

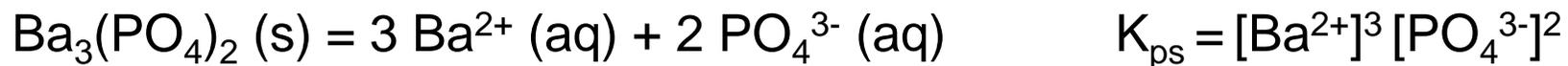
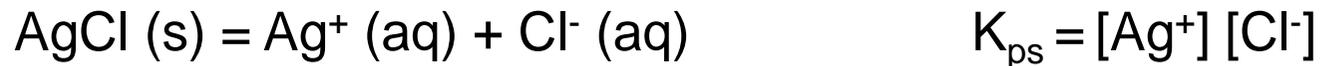
# Equilibri di solubilità

Abbiamo visto che alcuni sali sono poco solubili. Abbiamo anche detto che la solubilità non va confusa con la dissociazione; quasi tutti i sali sono degli elettroliti forti, per cui anche i sali poco solubili sono completamente dissociati

Allora, l'equazione chimica che descrive la solubilizzazione di un sale, ad esempio  $\text{BaSO}_4$ , può essere scritta nella forma:



Anche per l'equilibrio di solubilità vale la legge dell'azione di massa nella sua forma usuale. La costante di equilibrio prende il nome di **prodotto di solubilità** e viene spesso indicata col simbolo  $K_{ps}$ . Esempi:



La concentrazione del solido puro è costante ed è inclusa nel valore di  $K_{ps}$ .

# Equilibri di solubilità

La legge dell'azione di massa vale solo quando un processo chimico si trova in condizioni di equilibrio: la dissoluzione di un soluto in un solvente raggiunge l'equilibrio quando la velocità di dissoluzione viene uguagliata da quella di riagggregazione. In tali condizioni, la quantità di soluto disciolto è massima e la soluzione si dice satura. Se ne conclude che l'espressione del prodotto di solubilità è valida **solo in condizioni di saturazione**.

Ricordiamo che una condizione sufficiente per poter dire che una soluzione è satura è che sia presente del soluto indisciolto (il cosiddetto **corpo di fondo**).

# Equilibri di solubilità

Gli equilibri di solubilità si trattano nel modo usuale. Ad esempio, quali saranno le concentrazioni di equilibrio degli ioni  $\text{Ca}^{2+}$  e degli ioni  $\text{PO}_4^{3-}$  in una soluzione satura di  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ottenuta aggiungendo sufficiente solido in acqua?



$t = 0$

0

0

$t = \infty$

$[\text{Ca}^{2+}]$

$2 / 3 [\text{Ca}^{2+}]$

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ca}^{2+}]^3 (2 / 3 [\text{Ca}^{2+}])^2 = 4 / 9 [\text{Ca}^{2+}]^5$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = (9 / 4 K_{\text{ps}})^{1/5}$$

# Equilibri di solubilità

La direzione in cui si muove un equilibrio di solubilità a partire da una certa condizione iniziale si discute, come abbiamo già visto in generale, sulla base del quoziente di reazione.

Se poniamo un sale poco solubile in acqua pura, le concentrazioni iniziali degli ioni in soluzione sono nulle e quindi il quoziente di reazione vale zero: il solido si scioglierà producendo ioni fino a che il quoziente di reazione passa da 0 al valore di  $K_{ps}$ . Il sistema raggiunge così l'equilibrio e la soluzione è satura.

Se la quantità di solido posto in acqua non è sufficiente a produrre le concentrazioni ioniche prescritte dalla legge dell'azione di massa, il quoziente di reazione non riesce a crescere fino al valore dovuto e il sistema non raggiunge l'equilibrio perchè il solido viene completamente consumato. La soluzione si dice insatura e la legge dell'azione di massa non vale.

# Equilibri di solubilità

Se invece di porre il sale poco solubile in acqua, partiamo dai suoi ioni (**ad esempio mescolando due soluzioni ciascuna contenente uno ione costituente il sale poco solubile**), bisogna valutare il quoziente di reazione iniziale,  $Q_0$ .

$$Q_0 > K_{ps}$$

La soluzione è **soprasatura**. Il quoziente di reazione è troppo grande: precipiterà un po' di solido facendo diminuire le concentrazioni ioniche fino a che si arriva all'equilibrio ( $Q_0 = K_{ps}$ ).

$$Q_0 = K_{ps}$$

La soluzione è satura. Il sistema è già all'equilibrio.

$$Q_0 < K_{ps}$$

La soluzione è insatura. Il sistema non è all'equilibrio e il quoziente di reazione è troppo piccolo. Tuttavia, siccome non c'è solido indisciolto che possa aumentare le concentrazioni ioniche, il sistema non ha modo di raggiungere l'equilibrio e la legge dell'azione di massa non è applicabile.

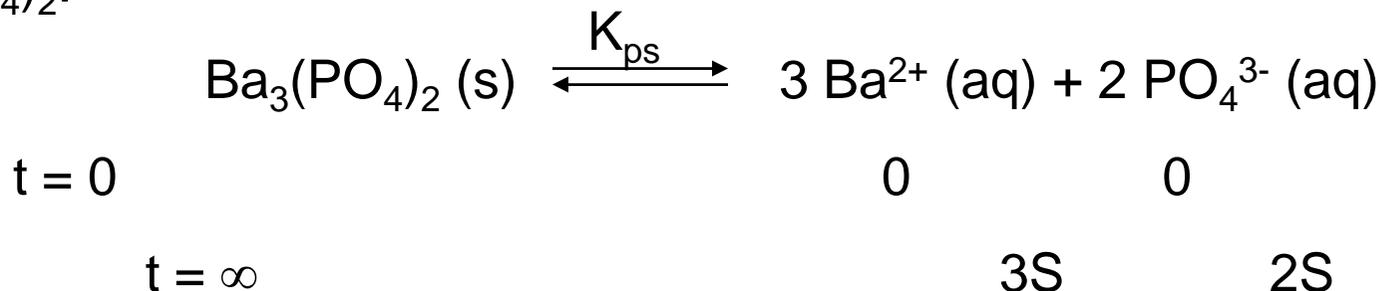
# Equilibri di solubilità

La solubilità di un sale poco solubile è definita come la massima quantità del sale che si può sciogliere in una data quantità di solvente. Ciò equivale a dire che la solubilità coincide con la concentrazione di sale sciolto in una sua soluzione satura.

Siccome in una soluzione satura vale la legge dell'azione di massa, la solubilità può essere facilmente calcolata se il prodotto di solubilità è noto: infatti le concentrazioni ioniche sono in relazione con la concentrazione di sale disciolto tramite la stechiometria della reazione di dissoluzione.

Esempio.

Sapendo che per  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  si ha  $3.4 \cdot 10^{-23}$ , calcolare la solubilità di  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ .



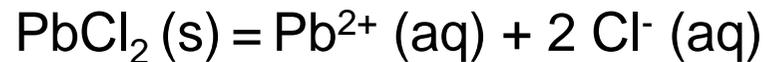
$$K_{\text{ps}} = (3S)^3 \cdot (2S)^2 \qquad 27S^3 \cdot 4S^2 = K_{\text{ps}} \qquad 108 S^5 = K_{\text{ps}} \qquad S = (K_{\text{ps}} / 108)^{1/5}$$

# Equilibri di solubilità

Naturalmente, anche l'inverso è vero: cioè, dalla misura sperimentale della solubilità si può ricavare il prodotto di solubilità.

Esempio.

Sapendo che in una soluzione satura di  $\text{PbCl}_2$  si ha  $[\text{Pb}^{2+}] = 1.62 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , calcolare  $K_{\text{ps}}$  per  $\text{PbCl}_2$ .



$$\begin{aligned} K_{\text{ps}} &= [\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 \\ &= [\text{Pb}^{2+}] (2[\text{Pb}^{2+}])^2 \\ &= 4 [\text{Pb}^{2+}]^3 \\ &= 1.7 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

# Equilibri di solubilità: Ione comune

Gli equilibri di solubilità, come qualsiasi altro tipo di equilibrio chimico, reagiscono alle perturbazioni esterne in accordo con il principio di Le Chatelier.

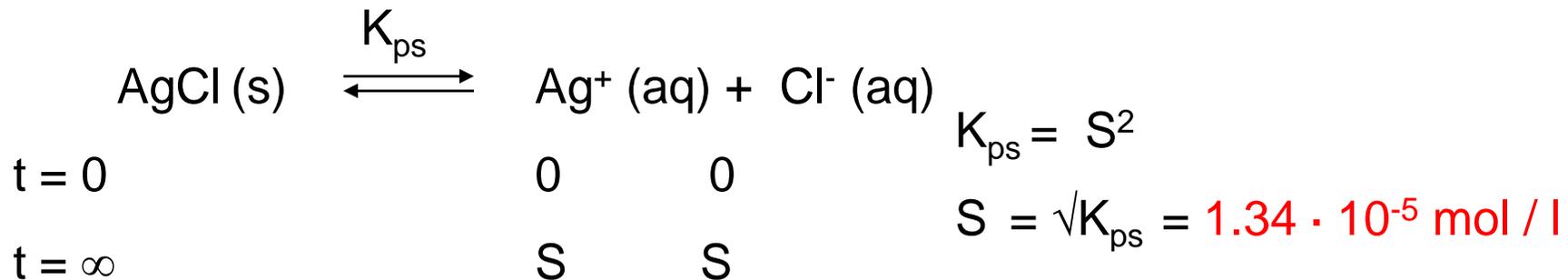
In particolare, per quanto riguarda le concentrazioni ioniche in soluzione, l'equilibrio di dissoluzione si sposterà verso sinistra o verso destra a seconda che la concentrazione di uno o entrambi gli ioni generati dal sale poco solubile venga aumentata o diminuita, rispettivamente.

Sulla base di ciò, ad esempio, si può prevedere che la solubilità di un sale poco solubile in una soluzione contenente già una certa concentrazione di uno o entrambi gli ioni costituenti sarà inferiore alla solubilità in acqua pura. Questo effetto viene spesso chiamato **effetto dello ione comune**.

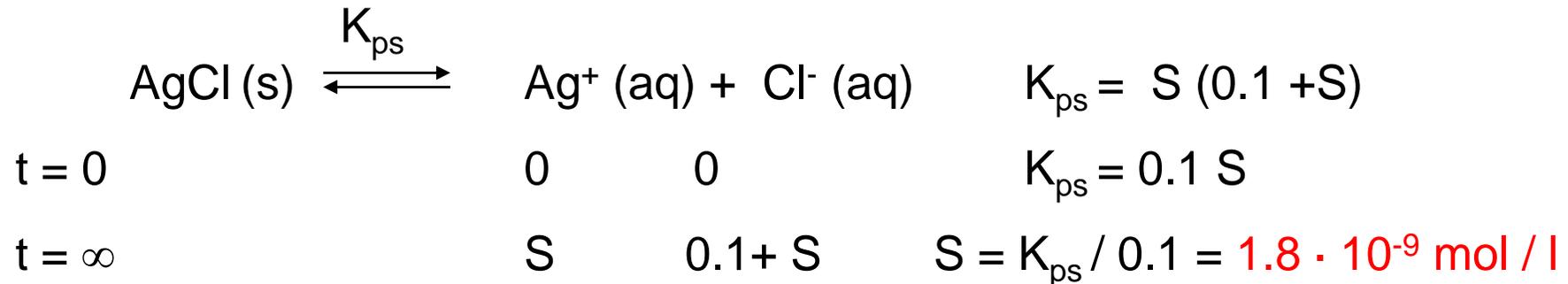
## Ione comune: esempio

Confrontare la solubilità di  $\text{AgCl}$  ( $K_{ps} = 1.8 \cdot 10^{-10}$ ) in acqua pura e in una soluzione 0.1 M di  $\text{NaCl}$ .

