

Corso di

Chimica analitica dei materiali

Prof. Enrico Prenesti

Dipartimento di Scienze, progetto e politiche del territorio

Viale Pier Andrea Mattioli, 39 - Torino

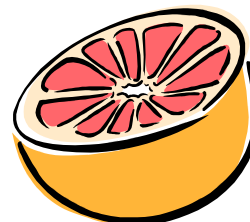
Email: enrico.prenesti@unito.it

Equilibri acido-base

- **Teorie acido-base**
- **Acidi e basi forti e deboli**
- **Auto-ionizzazione dell'acqua**
- **Forza di acidi e basi**
- **Concentrazione dello ione H^+ e pH**
- **Soluzioni tampone e capacità tampone**

Acidi

- Hanno sapore asprigno, acido.
- Corrodono vari metalli.
- Reagiscono con le basi per formare sali e acqua.



Basi

- Hanno sapore amaro, gessoso.
- Al tatto sono saponose e viscide.
- Reagiscono con gli acidi per formare sali e acqua.



Definizioni di acido e di base

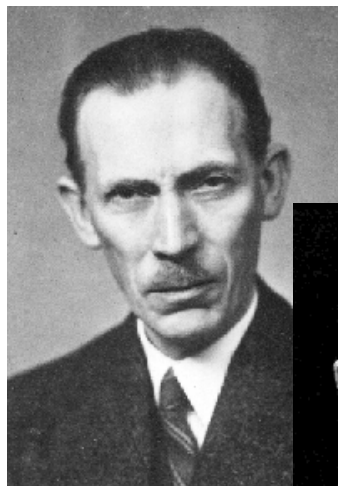


ARRHENIUS

Acido: sostanza che in soluzione acquosa rilascia ione H^+



Base: sostanza che in soluzione acquosa rilascia ione OH^-



BRØNSTED-LOWRY

Acido: sostanza che in soluzione acquosa rilascia ione H^+



Base: sostanza che in soluzione acquosa accetta ione H^+



Definizioni di acido e di base

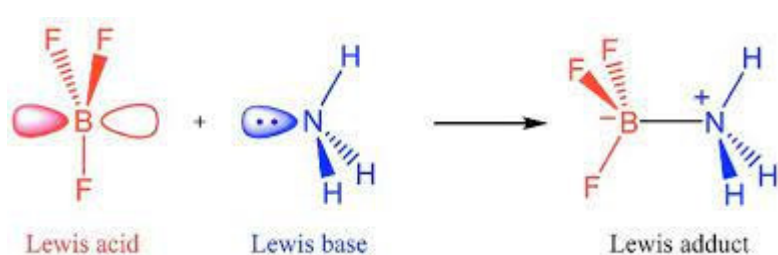
La definizione più estensiva di acido e di base è data da Lewis.

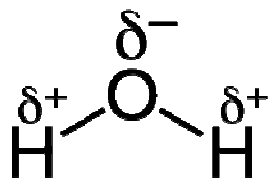


LEWIS

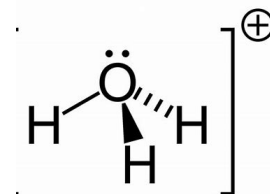
Acido: sostanza (**elettrofila**) che tende ad accettare doppietti elettronici.

Base: sostanza (**nucleofila**) che tende a cedere doppietti elettronici.





Acidi e basi coniugate

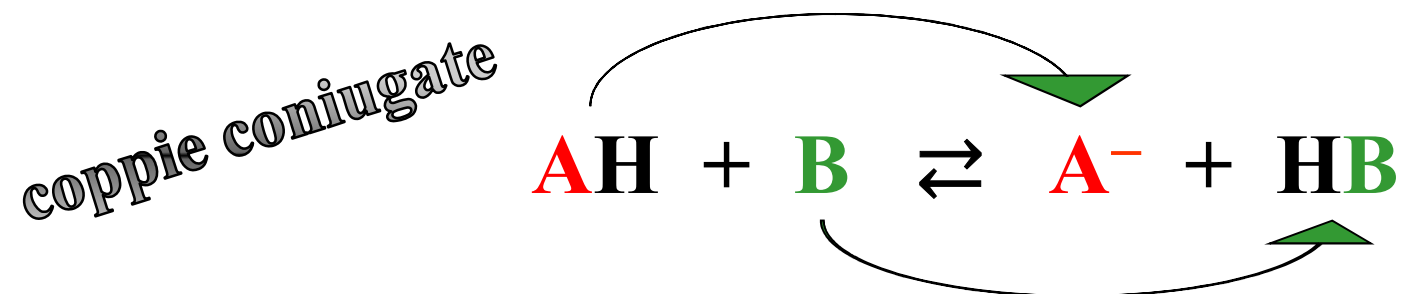


In chimica analitica, la teoria di Brønsted-Lowry è quella di maggiore utilità.

Poiché, secondo questa teoria, i protoni (ioni H^+) non esistono in soluzione come tali, se non in bassissima concentrazione, la REAZIONE DI PROTOLISI di un sistema (acido-base)₁ richiede la contemporanea presenza in soluzione di un secondo sistema (acido-base)₂ che reagisce in verso opposto.

Nello ione H_3O^+ lo ione H^+ è legato in modo covalente a un doppietto disimpegnato dell'ossigeno dell'acqua.

