

## ACIDI E BASI

ARRENIUS: - Acido è una sostanza che in soluzione acquosa produce ioni idrogeno ( $H^+$ )  
- Base è una sostanza che produce ioni ossidrili ( $OH^-$ )

BRÖNSTED: - Acido è una sostanza che può donare protoni  
- Base è una sostanza che può accettarli  
Per cui una sostanza acida che cede un protone diventa in grado di accettarlo e quindi una base coniugata e viceversa

LEWIS: - Acido è una sostanza capace di accettare una coppia di elettroni  
- Base è una sostanza capace di cedere una coppia di elettroni

## EQUILIBRI ACIDO-BASE

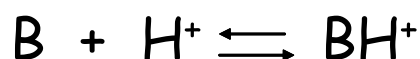
Acido



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

$K_a$  grande = acido forte  
 $K_a$  piccola = acido debole

Base

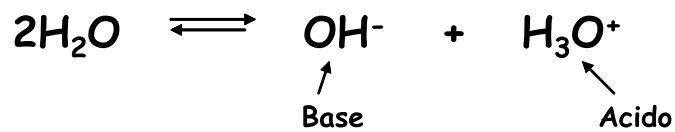
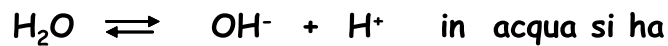


$$K_b = \frac{[BH^+]}{[B][H^+]}$$

$K_b$  grande = base forte  
 $K_b$  piccola = base debole

Acidi e basi fortissimi sono quelle sostanze per le quali non è possibile misurare la  $K_{eq}$  perché molto grande: queste sostanze si ritengono completamente dissociate.

## Dissociazione dell'acqua



Da cui:

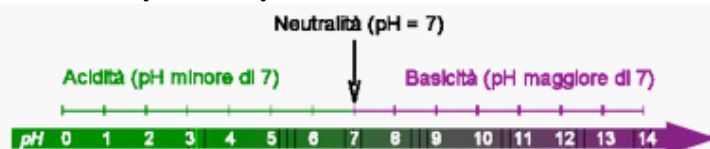
$$K_w = [\text{OH}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{poichè } [\text{H}_2\text{O}] = 1 \quad (\text{attività unitaria}).$$

$$\text{A } 25^\circ\text{C} \quad K_w = 10^{-14} \quad \text{ovvero } [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

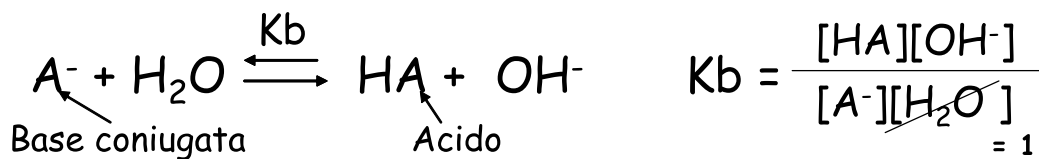
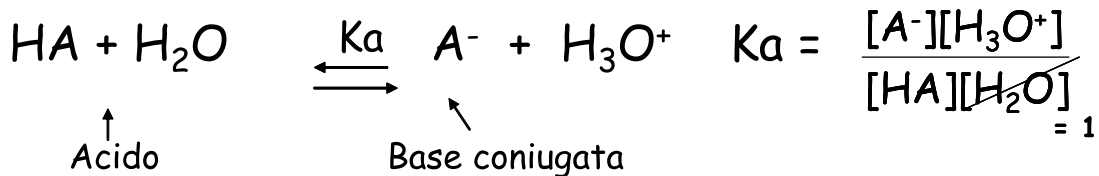
$$-\log_{10} 10^{-7} = 7 \quad \text{ed essendo } \boxed{-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pH},} \quad -\log[\text{OH}^-] = \text{pOH}$$

e  $-\log K = \text{pK}$   
 si avrà che pH e pOH dell'acqua sono uguali a 7 e inoltre:

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



## Acidi e basi in acqua



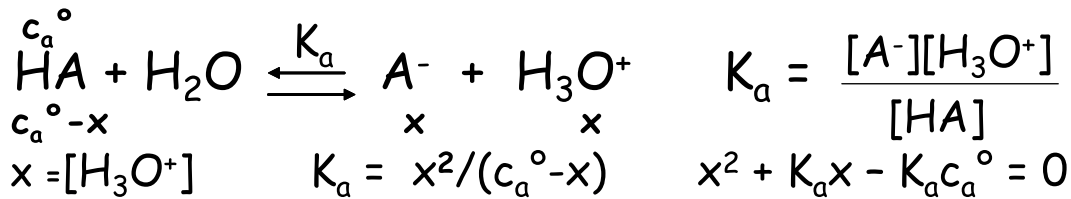
$$K_a \times K_b = \frac{[\cancel{\text{A}^-}][\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{HA}][\cancel{\text{A}^-}]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14}$$

Quindi  $K_a \times K_b = K_w$  e

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$$

valida per acidi e basi coniugate!!!!

