

## Chimica degli acidi e delle basi

**Definizione di Arrhenius:** **un acido** è una sostanza che in soluzione acquosa provoca un aumento della concentrazione di ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$ , liberando  $\text{H}^+$  (perché gli ioni  $\text{H}^+$  in acqua non restano liberi, ma si combinano con l'acqua); *viceversa*, **una base** è una sostanza che in soluzione acquosa provoca un aumento della concentrazione degli ioni  $\text{OH}^-$ , liberando ioni  $\text{OH}^-$

Es: HCl è un acido perché in acqua libera  $\text{H}^+$  :  $\text{HCl}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$

NaOH è una base perché in acqua libera  $\text{OH}^-$  :  $\text{NaOH}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$

**Limite della teoria:** Non spiega il comportamento basico di alcune sostanze che non presentano gruppi  $\text{OH}^-$ , es l'ammoniaca  $\text{NH}_3$  che aumenta la concentrazione degli OH ma non ha l'ossigeno

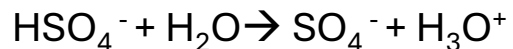
**Definizione di Brønsted-Lowry:** **un acido** è una specie chimica/sostanza in grado di donare un protone ( $\text{H}^+$ ) a un'altra sostanza, *viceversa*, **una base** è una specie chimica/sostanza in grado di accettare protoni ( $\text{H}^+$ )

Es: HCl è un acido perché cede protoni all'acqua:  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ , l'acqua si comporta da base perché accetta il protone.

La reazione tra acqua e ammoniaca è un'altra reazione acido-base,  $\text{NH}_3$  agisce da base accettando il protone ceduto dall'  $\text{H}_2\text{O}$  che si comporta da acido, producendo  $\text{OH}^-$  :  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

Specifica:

- Acido monoprotico, cede un solo protone per molecola (es HF, HCl,  $\text{HClO}_4$ )
- Acido poliprotico, in soluzione può dare più di una reazione di deprotonazione (es  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )



Analogamente ciò vale per le basi

## Coppia coniugata acido-base:

In una reazione **acido-base** un acido reagisce con una base: l'acido cede un protone e la base accetta il protone dell'acido, così:

- ceduto il protone, l'acido si trasforma a sua volta in una base = diventa **BASE CONIUGATA**.
- accettato il protone, la base si trasforma in un acido = diventa **ACIDO CONIUGATO**

Quindi due specie chimiche che differiscono **solo** per un protone sono **coppie coniugate acido-base** (es HCl/Cl<sup>-</sup>)

In una reazione acido-base quindi abbiamo due coppie acido base coniugate → all'inizio abbiamo un acido ed una base → al termine sono prodotti la base coniugata all'acido e l'acido coniugato alla base:

$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  ci sono due coppie coniugate acido base  $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$  &  $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_3\text{O}^+$

**Teoria di Lewis: spiega il comportamento di tutte le specie chimiche.** Infatti considera anche le specie che non sono in grado né di cedere né di accettare protoni (es FeCl<sub>3</sub>). In questa teoria, acidi e basi sono definiti sulla base del **trasferimento di elettroni**:

- **Un acido:** è una sostanza in grado di **accettare un doppietto di e<sup>-</sup>**, perché possiede atomi con elettroni di valenza incompleti;
- **una base:** è una sostanza in grado di **donare un doppietto di e<sup>-</sup>**, perché presenta una o più coppie di elettroni non condivise;

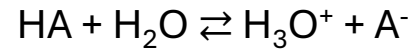
## Forza di acidi e basi

**Forza = tendenza ad accettare o donare protoni**

- **Acido forte** è un acido che viene completamente ionizzato in soluzione acquosa. Es HCl (acido cloridrico),  $\text{HNO}_3$  (acido nitrico),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (acido solforico)
- **Acido debole** è un acido che viene parzialmente ionizzato in soluzione acquosa. Es  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (acido acetico), HF (acido fluoridrico)
- **Base forte** è una base che viene completamente ionizzata in soluzione acquosa. Es NaOH (idrossido di sodio) e KOH (idrossido di potassio)
- **Base debole** è una base che viene parzialmente ionizzata in soluzione acquosa. Es  $\text{NH}_3$  (ammoniaca)
- **Specie anfiprotiche** possono comportarsi da acidi o basi a seconda della reazione, es l'acqua che con HCl si comporta da base e con  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  si comporta da acido.

