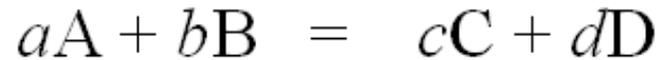


Equilibrio Chimico

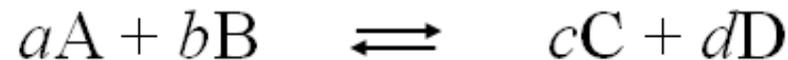
Equilibrio Omogeneo



Se A, B, C, D sono tutti nella stessa fase (gas, soluzione), l'equazione rappresenta un sistema *omogeneo*.

Lo stato di equilibrio viene raggiunto quando l'*energia libera* dei prodotti è uguale all'*energia libera* dei reagenti ($\Delta G = 0$), e quindi le pressioni parziali (o le concentrazioni) dei reagenti e dei prodotti non variano più.

Questo è un equilibrio *dinamico*, cioè $v(\rightarrow) = v(\leftarrow)$ e viene rappresentato con \rightleftharpoons



essendo

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q_p \quad \text{dove} \quad Q_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \quad \text{detto } \textit{quoziente di reazione}.$$

All'equilibrio

$$\Delta G = 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_p$$

K_p viene chiamata *costante di equilibrio*.

Questa relazione, trovata sperimentalmente da Guldberg e Waage (1879), rappresenta la **legge dell'equilibrio chimico**, detta anche **legge d'azione delle masse**.

Il prodotto delle pressioni parziali delle sostanze di destra (prodotti), elevate ai rispettivi coefficienti stechiometrici, diviso il prodotto delle pressioni parziali delle sostanze di sinistra (reagenti), elevate ai rispettivi coefficienti stechiometrici, è costante a temperatura costante.

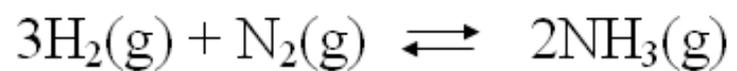
Relazione tra K_p e K_c

Nel caso di sistemi in soluzione sostituire le *pressioni parziali* con le *concentrazioni*.

Essendo $PV = nRT \quad \longrightarrow \quad P = (n/V) RT \quad \longrightarrow \quad P = c RT$

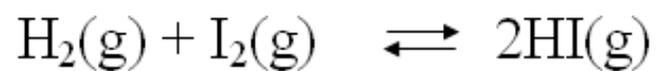
$$K_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} = \frac{(c_C)^c (c_D)^d}{(c_A)^a (c_B)^b} (RT)^{d+c-a-b} = K_c (RT)^{\Delta v} \quad \text{dove } \Delta v = (c + d) - (a + b)$$

esempio



$$\Delta v = (2) - (3 + 1) = -2$$

$$K_p = K_c (\text{R T})^{-2}$$

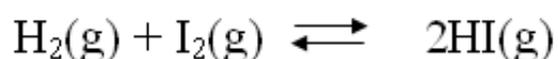


$$\Delta v = (2) - (1 + 1) = 0$$

$$K_p = K_c (\text{R T})^0 = K_c$$

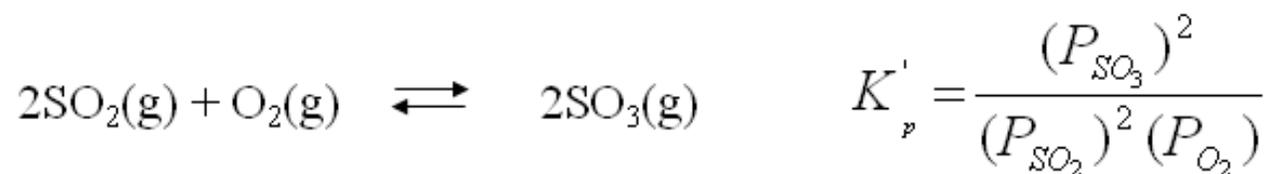
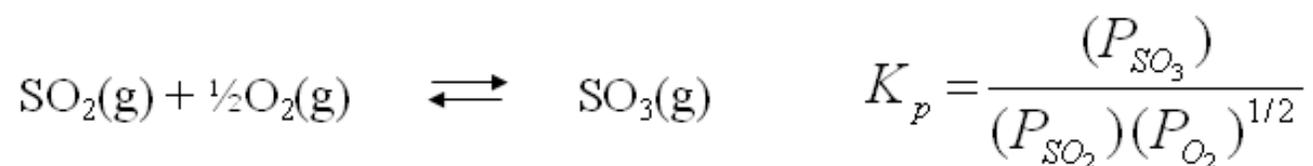
Il valore della costante di equilibrio si può determinare dal ΔG°
oppure conoscendo le pressioni parziali (o concentrazioni) all'equilibrio (misure sperimentali).

Es.



Se mettiamo a reagire 1 *mol* H_2 e 2 *mol* I_2 in un recipiente di *Volume* = 1 *litro* a $T = 458^\circ\text{C}$, e misuriamo all'equilibrio una concentrazione $[\text{HI}] = 1.868 \text{ mol l}^{-1}$ otteniamo:

il valore della costante di equilibrio è legato ai coefficienti stechiometrici dell'equazione chimica:



$$K'_p = K_p^2$$

(a) interpretazione qualitativa della costante di equilibrio

K_p o $K_c \gg 1$ favoriti i prodotti

K_p o $K_c \ll 1$ favoriti i reagenti

K_p o $K_c \approx 1$ non favoriti né reagenti né prodotti

(b) Previsione della direzione di una reazione

$Q > K \rightarrow$ più prodotti che reagenti \rightarrow la reazione procede verso sinistra

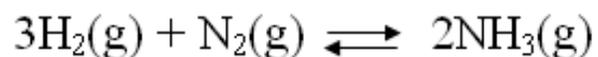
$Q < K \rightarrow$ più reagenti che prodotti \rightarrow la reazione procede verso destra

$Q = K \rightarrow$ la reazione è all'equilibrio

(c) Calcolare le concentrazioni all'equilibrio

Conoscendo i valori delle concentrazioni iniziali, si possono determinare le concentrazioni all'equilibrio.

Esempio **(b) Previsione della direzione di una reazione**



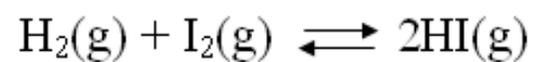
$$\text{il } \Delta G^\circ = -33 \text{ kJ mol}^{-1} = -RT \ln K_p \quad \rightarrow \quad K_p = e^{(33/RT)}$$

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad T = 25 \text{ }^\circ\text{C} + 273 = 298 \text{ K}$$

$$K_p = e^{[33/(0.008314 \cdot 298)]} = \mathbf{6.0 \cdot 10^5}$$



Es **(c)** *Calcolare le concentrazioni all'equilibrio*



$$\text{Dati iniziali} \quad [\text{H}_2] = 1,0 \text{ mol } l^{-1}$$

$$[\text{I}_2] = 1,0 \text{ mol } l^{-1}$$

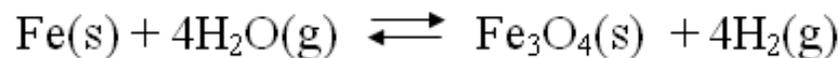
$$K_c = 49,6 \quad (T = 458 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad \rightarrow$$

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}$$

Equilibrio eterogeneo

Reagenti e prodotti si trovano in fasi diverse.

Esempio:



$$K_c = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4}$$

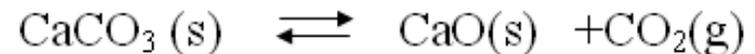
Le concentrazioni (o le pressioni parziali) dei solidi e dei liquidi puri (a T=cost) sono costanti, e quindi vengono inglobate nella costante di equilibrio (K).

Equilibrio importante in siderurgia:



$$K'_P = \frac{(P_{\text{CO}})^2}{(P_{\text{CO}_2}) \cdot (P_C)} \rightarrow K'_P \cdot (P_C) = K_P = \frac{(P_{\text{CO}})^2}{(P_{\text{CO}_2})}$$

Altro esempio



$$K_P = P_{\text{CO}_2} \quad ; \quad K_c = [\text{CO}_2]$$

Principio dell'equilibrio mobile di *Le Chatelier*

Un sistema in equilibrio che viene perturbato dall'esterno mediante una variazione di concentrazione, di pressione o di temperatura, modifica la propria composizione in modo da opporsi all'avvenuto cambiamento.

a) Variazione di concentrazione

Δc reagenti	Δc prodotti	Spostamento equilibrio
Aumento	Diminuzione	Verso destra ($\leftarrow \rightleftharpoons \rightarrow$)
Diminuzione	Aumento	Verso sinistra ($\rightarrow \rightleftharpoons \leftarrow$)



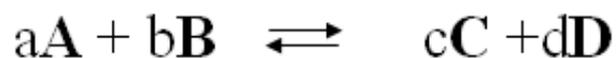
$$K_c = \frac{[\text{CH}_4(\text{g})] \cdot [\text{H}_2\text{O}(\text{g})]}{[\text{CO}(\text{g})] \cdot [\text{H}_2(\text{g})]^3}$$

T = costante

Se l'acqua viene fatta condensare sulle pareti, diminuisce la sua concentrazione in fase gassosa e quindi l'equilibrio viene spostato a ***destra***

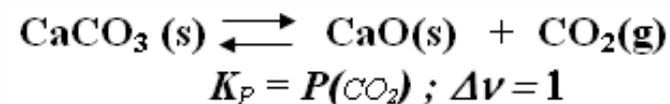
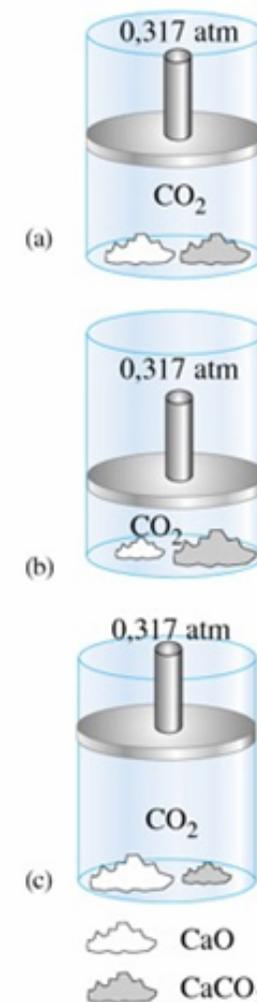
b) Variazione di pressione

Lo spostamento dell'equilibrio dipende da Δv , cioè se la reazione avviene con variazione di numero di moli.

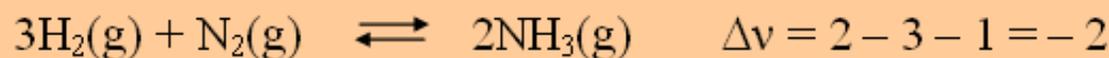


$$\Delta v = (c + d) - (a + b)$$

ΔP	Δv	Spostamento equilibrio
Aumento	> 0	Verso sinistra ($\leftarrow \rightleftharpoons \rightarrow$)
	$= 0$	Nessuno (\rightleftharpoons)
	< 0	Verso destra ($\rightarrow \rightleftharpoons \leftarrow$)
Diminuzione	> 0	Verso destra ($\rightarrow \rightleftharpoons \leftarrow$)
	$= 0$	Nessuno (\rightleftharpoons)
	< 0	Verso sinistra ($\leftarrow \rightleftharpoons \rightarrow$)



Esempi



$$K_p = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{H}_2})^3}$$

Se si raddoppia la pressione (ad es dimezzando il volume repentinamente) si raddoppiano tutte le pressioni parziali:

$$Q_p = \frac{(2P_{\text{NH}_3})^2}{(2P_{\text{N}_2})(2P_{\text{H}_2})^3} = \frac{4(P_{\text{NH}_3})^2}{2(P_{\text{N}_2})8(P_{\text{H}_2})^3} = \frac{1}{4} \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{H}_2})^3} < K_p$$

L'equilibrio si sposta verso destra



$$K_p = \frac{(P_{\text{NO}})^2}{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{O}_2})}$$

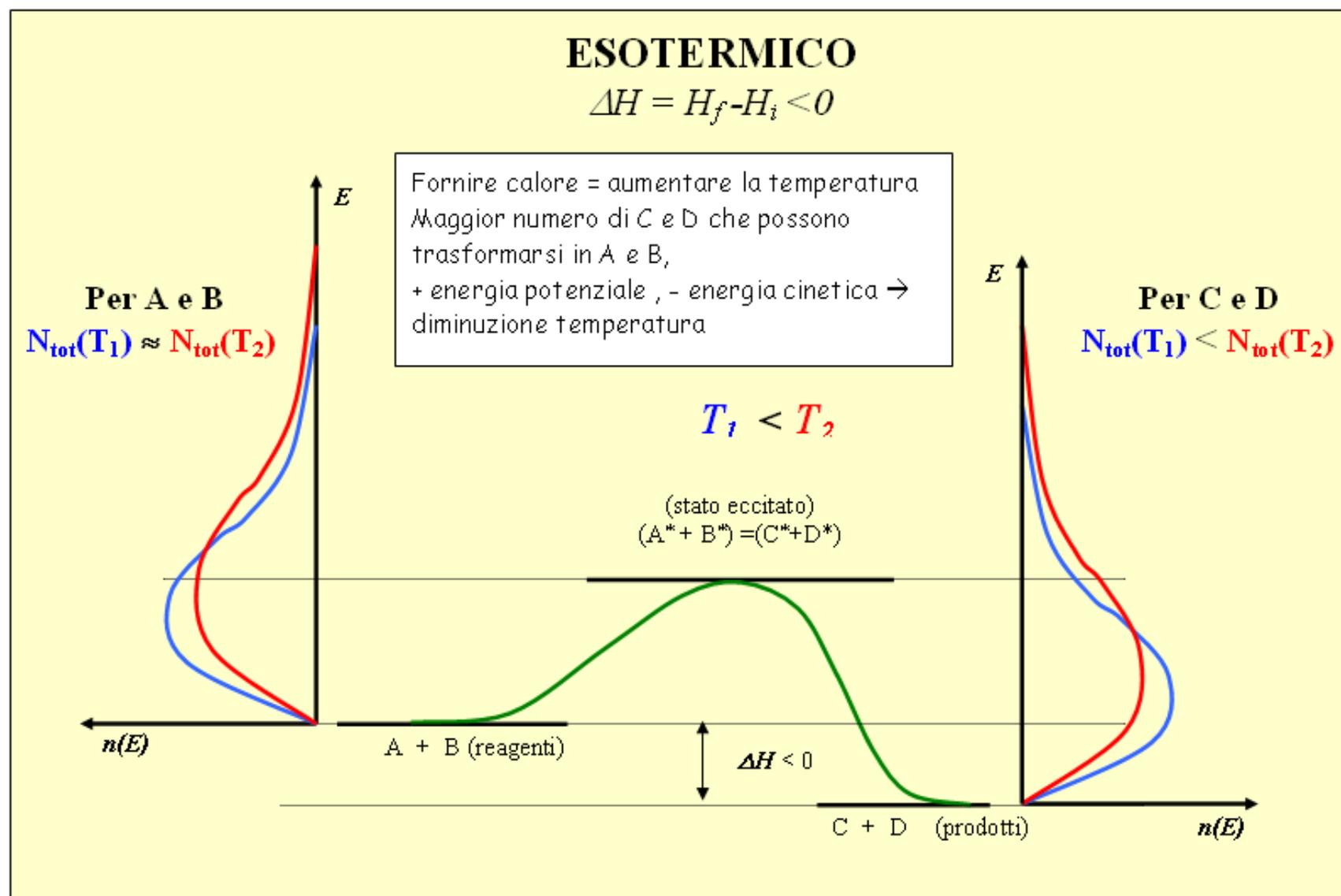
se raddoppiamo la pressione

$$Q_p = \frac{(2P_{\text{NO}})^2}{(2P_{\text{N}_2})(2P_{\text{O}_2})} = \frac{4(P_{\text{NO}})^2}{4(P_{\text{N}_2})(P_{\text{O}_2})} = \frac{(P_{\text{NO}})^2}{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{O}_2})} = K_p$$

l'equilibrio non viene alterato.

c) Variazione di temperatura

Consideriamo una reazione esotermica ($\Delta H^\circ < 0$) all'equilibrio.