In acqua pura si ha:



Nella soluzione di  $\text{NaCl}$  si ha:



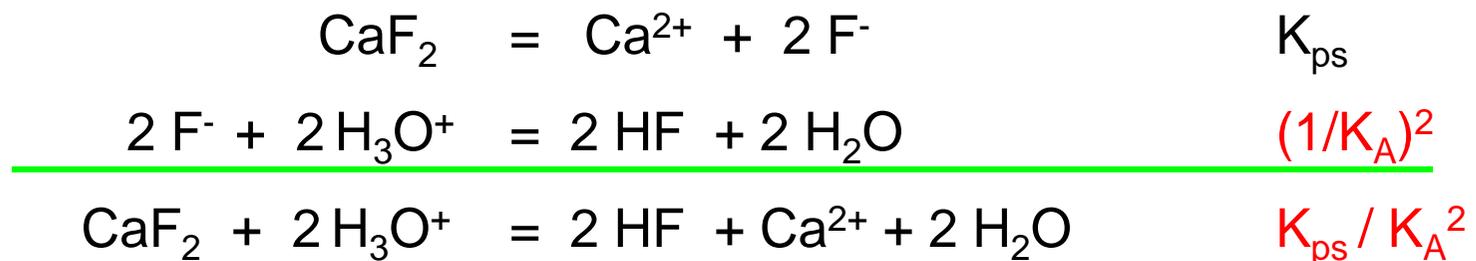
Siccome  $K_{ps} \rightarrow 0$ , possiamo assumere che gli ioni  $\text{Cl}^-$  provenienti dal sale poco solubile siano trascurabili in confronto a quelli preesistenti in soluzione:  $0.1 + S \approx 0.1$ .

# Solubilità e pH

La solubilità di molti composti ionici è influenzata dal pH della soluzione. In generale, il pH influenza la solubilità di un composto ionico quando uno o entrambi gli ioni che lo costituiscono possono reagire con  $\text{H}_3\text{O}^+$  o  $\text{OH}^-$ .

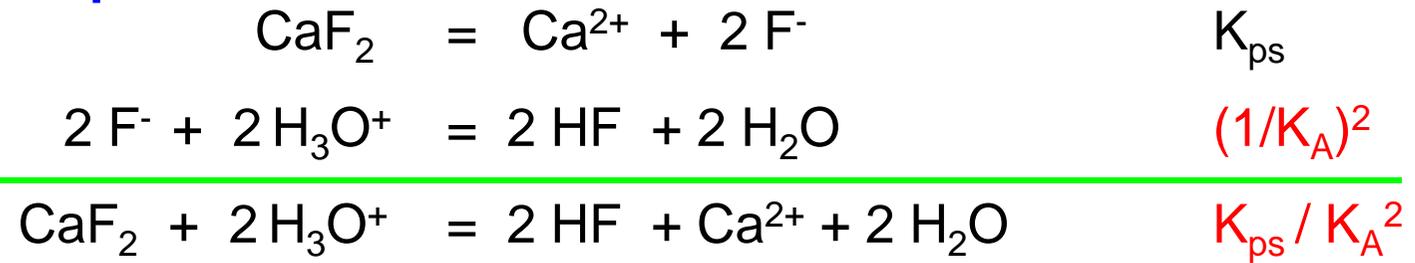
Molti idrossidi sono poco solubili ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ). L'influenza del pH sulla solubilità di questi composti è riconducibile all'effetto dello ione comune: chiaramente, per il principio di Le Chatelier, la solubilità di questi idrossidi aumenta al diminuire del pH.

Molti sali contengono come anione la base coniugata di un acido debole (acetati, solfuri, carbonati, fosfati): la loro solubilità è influenzata dal pH in quanto l'anione reagisce con gli ioni idronio:



In base al principio di Le Chatelier, il sale si scioglie in misura maggiore per cercare di compensare il consumo di anione causato dalla reazione con gli ioni idronio. In generale, dunque, la solubilità dei sali contenenti l'anione di un acido debole aumenta al diminuire del pH .

# Solubilità e pH



HA acido debole  $K_A =$  piccola

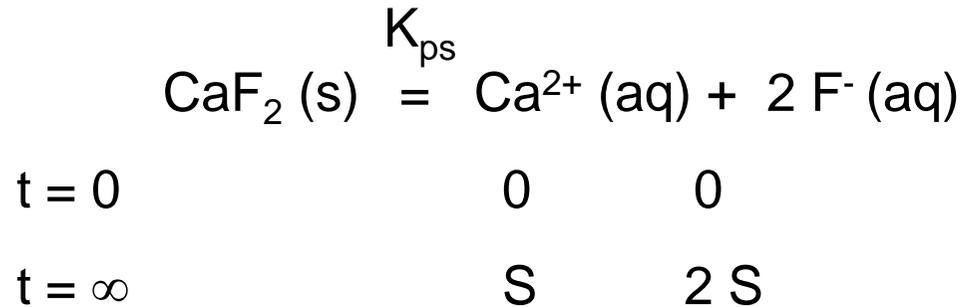
$(1/K_A)^2 =$  molto grande

Equilibrio spostato a destra

## Solubilità e pH: esempio

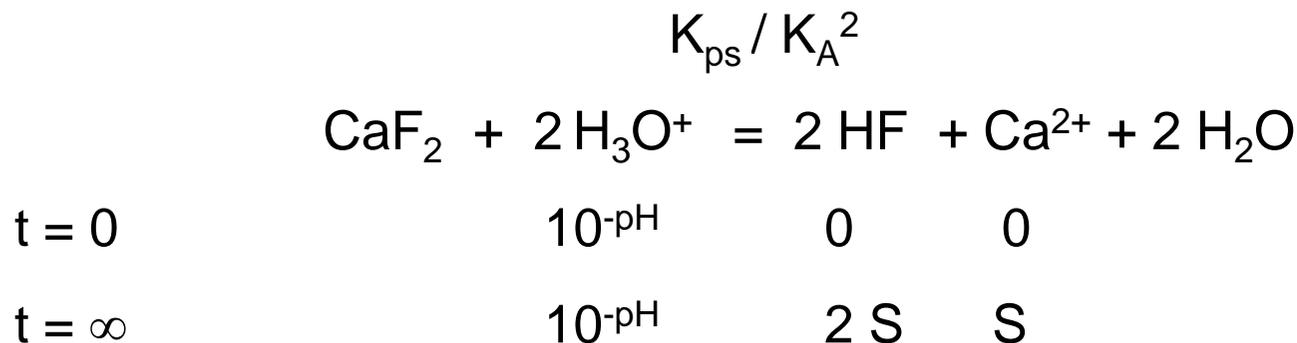
Confrontare la solubilità di  $\text{CaF}_2$  in acqua pura e in una soluzione tampone a  $\text{pH} = 1$ . Per  $\text{CaF}_2$  si ha  $K_{\text{ps}} = 3.9 \cdot 10^{-11}$ , per  $\text{HF}$  si ha  $K_{\text{A}} = 6.8 \cdot 10^{-4}$ .

In acqua pura:



$$K_{\text{ps}} = S(2S)^2 \quad S = (K_{\text{ps}} / 4)^{1/3} = 2.14 \cdot 10^{-4} \text{ mol / l}$$

A  $\text{pH} = 1$  si ha:



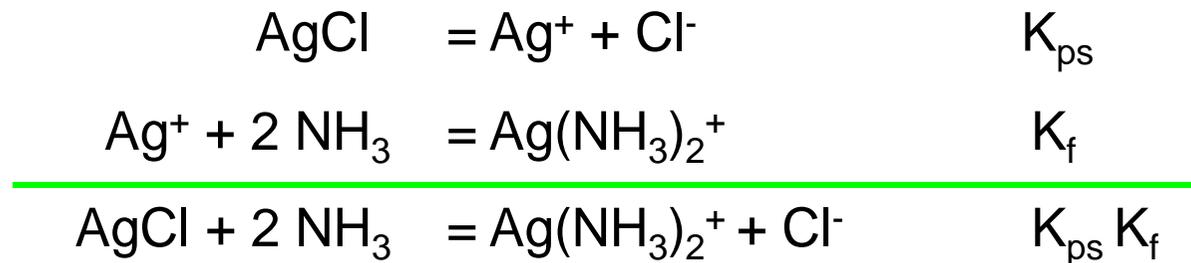
$$K_{\text{ps}} / K_{\text{A}}^2 = S (2S)^2 / (10^{-\text{pH}})^2 = 4S^3 / 10^{-2\text{pH}}$$

$$S = ((K_{\text{ps}} 10^{-2\text{pH}}) / (4 K_{\text{A}}^2))^{1/3} = 5.95 \cdot 10^{-3} \text{ mol / l}$$

# Solubilità e complessazione

Quando il catione di un sale è un acido di Lewis, esso può reagire con delle basi (di Lewis) presenti in soluzione per dare un complesso acido base. Tale reazione consuma il catione e quindi sposta l'equilibrio di solubilità verso destra.

Ad esempio, la solubilità di AgCl è maggiore in presenza di ammoniaca, a causa della formazione del complesso argento diammino:



# Idrolisi

Col termine **idrolisi** si intende generalmente la reazione per cui il pH di una soluzione varia in seguito all'aggiunta di un sale.

In realtà, come vedremo, l'idrolisi non è altro che una reazione acido base per nulla diversa da quelle che abbiamo finora discusso.

Abbiamo visto che i sali sono composti ionici costituiti da un catione proveniente da una base e da un anione proveniente da un acido (ad esempio, NaCl,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ).

Alla luce della definizione di acidi e basi di Lowry e Brønsted, possiamo dire che un sale è costituito dall'acido coniugato di una base e dalla base coniugata di un acido. Ad esempio,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  è costituito dal catione  $\text{NH}_4^+$ , che è l'acido coniugato della base  $\text{NH}_3$ , e dall'anione  $\text{NO}_3^-$ , che è la base coniugata dell'acido  $\text{HNO}_3$ .

Nota: nel caso di NaCl, la situazione non è così ben definita, perché se è vero che  $\text{Cl}^-$  è la base coniugata di HCl, il catione proviene da NaOH, in cui la vera base è, secondo Lowry e Brønsted, lo ione  $\text{OH}^-$ , il cui acido coniugato è  $\text{H}_2\text{O}$ . Vedremo, tuttavia, che molti cationi metallici, tranne quelli dei metalli alcalini e alcalino terrosi, si comportano come degli acidi.

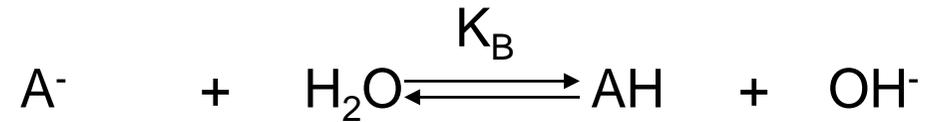
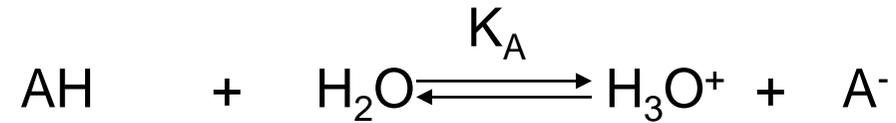
# Idrolisi

La cosa importante è realizzare che, in definitiva, un sale è costituito da due specie ioniche che hanno (o perlomeno possono avere) carattere acido o basico; i sali sono in genere elettroliti forti e quindi le loro soluzioni acquose contengono gli ioni da cui sono formati. Siccome tali ioni possono cedere o acquistare protoni dall'acqua, non stupisce che la dissoluzione di molti sali in acqua comporti una variazione del pH.

Per entrare più in dettaglio, ricordiamo che in una coppia coniugata acido base maggiore è la forza della specie acida e minore è la forza della specie basica e viceversa.

