

## Acidi e basi deboli, tamponi e titolazioni

### Acidi e basi di Lewis

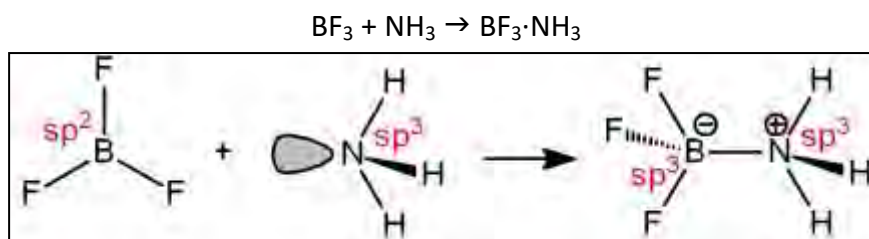
La teoria enunciata da Lewis è ancora più generale di quella di Brønsted che non riusciva a spiegare alcune reazioni innegabilmente acido-base come  $\text{CO}_{2(g)} + \text{OH}^-_{(aq)} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-_{(aq)}$ ,  $\text{SO}_{3(g)} + \text{CaO}_{(s)} \rightarrow \text{CaSO}_{4(s)}$ .

Per Lewis **un acido** è una sostanza che accetta un doppietto elettronico nella formazione di un legame covalente; è anche una specie che da luogo ad un'altra specie in grado di accettare il doppietto elettronico. **Una base** è una specie che mette in compartecipazione un doppietto elettronico nella formazione di un legame covalente.

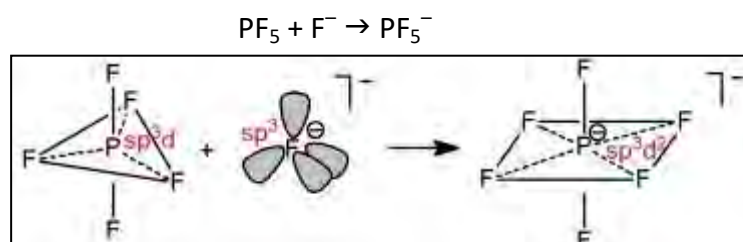
**NB:** tutti gli acidi e le basi di Brønsted sono acidi e basi di Lewis ma non tutti gli acidi e le basi di Lewis sono anche acidi e basi di Brønsted.

Un acido può essere visto come una specie chimica che mette a disposizione un orbitale per accomodare una coppia di elettroni e salire di ibridazione. Per fare ciò può mettere a disposizione due tipi diversi di orbitali:

#### 1. Orbitali atomici:

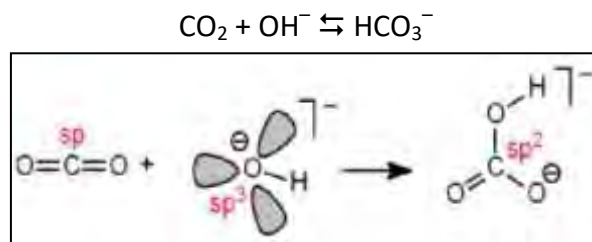


L'acido ( $\text{BF}_3$ ) ha l'orbitale  $p_z$  vuoto che metterà a disposizione per la sovrapposizione con l'orbitale  $p_z$  pieno della base ( $\text{NH}_3$ ). Così facendo l'acido passa da un'ibridazione  $sp^2$  ad un'ibridazione  $sp^3$ .



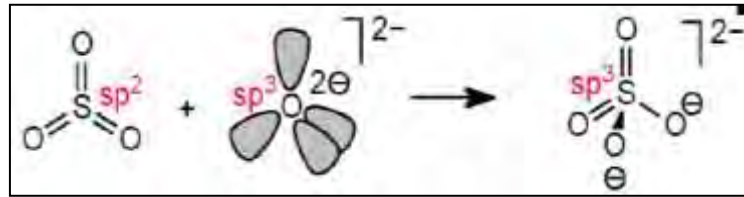
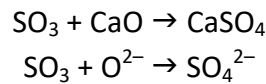
In questo caso il fosforo mette a disposizione un orbitale  $d\sigma$  vuoto ( $dz^2$ ) per accettare un doppietto elettronico proveniente da  $\text{F}^-$ . così facendo passa da un'ibridazione  $sp^3d$  ad un'ibridazione  $sp^3d^2$ .

#### 2. Orbitali p distorti dal legame $p\pi-p\pi$ :



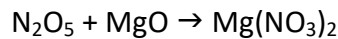
Il carbonio non ha orbitali  $p$  vuoti ed essendo del secondo periodo non possiede nemmeno orbitali  $d$ . Per aumentare la sua stabilità, aumentando l'ibridazione, rompe un legame  $p\pi$ -

$\pi$  con un ossigeno e mette a disposizione tale orbitale per passare da un'ibridazione  $sp$  ad un'ibridazione  $sp^2$ .