Dipendenza della costante di equilibrio dalla temperatura:

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_p$$

da cui, essendo $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ T$,

$$\ln(K_p) = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

$$\ln(K_{p(1)}) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

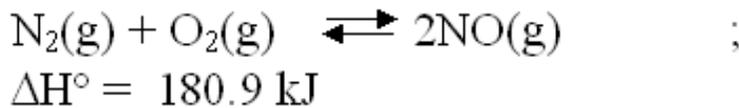
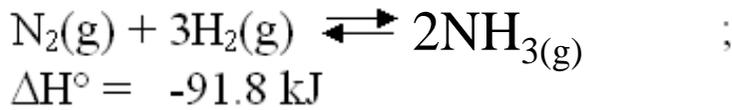
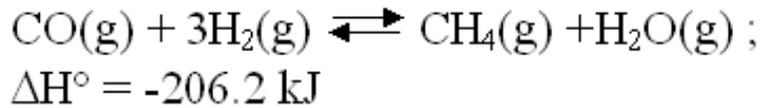
$$\ln(K_{p(2)}) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

$$\ln(K_{p(2)}) - \ln(K_{p(1)}) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta H^\circ}{RT_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

assumendo che ΔH° e ΔS° della reazione siano costanti al variare della temperatura, allora noto il valore della $K_{p(1)}$ alla temperatura T_1 , alla temperatura T_2 sarà:

$$\ln(K_{p(2)}) = \ln(K_{p(1)}) + \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

Es



$\Delta T = (T_2 - T_1)$	Spostamento equilibrio	
Aumento		
$\Delta T > 0$	Endotermico; $\Delta H > 0$ $K_{p(2)} > K_{p(1)}$	Verso destra \rightleftharpoons
	Esotermico; $\Delta H < 0$ $K_{p(2)} < K_{p(1)}$	Verso sinistra $\leftarrow \rightleftharpoons$
Diminuzione		
$\Delta T < 0$	Endotermico; $\Delta H > 0$ $K_{p(2)} < K_{p(1)}$	Verso sinistra $\leftarrow \rightleftharpoons$
	Esotermico; $\Delta H < 0$ $K_{p(2)} > K_{p(1)}$	Verso destra \rightleftharpoons

Per le prime due (esotermici, $\Delta H^\circ < 0$) i prodotti sono favoriti a basse temperature.

Per l'ultima (endotermica, $\Delta H^\circ > 0$) i prodotti sono favoriti ad alte temperature.

Equilibri in Soluzione

Equilibri di solubilità

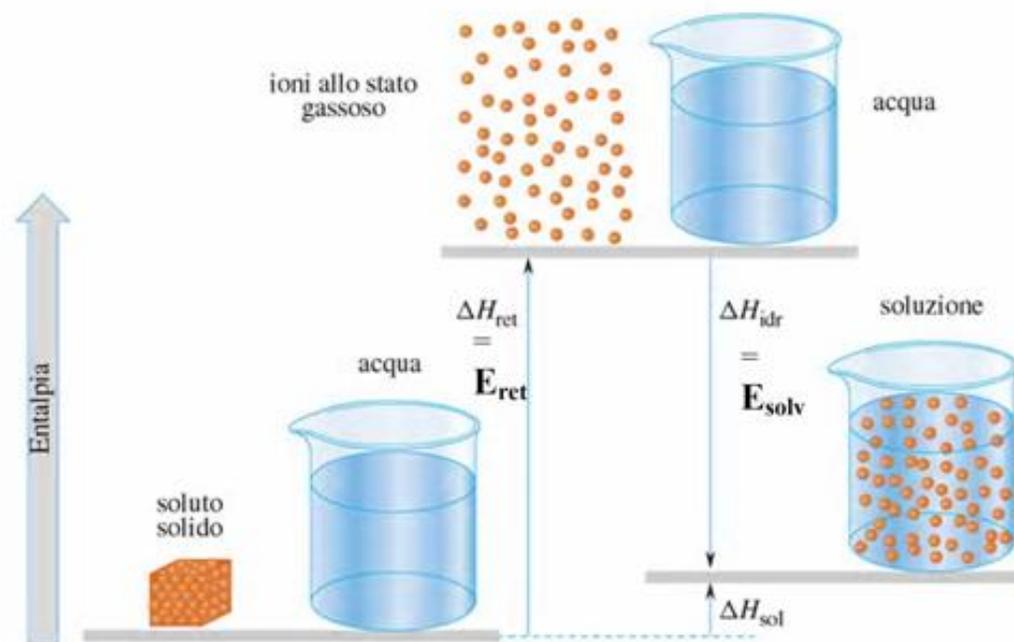


Se un sale poco solubile (o insolubile) è posto in acqua, si stabilisce un equilibrio secondo cui la velocità di dissoluzione del solido in ioni è uguale alla velocità con cui gli ioni precipitano dalla soluzione passando nuovamente alla fase solida (sale).

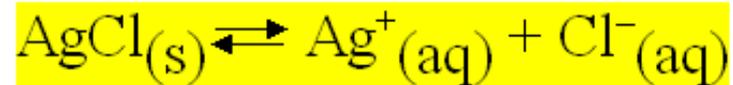
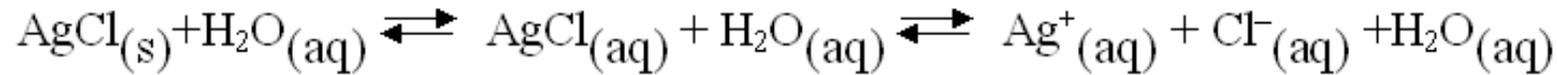
$E_{ret} \gg E_{solv}$ (insolubile es. PbS , CuS , $CaCO_3$, ecc)

$E_{ret} > E_{solv}$ (endotermico, es. NH_4NO_3)

$E_{ret} < E_{solv}$ (esotermico, es. $CaCl_2$ o $MgSO_4$)



Esempio



$$K = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

essendo la concentrazione di un solido puro costante

$$K \cdot [\text{AgCl}] = K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

K_s si chiama *prodotto di solubilità*

Nel caso di una soluzione satura di (*orto*)fosfato di calcio



Il *prodotto di solubilità* è

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

da questi due esempi si evidenzia che:

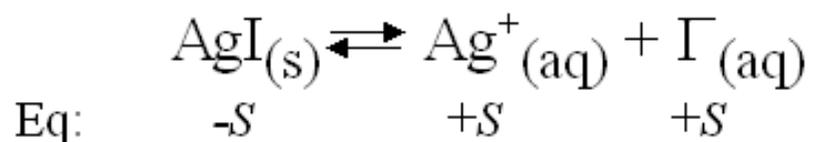
Il prodotto delle concentrazioni ioniche, elevate ai rispettivi coefficienti stechiometrici, di una soluzione satura di un sale poco solubile, a temperatura costante è costante.

<i>Fluoruri</i>		<i>Carbonati</i>		<i>Fosfati</i>	
MgF ₂	7,4·10 ⁻¹¹	SrCO ₃	5,6·10 ⁻¹⁰	Ba ₃ (PO ₄) ₂	1,5·10 ⁻³⁹
CaF ₂	1,5·10 ⁻¹⁰	BaCO ₃	2,6·10 ⁻⁹	Ca ₃ (PO ₄) ₂	1,5·10 ⁻³³
SrF ₂	4,3·10 ⁻⁹	CaCO ₃	5,0·10 ⁻⁹	Sr ₃ (PO ₄) ₂	1,5·10 ⁻³¹
BaF ₂	1,8·10 ⁻⁷	MgCO ₃	6,8·10 ⁻⁶	AlPO ₄	1,5·10 ⁻²¹
<i>Cloruri</i>		<i>Solfati</i>		<i>solfuri</i>	
Hg ₂ Cl ₂	1,4·10 ⁻¹⁸	BaSO ₄	1,1·10 ⁻¹⁰	HgS	1,5·10 ⁻⁵²
AgCl	1,7·10 ⁻¹⁰	PbSO ₄	1,8·10 ⁻⁸	Ag ₂ S	1,5·10 ⁻⁵¹
PbCl ₂	1,2·10 ⁻⁵	SrSO ₄	3,4·10 ⁻⁷	CuS	1,5·10 ⁻³⁶
<i>Bromuri</i>		CaSO ₄	7,1·10 ⁻⁵	PbS	1,5·10 ⁻²⁹
Hg ₂ Br ₂	6,4·10 ⁻²³	<i>Idrossidi</i>		SnS	1,5·10 ⁻²⁸
AgBr	5,3·10 ⁻¹³	Fe(OH) ₃	1,5·10 ⁻³⁹	ZnS	1,5·10 ⁻²⁴
PbBr ₂	6,6·10 ⁻⁶	Al(OH) ₃	1,5·10 ⁻³³	FeS	1,5·10 ⁻¹⁸
<i>Ioduri</i>		Zn(OH) ₂	1,5·10 ⁻¹⁷	MnS	1,5·10 ⁻¹⁵
Hg ₂ I ₂	5,3·10 ⁻²⁹	Mn(OH) ₂	1,5·10 ⁻¹³	<i>Cromati</i>	
AgI	8,5·10 ⁻¹⁷	Mg(OH) ₂	1,5·10 ⁻¹²	PbCrO ₄	1,5·10 ⁻¹⁰
PbI ₂	8,5·10 ⁻⁹	Fe(OH) ₂	1,5·10 ⁻¹⁰	Ag ₂ CrO ₄	1,5·10 ⁻¹⁰
				BaCrO ₄	1,5·10 ⁻¹⁰

Prodotto di Solubilità (K_s) a 25 °C di alcuni composti poco solubili

Le concentrazioni *molari* degli ioni coinvolti nel prodotto di solubilità sono collegate alla *solubilità molare del composto* (numero di moli di composto che si sciolgono in un litro di di soluzione).

Se indichiamo con S la solubilità (mol/l) di un sale poco solubile, allora:



cioè in soluzione avremo che le concentrazioni $[\text{Ag}^+] = S$ (mol/l) ; $[\text{I}^-] = S$ (mol/l)

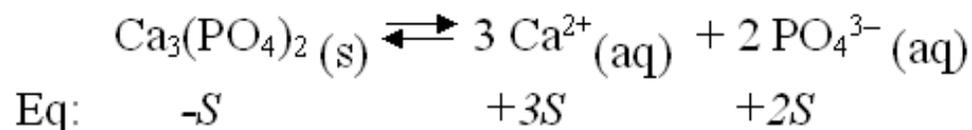
$$K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-] = S \text{ (mol/l)} \cdot S \text{ (mol/l)} = S^2 \text{ (mol/l)}^2 = 8.5 \cdot 10^{-17}$$

$$S = (K_s)^{1/2} = (8.5 \cdot 10^{-17})^{1/2} = 9.2 \cdot 10^{-9} \text{ (mol/l)}$$

$$\text{Pa}(\text{Ag})=108$$

$$\text{Pa}(\text{I})=127 \quad \text{pf}(\text{AgI})=235 \quad \rightarrow \quad S(\text{g/l}) = S(\text{m/l}) \times \text{pf} = 9.2 \times 10^{-9} \times 235 = 2162 \times 10^{-9} \\ = 2.16 \times 10^{-6} \text{ (g/l)}$$

Nel caso del fosfato di calcio



Il prodotto di solubilità è $K_s = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3S)^3 \cdot (2S)^2 = 27S^3 \cdot 4S^2 = 108S^5$

$$S = \sqrt[5]{\frac{K_s}{108}} = \sqrt[5]{\frac{1.5 \cdot 10^{-33}}{108}} = 1.07 \cdot 10^{-7} \text{ (mol/l)}$$

come si può notare la relazione tra *solubilità* (S) e il prodotto di solubilità (K_s) dipende dai coefficienti stechiometrici della reazione di equilibrio (cioè numero di ioni in cui si dissocia il sale).

Nel caso in cui sali poco solubili diano in soluzione lo stesso numero di ioni,

AgCl ; AgBr ; AgI ; CaSO₄ ; SrSO₄ ; BaSO₄ ;

In base al prodotto di solubilità si può stabilire chi è più o meno solubile.

$$K_{s(\text{CaSO}_4)} > K_{s(\text{SrSO}_4)} > K_{s(\text{BaSO}_4)}$$

quindi

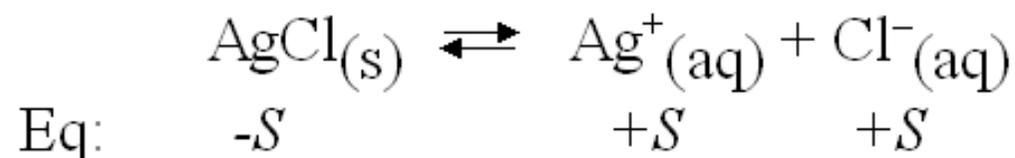
$$S_{(\text{CaSO}_4)} > S_{(\text{SrSO}_4)} > S_{(\text{BaSO}_4)}$$

Questo confronto non è possibile farlo nel caso di sali che si dissociano in un numero diverso di ioni.

Effetto ione comune

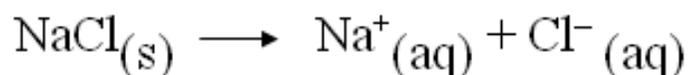
La solubilità (S) di un sale poco solubile diminuisce per l'aggiunta di uno ione comune.

