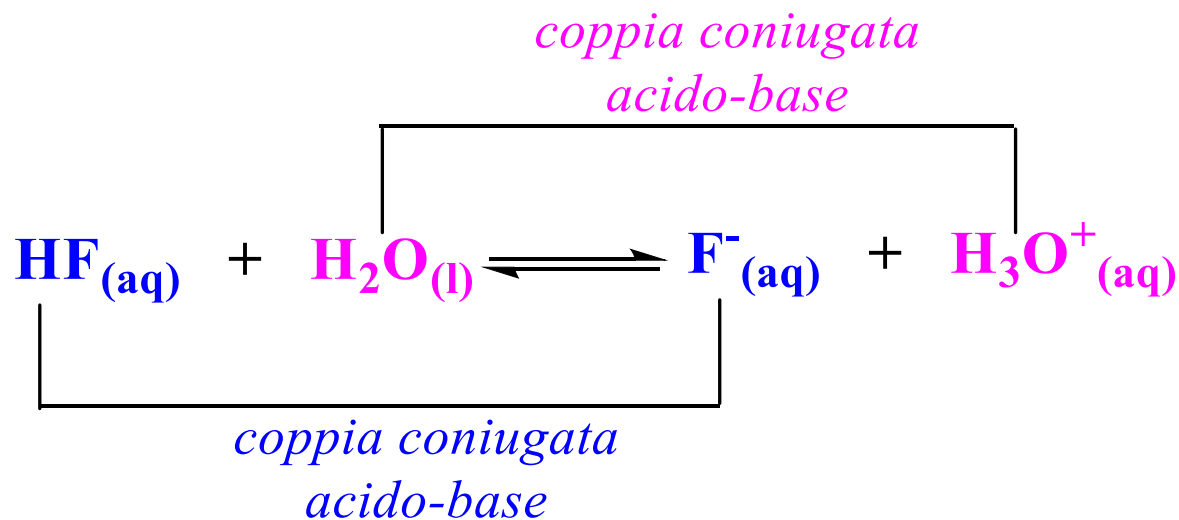
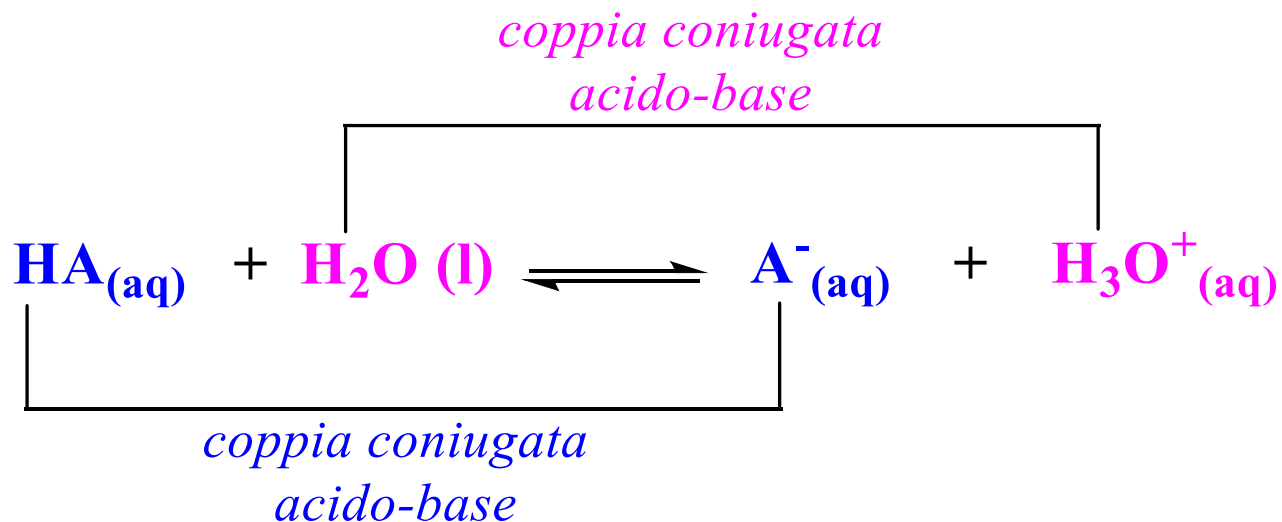


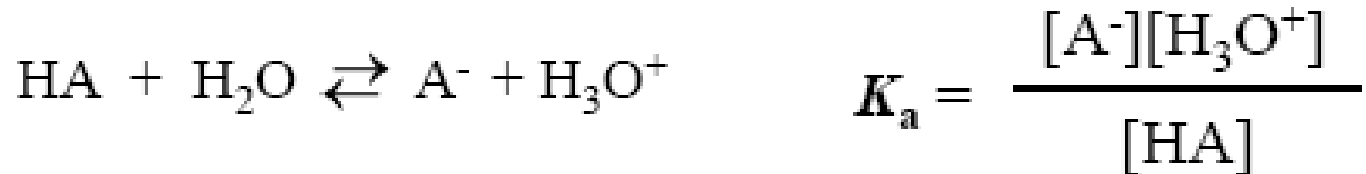
GLI ACIDI E LE BASI secondo Brønsted e Lowry:

*Il concetto di **coppia coniugata acido-base***

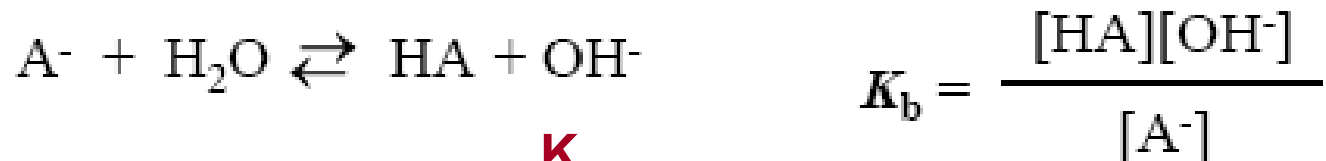


LA FORZA DI COPPIE CONIUGATE ACIDO-BASE

La ionizzazione di un acido debole in soluzione acquosa



La protonazione della sua base coniugata



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

K_w
↓

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

$1/K_b$
↑

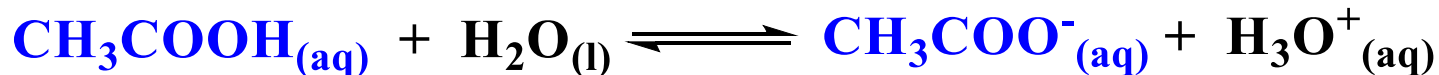
$$K_a = \frac{K_w}{K_b}$$

Per una coppia coniugata acido-base K_a e K_b sono inversamente proporzionali!