Brønsted-Lowry: acidi e basi coniugate



AH cede un protone (e diventa **A⁻**) ► **ACIDO**

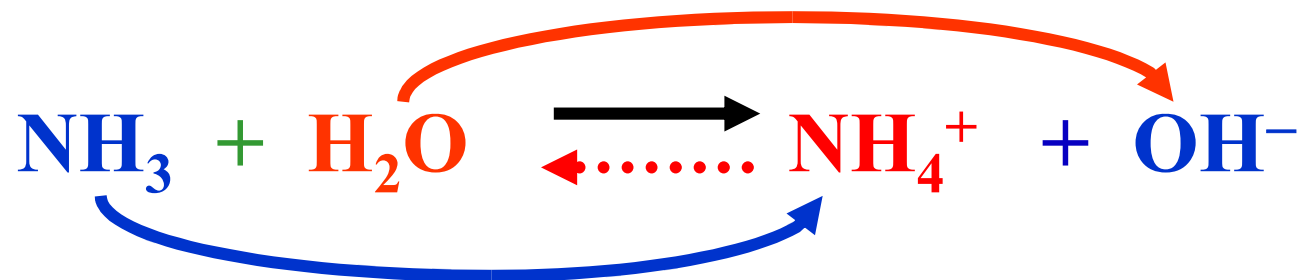
B accetta un protone (e diventa **BH**) ► **BASE**

Se **AH** è donatore di H^+ , **A⁻** è un accettore

Se **B** è accettore di protoni, **BH** è un donatore

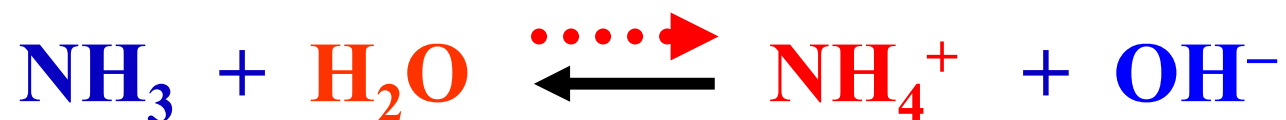
Dell'acido **AH** ► **A⁻** è la base coniugata

Della base **B** ► **BH** è l'acido coniugato



L'**ammoniaca** acquista un protone dall'**acqua**, trasformandosi nell'acido coniugato **ione ammonio**.

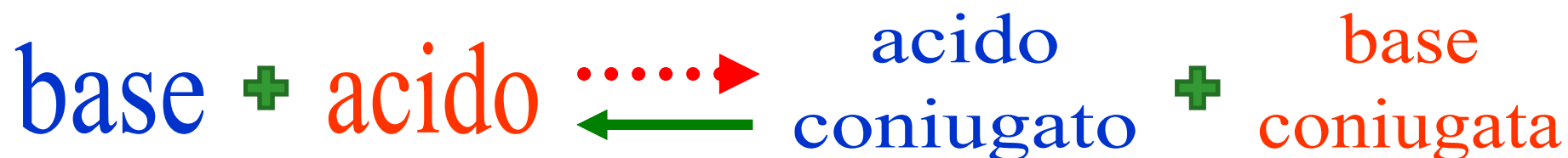
L'**acqua** cede un protone all'**ammoniaca**, trasformandosi nella base coniugata **OH⁻**.



Nella reazione inversa, **OH⁻** riceve un protone dallo **ione ammonio**.

In questa reazione lo **ione ammonio** si comporta, quindi, da **acido** e lo ione **OH⁻** da **base**.

Brønsted-Lowry: acidi e basi coniugate



La forza di un acido esprime la sua capacità di cedere protoni. La forza di una base esprime la sua capacità di accettare protoni. Di conseguenza:

- **l'acido coniugato con una base forte sarà debole mentre quello coniugato con una base debole sarà forte.**

La **FORZA** di un acido o di una base non può essere valutata in assoluto, ma dipende dalle caratteristiche del **SOLVENTE**. Proprio per il fatto che il protone è scambiato tra coppie, la forza di un acido o di una base è meramente relativa alla coppia test scelta per la misura, scale assolute non ne possono esistere entro l'attuale concezione del paradigma acido-base.

Classificazione dei solventi in base alle caratteristiche acido-base

Solventi	Caratteristiche	Esempi
PROTOFILILI	Tendono ad acquistare protoni, comportandosi come basi	Ammoniaca
PROTOGENI	Tendono a cedere protoni, comportandosi come acidi	Acido acetico, acido formico, acido solforico
APROTICI	Non hanno attitudine a scambiare protoni, pur essendo buoni solventi per sostanze che in acqua si comportano come acidi o come basi	Acetonitrile, benzene
ANFIPROTICI	Sono capaci sia di cedere sia di acquistare protoni	Acqua , metanolo