Anche in questo caso lo zolfo rompe un legame  $\pi$ - $\pi$  con un ossigeno e mette a disposizione tale orbitale per passare da un'ibridazione  $sp^2$  ad un'ibridazione  $sp^3$ . In questo caso la base non è l'intero composto  $\text{CaO}$  ma solo  $\text{O}^{2-}$ . Lo zolfo non ha rotto gli orbitali  $d\pi$  in quanto non sono utili all'ibridazione.

Nel caso di  $\text{N}_2\text{O}_5$ , si deve vedere come  $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^+$ ; sarà solo  $\text{NO}_2^+$  a reagire con la base. Per esempio:



La reazione acido base è:  $\text{NO}_2^+ + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{NO}_3^-$  (reazione simile a  $\text{CO}_2 + \text{OH}^-$ )

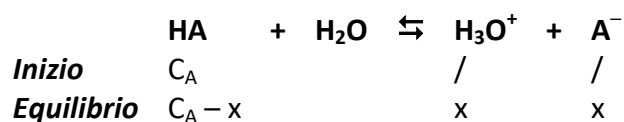
Composti simili a  $\text{N}_2\text{O}_5$ :  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

## Acidi e basi deboli

Generalmente possiamo parlare di **elettrolita**, cioè una sostanza che in acqua si dissocia. Possono essere distinti elettroliti forti, medi e deboli in base al loro grado di dissociazione. Gli acidi e le basi forti, in acqua, sono completamente dissociati e possono quindi essere considerati elettroliti forti. La dissociazione è determinata dalla costante d'equilibrio:  $K_A$  per gli acidi e  $K_B$  per le basi. In base al valore di tale costante possiamo distinguere:

- elettroliti forti:  $K > 10^{-3}$
- elettroliti medi:  $10^{-3} > K > 10^{-5}$
- elettroliti deboli:  $10^{-5} > K > 10^{-9}$
- elettroliti debolissimi:  $K < 10^{-9}$

Considerando la reazione  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ :



$$\text{Avremo che: } K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{x^2}{C_A - x}$$

Conoscendo quindi  $K_A$  e  $C_A$  è possibile ricavare  $x$  e quindi la concentrazione di  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Vengono però applicate delle semplificazioni: per acidi deboli  $C_A$  è molto elevata rispetto alla  $[H^+]$  che è molto bassa. Quindi possiamo considerare:

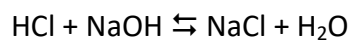
$$K_A = \frac{x^2}{C_A} \quad \Rightarrow \quad x = \sqrt{K_A C_A}$$

Tale approssimazione trova applicazione solo se  $K_A < 10^{-4}$  e  $C_A > 10^{-2} M$ . Per acidi con  $K_A$  compresa tra 1 e  $10^{-3}$ . L'approssimazione non è applicabile. Invece, per situazioni intermedie applica l'approssimazione ma, una volta calcolata  $x$  bisogna verificare che sia realmente trascurabile: si ritiene **trascurabile se  $x < 5\%$  di  $C_A$** .

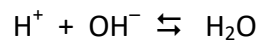
Per le basi in discorso è analogo!

## Reazioni tra acidi e basi

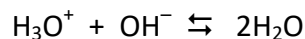
### Acidi forti e basi forti:



equivale a scrivere, secondo Arrhenius:



e secondo Brønsted:

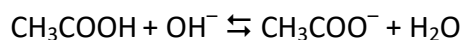


da tale equilibrio è possibile scrivere la **costante di neutralizzazione  $K_N$** :

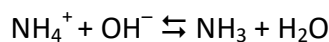
$$K_N = \frac{[H_2O]}{[H^+][OH^-]} = \frac{1}{[H^+][OH^-]} = \frac{1}{K_w} = 10^{14}$$

Tutte le reazioni tra acidi forti e basi forti sono spostate verso destra perché caratterizzate da una costante di neutralizzazione molto maggiore di uno ( $10^{14}$ ).

### Acidi deboli e basi forte:



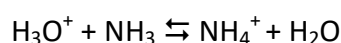
$$K_N = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH][OH^-]} = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \cdot \frac{1}{[H^+][OH^-]} = \frac{K_A}{K_w} = \frac{10^{-5}}{10^{-14}} = 10^9$$



$$K_N = \frac{[NH_3] \cdot [H^+]}{[NH_4^+][OH^-]} = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} \cdot \frac{1}{[H^+][OH^-]} = \frac{K_A}{K_w} = \frac{10^{-9}}{10^{-14}} = 10^5 = \frac{1}{K_B}$$

Anche in questi casi l'equilibrio è spostato verso destra in quando la costante di neutralizzazione è maggiore di 1.

### Acidi forti e basi deboli:



$$K_N = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3][H_3O^+]} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \cdot \frac{1}{[H_3O^+][OH^-]} = \frac{K_B}{K_w} = \frac{10^{-5}}{10^{-14}} = 10^9 = \frac{1}{K_A}$$

Anche in questo caso l'equilibrio è spostato verso destra in quanto la costante di neutralizzazione è maggiore di 1.