Quanto più un acido è forte tanto più la sua base coniugata è debole

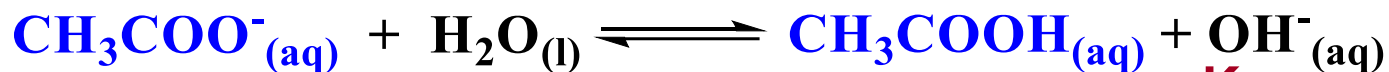
LA FORZA DI COPPIE CONIUGATE ACIDO-BASE

La **ionizzazione** di un **acido** in soluzione acquosa

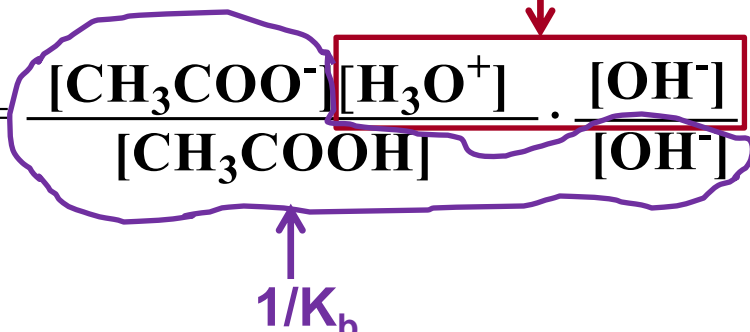


$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

La **protonazione** della sua **base coniugata**



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

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


$1/K_b$

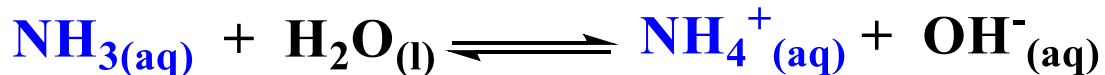
$$K_a = \frac{K_w}{K_b}$$

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

$$K_b = \frac{1.00 \cdot 10^{-14}}{1.76 \cdot 10^{-5}} = 5.68 \cdot 10^{-10}$$

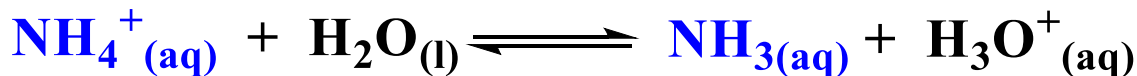
LA FORZA DI COPPIE CONIUGATE ACIDO-BASE

La **protonazione** di una **base** in soluzione acquosa



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

La **ionizzazione** del suo **acido coniugato**



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

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

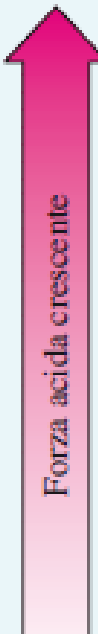
Diagram illustrating the derivation of the relationship between K_b and K_a for a conjugate acid-base pair. The expression for K_b is shown, and the term $[\text{OH}^-]$ is related to $[\text{H}_3\text{O}^+]$ via the water dissociation constant K_w (indicated by a red arrow). The term $[\text{H}_3\text{O}^+]$ in the numerator is related to $[\text{NH}_4^+]$ via the acid dissociation constant K_a (indicated by a purple arrow labeled $1/K_a$).

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

Per una coppia base/acido coniugato K_b e K_a sono inversamente proporzionali!

LA FORZA DI COPPIE CONIUGATE ACIDO-BASE

TABELLA 16.1 Forze relative di alcuni comuni acidi e basi di Brønsted–Lowry

Acido		Base coniugata	
	Acido perclorico	HClO_4	Ione perclorato ClO_4^-
	Acido iodidrico	HI	Ione ioduro I^-
	Acido bromidrico	HBr	Ione bromuro Br^-
	Acido cloridrico	HCl	Ione cloruro Cl^-
	Acido solforico	H_2SO_4	Ione idrogeno solfato HSO_4^-
	Acido nitrico	HNO_3	Ione nitrato NO_3^-
	Ione idrossonio ^a	H_3O^+	Acqua ^a H_2O
	Ione idrogeno solfato	HSO_4^-	Ione solfato SO_4^{2-}
	Acido nitroso	HNO_2	Ione nitrito NO_2^-
	Acido acetico	CH_3COOH	Ione acetato CH_3COO^-
	Acido carbonico	H_2CO_3	Ione idrogeno carbonato HCO_3^-
	Ione ammonio	NH_4^+	Ammoniaca NH_3
	Ione idrogeno carbonato	HCO_3^-	Ione carbonato CO_3^{2-}
	Acqua	H_2O	Ione idrossido OH^-
	Metanolo	CH_3OH	ione metossido CH_3O^-
	Ammoniaca	NH_3	Ione ammido NH_2^-
			

^a La combinazione ione idrossido–acqua si riferisce al caso in cui il protone viene trasferito da una molecola d’acqua ad un’ altra; ovvero $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$.

PROPRIETA' ACIDO-BASE DELLE SOLUZIONI SALINE

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

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

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

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

PROPRIETA' ACIDO-BASE DELLE SOLUZIONI SALINE

Sali di basi forti e acidi forti;

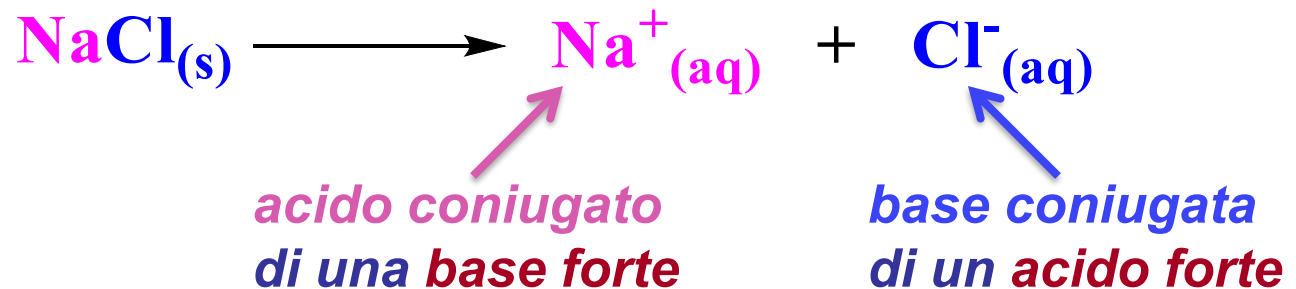
Sali di basi forti e acidi deboli;

Sali di basi deboli e acidi forti;

Sali di basi deboli e acidi deboli.