## pH di una soluzione di un acido (HA)

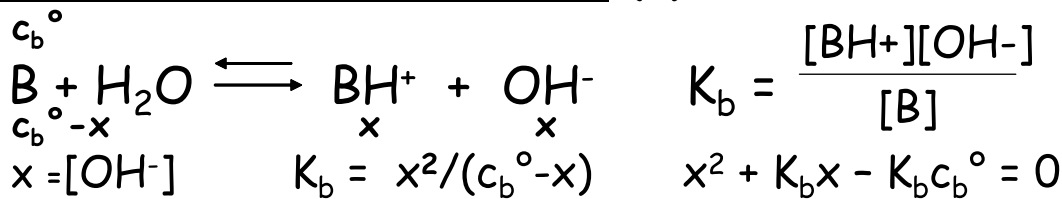


Trascurando  $x$  come termine additivo si ha

$$x = \sqrt{K_a c_a^\circ}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a c_a^\circ} \quad -\log[H_3O^+] = \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log c_a^\circ$$

## pH di una soluzione di una base (B)



Trascurando  $x$  come termine additivo si ha

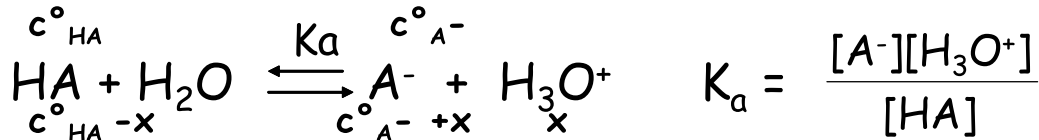
$$x = \sqrt{K_b c_b^\circ}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b c_b^\circ} \quad -\log[OH^-] = \text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \log c_b^\circ$$

Essendo  $\text{pOH} = 14 - \text{pH}$  si avrà  $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_b + \frac{1}{2} \log c_b^\circ$

ed essendo anche  $\text{p}K_b = 14 - \text{p}K_a$   $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log c_b^\circ$

## pH di una soluzione tampone



$$K_a = \frac{(c_{A^-}^\circ + x) x}{c_{HA}^\circ - x} \quad \text{e trascurando } x \text{ come termine additivo}$$

$$x = [H_3O^+] = K_a c_{HA}^\circ / c_{A^-}^\circ \quad \text{pH} = \text{p}K_a - \log c_{HA}^\circ / c_{A^-}^\circ$$

Quando  $c_{HA}^\circ = c_{A^-}^\circ$  si ha  $\text{pH} = \text{p}K_a$  pH del tampone

Ogni coppia acido-base coniugata produce una soluzione tampone il cui pH è intorno al valore della  $\text{p}K_a$  della coppia

La soluzione si chiama Tampone perché il pH della soluzione che contiene nmoli quasi uguali di acido e della base coniugata, non si sposta molto dal valore della  $\text{p}K_a$  per aggiunta di acidi o basi fortissime. (vedi esempio)

## Esempio di soluzione tampone

Una soluzione tampone è costituita da 0.1 moli di HAc e 0.1 moli di Ac<sup>-</sup> in un litro di soluzione (pK<sub>a</sub><sub>HAc</sub> = 4.8)

Calcolare il pH della soluzione.