Questo può essere visto in modo quantitativo avendo introdotto la costante di autoionizzazione dell'acqua. Consideriamo la coppia coniugata generica  $AH / A^-$  e indichiamo con  $K_A$  la costante di ionizzazione acida della forma acida e con  $K_B$  la costante di ionizzazione basica della forma basica:

# Idrolisi



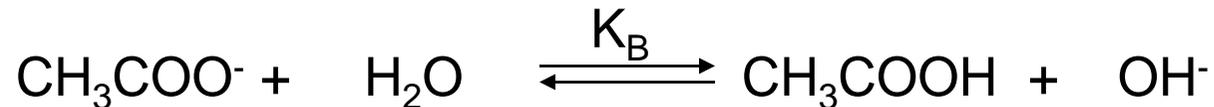
Si può vedere facilmente che le due costanti di ionizzazione non sono indipendenti:

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

Questa relazione esprime quantitativamente quello che avevamo già detto a parole: le forze della forma acida e basica di una coppia coniugata, espresse dalle rispettive costanti di ionizzazione, sono inversamente proporzionali.

## Idrolisi: $\text{CH}_3\text{COONa}$

Consideriamo allora una soluzione di  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . L'acetato di sodio è un elettrolita forte e quindi, sciolto in acqua, si dissocierà completamente producendo quantità stechiometriche di ioni  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  e  $\text{Na}^+$ . Come abbiamo accennato, lo ione  $\text{Na}^+$  non ha caratteristiche acide e quindi non avrà tendenza a variare il pH della soluzione. Tuttavia, lo ione acetato, come base coniugata di un acido debole ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), sarà moderatamente forte e quindi acquisterà protoni dall'acqua secondo:



Questo equilibrio si tratta in modo identico a quanto già visto per il caso del pH di una soluzione contenente una base debole: in realtà, dal punto di vista di Lowry e Brönsted, non c'è alcuna differenza fra i due casi!

L'unica avvertenza è che la costante di ionizzazione basica dello ione acetato non viene generalmente data: essa si ricava immediatamente dalla costante di ionizzazione acida dell'acido acetico:  $K_B = K_w / K_A$ .

## Idrolisi: $\text{CH}_3\text{COONa}$

Siccome  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  è una base, le soluzioni di  $\text{CH}_3\text{COONa}$  saranno basiche.

Esempi analoghi riguardano tutte le soluzioni di **sali di acidi deboli contenenti cationi alcalini o alcalino terrosi** ( $\text{NaF}$ ,  $\text{MgC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{KCN}$ )

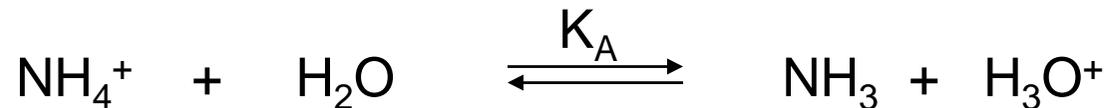
Nei sali derivanti da acidi forti, come  $\text{NaCl}$ , l'anione che si forma in seguito alla dissociazione elettrolitica, in questo caso lo ione  $\text{Cl}^-$ , è una base debolissima, in quanto coniugata di un acido forte ( $\text{HCl}$ ): conseguentemente, la sua tendenza ad acquistare protoni dall'acqua sarà trascurabile. **Gli anioni provenienti da acidi forti non danno idrolisi.**

## Idrolisi: $\text{NH}_4\text{Cl}$

Consideriamo ora il caso parallelo a quello appena visto: un sale che contiene l'acido coniugato di una base debole, ad esempio  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

In seguito alla dissociazione elettrolitica del sale, si formano in soluzione quantità stechiometriche di ioni  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{Cl}^-$ . Lo ione  $\text{Cl}^-$ , in quanto base coniugata di un acido molto forte, in pratica non reagisce con l'acqua.

Lo ione  $\text{NH}_4^+$ , invece, come acido coniugato di una base debole ( $\text{NH}_3$ ), reagisce apprezzabilmente con l'acqua secondo:



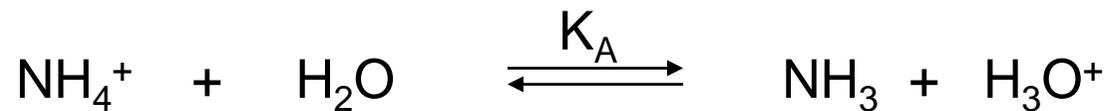
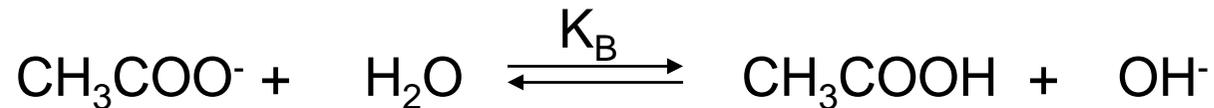
Si ricade così nel caso già trattato del calcolo del pH in una soluzione contenente un acido debole. Di nuovo, generalmente la costante di ionizzazione acida dello ione  $\text{NH}_4^+$  non viene data, ma essa si ricava dalla costante di ionizzazione basica dell'ammoniaca:  $K_A = K_w / K_B$ .

Da quanto detto segue che le soluzioni di **sali che contengono l'acido coniugato di una base debole** (e la base coniugata di un acido forte) avranno un pH acido ( $< 7$ ).

## Idrolisi: $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

Un sale può essere costituito da due ioni capaci entrambi di dare idrolisi. Ad esempio,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  si dissocia per dare quantità stechiometriche di ioni  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  e  $\text{NH}_4^+$ .

Si è appena visto che entrambi questi ioni reagiscono con l'acqua:



L'idrolisi dello ione acetato tende a far aumentare il pH mentre quella dello ione ammonio tende a farlo diminuire. Il pH di equilibrio dipenderà dalla grandezza relativa delle due costanti di equilibrio implicate.

# Soluzioni tampone

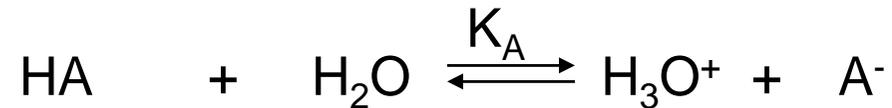
Sono soluzioni il cui pH varia di poco in seguito ad aggiunte moderate di acidi o basi. Le soluzioni tampone sono molto importanti in moltissimi processi biologici. Una tipica soluzione tampone è una soluzione che contiene **una apprezzabile concentrazione di un acido debole e della sua base coniugata** oppure **di una base debole e del suo acido coniugato**.

Per illustrare il calcolo del pH in una soluzione tampone, consideriamo una soluzione contenente una concentrazione  $C_{HA}^0$  dell'acido debole HA e una concentrazione  $C_{NaA}^0$  del suo sale sodico.

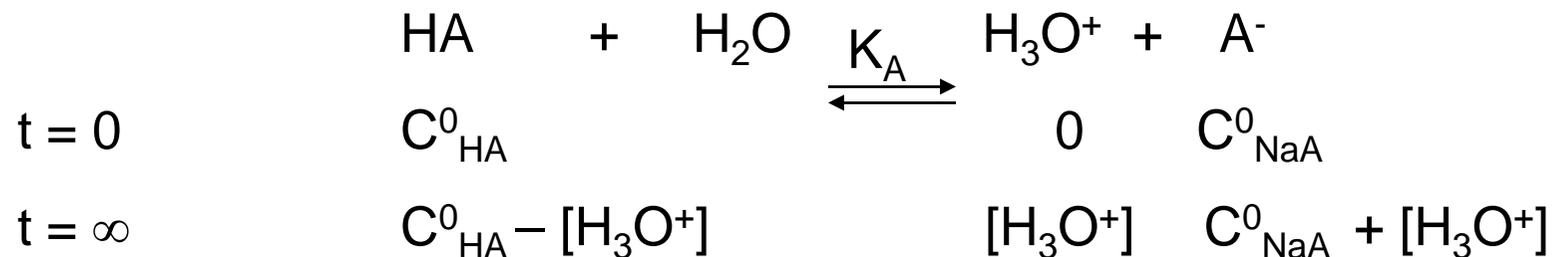
Il sale sodico dell'acido debole si dissocia completamente producendo una quantità stechiometrica di ioni  $Na^+$  e ioni  $A^-$ . Questi ultimi, come abbiamo già detto in precedenza, hanno proprietà acido base scarsissime, per cui saranno degli ioni spettatori. In definitiva, appena la soluzione è preparata, essa contiene una concentrazione  $C_{HA}^0$  dell'acido debole e una concentrazione  $C_{NaA}^0$  della sua base coniugata.

L'acido debole e la sua base coniugata sono interconvertiti dalla reazione di ionizzazione acida:

# Soluzioni tampone



Il calcolo del pH di questa soluzione non presenta nulla di nuovo rispetto a quanto già visto per gli equilibri in generale. Impostiamo la tabella che mostra la situazione di partenza e quella all'equilibrio:



Come al solito, assumiamo che gli ioni idronio provenienti dall'autoionizzazione dell'acqua si possano trascurare. In tale ipotesi, la reazione di ionizzazione dell'acido debole deve procedere necessariamente verso destra per il raggiungimento dell'equilibrio.

Ponendo come incognita la concentrazione degli ioni idronio all'equilibrio, le concentrazioni di equilibrio dell'acido e della sua base coniugata sono espresse come mostrato.

# Soluzioni tampone

Le tre concentrazioni di equilibrio devono soddisfare la legge dell'azione di massa:

$$K_A = \frac{[H_3O^+](C_{NaA}^0 + [H_3O^+])}{C_{HA}^0 - [H_3O^+]}$$

L'equazione risultante può essere risolta per ottenere la concentrazione di ioni idronio.

Se le concentrazioni di acido e sale sono sufficientemente grandi, siccome l'acido è debole e quindi  $K_A \rightarrow 0$ , la concentrazione di acido consumato e quella di anione formato (entrambe numericamente uguali a  $[H_3O^+]$ ) possono essere trascurate in confronto ai rispettivi valori iniziali. Alla bontà di questa approssimazione contribuisce il fatto che è presente una concentrazione iniziale apprezzabile di anione, che reprime l'equilibrio di ionizzazione dell'acido debole verso sinistra in base al principio di Le Chatelier. In questa ipotesi semplificativa, la legge dell'azione di massa assume una forma particolarmente semplice:

$$K_A = \frac{[H_3O^+]C_{NaA}^0}{C_{HA}^0}$$

# Soluzioni tampone

Tale espressione può essere posta in forma logaritmica:

$$pH = pK_A - \log \frac{C_{HA}^0}{C_{NaA}^0}$$

L'espressione ricavata per il pH della soluzione tampone considerata (cioè acido debole/base coniugata) mostra che il pH è determinato dal  $pK_A$  dell'acido debole e può essere leggermente modificato variando il rapporto delle concentrazioni di acido e sale.

Ad esempio, la costante di ionizzazione acida dell'acido acetico è  $K_A = 1.8 \cdot 10^{-5}$   $pK_A = 4.74$ . Se si prepara una soluzione tampone contenente  $CH_3COOH$  0.1 M e  $CH_3COONa$  0.1 M, il pH della soluzione sarà 4.74.

Se la concentrazione di acido acetico è 1.5 volte quella di acetato di sodio, allora:

$$pH = 4.74 - \log 1.5 = 4.56$$

# Soluzioni tampone

E' importante realizzare che il pH di una soluzione tampone dipende dal **rapporto** fra la concentrazione dell'acido e quella della sua base coniugata, e non dal loro valore assoluto. Tale rapporto è indipendente dal volume totale della soluzione, come si può facilmente verificare partendo dalla relazione trovata:

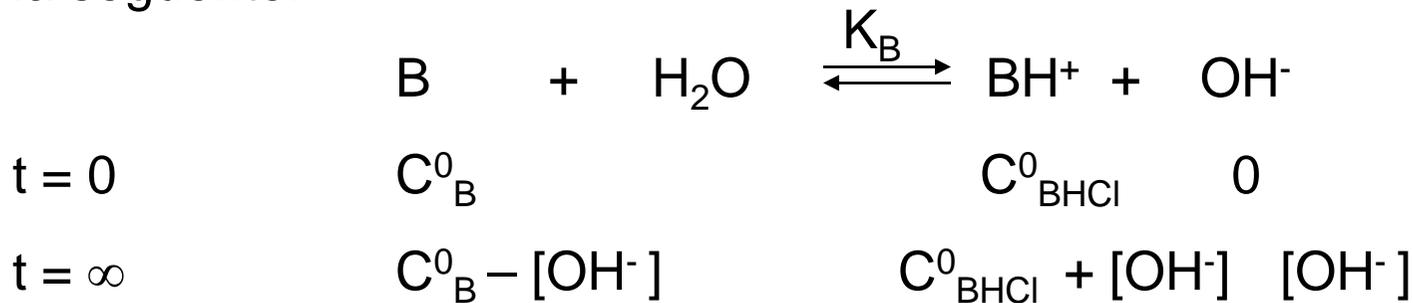
$$pH = pK_A - \log \frac{C_{HA}^0}{C_{NaA}^0} = pK_A - \log \frac{\frac{n_{HA}^0}{V}}{\frac{n_{NaA}^0}{V}} = pK_A - \log \frac{n_{HA}^0}{n_{NaA}^0}$$

Da ciò segue che **il pH di una soluzione tampone non è influenzato dalla diluizione**, dipendendo solo dal rapporto tra il numero di moli dell'acido debole e della sua base coniugata.

