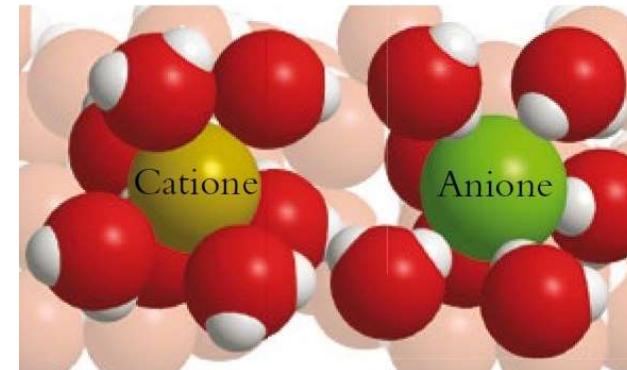


Reazioni di idrolisi

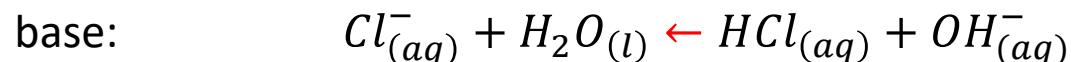
I sali sono elettroliti forti, completamente dissociati in soluzione acquosa. Quando presenti in una soluzione, gli ioni che formano il sale sono completamente idratati, cioè circondati da molecole di acqua.



➤ Se il sale deriva dalla reazione tra un acido forte e un idrossido:



Il catione non è nè acido nè base di Brønsted-Lowry; l'anione non si comporta da

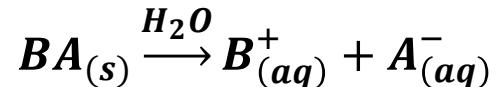


Il pH della soluzione non è influenzato dalla presenza del sale.

➤ Se il sale deriva dalla reazione tra un acido forte e una base debole, oppure da un acido debole e una base forte, gli ioni derivati dalle specie deboli sono coinvolti in **reazioni di idrolisi** e si comportano da base o acido coniugato:



Che valore di pH ha una soluzione contenente un sale che dà idrolisi?



- SALE OTTENUTO A PARTIRE DA UNA BASE FORTE E UN ACIDO DEBOLE:

- ✓ Il catione del sale B^+ non dà reazione di idrolisi acida.
 - ✓ L'anione A^- si comporta come una base coniugata debole.

Il pH della soluzione risultante è maggiore di 7 (basico).

Esempio: $NaNO_2$ sale ottenuto da $NaOH$ (base forte) e HNO_2 (acido debole). $pH > 7$

- SALE OTTENUTO A PARTIRE DA UNA BASE DEBOLE E DA UN ACIDO FORTE:

- ✓ Il catione del sale B^+ si comporta come un acido coniugato debole.
 - ✓ L'anione A^- si comporta come uno ione spettatore (base debolissima).

Il pH della soluzione risultante è minore di 7 (acido).

Esempio: NH_4Cl sale ottenuto da NH_3 (base debole) e HCl (acido forte). $pH < 7$

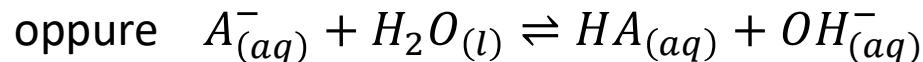
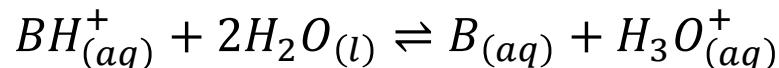
- SALE OTTENUTO A PARTIRE DA UN ACIDO DEBOLE E UNA BASE DEBOLE:

In questo caso è più difficile definire il pH della soluzione finale, che dipende dalla forza relativa dell'acido e della base.

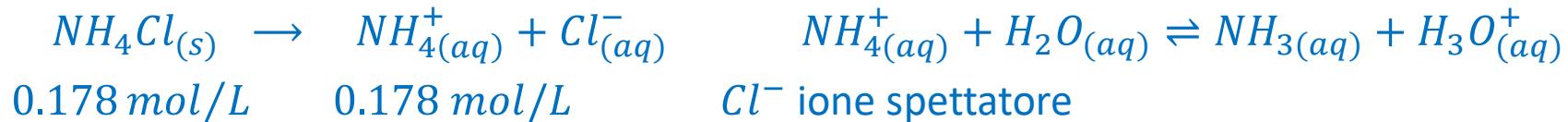
Se l'acido da cui il sale deriva è più forte della base, il pH della soluzione è acido.

Per determinare il modo quantitativo il pH della soluzione di un sale che dà idrolisi:

- Si calcola la costante dell'acido coniugato o della base coniugata presente nel sale: $K_w = K_a \cdot K_b$
- Si calcola la concentrazione di ioni idrossonio o di ioni idrossido considerando l'equilibrio di idrolisi dell'acido coniugato o della base coniugata:



Esempio: Calcolare il pH di una soluzione di cloruro di ammonio 0.178 M ($K_b[NH_3] = 1.78 \cdot 10^{-5}$).



[]	$NH_4_{(aq)}^+ + H_2O_{(aq)} \rightleftharpoons NH_3_{(aq)} + H_3O_{(aq)}^+$			
I	0.178 M		-	$[H_3O^+]_w$
C	$-x$		$+x$	$+x$
E	$0.178-x \approx 0.178$		x	$\approx x$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[NH_3] \cdot [H_3O^+]}{[NH_4^+]} =$$

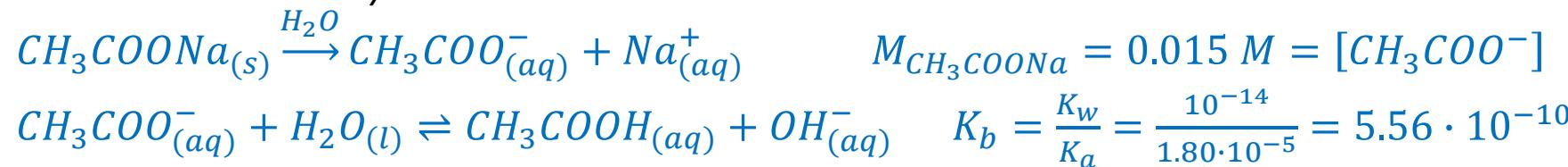
$$= \frac{10^{-14}}{1.78 \cdot 10^{-5}} = 5.62 \cdot 10^{-10}$$

$$K_a = \frac{x^2}{0.178} = 5.62 \cdot 10^{-10}$$

$$x = 1.00 \cdot 10^{-5} = [H_3O^+]$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = 5.00$$

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



[]	$CH_3COO_{(aq)}^- + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COOH_{(aq)} + OH_{(aq)}^-$			
I	0.015 M		-	$[OH^-]_w$
C	$-x$		$+x$	$+x$
E	$0.015-x \approx 0.015$		x	$\approx x$

$$K_b = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{x^2}{0.015}$$

$$x = 2.89 \cdot 10^{-6} = [OH^-]$$

$$pOH = -\log[OH^-] = 5.54$$

$$pH = 14 - pOH = 8.46$$

Esempio: Calcolare la concentrazione di una soluzione di cloruro di piridinio ($C_5H_5NH^+Cl^-$) il cui pH è 2.80. La piridina (C_5H_5N) è una base debole con $K_b=1.71 \cdot 10^{-9}$.



[]	$C_5H_5NH_{(aq)}^+ + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons C_5H_5N_{(aq)} + H_3O_{(aq)}^+$			
I	C_s		-	$[H_3O^+]_w$
C	$-x$		$+x$	$+x$
E	$C_s - x = C_s - 1.6 \cdot 10^{-3}$		$x = 1.6 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-3} \approx x$

$$K_a = \frac{[C_5H_5N] \cdot [H_3O^+]}{[C_5H_5NH^+]} = \frac{(1.6 \cdot 10^{-3})^2}{C_s - 1.6 \cdot 10^{-3}}$$

$$K_a = K_w / K_b = 5.85 \cdot 10^{-6}$$

$$C_s = 0.439 \text{ M}$$

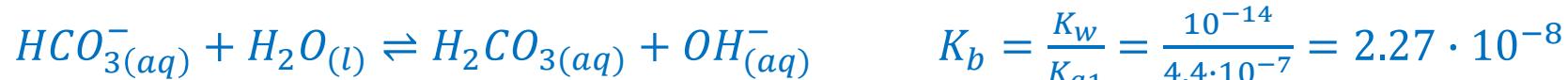
Salì con ioni anfiprotici

Quando un sale viene dissolto in acqua, uno degli ioni che lo formano può avere carattere anfiprotico, ovvero può dare origine sia ad una reazione di idrolisi acida che ad una reazione di idrolisi basica.

Per sapere se la soluzione del sale con uno ione anfiprotico ha carattere acido o basico, bisogna considerare entrambe le reazioni di idrolisi e valutare quale è più spostata verso i prodotti in base alle costanti di ciascuna reazione.

Ad esempio: Determinare su una soluzione di bicarbonato di sodio è acida o basica.

Per l'acido carbonico, $K_{a1} = 4.4 \cdot 10^{-7}$ e $K_{a2} = 4.7 \cdot 10^{-11}$.



La soluzione risultante ha pH basico perchè la reazione di idrolisi basica è prevalente rispetto a quella di idrolisi acida.

