0%		104.0%
	50.0%		105.0%
	60.0%		110.0%
	70.0%		120.0%
	80.0%		
	90.0%		
	95.0%		
	96.0%		
	97.0%		
	98.0%		
	99.0%		
	99.5%		

### **Come evidenziare il punto di fine titolazione?**

#### Gli indicatori acido - base

Gli indicatori usati nelle titolazioni acido – base sono acidi o basi organici deboli a elevato peso molecolare, la cui forma acida è di colore diverso da quello della base coniugata.

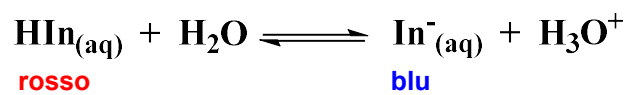


Il colore impartito alla soluzione dall'indicatore dipende dal valore del rapporto tra le concentrazioni della forma acida e quella basica.

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

**Come evidenziare il punto di fine titolazione?**

**Gli indicatori acido - base**



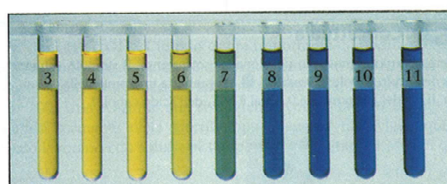
$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{In}}} \geq 10 \quad \text{pH} \leq \text{p}K_{\text{In}} - 1 \quad \text{HIn}$$

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{In}}} \leq 0.1 \quad \text{pH} \geq \text{p}K_{\text{In}} + 1 \quad \text{In}^-$$

Campo di viraggio  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}} \pm 1$

**Come evidenziare il punto di fine titolazione?**

**Gli indicatori acido - base**



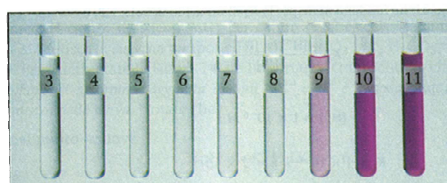
Blu di bromotimolo

giallo a pH bassi

verde a pH ~ 7

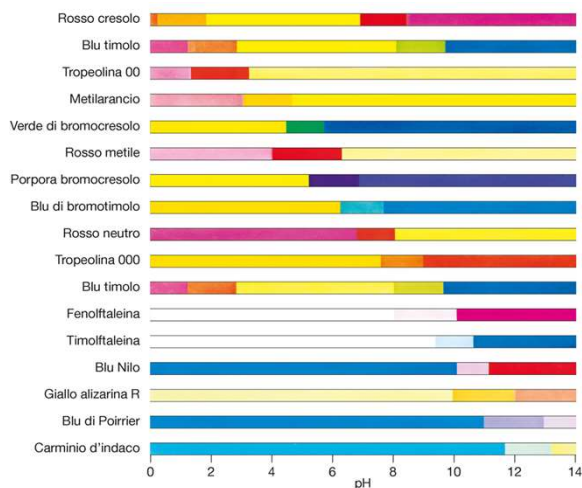
blu a pH alti

Fenolftaleina  
da incolore a rosa a pH ~ 9



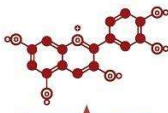
## Come evidenziare il punto di fine titolazione?

### Gli indicatori acido - base




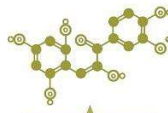
## CHEMISTRY ADVENT 2016 12

### POINSETTIA PLANT INDICATOR




RED (AT pH <3)






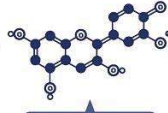
YELLOW GREEN (AT pH >8)



COLOURLESS (AT pH 3-4)




VIOLET (AT pH 4-7)




BLUE (AT pH 7-8)

● Carbon    ○ Oxygen    ○ Hydrogen    *Hydrogens on carbon atoms implied; each carbon has 4 bonds.*

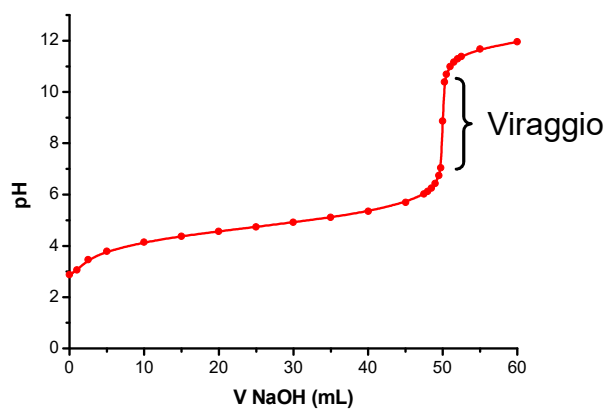
Poinsettias are often sold in the run-up to Christmas; as well as looking colourful they can also be pH indicators! The anthocyanin compounds that give the leaves their red colour can be extracted by boiling the leaves in water. This extract will change colour in solutions of different acidities or alkalinities, as shown above.