# Soluzioni tampone

Un tampone costituito da una base debole e dal suo acido coniugato si tratta in modo perfettamente analogo a quello visto per il trattamento della soluzione tampone acido debole/base coniugata.

Se indichiamo con  $C_B^0$  la concentrazione iniziale della base debole B e con  $C_{BHCl}^0$  la concentrazione iniziale del suo sale, allora la situazione è la seguente:



da cui si ricava:

$$K_B = \frac{[OH^-](C_{BHCl}^0 + [OH^-])}{C_B^0 - [OH^-]}$$

# Soluzioni tampone

Inoltre, come già visto per il tampone acido, se le concentrazioni iniziali non sono troppo piccole, l'espressione ottenuta può essere semplificata in:

$$K_B = \frac{[OH^-] C_{BHCl}^0}{C_B^0}$$

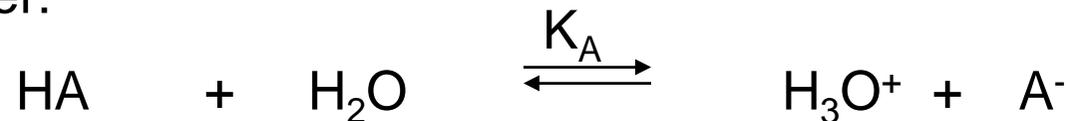
$$pOH = pK_B - \log \frac{C_B^0}{C_{BHCl}^0}$$

Il pOH della soluzione tampone base debole/acido coniugato è determinato dal  $pK_B$  della base debole e può essere leggermente modificato variando il rapporto delle concentrazioni di base e sale.

Un esempio classico di tampone basico è quello  $NH_3/NH_4Cl$ , caratterizzato da un pH di circa 9 (la  $K_B$  di  $NH_3$  vale  $1.8 \cdot 10^{-5}$ ).

# Soluzioni tampone

Abbiamo visto finora come si calcola il pH (o il pOH) di una soluzione tampone, ma non abbiamo ancora spiegato perché una tale soluzione riduce quasi a zero le variazioni di pH causate da piccole aggiunte di acidi o basi. Prima di affrontare l'argomento in modo quantitativo, è opportuna una discussione in termini **qualitativi**. Consideriamo una soluzione tampone contenente una concentrazione iniziale  $C_{\text{HA}}^0$  di acido debole e una concentrazione iniziale  $C_{\text{NaA}}^0$  del suo sale sodico. Se alla soluzione in condizioni di equilibrio si aggiunge una piccola quantità di un acido forte, gli ioni idronio da esso prodotti agiranno sull'equilibrio di ionizzazione dell'acido debole HA spostandolo verso sinistra, per il principio di Le Chatelier:



Di quanto si sposta l'equilibrio? La costante di equilibrio per la reazione inversa a quella su scritta è l'inverso della costante di ionizzazione dell'acido debole. Siccome  $K_A$  è piccola,  $1 / K_A$  sarà grande e quindi si può concludere che praticamente tutti gli ioni idronio prodotti dall'aggiunta dell'acido forte verranno consumati dallo spostamento verso sinistra della reazione su scritta e quindi il pH resterà praticamente invariato.

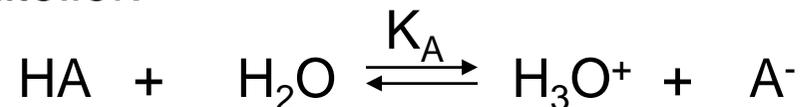
# Soluzioni tampone

Da notare che per il funzionamento della soluzione tampone, è **essenziale** che la concentrazione di base coniugata  $A^-$  sia apprezzabile, altrimenti essa diventa il reagente limitante in rapporto all'aggiunta di un acido forte.

Supponiamo ora di aggiungere alla soluzione tampone una piccola quantità di base forte. In questo caso, si formerà una concentrazione stechiometrica di ioni ossidrile. Questi andranno a reagire con gli ioni idronio in soluzione per formare acqua:

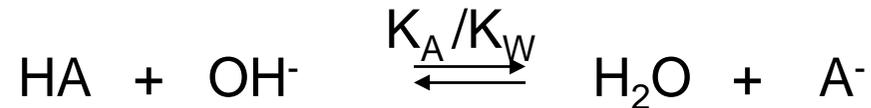
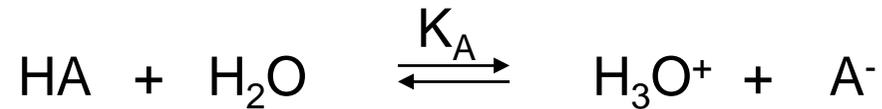
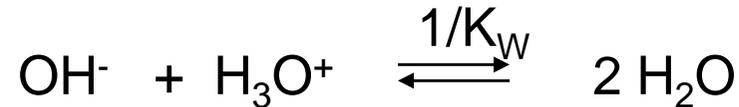


La costante di equilibrio per questa reazione è l'inverso di  $K_W$ , cioè  $1 \cdot 10^{14}$ . Il consumo di ioni idronio (dovuto alla base forte) produrrà a sua volta uno spostamento dell'equilibrio di ionizzazione dell'acido debole verso destra, per il principio di Le Chatelier:



# Soluzioni tampone

L'effetto globale è dato dalla somma delle due reazioni su scritte:



Si vede che, anche se  $K_A$  è piccola, la costante di equilibrio per la reazione globale è molto grande a causa di  $K_W$  al denominatore. Ciò significa che la reazione si può considerare completa e quindi tutti gli ioni ossidrile prodotti dall'aggiunta della base forte vengono consumati. Di conseguenza, si avrà anche in questo caso una variazione di pH molto piccola.

Di nuovo, va osservato che è essenziale una concentrazione apprezzabile di acido debole, in modo che esso non diventi il reagente limitante per la reazione di consumo degli ioni ossidrile.

# Soluzioni tampone

Per una descrizione quantitativa, consideriamo una soluzione tampone contenente una concentrazione iniziale  $C^0_{HA}$  di acido debole e una concentrazione iniziale  $C^0_{NaA}$  del suo sale sodico. A questa soluzione aggiungiamo una concentrazione  $C^0_{HCl}$  di HCl, con  $C^0_{HCl}$  piccola rispetto a  $C^0_{HA}$  e  $C^0_{NaA}$ . Ci proponiamo di trovare la variazione di pH prodotta dall'aggiunta di HCl alla soluzione tampone e confrontarla con la variazione di pH che la stessa aggiunta avrebbe provocato in acqua pura.

Il calcolo della variazione di pH relativa all'acqua pura è molto semplice: il pH dell'acqua pura è 7. Il pH dopo l'aggiunta di una concentrazione  $C^0_{HCl}$  è  $-\log C^0_{HCl}$ . Quindi la variazione è  $\Delta(\text{pH})_{\text{acqua pura}} = -\log C^0_{HCl} - 7$ .

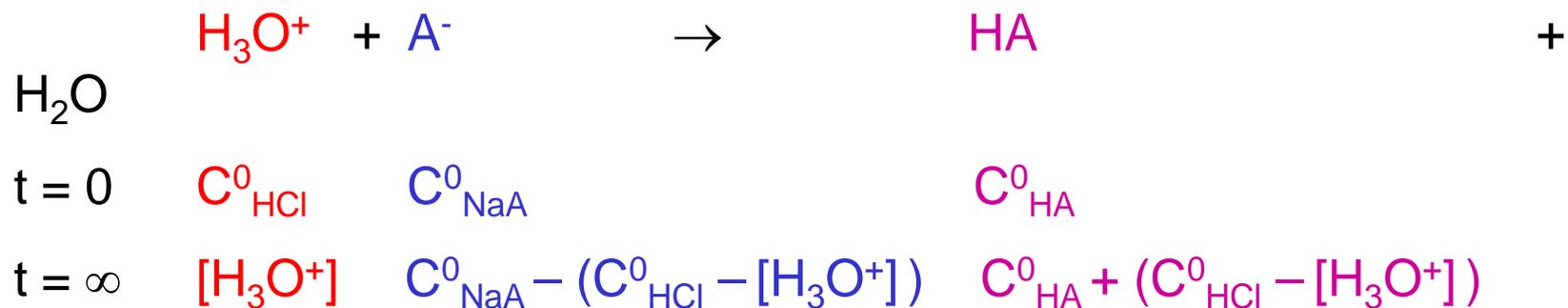
Per quanto riguarda la soluzione tampone, il calcolo del pH prima dell'aggiunta dell'acido forte è stato illustrato prima.

$$pH = pK_A - \log \frac{C^0_{HA}}{C^0_{NaA}}$$

# Soluzioni tampone

Per il calcolo del pH dopo l'aggiunta dell'acido forte, bisogna osservare che la soluzione tampone si trova già in condizioni di equilibrio e quindi le concentrazioni di acido debole e della sua base coniugata non sono uguali ai loro valori iniziali, tuttavia, **siccome lo stato di equilibrio che un sistema raggiunge non dipende dalla direzione seguita per raggiungerlo**, possiamo descrivere il raggiungimento del nuovo stato di equilibrio partendo da una concentrazione iniziale di acido debole pari a  $C^0_{HA}$ , una concentrazione iniziale di base coniugata pari a  $C^0_{NaA}$  e una concentrazione iniziale di ioni idronio pari a  $C^0_{HCl}$ .

Il trattamento del problema è identico a quello visto per la soluzione tampone in assenza di acido, salvo che ora la concentrazione iniziale di ioni idronio non è nulla e la reazione procede in verso opposto, come detto più sopra:



# Soluzioni tampone

Da notare che si è scelta come incognita la concentrazione di ioni idronio all'equilibrio, e quindi le altre concentrazioni vengono espresse di conseguenza. Ad esempio, per la concentrazione di equilibrio di HA:

$$\begin{aligned} [\text{HA}] &= [\text{HA}]_{\text{iniziale}} + [\text{HA}]_{\text{prodotto}} \\ &= [\text{HA}]_{\text{iniziale}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{consumato}} \\ &= [\text{HA}]_{\text{iniziale}} + ([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{iniziale}} - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{rimasto}}) \\ &= C_{\text{HA}}^0 + (C_{\text{HCl}}^0 - [\text{H}_3\text{O}^+]) \end{aligned}$$

Le concentrazioni di equilibrio devono soddisfare la legge dell'azione di

$$\frac{1}{K_A} = \frac{\overset{\text{massa:}}{C_{\text{HA}}^0 + (C_{\text{HCl}}^0 - [\text{H}_3\text{O}^+])}}{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot (C_{\text{NaA}}^0 - (C_{\text{HCl}}^0 - [\text{H}_3\text{O}^+]))}$$

Questa equazione può essere risolta per trovare il pH dopo l'aggiunta dell'acido forte.