## Costante di dissociazione acida

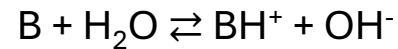
La forza si calcola utilizzando la costante di equilibrio



$$\text{Costante di dissociazione acida} = K_a = K_{eq} [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Acidi forti hanno  $K_a \gg 1$ , cioè la reazione è spostata tutta verso i prodotti perché dissocia tutto e istantaneamente; acidi deboli hanno  $K_a < 1$ , cioè la reazione è spostata verso i reagenti (es  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ha  $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ); per gli acidi poliprotici è variabile.

## Costante di dissociazione basica



$$\text{Costante di dissociazione basica} = K_b = K_{eq} [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

Basi forti hanno  $K_b$  molto grande (es  $\text{NaOH}$ ), perché ionizzano completamente; basi deboli hanno  $K_b$  molto piccola, perché ionizzano parzialmente (es  $\text{NH}_3$  ha  $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ ).

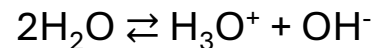
**$K_a$  e  $K_b$  sono correlate in quanto si riferiscono alla stessa reazione,  $K_a \cdot K_b = K_w$  è una costante**

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

Essendo correlate maggiore è la forza dell'acido minore è la forza della sua base coniugata e viceversa.

## pH (1) – prodotto ionico dell'acqua

Proprietà acido-base studiate a partire dall'acqua, che ha pochissimi ioni liberi derivanti dalla **reazione di autoionizzazione** (o **autoprotolisi**):



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

La reazione è molto spostata verso i reagenti infatti a 25°C la  $K_{eq} = 1.8 \times 10^{-16}$

I. Acqua per lo più indissociata, quindi la concentrazione di  $\text{H}_2\text{O}$  si può calcolare come:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{\text{massa}}{MM} = \frac{1000 \text{ g l}^{-1}}{18.08 \text{ g mol}^{-1}} = 55.5 \text{ mol l}^{-1}$$

II. Dato che dalla costante di dissociazione si ottengono uno ione e uno ione, la loro concentrazione è uguale quindi la  $K_{eq}$  si può scrivere come:

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

Da queste due considerazioni si può derivare il prodotto ionico dell'acqua ( $K_w$ )

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_{eq} [\text{H}_2\text{O}]^2 = (1.8 \times 10^{-16})(55.5)^2 = 1 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$$

Questo può essere utilizzato per ricavare la  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_w} = 1 \times 10^{-7}$

## pH (2)

Dal prodotto ionico dell'acqua possiamo determinare le **soluzioni acide, basiche e neutre**:

1. Quando la concentrazione degli  $\text{H}_3\text{O}^+$  è uguale a quella degli  $\text{OH}^-$ , la soluzione è **neutra**, entrambi gli ioni hanno concentrazione  $1 \times 10^{-7}$
2. Se la concentrazione di  $\text{H}_3\text{O}^+$  è maggiore di quella degli  $\text{OH}^-$  la soluzione viene definita **acida**  $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-] \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] > 1 \times 10^{-7}$
3. Se la concentrazione di  $\text{H}_3\text{O}^+$  è minore di quella degli  $\text{OH}^-$  la soluzione viene definita **basica**  $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-] \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] < 1 \times 10^{-7}$

### Da qui il calcolo del pH

Infatti dato che la  $K_w$ , cioè il prodotto di  $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ , è una costante, allora **le due concentrazioni sono inversamente proporzionali**  
= per capire se una soluzione è acida, basica o neutra mi basta conoscere solo una delle due concentrazioni. Per convenzione è stata scelta la concentrazione di  $\text{H}_3\text{O}^+$  come riferimento.