**Problema 10.1**

Calcolare il pH di una soluzione contenente 1.0 mg/L di HCN ( $K_a = 3 \cdot 10^{-10}$ )  $C_A = 3.7 \cdot 10^{-5} M$ .  
(6.98)

**Problema 10.2**

Calcolare quanta acqua deve essere aggiunta a 150.0 mL di una soluzione 2.00 M di acido fluoridrico affinché si abbia  $pH = 1.50$  ( $K_a = 7.40 \cdot 10^{-4}$ ).  
(72.2 ml)

**Grado di dissociazione**

Il grado di dissociazione ( $\alpha$ ) indica la frazione dissociata di un acido all'equilibrio. Per un acido forte o una base forte  $\alpha$  corrisponde al 1 (100%) e viene quindi chiamata **concentrazione analitica ( $C_A$ )** la concentrazione che avrebbe l'acido, o la base, se non fosse dissociato. Tale valore corrisponde alla concentrazione degli ioni  $H^+$  (per gli acidi) o  $OH^-$  (per le basi). Per un acido debole e una base debole  $C_A$  corrisponde alla somma delle concentrazioni di acido, o base, dissociata e non dissociata. Considerando l'equilibrio:



La concentrazione analitica  $C_A$  sarà data da:  $C_A = [HA] + [H^+]$ . *quindi  $[H^+] < C_A$*

Il grado di dissociazione è dato in primo luogo da:  $\alpha = \frac{[A^-]}{C_{HA}}$ .

Per calcolare il grado di dissociazione, vengono eseguite alcune approssimazioni:

1.  $[H^+] = [A^-]$  e vengono trascurati gli ioni  $H^+$  provenienti dalla dissociazione dell'acqua. Quindi

si avrà quindi: 
$$\alpha = \frac{[H^+]}{C_{HA}}$$

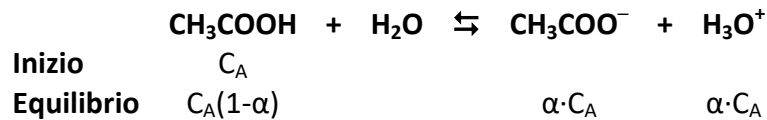
$$K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{[HA]}$$

2. Si considera  $[HA] = C_{HA}$ . Per cui:

$$K_A = \frac{[H^+]^2}{C_{HA}} \rightarrow [H^+]^2 = C_{HA} \cdot K_A \rightarrow [H^+] = \sqrt{C_{HA} \cdot K_A}$$

Da cui: 
$$\alpha = \frac{\sqrt{C_{HA} \cdot K_A}}{C_{HA}} = \sqrt{\frac{C_{HA} \cdot K_A}{C_{HA}^2}} = \sqrt{\frac{K_A}{C_{HA}}}$$

Tale relazione la possiamo ricavare anche in un altro modo. Consideriamo la dissociazione di un acido debole:

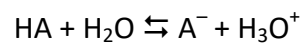


$$K_A = \frac{(\alpha \cdot C_A)^2}{C_A(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot C_A^2}{C_A(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot C_A}{1-\alpha}$$

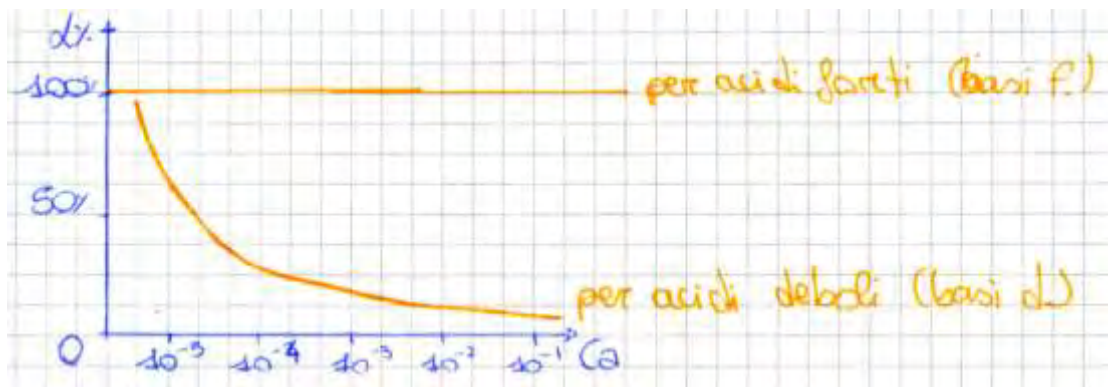
Se l'acido è molto debole avremo che  $1-\alpha = 1$ . Quindi:

$$K_A = \frac{\alpha^2 \cdot C_A}{1} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_A}{C_A}}$$

Considerando l'equilibrio di un acido in acqua, avremo:

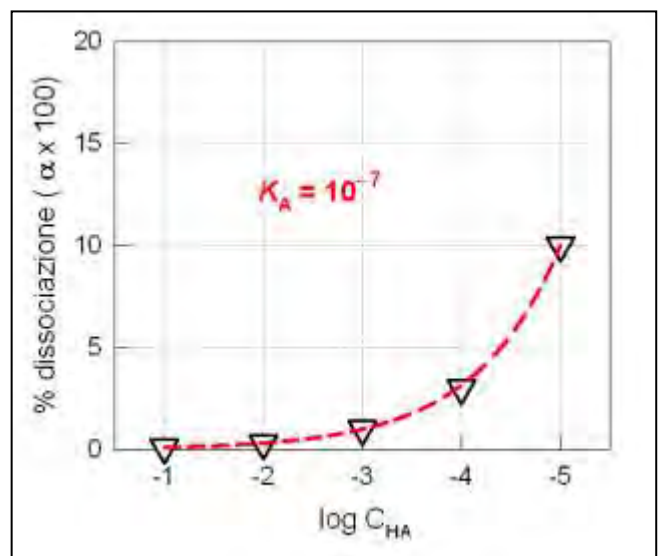


Diluire l'acido significa aumentare le molecole d'acqua; Secondo Le Chatelier, aumentando un reagente l'equilibrio si sposta verso i prodotti e ciò porta quindi ad una maggiore dissociazione. Potremo perciò dire che *la dissociazione aumenta con la diluizione*.



Considerando l'acido solfidrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) con  $K_A=10^{-7}$ :

$C_{\text{HA}}$	$\alpha$	$\alpha\%$
1	$\frac{\sqrt{10^{-7}}}{1} = \frac{\sqrt{10 \cdot 10^{-8}}}{1} \approx 3.2 \cdot 10^{-4}$	0.032%
$10^{-1}$	$\frac{\sqrt{10^{-7}}}{\sqrt{10^{-1}}} = \sqrt{10^{-6}} = 10^{-3}$	0.1%
$10^{-2}$	$\frac{\sqrt{10^{-7}}}{\sqrt{10^{-2}}} = \sqrt{10^{-5}} \approx 3.2 \cdot 10^{-3}$	0.32%
$10^{-3}$	$\frac{\sqrt{10^{-7}}}{\sqrt{10^{-3}}} = \sqrt{10^{-4}} = 10^{-2}$	1%
$10^{-4}$	$\frac{\sqrt{10^{-7}}}{\sqrt{10^{-4}}} = \sqrt{10^{-3}} \approx 3.2 \cdot 10^{-2}$	3.2%
$10^{-5}$	$\frac{\sqrt{10^{-7}}}{\sqrt{10^{-5}}} = \sqrt{10^{-2}} = 10^{-1}$	10%



**Problema 10.3**

Calcolare il pH di una soluzione 0.660M di un acido con  $K_a = 1.1 \cdot 10^{-2}$  e il grado di dissociazione  $\alpha$  dell'acido.

(1.1; 0.121)

**Problema 10.4**

In una soluzione 0.015M, una base debole è dissociata per lo 0.75%. Calcolare il pH e il pOH.

(10.05; 3.95)

**Soluzioni tamponi**

Una soluzione è definita tampone se contiene un acido debole e la sua base coniugata, o una base debole e il suo acido coniugato, in un rapporto di concentrazione 0,1 – 10:

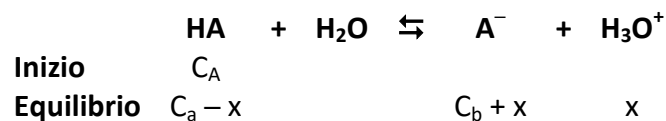
$$0,1 < \frac{C_A}{C_B} < 10$$

Tale soluzione presenta un equilibrio tra la forma acida e la forma basica e possiede, per questo, determinate proprietà:

- Il pH di un tampone non varia con la diluizione;
- Il pH rimane costante per piccole aggiunte di acidi forti o basi forti (si dice che il tampone ammortizza il pH)

In base alla coppia scelta per il tampone, il pH sarà mantenuto costante entro un certo intervallo. Per esempio, la coppia  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$  (acido debole + base coniugata) mantiene il pH intorno alla  $\text{p}K_a$  dell'acido debole; il tampone funziona tra  $\text{p}K_a+1$  e  $\text{p}K_a-1$ :  $\Delta\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$ .

In un equilibrio generico tra acido debole ( $C_a$ ) e base coniugata ( $C_b$ ), avremo:



$$K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = \frac{(C_b + x)x}{C_a - x}$$

Per  $x$  molto piccola l'equazione diventa:

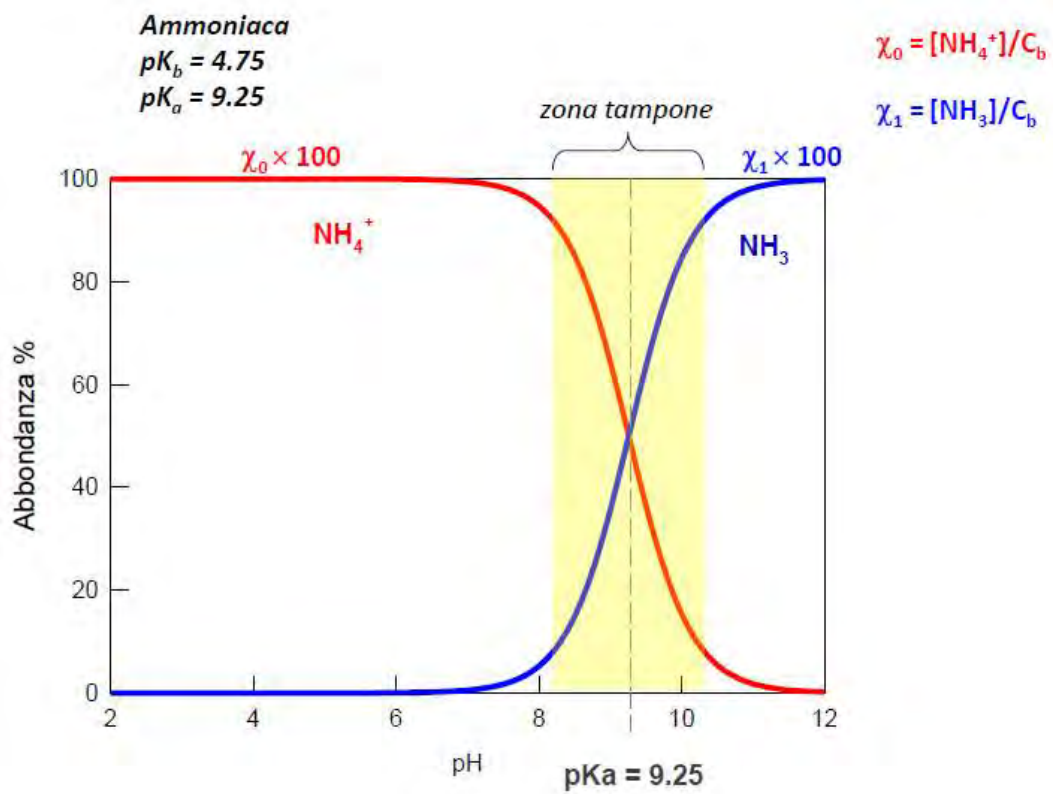
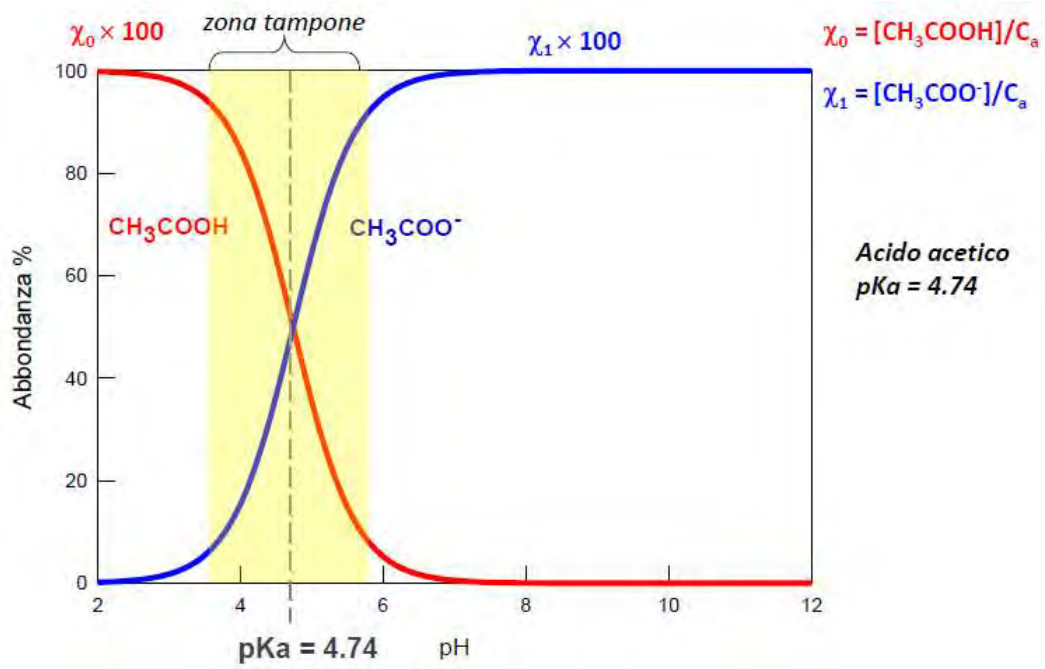
$$K_A = \frac{C_b}{C_a} \cdot x$$

Quindi:

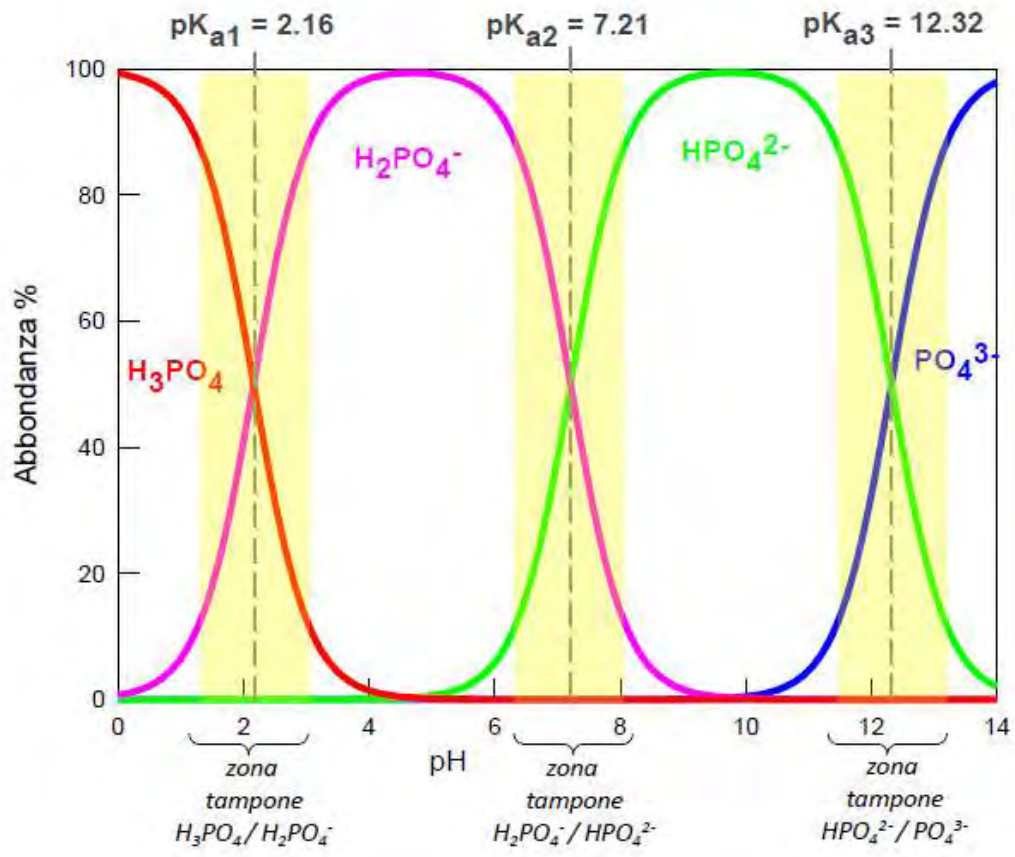
$$x = [H^+] = \frac{C_a \cdot K_A}{C_b}$$

Si ottiene quindi l'*equazione di Henderson-Hasselbach*:

$$pH = pK_A - \log \frac{C_a}{C_b}$$



Acido fosforico 1M



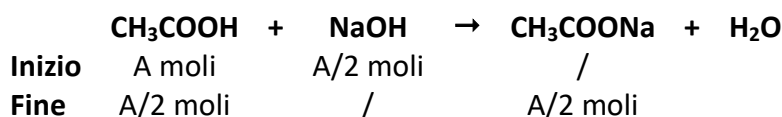


## Preparazione di soluzioni tampone

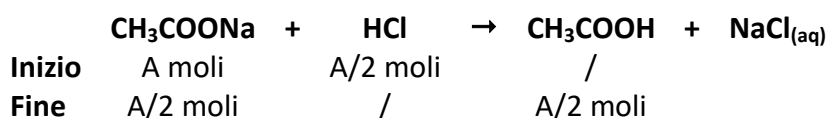
Supponiamo di voler preparare una soluzione tampone di  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ . Sappiamo che il  $\text{pK}_a = 4.74 = \text{pH}$ :  $\Delta\text{pH} = 3.74 - 5.74$ .

1. Mescolare ugual numero di moli di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e di  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

2. Nel caso in cui non si avesse disponibilità di  $\text{CH}_3\text{COONa}$ :



3. Nel caso in cui non si avesse disponibilità di  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :



### Problema 10.5

Calcolare il pH di una soluzione 0.321M in  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e 0.281M di  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . ( $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$ ).

(4.69)

### Problema 10.6

Calcolare la variazione di pH che si verifica per aggiunta di  $6.25 \cdot 10^{-3}$  mol di HCl a 1L della soluzione tampone dell'esercizio 10.5.

(4.66)

### Problema 10.7

Calcolare la variazione di pH che si verifica per diluizione di 100mL della soluzione tampone dell'esercizio 10.5 con 200mL di acqua.

### Problema 10.8

Una soluzione contiene acido acetico e acetato di sodio ( $K_a = 10^{-4.8}$ ). A quale valore di pH il rapporto di equilibrio tra le moli di acido indissociate e quelle dissociate è 0.010?

(6.79)

### Problema 10.9

Calcolare il pH di una soluzione ottenuta miscelando 300.0mL di soluzione 0.10 M di  $\text{KNO}_2$  ( $K_a = 5.13 \cdot 10^{-4}$ ) con 100.0mL di una soluzione 0.20N di HCl.

(2.99)

### Problema 10.10

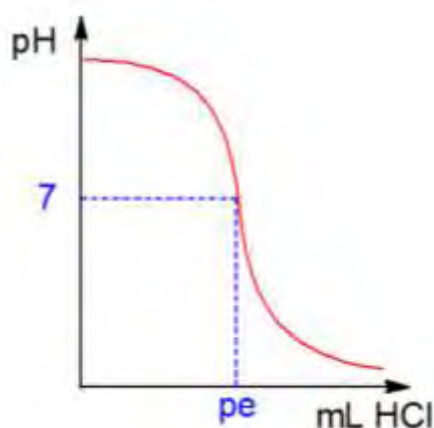
Calcolare il pH di una soluzione 0.10M in idrogeno carbonato di sodio e 0.050M in carbonato di sodio ( $\text{pK}_{a,1} = 6.21$ ;  $\text{pK}_{a,2} = 10.05$ ;  $\text{pK}_w = 13.86$ ).