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{c^\circ_{\text{HA}}}{c^\circ_{\text{A}^-}} \text{ per cui essendo } c^\circ_{\text{HA}} = c^\circ_{\text{A}^-} \text{ pH} = 4.8$$

Se alla soluzione vengono aggiunte 0.01 moli di H<sup>+</sup>, come varia il pH?

$$\text{pH} = 4.8 - \log \frac{0.1 + 0.01}{0.1 - 0.01} = 4.8 - \log 0.11/0.09 = 4.8 - \log 1.222 \\ = 4.8 - 0.09 = 4.71$$

Infatti 0.01 moli di H<sup>+</sup> reagiscono completamente con 0.01 moli di A<sup>-</sup> per dare 0.01 moli di HA che si sommano alle 0.1 per dare 0.11 moli di HA e le moli di A<sup>-</sup> diventano 0.1 - 0.01 = 0.09

Se le 0.01 moli di H<sup>+</sup> fossero state aggiunte al litro di acqua il pH sarebbe stato  $\text{pH} = -\log 0.01 = -\log 10^{-2} = 2$

La soluzione tampone quindi ha tamponato il pH intorno al valore 4.8.

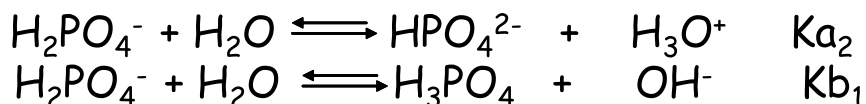
Se alla soluzione fossero state aggiunte 0.01 moli di OH<sup>-</sup> il pH sarebbe diventato:  $\text{pH} = 4.8 - \log 0.09/0.11 = 4.8 - \log 0.82 = 4.8 + 0.09 = 4.89$

Se le 0.01 moli di OH<sup>-</sup> fossero state aggiunte al litro di acqua il pH sarebbe stato  $\text{pH} = 14 - \log 0.01 = 12$

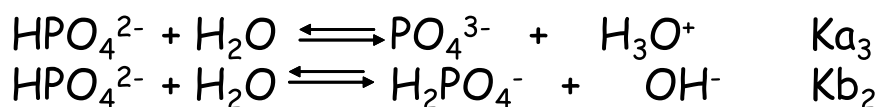
## Acidi poliprotici - Es. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>



Le specie intermedie degli acidi poliprotici sono anfotili o anfiprotici  
Ovvero si comportano sia da acidi che da basi



$$\text{pH} = (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) / 2$$



$$\text{pH} = (\text{pK}_{a2} + \text{pK}_{a3}) / 2$$

## pH di un anfolita

Es.

Per l'anfolita  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  si instaurano gli equilibri di prima e seconda dissociazione di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  quindi moltiplicando le due  $K_a$  si avrà:

$$K_{a_1} \times K_{a_2} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \times \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$
$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = K_{a_1} \times K_{a_2}$$

Quando la concentrazione dell'anfolita non è piccola le concentrazioni delle due specie da esso prodotte si possono ritenere uguali e quindi il loro rapporto sarà uguale a 1, per cui si avrà:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{a_1} \times K_{a_2} \quad \text{e quindi} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a_1} \times K_{a_2}}$$

$$\text{pertanto:} \quad \text{pH} = (\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2}) / 2$$

Le  $\text{p}K_a$  da scegliere, quando le specie anfolite derivate dallo stesso acido sono più di una, sono quelle relative agli equilibri che contengono la specie anfolita messa in soluzione

## Potere Tamponante

Il numero di mL di soluzione 0.1M di acido fortissimo (o di base fortissima) necessario per far diminuire o (aumentare) di una unità il pH di un litro della soluzione in esame.  $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$

Il potere tamponante è direttamente proporzionale alla concentrazione assoluta della coppia tampone ( $C^\circ$ ) ed è massimo nei due sensi

$$\text{se } C^\circ_{\text{HA}} = C^\circ_{\text{A}^-}$$

Il potere tamponante non considera quindi il pH a cui la soluzione è tamponata, ed ha lo stesso valore per le varie coppie acido base, se sono alla stessa concentrazione.

Il pH della soluzione tampone dipende dalla  $K_a$  della coppia presa in considerazione, il potere tamponante dipende dalla sua concentrazione