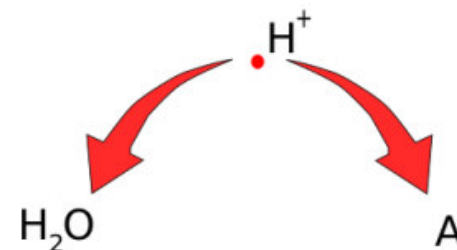
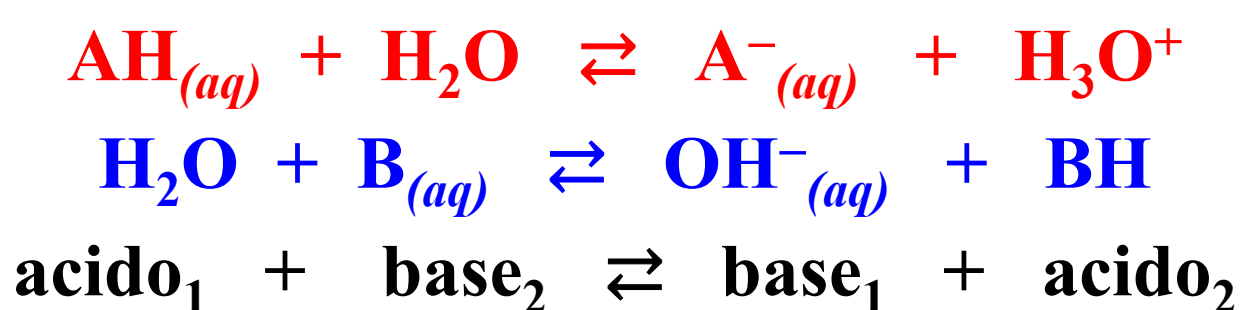
In base alla legge di Coulomb che esprime la forza F di attrazione tra due cariche elettriche di segno opposto, la dissociazione è favorita in solventi con costante dielettrica ϵ elevata. La costante dielettrica ϵ dell'acqua vale 78 (a 25 °C).

$$F = q^+q^-/4\pi\epsilon r^2$$

F decresce all'aumentare di ϵ ¹⁰

Equilibri secondo Brønsted-Lowry

- Le soluzioni di acidi e basi coniugati vanno **velocemente** all'equilibrio.
- Acidi e basi **scambiano protoni con l'acqua** e ne modificano le caratteristiche.



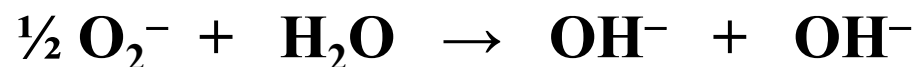
- H_3O^{+} è lo ione idronio o ossonio o idrossonio.
- OH^{-} è lo ione idrossido.

Un acido forte (o una base forte) è una sostanza che in acqua è completamente ionizzata. La reazione inversa è trascurabile.¹¹

Equilibri secondo Brønsted-Lowry

In soluzione acquosa, la forza della coppia acido/base d'interesse è misurata in rapporto alla forza della coppia $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$. **Qualsiasi acido più forte di H_3O^+ reagisce con H_2O per formare H_3O^+ . Pertanto, in acqua non può esistere un acido più forte di H_3O^+ .** Ad esempio, l'acido perclorico (HClO_4), l'acido cloridrico (HCl) e l'acido nitrico (HNO_3) sono tutti completamente ionizzati in acqua (pur avendo diversi valori, altissimi, di K_a) e sono, perciò, tutti acidi ugualmente forti (si veda dopo).

Lo ione H_3O^+ e lo ione OH^- sono, in definitiva, l'acido e la base più forti che possono esistere in acqua. Lo ione ossido, O_2^- , per esempio, è una base molto forte che in acqua dà la seguente reazione:



Acidi forti

Gli acidi forti sono elettroliti caratterizzati da una costante di equilibrio K_a molto elevata ($\gg 1$) e, se sono molto concentrati, hanno un $\text{pH} < 0$. **Sono presenti in soluzione interamente sotto forma di ioni liberi solvatati.** In soluzione acquosa, gli acidi inorganici (idracidi e ossiacidi) forti sono:

- acido cloridrico (HCl),
- acido bromidrico (HBr),
- acido iodidrico (HI),



idracidi*

- acido solforico (H_2SO_4 , forte in prima dissociazione),
- acido nitrico (HNO_3),
- acido perclorico (HClO_4).



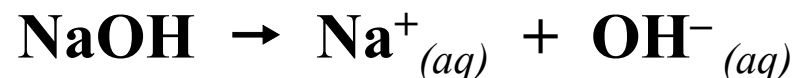
** nota: HF è un acido debole.*

Basi forti

Come nel caso degli acidi, si annoverano poche basi forti, ossia quelle basi che possono essere considerate dissociate al 100%, quindi la concentrazione dello ione OH^- è pari alla concentrazione della base se essa contiene un solo gruppo OH^- mentre, nel caso di basi del tipo $\text{M}(\text{OH})_2$, la concentrazione dello ione OH^- è il doppio rispetto a quella della base.

Le principali (comuni) basi forti sono:

- idrossido di litio: LiOH ,
- idrossido di sodio: NaOH ,
- idrossido di potassio: KOH ,
- idrossido di calcio: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (poco idrosolubile),
- idrossido di bario: $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (poco idrosolubile).



Elettroliti anfoteri

Una specie può comportarsi da acido o da base a seconda della specie con cui viene fatta reagire.

Ad esempio:

- H_2O si comporta da base con HCl (accetta un protone formando H_3O^+), ma
- si comporta da acido con NH_3 (cede il protone formando OH^-).

Specie di questo tipo, che possono agire sia come acido che come base in dipendenza dell'altro reagente, sono denominate:

- **ANFIPROTICHE o ANFOTERE.**

Effetto livellante del solvente

Effetto livellante del solvente: è il fenomeno per il quale è impossibile distinguere la forza di acidi forti o di basi forti.