# Soluzioni tampone

Tuttavia, è possibile semplificare l'equazione osservando che, come abbiamo già detto in precedenza,  $1/K_A$  è molto grande (ad esempio, se l'acido debole fosse acido acetico, si avrebbe  $1/K_A = 5.56 \cdot 10^4$ ). Se  $1/K_A$  è molto grande, la reazione si può considerare completa e quindi si può assumere che la concentrazione di ioni idronio "sopravvissuti" all'equilibrio sia trascurabile rispetto al suo valore iniziale. Allora:

$$\begin{aligned}C_{HCl}^0 - [H_3O^+] &\approx C_{HCl}^0 \\C_{HA}^0 + (C_{HCl}^0 - [H_3O^+]) &\approx C_{HA}^0 + C_{HCl}^0 \\C_{NaA}^0 - (C_{HCl}^0 - [H_3O^+]) &\approx C_{NaA}^0 - C_{HCl}^0\end{aligned}$$

Quindi la legge dell'azione di massa diventa:

$$\begin{aligned}\frac{1}{K_A} &= \frac{C_{HA}^0 + C_{HCl}^0}{[H_3O^+] \cdot (C_{NaA}^0 - C_{HCl}^0)} \\[H_3O^+] &= K_A \cdot \frac{C_{HA}^0 + C_{HCl}^0}{C_{NaA}^0 - C_{HCl}^0}\end{aligned}$$

$$pH = pK_A - \log \frac{C_{HA}^0 + C_{HCl}^0}{C_{NaA}^0 - C_{HCl}^0}$$

# Soluzioni tampone

In definitiva, la variazione di pH causata dall'aggiunta dell'acido forte alla soluzione tampone è data da:

$$\begin{aligned}\Delta pH &= pH_{\text{dopo}} - pH_{\text{prima}} \\ pH &= pK_A - \log \frac{C_{HA}^0 + C_{HCl}^0}{C_{NaA}^0 - C_{HCl}^0} - \left( pK_A - \log \frac{C_{HA}^0}{C_{NaA}^0} \right) \\ &= \log \frac{C_{HA}^0 + C_{HCl}^0}{C_{NaA}^0 - C_{HCl}^0} + \log \frac{C_{NaA}^0}{C_{HA}^0}\end{aligned}$$

Ricapitolando, le variazioni di pH prodotte dall'aggiunta di una concentrazione  $C_{HCl}^0$  di acido cloridrico all'acqua pura e ad una soluzione tampone dell'acido debole HA e della sua base coniugata sono:

$$\Delta pH_{\text{acqua pura}} = (-\log C_{HCl}^0 - 7) \quad \Delta pH_{\text{tampone}} = -\log \frac{C_{HA}^0}{C_{NaA}^0} + \log \frac{C_{HA}^0 + C_{HCl}^0}{C_{NaA}^0 - C_{HCl}^0}$$

# Soluzioni tampone

Sostituendo dei valori numerici ci si rende subito conto che la variazione di pH relativa al tampone è molto minore di quella che si ha in acqua pura.

Ad esempio

per  $C^0_{\text{HCl}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  e  $C^0_{\text{HA}} = C^0_{\text{A}^-} = 0.1 \text{ M}$ , si ha:  $\Delta\text{pH}_{\text{acqua pura}} = -4$  e  $\Delta\text{pH}_{\text{tampone}} = -0.0087$ . Cioè, la variazione di pH nella soluzione tampone è circa 460 volte più piccola di quella che si ha in acqua pura: è appunto questo l'effetto "tampone".

Il trattamento quantitativo del caso in cui si aggiunga una base forte è concettualmente identico e sarebbe bene provare a svolgerlo per esercizio, seguendo ciò che si è detto a livello qualitativo e i passaggi illustrati per il caso dell'acido forte appena discusso.

Analogamente si può calcolare la variazione di pH causata dall'aggiunta di un acido forte o di una base forte ad una soluzione tampone costituita da una base debole e dal suo acido coniugato (tipo  $\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+$ ).

# Soluzioni tampone

Dal punto di vista pratico, le soluzioni tampone si preparano tenendo presente la relazione che ne fornisce il pH o il pOH:

$$pH = pK_A - \log \frac{C_{HA}^0}{C_{NaA}^0} \qquad pOH = pK_B - \log \frac{C_B^0}{C_{BHCl}^0}$$

Per preparare una soluzione tampone a pH acido (<7), si dovrà scegliere una coppia coniugata costituita da un acido debole che abbia un pH più vicino possibile al valore di  $pK_A$  che si vuole realizzare; il valore esatto di pH viene poi ottenuto utilizzando l'acido debole e la sua base coniugata nel rapporto opportuno. Ad esempio, se vogliamo preparare una soluzione tampone a pH 5, possiamo usare acido acetico ( $pK_A = 4.74$ ) e acetato di sodio in un rapporto determinato da:

$$pH = pK_A - \log \frac{C_{CH_3COOH}^0}{C_{CH_3COONa}^0} \qquad \frac{C_{CH_3COOH}^0}{C_{CH_3COONa}^0} = 10^{pK_A - pH} = 10^{4.74 - 5} = 0.55$$

# Soluzioni tampone

Analogamente, per preparare una soluzione tampone a pH basico ( $>7$ ), si dovrà scegliere una coppia coniugata costituita da una base debole che abbia un  $pK_B$  più vicino possibile al valore di pOH che si vuole realizzare; il valore esatto di pOH viene poi ottenuto utilizzando la base debole e il suo acido coniugato nel rapporto opportuno. Ad esempio, se vogliamo preparare una soluzione tampone a pH = 9.2, cioè pOH = 4.8, possiamo usare ammoniaca ( $pK_B = 4.74$ ) e cloruro d'ammonio in un rapporto determinato da:

$$pOH = pK_B - \log \frac{C_{NH_3}^0}{C_{NH_4Cl}^0}$$

$$\frac{C_{NH_3}^0}{C_{NH_4Cl}^0} = 10^{pK_B - pOH} = 10^{4.74 - 4.8} = 0.87$$

# Soluzioni tampone

Spesso, la base coniugata dell'acido debole necessaria per la soluzione tampone viene ottenuta “salificando” una quantità opportuna dell'acido debole con una base forte. Ad esempio, per preparare un tampone  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ , si può partire da una soluzione contenente una concentrazione  $C^0_{\text{CH}_3\text{COOH}}$  di acido acetico e trattare la soluzione con una base forte (ad esempio NaOH) in concentrazione opportuna. NaOH si dissocia completamente generando una quantità stechiometrica di ioni ossidrile, che reagiscono con l'acido acetico secondo:



Come si è visto, la costante di equilibrio di questa reazione è molto grande ( $K_A / K_W = 1.8 \cdot 10^9$ ) e quindi la reazione si può considerare completa. Nel progettare la soluzione tampone, allora, basterà aggiungere alla soluzione dell'acido debole la quantità di base forte necessaria a determinare il rapporto richiesto tra la concentrazione di acido debole e quella della corrispondente base coniugata.

# Titolazioni acido-base

Una titolazione consiste nella determinazione della quantità di un certo composto presente in una soluzione per mezzo di una reazione di stechiometria nota con un secondo composto (l'agente titolante), contenuto in una soluzione di concentrazione nota.

Al **punto di equivalenza** della titolazione è stato aggiunto un volume di soluzione titolante che contiene la quantità di agente titolante richiesta dalla stechiometria della reazione su cui si basa la titolazione. Quindi, in tali condizioni, nota la stechiometria della reazione, è semplice conoscere il numero di moli incognito del composto da titolare.

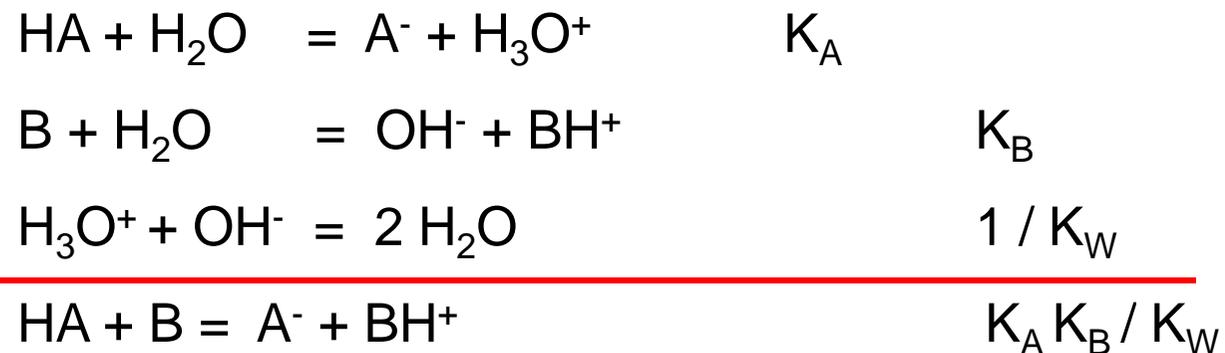
Il raggiungimento del punto di equivalenza è segnalato generalmente da un **indicatore**, cioè un terzo composto capace di determinare un netto cambiamento di colore della soluzione in corrispondenza al punto di equivalenza.

Le titolazioni acido base sono una classe molto importante di titolazioni e si basano sulle reazioni di neutralizzazione, cioè le reazioni fra un acido e una base:



# Titolazioni acido-base

Le costanti di equilibrio delle reazioni di neutralizzazione sono in genere molto elevate. Qualsiasi reazione fra un acido e una base può infatti essere scomposta nel modo seguente:



da cui si vede che, anche se l'acido e/o la base sono deboli, la costante della reazione di neutralizzazione è grande, a causa del termine  $K_W$  al denominatore.

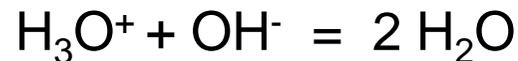
# Titolazioni acido forte – base forte

Durante una titolazione acido base il pH della soluzione varia e il progredire della titolazione può venire convenientemente descritto con una cosiddetta **curva di titolazione**, che si ottiene riportando in un diagramma il pH della soluzione in funzione del volume di titolante aggiunto.

Consideriamo un volume  $V_0$  di una soluzione di HCl a concentrazione  $C^0_{\text{HCl}}$  che viene titolata con una soluzione di NaOH a concentrazione  $C^0_{\text{NaOH}}$ .

Siccome sia l'acido che la base sono forti, la soluzione dell'acido conterrà una concentrazione  $C^0_{\text{HCl}}$  di ioni idronio e quella della base una concentrazione  $C^0_{\text{NaOH}}$  di ioni ossidrile.

Ad ogni aggiunta di soluzione titolante, si avrà la reazione:



Tale reazione si può considerare completa, visto che la sua costante vale

$$1 / K_{\text{W}} = 1 \cdot 10^{14}$$

# Titolazioni acido forte – base forte

La curva di titolazione si può costruire calcolando il pH della soluzione dopo ogni aggiunta di soluzione titolante.

A questo proposito è opportuna una precisazione. La soluzione titolante viene aggiunta per aliquote successive e quindi il calcolo del pH dopo ciascuna aggiunta dovrebbe essere impostato prendendo come condizioni iniziali quelle di equilibrio dopo l'aggiunta precedente. Tuttavia, risulta molto più comodo calcolare il pH che si ottiene aggiungendo alla soluzione **di partenza** il volume **totale** di soluzione titolante corrispondente all'aggiunta corrente: per quanto visto sugli equilibri in generale, questo calcolo è perfettamente equivalente, dal punto di vista dello stato di equilibrio finale, a quello in cui si considera l'aggiunta della sola aliquota corrente di soluzione titolante alla soluzione che **già** contiene tutte le aliquote precedentemente aggiunte

Il pH iniziale è quello di una soluzione contenente un acido forte e quindi è dato da  $-\log C^0_{\text{HCl}}$ .