Ad esempio consideriamo una soluzione satura di



$$K_s = 1.7 \cdot 10^{-10} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = S^2 \quad \rightarrow \quad S = (K_s)^{1/2} = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Se a questa soluzione viene aggiunto del cloruro di sodio (NaCl), solubile,



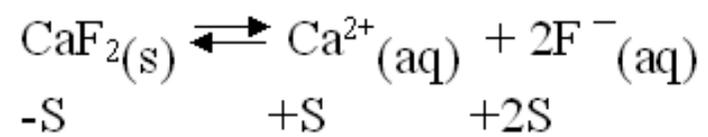
La concentrazione di $[\text{Cl}^-]$ aumenta rispetto a quella in cui era presente solo AgCl , e per il principio di Le Chatelier l'equilibrio si sposta a sinistra.

$$K_s = 1.7 \cdot 10^{-10} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \quad \text{con } ([\text{Cl}^-] \uparrow \text{ e quindi } [\text{Ag}^+] \downarrow)$$

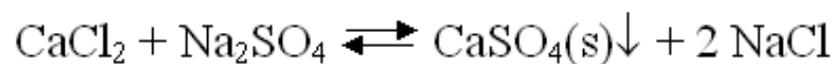
Esempio

1] Determinare la solubilità (S) di CaF_2 ($K_s = 1.5 \cdot 10^{-10}$) in:

a) acqua pura; ($S = 3.3 \cdot 10^{-4}$)



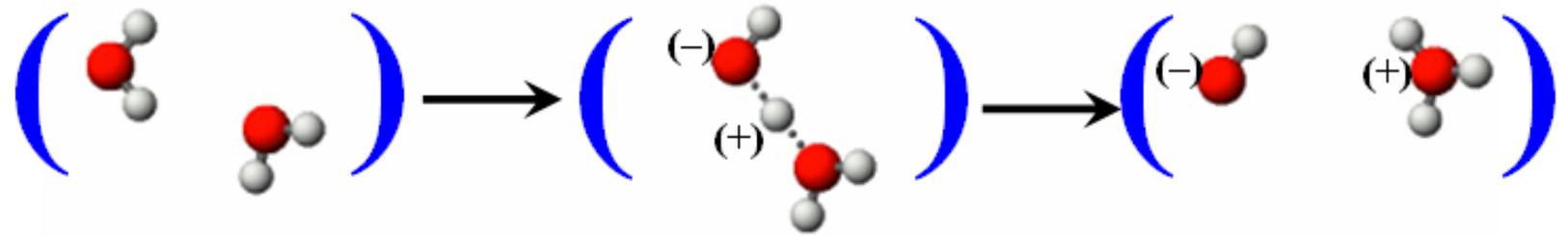
2] Se si aggiungono 70 *ml* di soluzione di CaCl_2 0.017 M a 500 *ml* di una soluzione di Na_2SO_4 0.020 M si osserverà la formazione di un precipitato di CaSO_4 ($K_s = 7.1 \cdot 10^{-5}$)?



Effetto del pH

- Anche il pH può influenzare la *solubilità* di un sale poco solubile. E ciò dipende se il sale si idrolizza o meno quando passa in soluzione. Più avanti vedremo tale effetto

Autoionizzazione dell'acqua



La quantità $[\text{H}_2\text{O}]$ rimane costante quindi la si può inglobare nella K

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

K_w chiamato prodotto ionico dell'acqua ed a 25 °C vale $\rightarrow K_w = 1.0 \cdot 10^{-14}$

In acqua pura per ogni mole di H_2O che si dissocia si producono una mole di H_3O^+ ed una mole OH^- $\rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$
Quindi:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 1.0 \cdot 10^{-14}$$

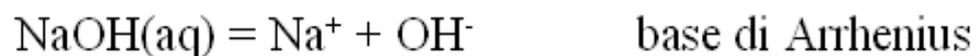
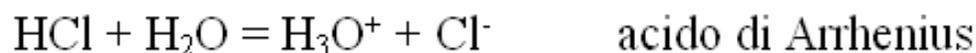
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-7}$$

essendo il $\Delta H^\circ > 0$ la costante di equilibrio (K_w) all'aumentare della temperatura aumenta.

Ad esempio a 50 °C vale $\rightarrow K_w = 5.47 \cdot 10^{-14}$

Definizione di acido (Arrhenius 1859-1927):

gli *acidi* sono sostanze che dissociandosi in soluzione acquosa liberano ioni H^+ , mentre le *basi* sono sostanze che, nelle stesse condizioni, liberano ioni OH^- .



Le proprietà *acide* o *basiche* di una soluzione sono connesse a un eccesso di ioni H_3O^+ o di ioni OH^- .

Una soluzione acquosa si dice:

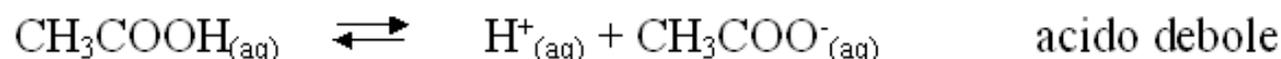
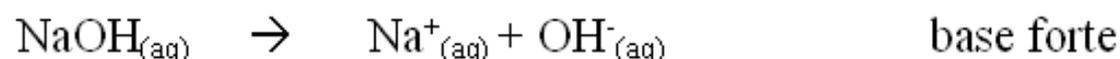
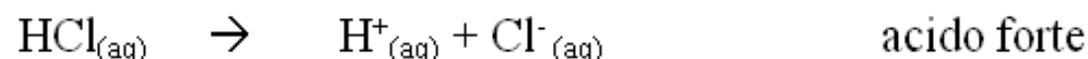
acida se $[H_3O^+] > [OH^-]$

neutra se $[H_3O^+] = [OH^-]$ (acqua pura)

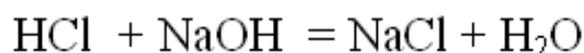
basica se $[H_3O^+] < [OH^-]$

Un acido è *forte* quando, in soluzione, è completamente dissociato.

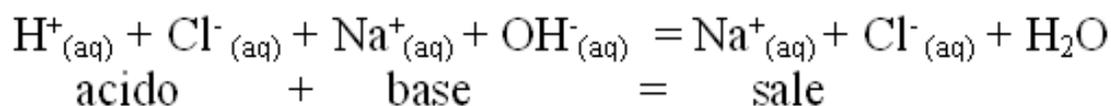
Un acido è *debole* quando, in soluzione, è parzialmente dissociato, cioè esiste un equilibrio tra la frazione indissociata e la frazione dissociate.



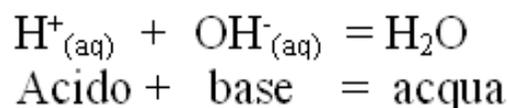
La neutralizzazione di un acido con una base porta alla formazione di un *sale*.



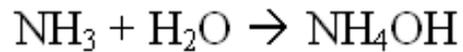
In forma ionica



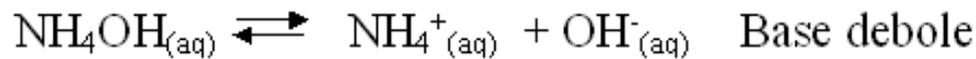
equazione ionica netta:



L'ammoniaca (NH_3), in acqua libera ione OH^- , quindi può essere considerata come una base di Arrhenius se si ammette che in acqua si forma l'idrossido di ammonio



Che dà luogo all'equilibrio



pH e pOH

per evitare il problema di esprimere le concentrazioni di $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e di $[\text{OH}^-]$ come potenze di 10, si utilizza la scala logaritmica in base 10:

definizione di pH (e di pOH):

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]) \quad \text{(p indica } -\log_{10}\text{)}$$

cioè il negativo del logaritmo decimale della concentrazione degli ioni idrogeno (opp. *idronio*). →

In base a questa definizione se facciamo il logaritmo del prodotto ionico dell'acqua K_w , cambiato di segno

$$-\log(K_w) = pK_w = -\log([H_3O^+][OH^-]) = -\log([H_3O^+]) - \log([OH^-]) = pH + pOH$$

$$pK_w = pH + pOH$$

a $T=25\text{ }^\circ\text{C}$

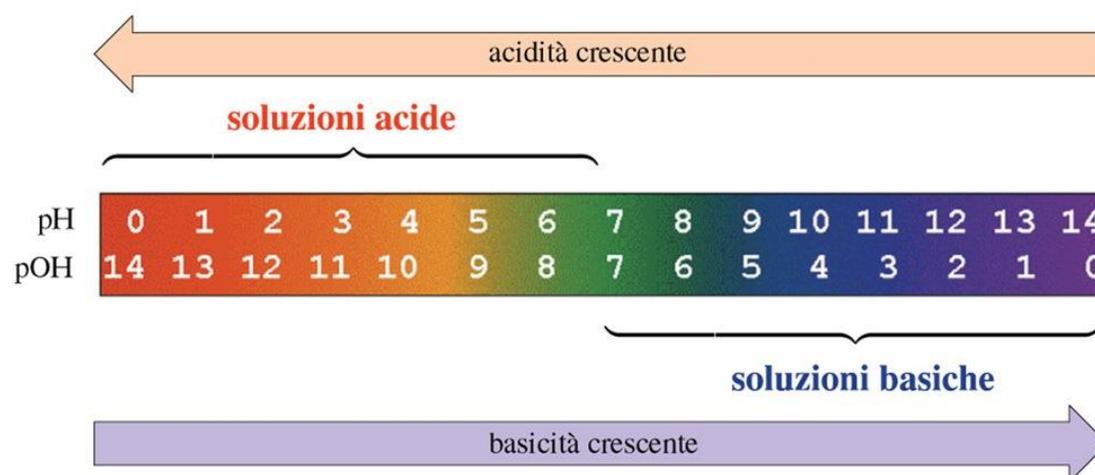
$$K_w = 1.0 \cdot 10^{-14} \rightarrow pK_w = 14$$

In acqua pura

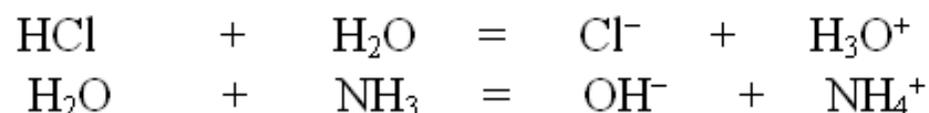
$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1.0 \cdot 10^{-7} \rightarrow pH = pOH = 7$$

una soluzione acquosa (a $T=25\text{ }^\circ\text{C}$) può essere, quindi, definita acida, neutra o basica in funzione della scala del pH:

acida se $pH < 7$
neutra se $pH = 7$
basica se $pH > 7$



Es.



Le reazioni acido-base sono quindi reazioni di trasferimento di protoni, e i sistemi acido-base sono chiamati *sistemi protolitici*.

Le sostanze che, come H_2O , a seconda dei casi si comportano o da acido o da base sono dette *anfiprotiche*.

I solventi inerti al trasferimento di protoni (C_6H_6 , CCl_4 , ..) sono detti *aprotici*.

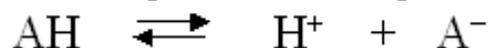
Dal confronto tra le definizioni di acido (e di base) di Brønsted e di Arrhenius, si vede come gli acidi (e le basi) di quest'ultima definizione siano compresi in quella, più generale, di Brønsted.

In analogia con le reazioni *ox-red*, si evidenzia che con la definizione di acido di Brønsted, un *acido* si comporta come tale se è in presenza di (e quindi reagisce con) una *base*.

Infatti H_2O , come abbiamo visto si comporta da acido o da base a seconda del composto con cui reagisce. (reazioni *acido-base*)

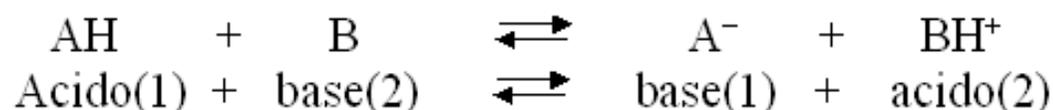
Forza degli acidi e delle basi

un acido è tanto più **forte** (base coniugata tanto più debole) quanto più **l'equilibrio**



è spostato a destra, ed è tanto più **debole** (base coniugata tanto più forte) quanto più **l'equilibrio è spostato a sinistra**.

Essendo per definizione i processi di tipo Acido-Base



La forza di un acido è strettamente correlata alla base con la quale reagisce:

- *un acido è tanto più forte quanto più forte è la base con cui reagisce;*
- *una base è tanto più forte quanto più forte è l'acido con cui reagisce.*

Per poter confrontare la forza relativa tra i vari acidi (basi) si fa riferimento al solvente più comune, l'acqua (*anfiprotica*).

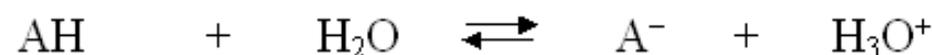
Alcuni acidi e basi di Brønsted-Lowry

<i>acidi forti</i>		<i>acidi deboli</i>	
acido perclorico	HClO ₄	Ione idronio	H ₃ O ⁺
acido iodidrico	HI	acido nitroso	HNO ₂
acido bromidrico	HBr	acido acetico	CH ₃ COOH
acido cloridrico	HCl	acido solfidrico	H ₂ S
acido solforico	H ₂ SO ₄	acido ipocloroso	HClO
acido nitrico	HNO ₃	acido cianidrico	HCN

Basi forti

<i>Basi forti</i>		<i>Basi deboli</i>	
ione ossido	O ²⁻	Ammoniaca	NH ₃
ione idruro	H ⁻	ione perclorato	ClO ₄ ⁻
ione idrossido	OH ⁻	ione nitrato	NO ₃ ⁻
ione carbonato	CO ₃ ²⁻	ione cloruro	Cl ⁻

Per stabilire in modo quantitativo la forza degli acidi (basi) si usa la costante di equilibrio dell'acido (base) in acqua:

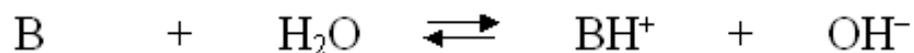


$$K = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH] \cdot [H_2O]}$$

dato che la concentrazione [H₂O] può essere ritenuta costante anziché la costante di equilibrio K, si riportano i valori di $K_a = K \cdot [H_2O] \rightarrow$

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH]}$$

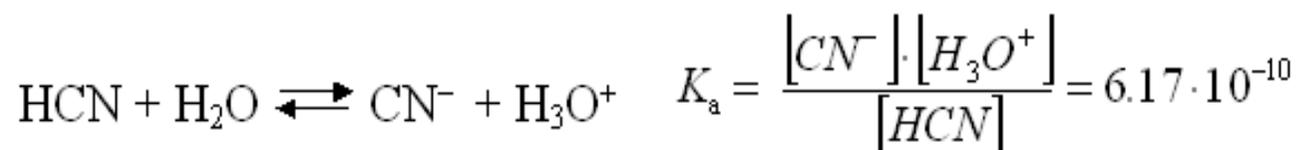
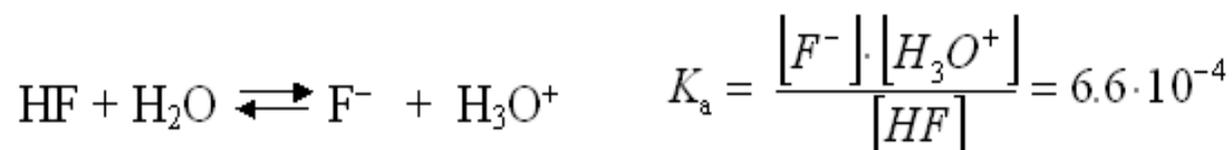
analogamente per una base:



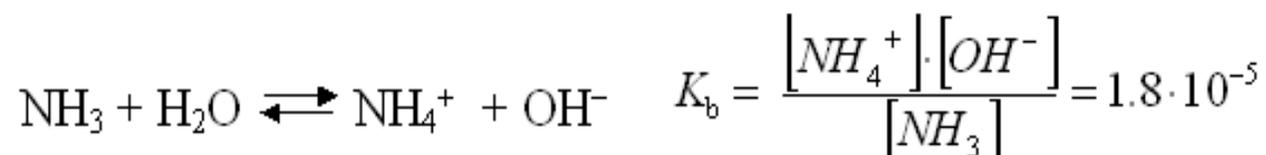
$$K_b = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]}$$

K_a e K_b sono chiamate costante di dissociazione *acida* e *basica*, rispettivamente, e tanto più piccolo è il valore di queste costanti tanto più l'equilibrio è spostato a sinistra (*tanto più deboli*).