Disciolti in acqua, HCl, HBr, HI, HNO₃, HClO₄ e H₂SO₄ hanno tutti la stessa forza, ossia sono tutti ionizzati al 100%, ma se si usa un solvente meno basico dell'acqua – come, ad esempio, un acido debole, come l'acido acetico – si può notare una differenza. Per esempio, né HCl né HI sono completamente ionizzati in acido acetico, ma si trova che HI è ionizzato in percentuale maggiore rispetto ad HCl ed è, quindi, un acido più forte; per HCl in acido acetico anidro come solvente si ha:



Poiché per gli acidi forti sopracitati la forza in acqua è la stessa si parla di *effetto livellante dell'acqua sugli acidi forti*.

In acido acetico anidro come solvente l'ordine di forza è:



Effetto livellante del solvente

In generale, la forza di un acido in un dato solvente dipende dalla forza di quest'ultimo di SOLVATARE le forme dissociate dell'acido, come $\text{H}^+_{(\text{solv})}$ e $\text{A}^-_{(\text{solv})}$ (analogamente vale per le basi).

La costante dielettrica è una grandezza che misura la tendenza di un solvente di abbassare l'intensità del campo elettrico di una specie carica immerso in esso. I solventi polari presentano elevati valori della costante dielettrica e del momento di dipolo, mentre i solventi apolari presentano bassi valori della costante dielettrica e del momento di dipolo; per esempio:

- la costante dielettrica dell'acqua vale 78 (a 25 °C),
- la costante dielettrica dell'acido acetico (anidro) vale 6 (a 25 °C).

Effetto livellante del solvente

I solventi acidi esercitano un'azione differenziante nei confronti dei soluti acidi e livellante nei confronti di soluti basici; viceversa, i solventi basici sono differenzianti per le basi e livellanti per gli acidi.

I solventi anfiprotici come l'acqua livellano sia gli acidi forti che le basi forti.

Tutti gli acidi tendono a diventare indistinguibili in forza quando disciolti in solventi fortemente basici (come l'acqua) a causa della maggiore affinità delle basi forti per i protoni.

In generale:

- gli acidi più forti dell'acido coniugato del solvente non possono esistere in quantità considerevole in quel solvente,**
- le basi più forti della base coniugata del solvente non possono esistere in quantità considerevole in quel solvente.**

Effetto livellante del solvente

Il grado di dissociazione di un composto disciolto in un solvente dipende marcatamente dalla basicità o dall'acidità del solvente.

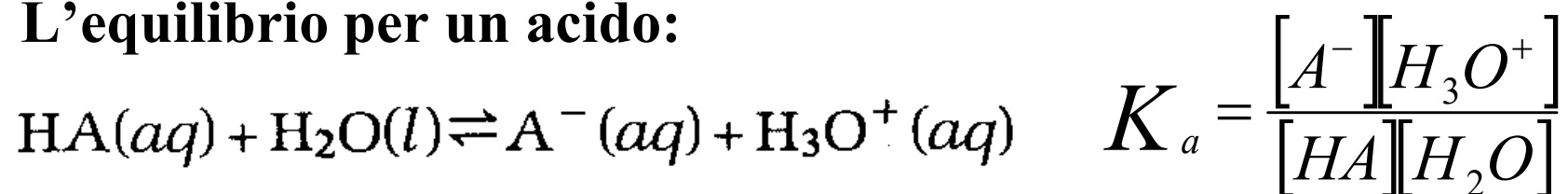
Infatti, se poniamo (come soluto), per esempio, un acido che in acqua è debole in un solvente con caratteristiche di base forte, il soluto si comporterà da acido forte, dissociandosi completamente. Per esempio, in AMMONIACA LIQUIDA, che è un solvente fortemente basico, anche acidi che in soluzione acquosa risultano debolmente dissociati si comportano da acidi forti (gli acidi deboli saranno così livellati ad acidi forti).

In ACIDO FORMICO (HCOOH) anidro come solvente, l'acido perclorico (HClO_4) risulta più forte di HBr perché, essendo scarsissima la tendenza dell'acido formico ad accettare protoni diventando HCOOH_2^+ , la forza acida dipende quasi esclusivamente dalla capacità caratteristica dell'acido a cedere protoni.

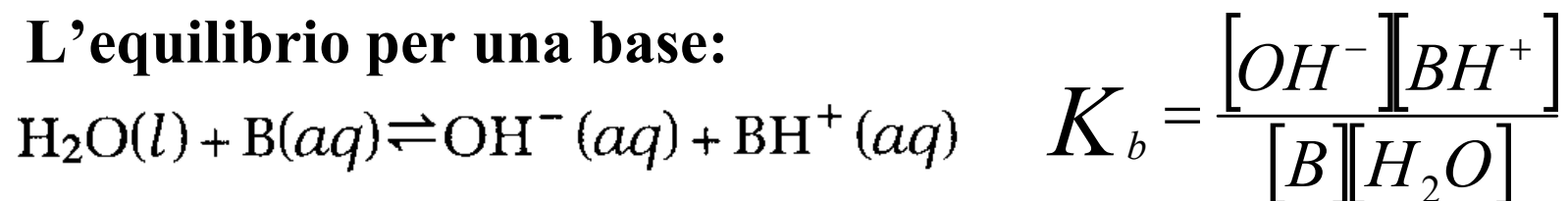
Equilibri delle soluzioni di acidi e basi deboli

Gli acidi e le basi DEBOLI sono solo parzialmente dissociati in soluzione acquosa e stabiliscono, perciò, un equilibrio.