Il pH è la misura del carattere acido o basico delle soluzioni ed è definito come il logaritmo decimale negativo della concentrazione molare degli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$

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

- Una soluzione neutra ha  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times 10^{-7}$ ,  $\text{pH} = 7$
- Una soluzione acida ha  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 1 \times 10^{-7}$ ,  $\text{pH} < 7$
- Una soluzione basica ha  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 1 \times 10^{-7}$ ,  $\text{pH} > 7$

È possibile calcolare anche il pOH come logaritmo decimale negativo della concentrazione molare degli ioni  $\text{OH}^-$

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

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

# Calcolo del pH

## Soluzioni di acidi e basi forti

Dissociandosi completamente la  $[H_3O^+]$  in una soluzione acquosa di acido forte sarà uguale alla concentrazione iniziale dell'acido, lo stesso vale per le basi forti

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

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

Se siamo davanti ad un acido poliprotico o ad una polibase, questi possono fare un numero n di dissociazioni, per cui nel calcolo del pH va moltiplicata la concentrazione dell'acido o della base per n:

Es:  $Mg(OH)_2 \rightarrow pOH = -\log [OH^-] = -\log (1 \times 10^{-4} * 2)$

## Soluzioni di acidi deboli

Dissociandosi parzialmente la  $[H_3O^+]$  in una soluzione acquosa è minore della concentrazione iniziale dell'acido. In questo caso per calcolare la  $[H_3O^+]$  si può usare la costante di dissociazione acida

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

La concentrazione della base coniugata  $A^-$  è uguale alla concentrazione di  $H_3O^+$ . La concentrazione di HA all'equilibrio è uguale alla concentrazione iniziale dell'acido ( $C_a$ ) meno la concentrazione delle molecole che si sono dissociate producendo  $H_3O^+$ :  $[HA] = C_a - [H_3O^+]$ , quindi la  $K_a$  si può scrivere come:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a - [H_3O^+]}$$

Dato che il numero di molecole di acido che dissociano sono poche rispetto al numero di molecole iniziali totali, la concentrazione dell'acido all'equilibrio si può approssimare alla concentrazione iniziale dell'acido  $[HA] \simeq C_a$ , quindi:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a}$$

$$\text{E quindi: } [H_3O^+] = \sqrt{K_a} * C_a$$

$$\text{E di conseguenza } pH = -\log \sqrt{K_a} * C_a$$

## Soluzioni di basi deboli

Analogo all'acido debole

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_b}$$

$$\text{E quindi: } [OH^-] = \sqrt{K_b} * C_b$$

$$\text{E di conseguenza } pOH = -\log \sqrt{K_b} * C_b$$

# Idrolisi salina

I Sali in acqua dissociano completamente negli ioni che li costituiscono in una reazione irreversibile → in acqua viene chiamata idrolisi

Questo è importante perché i **Sali in acqua possono modificare il pH** della soluzione portando ad un aumento o ad una diminuzione della concentrazione di  $H_3O^+$ , questo perché possono derivare da acidi/basi sia forti che deboli:

## 1. Sale derivato da acido forte e base forte

Es NaCl che deriva da HCl (acido forte) e NaOH (base forte).  $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$ , questi ioni, una volta disciolti **non reagiscono con acqua** e non danno quindi idrolisi. **Danno quindi soluzioni neutre : pH=7**

## 2. Sale derivato da acido debole e base forte

Es  $CH_3COONa$  (acetato di sodio), che deriva da  $CH_3COOH$  (acido acetico, acido debole) e NaOH (base forte). In acqua:  $CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$ ,

Lo ione  $Na^+$ , essendo acido coniugato di base forte non reagirà con l'acqua, mentre lo ione  $CH_3COO^-$  essendo base coniugata di acido debole, quindi base moderatamente forte può reagire con l'acqua dando:  $CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$