PROPRIETA' ACIDO-BASE DELLE SOLUZIONI SALINE:

Sali di basi forti e acidi forti

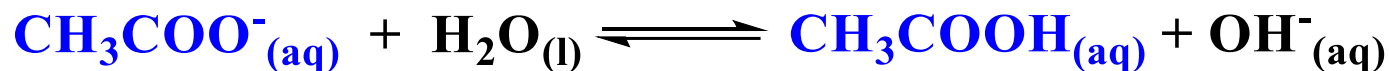
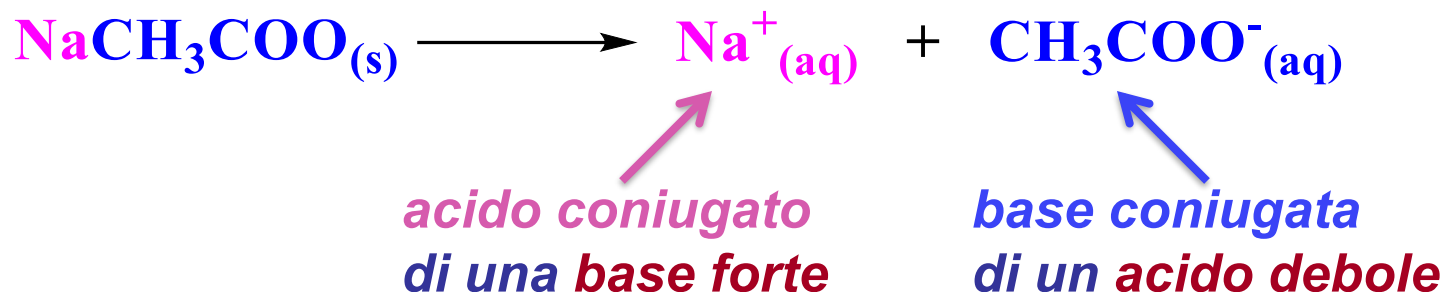


*Né il **catione** né l'**anione** del sale danno reazione di **idrolisi**:*

*Il pH della soluzione è **NEUTRO**!*

PROPRIETA' ACIDO-BASE DELLE SOLUZIONI SALINE:

Sali di basi forti e acidi deboli



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

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

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

L'anione del sale dà reazione di idrolisi basica:

*Il pH della soluzione è **BASICO!***

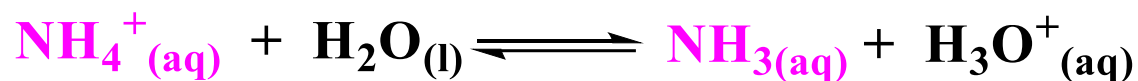
PROPRIETA' ACIDO-BASE DELLE SOLUZIONI SALINE:

Sali di basi deboli e acidi forti



*acido coniugato
di una base debole*

*base coniugata
di un acido forte*



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

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

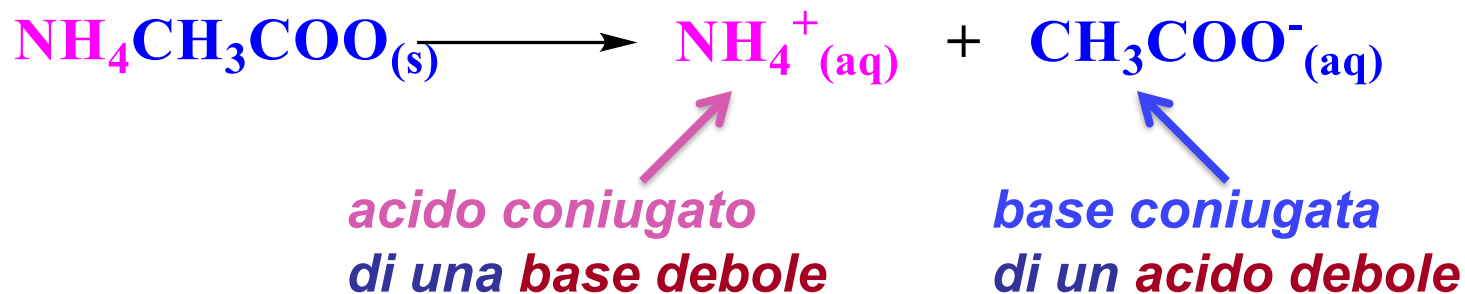
$$K_a = 5.6 \cdot 10^{-10}$$

Il catione del sale dà reazione di idrolisi acida:

*Il pH della soluzione è **ACIDO!***

PROPRIETA' ACIDO-BASE DELLE SOLUZIONI SALINE:

Sali di basi deboli e acidi deboli



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

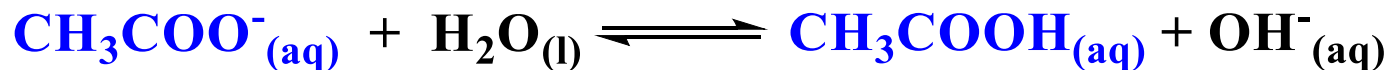
PROPRIETA' ACIDO-BASE DELLE SOLUZIONI SALINE:

Sali di basi deboli e acidi deboli

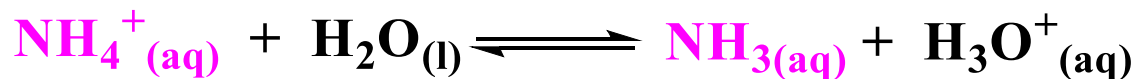


*acido coniugato
di una base debole*

*base coniugata
di un acido debole*



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



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

$$K_b = K_a$$

il pH della soluzione è NEUTRO!