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log c^\circ_{\text{HA}} / c^\circ_{\text{A}^-}$$

pH della soluzione tampone

potere tamponante

## Esempio di calcolo del potere tamponante

Da  $\text{pH} = \text{pKa} - \log c^{\circ}_{\text{HA}}/c^{\circ}_{\text{A}^-}$  perché il pH, per aggiunta di un numero di moli  $x$  di HCl, diminuisca di una unità rispetto alla pKa deve essere:

$$\text{Per } c^{\circ}_{\text{HA}} = c^{\circ}_{\text{A}^-} = 1\text{M}$$

$$1 + x/1-x = 10$$

$$1+x = 10(1-x)$$

$$1+x = 10 - 10x$$

$$10x + x = 10 - 1$$

$$11x = 9$$

$$x = 9/11 = 0.81$$

$$\text{per } c^{\circ}_{\text{HA}} = c^{\circ}_{\text{A}^-} = 0.1\text{M}$$

$$0.1 + x/0.1-x = 10$$

$$0.1 + x = 10(0.1 - x)$$

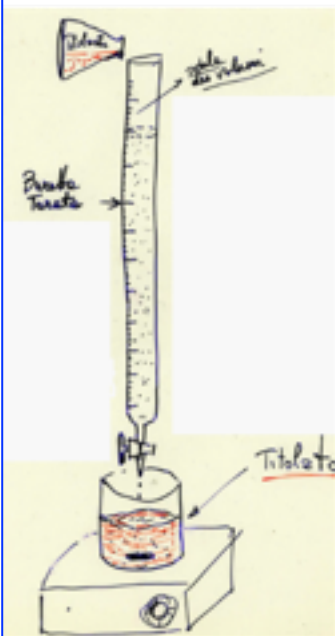
$$0.1 + x = 1 - 10x$$

$$10x + x = 1 - 0.1$$

$$11x = 0.9$$

$$x = 0.9/11 = 0.081$$

## TITOLAZIONI ACIDO-BASE



Esperimento per la determinazione della concentrazione di un acido (o una base), nota la concentrazione di una base (o un acido) fortissimi usati come titolanti.

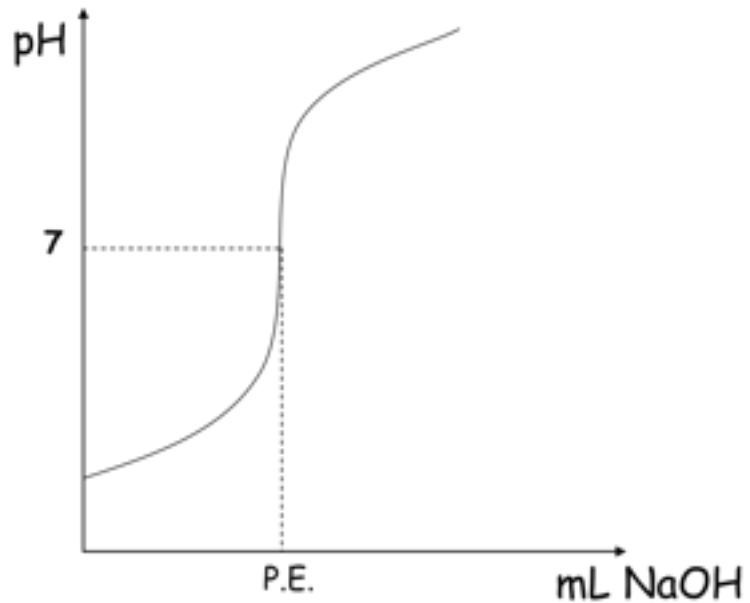
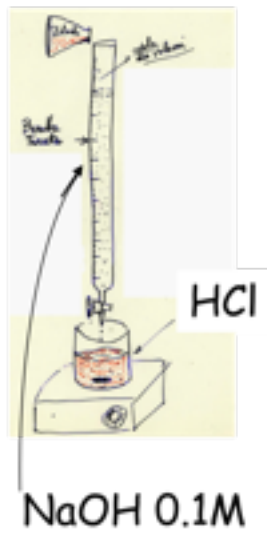
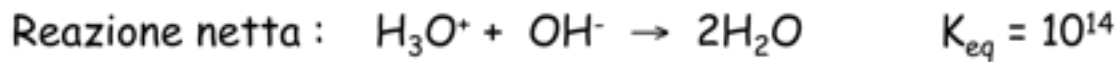
Per giungere a questa determinazione si usa una strumentazione come in figura, ponendo nella "buretta tarata" una soluzione a concentrazione (titolo) nota e aggiungendo volumi noti successivi (aprendo e chiudendo il rubinetto) in un bicchiere in cui si pone un volume noto della soluzione a concentrazione incognita.