La concentrazione di ioni idrossonio in questo caso può essere calcolata con la formula: $[H_3O^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \sqrt{4.4 \cdot 10^{-7} \cdot 4.7 \cdot 10^{-11}} = 4.55 \cdot 10^{-9} \text{ M}$

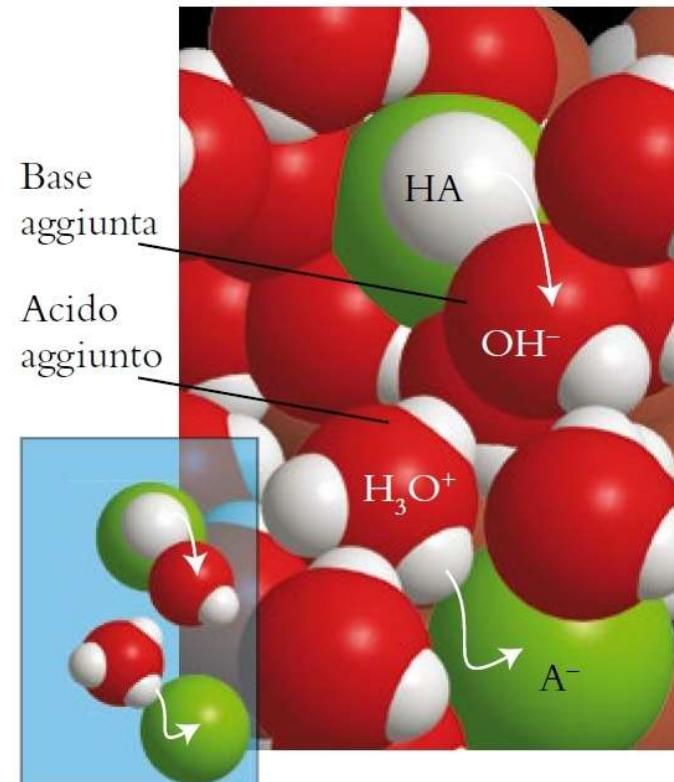
Soluzioni tampone

Una soluzione tampone è in grado di mantenere il pH ad un valore quasi costante, anche nel caso in cui vengano aggiunte piccole quantità di acido forte o di base forte.

Per ottenere l'effetto tampone, nella soluzione devono essere presenti quantità comparabili di un acido debole e della sua base coniugata, oppure di una base debole e del suo acido coniugato.

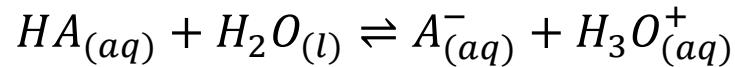
Perchè la soluzione tampone sia tale, la quantità dell'acido debole e della sua base coniugata devono essere:

$$0.1 \leq \frac{[HA]}{[A^-]} \leq 10$$



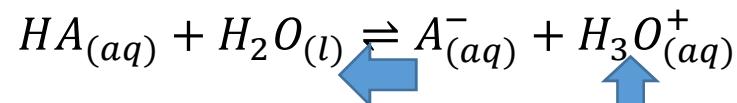
(vale la stessa cosa per le concentrazioni di base debole e acido coniugato).

Ad esempio, in una soluzione tampone formata dall'acido debole HA e dalla sua base coniugata A^- , si instaura in soluzione l'equilibrio di dissociazione acida:

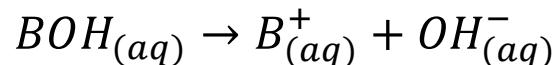


Essendo presente sia l'acido che la base, questo equilibrio non è spostato né verso i reagenti né verso i prodotti.

- L'aggiunta di una piccola quantità di un acido forte, aumenta la concentrazione di ioni idrossonio e, per il principio di Le Châtelier, provoca uno spostamento dell'equilibrio verso i reagenti, consumando gli ioni idrossonio aggiunti e mantenendo quasi costante il pH della soluzione:

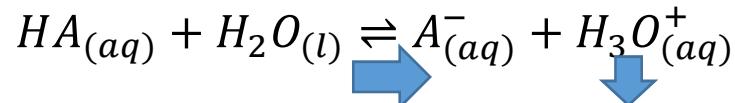


- L'aggiunta di una piccola quantità di una base forte, aumenta la concentrazione di ioni idrossido:



Gli ioni idrossido vengono neutralizzati dagli ioni idrossonio presenti in soluzione.

Per il principio di Le Châtelier, l'equilibrio di dissociazione acida della base debole è spostato verso i prodotti, consumando gli ioni idrossido aggiunti e mantenendo quasi costante il pH della soluzione:



Preparazione di una soluzione tampone

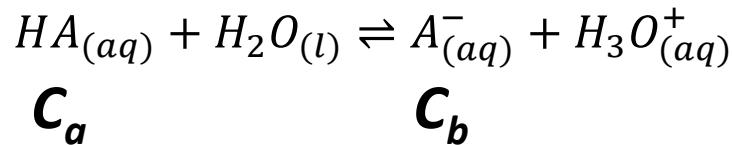
Secondo la definizione di soluzione tampone, è necessario che siano presenti contemporaneamente in soluzione sia l'acido debole che la sua base coniugata (o la base debole e il suo acido coniugato). Per ottenere questo tipo di sistema è possibile preparare la soluzione in diversi modi:

1) HA e NaA in quantità simili

Soluzione preparata aggiungendo sia un **acido debole HA** che un **sale della base coniugata** con uno ione spettatore, che sia sufficientemente solubile, ad esempio **NaA**, in quantità simili.

Per il sale, vale la dissociazione completa in acqua: $NaA_{(s)} \rightarrow Na_{(aq)}^+ + A_{(aq)}^-$. La concentrazione della base coniugata è pari alla concentrazione del sale dissolto in acqua.

In questo modo nella soluzione sono contemporaneamente presenti sia l'acido **HA** che la base coniugata **A^-** in concentrazioni comparabili.



2) HA e NaOH in rapporto stechiometrico $\approx 2:1$

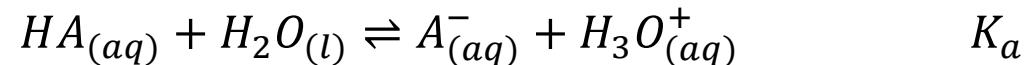
Soluzione preparata aggiungendo un **acido debole HA** (in concentrazione C_a) e una quantità di circa la metà di una **base forte**, ad esempio NaOH (C_{OH}).

In soluzione, la base forte dissocia completamente: $NaOH_{(s)} \rightarrow Na_{(aq)}^+ + OH_{(aq)}^-$.

Questa reazione produce una quantità di ioni idrossido pari alla quantità di base forte aggiunta, C_{OH} .

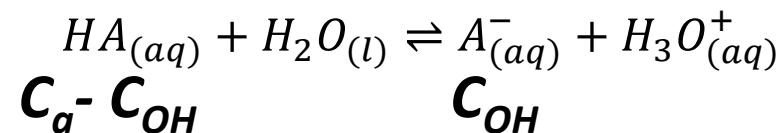
Gli ioni idrossido, che sono una base, reagiscono con l'acido debole, producendo la base coniugata dell'acido: $HA_{(aq)} + OH_{(aq)}^- \rightarrow A_{(aq)}^- + H_2O_{(l)}$

Questa reazione ha una costante che può essere calcolata a partire dalle reazioni:



La costante della reazione tra acido debole e idrossido è pari a $10^{14} \cdot K_a$.

Poichè l'acido debole è in eccesso, al termine della reazione lo ione idrossido non è più presente nell'ambiente di reazione, ma sono presenti sia l'acido debole che la sua base coniugata:



3) NaA e HCl in rapporto stechiometrico $\approx 2:1$

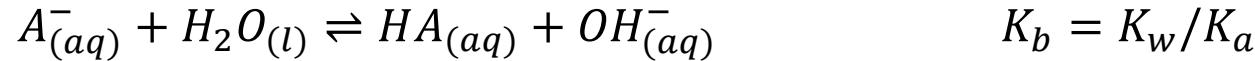
Soluzione preparata con un **sale della base coniugata di un acido debole NaA** (in concentrazione C_b) e circa la metà di un **acido forte**, ad esempio HCl (C_H).

In soluzione, l'acido forte dissocia completamente: $HCl_{(aq)} \rightarrow H_3O_{(aq)}^+ + Cl_{(aq)}^-$.

Questa reazione produce una quantità di ioni idrossonio pari alla quantità di acido forte aggiunta, C_H .

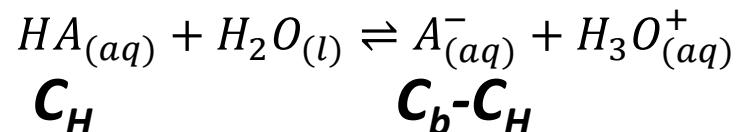
Gli ioni idrossonio, che sono un acido, reagiscono con la base dell'acido debole, producendo l'acido debole: $A_{(aq)}^- + H_3O_{(aq)}^+ \rightarrow HA_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

Questa reazione ha una costante che può essere calcolata a partire dalle reazioni:

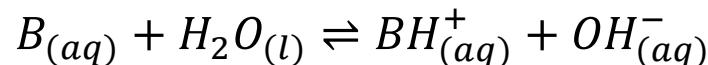


La costante della reazione tra acido debole e idrossido è pari a $1/K_a$.

Poichè la base coniugata dell'acido debole è in eccesso, al termine della reazione lo ione idrossonio non è più presente nell'ambiente di reazione, ma sono presenti sia l'acido debole che la sua base coniugata:



Allo stesso modo, è possibile preparare una soluzione tampone, il suo effetto è basato sull'equilibrio tra una base debole e il suo acido coniugato:



Anche in questo caso possiamo procedere in 3 modi:

1) *B e **BHCl** in quantità simili*

Soluzione preparata aggiungendo sia una **base debole *B*** che un **sale dell'acido coniugato** con uno ione spettatore, che sia sufficientemente solubile, ad esempio ***BHCl***, in quantità simili.