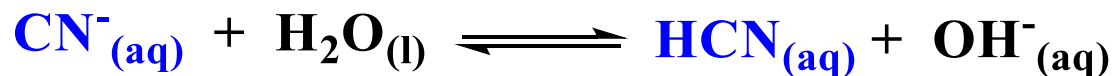
PROPRIETA' ACIDO-BASE DELLE SOLUZIONI SALINE:

Sali di basi deboli e acidi deboli

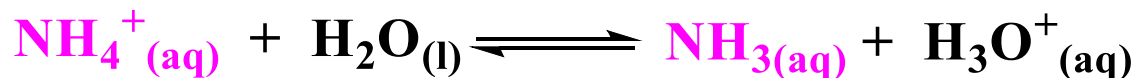


*acido coniugato
di una base debole*

*base coniugata
di un acido debole*



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



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

Riflettiamo sui numeri

$$K_b \gg K_a$$

*il pH della soluzione è **BASICO!***

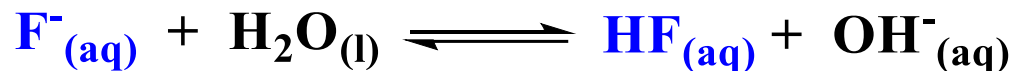
PROPRIETA' ACIDO-BASE DELLE SOLUZIONI SALINE:

Sali di basi deboli e acidi deboli

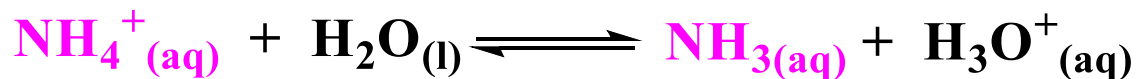


*acido coniugato
di una base debole*

*base coniugata
di un acido debole*



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



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

Riflettiamo sui numeri

$$K_a > K_b$$

*il pH della soluzione è **ACIDO!***

PROPRIETA' ACIDO-BASE DELLE SOLUZIONI SALINE:

esercizi

1. Quale dei seguenti sali dà idrolisi?

Na_3PO_4 ; K_2CO_3 ; LiF ; BaSO_4 ; NaClO_3

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

NO_2^- BrO^- HCOO^-

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

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

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

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

PROPRIETA' ACIDO-BASE DELLE SOLUZIONI SALINE:

esercizi

4. Calcolare il pH delle soluzioni dei seguenti sali:

1.5 M in LiCN;

0.26 M in NH_4NO_3

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

acetato d'ammonio;

nitrato d'ammonio;

solfato d'ammonio;

solfito di calcio;

ipoclorito di litio;

cloruro di potassio.

REAZIONI DI NEUTRALIZZAZIONE

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

Reazione tra:

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



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



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



REAZIONI DI NEUTRALIZZAZIONE

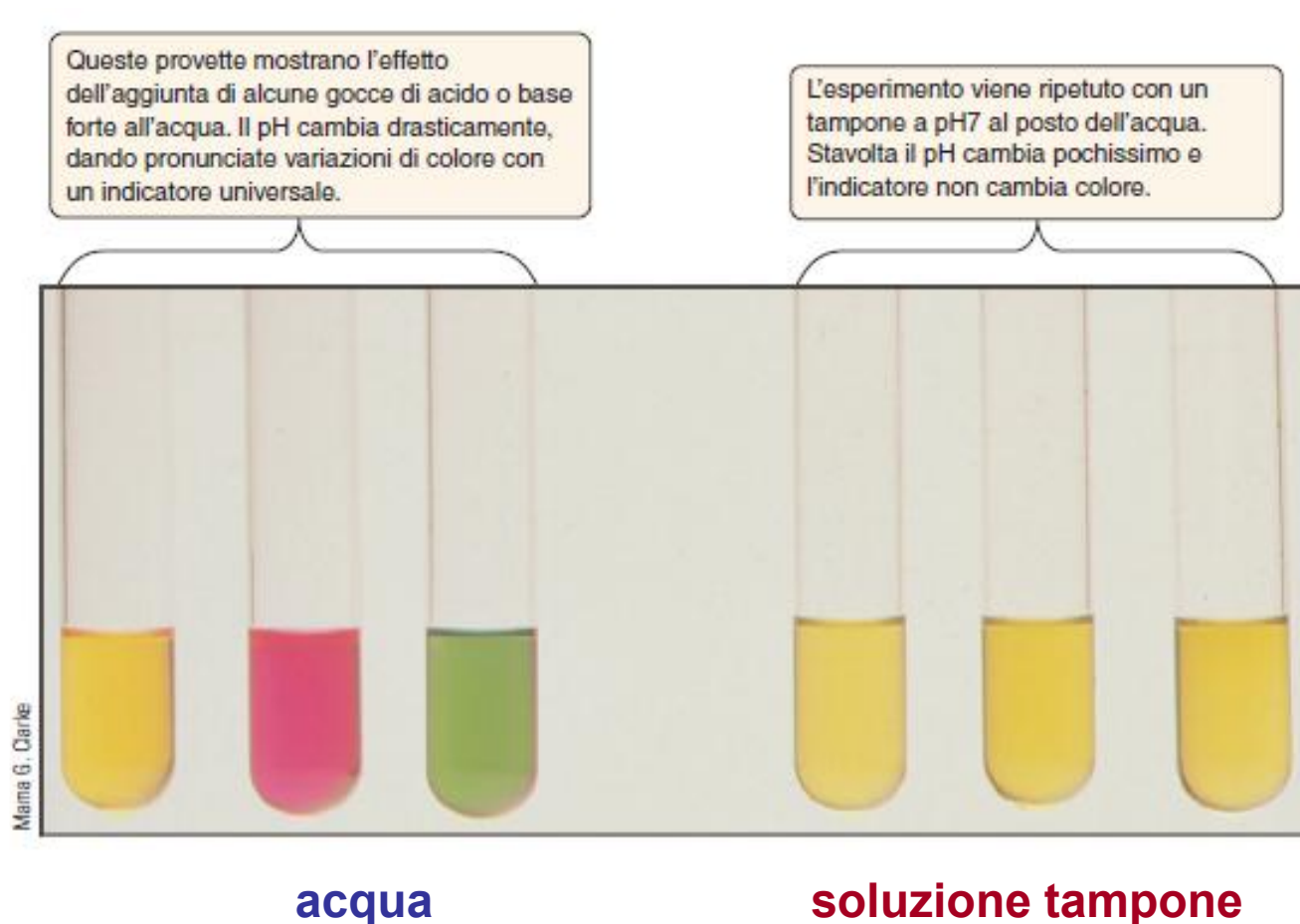
Calcolare il pH delle seguenti soluzioni:

1. Una soluzione contenente acido cloridrico 0,01 M e idrossido di sodio 0,01 M;
2. Una soluzione contenente acido cloridrico 0,10 M e idrossido di sodio 0,05 M;
3. Una soluzione contenente acido cloridrico 0,10 M e idrossido di bario 0,05 M.
4. Una soluzione contenente acido acetico 0,05 M e idrossido di sodio 0,05 M.