E' inoltre essenziale acquisire un segnale che avvisi quando si raggiunge il punto equivalente (PE), ovvero quando si è aggiunto il volume di titolante che contiene lo stesso numero di equivalenti presenti nel bicchiere dove è il "titolato".  $n_{\text{eq titolante}} = n_{\text{eq titolato}}$

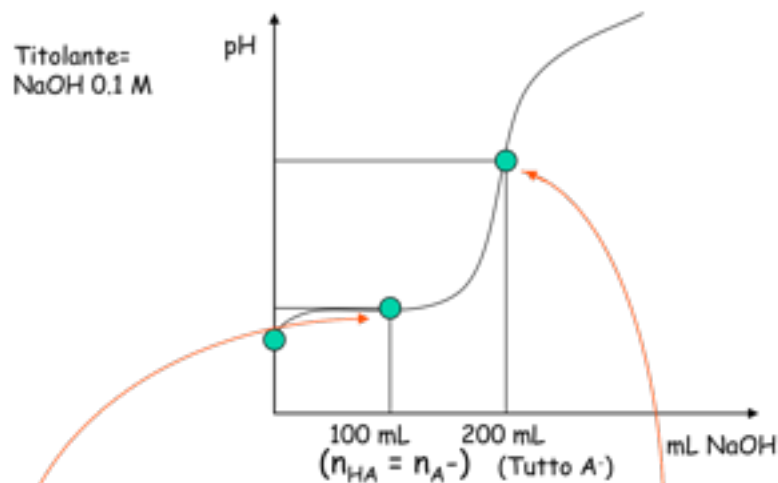
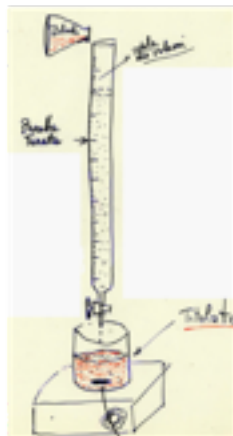
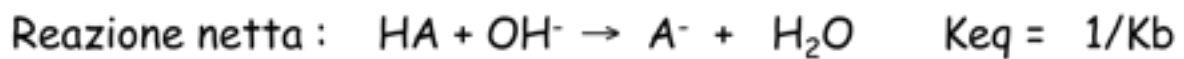
Si ricordi che nel caso delle titolazioni acido-base  $n_{\text{eq}} = n_{\text{moli}}$  perché i protoni vengono liberati uno alla volta con  $K_{\text{eq}}$  diverse.

A questo punto, note le moli di titolante si saranno così determinate le moli di titolato, e quindi, noto il volume iniziale posto nel bicchiere, si determinerà la concentrazione della soluzione incognita.

### Titolazione Acido Fortissimo-Base Fortissima (nessuna $K_{eq}$ !)



### Titolazione Acido debole con Base Fortissima



Titolato:  
200 mL HA 0.1M

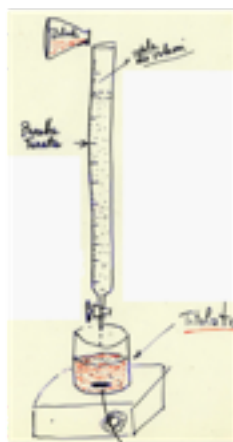
$$\text{pH}_{\text{iniziale}} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log c_{\text{HA}}^{\circ}$$

$$\text{pH}_{\text{met\`a titolazione}} = \text{pK}_a$$

$$\text{pH}_{\text{finale}} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \log c_{\text{A}^-}^{\circ}$$

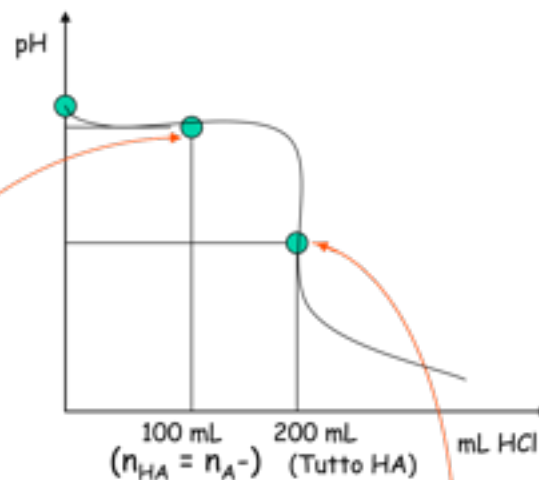


## Titolazione Base debole con acido Fortissimo



Titolante=  
HCl 0.1 M

Titolato:  
200 mL A<sup>-</sup> 0.1M

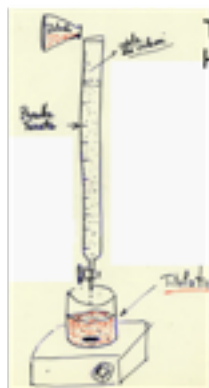
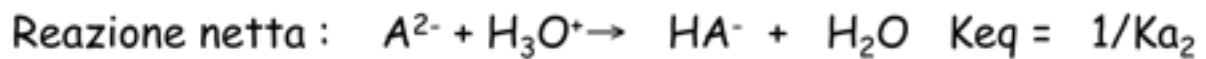