- **L'equilibrio per un acido:**



- **L'equilibrio per una base:**



Acidi deboli

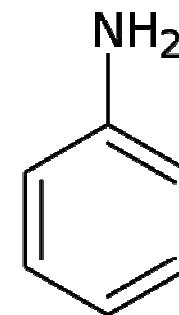
 ***p*** è un operatore
matematico ed
equivale a **-log**

Acido	Formula	K_a	pK_a
iodico	HIO_3	$1,70 \cdot 10^{-1}$	0,77
cloroso	HClO_2	$1,50 \cdot 10^{-2}$	1,82
cloroacetico	CH_2ClCOOH	$1,40 \cdot 10^{-3}$	2,85
fluoridrico	HF	$6,80 \cdot 10^{-4}$	3,17
nitroso	HNO_2	$4,50 \cdot 10^{-4}$	3,35
formico	HCOOH	$1,80 \cdot 10^{-4}$	3,74
acetico	CH_3COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,76
ipocloroso	HClO	$3,00 \cdot 10^{-8}$	7,53
ipobromoso	HBrO	$2,10 \cdot 10^{-9}$	8,68
cianidrico	HCN	$4,80 \cdot 10^{-10}$	9,32
ipoiodoso	HIO	$2,30 \cdot 10^{-11}$	10,64

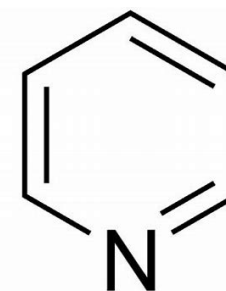
Se un acido ha una $K_a \ll 1$ esso è poco dissociato: acido debole.

Basi deboli (esempi)

- **Ammonia, NH_3**
- **Aluminium hydroxide, $\text{Al}(\text{OH})_3$**
- **Lead hydroxide, $\text{Pb}(\text{OH})_2$**
- **Ferric hydroxide, $\text{Fe}(\text{OH})_3$**
- **Copper hydroxide, $\text{Cu}(\text{OH})_2$**
- **Zinc hydroxide, $\text{Zn}(\text{OH})_2$**
- **Trimethylamine, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$**
- **Methylamine, CH_3NH_2**
- **Aniline, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$**
- **Pyridine, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$**

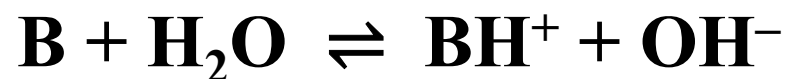


Anilina



Piridina

Basi deboli (esempi)



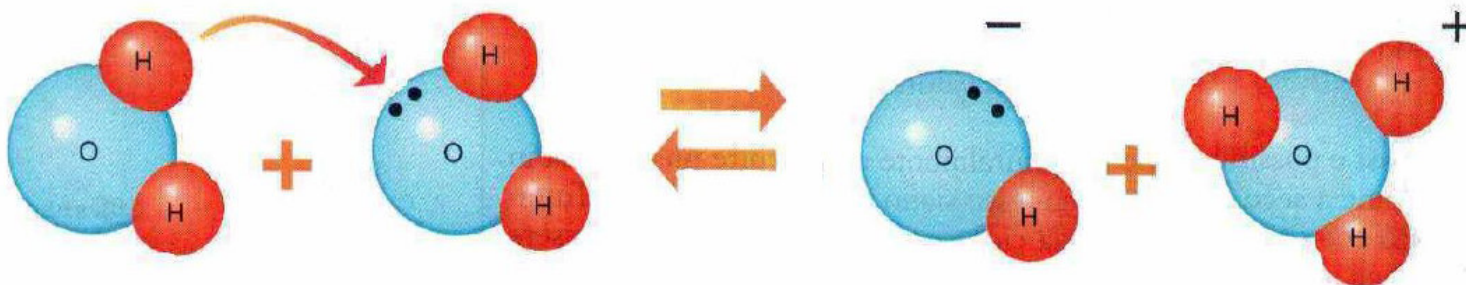
Base	Formula	Conjugate Acid	K_b
Ammonia	NH_3	NH_4^+	1.8×10^{-5}
Methylamine	CH_3NH_2	CH_3NH_3^+	4.38×10^{-4}
Ethylamine	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	5.6×10^{-4}
Diethylamine	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$	1.3×10^{-3}
Triethylamine	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+$	4.0×10^{-4}
Hydroxylamine	HONH_2	HONH_3^+	1.1×10^{-8}
Hydrazine	H_2NNH_2	H_2NNH_3^+	3.0×10^{-6}
Aniline	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	3.8×10^{-10}
Pyridine	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	1.7×10^{-9}

Auto-ionizzazione dell'acqua

Misure di conducibilità elettrica mostrano che l'acqua PURA, benchè in misura estremamente ridotta, conduce l'elettricità.

Ciò significa che, anche se in piccolissima parte, l'acqua si ionizza.