 © COMPOUND INTEREST 2016 - WWW.COMPOUNDCHEM.COM | @COMPOUNDCHEM  
Shared under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives licence.



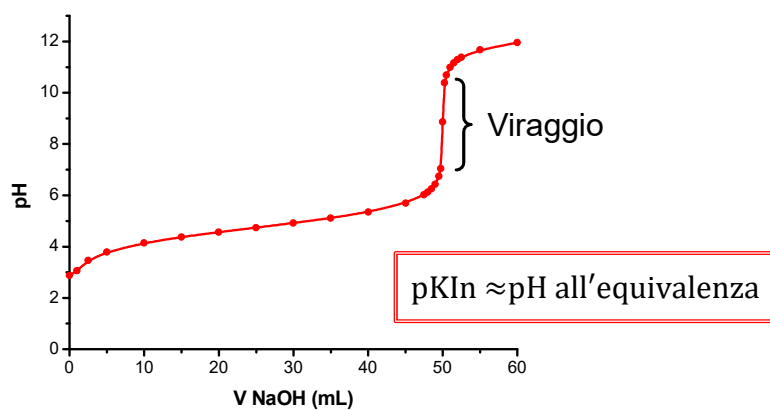
Come evidenziare il punto di fine titolazione?

Gli indicatori acido - base



Come evidenziare il punto di fine titolazione?

Gli indicatori acido - base



**Come evidenziare il punto di fine titolazione?**

**Gli indicatori acido - base**

Indicatore	pK <sub>in</sub>	Intervallo di viraggio	Colore HIn	Colore In <sup>-</sup>
Metilarancio	3.4	3.1 – 4.4	Rosso	Giallo
Verde di Bromocresolo	4.9	3.8 – 5.4	Giallo	Blu
Blu di Bromotimolo	7.1	6.0 – 7.1	Giallo	Blu
Fenolftaleina	~ 9.5	8.0 – 9.8	Incolore	Rosato
Timoftaleina	~ 10	8.3 – 10.5	Incolore	Blu

**pH<sub>E</sub> = 8.49**

**?**

**Acido debole  
+  
Base forte**



## Esercizi

1. Calcolare il pH di una soluzione 0.173 M di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sapendo che la prima dissociazione è completa mentre la seconda ha una  $K_A = 1.2 \cdot 10^{-2}$ .
2. Calcolare il pH e le concentrazioni di tutte le specie chimiche presenti in una soluzione 0.400 M di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sapendo che  $K_{A1} = 7.52 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{A2} = 6.23 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_{A3} = 2.2 \cdot 10^{-13}$
3. Una soluzione 0.500 M di dietilammina  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$ , base debole monoprotica, ha un pH di 12.330. Calcolare la  $K_B$  di dietilammina.
4. A 175.0 mL di una soluzione di acido acetico 0.200 M vengono aggiunti 2.153 g di NaOH e la soluzione finale viene diluita al volume totale di 1.000 L. Calcolare il pH della soluzione.
5. 150.0 mL di una soluzione di  $\text{NH}_3$  0.462 M vengono mescolati con un certo volume di HCl 0.176 M ed il volume della soluzione portato a 1.000 L con acqua. Calcolare il volume di HCl necessario affinché il pH finale della soluzione sia 9.45, sapendo che  $K_B = 1.76 \cdot 10^{-5}$

## Esercizi

1. Avendo a disposizione una soluzione 0.100 M di  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ed una 0.100 M di  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , vengono realizzati una serie di tamponi secondo la seguente tabella.

Soluzione	Volume $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ (mL)	Volume $\text{PO}_4^{2-}$ (mL)	Volume $\text{H}_2\text{O}$ (mL)
<b>Effetto del rapporto <math>\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}</math></b>			
1	20	0	30
2	15	5	30
3	10	10	30
4	5	15	30
5	0	20	30
<b>Effetto della concentrazione di <math>\text{H}_2\text{PO}_4^-</math> e <math>\text{HPO}_4^{2-}</math></b>			
3	10	10	30
6	5	5	40
7	2	2	46
8	0	0	50

Per ogni soluzione, calcolare il pH prima e dopo l'aggiunta di 1.00 mL di una soluzione di NaOH 0.100 M e, da questi dati, il potere tamponante. Verificare l'effetto della concentrazione del tampone e del rapporto tra le specie  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$  sul potere tamponante.