2) *B e **HCl** in rapporto stechiometrico $\approx 2:1$*

Soluzione preparata aggiungendo una **base debole *B*** (in concentrazione C_b) e una quantità di circa la metà di un **acido forte**, ad esempio HCl (C_H).

3) ***BHCl** e **NaOH** in rapporto stechiometrico $\approx 2:1$*

Soluzione preparata aggiungendo un **sale dell'acido coniugato di una base debole **BHCl**** (in concentrazione C_a) e una quantità di circa la metà di una **base forte**, ad esempio NaOH (C_{OH}).

Calcolo del pH per una soluzione tampone

Qual è il pH di una soluzione tampone che contiene una quantità C_a di acido debole $HA_{(aq)}$ e una quantità C_b della sua base coniugata $A^-_{(aq)}$?

[]	$HA_{(aq)}$	$+ H_2O_{(l)}$	\rightleftharpoons	$A^-_{(aq)}$	$+ H_3O^+_{(aq)}$
I	C_a			C_b	$[H_3O^+]_w$
C	$-x??$			$+x??$	$+x??$
E	$C_a - x \approx C_a$			$C_b + x \approx C_b$	$[H_3O^+]_{eq}$

Poichè l'acido è debole, la quantità che si dissocia è piccola. Inoltre, per il principio di Le Châtelier, la presenza della base coniugata sposta l'equilibrio verso i reagenti.

Dalla concentrazione degli ioni idrossonio è possibile calcolare il pH della soluzione:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Questa relazione è nota come **equazione di Henderson-Hasselbalch**.

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

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

Poichè la base coniugata di un acido debole è debole, la variazione anche in questo caso è piccola.

Quali concentrazioni di acido e base coniugati sono necessarie?

- ❑ **Maggiori sono le concentrazioni di acido e di base, maggiore è il potere tamponante della soluzione**, ovvero la sua capacità di mantenere il pH costante per aggiunta di quantità di un acido o una base forti.
- ❑ Perchè un tampone sia efficace, inoltre, la concentrazione dell'acido e quella della base devono essere comparabili. In particolare, un tampone efficace deve avere un rapporto $[A^-]/[HA]$ (oppure $[B]/[B^+]$ per un tampone formato da una base debole e il suo acido coniugato) compreso tra 0.1 e 10:

$$0.1 \leq \frac{[A^-]}{[HA]} \leq 10 \quad \text{oppure} \quad 0.1 \leq \frac{[B]}{[B^+]} \leq 10$$

Da questo è possibile determinare il pH a cui una soluzione tampone è efficace:

- il pH minimo corrisponde alla condizione in cui $[A^-]/[HA] = 0.1$ e, in base all'equazione di Henderson-Hasselbalch, $pH = pK_a + \log([A^-]/[HA]) = pK_a - 1$
- il pH massimo corrisponde alla condizione in cui $[A^-]/[HA] = 10$ e, in base all'equazione di Henderson-Hasselbalch, $pH = pK_a + \log([A^-]/[HA]) = pK_a + 1$

In una soluzione tampone efficace, il pH dipende poco dalle concentrazioni di acido e base, ma dipende soprattutto dalla costante di dissociazione acida. **Il pH di una soluzione tampone deve essere compreso tra i valori ($pK_a - 1$) e ($pK_a + 1$).**

Esempio: Calcolare il pH di una soluzione preparata addizionando 200.0 mL di una soluzione 0.300 M di un acido debole HA, con $K_a = 2.8 \cdot 10^{-5}$, a 200.0 mL di una soluzione 0.600 M del suo sale sodico NaA. Si assuma che i volumi siano additivi. (segue)

➤ *Le reazioni che avvengono in soluzione sono:*



➤ *Si calcola la diluizione di acido e base nella soluzione finale:*

$$[HA]_i = 0.300 \text{ mol/L} \quad V_{HA} = 200.0 \text{ mL} = 0.2000 \text{ L}$$

$$n_{HA} = [HA]_i \cdot V_{HA} = 6.00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad [HA] = \frac{n_{HA}}{V_{HA} + V_{NaA}} = 0.150 \text{ mol/L}$$

$$[A^-]_i = M_{NaA} = 0.600 \text{ mol/L} \quad V_{NaA} = 0.2000 \text{ L}$$

$$n_{A^-} = [A^-]_i \cdot V_{HA} = 1.20 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \quad [A^-] = \frac{n_{A^-}}{V_{HA} + V_{NaA}} = 0.300 \text{ mol/L}$$

➤ *Infine, si analizza l'equilibrio alla base dell'effetto tamponante:*

[]	$HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$
E	≈ 0.150

$$[H_3O^+]_{eq} = 1.4 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = 4.85$$

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = 2.8 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{0.300 \cdot [H_3O^+]_{eq}}{0.150} = 2.8 \cdot 10^{-5}$$

(segue) Per il tampone così determinato, valutare qual è il cambiamento di pH per aggiunta di 1.0 mL di acido cloridrico 2.0 M e confrontarlo con la variazione di pH che si ottiene per la stessa aggiunta in acqua pura.

➤ Si calcola la variazione nel numero di moli di HA e di A⁻ dovuta all'aggiunta di HCl:

$$\begin{array}{ll} HCl_{(aq)} + A^-_{(aq)} \rightarrow HA_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} & n_{HCl} = M_{HCl} \cdot V_{HCl} = 2.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ n_{A^-,i} = 1.20 \cdot 10^{-1} \text{ mol} & n_{A^-,f} = n_{A^-,i} - n_{HCl} = 1.18 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \\ n_{HA,i} = 6.00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} & n_{HA,f} = n_{HA,i} + n_{HCl} = 6.20 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \end{array}$$

➤ Si ricalcola il pH della soluzione nel nuovo stato di equilibrio:

$$V_{tot} = (0.4000 + 0.0010)L = 0.4010 \text{ L} \quad [HA]_i = 0.155 \text{ M} \quad [A^-]_i = 0.294 \text{ M}$$

[]	$HA_{(aq)}$	+	$H_2O_{(l)}$	\rightleftharpoons	$A^-_{(aq)}$	+	$H_3O^+_{(aq)}$
E	≈ 0.155			≈ 0.294	$[H_3O^+]_{eq}$		

$$pH = -\log[H_3O^+] = 4.83$$

$$\Delta pH = 4.85 - 4.83 = 0.02$$

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = 2.8 \cdot 10^{-5}$$

$$[H_3O^+]_{eq} = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

➤ Si calcola la variazione di pH nella stessa quantità di acqua pura:

$$HCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Cl^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \quad n_{H_3O^+} = n_{HCl} = 2.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$[H_3O^+] = \frac{n_{H_3O^+}}{V_{tot}} = 5.0 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad pH = 2.30 \quad \Delta pH = 7.00 - 2.30 = 4.70$$

Esempio: Calcolare il pH di una soluzione tampone contenente NH_3 0.450 M e NH_4Cl 0.250 M. Calcolare inoltre il pH della soluzione che si ottiene diluendo 500 mL di questa soluzione ad un volume totale di 1.00 L. Per NH_3 , $K_b = 1.79 \cdot 10^{-5}$.

1. CALCOLO DEL pH DEL TAMPONE



$$[NH_4^+] = M_{NH_4Cl}$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.79 \cdot 10^{-5}$$

[]	$NH_3_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH_4^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$
E	≈ 0.450

$$\approx 0.250$$

$$[OH^-]_{eq} = K_b \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 3.22 \cdot 10^{-5} M$$

$$pOH = -\log[OH^-] = 4.49$$

$$pH = 14 - pOH = 9.51$$

2. DILUIZIONE

$$V_i = 0.500 L$$

$$V_f = 1.00 L$$

$$[NH_3]_f = \frac{[NH_3]_i \cdot V_i}{V_f} = 0.225 M$$

$$[NH_4^+]_f = \frac{[NH_4^+]_i \cdot V_i}{V_f} = 0.125 M$$

La diluizione non influenza il pH della soluzione tampone

3. pH DOPO LA DILUIZIONE

[]	$NH_3_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH_4^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$
E	≈ 0.225

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.79 \cdot 10^{-5}$$

$$[OH^-]_{eq} = K_b \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 3.22 \cdot 10^{-5} M$$

$$pOH = -\log[OH^-] = 4.49$$

$$pH = 14 - pOH = 9.51$$

Esempio: Si vogliono preparare soluzioni tampone a pH (a) 2.5, (b) 4.2 e (c) 7.3. Sono disponibili i seguenti composti: H_3BO_3 , $NaClO_2$, KH_2PO_4 , HCl , $NaOH$, CH_3COONa , CaF_2 , $Ca(ClO)_2$. Indicare quali di questi composti possono essere utilizzati per la preparazione di ciascuna soluzione, in base alle costanti di dissociazione date.

acido	K_a	pK_a
$HClO_2$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	1.96 
$HClO$	$3.0 \cdot 10^{-8}$	7.54 
H_3BO_3	$5.8 \cdot 10^{-10}$	9.24
	$7.1 \cdot 10^{-3}$	2.15 
H_3PO_4	$6.2 \cdot 10^{-8}$	7.21 
	$4.4 \cdot 10^{-13}$	12.36
HF	$6.8 \cdot 10^{-4}$	3.17
CH_3COOH	$1.8 \cdot 10^{-5}$	4.74 

➤ Per preparare una soluzione tampone servono sia l'acido che la sua base coniugata. In aggiunta, per un tampone efficace il valore di pK_a dell'acido debole deve essere compreso nell'intervallo:

$$pH - 1 \leq pK_a \leq pH + 1$$

$$(a) 1.5 \leq pK_a \leq 3.5$$

$$(b) 3.2 \leq pK_a \leq 5.2$$

$$(c) 6.3 \leq pK_a \leq 8.3$$

(a) $HClO_2$ e $NaOH$:



$HClO_2$ e $NaClO_2$:



(b) CH_3COONa e HCl :



(c) $Ca(ClO)_2$ e HCl :

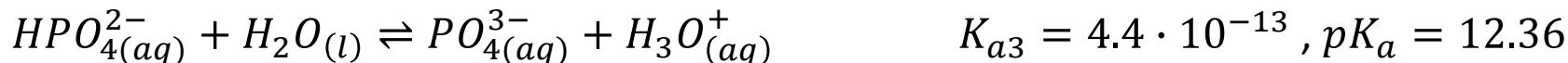
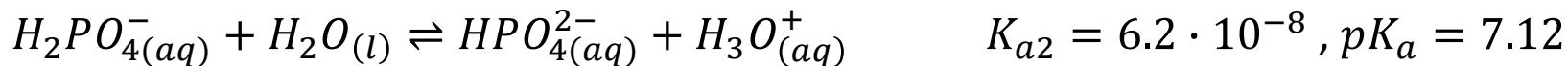
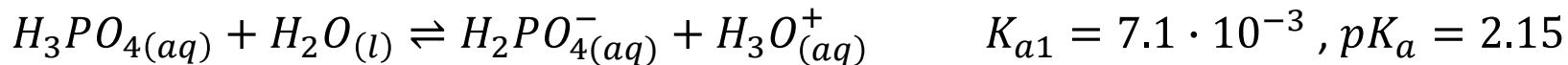


KH_2PO_4 e $NaOH$:



Soluzioni tampone con acido fosforico

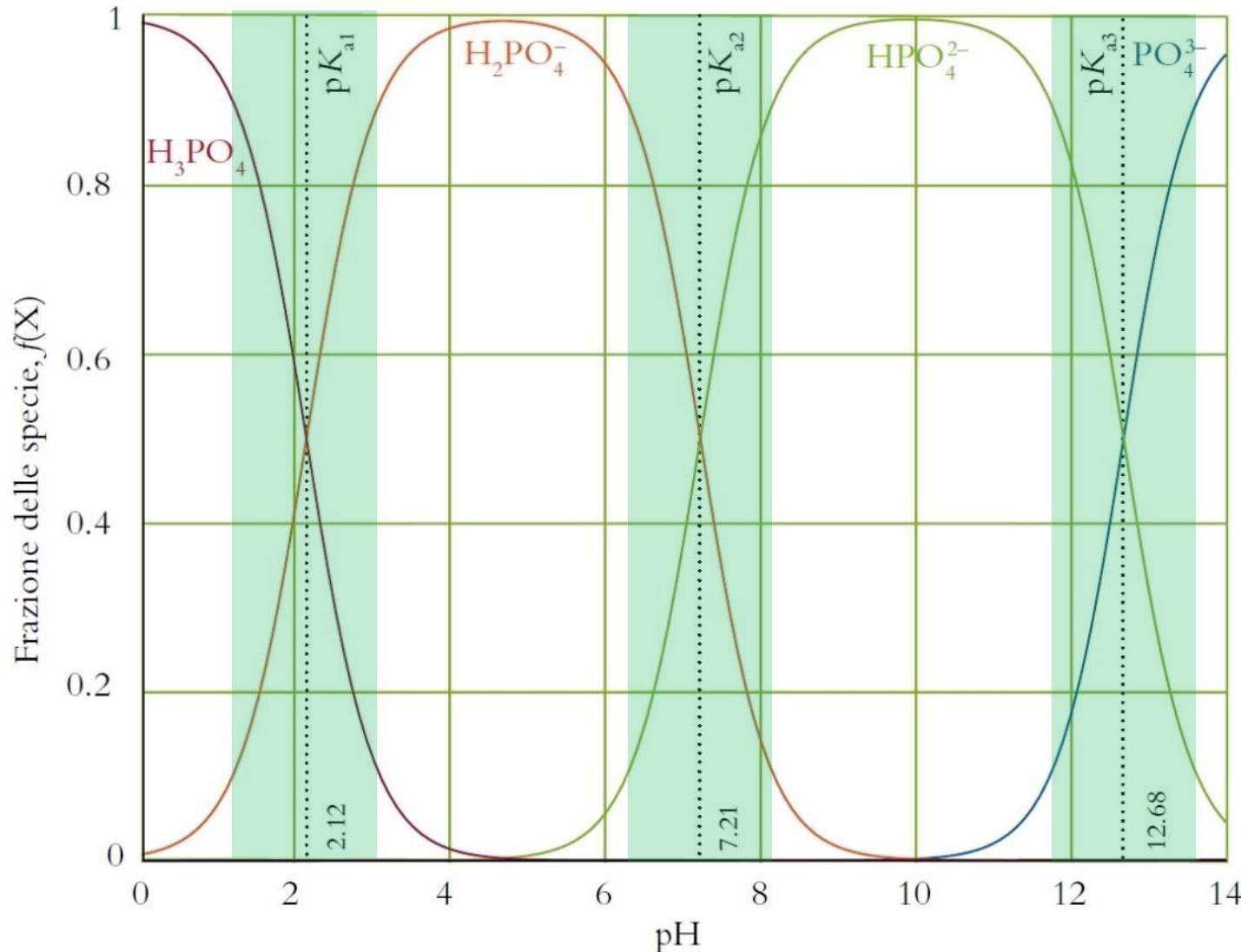
Un acido debole che permette di preparare sistemi tampone molto interessanti è l'acido fosforico, H_3PO_4 . L'acido fosforico ha 3 equilibri acido-base, con diverse costanti, che permettono di creare sistemi tampone a diversi pH:



Considerando l'intervallo di efficacia dei tamponi ($pK_a - 1 \leq pH \leq pK_a + 1$), l'acido fosforico permette la preparazione di tamponi a pH:

- attorno a **2.15**, quando in soluzione sono presenti in quantità significativa le specie coniugate H_3PO_4 e $H_2PO_4^-$;
- attorno a **7.12**, quando in soluzione sono presenti in quantità significativa le specie coniugate $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-} ;
- attorno a **12.36**, quando in soluzione sono presenti in quantità significativa le specie coniugate HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} .

In base agli equilibri scritti, è possibile calcolare la quantità di ciascuna delle specie (H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} e PO_4^{3-}) al variare della concentrazione degli ioni idrossonio, cioè del pH.



Titolazioni acido-base

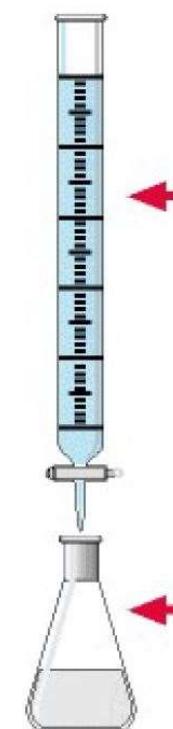
Una titolazione è un procedimento sperimentale che permette di determinare la concentrazione (o titolo) di un componente in una soluzione.

La concentrazione viene determinata facendo reagire il composto di cui si vuole determinare la concentrazione (**analita**) con un altro composto (**titolante**) che viene aggiunto gradualmente. Quando la reazione si conclude, è possibile determinare la quantità di analita presente dalla quantità di titolante utilizzata.

La reazione utilizzata in una titolazione deve essere:

- rapida;
- completa (non deve essere una reazione di equilibrio);
- a stechiometria definita, cioè deve essere possibile scrivere un'equazione con coefficienti stechiometrici noti;
- deve avere un punto finale che può essere determinato sperimentalmente.

Nelle titolazioni acido-base, la reazione utilizzata è una reazione acido-base.



La **buretta** permette di aggiungere il titolante in maniera da controllare il volume

La **beuta** contiene l'analita

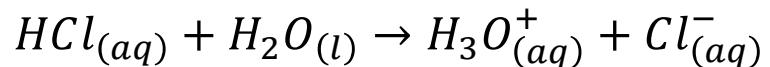
Titolazione di un acido forte (analita)

con una base forte (titolante)

La **curva di titolazione** mostra la variazione di pH all'aggiunta del titolante, riportato come volume.