$$pH_{\text{iniziale}} = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log c^{\circ}_{A^-}$$

$$pH_{\text{metà titolazione}} = pK_a$$

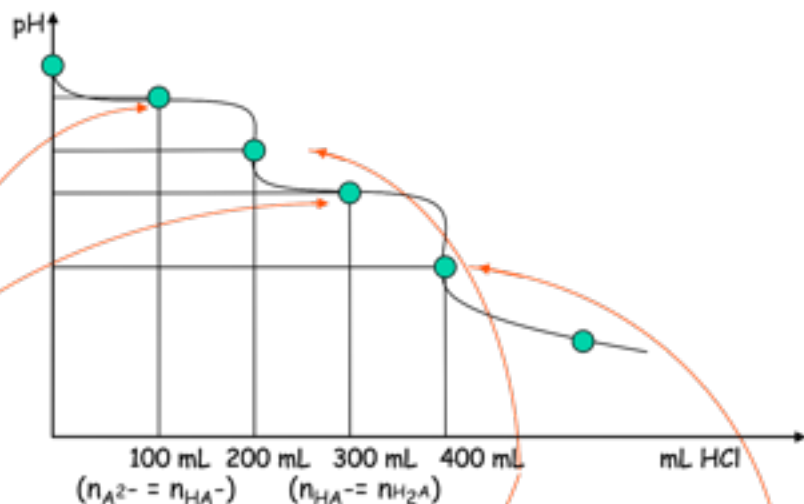
$$pH_{\text{finale}} = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log c^{\circ}_{HA}$$

## Titolazione Base poliprotica con acido Fortissimo



Titolante=  
HCl 0.1 M

Titolato:  
200 mL A<sup>2-</sup> 0.1M



$$pH_{\text{iniziale}} = 7 + \frac{1}{2} pK_{a2} + \frac{1}{2} \log c^{\circ}_{A^{2-}}$$

$$pH_{\text{I}^{\circ} \text{ Tampone } A^{2-}/HA^-} = pK_{a2}$$

$$pH_{\text{I}^{\circ} \text{ P.E.}} = pH_{\text{anf. } HA^-} = (pK_{a1} + pK_{a2})/2$$

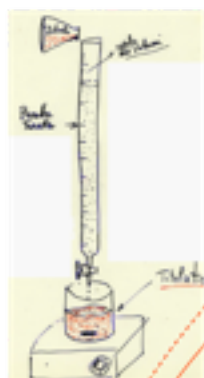
$$pH_{\text{II}^{\circ} \text{ Tampone } HA^-/H_2A} = pK_{a1}$$

$$pH_{\text{II}^{\circ} \text{ P.E.}} = \frac{1}{2} pK_{a1} - \frac{1}{2} \log c^{\circ}_{HA}$$



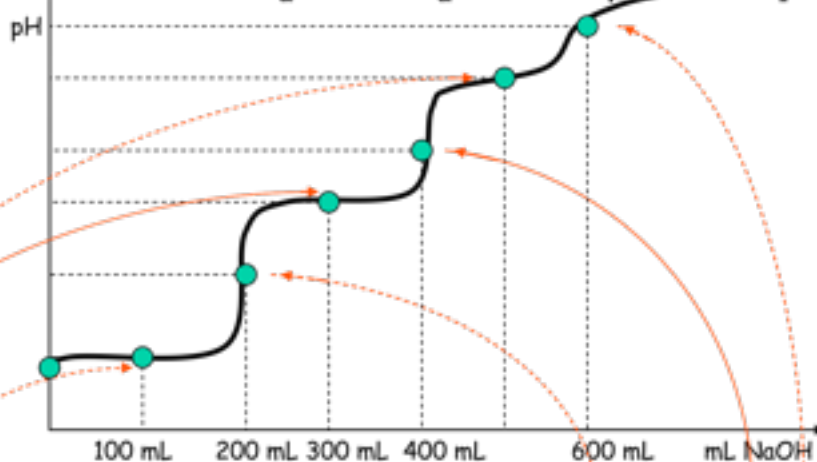
## Titolazione Acido triprotico con base Fortissima