(9.75)

## Titolazioni acido forte – base forte

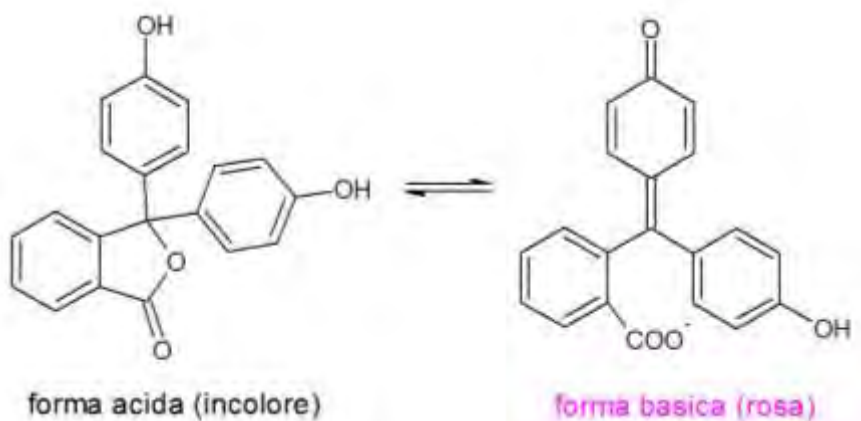
La titolazione acido base è un'operazione che permette di determinare la concentrazione (detto anche *titolo*) di una soluzione incognita di un acido che viene fatto reagire con una soluzione standard di base (ma anche il contrario: determinare il titolo di una base mediante un acido a titolo noto). La reazione che decorre prende il nome di **reazione di neutralizzazione**.

Supponiamo di titolare una soluzione di NaOH (titolo incognito) con una soluzione di HCl a titolo noto. L'andamento del pH in funzione dei mL aggiunti di HCl sarà:



**pe** corrisponde al **punto di equivalenza** cioè quel punto in cui le mole di acido sono uguali alle mole di base. All'inizio abbiamo solo base, quindi un pH alto. Man mano che aggiungiamo HCl il pH diminuisce lentamente. In prossimità del punto di equivalenza si ha invece una brusca diminuzione di pH che poi torna a scendere molto lentamente. Tale curva è quindi caratterizzata da un flesso che corrisponde proprio al volume necessario per neutralizzare la quantità di base iniziale.

Al fine di poter valutare il punto di equivalenza è necessario l'utilizzo di un indicatore, cioè di una sostanza acida o basica debole che, reagendo con il più piccolo eccesso di acido o base aggiunti, dopo il punto di equivalenza, è in grado di far variare la colorazione della soluzione. La scelta dell'indicatore è correlata al pH del punto di equivalenza. Nel caso della titolazione vista sopra, l'indicatore utilizzato è la **fenolftaleina**. Il cambiamento di colorazione è dovuto alla variazione di geometria:



**Problema 10.11**

Una soluzione 0.200M di NaOH viene titolata con HCl 0.200M. Calcolare il pH della soluzione dopo l'aggiunta, a 50mL della soluzione di NaOH, dei seguenti volumi di HCl: 30.0mL, 45.0mL, 49.9mL, 50.0mL e 50.1mL.

**Problema 10.12**

100.0mL di una soluzione di HCl, 0.100M, vengono titolati con una soluzione 0.200M di KOH. Calcolare il pH della soluzione dopo l'aggiunta dei seguenti volumi di KOH: 20.0mL, 40.0mL, 50.0mL e 60.0mL.

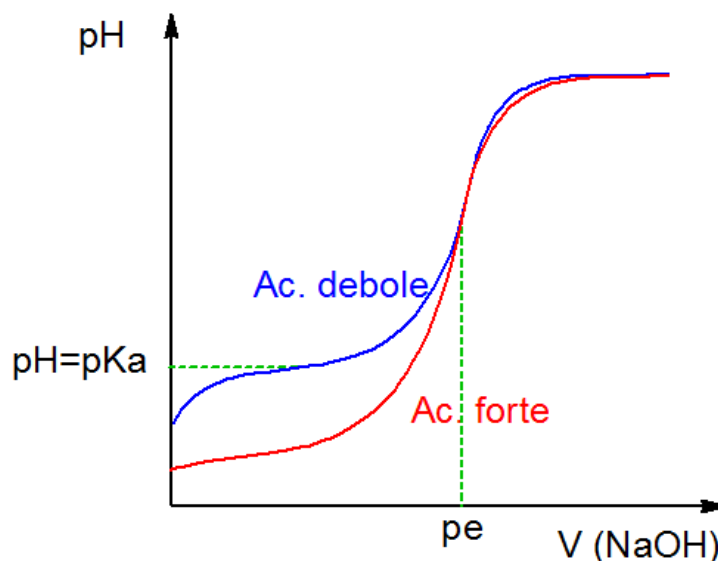
**Problema 10.13**

Una soluzione di Ba(OH)<sub>2</sub>, a concentrazione incognita viene titolata con una soluzione 0.100M di HCl. Si raggiunge pH=7.00 dopo l'aggiunta di 60.0mL di HCl a 50.0mL di idrossido di bario. Calcola il titolo della soluzione di idrossido di bario.