Acidi deboli



Base deboli



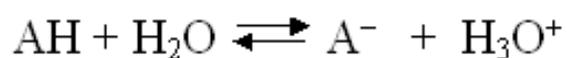
Per semplicità anche le K_a e K_b vengono riportate in scala logaritmica:

$$\text{p}K_a = -\log(K_a) ; \quad \text{p}K_b = -\log(K_b)$$

$$K_a(\text{HF}) = 1.6 \cdot 10^{-4} \quad \text{p}K_a = 3.18$$

$$K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \cdot 10^{-5} \quad \text{p}K_b = 4.75$$

Per ogni *acido* (o base) esiste la sua *base* (o acido) coniugata



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

La cui reazione di equilibrio
in acqua sarà



$$K_b = \frac{[\text{AH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

Il prodotto delle costanti di dissociazione $K_a \cdot K_b$ per tutte le coppia *acido-base coniugate* nello stesso solvente ha sempre lo stesso valore.

Infatti

$$K_a \cdot K_b = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \cdot \frac{[\text{AH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$$

$$K_a \cdot K_b = K_w = 1.0 \cdot 10^{-14} \longrightarrow \text{in scala logaritmica} \longrightarrow \text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w = 14$$

quindi nota la *costante di dissociazione acida* il valore della *costante di dissociazione basica* della sua base coniugata sarà:

$$\text{p}K_b = 14 - \text{p}K_a \quad \text{e viceversa} \quad \text{p}K_a = 14 - \text{p}K_b$$

Nome	Acido	Base coniugata	K_a	pK_a
Acido perclorico	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	molto grande	
Acido iodidrico	HI	I ⁻	molto grande	
Acido bromidrico	HBr	Br ⁻	molto grande	
Acido cloridrico	HCl	Cl ⁻	molto grande	
Acido clorico	HClO ₃	ClO ₃ ⁻	molto grande	
Acido solforico	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	molto grande	
Acido nitrico	HNO ₃	NO ₃ ⁻	molto grande	
Acido iodico	HIO ₃	IO ₃ ⁻	$1,6 \cdot 10^{-1}$	0,80
Acido solforoso	H ₂ SO ₃ , SO ₂ (aq)	HSO ₃ ⁻	$1,54 \cdot 10^{-2}$	1,85
Ione idrogenosolfato	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Acido cloroso	HClO ₂	ClO ₂ ⁻	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,94
Acido fosforico	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	$7,6 \cdot 10^{-3}$	2,12
Acido cloroacetico	CH ₂ ClCOOH	CH ₂ ClCOO ⁻	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,85
Acido fluoridrico	HF	F ⁻	$6,6 \cdot 10^{-4}$	3,18
Acido nitroso	HNO ₂	NO ₂ ⁻	$4,6 \cdot 10^{-4}$	3,34
Acido formico	HCOOH	HCOO ⁻	$1,77 \cdot 10^{-4}$	3,75
Acido benzoico	C ₆ H ₅ COOH	C ₆ H ₅ COO ⁻	$6,46 \cdot 10^{-5}$	4,19

Tabella 12.4

Costanti di dissociazione acida
in acqua a 25 °C.

Nome	Acido	Base coniugata	K_a	pK_a
Acido azotidrico	HN ₃	N ₃ ⁻	$1,9 \cdot 10^{-5}$	4,72
Acido acetico	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,75
Acido carbonico	H ₂ CO ₃ , CO ₂ (aq)	HCO ₃ ⁻	$4,3 \cdot 10^{-7}$	6,35
Ione idrogenosolfito	HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	$1,02 \cdot 10^{-7}$	6,91
Acido solfidrico	H ₂ S	HS ⁻	$9,1 \cdot 10^{-8}$	7,04
Ione diidrogenofosfato	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ⁻	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
Acido ipocloroso	HClO	ClO ⁻	$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,53
Acido cianidrico	HCN	CN ⁻	$6,17 \cdot 10^{-10}$	9,21
Ione ammonio	NH ₄ ⁺	NH ₃	$5,6 \cdot 10^{-10}$	9,25
Acido borico	H ₃ BO ₃ ·H ₂ O	B(OH) ₄ ⁻	$7,3 \cdot 10^{-10}$	9,27
Fenolo	C ₆ H ₅ OH	C ₆ H ₅ O ⁻	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,00
Ione idrogenocarbonato	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Ione metilammonio	CH ₃ NH ₃ ⁺	CH ₃ NH ₂	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64
Perossido di idrogeno	H ₂ O ₂	HO ₂ ⁻	$2,4 \cdot 10^{-12}$	11,62
Ione idrogenofosfato	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	$2,1 \cdot 10^{-13}$	12,68
Ione idrogenosolfuro	HS ⁻	S ²⁻	$1,2 \cdot 10^{-13}$	12,92
Etanolo	C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ O ⁻	molto piccola	
Ammoniaca	NH ₃	NH ₂ ⁻	molto piccola	
Idrogeno	H ₂	H ⁻	molto piccola	

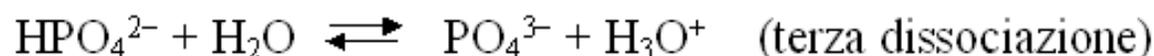
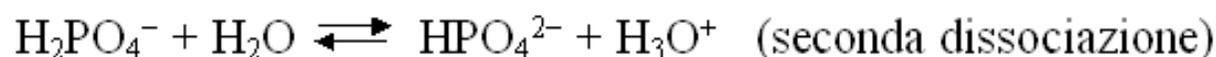
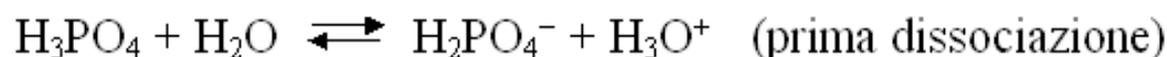
Vengono riportati solo i valori di K_a e pK_a relativi alla costante di dissociazione acida, perché K_b e pK_b sono facilmente ricavabili tramite le relazioni: $K_a \cdot K_b = 10^{-14}$ e $pK_a + pK_b = 14$.

A causa dell'effetto Livellante dell'acqua la costante degli acidi forti non può essere determinata (valori negativi dai dati termodinamici)

Acidi *poliprotici* e basi *poliprotici*:

sono gli **acidi** (basi) che possono **cedere** (accettare) *più protoni*.

La dissociazione avviene a stadi, e per ognuno di questi si instaura un equilibrio:



A questi tre equilibri vengono associate tre costanti di dissociazione acida K_{a1} , K_{a2} e K_{a3} .

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7.6 \cdot 10^{-3} \quad \text{p}K_{a1} = 2.12$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6.2 \cdot 10^{-8} \quad \text{p}K_{a2} = 7.21$$

$$K_{a3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 2.1 \cdot 10^{-13} \quad \text{p}K_{a3} = 12.68$$

l'acido fosforico è quindi:
medio-forte per la prima dissociazione,
debole per la seconda (**diidrogenofosfato**) e
debolissimo per la terza (**idrogenofosfato**).

Questo comportamento è spiegabile in termini elettrostatici: rimuovere ed allontanare un protone (carica +1) da una molecola neutra è più facile che rimuoverlo da uno ione negativo.

In generale, per tutti gli *acidi poliprotici* si ha che:

$$K_{a1} > K_{a2} \text{ ed eventualmente } K_{a2} > K_{a3}$$

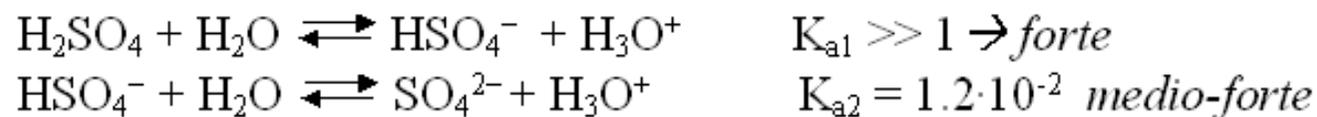
E per molti *acidi poliprotici* inorganici si ha

$$K_{a1}/K_{a2} \approx 10^5 \quad (\text{ed eventualmente } K_{a2}/K_{a3} \approx 10^5)$$

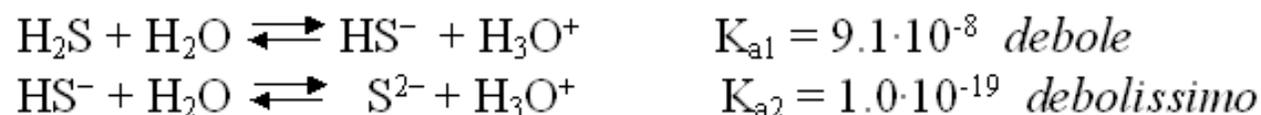
Per cui la concentrazione degli ioni *idronio*, $[H_3O^+]$, nelle soluzioni acquose di *acidi poliprotici* è dovuta essenzialmente alla prima dissociazione.

Esempi

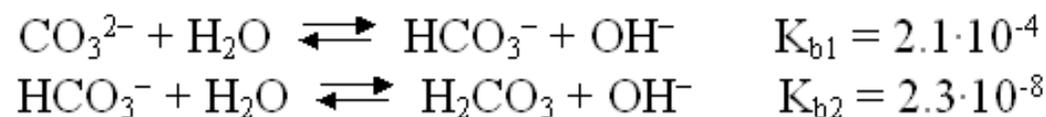
Acido solforico



Acido solfidrico



Basi poliprotiche

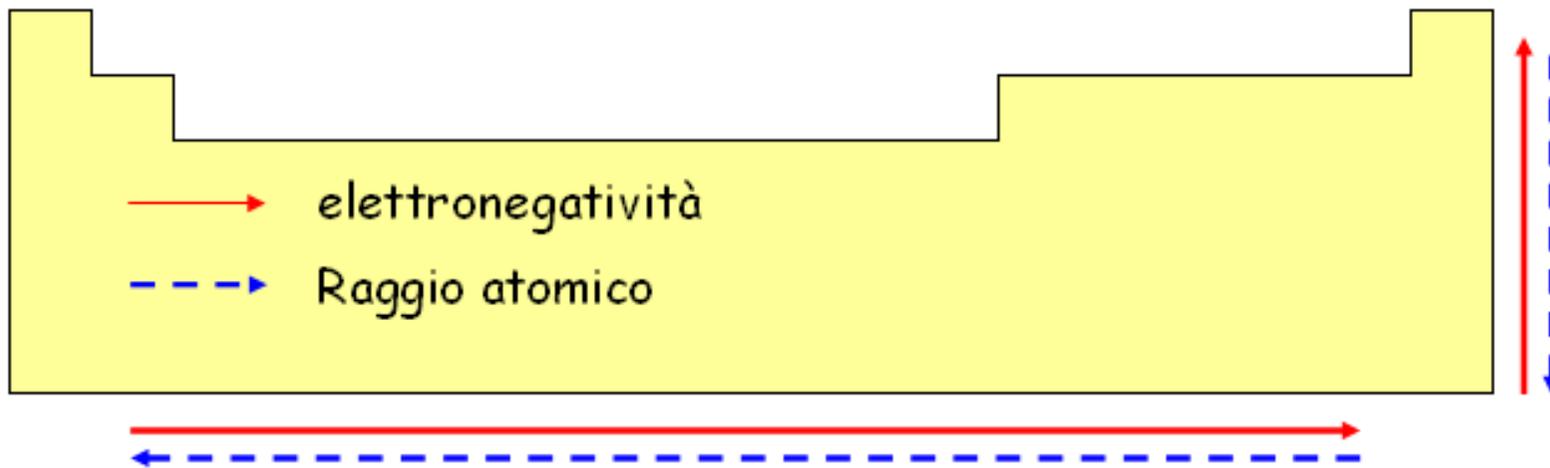


Correlazione struttura molecolare – forza degli acidi e delle basi

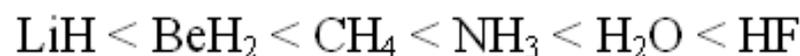
Composti binari (idruri):

la tendenza a cedere un protone (carica +1) è tanto più alta quanto più l'elemento a cui è legato l'idrogeno

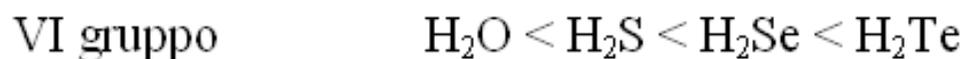
- 1) è **elettronegativo**
- 2) ed ha **raggio atomico** grande (anione carica -)



lungo un periodo prevale l'elettronegatività, quindi il carattere acido aumenta lungo un periodo

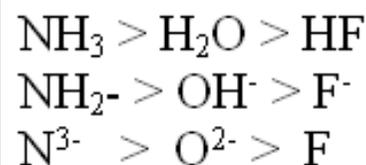


Lungo un gruppo prevale la dimensione dell'anione, quindi il carattere acido aumenta scendendo lungo un gruppo



Comportamento inverso per le basi

Lungo il periodo
Carattere basico

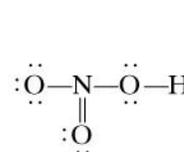


Lungo un gruppo
Carattere basico

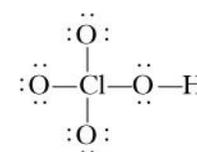


Per gli *ossoacidi*

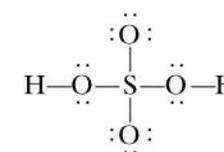
Formula di struttura generalizzata $R - O - H$