LE SOLUZIONI TAMPONE

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

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



LE SOLUZIONI TAMPONE

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

Prima



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

Dopo aggiunta di HCl 0.10 M



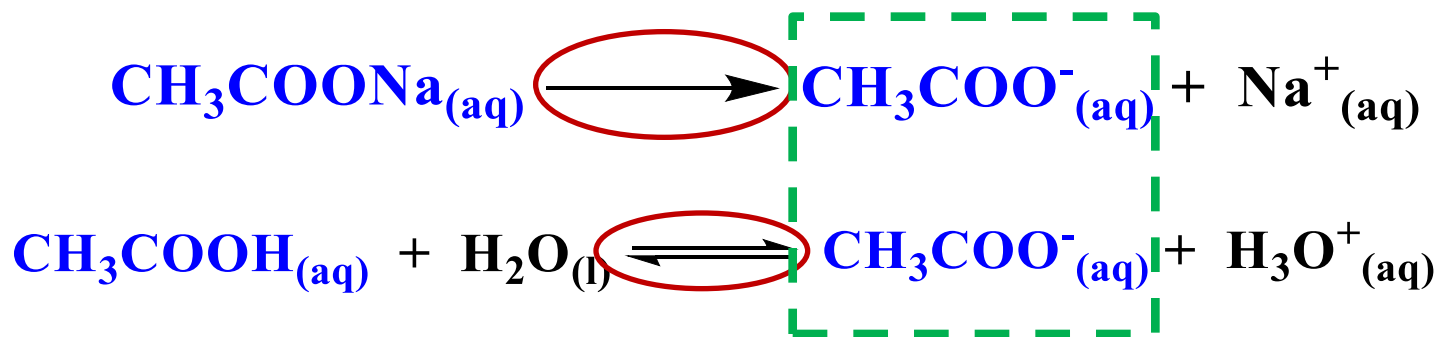
(b) Quando si aggiungono 5 mL di HCl 0.10 M a ognuna delle soluzioni, il pH dell'acqua scende di diverse unità, mentre il pH del tampone resta costante, come evidenziato anche dall'indicatore che non cambia colore.

LE SOLUZIONI TAMPONE:

classi ed esempi

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

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



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

LE SOLUZIONI TAMPONE:

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



Charles D. Winters

Soluzione acquosa
di acido acetico
pH 2.7

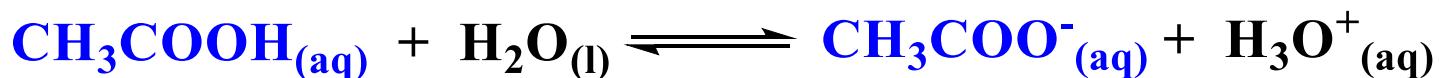
Soluzione acquosa
di acetato di sodio
pH 9

Miscela
di acido acetico
ed acetato di sodio

LE SOLUZIONI TAMPONE:

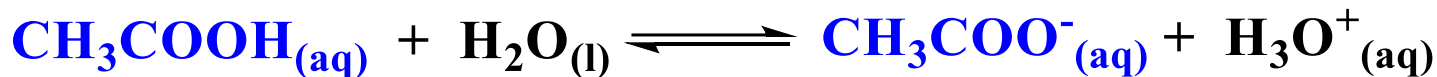
Confronto tra una **soluzione di CH_3COOH** e una
soluzione tampone **$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$**

soluzione di CH_3COOH



in	Ca	---	
equil	Ca - x	x	x

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

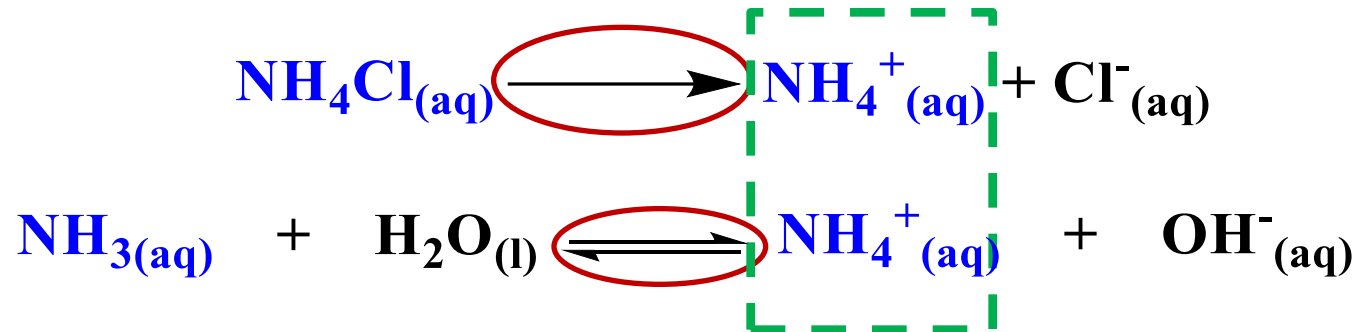


in	Ca	Cs	
equil	Ca - x	Cs + x	x

LE SOLUZIONI TAMPONE:

classi ed esempi

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

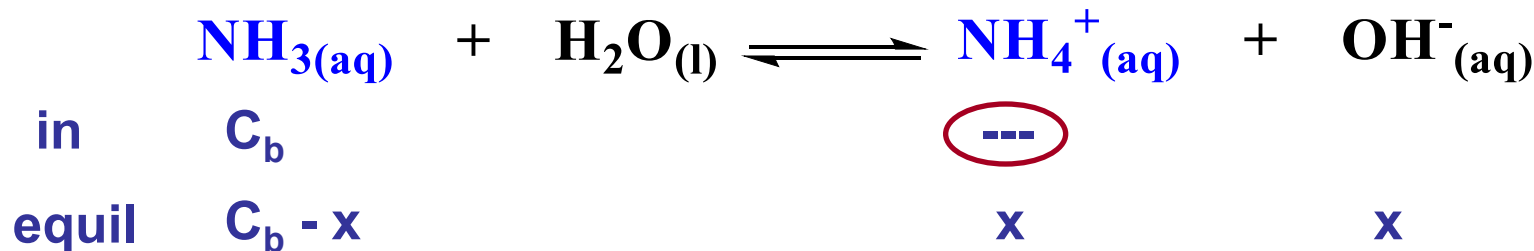


Calcolare la concentrazione degli ioni OH^- e il pH di una soluzione tampone formata da NH_3 0.2 M e NH_4Cl 0.1 M.