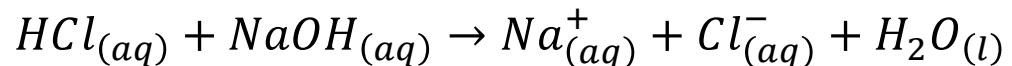
Ad esempio: *titolazione di una soluzione di acido cloridrico di concentrazione 0.1 M con una soluzione di idrossido di sodio.*

★ All'inizio della titolazione in soluzione è presente pH solo l'acido forte:

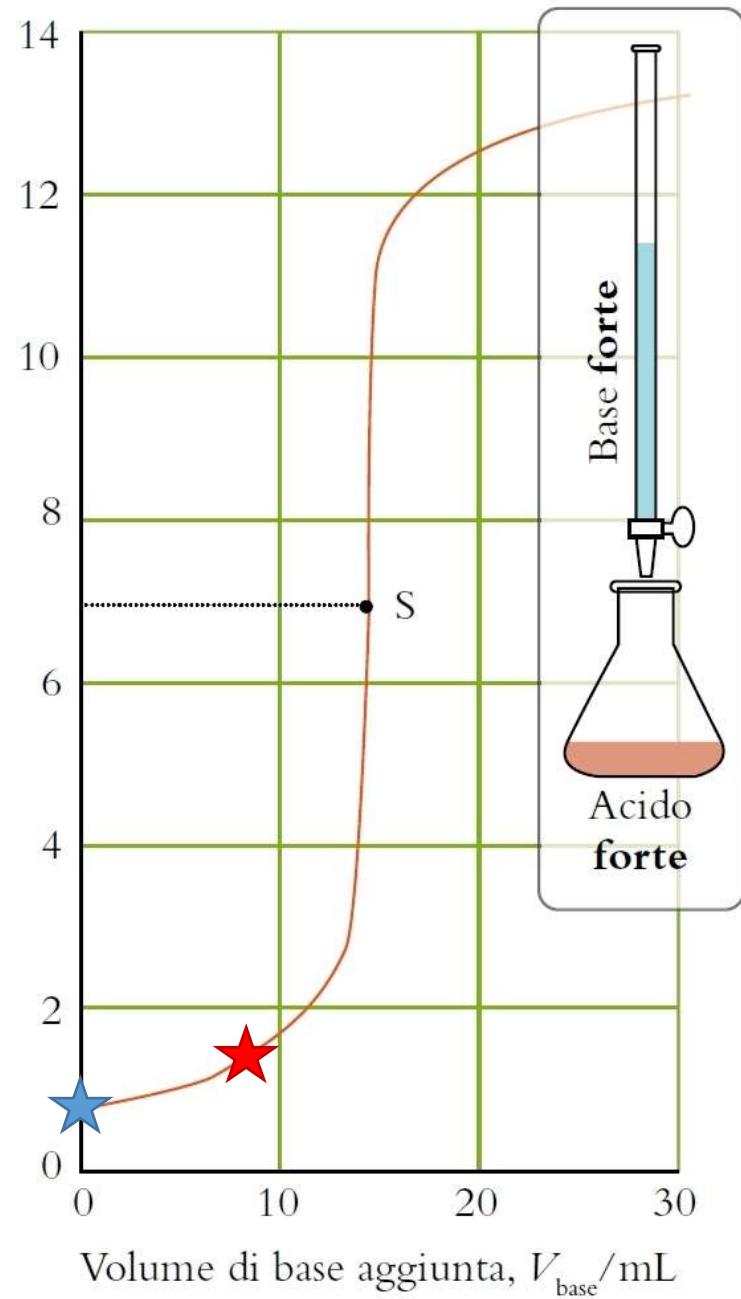


$$[H_3O^+] = [HCl]_i$$

★ All'aggiunta della base forte l'acido reagisce:

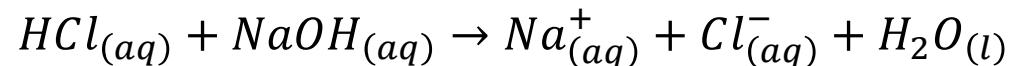


La concentrazione degli ioni idrossonio è diminuita dalla presenza della base, ma finché la base aggiunta è in quantità maggiore dell'acido, il pH della soluzione rimane acido.



★ **Al punto di equivalenza, le moli di base aggiunte sono pari alle moli di acido presenti.**

Nella reazione di titolazione



la base aggiunta ha consumato tutto l'acido presente.

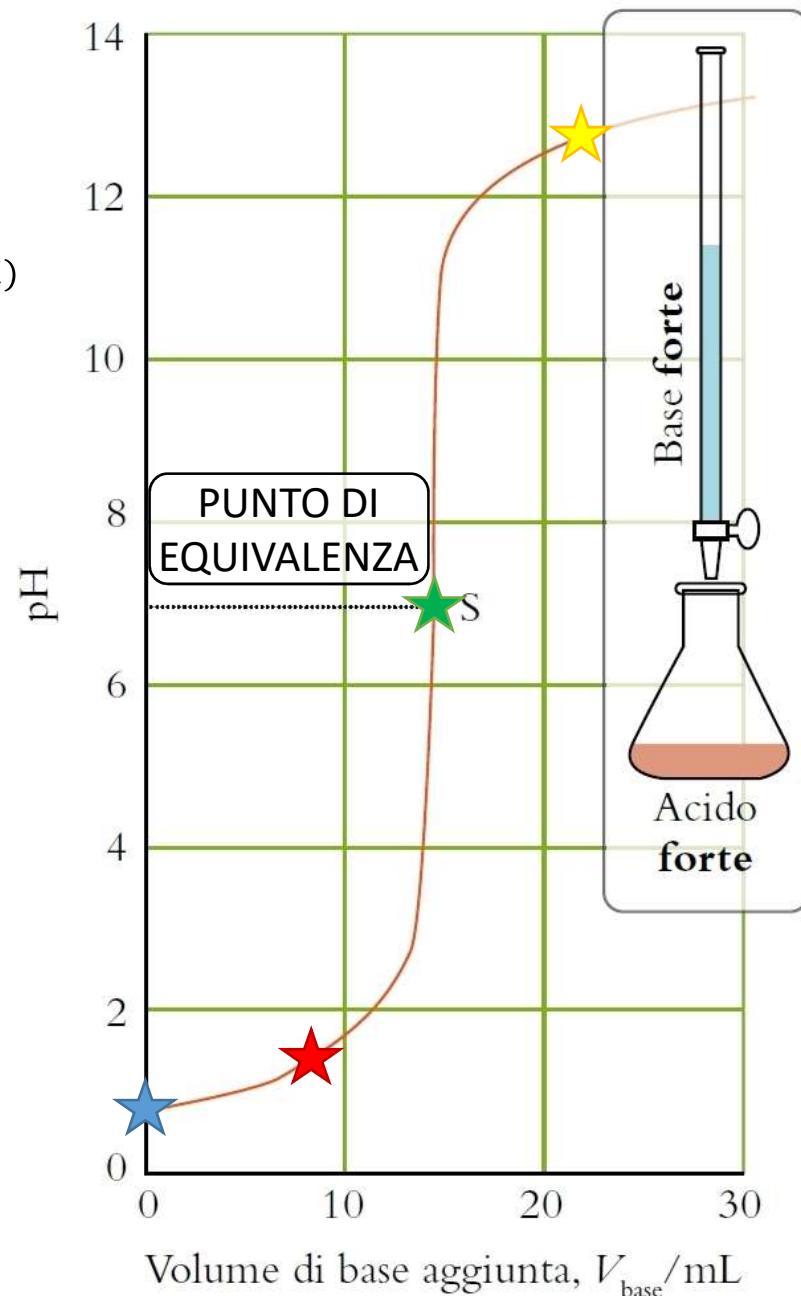
Sono presenti in soluzione solo le specie Na^+ e Cl^- , nè acide nè basiche: $pH = 7$.

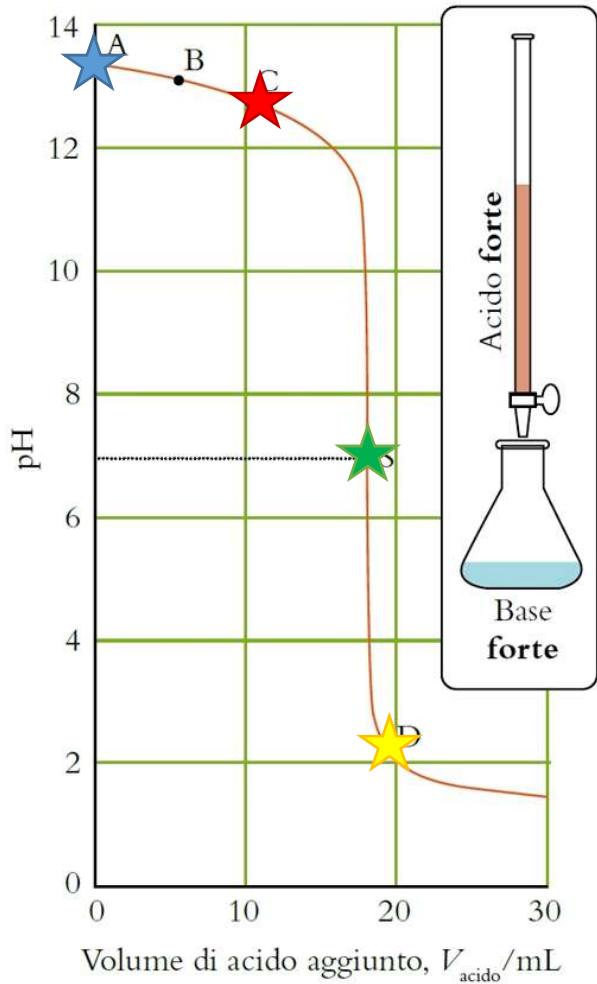
Dalla quantità di base aggiunta, è possibile determinare la quantità di acido presente:

$$n_{\text{acido}} = n_{\text{base}}$$

★ *Oltre il punto di equivalenza, la base in eccesso fa aumentare la concentrazione di ioni idrossido e aumenta il pH.*

La significativa variazione di pH al punto di equivalenza permette di riconoscere quando la reazione termina e determinare il numero di moli di titolante a quel punto.

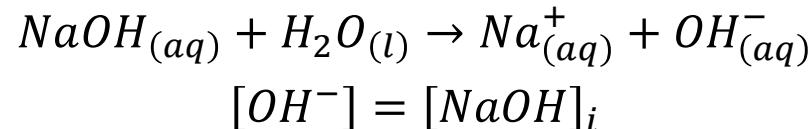




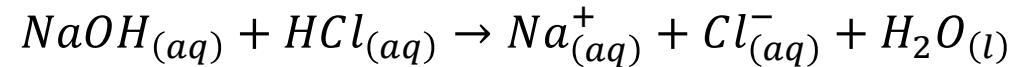
Titolazione di una base forte (analita) con un acido forte (titolante)

Ad esempio: titolazione di una soluzione di idrossido di sodio con acido cloridrico.