HNO₃
acido nitrico



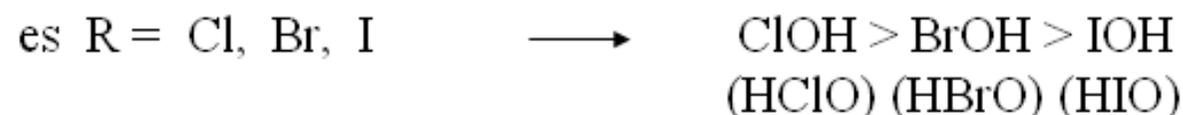
HClO₄
acido perclorico



H₂SO₄
acido solforico

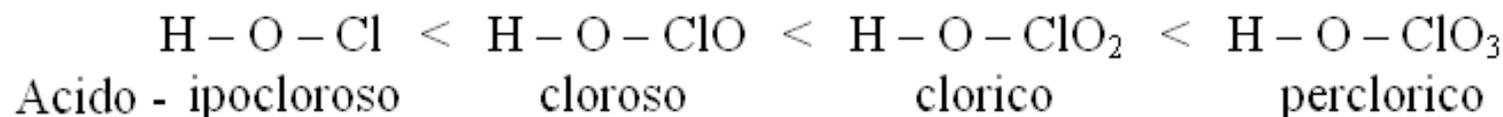
Il carattere acido dipende essenzialmente dall'elettronegatività del gruppo R che:

1) quando R è composto da un solo elemento aumenta salendo lungo un gruppo

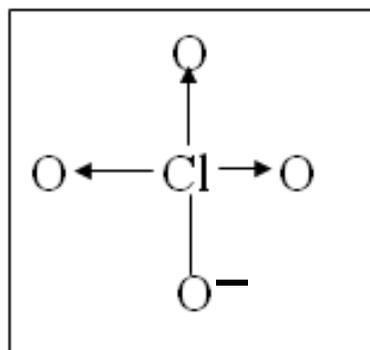
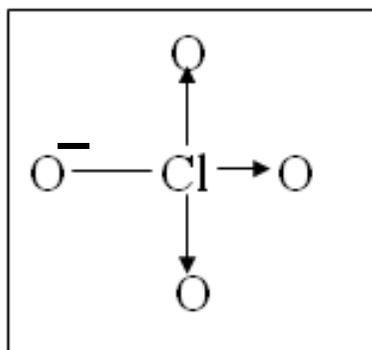
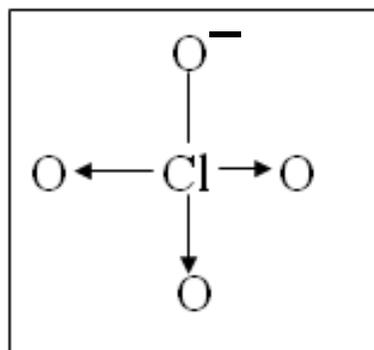
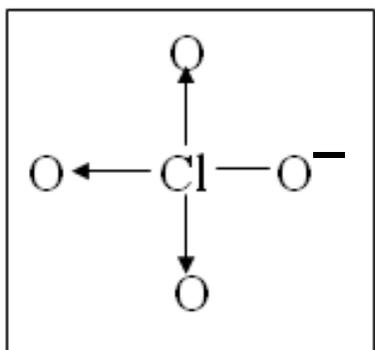
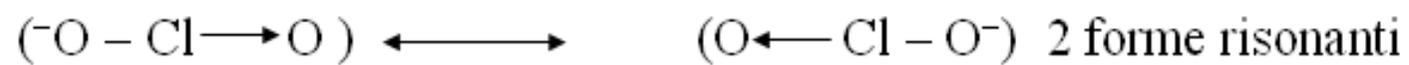


2) quando R è composto da *più elementi*,

a) aumenta all'aumentare del numero di atomi fortemente elettronegativi (ossigeno o cloro)

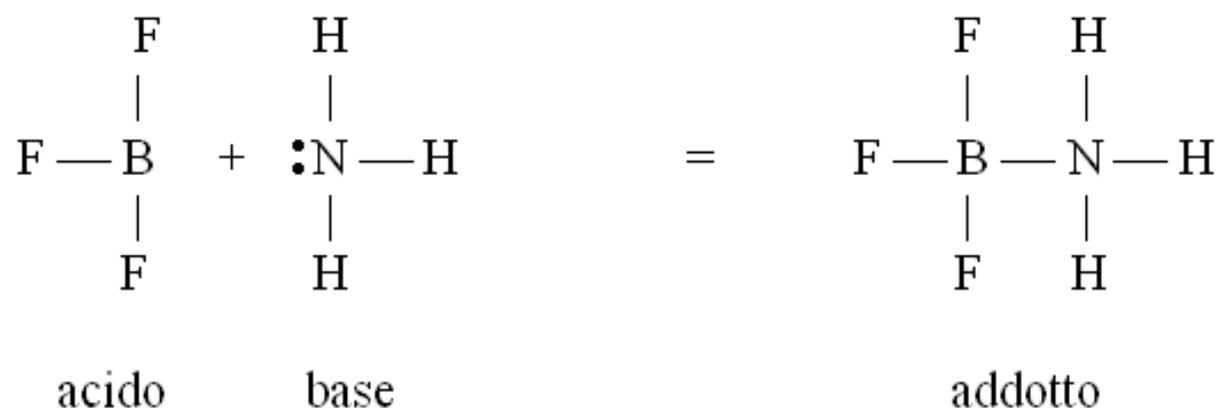


b) per effetti di risonanza



Acidi e basi secondo Lewis:

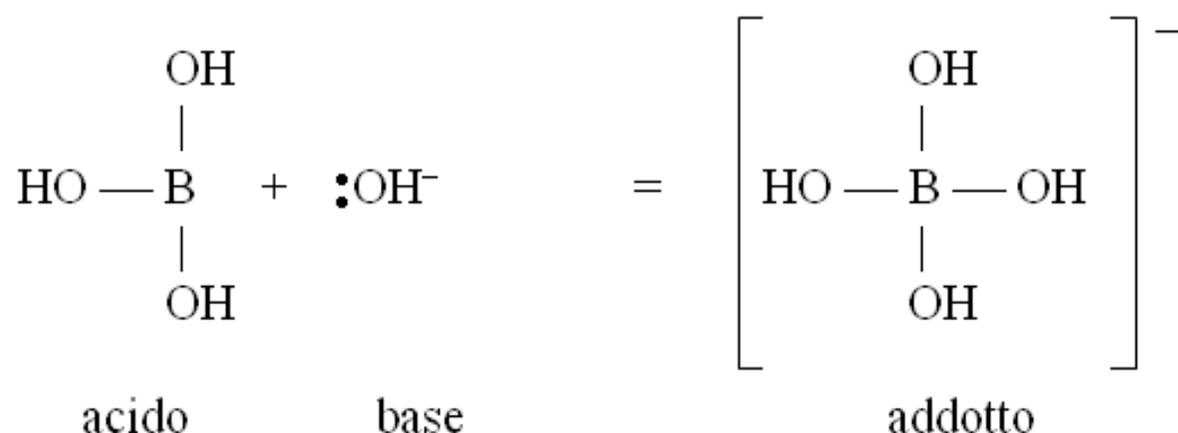
una *base* è una specie, atomo, molecola o ione, che, possedendo una coppia elettronica non condivisa, può formare un legame covalente (dativo) con un atomo una molecola o uno ione, in grado di accettare un doppietto elettronico. Un *acido* è invece una specie che può formare un legame covalente accettando una coppia elettronica da una base.



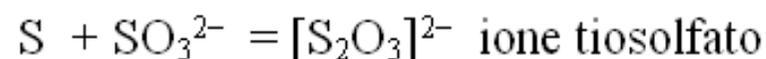
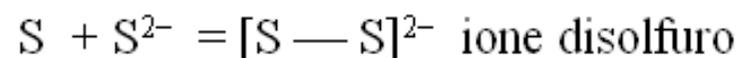
*gli acidi di Lewis sono detti **elettrofili** (accettano coppie elettroniche);
le basi sono dette **nucleofili** (cedono coppie elettroniche).*

Sono acidi di Lewis

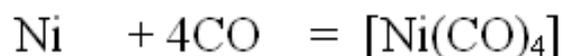
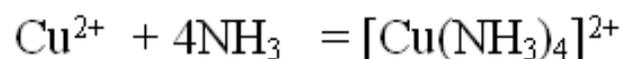
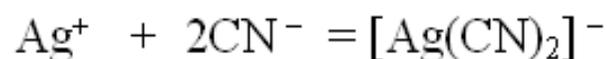
(a) molecole e atomi che hanno ottetti incompleti



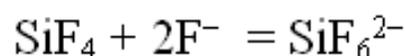
B(OH)_3 , acido borico, anche se non rientra nella classe di acido secondo Brønsted, libera ioni H_3O^+ dall'acqua con cui reagisce.



(b) cationi metallici, atomi metallici e il protone

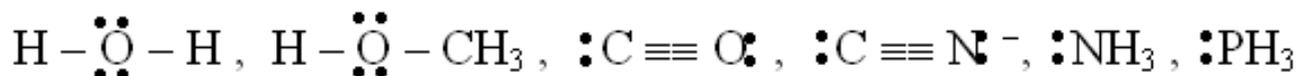


(c) composti che, accettando coppie elettroniche, espandono la sfera di valenza:



Basi di Lewis:

- (a) tutti gli ioni negativi come O^{2-} , S^{2-} , F^- , ecc.
- (b) molecole e ioni che hanno coppie solitarie (da donare):



- (c) sostanze con doppi legami capaci di donare elettroni π .

Per le Basi: *Brönsted = lewis* ;

Per gli Acidi:

- per *Brönsted* è la molecola che perde il protone,

mentre

- per *Lewis* è il protone stesso (che accetta coppie elettroniche).



a $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$

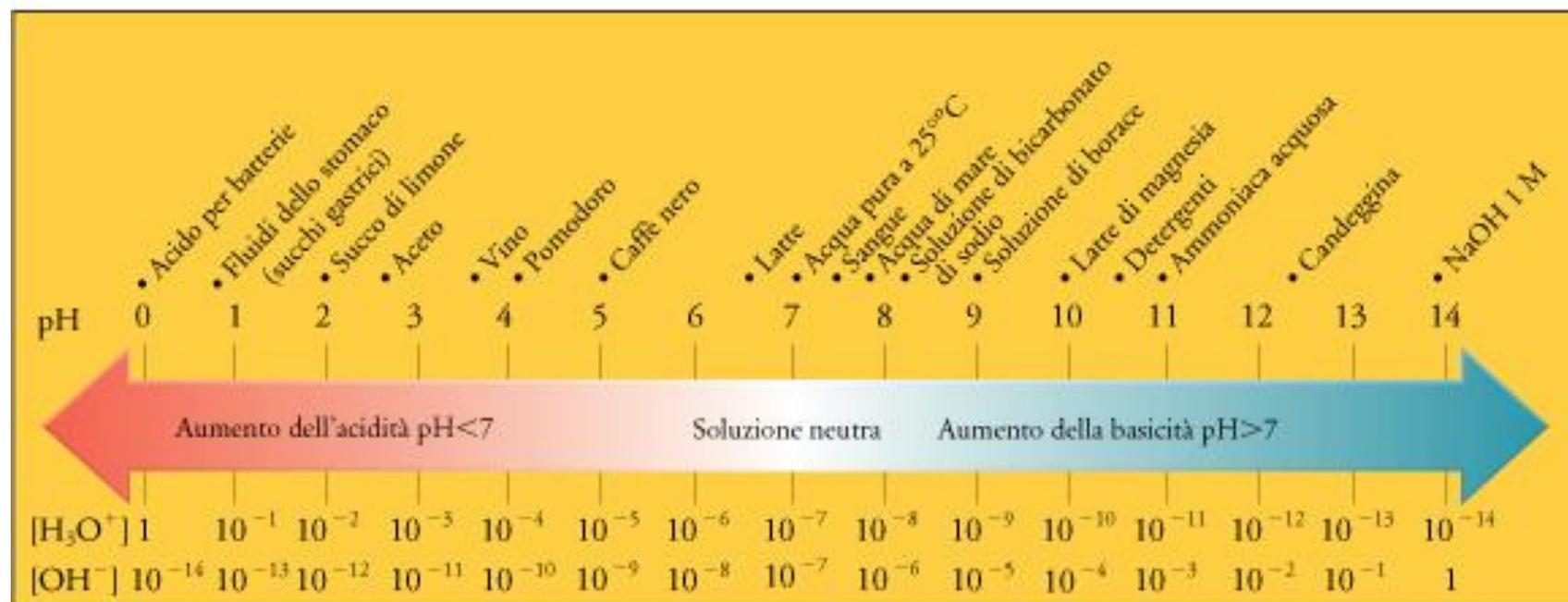
$$K_w = 1.0 \cdot 10^{-14} \rightarrow \text{pK}_w = 14$$

In acqua pura

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-7} \rightarrow \text{pH} = \text{pOH} = 7$$

una soluzione acquosa (a $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$) può essere, quindi, definita acida, neutra o basica in funzione della scala del pH:

acida se $\text{pH} < 7$
 neutra se $\text{pH} = 7$
 basica se $\text{pH} > 7$



La costante del prodotto ionico dell'acqua K_w , alla temperatura di 10, 25 e 40 °C risulta 3.0×10^{-15} , 1.0×10^{-14} e 3.0×10^{-14} , rispettivamente.

Determinare la concentrazione di ioni idronio, $[H_3O^+]$, alle temperature indicate.



$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

$$K_w = [H_3O^+]^2$$

$$[H_3O^+] = (K_w)^{1/2}$$

T °C	K_w	$[H_3O^+]$
10	3.0×10^{-15}	5.5×10^{-8}
25	1.0×10^{-14}	1.0×10^{-7}
40	3.0×10^{-14}	1.7×10^{-7}

Il valore del K_w , aumenta quando la temperatura dell'acqua viene aumentata.

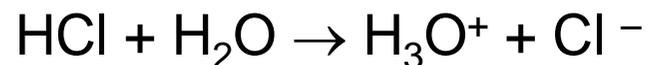
- a) Quale effetto avrà sul pH un aumento della temperatura dell'acqua pura? (il pH aumenta, diminuisce o rimane invariato?)
- b) Quando la temperatura dell'acqua aumenta, l'acqua diverrà più acida, più basica o rimarrà neutra?

T °C	K_w	$[H_3O^+]$	pH= $-\log_{10}[H^+]$
10	3.0×10^{-15}	5.5×10^{-8}	7.26
25	1.0×10^{-14}	1.0×10^{-7}	7.00
40	3.0×10^{-14}	1.7×10^{-7}	6.77

ESEMPIO

Calcolare il pH di una soluzione acquosa 0,2 M di acido cloridrico a 25 °.

HCl è un acido forte



Per ogni mole di HCl si produce 1 mole di H_3O^+ e 1 mole Cl^-



$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{totale}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{acqua}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{acido}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{totale}} = \sim 10^{-7} + 0,2 = 0,2$$

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log_{10}(0,2) = 0,699$$

ESEMPIO

Calcolare il pH di una soluzione acquosa 0,2 M di idrossido di potassio a 25 °.