Il processo con cui l'acqua si ionizza è detto autoionizzazione, poichè due molecole di acqua identiche reagiscono per dare ioni:



Questo è dovuto alla natura anfotera dell'acqua.

Il processo avviene in piccolissima parte ed è infatti caratterizzato da un valore della costante di equilibrio a 25°C molto piccolo ma sufficiente a rendere l'acqua conduttrice di elettricità.

Auto-ionizzazione dell'acqua

Le sostanze che, come l'acqua, sono in grado sia di cedere che di acquistare protoni sono dette ANFOLITI (= elettroliti anfoteri). Se sono solventi vengono dette SOLVENTI ANFIPROTICI:



Da misure conduttometriche si ricava che, a 25 °C, $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = a_{\text{OH}^-} = 1,00 \cdot 10^{-7}$ e, considerando i valori così bassi, attività e concentrazioni coincidono.

A 25 °C, la densità dell'acqua è pari a 997 g/L e la sua massa molare è 18,015 g/mol. La concentrazione molare (che si può considerare costante) sarà, quindi, $[\text{H}_2\text{O}] = 997/18,015 = 55,34 \text{ M (mol/L)}$.

Dato il valore così basso di K_{eq} , si può assumere che la concentrazione dell'acqua non vari e, quindi, si può inglobare nella costante:

$$K_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-14}$$

prodotto ionico dell'acqua, K_w

Auto-ionizzazione dell'acqua



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

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-14} \quad \text{a } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

La dissociazione dell'acqua è una reazione endotermica, quindi **K_w aumenta al crescere della temperatura.**

pH

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-7} \quad \text{a } 25^\circ\text{C}$$

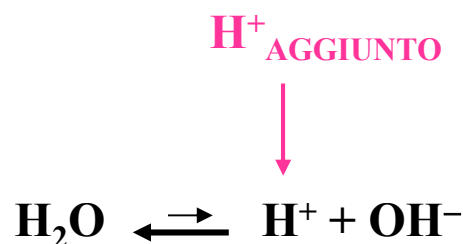
Quando in una soluzione acquosa:

- $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \Rightarrow$ la soluzione è detta neutra
- $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-] \Rightarrow$ la soluzione è detta acida
- $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-] \Rightarrow$ la soluzione è detta basica

Secondo il chimico svedese Søren Peter Lauritz Sørensen, si definisce pH il cologaritmo dell'attività dello ione idrogeno:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}}$$

Nella maggior parte dei casi si utilizza, però, la concentrazione al posto dell'attività (come per le costanti d'equilibrio stechiometriche): $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$



Se si aumenta la $[\text{H}^+]$, aggiungendo H^+ dall'esterno, in base alla legge di azione di massa l'equilibrio si sposterà verso sinistra (in direzione dei reagenti). Ma dovendo, comunque, la K_w rimanere costante risulterà al nuovo equilibrio: $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$.

La scala di pH

Per evitare di usare numeri molto piccoli risulta più conveniente esprimere la concentrazione di ioni H^+ in termini dei logaritmi, questo dà origine alla scala di pH definito come:

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+]$$

Ad esempio:

$$[H_3O^+] = 0,1 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(0,1) = 1,0$$

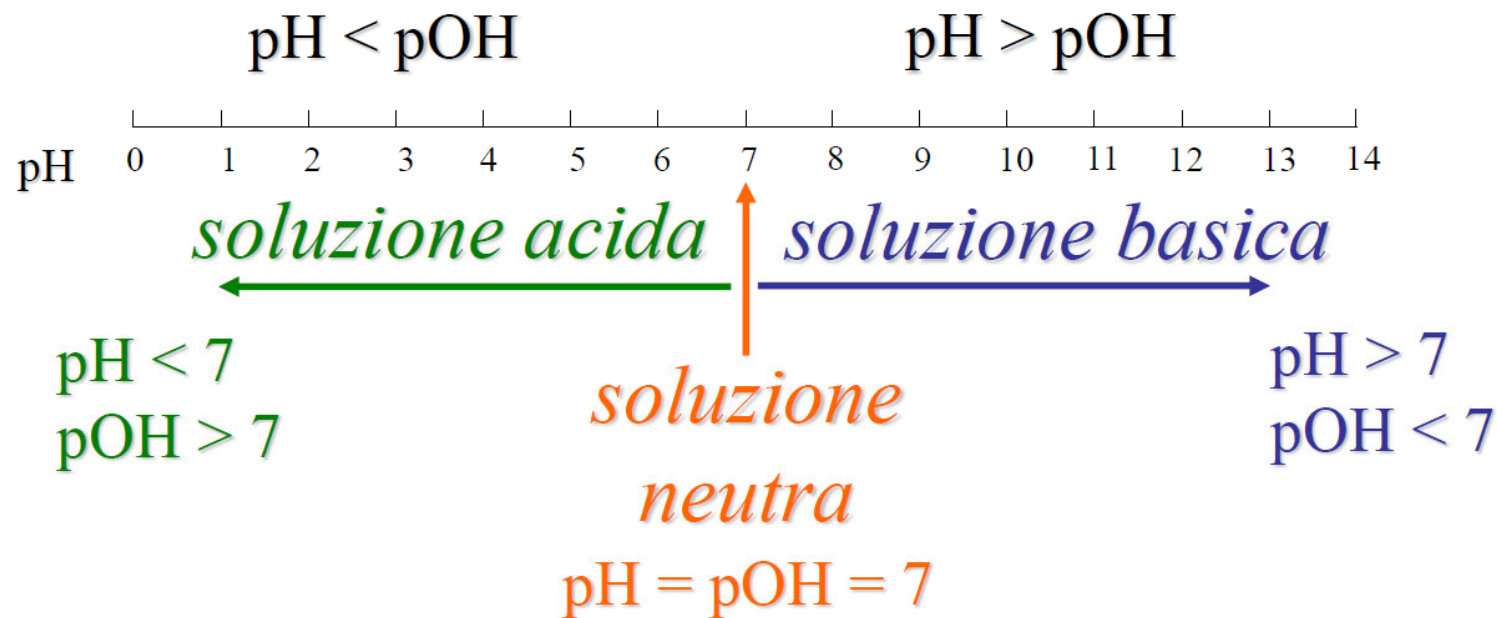
$$[H_3O^+] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(1,0 \times 10^{-3}) = 3,0$$