Questa è una **reazione di idrolisi basica** e per misurare l'effetto sul pH bisogna calcolare la costante di equilibrio chiamata **costante di idrolisi (Ki)**, che essendo basica **corrisponderà alla Kb**:

$$K_i = K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{[OH^-]^2}{[CH_3COO^-]}$$

Conoscendo già la  $K_a$  dell'acido debole si può determinare la  $K_b$ :  $K_b = K_w / K_a$

Inoltre dato che l'idrolisi è spostata a sinistra la concentrazione dello ione  $CH_3COO^-$  può essere approssimata alla concentrazione del sale  $[CH_3COO^-] = C_s$

$$\text{E quindi: } [OH^-] = \sqrt{K_b * C_s} = \sqrt{\frac{K_w * C_s}{K_a}}$$

### 3. Sale derivato da acido forte e base debole

Es  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , proveniente da  $\text{HCl}$  (acido forte) e  $\text{NH}_3$  (ammoniaca, base debole). In acqua:  $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ ,

Lo ione  $\text{Cl}^-$ , essendo base coniugata di acido forte non reagirà con l'acqua, mentre lo ione  $\text{NH}_4^+$  essendo acido coniugato di base debole, quindi acido moderatamente forte può reagire con l'acqua dando:

$$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$$

Questa è una **reazione di idrolisi acida** e per misurare l'effetto sul pH bisogna calcolare la costante di equilibrio chiamata **costante di idrolisi (Ki)**, che

essendo acida **corrisponderà alla Ka**:

$$K_i = K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{NH}_4^+]}$$

Conoscendo già la  $K_b$  della base debole si può determinare la  $K_a$ :  $K_a = K_w/K_b$ . Inoltre dato che l'idrolisi è spostata a sinistra la concentrazione dello ione

$\text{NH}_4^+$  può essere approssimata alla concentrazione del sale  $[\text{NH}_4^+] = C_s$ . E quindi:

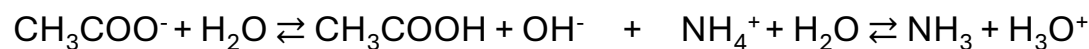
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a} * C_s = \sqrt{\frac{K_w * C_s}{K_b}}$$

### 4. Sale derivato da acido e base debole

Es  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (acetato di ammonio), che deriva da  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (acido acetico, acido debole) e  $\text{NH}_3$  (ammoniaca, base debole). In acqua:



In questo caso entrambi gli ioni reagiscono con l'acqua, quindi per misurare **effetto sul pH** bisogna prendere in considerazione **entrambe le reazioni di idrolisi e le rispettive costanti di equilibrio**



Il pH della soluzione contenente il sale dipende da  $K_a$  e  $K_b$  delle due reazioni:

- $K_a = K_b \rightarrow \text{pH} = 7$
- $K_a > K_b \rightarrow \text{pH} < 7$  idrolisi acida da più  $\text{H}_3\text{O}^+$
- $K_a < K_b \rightarrow \text{pH} > 7$  idrolisi basica non compensa  $\text{OH}^-$  dell'idrolisi basica

# Tipi di reazione acido base

Il pH di una soluzione contenente un acido e una base dipende dalla loro rispettiva forza e dalla loro concentrazione. Ci sono 4 tipi di reazioni acido-base:

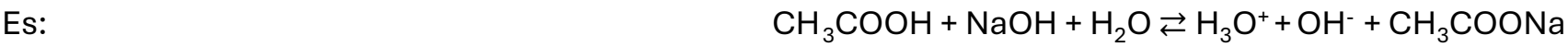
## 1. Reazione di un acido forte ed una base forte

Acido e base forte in soluzione dissociano completamente liberando  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$  e quindi si ottengono 3 prodotti: i **due ioni** ( $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$ ) ed **il sale** (costituito dal catione derivante dalla base forte e dall'anione proveniente dall'acido forte)



Il pH sarà determinato solo dagli ioni. **Se la concentrazione molare dell'acido è uguale a quella della base**, allora anche la **concentrazione di ioni** sarà **uguale e la soluzione risulterà neutra** = se si fanno reagire **un numero uguale di moli di acido forte e base forte** si ottiene una **soluzione neutra**.