# Titolazioni acido forte – base forte

Il pH **prima del punto di equivalenza** si calcola sulla base della reazione  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$ , assumendo che sia completa. Bisogna tenere presente che l'aggiunta della soluzione titolante, oltre che determinare una diminuzione della concentrazione di ioni idronio, provoca anche una diluizione. Se indichiamo con  $V$  il volume di soluzione titolante aggiunto, allora si ha:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+]_V &= \text{moli } \text{H}_3\text{O}^+ / \text{volume totale} \\ &= (\text{moli } \text{H}_3\text{O}^+_{\text{iniziali}} - \text{moli } \text{H}_3\text{O}^+_{\text{reagite}}) / \text{volume totale} \\ &= (\text{moli } \text{H}_3\text{O}^+_{\text{iniziali}} - \text{moli } \text{H}_3\text{O}^+_{\text{reagite}}) / \text{volume totale} \\ &= (\text{C}^0_{\text{HCl}} V^0 - \text{moli } \text{OH}^-_{\text{aggiunte}}) / \text{volume totale} \\ &= (\text{C}^0_{\text{HCl}} V^0 - \text{C}^0_{\text{NaOH}} V) / (V^0 + V) \end{aligned}$$

Questa relazione è valida per ogni aggiunta di soluzione titolante fino al punto di equivalenza.

# Titolazioni acido forte – base forte

Al punto di equivalenza, per definizione, è stato aggiunto un volume di soluzione titolante che contiene un numero di moli di NaOH uguale al numero di moli di HCl inizialmente contenute nella soluzione da titolare. In questo caso non si può assumere la completezza della reazione di neutralizzazione, poiché ciò darebbe una concentrazione di ioni idronio nulla! Invece, si deve impostare la trattazione usuale dell'equilibrio. Tuttavia, la situazione risulta semplificata dal fatto che le concentrazioni iniziali di ioni idronio e ioni ossidrile sono identiche. Infatti, per il fatto che siamo al punto di equivalenza, si ha:

$$\text{moli H}_3\text{O}^+ = \text{moli OH}^-$$

$$C_{\text{HCl}}^0 V^0 = C_{\text{NaOH}}^0 V$$

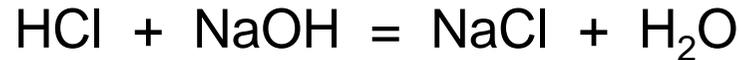
$$C_{\text{HCl}}^0 V^0 / (V^0 + V) = C_{\text{NaOH}}^0 V / (V^0 + V)$$

Siccome le concentrazioni iniziali sono uguali, dalla stechiometria della reazione di neutralizzazione si deduce che anche le concentrazioni di equilibrio di ioni idronio e ioni ossidrile devono essere uguali. Quindi:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{k_w} = 1 \cdot 10^{-7}$$

# Titolazioni acido forte – base forte

In alternativa: al punto di equivalenza tutto l'acido cloridrico è stato neutralizzato e la soluzione contiene solo NaCl:



Siccome NaCl è un sale che non dà idrolisi, il pH al punto di equivalenza sarà quello dell'acqua pura, cioè 7.

Oltre il punto di equivalenza, le moli di ioni ossidrile aggiunte sono in eccesso rispetto a quelle di ioni idronio inizialmente presenti: la reazione di neutralizzazione si può assumere nuovamente completa e la concentrazione di ioni ossidrile è facilmente calcolabile:

$$[\text{OH}^-]_v = \text{moli OH}^- / \text{volume totale}$$

$$= (\text{moli OH}^-_{\text{aggiunte}} - \text{moli OH}^-_{\text{reagite}}) / \text{volume totale}$$

$$= (C^0_{\text{NaOH}} V - \text{moli H}_3\text{O}^+_{\text{iniziali}}) / \text{volume totale}$$

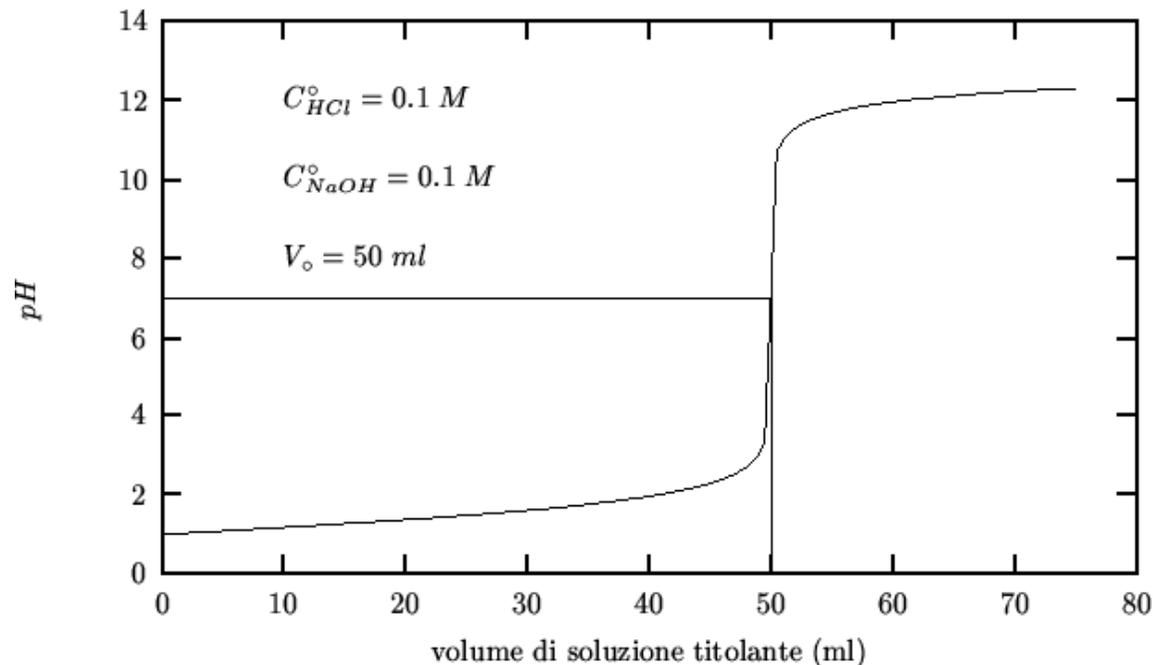
$$= (C^0_{\text{NaOH}} V - C^0_{\text{HCl}} V^0) / (V^0 + V)$$

# Titolazioni acido forte – base forte

Chiaramente, la concentrazione di ioni idronio e il pH si ottengono grazie alla relazione:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = k_W / [\text{OH}^-]$$

L'andamento della curva di titolazione così calcolata presenta un tipico andamento sigmoide, con un brusco salto in corrispondenza al punto di equivalenza. Ad esempio, per  $C_{\text{NaOH}}^0 = C_{\text{HCl}}^0 = 0.1 \text{ M}$  e  $V^0 = 50.0 \text{ mL}$ , passando da  $V = 49.9 \text{ mL}$  a  $V = 50.1 \text{ mL}$  il pH varia di 6 unità.



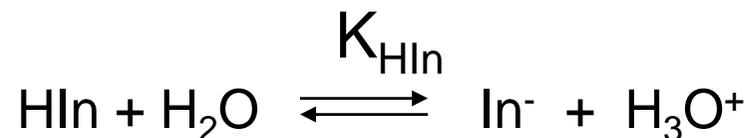
# Indicatori acido – base

Un indicatore è una sostanza che consente di sapere quando si è raggiunto il punto di equivalenza in una titolazione, generalmente determinando un **netto cambiamento di colore della soluzione**.

Gli indicatori acido base sono delle **coppie coniugate acido base**, caratterizzate dal fatto che **i due membri della coppia hanno colori nettamente diversi**.

L'indicatore viene aggiunto alla soluzione da titolare **in piccola quantità**, in modo tale che la sua influenza sugli equilibri acido base sia trascurabile.

Se indichiamo con HIn la forma acida dell'indicatore, allora il suo equilibrio di ionizzazione è descritto da:



Ad esempio, HIn potrebbe essere di colore blu, mentre In<sup>-</sup> potrebbe essere di colore rosso.

# Indicatori acido – base

Per discutere il funzionamento dell'indicatore, conviene rielaborare la legge dell'azione di massa ad esso relativa nel modo seguente:

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

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

$$pH = pK_{HIn} - \log \frac{[HIn]}{[In^-]}$$

$$\frac{(blu) [HIn]}{(rosso) [In^-]} = 10^{pK_{HIn} - pH}$$

Il colore della soluzione apparirà quello della forma acida se  $[HIn] \gg [In^-]$ , e quello della forma basica se  $[HIn] \ll [In^-]$ .

Come mostra la relazione su scritta, il rapporto fra le concentrazioni della forma acida e di quella basica è determinato dalla differenza fra  $pK_{HIn}$  e il pH.

# Indicatori acido – base

$\text{pH} \ll \text{pK}_{\text{HIn}}$	$[\text{HIn}] \gg [\text{In}^-]$	colore della forma acida
$\text{pH} \gg \text{pK}_{\text{HIn}}$	$[\text{HIn}] \ll [\text{In}^-]$	colore della forma basica
$\text{pH} \approx \text{pK}_{\text{HIn}}$	$[\text{HIn}] \approx [\text{In}^-]$	colore intermedio

Il pH per cui si ha  $[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$  si chiama **punto di viraggio** dell'indicatore. Il punto di viraggio è dato da  $\text{pK}_{\text{HIn}}$ .

E' chiaro che il punto di viraggio dell'indicatore deve coincidere il più possibile con il pH al punto di equivalenza della titolazione: solo così, infatti, si osserverà un cambiamento di colore al momento giusto.

In realtà, le persone con visione cromatica molto acuta percepiscono il cambiamento di colore prima di quelle che hanno una visione cromatica scadente; si trova che, in genere, tutti vedono distintamente il colore della forma acida quando  $[\text{HIn}] / [\text{In}^-] > 10$  e quello della forma basica quando  $[\text{HIn}] / [\text{In}^-] < 0.1$ . Persone diverse possono dare valutazioni diverse nell'intervallo:  $0.1 < [\text{HIn}] / [\text{In}^-] < 10$ . Dalla penultima relazione prima scritta si può vedere che ciò corrisponde ad una variazione di pH di 2 unità centrata attorno al valore del  $\text{pK}_{\text{In}}$ : da  $\text{pK}_{\text{HIn}} - 1$  a  $\text{pK}_{\text{HIn}} + 1$ .

# Indicatori acido – base

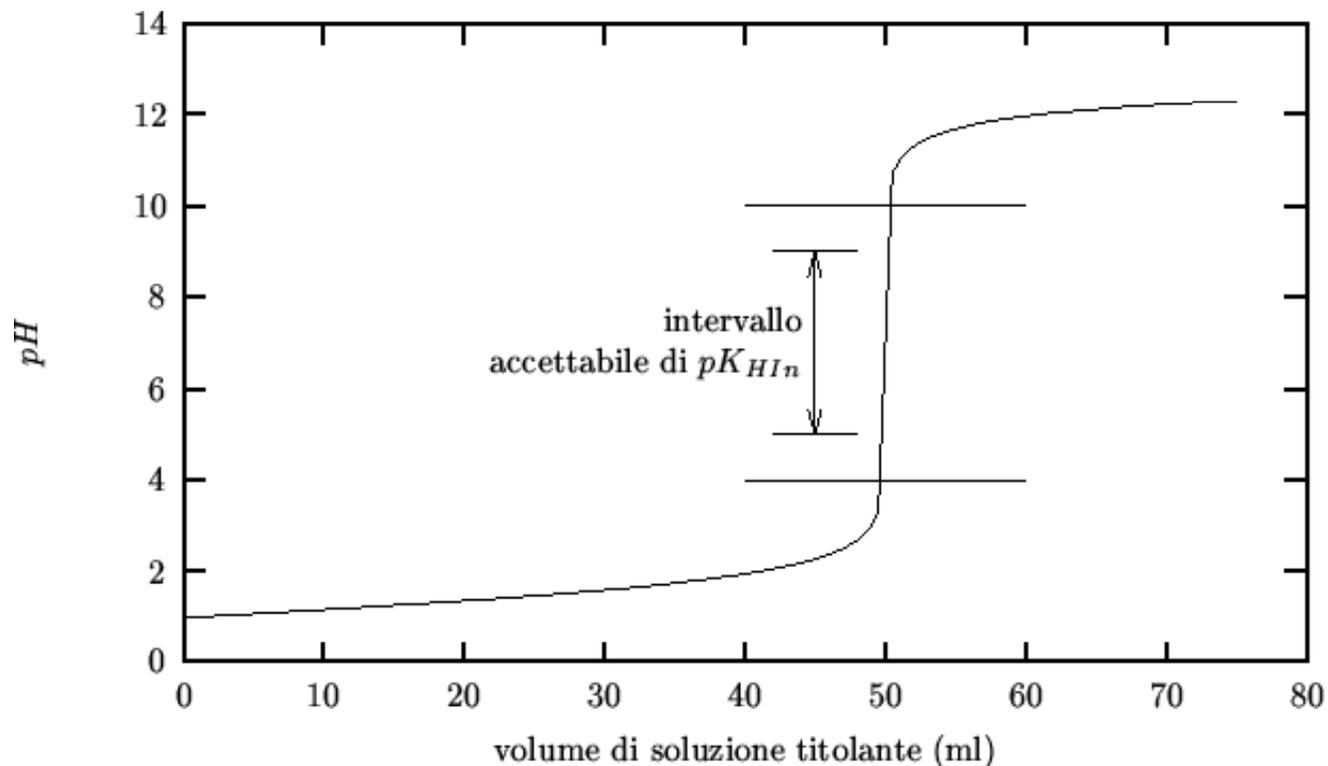
Affinché l'indicatore possa essere usato da una persona qualsiasi, bisogna dunque che l'intervallo  $[pK_{HI_n} - 1, pK_{HI_n} + 1]$  sia contenuto nel tratto ripido che la curva di titolazione presenta intorno al punto di equivalenza.