KOH è una base forte



Per ogni mole di KOH si produce 1 mole di K^+ e 1 mole OH^-



$$[\text{OH}^-]_{\text{totale}} = [\text{OH}^-]_{\text{acqua}} + [\text{OH}^-]_{\text{base}}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{totale}} = \ll 10^{-7} + 0,2 = 0,2$$

$$\text{pOH} = -\log_{10}[\text{OH}^-] = -\log_{10}(0,2) = 0,699$$

$$\text{pK}_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0,699 = 13,301$$

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

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_w / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 0,2 \\ &= 5 \cdot 10^{-14} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log_{10}(5 \cdot 10^{-14}) \\ &= 13,301 \end{aligned}$$

ESEMPIO

Calcolare il pH di una soluzione acquosa 0,2 M di acido cianidrico a 25 °. ($K_a = 6,17 \cdot 10^{-10}$)

HCN è un acido debole: cioè si instaura un equilibrio tra forma dissociata e forma indissociata

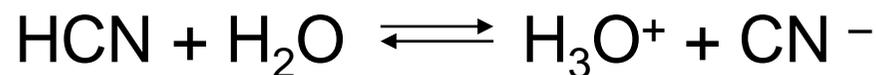
$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [CN^-]}{[HCN]}$$

Quindi di HCN se ne dissocia una frazione x , e si produce x mol di H_3O^+ ed x mol CN^-

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [CN^-]}{[HCN]} = \frac{x \cdot x}{0,2 - x}$$

$$x \ll 0,2 \rightarrow K_a = \frac{x^2}{0,2}$$

$$x = \sqrt{0,2 \cdot K_a} = \sqrt{0,2 \cdot 6,16 \cdot 10^{-10}} = 1,11 \cdot 10^{-5}$$



Iniziale:	0,2	0,0	0,0
-----------	-----	-----	-----

Variazione	-x	+x	+x
------------	----	----	----

Equilibrio	0,2 - x	+x	+x
------------	---------	----	----

$$[H_3O^+]_{totale} = [H_3O^+]_{acqua} + [H_3O^+]_{acido}$$

$$[H_3O^+]_{totale} = \sim 10^{-7} + x = x$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}[H_3O^+] = -\log_{10}(1,11 \cdot 10^{-5}) \\ &= 4,95 \end{aligned}$$

Equilibri idrolitici o idrolisi

Gli equilibri idrolitici sono particolari equilibri che interessano le proprietà acido-basiche degli ioni, provenienti dalla dissociazione dei sali, a seguito della loro reazione con l'acqua (idrolisi).

Per ogni *acido* (o base) esiste la sua *base* (o acido) coniugata



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

La cui reazione di equilibrio in acqua sarà



$$K_b = \frac{[\text{AH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

Il prodotto delle costanti di dissociazione $K_a \cdot K_b$ per tutte le coppia *acido-base coniugate* nello stesso solvente ha sempre lo stesso valore.

Infatti

$$K_a \cdot K_b = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \cdot \frac{[\text{AH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$$

$$K_a \cdot K_b = K_w = 1.0 \cdot 10^{-14} \longrightarrow \text{in scala logaritmica} \longrightarrow \text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w = 14$$

(a) Ioni negativi provenienti dalla dissociazione di **acidi forti** sono basi coniugate molto deboli \rightarrow non reagiscono con l'acqua (Cl^- , Br^- , ClO_4^- , HSO_4^-)

(b) Ioni negativi provenienti dalla dissociazione di **acidi deboli** sono basi coniugate moderatamente forti \rightarrow reagiscono con l'acqua (CN^- , CH_3COO^- , ClO^- , NO_2^-)



La costante di equilibrio viene chiamata costante di idrolisi (K_i)

$$K_i = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = K_b \quad \mapsto \quad K_w = K_a \cdot K_b = K_a \cdot K_i$$

(c) Ioni positivi provenienti dalla dissociazione di **basi forti** sono acidi coniugati debolissimi → non reagiscono con l'acqua (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , etc)

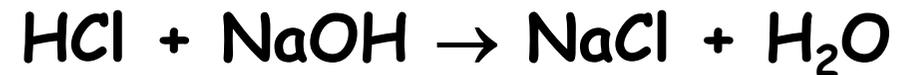
(d) Ioni positivi provenienti dalla dissociazione di **basi deboli** sono acidi coniugati deboli → reagiscono con l'acqua.



$$K_i = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = K_a \quad \mapsto \quad K_w = K_a \cdot K_b = K_i \cdot K_b$$

I Sali

sono *elettroliti forti* e vengono *formalmente* ottenuti dalla reazione di un acido con una base



Quando un sale viene disciolto in acqua questo si dissocia completamente negli ioni costituenti, e questi possono (o meno) reagire con l'acqua per ri-formare l'acido o la base debole da cui provengono.

Proprietà acido-basiche delle soluzioni saline:



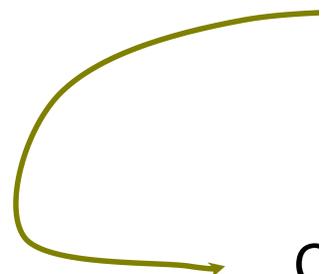
Sel il sale è formalmente ottenuto da:

acido	base	pH
• <i>forte</i>	<i>forte</i>	neutro
• <i>forte</i>	<i>debole</i>	acido
• <i>debole</i>	<i>forte</i>	basico
• <i>debole</i>	<i>debole</i>	dipende

Esempio
 Aggiungiamo
 di sodio. C
 ($pf=82$)

Nome	Acido	Base coniugata	K_a	pK_a
Acido perclorico	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	molto grande	
Acido iodidrico	HI	I ⁻	molto grande	
Acido bromidrico	HBr	Br ⁻	molto grande	
Acido cloridrico	HCl	Cl ⁻	molto grande	
Acido clorico	HClO ₃	ClO ₃ ⁻	molto grande	
Acido solforico	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	molto grande	
Acido nitrico	HNO ₃	NO ₃ ⁻	molto grande	
Acido iodico	HIO ₃	IO ₃ ⁻	$1,6 \cdot 10^{-1}$	0,80
Acido solforoso	H ₂ SO ₃ , SO ₂ (aq)	HSO ₃ ⁻	$1,54 \cdot 10^{-2}$	1,85
Ione idrogenosolfato	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Acido cloroso	HClO ₂	ClO ₂ ⁻	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,94
Acido fosforico	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	$7,6 \cdot 10^{-3}$	2,12
Acido cloroacetico	CH ₂ ClCOOH	CH ₂ ClCOO ⁻	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,85
Acido fluoridrico	HF	F ⁻	$6,6 \cdot 10^{-4}$	3,18
Acido nitroso	HNO ₂	NO ₂ ⁻	$4,6 \cdot 10^{-4}$	3,34
Acido formico	HCOOH	HCOO ⁻	$1,77 \cdot 10^{-4}$	3,75
Acido benzoico	C ₆ H ₅ COOH	C ₆ H ₅ COO ⁻	$6,46 \cdot 10^{-5}$	4,19
Acido azotidrico	HN ₃	N ₃ ⁻	$1,9 \cdot 10^{-5}$	4,72
Acido acetico	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,75
Acido carbonico	H ₂ CO ₃ , CO ₂ (aq)	HCO ₃ ⁻	$4,3 \cdot 10^{-7}$	6,35
Ione idrogenosolfato	HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	$1,02 \cdot 10^{-7}$	6,91
Acido solfidrico	H ₂ S	HS ⁻	$9,1 \cdot 10^{-8}$	7,04
Ione diidrogenofosfato	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ⁻	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
Acido ipocloroso	HClO	ClO ⁻	$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,53
Acido cianidrico	HCN	CN ⁻	$6,17 \cdot 10^{-10}$	9,21
Ione ammonio	NH ₄ ⁺	NH ₃	$5,6 \cdot 10^{-10}$	9,25
Acido bórico	H ₃ BO ₃ · H ₂ O	B(OH) ₄ ⁻	$7,3 \cdot 10^{-10}$	9,27
Fenolo	C ₆ H ₅ OH	C ₆ H ₅ O ⁻	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,00
Ione idrogenocarbonato	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Ione metilammonio	CH ₃ NH ₃ ⁺	CH ₃ NH ₂	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64
Perossido di idrogeno	H ₂ O ₂	HO ₂ ⁻	$2,4 \cdot 10^{-12}$	11,62
Ione idrogenofosfato	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	$2,1 \cdot 10^{-13}$	12,68
Ione idrogenosolfuro	HS ⁻	S ²⁻	$1,0 \cdot 10^{-19}$	19,00
Etanolo	C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ O ⁻	molto piccola	
Ammoniaca	NH ₃	NH ₂ ⁻	molto piccola	
Idrogeno	H ₂	H ⁻	molto piccola	

CH₃COO



I
V
E

$x = [OH^-] =$
 $pOH = -\log$
 $pK_w = pH +$
 $pH = 14 - p$

acetato
 a.

$$n = \frac{m}{pf} = \frac{8,2}{82} = 0,1 \text{ moli}$$

da cui

$$C_s = \frac{n \text{ mol}}{\text{litro}} = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$[CH_3COO^-] = [Na^+] = C_s$$

aOH

non succede nulla

OH⁻

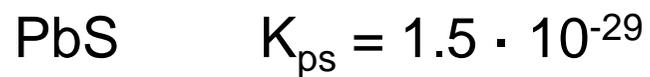
si ha idrolisi

$$K_i = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

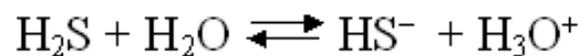
$$5,56 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot x}{C_s - x} \approx \frac{x^2}{C_s}$$

$$5,56 \cdot 10^{-10} = \sqrt{0,1 \cdot 5,56 \cdot 10^{-10}} = 7,46 \cdot 10^{-6}$$

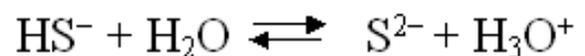
Vengono riportati solo i valori di K_a e pK_a relativi alla costante di dissociazione acida, perché K_b e pK_b sono facilmente ricavabili tramite le relazioni: $K_a \cdot K_b = 10^{-14}$ e $pK_a + pK_b = 14$.



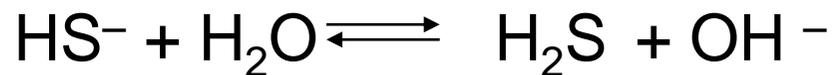
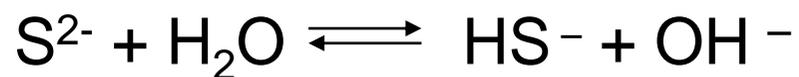
Acido solfidrico



$$K_{a1} = 9.1 \cdot 10^{-8} \text{ debole}$$

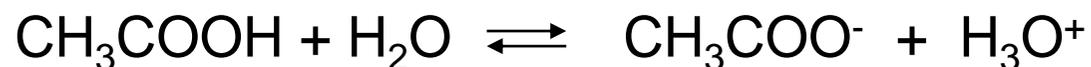


$$K_{a2} = 1.0 \cdot 10^{-19} \text{ debolissimo}$$



Soluzioni Tampone

Calcoliamo adesso il pH di una soluzione 0,1 M di acido acetico. ($K_a=1,8 \cdot 10^{-5}$)



I	C_a	0	0
V	$-x$	$+x$	$+x$
E	$C_a - x$	$+x$	$+x$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$K_a = \frac{x \cdot x}{C_a - x} \approx \frac{x^2}{C_a} \rightarrow$$
$$x \approx \sqrt{C_a \cdot K_a} = \sqrt{0,1 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}} = 1,34 \cdot 10^{-3}$$

$$x = 1,34 \cdot 10^{-3} = [\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1,34 \cdot 10^{-3})$$

$$\text{pH} = 2,87$$

Avevamo visto che per una soluzione 0,1 M di acetato di sodio il pH risulta

$$\text{pH} = 8,87$$

Acido acetico 0,1 M
 CH_3COOH

$$pH = 2,87$$

$$\Delta pH = 2,87 - 1,99 = 0,88$$

Acetato di sodio 0,1 M
 CH_3COONa

$$pH = 8,87$$

$$\Delta pH = 8,87 - 5,70 = 3,17$$

Se ad 1 litro di queste soluzioni aggiungo 0,01 mol di HCl la variazione del pH sar :



I	0,1	0	0,01	0,09	0,01	0
V	-x	+x	+x	-x	+x	+x
E	0,1-x	+x	0,01+x	0,09-x	0,01+x	+x

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot (0,01 + x)}{0,1 - x}$$

$$pH = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(x + 0,01) =$$

$$= -\log(0,01 + 1,8 \cdot 10^{-4}) = -\log(0,01018)$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot (0,01 + x)}{0,1} \rightarrow x = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,1}{0,01} = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 5,6 \cdot 10^{-10} = \frac{(0,01 + x) \cdot x}{0,09 - x}$$

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

$$= -\log(5,04 \cdot 10^{-9}) = 8,30$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 8,30 = 5,7$$

Quindi l'aggiunta di 0,01 mol di acido cloridrico provoca una variazione del pH di:

ΔpH

5,00 in 1 litro *acqua pura*

3,14 in 1 litro di *soluzione 0,1 M acetato di sodio*

0,88 in 1 litro di *soluzione 0,1 M acido acetico*

0,087 in 1 litro di *soluzione 0,1 M acido acetico e 0,1 M acetato di sodio*

Come si vede la soluzione contenente acido acetico (acido debole) ed un suo sale (acetato di sodio), e quella che fa variare meno (tampona) il pH.

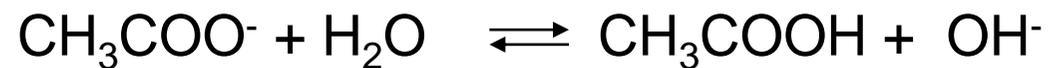
Definizione: Sono dette **soluzioni tampone** quelle soluzioni *il cui pH subisce piccole variazioni per aggiunta moderata di acido o di base.*

Una soluzione tampone è normalmente costituita da un acido debole in presenza di un suo sale con una base forte oppure da una base debole in presenza di un suo sale con un acido forte

Se aggiungo dell'acido (forte) che libera ioni H_3O^+



Se aggiungo della base (forte) che libera ioni OH^-

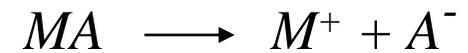


Consideriamo una soluzione di un *acido debole*, HA, in presenza di un suo *sale* con una *base forte* (MA).

Per l'acido si ha



Il sale che è un elettrolita forte è completamente dissociato.



All'equilibrio le concentrazioni [HA] ed [A⁻] saranno C_a ed C_s rispettivamente quindi:

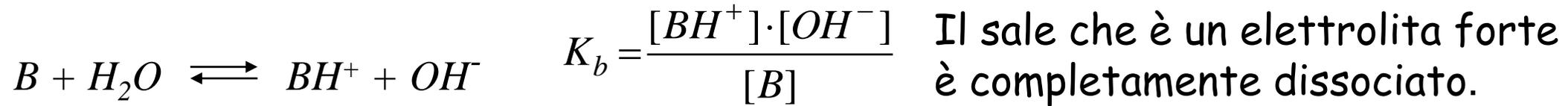
$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+] \cdot C_s}{C_a} \rightarrow [H^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_s}$$

Equazioni di Henderson e Hasselbach

$$pH = -\log\left(K_a \cdot \frac{C_a}{C_s}\right) = -\log(K_a) - \log\left(\frac{C_a}{C_s}\right) \Rightarrow pH = pK_a + \log\left(\frac{C_s}{C_a}\right)$$

Consideriamo una soluzione di un *base debole*, B, in presenza di un suo *sale* con una *acido forte* (BHA).