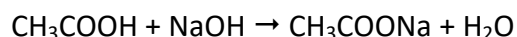
(6.00·10<sup>-2</sup>)

**Titolazioni acido debole– base forte (acido forte – base debole)**

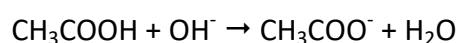
Una tipica reazione tra acido debole e base forte è illustrata qui di seguito.



Se l'acido debole, per esempio, acido acetico e la base forte impiegata nella titolazione è NaOH, la reazione che si produce in seguito all'aggiunta della base è la seguente:



In forma ionica, questa equazione diventa:



L'acido acetico viene scritto come tale in quanto elettrolita debole e quindi pochissimo dissociato.

Sia dall'equazione scritta in forma molecolare che da quella scritta in forma ionica risulta che, al raggiungimento del punto di equivalenza, la soluzione contiene solo  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , ossia un sale di un acido debole e di una base forte e il suo pH è, di conseguenza, maggiore di 7.

Sulla curva di titolazione, il punto di equivalenza si trova a metà del tratto di ripida ascesa del pH. Il volume di titolante corrispondente, letto sull'asse delle ascisse, consente di ricavare la concentrazione della soluzione di  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Risulta infatti che, al punto di equivalenza:

$$(V \cdot M)_{\text{NaOH}} = (V \cdot M)_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

Essendo noti  $M$  ( $\text{NaOH}$ ) e  $V$  ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) ed essendo stato ricavato sperimentalmente  $V$  di  $\text{NaOH}$ , si ricava:

$$M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{(V \cdot M)_{\text{NaOH}}}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

È opportuno notare che la curva di titolazione di un acido debole con una base forte differisce dalla curva di titolazione di un acido forte con una base forte nel tratto che precede il raggiungimento del punto di equivalenza mentre, dopo il punto di equivalenza, le due curve coincidono. Nella titolazione dell'acido debole, infatti, il pH iniziale, a parità di concentrazione dell'acido, è maggiore rispetto a quello dell'acido forte e questo è implicito nella definizione di acido debole come acido che si dissocia solo parzialmente in soluzione. In seguito all'aggiunta della base, il pH cresce, prima più rapidamente e poi più lentamente. Questo comportamento trova una spiegazione logica poiché l'addizione della base forte all'acido debole determina una parziale trasformazione dell'acido nel sale corrispondente. Nell'esempio scelto della titolazione di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  con  $\text{NaOH}$ , ciò significa che parte dell'acido acetico viene trasformato in acetato di sodio. Quando la concentrazione del sale diventa comparabile con quella dell'acido residuo, la soluzione è una soluzione tampone il cui pH varia poco in seguito all'aggiunta della base forte. Il punto di flesso, presente in questa prima parte della curva, corrisponde al punto di pendenza minima e quindi di minima variazione del pH in seguito all'aggiunta dell'acido. Quando la concentrazione dell'acido debole sarà uguale alla concentrazione del suo sale, si avrà:  $\text{pH} = \text{pK}_a$ . Quindi, la curva di titolazione consente anche una determinazione approssimata della costante di dissociazione dell'acido debole titolato.

#### **Problema 10.14**

Una soluzione di  $\text{NH}_3$  0.200M ( $K_b=1.79 \cdot 10^{-5}$ ) viene titolata con  $\text{HCl}$  0.200M. Calcola i valori di pH della soluzione dopo l'aggiunta, a 50.0mL di ammoniaca, dei volumi di  $\text{HCl}$ : 30.0mL, 45.0mL, 49.9mL, 50.0mL e 50.1mL.

#### **Problema 10.15**

Una soluzione 0.500M di acido acetico viene titolata con una soluzione 0.100M di  $\text{KOH}$ . Calcola il pH della soluzione dopo l'aggiunta, a 30.0mL di tale soluzione, dei seguenti volumi di  $\text{KOH}$ : 30.0mL, 60.0mL, 100.0mL e 150.0mL.

**Problema 10.16**

Calcola il pH al punto di equivalenza quando 30.0mL di una soluzione di CH<sub>3</sub>COOH 0.300M sono titolati con una soluzione 0.200M di NaOH. ( $K_a = 1.76 \cdot 10^{-5}$ ; si considerino i volumi additivi)

(8.917)

**Problema 10.17**

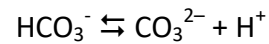
Calcola il pH al punto di equivalenza quando 40.0mL di ammoniaca 0.200M sono titolati con HCl 0.100M. ( $K_b = 1.79 \cdot 10^{-5}$ )

(5.214)

**Per acidi poliprotici:**



$$K_{A1} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} = 10^{-3.8}$$



$$K_{A2} = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} = 10^{-8.3}$$