Ad esempio, in una titolazione acido forte/base forte il pH varia di circa 6 unità al punto di equivalenza e il salto è centrato a  $pH = 7$ . Ciò significa che si commetterà un errore tollerabile nella determinazione del volume di equivalenza se il punto di equivalenza verrà preso in corrispondenza a **qualsiasi** valore di pH compreso fra 4 e 10.

Per tale titolazione si potrà impiegare qualsiasi indicatore con  $pK_{HI_n}$  compreso fra 5 e 9. Se  $pK_{HI_n} = 5$ , allora una persona con visione cromatica molto acuta vedrà il viraggio a  $pH = pK_{HI_n} - 1 = 4$ , che è il limite inferiore di pH per cui l'errore nella stima del punto di equivalenza è ancora accettabile; all'estremo opposto, se  $pK_{HI_n} = 9$ , una persona con visione cromatica scadente riuscirà comunque a discernere il viraggio dell'indicatore a  $pH = pK_{HI_n} + 1 = 10$ , che è il limite superiore di pH per cui l'errore nella stima del punto di equivalenza è ancora accettabile.

# Indicatori acido – base

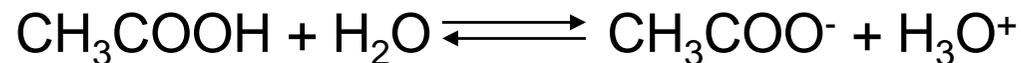
Se per il caso in oggetto si utilizzasse un indicatore con  $pK_{HI_n} = 4$  , allora una persona con visione cromatica scadente vedrebbe il viraggio a  $pH = pK_{HI_n} + 1 = 5$  , cioè entro i limiti di accettabilità, ma una persona con visione cromatica molto acuta vedrebbe il viraggio a  $pH = pK_{HI_n} - 1 = 3$  , e quindi commetterebbe un errore per difetto nella determinazione del volume di equivalenza.



# Titolazioni acido debole – base forte

Consideriamo un volume  $V_0$  di una soluzione di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  a concentrazione  $C^0_{\text{CH}_3\text{COOH}}$  che viene titolata con una soluzione di  $\text{NaOH}$  a concentrazione  $C^0_{\text{NaOH}}$ .

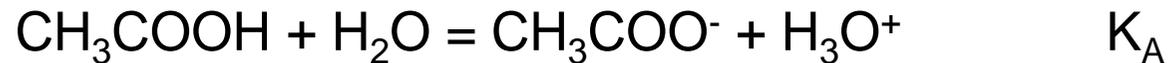
In questo caso, solo una piccola frazione di acido acetico è dissociato secondo:



**Il pH iniziale** (prima di aggiungere soluzione titolante) è quello di una soluzione contenente un acido debole: si è già visto che per tale sistema si ha  $[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_A C^0_{\text{CH}_3\text{COOH}})^{1/2}$ .

Quando si aggiunge la soluzione della base, che è completamente dissociata, gli ioni ossidrile reagiscono con gli ioni idronio presenti in soluzione; il consumo di ioni idronio, a sua volta, sposta l'equilibrio di ionizzazione dell'acido acetico verso destra. L'effetto globale è la neutralizzazione dell'acido acetico da parte degli ioni ossidrile aggiunti.

# Titolazioni acido debole – base forte



La costante della reazione di neutralizzazione è molto grande, a causa del termine  $K_W$  al denominatore. Per l'acido acetico ( $K_A = 1.8 \cdot 10^{-5}$ ) essa vale  $1.8 \cdot 10^9$ . Quindi la reazione di neutralizzazione si può considerare completa.

**Il pH prima del punto di equivalenza** si calcola sulla base della reazione di neutralizzazione, assumendo che sia completa: ogni aggiunta di soluzione titolante consuma un pò di acido acetico e forma una corrispondente quantità di ione acetato. La soluzione contiene quindi un acido debole e la sua base coniugata in concentrazioni apprezzabili: è una soluzione **tampone** per la quale il calcolo del pH è già stato illustrato.

# Titolazioni acido debole – base forte

Se indichiamo con  $V$  il volume di soluzione titolante aggiunto, allora si ha:

$$\begin{aligned}\text{moli acetato prodotte} &= \text{moli } \text{CH}_3\text{COOH} \text{ consumate} \\ &= \text{moli idrossile aggiunte} \\ &= C_{\text{NaOH}}^0 V\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{moli acido acetico rimaste} &= \text{moli } \text{CH}_3\text{COOH} \text{ iniziali} - \text{moli } \text{CH}_3\text{COOH} \\ &\hspace{15em} \text{consumate} \\ &= C_{\text{CH}_3\text{COOH}}^0 V^0 - \text{moli idrossile aggiunte} \\ &= C_{\text{CH}_3\text{COOH}}^0 V^0 - C_{\text{NaOH}}^0 V\end{aligned}$$

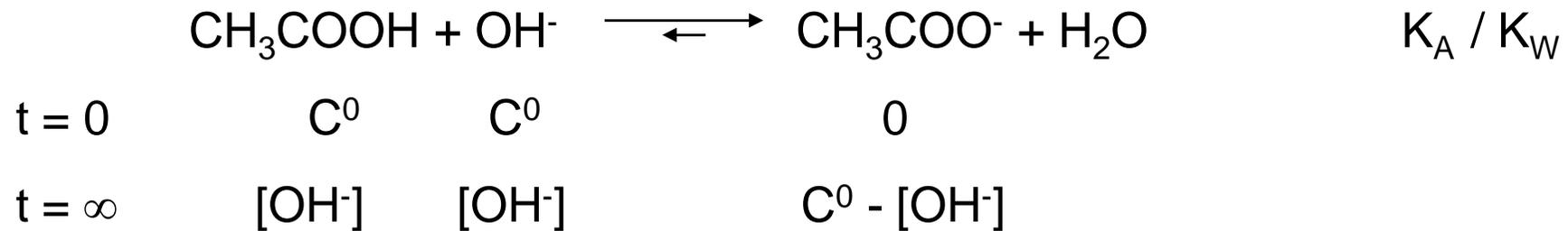
Ricordando quanto visto per le soluzioni tampone:

$$pH = pK_A - \log \frac{\frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}^0 \cdot V^0 - C_{\text{NaOH}}^0 \cdot V}{V^0 + V}}{\frac{C_{\text{NaOH}}^0 \cdot V}{V^0 + V}} = pK_A - \log \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}^0 \cdot V^0 - C_{\text{NaOH}}^0 \cdot V}{C_{\text{NaOH}}^0 \cdot V}$$

Notare che il pH non dipende dal volume totale perché questo compare sia al numeratore che al denominatore nel termine logaritmico.

# Titolazioni acido debole – base forte

Al punto di equivalenza, come abbiamo già detto nel caso della titolazione acido forte/base forte, l'assunzione della completezza della reazione di neutralizzazione viene meno (essa darebbe una concentrazione di acido acetico nulla!). Invece, bisogna considerare l'equilibrio nel modo consueto, sapendo però che le concentrazioni iniziali di acido acetico e ioni ossidrile sono uguali (perché siamo al punto di equivalenza). Per il momento chiamiamo  $C^0$  il valore comune di tali concentrazioni. Allora:



$$K_A / K_W = (C^0 - [\text{OH}^-]) / [\text{OH}^-]^2$$

Siccome  $K_A / K_W$  è molto grande, si può assumere che la reazione sia molto spostata a destra e quindi  $[\text{OH}^-] \ll C^0$

Con ciò:

$$\frac{K_A}{K_W} = \frac{C_o}{[\text{OH}^-]^2} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_W}{K_A} C_o}$$

# Titolazioni acido debole – base forte

Naturalmente:

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$$

Per trovare  $C^0$ :

$$C^0 = \frac{\text{Moli } CH_3COOH}{\text{Volume totale}} = \frac{C_{CH_3COOH}^0 V^0}{V^0 + V}$$

e per trovare  $V$  al punto di equivalenza:

$$C_{CH_3COOH}^0 \cdot V^0 = C_{NaOH}^0 \cdot V \Rightarrow V = \frac{C_{CH_3COOH}^0 \cdot V^0}{C_{NaOH}^0}$$

In definitiva

$$C^0 = \frac{C_{CH_3COOH}^0 \cdot V^0}{V^0 + \frac{C_{CH_3COOH}^0 \cdot V^0}{C_{NaOH}^0}}$$

## Titolazioni acido debole – base forte

Va osservato che, pur essendo grande, tuttavia il valore della costante di equilibrio della reazione di neutralizzazione è tale per cui al punto di equivalenza una parte degli ioni ossidrile aggiunti non saranno consumati e quindi il pH della soluzione al punto di equivalenza non sarà neutro, ma **basico** (>7). Ciò si può vedere anche dall'espressione ottenuta:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_W}{K_A} C_o} = \sqrt{K_W} \sqrt{\frac{C_o}{K_A}} = 10^{-7} \cdot \sqrt{\frac{C_o}{K_A}}$$

Il termine  $\sqrt{\frac{C_o}{K_A}}$  è certamente molto maggiore di 1 a causa

del piccolo valore di  $K_A$  al denominatore.