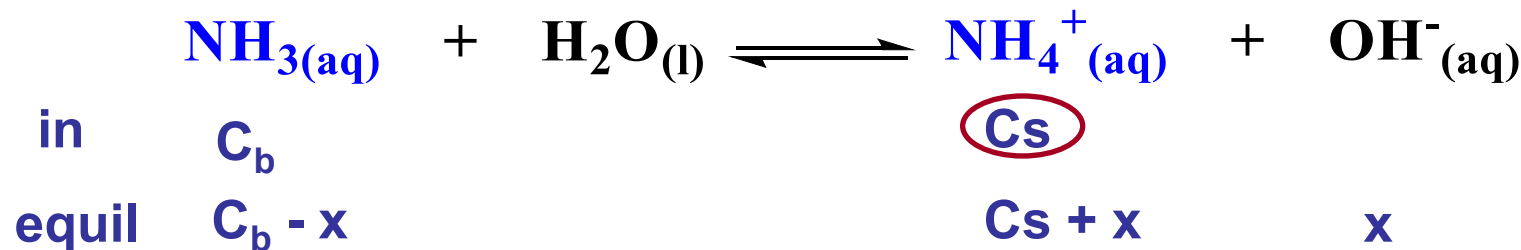
LE SOLUZIONI TAMPONE:

Confronto tra una **soluzione di NH_3** e una
soluzione tampone **$\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$**

soluzione di NH_3



soluzione tampone $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$



LE SOLUZIONI TAMPONE:

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

TABELLA 19-1

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

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

$\Delta\text{pH} = 2.16$

Riflettiamo sui numeri

LE SOLUZIONI TAMPONE:

Confronto tra una **soluzione di NH_3** e una
soluzione tampone **$\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$**

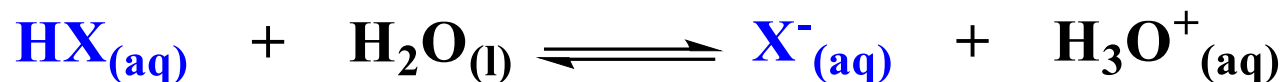
TABELLA 19-2 *Paragone tra $[\text{OH}^-]$ e pH nelle soluzioni di ammoniaca e ammoniaca-cloruro di ammonio*

Soluzione	% di NH_3 Ionizzata	$[\text{OH}^-]$	pH
0.20 M aq NH_3	0.95%	$1.9 \times 10^{-3} \text{ M}$	11.28
0.20 M aq NH_3 e 0.10 M aq NH_4Cl	0.018%	$3.6 \times 10^{-5} \text{ M}$	9.56
$\left. \begin{array}{l} 0.20 \text{ M aq } \text{NH}_3 \\ 0.20 \text{ M aq } \text{NH}_3 \\ \text{e} \\ 0.10 \text{ M aq } \text{NH}_4\text{Cl} \end{array} \right\} \Delta\text{pH} = -1.72$			

Riflettiamo sui numeri

LE SOLUZIONI TAMPONE:

L'equazione di Henderson - Hasselbach



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

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

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

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

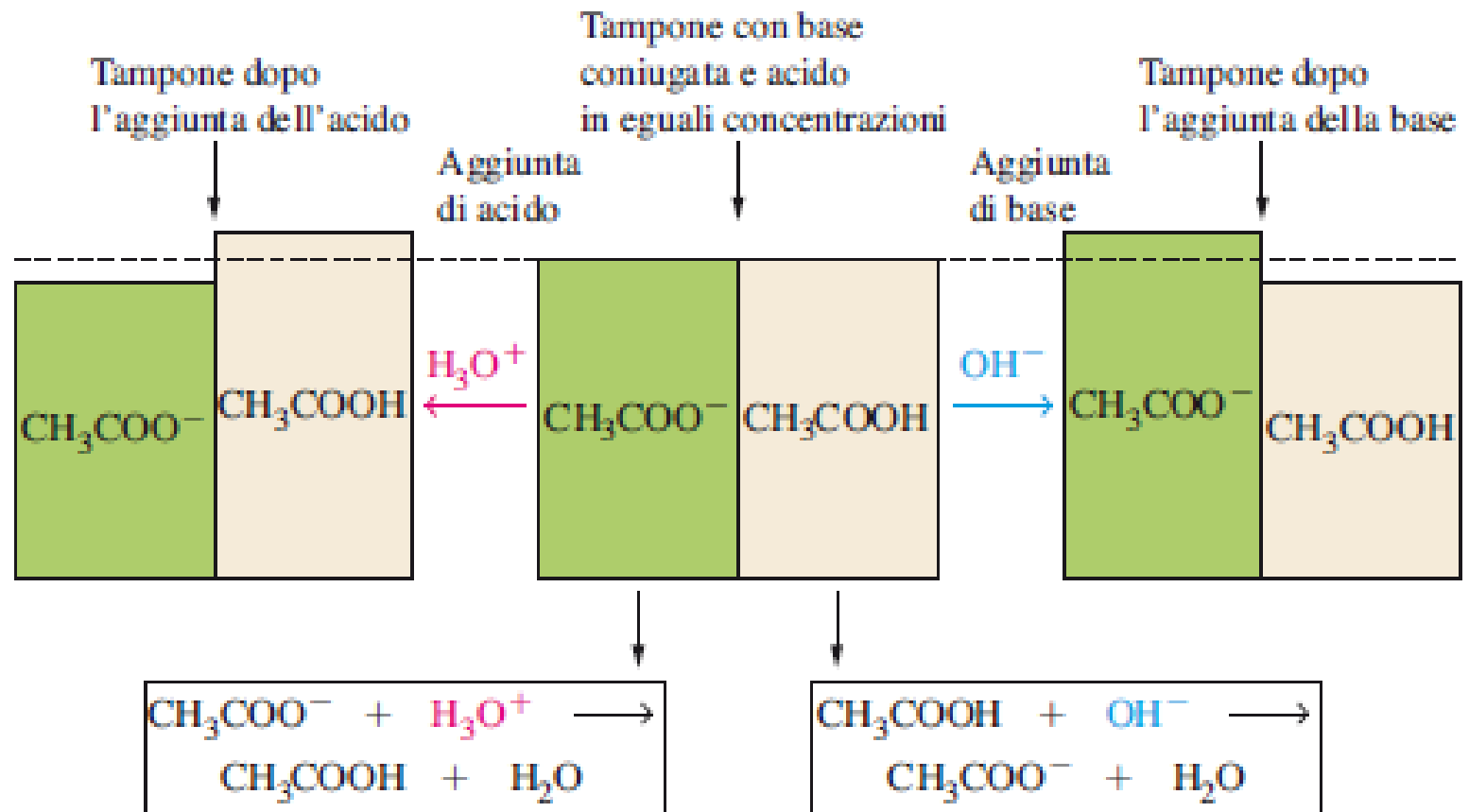
$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{HX}]}{[\text{base coniugata}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{\text{Ca}}{\text{Cs}}$$