★ All'inizio della titolazione è presente solo la base forte:



★ All'aggiunta dell'acido avviene la reazione:



La concentrazione degli ioni idrossido diminuisce per aggiunta dell'acido, ma il pH della soluzione rimane basico perché la base è in eccesso rispetto all'acido.

★ **Al punto di equivalenza: $n_{\text{acido titolante}} = n_{\text{base analita}}$**

Sono presenti in soluzione solo le specie Na^+ e Cl^- , nè acide nè basiche: $\text{pH} = 7$.

★ **Oltre il punto di equivalenza, l'acido in eccesso fa aumentare la concentrazione di ioni idrossonio e diminuisce il pH.**

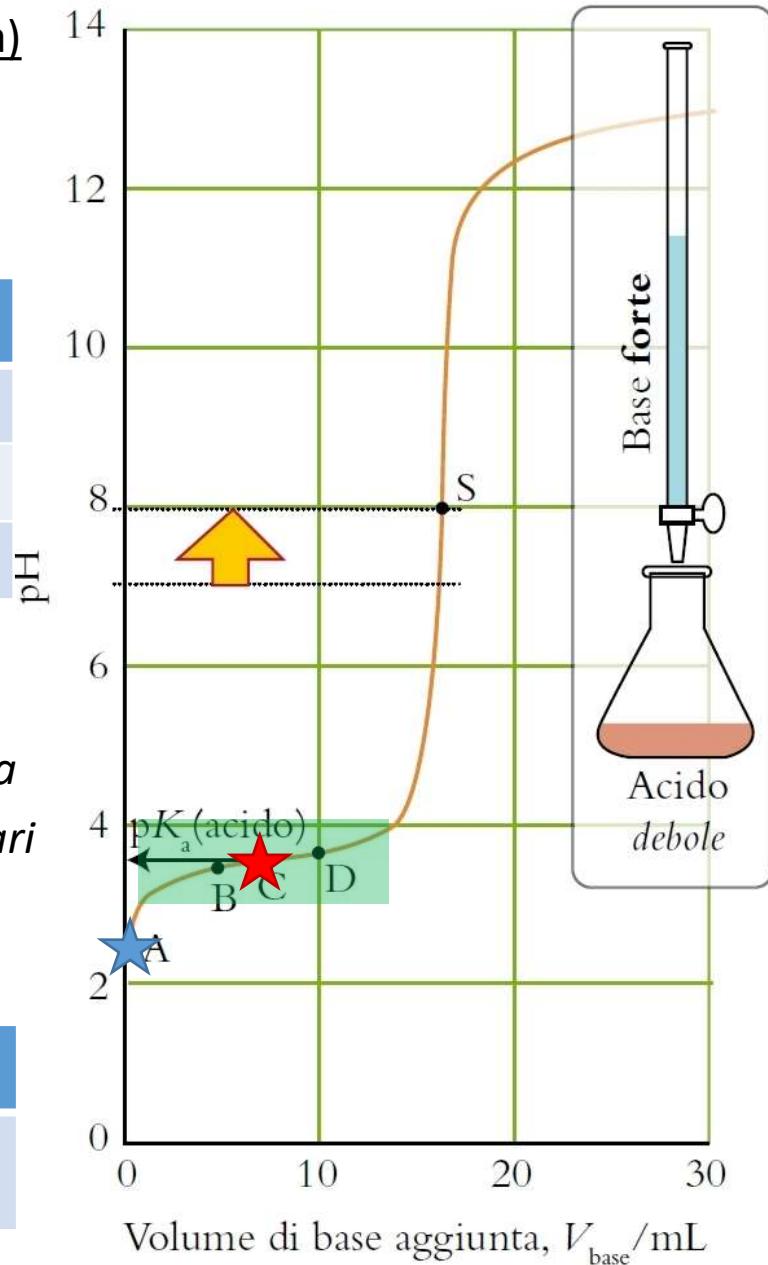
Titolazione di un acido debole monoprotico (analita)

con una base forte monoprotica (titolante)



All'inizio è presente l'acido debole HA (C_a):

[]	$HA_{(aq)}$	$+ H_2O_{(l)}$	\rightleftharpoons	$H_3O_{(aq)}^+ + A_{(aq)}^-$
I	C_a			$[H_3O^+]_w$
C	$-x$		$+x$	$+x$
E	$(C_a - x)$		$\approx x$	x

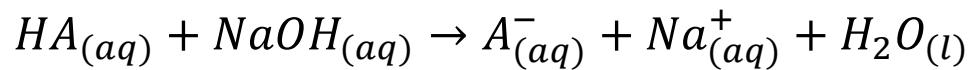


★ La base aggiunta (n_{tit}) reagisce con l'acido debole (n_{an}), formando una quantità della base coniugata pari a n_{tit} . Sono presenti sia l'acido (in quantità pari a $n_{an} - n_{tit}$) che la base coniugata. Si è formata una **soluzione tampone**.

[]	$HA_{(aq)}$	$+ H_2O_{(l)}$	\rightleftharpoons	$H_3O_{(aq)}^+ + A_{(aq)}^-$
E	$\frac{n_{an} - n_{tit}}{V}$			$[H_3O^+]_{eq}$

★ Al punto di equivalenza: $n_{tit} = n_{an}$

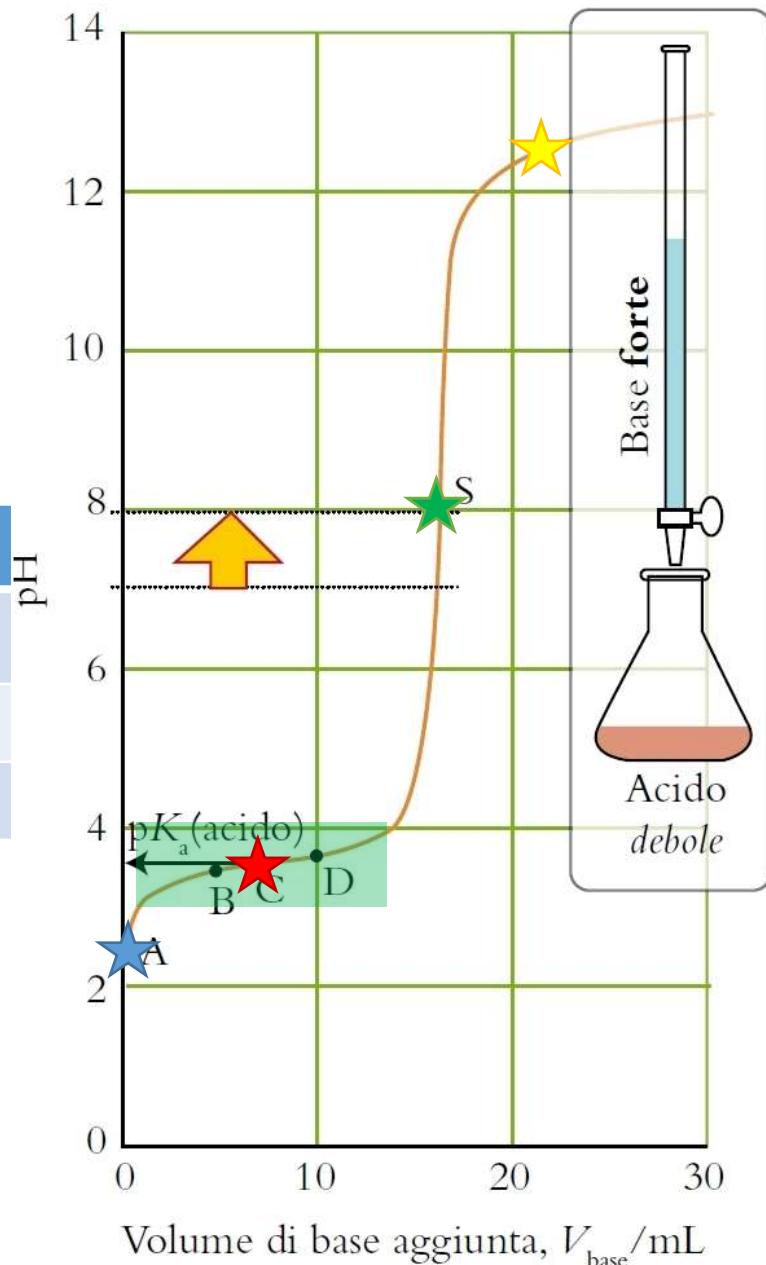
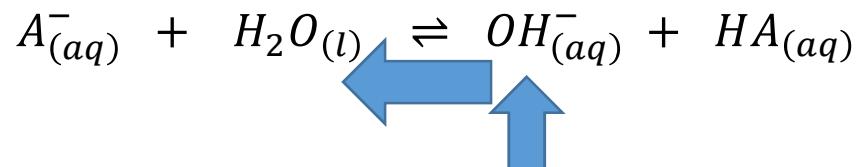
La base aggiunta ha reagito con l'acido debole:



Essendo le due specie in uguale quantità, in soluzione rimane solo la base coniugata. Il pH a questo punto dipende dalla **reazione di idrolisi basica della base coniugata (pH basico!!)**.