Per la base si ha



All'equilibrio le concentrazioni [B] ed [BH⁺] saranno C_b ed C_s rispettivamente quindi:

$$K_b = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]} = \frac{[OH^-] \cdot C_s}{C_b} \rightarrow [OH^-] = K_b \cdot \frac{C_b}{C_s}$$

$$pOH = -\log\left(K_b \cdot \frac{C_b}{C_s}\right) = -\log(K_b) - \log\left(\frac{C_b}{C_s}\right) \Rightarrow pOH = pK_b + \log\left(\frac{C_s}{C_b}\right)$$

Equazioni di Henderson e Hasselbach

$$pK_w = pH + pOH = 14 \rightarrow pH = 14 - pOH$$

Dalle equazioni di Henderson e Hasselbach si vede che se il rapporto C_a/C_s o C_b/C_s varia poco allora la variazione del pH sarà quasi nulla → quindi la quantità massima di acido o di base che si può aggiungere ad una soluzione tampone $\sim (1/50 \div 1/100)$ di C_a e C_s (opp C_b e C_s).

Inoltre si dimostra che a parità di aggiunta di acido o base, quando il C_a/C_s (o C_b/C_s) = 1 la variazione del pH è minima.

Quindi il miglior potere tamponante si ha per: $\text{pH} = \text{p}K_a$ (opp $\text{pOH} = \text{p}K_b$).
In pratica si ha una capacità tamponante soddisfacente per:

$$\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1 \quad \text{cioè per rapporti} \quad \frac{1}{10} < \frac{C_a}{C_s} < 10$$

Definizione: La *Capacità (o Potere) Tamponante* viene valutata in base al numero di equivalenti di acido forte (o di base forte) che bisogna aggiungere perché il pH di 1 litro di soluzione vari di 1 unità.

1) L'equilibrio di tamponamento è un equilibrio acido-base

2) Una soluzione **tampone** è una soluzione contenente un acido debole e la sua base coniugata (o base debole ed il suo acido coniugato) in concentrazioni (circa) uguali e in ogni caso tali che $1/10 < C_a/C_s < 10$;

3) Il campo di pH in cui una soluzione, come al punto 2), si comporta come tampone è

$$pH_{\text{tamponamento}} = pK_a \pm 1$$

4) Perché una soluzione **tampone** mantenga soddisfacentemente costante (variazione 2^a cifra decimale) il suo pH a seguito di aggiunta o sottrazione di ioni $[H_3O^+]$ opp $[OH^-]$, è necessario che le quantità di questi sia almeno 50 volte minore della quantità delle specie tamponanti

Nome	Acido	Base coniugata	K_a	pK_a
------	-------	-------------------	-------	--------

Acido solforoso	$H_2SO_3, SO_2(aq)$	HSO_3^-	$1,54 \cdot 10^{-2}$	1,85
Ione idrogenosolfato	HSO_4^-	SO_4^{2-}	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Acido cloroso	$HClO_2$	ClO_2^-	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,94
Acido fosforico	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	2,12
Acido cloroacetico	$CH_2ClCOOH$	CH_2ClCOO^-	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,85
Acido fluoridrico	HF	F^-	$6,6 \cdot 10^{-4}$	3,18
Acido nitroso	HNO_2	NO_2^-	$4,6 \cdot 10^{-4}$	3,34
Acido formico	$HCOOH$	$HCOO^-$	$1,77 \cdot 10^{-4}$	3,75
Acido benzoico	C_6H_5COOH	$C_6H_5COO^-$	$6,46 \cdot 10^{-5}$	4,19
Acido azotidrico	HN_3	N_3^-	$1,9 \cdot 10^{-5}$	4,72
Acido acetico	CH_3COOH	CH_3COO^-	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,75
Acido carbonico	$H_2CO_3, CO_2(aq)$	HCO_3^-	$4,3 \cdot 10^{-7}$	6,35
Ione idrogenosolfito	HSO_3^-	SO_3^{2-}	$1,02 \cdot 10^{-7}$	6,91
Acido solfidrico	H_2S	HS^-	$9,1 \cdot 10^{-8}$	7,04
Ione diidrogenofosfato	$H_2PO_4^-$	HPO_4^-	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
Acido ipocloroso	$HClO$	ClO^-	$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,53
Acido cianidrico	HCN	CN^-	$6,17 \cdot 10^{-10}$	9,21
Ione ammonio	NH_4^+	NH_3	$5,6 \cdot 10^{-10}$	9,25
Acido borico	$H_3BO_3 \cdot H_2O$	$B(OH)_4^-$	$7,3 \cdot 10^{-10}$	9,27
Fenolo	C_6H_5OH	$C_6H_5O^-$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,00
Ione idrogenocarbonato	HCO_3^-	CO_3^{2-}	$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Ione metilammonio	$CH_3NH_3^+$	CH_3NH_2	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64
Perossido di idrogeno	H_2O_2	HO_2^-	$2,4 \cdot 10^{-12}$	11,62
Ione idrogenofosfato	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	$2,1 \cdot 10^{-13}$	12,68
Ione idrogenosolfuro	HS^-	S^{2-}	$1,0 \cdot 10^{-19}$	19,00
Etanolo	C_2H_5OH	$C_2H_5O^-$	molto piccola	

Da quanto detto:

Un tampone costituito da:

1) Acido fluoridrico e ione fluoruro

$$pH_{tamp.} = pK_a \pm 1$$

$$= 3,18 \pm 1$$

$$2,18 \leq pH_{tamp.} \leq 4,18$$

2) Acido acetico e ione acetato

$$pH_{tamp.} = pK_a \pm 1$$

$$= 4,75 \pm 1$$

$$3,75 \leq pH_{tamp.} \leq 5,75$$

3) Acido solfidrico e ione idrogenosolfuro

$$pH_{tamp.} = pK_a \pm 1$$

$$= 7,04 \pm 1$$

$$6,04 \leq pH_{tamp.} \leq 8,04$$

4) Ammoniaca e ione ammonio

$$pH_{tampon.} = pK_a \pm 1$$

$$= 9,25 \pm 1$$

$$8,25 \leq pH_{tamp.} \leq 10,25$$

opp $pOH_{tamp.} = pK_b \pm 1$

$$= 4,75 \pm 1$$

$$3,75 \leq pOH_{tamp.} \leq 5,75$$

Nome	Acido	Base coniugata	K_a	pK_a
ES	Acido solforoso	$H_2SO_3, SO_2(aq)$	$1,54 \cdot 10^{-2}$	1,85
5,C	Ione idrogenosolfato	HSO_4^-	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Si,	Acido cloroso	$HClO_2$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,94
	Acido fosforico	H_3PO_4	$7,6 \cdot 10^{-3}$	2,12

na soluzione tampone a pH
do acetico/acetato sodico ? E, se
acetico?

Essendo per l'Acido acetico/ione acetato

$$pH_{tamp.} = pK_a \pm 1$$

$$= 4,75 \pm 1$$

$$3,75 \leq pH_{tamp.} \leq 5,75 \rightarrow$$

**pH = 5 è compreso nell'intervallo
è quindi possibile impiegare
la coppia
(acido acetico/acetato sodico)**

Ione diidrogenofosfato	$H_2PO_4^-$	HPO_4^-	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
Acido ipocloroso	$HClO$	ClO^-	$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,53
Acido cianidrico	HCN	CN^-	$6,17 \cdot 10^{-10}$	9,21

Per determinare il rapporto:

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{C_s}{C_a}\right) \rightarrow 5 = 4,75 + \log\left(\frac{C_s}{C_a}\right) \rightarrow$$

$$\log\left(\frac{C_s}{C_a}\right) = 0,25 \rightarrow \left(\frac{C_s}{C_a}\right) = 10^{0,25} = 1,78$$

Ione ammonio				
Acido boricco				
Fenolo				
Ione idrogenocarbonato				
Ione metilammonio				
Perossido di idrogeno				
Ione idrogenofosfato				
Ione idrogenosolfuro	HS^-	S^{2-}	$1,0 \cdot 10^{-19}$	19,00
Etanolo	C_2H_5OH	$C_2H_5O^-$	molto piccola	

Bisogna preparare 250 ml di una soluzione tamponata a pH 9,00. Quanti grammi di clouro di ammonio devono essere aggiunti a 250 ml di NH_3 0,200 M per ottenere il tampone desiderato. (assumere che V non varia)

$$pf(NH_4Cl) = 53,5$$

Avete un sistema che per coppia
Ammoniaca /ione ammonio

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}\right) \rightarrow 9,00 = 9,25 + \log\left(\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}\right) \rightarrow$$

Quindi il numero di moli n necessari sarà:

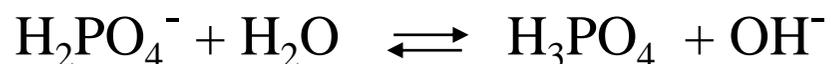
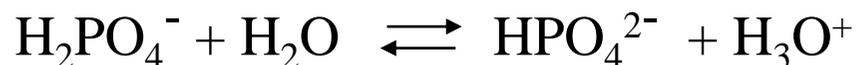
$$n = 0,356 \text{ (mol/l)} * 0,25 \text{ (l)} = \mathbf{0,089 \text{ mol di } NH_4Cl}$$

In grammi sarà:

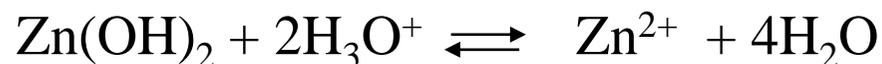
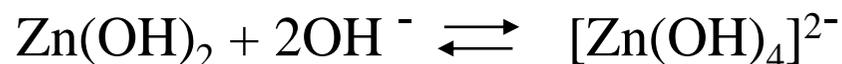
$$n \cdot pf = 0,089 \cdot 53,5 \text{ gr} = \mathbf{4,76 \text{ gr di } NH_4Cl}$$

Anfotere o Anfoliti = sostanze che a seconda delle condizioni si comportano da donatori o accettori di protoni

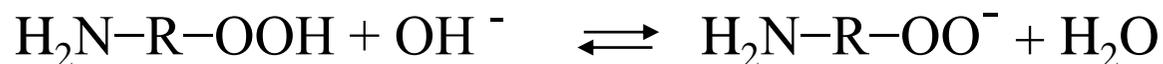
(a) Anioni intermedi di un acido poliprotico;



(b) Idrossidi metallici, come ad esempio $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$;



(c) Sostanze biologicamente importanti come gli *amminoacidi*



Consideriamo un acido biprotico debole, H_2A .



$$K_{a1} = \frac{[H^+] \cdot [HA^-]}{[H_2A]}$$

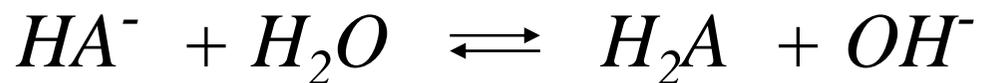


$$K_{a2} = \frac{[H^+] \cdot [A^{2-}]}{[HA^-]}$$

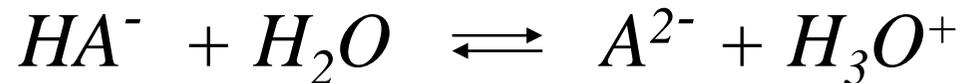
Un suo Sale idrogenato, MHA , in soluzione si dissocia completamente



Lo ione M^+ non reagisce con l'acqua, mentre HA^- instaura i seguenti equilibri



$$K_i = \frac{[H_2A] \cdot [OH^-]}{[HA^-]}$$



$$K_{a2} = \frac{[H^+] \cdot [A^{2-}]}{[HA^-]}$$

Ad esempio il pH di una soluzione di bicarbonato di sodio (NaHCO_3) sarà:

$$K_{a1} = 4,3 \times 10^{-7};$$

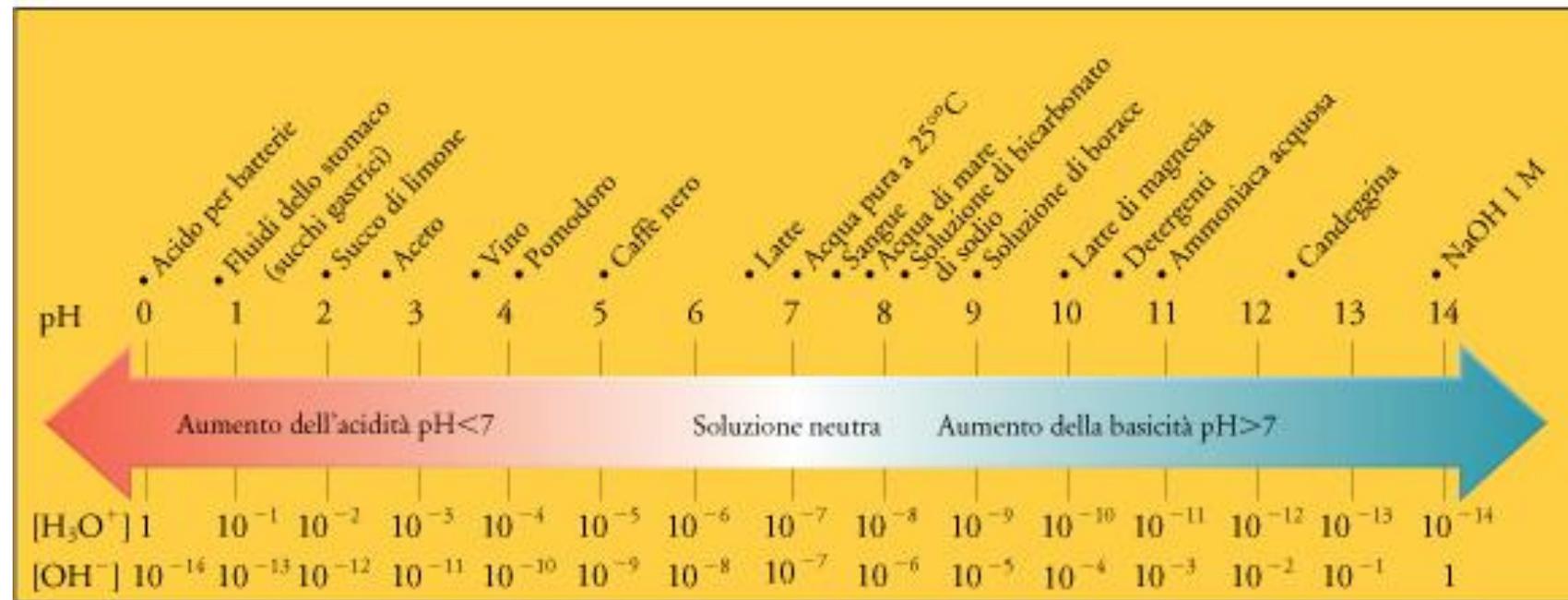


$$K_{a2} = 4,8 \times 10^{-11}.$$

$$[H^+] = \sqrt{4,3 \times 10^{-7} \cdot 4,8 \times 10^{-11}} = \sqrt{20,64 \times 10^{-18}} = 4,54 \times 10^{-9}$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log(4,54 \times 10^{-9}) = 8,34$$

sono circa uguali.