Reazione netta:  $H_3A + OH^- \rightarrow H_2A^- + H_2O$   $K_{eq} = 1/K_{b1}$



Titolante:  
NaOH 0.1 M

Titolato:  
200 mL  $H_3A$  0.1M



$$pH_{\text{iniziale}} = \frac{1}{2} pK_{a1} - \frac{1}{2} \log c^{\circ}_{H_3A}$$

$$pH_{\text{I}^{\circ} \text{ Tampono } H_3A/H_2A^-} = pK_{a1}$$

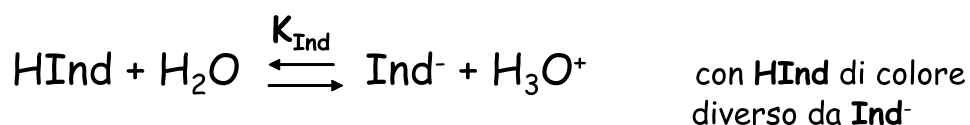
$$pH_{\text{I}^{\circ} \text{ P.E.}} = pH_{\text{anfollita } H_2A^-} = \frac{(pK_{a1} + pK_{a2})}{2}$$

$$pH_{\text{II}^{\circ} \text{ Tampono } H_2A^-/HA^{2-}} = pK_{a2} \quad pH_{\text{II}^{\circ} \text{ P.E.}} = pH_{\text{anfollita } HA^{2-}} = \frac{(pK_{a2} + pK_{a3})}{2}$$

$$pH_{\text{III}^{\circ} \text{ Tampono } HA^{2-}/A^{3-}} = pK_{a3} \quad pH_{\text{III}^{\circ} \text{ P.E.}} = 7 + \frac{1}{2} pK_{a3} + \frac{1}{2} \log c^{\circ}_{A^{3-}}$$

## Indicatori Acido-Base COLORIMETRICI

Devono avere la caratteristica di cambiare colore al P.E. ovvero di segnalare il momento in cui si sono aggiunti i mL di titolante necessari per reagire con tutti gli equivalenti di titolato presenti nella soluzione da titolare ( $n_{eq_{\text{titolante}}} = n_{eq_{\text{titolato}}}$ ).



L'indicatore viene introdotto in quantità appena sufficiente per vedere la variazione di colore, perché anch'esso viene titolato e quindi costituisce fonte di errore nella determinazione del punto equivalente.

Perché l'indicatore cambi colore al punto equivalente deve essere che la pKa dell'indicatore abbia un valore di  $pK_a \pm 1$  rispetto al pH del punto equivalente.

Dimostrazione che deve essere  $pH_{P.E.} = pK_{aInd} \pm 1$

$$pH = pK_{aInd} - \log \frac{C_{HInd}}{C_{Ind^-}}$$

Se  $pH = pK_{aInd}$  significa che  $C_{HInd} = C_{Ind^-}$  = miscela di colori

Se  $pH = pKa - 1$  significa che  $C_{HInd} = C_{Ind^-} \times 10$  = colore di HInd

Se  $pH = pKa + 1$  significa che  $C_{ind^-} = C_{HInd} \times 10$  = colore di Ind<sup>-</sup>

Infatti quando una specie è 10 volte più concentrata dell'altra si vede il suo colore

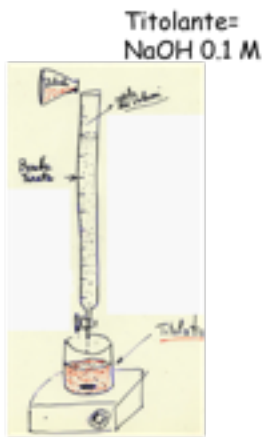
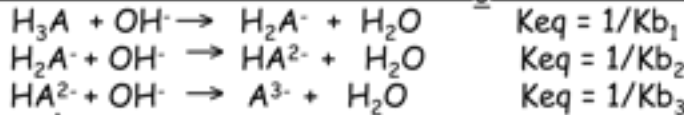
Il pH nella soluzione è dettato dalle specie presenti in soluzione e l'indicatore lo subisce. Quindi per vedere la variazione di colore al punto equivalente deve essere scelto un indicatore colorimetrico con