	$A^-_{(aq)}$	$H_2O_{(l)}$	\rightleftharpoons	$OH^-_{(aq)}$	$HA_{(aq)}$
I	n_{an}/V			$[OH^-]_w$	-
C	$-x$			$+x$	$+x$
E	$(n_{an}/V - x)$			$\approx x$	x

★ La base forte in eccesso determina il pH della reazione, mentre la reazione di idrolisi si sposta verso i reagenti per la presenza di ioni OH^- :



Esempio: Si titolano 20 mL di una soluzione 0.10 M di ammoniaca con acido perclorico 0.115 M [$K_b(NH_3) = 1.76 \cdot 10^{-5}$]. Si calcoli il pH: (a) all'inizio,

In soluzione è presente solo ammoniaca, che dà una reazione di dissociazione basica:

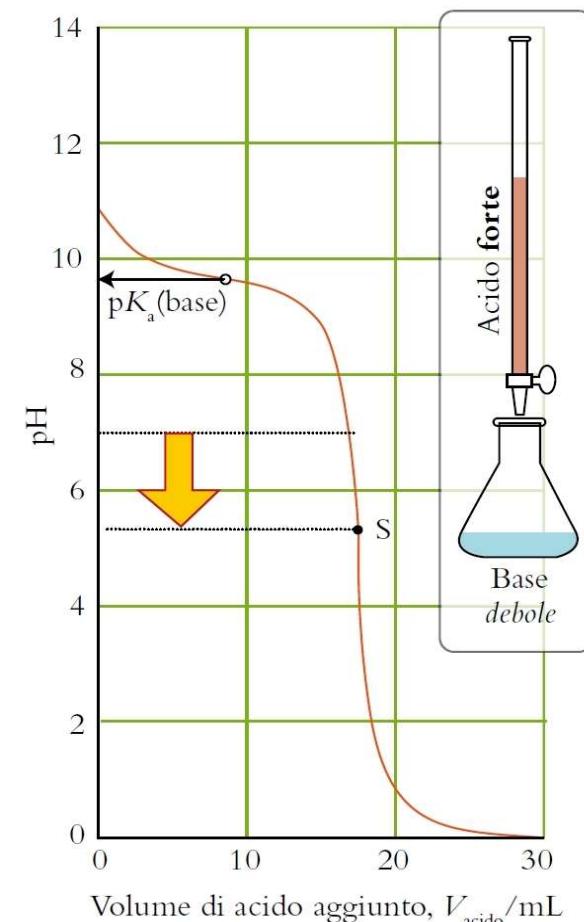
[]	$NH_3(aq)$	$+ H_2O(l)$	\rightleftharpoons	$NH_4^+(aq)$	$+ OH^-(aq)$
I	0.10 M		-		$[OH^-]_w$
C	$-x$		$+x$		$+x$
E	≈ 0.10		x		$\approx x$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{x^2}{0.10} = 1.79 \cdot 10^{-5}$$

$$x = [OH^-] = 1.33 \cdot 10^{-3} M$$

$$pOH = 2.88$$

$$pH = 11.12$$



Esempio: Si titolano 20 mL di una soluzione 0.10 M di ammoniaca con acido perclorico 0.115 M [$K_b(NH_3) = 1.76 \cdot 10^{-5}$]. Si calcoli il pH:

(b) al **punto di semiequivalenza** (la quantità di titolante aggiunto è pari alla metà della quantità di analita),



$$n_{HClO_4} = \frac{1}{2} n_{NH_3,i}$$

$$n_{NH_3,i} = M \cdot V = 2.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

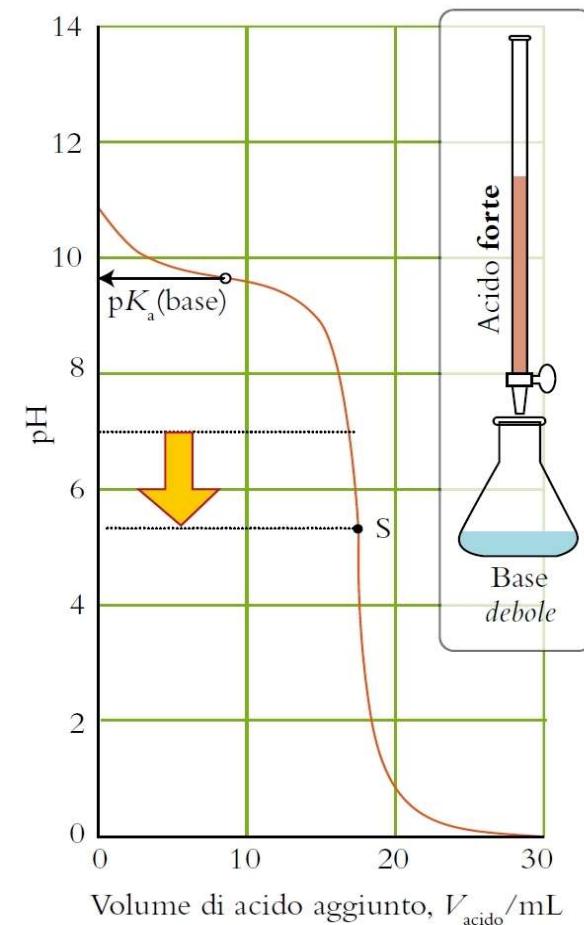
$$n_{HClO_4} = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{NH_4^+} = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{NH_3} = n_{NH_3,i} - n_{HClO_4} = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$V_{HClO_4} = \frac{n}{M} = 8.7 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

[]	$NH_3(aq)$	$+ H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$	
E	$\frac{1.0 \cdot 10^{-3}}{V_{tot}}$	$\frac{1.0 \cdot 10^{-3}}{V_{tot}}$	$[OH^-]_{eq}$



$$[OH^-] = K_b \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = K_b = \\ = 1.76 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$pOH = 4.75 \quad \quad \quad pH = 9.25$$

(c) al punto di equivalenza,



$$n_{HClO_4} = n_{NH_3,i}$$

$$n_{NH_3,res} = n_{NH_3,i} - n_{HClO_4} = 0$$

$$n_{HClO_4,res} = 0$$

$$V_{HClO_4} = \frac{n}{M} = 1.7 \cdot 10^{-2} L$$

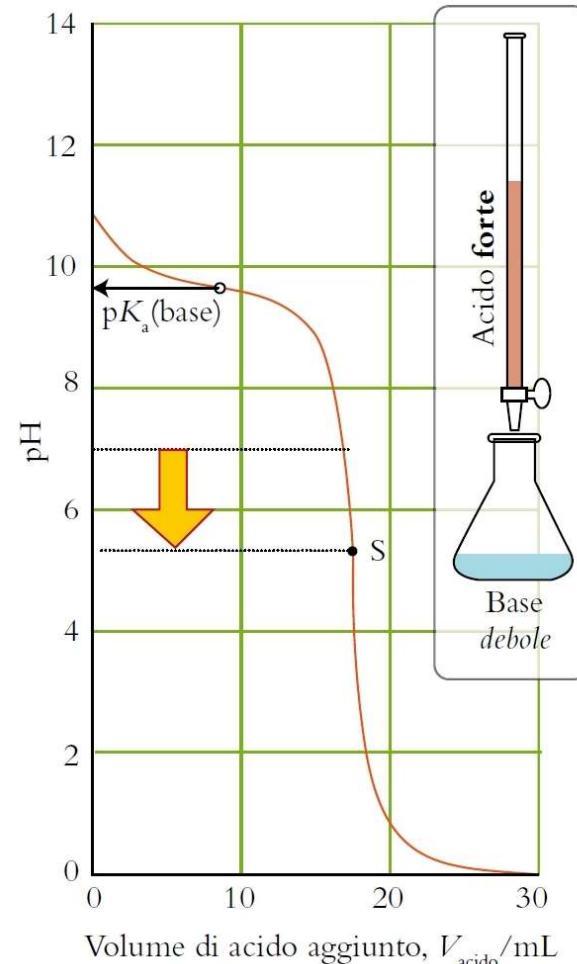
$$V_{tot} = V_{HClO_4} + V_{NH_3} = 37 \text{ mL} \quad n_{NH_4^+} = n_{NH_3,i}$$

$$[NH_4^+] = \frac{n}{V_{tot}} = \frac{2.0 \cdot 10^{-3}}{0.037 \text{ L}} = 5.4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

[]	$NH_4^+(aq) + H_2O(aq) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$			
I	0.054 M	-	$[H_3O^+]_w$	
C	$-x$	$+x$	$+x$	
E	≈ 0.054	x	$\approx x$	

$$K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_b} = 5.68 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{5.4 \cdot 10^{-2}}$$

$$x = [H_3O^+] = 5.5 \cdot 10^{-6} M \quad pH = 5.26$$



e (d) dopo un'ulteriore aggiunta di titolante, quando il numero di moli di titolante è pari a 1.1 volte il numero di moli di analita.

$$n_{HClO_4} = 1.1 \cdot n_{NH_3,i} = 2.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{NH_3,res} = 0 \quad n_{HClO_4,res} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