L'equazione di Henderson - Hasselbach

LE SOLUZIONI TAMPONE:

Come funzionano



LE SOLUZIONI TAMPONE:

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

TABELLA 19-3		Variazioni di pH causate dall'aggiunta di acido o di base ad un litro di soluzione		
1 L di soluzione di partenza	Aggiungiamo 0.010 moli di NaOH(s)		Aggiungiamo 0.010 moli di HCl(g)	
	variazione di pH	$[\text{H}_3\text{O}^+]$ diminuisce di un fattore	variazione di pH	$[\text{H}_3\text{O}^+]$ aumenta di un fattore
soluzione tampone (0.10 M NaCH_3COO e 0.10 M CH_3COOH)	+0.08 unità di pH	1.2	-0.08 unità di pH	1.2
0.10 M CH_3COOH	+0.91	8.1	-0.89	7.8
H_2O pura	+5.00	100000	-5.00	100000

Riflettiamo sui numeri

LE SOLUZIONI TAMPONE:

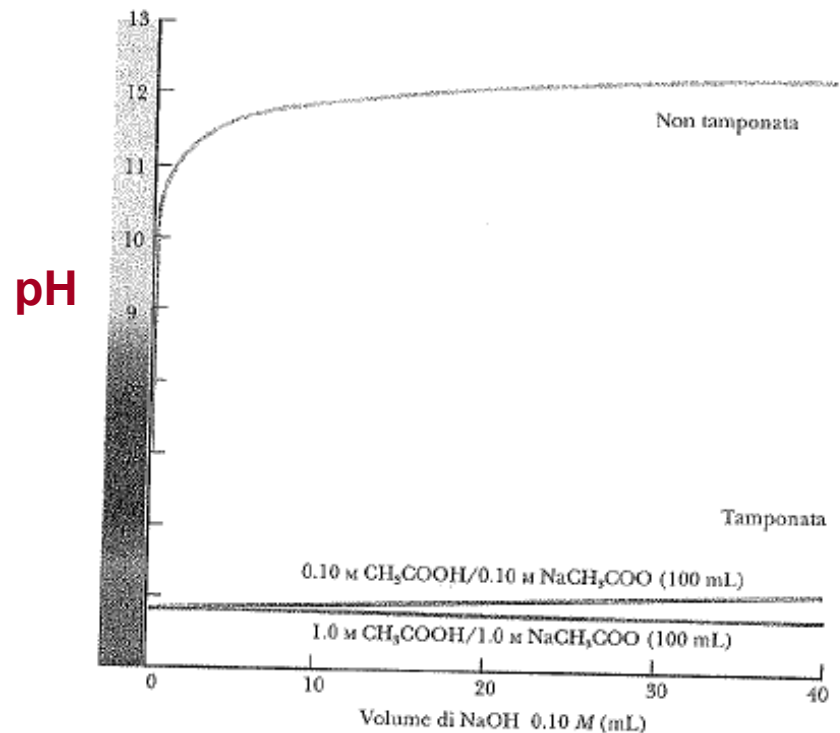
La capacità tamponante

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

Intervallo tampone

$$\text{pK}_a - 1 < \text{pH} < \text{pK}_a + 1$$

Effetto della **diluizione** sulla capacità tamponante



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

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

LE SOLUZIONI TAMPONE:

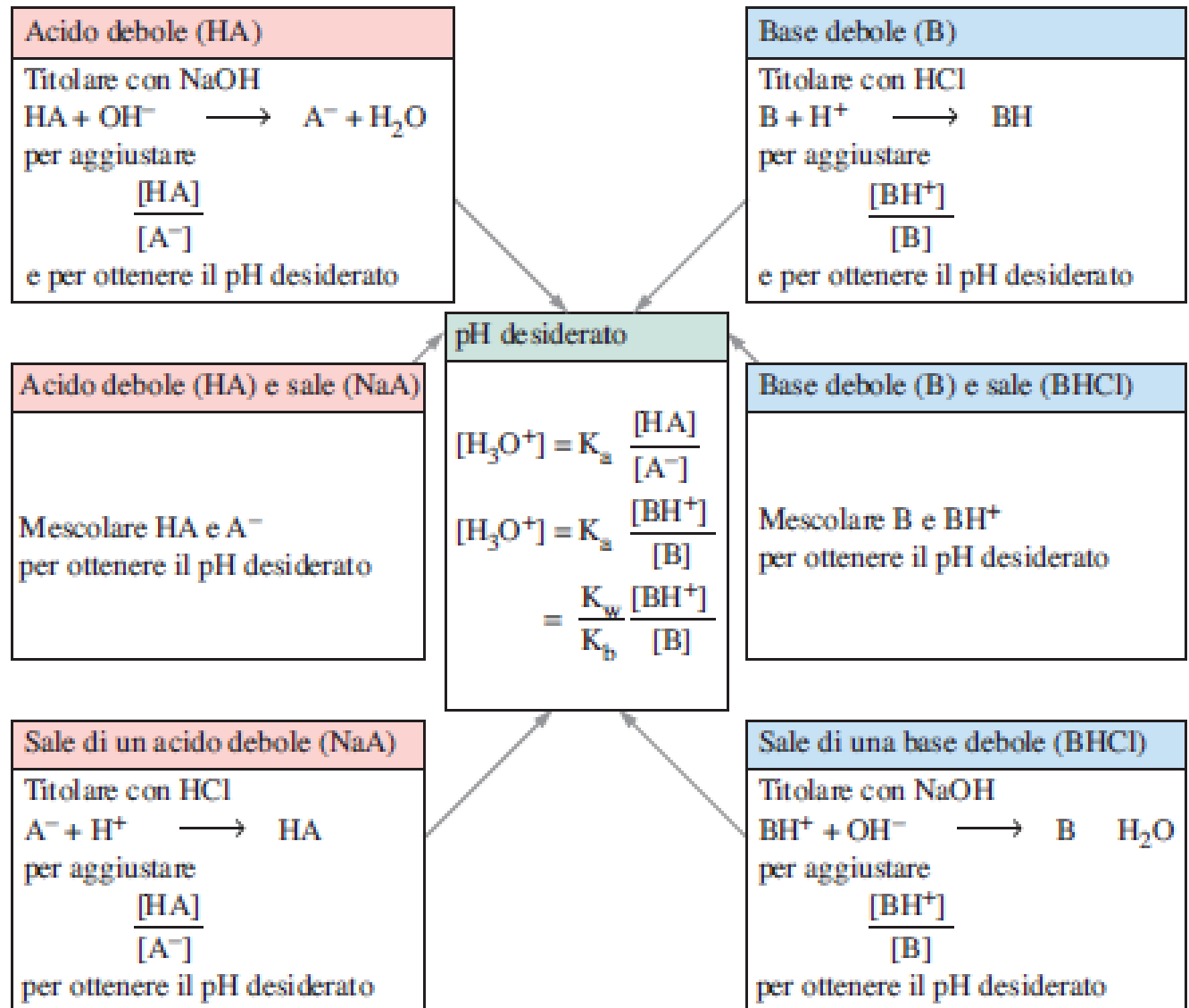
esempi

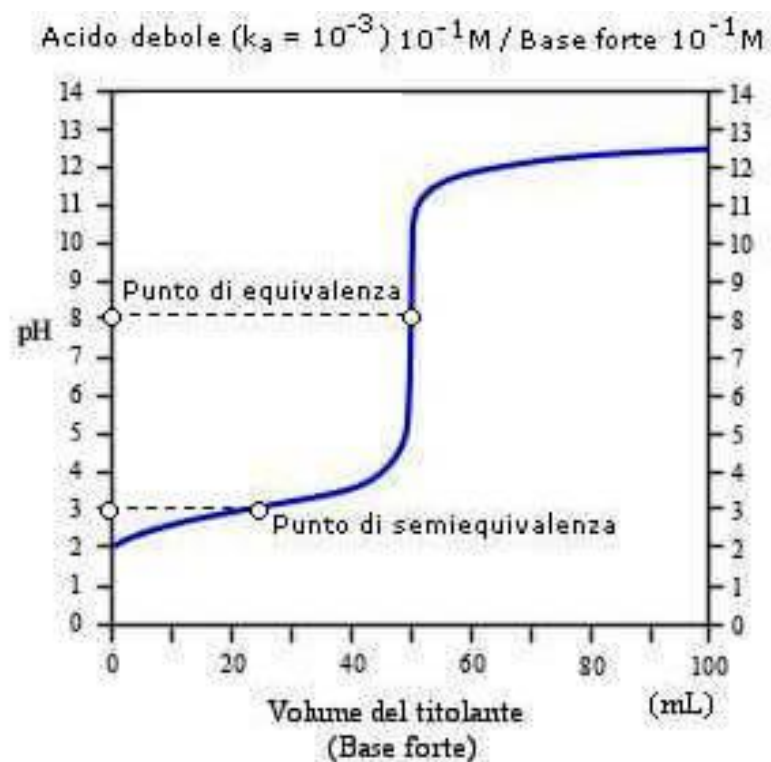
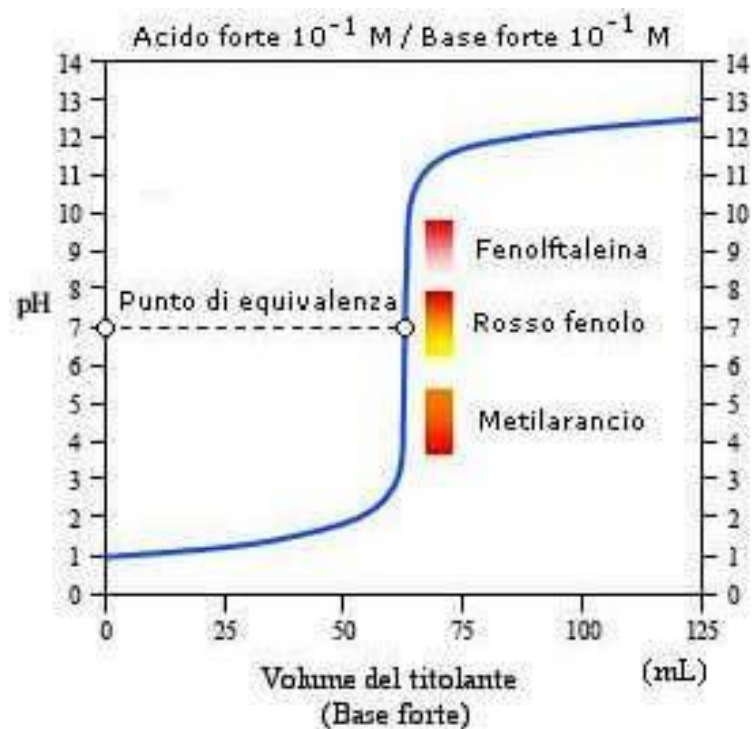
TABELLA 14.1 Sistemi tampone con differenti valori di pH

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

LE SOLUZIONI TAMPONE: *preparazione*

**Parziale
neutralizzazione**





REAZIONI DI NEUTRALIZZAZIONE

Calcolare il pH delle seguenti soluzioni:

1. Una soluzione contenente acido fluoridrico 0.01M e idrossido di sodio 0.005M;
2. Una soluzione contenente cloruro di ammonio 0.01M e idrossido di sodio 0.01M;
3. Una soluzione contenente cloruro di ammonio 0.01M e idrossido di sodio 0.005M.

Calcolare il pH di (ESPLICITANDO TUTTI I PROCESSI COINVOLTI):

a) una soluzione 0,100 M di nitrito di sodio; b) una soluzione contenente acido nitroso 0,100 M e idrossido di sodio 0,100 M; c) una soluzione contenente acido nitroso 0,100 M e idrossido di sodio 0,050 M.

Calcolare il pH di (ESPLICITANDO TUTTI I PROCESSI COINVOLTI):

a) una soluzione fluoruro di sodio 0,12 M; b) una soluzione contenente fluoruro di sodio 0,12 M ed acido fluoridrico 0,10 M; c) una soluzione contenente fluoruro di sodio 0,12 M ed acido cloridrico 0,12 M.