## 2. Reazione di un acido debole ed una base forte



$\text{NaOH}$  è una base molto più forte di  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , quindi la reazione procede principalmente verso destra.

- Se si fanno reagire uguali concentrazioni di acido e base  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$ , gli ioni  $\text{OH}^-$  liberati dalla base sono compensati dagli  $\text{H}_3\text{O}^+$  liberati dall'acido  $\rightarrow$  pH non varia
- $\text{CH}_3\text{COONa}$  è costituito da: ioni  $\text{Na}^+$  che non dà idrolisi e  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  che può dare idrolisi.  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  può quindi comportarsi da base reagendo con l'acqua  $\rightarrow$  può dare idrolisi basica  $\rightarrow$  pH della soluzione sarà basico perché determinato dalla  $K_b$  dell'anione ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )

Si può riassumere che se si fanno reagire **un numero uguale di moli di un acido debole e di una base forte** si ottiene una **soluzione basica**, il cui **pH** è determinato **dalla  $K_b$  della base coniugata dell'acido debole**.

## Tipi di reazione acido base (2)

### 3. Reazione di un acido forte ed una base debole

Es: 
$$\text{HCl} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- + \text{NH}_4\text{Cl}$$

HCl è un acido molto più forte di  $\text{NH}_4^+$ , quindi la reazione procede principalmente verso destra.

- Se si fanno reagire uguali concentrazioni di acido e base: HCl e  $\text{NH}_3$ , gli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  liberati dall'acido sono compensati dagli ioni  $\text{OH}^-$  liberati dalla base → pH non varia
- $\text{NH}_4\text{Cl}$  è costituito da: ioni  $\text{Cl}^-$  che non dà idrolisi (in quanto base coniugata di acido forte) e  $\text{NH}_4^+$  che può dare idrolisi.  $\text{NH}_4^+$  può quindi comportarsi da acido reagendo con l'acqua → può dare idrolisi acida → pH della soluzione sarà acido perché determinato dalla  $K_a$  del catione ( $\text{NH}_4^+$ )

Si può riassumere che se si fanno reagire **un numero uguale di moli di un acido forte e di una base debole** si ottiene una **soluzione acida**, il cui **pH** è determinato **dalla  $K_a$  dell'acido coniugato della base debole**.

### 4. Reazione di un acido ed una base debole

Es: 
$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- + \text{CH}_3\text{COONH}_4$$

La reazione procede principalmente verso destra perché  $\text{CH}_3\text{COOH}$  è un acido molto più forte di  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NH}_3$  è una base molto più forte di  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

Da  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e  $\text{NH}_3$  si ottengono quindi 3 prodotti: i **due ioni** ( $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$ ) ed il **sale**  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

Se si fanno reagire uguali quantità di acido e base, gli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  liberati dall'acido sono compensati dagli ioni  $\text{OH}^-$  liberati dalla base → si ottiene una soluzione contenente il sale  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  → che a sua volta è costituito da due ioni:  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  base coniugata dell'acido debole, che può dare idrolisi basica e  $\text{NH}_4^+$  acido coniugato di una base debole, che può dare idrolisi acida → pH della soluzione deve considerare entrambe le reazioni di idrolisi e i rispettivi valori di  $K_a$  e  $K_b$ . Se sono uguali la soluzione è neutra

Si può riassumere che se si fanno reagire **un numero uguale di moli di un acido e di una base debole** si ottiene una **soluzione** il cui **pH** è determinato **dalla  $K_a$  dell'acido coniugato della base debole e dalla  $K_b$  della base coniugata dell'acido debole**.