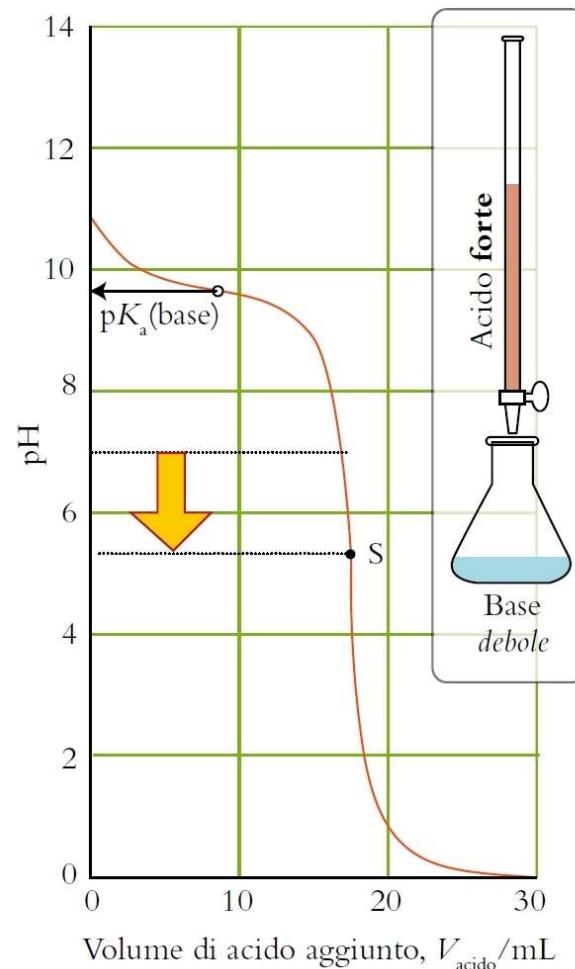
$$V_{HClO_4} = \frac{n}{M} = 19 \text{ mL}$$

$$V_{tot} = 39 \text{ mL}$$

$$[HClO_4]_{res} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

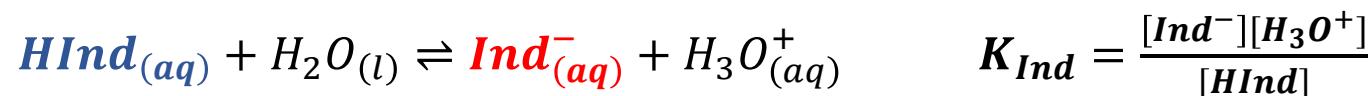


$$[H_3O^+] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad pH = 2.3$$



Indicatori acido-base

Per visualizzare il punto in cui la reazione di titolazione termina, si utilizzano specie chimiche chiamate indicatori. **Un indicatore è un acido o una base debole che ha un colore diverso nella sua forma acida e nella sua forma basica:**



Il colore della soluzione contenente l'indicatore dipende dalla quantità di forma acida ($HInd$) e forma basica (Ind^-) presenti nella soluzione:

$$\frac{[Ind^-]}{[HInd]} > 10 \text{ colore della forma basica}; \quad \frac{[Ind^-]}{[HInd]} < 0.1 \text{ colore della forma acida}$$

Durante la titolazione, una quantità piccola di indicatore viene aggiunta alla soluzione da titolare, in modo che la sua presenza non influenzi il pH della soluzione e il risultato della titolazione.

In queste condizioni, il rapporto tra le forme acida e basica dipende quindi dal pH:

$$\frac{[Ind^-]}{[HInd]} = \frac{K_{Ind}}{[H_3O^+]}$$

Quando il pH della soluzione è inferiore al valore di pK_{Ind} , la forma acida prevale; quando il pH della soluzione è superiore al valore di pK_{Ind} , la forma basica prevale.

L'indicatore va scelto valutando il pH al punto di equivalenza della titolazione.

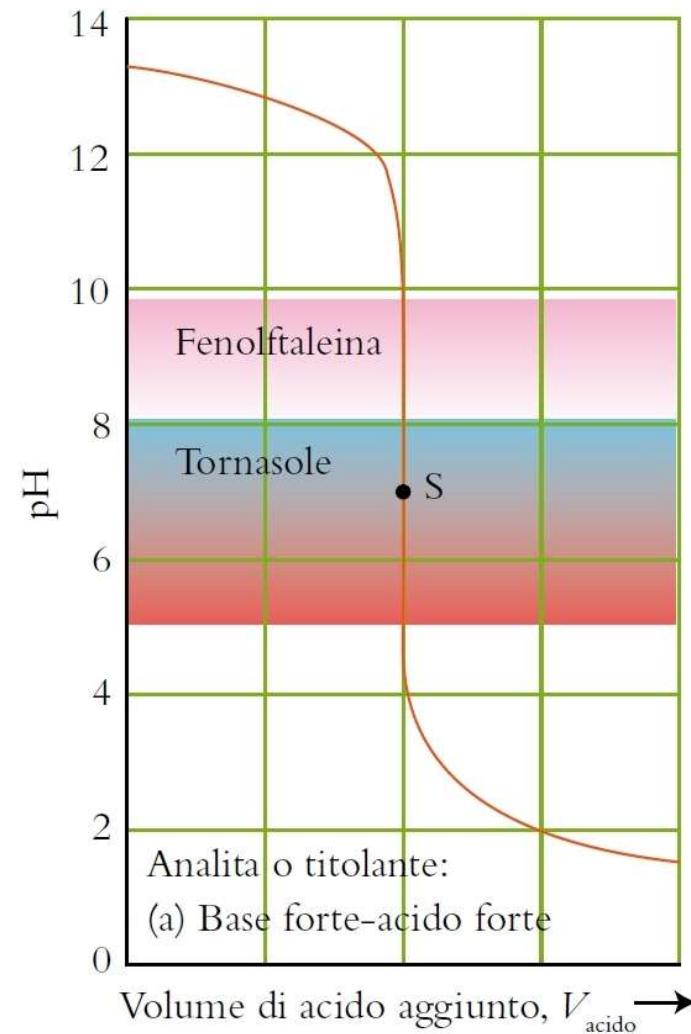
Scelta dell'indicatore per una titolazione acido-base

L'**intervallo di viraggio** dell'indicatore è l'intervallo di pH in cui si osserva il cambiamento di colore per uno specifico indicatore.



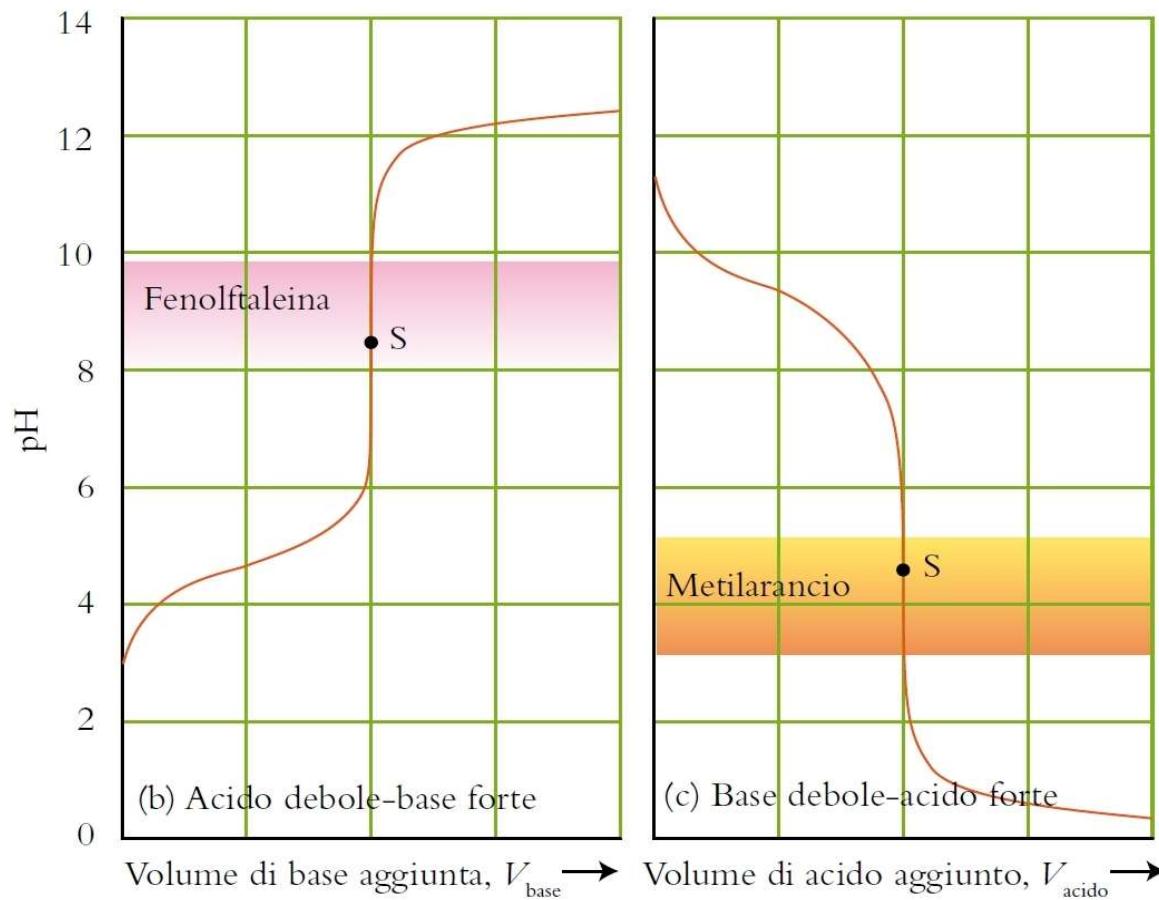
Generalmente si considera che per un indicatore l'intervallo di viraggio è compreso tra:

$$pK_{Ind} - 1 < pH_{viraggio} < pK_{Ind} + 1$$



Il **punto finale** di una titolazione è il punto in cui il viraggio dell'indicatore è visibile. Quando l'indicatore viene scelto in modo corretto, il punto finale è molto vicino al **punto di equivalenza** della titolazione, che è il punto in cui la reazione stechiometrica si conclude:

$$pK_{Ind} \approx pH_{equivalenza}$$



- Per una titolazione che coinvolge due specie forti:

$$pK_{Ind} \approx 7$$

- Per una titolazione di un acido debole con una base forte, il punto di equivalenza ha pH basico, quindi l'indicatore deve avere:

$$pK_{Ind} > 7$$

- Per una titolazione di una base debole con un acido forte, il punto di equivalenza ha pH acido, quindi l'indicatore deve avere:

$$pK_{Ind} < 7$$