$$pK_{aInd} = pH_{P.E.} \pm 1$$

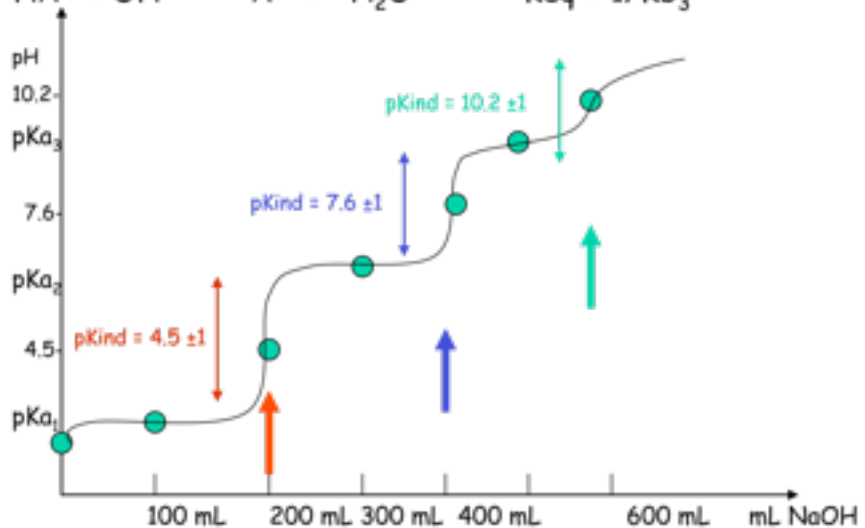
e al P.E. deve esserci un salto di pH di almeno 2 unità.

### Scelta dell'indicatore nella titolazione $H_3A$ con NaOH

Reazione netta :



Titolato:  
200 mL  $H_3A$  0.1M



$$pH_{I^\circ \text{ tampone}} = pK_{a1}$$

$$\text{salti di pH: } I^\circ \quad pK_{a2} - pK_{a1}$$

$$pH_{II^\circ \text{ tampone}} = pK_{a2}$$

$$II^\circ \quad pK_{a3} - pK_{a2}$$

$$pH_{III^\circ \text{ tampone}} = pK_{a3}$$

$$III^\circ \quad \sim 12 - pK_{a3}$$

## Acidi e basi in altro solvente (es . Acido acetico)

In H<sub>2</sub>O gli acidi HCl, HBr e HI sono completamente dissociati per cui non si può distinguere qual'è la loro forza relativa.

In acido acetico invece si!

Infatti:  $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}_2^+ + \text{Cl}^-$

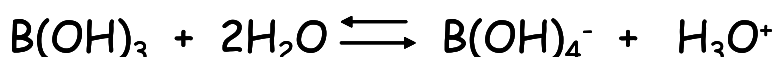
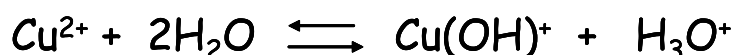
È una reazione di equilibrio con una certa K<sub>a</sub>, *valida in acido acetico*.

L'acido acetico ha minor capacità di accettare un protone rispetto all'acqua e quindi il Cl<sup>-</sup> trattiene in parte l'H<sup>+</sup> comportandosi da base coniugata.

*Così si può osservare che la forza dei tre acidi aumenta da: HCl < HBr < HI essendo così l'HI il più forte.*

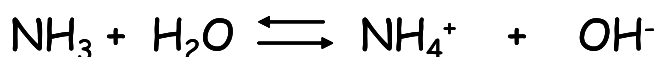
## REAZIONI DI IDROLISI

### **Idrolisi Acida:**



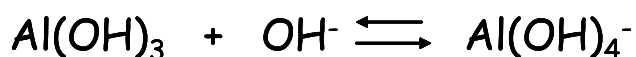
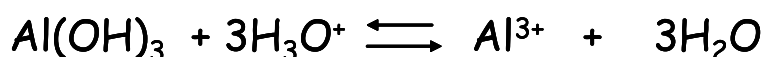
Prodotta da specie acidi di Lewis

### **Idrolisi Basica:**



Prodotta da specie basi di Lewis

### **Specie Anfotera:**



Specie che reagisce sia con acidi che con basi fortissime