# Soluzioni tampone

In molti processi chimici e fisiologici è necessario che il pH di una soluzione non subisca variazioni importanti

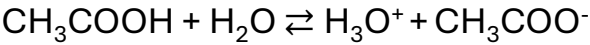
**Le soluzioni tampone sono definite come soluzioni in grado di opporsi alla variazione del pH per l'aggiunta di piccole quantità di acido e base forte**

Una soluzione tampone può essere quindi rappresentata da:

- **Acido debole e sale**, derivante dallo stesso acido debole con una base forte = **TAMPONE ACIDO**
- **Base debole e sale**, derivante dalla stessa base debole con un acido forte = **TAMPONE BASICO**

Come agiscono?

**1) Tampone acido** di acido acetico e acetato di sodio: l'acido acetico essendo debole dissocia poco = equilibrio di reazione va **verso sinistra**



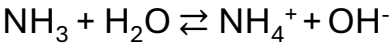
L'acetato di sodio è un elettrolita forte quindi in acqua dissocia molto =equilibrio di reazione **verso destra**



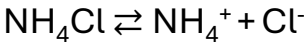
Se a questa soluzione tampone viene aggiunto:

- Un acido, cioè  $\text{H}_3\text{O}^+$ , questi vengono neutralizzati dagli ioni acetato per formare acido acetico
- Una base, cioè  $\text{OH}^-$ , questi vengono neutralizzati dagli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  derivanti dalla dissociazione dell'acido acetico

**2) Tampone basico** ammoniaca e cloruro di ammonio: l'ammoniaca essendo debole non accetta facilmente protoni= equilibrio di reazione va **verso sinistra**



Il cloruro di ammonio è un elettrolita forte quindi in acqua dissocia molto =equilibrio di reazione **verso destra**



Se a questa soluzione tampone viene aggiunto:

- Un acido, cioè  $\text{H}_3\text{O}^+$ , questi vengono neutralizzati dagli ioni  $\text{OH}^-$  per formare acqua
- Una base, cioè  $\text{OH}^-$ , questi vengono neutralizzati dagli ioni  $\text{NH}_4^+$  per formare ammoniaca e acqua

# Calcolo delle soluzioni tampone

Per prima cosa bisogna capire se siamo davanti ad un tampone acido o basico

**1) Tampone acido**, costituito da acido debole (HA) e dal suo sale con base forte avremo la reazione di dissociazione:  $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

Essendo l'acido debole poco dissociato, la sua concentrazione si può considerare uguale a alla concentrazione iniziale dell'acido e la concentrazione della sua base coniugata uguale a quella dell'anione derivante dal sale

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \text{ sostituendo come detto si ha: } [H_3O^+] = K_a * \frac{[HA]}{[A^-]} = K_a * \frac{C_a}{C_s}$$

Ricordando che la concentrazione di una soluzione è data dal numero delle moli e il volume e che il volume della soluzione in cui si trovano acido e sale è il medesimo avremo

$$[H_3O^+] = K_a * \frac{n_a}{n_s}$$

**2) Tampone basico** stesse considerazioni:  $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \text{ sostituendo come detto si ha: } [OH^-] = K_b * \frac{C_b}{C_s}$$

Bisogna notare che il valore del **pH di una soluzione tampone** non dipende dal volume della soluzione, ma **dal rapporto tra la concentrazione dell'acido/ base e del sale**. E **pH** può essere **calcolato anche con l'equazione di Henderson-Hasselbalch** (conoscendo le concentrazioni dell'acido/base debole e del sale e della  $pK_a/pK_b$  dello stesso

- Tampone acido:  $pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$
- Tampone basico:  $pH = 14 - (pK_b + \log\left(\frac{[BH^+]}{[B]}\right))$

# Titolazioni acido-base

La titolazione è una tecnica analitica che consente di determinare la concentrazione di una soluzione di un acido, o di una base, a volume noto

Come si fa?