Legge della Diluizione di “Ostwald”

Un *elettrolita debole* è tanto più dissociato quanto più la soluzione è diluita.

$$\text{Ionizzazione Percentuale (IP)} = \frac{\text{Quantità di acido (AH) ionizzato}}{\text{Quantità di acido (AH) iniziale}} \times 100$$

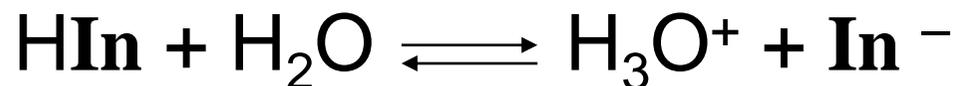
In generale, per tutti gli *acidi poliprotici* si ha che:

$$K_{a1} > K_{a2} \text{ ed eventualmente } K_{a2} > K_{a3}$$

E per molti *acidi poliprotici* inorganici si ha

$$K_{a1}/K_{a2} \approx 10^5 \quad (\text{ed eventualmente } K_{a2}/K_{a3} \approx 10^5)$$

Per cui la concentrazione degli ioni *idronio*, $[\text{H}_3\text{O}^+]$, nelle soluzioni acquose di *acidi poliprotici* è dovuta essenzialmente alla prima dissociazione.



$$K_{In} = \frac{[In^-] \cdot [H_3O^+]}{[HIn]}$$

$$[H_3O^+] = K_{In} \cdot \frac{[HIn]}{[In^-]}$$

$$pH = pK_{In} + \log \left(\frac{[In^-]}{[HIn]} \right)$$

Colore indicatore valore pH
Metilarancio

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} > 10$$

giallo

$$pH > pK_{In} + 1$$

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = 1$$

arancio

$$pH = pK_{In}$$

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} < \frac{1}{10}$$

rosso

$$pH < pK_{In} - 1$$

Per pH compreso:

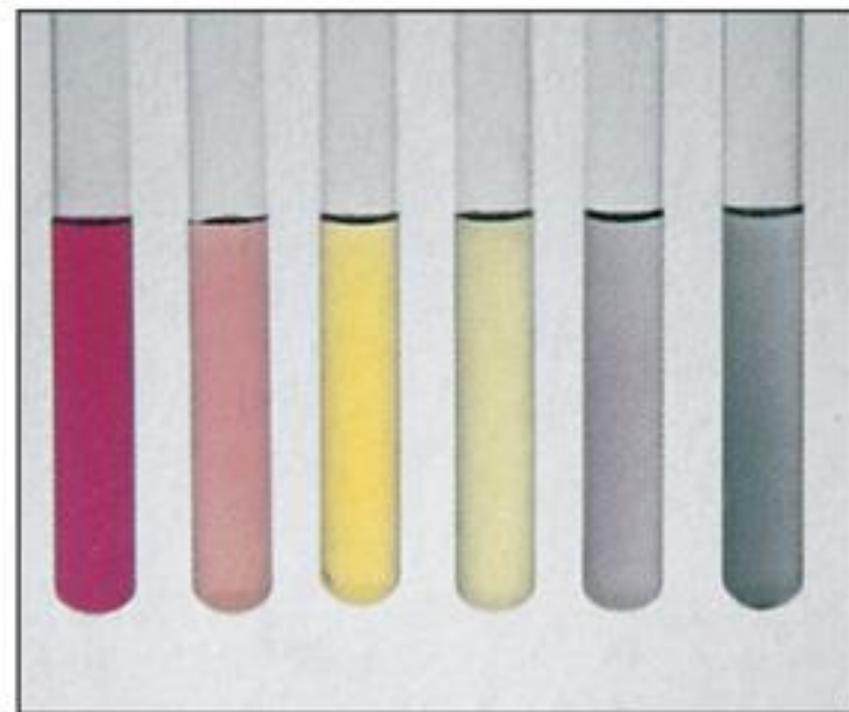
$$pK_{In} - 1 < pH = pK_{In} < pK_{In} + 1$$

Colore arancio

Intervallo di viraggio

Indicatore	pK_{In}	Colore	Intervallo di Viraggio	Colore
Fenolftaleina	9,4	Incolore per $pH < 8,3$	8,3 – 10,0	Rossa per $pH > 10,0$
Tornasole	–	Rosso per $pH < 5,0$	6,0 – 8,0	Azzurro per $pH > 8,0$
Rosso Metile	5,1	Rosso per $pH < 4,2$	4,2 – 6,3	Giallo per $pH > 6,3$
Metilarancio	3,7	Rosso per $pH < 3,1$	3,1 – 4,4	Giallo per $pH > 4,4$

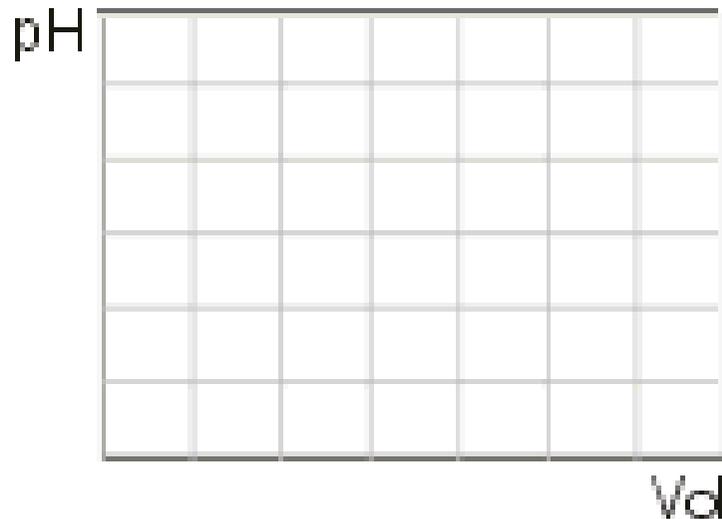
Indicatore universale, costituito da diversi indicatori che presenta diversi colori al variare del pH



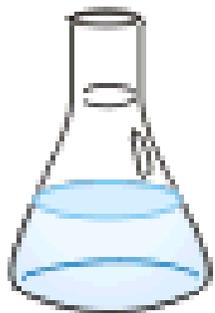
Titolazione acido-base

La titolazione di un acido (o di una base) viene fatta aggiungendo, goccia a goccia, ad un volume noto della soluzione da titolare una soluzione di una base (o acido) a concentrazione nota (soluzione titolata) fino a raggiungere il punto di *equivalenza* (punto di salificazione completa dell'acido o della base)

buretta



becker



Per stabilire il punto di equivalenza si usano o degli indicatori (variazione del colore) opp. dei pH-metri (variazione brusca del pH)

Titolazione *acido forte* con *base forte*

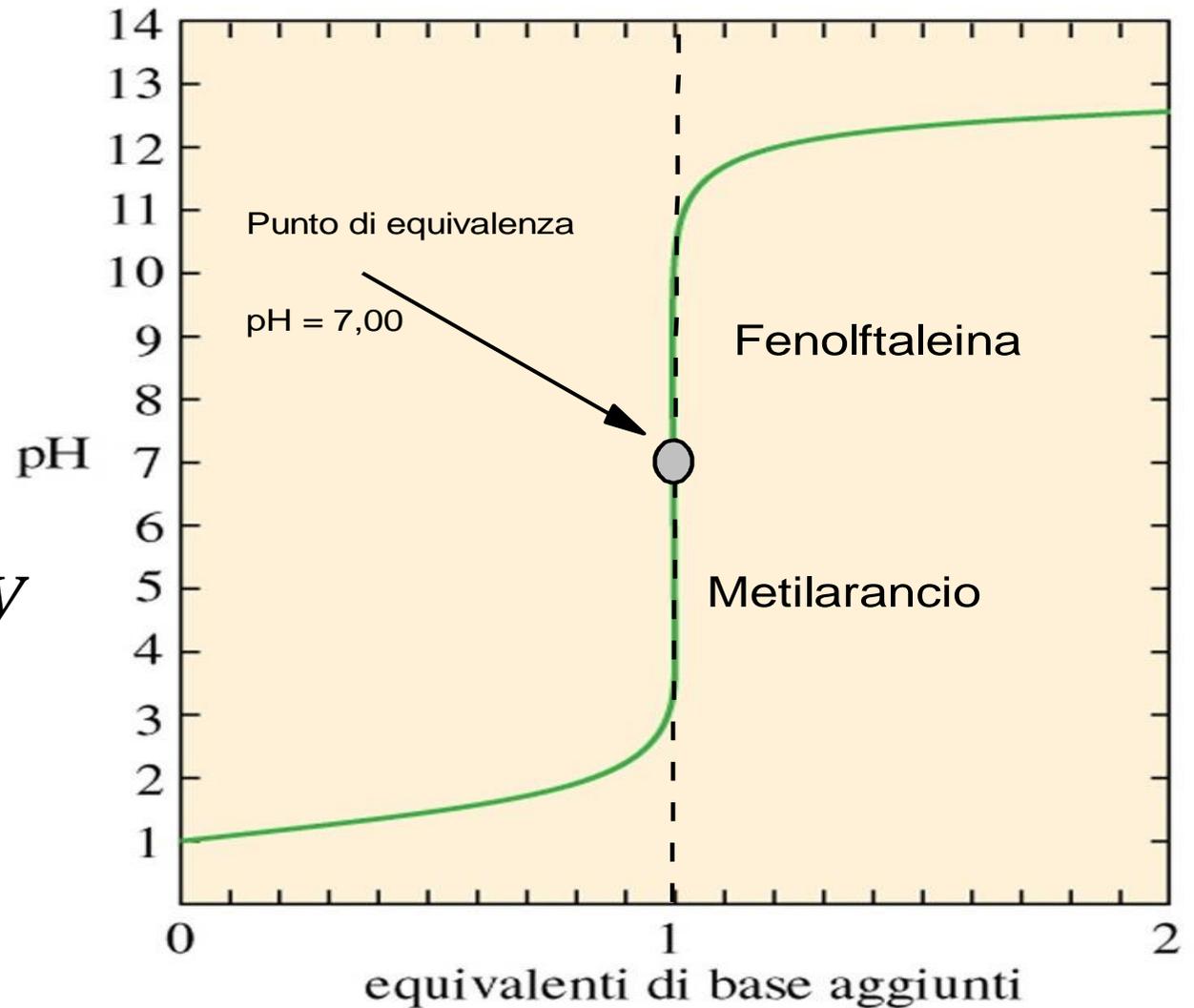
esempio

HCl con NaOH

$$M = \frac{n}{V} \left\{ \frac{\text{mol}}{\text{litri}} \right\} \rightarrow n = M \cdot V$$

Al punto di equivalenza si ha

$$n_A = n_{\text{titolante}}$$



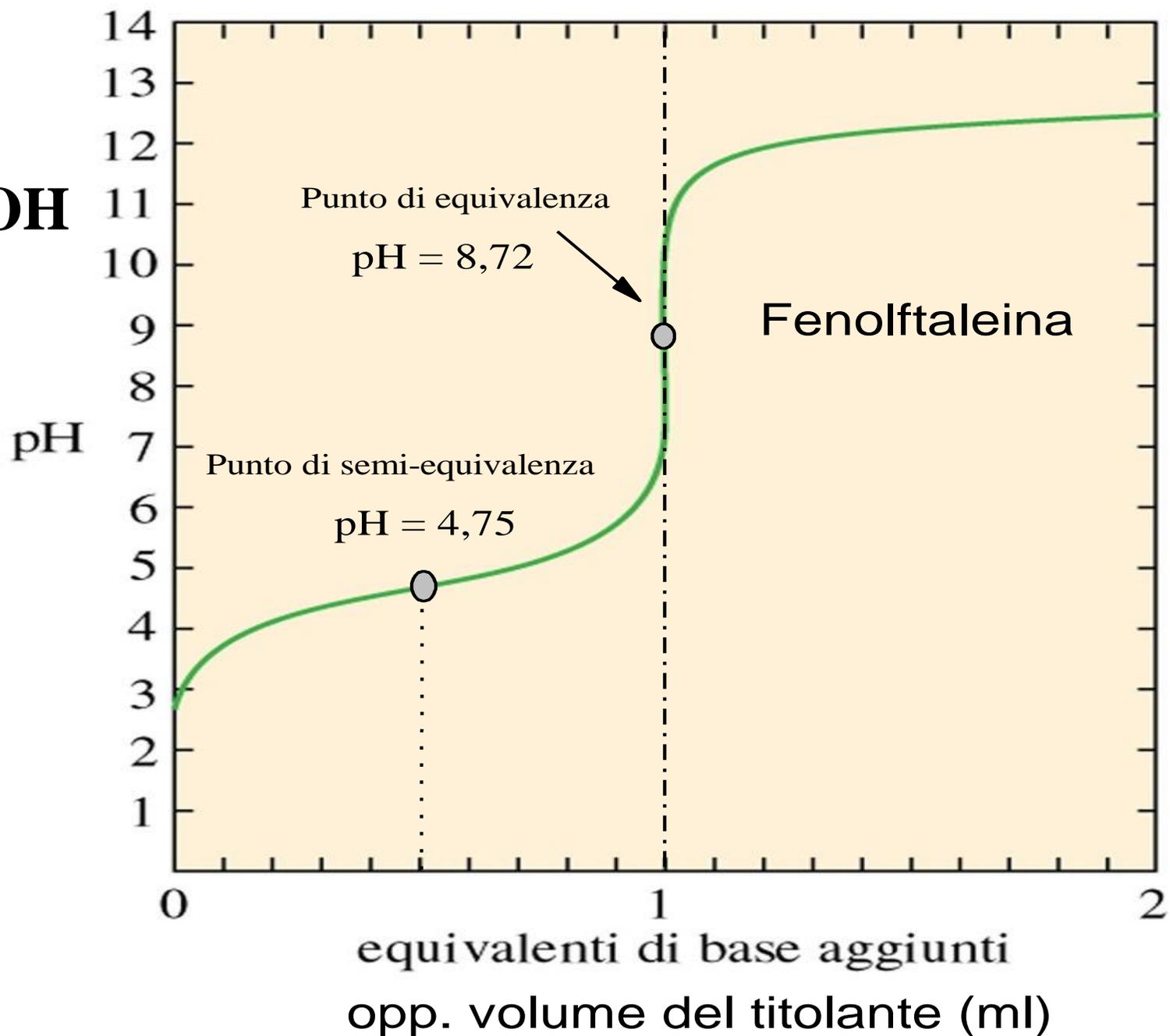
$$M_A \cdot V_A = M_t \cdot V_t \rightarrow M_A = \frac{M_t \cdot V_t}{V_A}$$

Volume del titolante (ml)

Titolazione *acido debole con base forte*

Esempio

CH₃COOH con NaOH



Titolazione *base debole con acido forte*

Esempio

NH_3 con HCl