# Titolazioni acido debole – base forte

Oltre il punto di equivalenza, le moli di ioni ossidrile aggiunte sono in eccesso rispetto a quelle di acido acetico inizialmente presenti: la reazione di neutralizzazione si può assumere nuovamente completa e la concentrazione di ioni ossidrile è facilmente calcolabile:

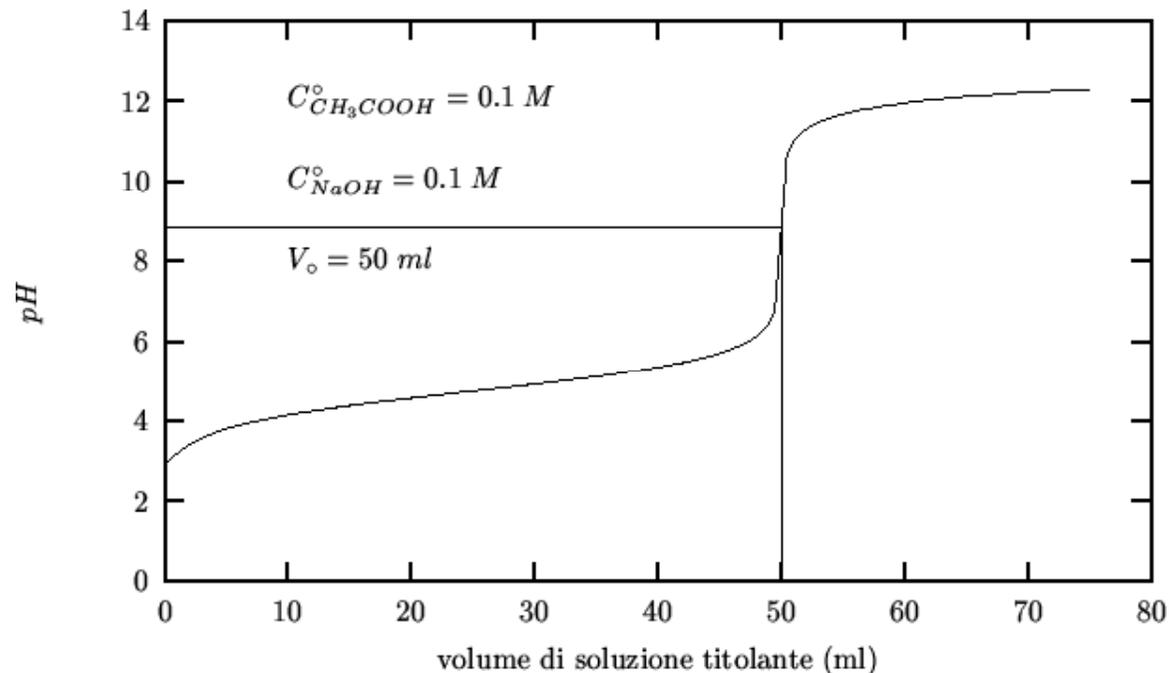
$$\begin{aligned} [OH^-]_V &= \frac{\text{moli di ioni ossidrile}}{\text{Volume totale}} = \frac{(\text{moli di } OH^- \text{ iniziali}) - (\text{moli di } OH^- \text{ reagite})}{\text{Volume totale}} \\ &= \frac{C_{NaOH}^o \cdot V - (\text{moli di acido acetico iniziali})}{\text{Volume totale}} = \frac{C_{NaOH}^o \cdot V - C_{CH_3COOH}^o \cdot V^0}{V + V^0} \end{aligned}$$

Chiaramente, la concentrazione di ioni idronio e il pH si ottengono grazie alla relazione:

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$$

# Titolazioni acido debole – base forte

L'andamento della curva di titolazione che si può calcolare con le espressioni trovate per il caso della titolazione acido debole/base forte è simile a quello già visto per il caso acido forte/base forte, ma il salto di pH che si ha in corrispondenza al punto di equivalenza è minore (perché, a parità di concentrazione, l'acido debole è meno ionizzato dell'acido forte e quindi il pH di partenza è maggiore). Inoltre, il pH al punto di equivalenza è basico ( $>7$ ) a causa del fatto che la costante di equilibrio per la reazione di neutralizzazione è minore di  $1 \cdot 10^{14}$ .



## Calcolare il pH di due soluzioni tampone.

1) 0.900 l di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0.150 M + 0.100 l di  $\text{NaOH}$  1.00 M.

2) 0.900 l di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0.300 M + 0.100 l di  $\text{NaOH}$  2.00 M.

Calcolare inoltre il  $\Delta\text{pH}$  per aggiunta di 2.00 ml  $\text{HCl}$  1.00 M a 100 ml di soluzione tampone.

### Consideriamo i volumi additivi



$$\text{Ci} \begin{array}{cc} 0.900 \cdot 0.150 / 1000 & 0.100 \cdot 1.00 / 1000 \\ 0.135 & 0.100 \end{array}$$

$$\text{Cf} \begin{array}{ccc} 0.135 - 0.100 & 0 & 0.100 \\ 0.035 & & \end{array}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a C_a / C_s = 1.76 \cdot 10^{-5} \cdot 0.035 / 0.100 = 6.16 \cdot 10^{-6} \quad \text{pH} = 5.21$$

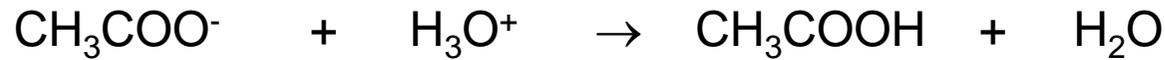
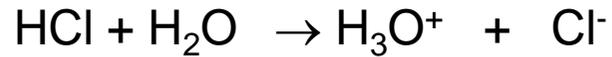
$C_a / C_s = 0.35$  va bene, è compreso tra 0.1 e 10



$$\text{Ci} \begin{array}{cc} 0.900 \cdot 0.300 / 1000 & 0.100 \cdot 2.00 / 1000 \\ 0.270 & 0.200 \end{array}$$

$$\text{Cf} \begin{array}{ccc} 0.270 - 0.200 & 0 & 0.200 \\ 0.070 & & \end{array}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a C_a / C_s = 1.76 \cdot 10^{-5} \cdot 0.070 / 0.200 = 6.16 \cdot 10^{-6} \quad \text{pH} = 5.21$$

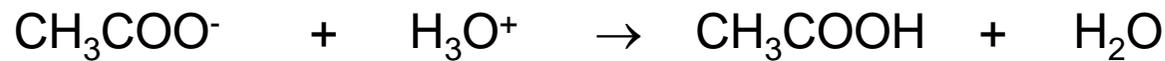


Ci	0.100•100 /102 0.0980	1.00•2.00 /102 0.0196	0.035•100 /102 0.034
----	--------------------------	--------------------------	-------------------------

Cf	0.0980-0.0196 0.078	0	0.034+ 0.0196 0.054
----	------------------------	---	------------------------

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a C_a/C_s = 1.76 \cdot 10^{-5} \cdot 0.054 / 0.078 = 1.2 \cdot 10^{-5} \quad \text{pH} = 4.92$$

$$\Delta\text{pH} = 0.29$$



Ci	0.200•100 /102 0.196	1.00•2.00 /102 0.0196	0.070•100 /102 0.0686
----	-------------------------	--------------------------	--------------------------

Cf	0.196-0.0196 0.176	0	0.0686+ 0.0196 0.088
----	-----------------------	---	-------------------------

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a C_a/C_s = 1.76 \cdot 10^{-5} \cdot 0.088 / 0.176 = 8.8 \cdot 10^{-6} \quad \text{pH} = 5.06$$

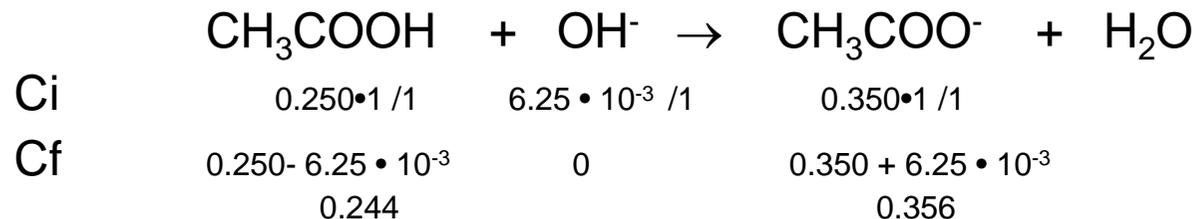
$$\Delta\text{pH} = 0.15$$

Calcolare la variazione di pH di una soluzione costituita da acido acetico 0.250 M e acetato 0.350 M per aggiunta di  $6.25 \cdot 10^{-3}$  moli di NaOH a 1.00 l, a 100 ml e a 25 ml di tampone.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a C_a/C_s = 1.76 \cdot 10^{-5} \cdot 0.250/0.350 = 1.26 \cdot 10^{-5} \quad \text{pH} = 4.90$$

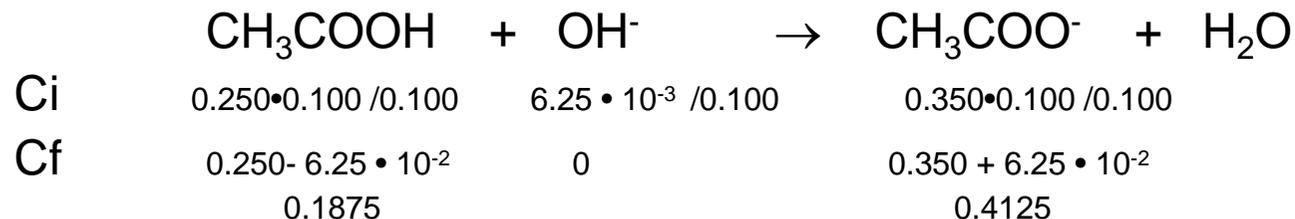
$C_a/C_s$  è vicino a 1, quindi buona soluzione tampone, in più concentrazioni abbastanza alte.

Si assume che per aggiunta di base (solido) non si abbia variazione di volume (approssimazione grossolana)



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a C_a/C_s = 1.76 \cdot 10^{-5} \cdot 0.244/0.356 = 1.21 \cdot 10^{-5} \quad \text{pH} = 4.917$$

$$\Delta\text{pH} = 0.017$$



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a C_a/C_s = 1.76 \cdot 10^{-5} \cdot 0.1875/0.4125 = 8.00 \cdot 10^{-6} \quad \text{pH} = 5.097$$

$$\Delta\text{pH} = 0.197$$



Ci

$0.250 \cdot 0.025 / 0.025$	$6.25 \cdot 10^{-3} / 0.025$	$0.350 \cdot 0.025 / 0.025$
0.250	0.250	0.350

Cf

0	0	0.600
---	---	-------

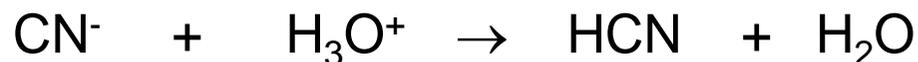
Non è più un tampone ho aggiunto troppa base.

Calcolare le concentrazioni per avere una soluzione tampone a  $\text{pH} = 8.50$  partendo da 0.0100 moli di KCN.  $K_{\text{HCN}} = 4.8 \cdot 10^{-10}$

$$\text{pH} = 8.50 \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 3.16 \cdot 10^{-9}$$



Aggiungere un acido forte così ho la formazione di HCN



Moli iniz 0.010                      X

Moli final 0.010-x                      0                      x

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_a}{C_s} = 4.8 \cdot 10^{-10} \frac{C_a}{C_s} = 3.16 \cdot 10^{-9}$$

$$\frac{C_a}{C_s} = 6.58 = n_a / n_s = x / (0.010 - x) \quad x = 8.7 \cdot 10^{-3}$$

Devo prendere 0.0100 moli di KCN e  $8.7 \cdot 10^{-3}$  moli di acido forte (HCl) e portare ad un litro

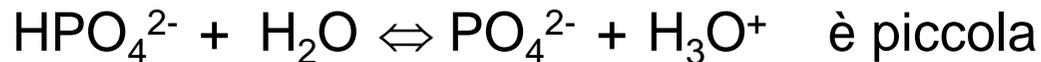
Partendo da una soluzione 0.500 M di  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  e una 0.500 M di  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  calcolare i volumi delle due soluzioni per ottenere 1 litro di tampone pH 7.350.

$$K_2 \text{H}_2\text{PO}_4^- = 6.23 \cdot 10^{-8}$$

In soluzione ho



Reazioni possibili



Ca e Cs sono abbastanza grandi e quindi possiamo trascurare l'equilibrio di idrolisi di  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e di dissociazione  $\text{HPO}_4^{2-}$

$$\text{pH} = 7.35$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 4.47 \cdot 10^{-8}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a C_a / C_s = K_2 C_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} / C_{\text{HPO}_4^{2-}} = 4.47 \cdot 10^{-8}$$

$$\begin{aligned} C_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} / C_{\text{HPO}_4^{2-}} &= 1.39 = n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} / n_{\text{HPO}_4^{2-}} \\ &= 0.500 \cdot V_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} / 0.500 \cdot V_{\text{HPO}_4^{2-}} \end{aligned}$$

$$V_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} + V_{\text{HPO}_4^{2-}} = 1 \text{ litro (per avere massima efficienza così non diluisco)}$$

Considerando i volumi additivi

$$V_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 0.418 \text{ l}$$

$$V_{\text{HPO}_4^{2-}} = 0.582 \text{ l}$$