Si aggiunge poco a poco, mediante buretta, un volume crescente di soluzione **a concentrazione nota (soluzione titolante)** ad una soluzione di cui si vuole **determinare la concentrazione (soluzione da titolare)** → si prosegue fino a trovare il **punto di equivalenza**, ovvero il punto in cui il numero di equivalenti dell'acido è uguale al numero di equivalenti della base

$$n_{eq} = N * V_f \quad \text{sostituendo si ha} \quad N_1 * V_1 = N_2 * V_2$$

Dalla reazione si può quindi determinare la concentrazione non nota, ricordando che N è la misura della normalità come  $n_{eq}/1L$  di soluzione

$$N = M * \text{numero di ioni } H^+ \text{ o } OH^-$$

Esistono sono 4 tipi di titolazioni acido-base:

## 1. Titolazione di acidi forti con basi forti

Prima dell'aggiunta di base forte, il pH è dato unicamente dalla concentrazione dell'acido forte → dopo l'aggiunta della base forte la concentrazione di  $H^+$  sarà equivalente a:

$$[H^+] = \frac{\text{moli acido non neutralizzato}}{\text{volume totale}} = \frac{V_a * C_a - V_b * C_b}{V_a + V_b}$$

$V_a$  e  $C_a$  sono volume e molarità iniziali dell'acido, mentre  $V_b$  e  $C_b$  sono volume e molarità della soluzione base usata come titolante

Quando **si raggiunge il punto di equivalenza** le **moli** della base forte aggiunte **sono uguali** a quelle dell'acido e il **prodotto sarà un sale neutro** che non subisce idrolisi e il pH risulterà neutro. Se si continua ad aggiungere base forte si passa ad un ambiente basico con pH determinato da eccesso di base

$$[OH^-] = \frac{V_b * C_b - V_a * C_a}{V_a + V_b}$$

## 2. Titolazione di basi forti con acidi forti

Come prima ma al contrario, cioè la concentrazione sarà data dagli ioni  $OH^-$  della base:

$$[OH^-] = \frac{V_b * C_b - V_a * C_a}{V_a + V_b}$$

Quando **si raggiunge il punto di equivalenza** le **moli** dell'acido forte aggiunte **sono uguali** a quelle della base e il **prodotto sarà un sale neutro** che non subisce idrolisi e il pH risulterà neutro. Se si continua ad aggiungere acido forte si passa ad un ambiente acido con pH determinato da eccesso di quest'ultimo:

$$[H^+] = \frac{V_a * C_a - V_b * C_b}{V_a + V_b}$$

## 3. Titolazione di acidi deboli con basi forti

Prima dell'aggiunta della base, il pH è dato unicamente dalla concentrazione di acido debole

$$[H^+] = \sqrt{K_a * C_a}$$

Aggiungendo la base forte alla soluzione, l'acido debole, che risulta poco dissociato, reagirà con gli ioni  $OH^-$  provenienti dalla base forte → **si ottiene la base coniugata forte dell'acido debole e acqua:  $HA + OH^- \rightleftharpoons A^- + H_2O$**

Pertanto, la soluzione risulterà basica e la concentrazione sarà determinabile con la formula:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} * C_s} \quad \text{dove} \quad C_s = \frac{C_a V_a}{V_a + V_b}$$

#### 4. Titolazione di basi deboli con acidi forti

Prima dell'aggiunta dell'acido, il pH è dato unicamente dalla concentrazione della base debole

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b * C_b}$$

Aggiungendo acido forte alla soluzione, la base debole, che risulta poco dissociato, reagirà con gli ioni  $H^+$  provenienti dall'acido → **si ottiene l'acido**

**coniugato forte della base debole e acqua:  $B + H^+ \rightleftharpoons BH^+ + H_2O$**

Pertanto, la soluzione risulterà acida e la concentrazione sarà determinabile con la formula:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} * C_s} \quad \text{dove} \quad C_s = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b}$$