pH e pOH

a 25°C

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



pH e pOH

Si può definire anche il pOH come:

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

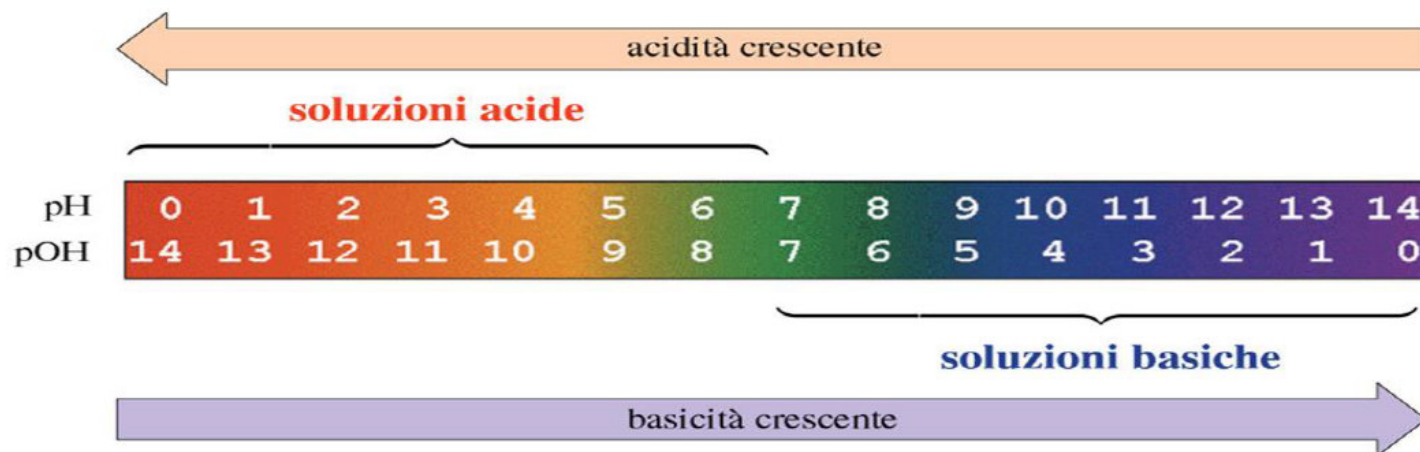
pH e pOH sono collegati fra loro mediante la costante di equilibrio per l'autoprotolisi dell'acqua:

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

$$-\log([\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]) = -\log(10^{-14})$$

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

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

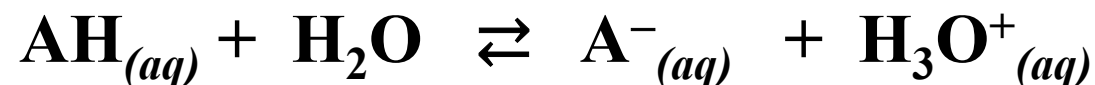


Qualche dato di pH

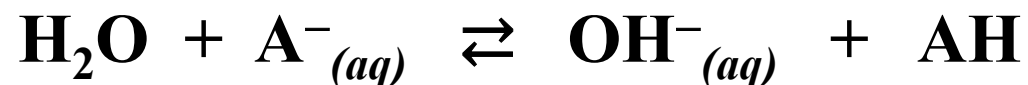
Sostanza/soluzione/corpo	pH
acido cloridrico 1 M	0
Succo gastrico	1,0 – 2,0
Succo di limone	2,4
Coca Cola	2,5
Aceto	2,9
Succo di arancia	3,7
Birra	4,5
Pioggia acida	4,5 - 4,8
Caffè	5,0
Tè, pelle sana	5,5
Acqua deionizzata a 25 °C	5,5 - 6,0
Acqua ossigenata	6,2
Latte ben conservato	6,5 - 6,7
Acqua distillata a 25 °C	7,0
Saliva umana	6,5 – 7,5
Sangue	7,40 - 7,45
Acqua di piscina regolare	7,2 - 7,8
Acqua di mare	7,7 – 8,3
Saponi alcalini	9,0 – 10,0
Ammoniaca	11,5
Varechina	12,5
Iidrossido di sodio 1 M	14

Esercizio

Consideriamo l'equilibrio di dissociazione di un acido debole:



e, poi, consideriamo l'equilibrio di protonazione della sua base coniugata:

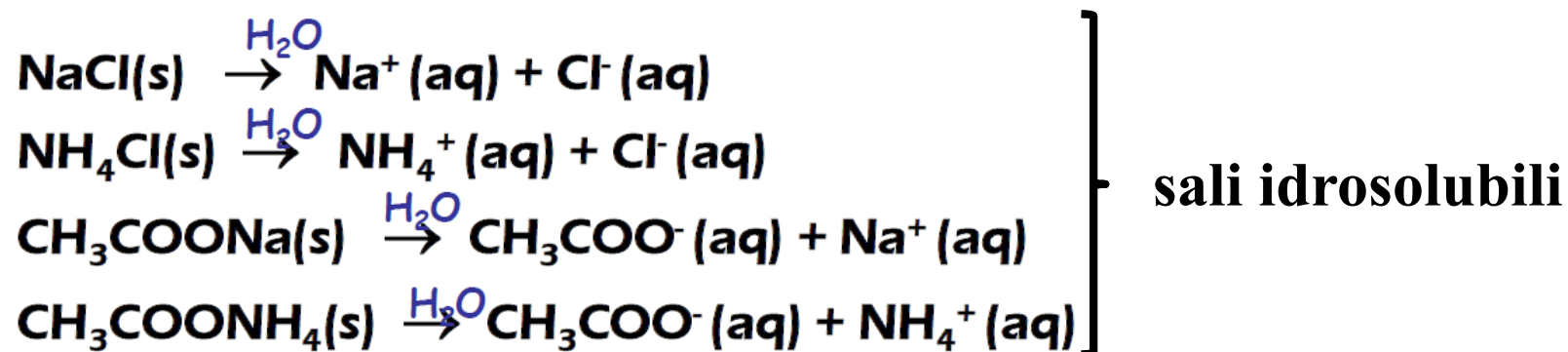


Dimostrare che $K_a K_b = K_w$ (ovvero che $\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w = 14$)

Soluzioni di sali in acqua

Un sale deriva dalla reazione di neutralizzazione di un acido e di una base in soluzione acquosa.

In soluzione acquosa i sali sono dissociati negli ioni costituenti:

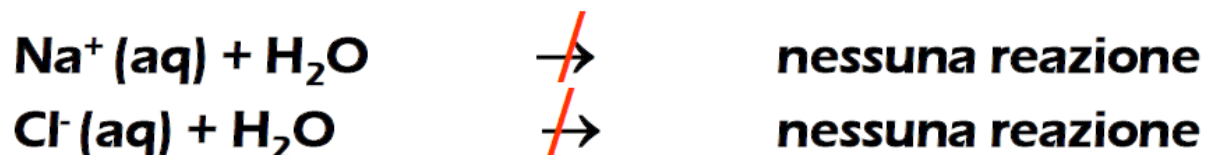


Gli ioni derivanti dalla dissociazione del sale possono comportarsi da acidi o da basi:

- Se sono gli acidi o le basi coniugati di basi o acidi deboli possono influenzare il pH .

Ioni che invece sono i coniugati di acidi o basi forti | non hanno proprietà basiche o acide.

Se abbiamo una soluzione di NaCl, poiché gli ioni costituenti sono i coniugati di un acido forte (HCl) e di una base forte (NaOH), Na^+ e Cl^- non hanno alcuna tendenza ad accettare o donare protoni all'acqua



La soluzione risulterà quindi neutra.

Consideriamo ora una soluzione ottenuta sciogliendo NH_4Cl in acqua



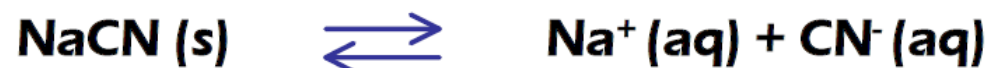
Mentre lo ione Cl^- è stabile in acqua, **lo ione NH_4^+ è l'acido coniugato della base debole NH_3** è quindi in grado di cedere un protone all'acqua secondo la reazione:



La soluzione risulterà dunque acida.

**La reazione tra uno ione e l'acqua viene detta reazione di idrolisi.
L'idrolisi può essere acida (es NH_4^+) o basica:**

Quando sciogliamo in acqua del cianuro di sodio, NaCN :



in questo caso lo ione Na^+ è stabile, mentre lo ione CN^- è la base coniugata dell'acido cianidrico HCN , è quindi in grado di accettare un protone dall'acqua secondo la reazione:



la soluzione risulta dunque basica

Con il termine idrolisi si intende la reazione di scissione su una sostanza provocata dall'acqua.

Le soluzioni tampone

Esistono particolari soluzioni, le c.d. **soluzioni tampone, in cui l'aggiunta di un acido o di una base riesce a influenzarne solo parzialmente il pH, che si mantiene quasi costante per aggiunte moderate.**

L'aggiunta di un acido o di una base forte (per esempio di acido cloridrico o di idrossido di sodio) a una soluzione tampone determina una variazione del pH molto inferiore rispetto alla variazione di pH che si verificherebbe se la stessa quantità di acido venisse aggiunta ad acqua pura.

In molte procedure chimiche può essere utile mantenere pressoché costante il pH.

Le soluzioni tampone: composizione

Le soluzioni tampone sono formate da un acido debole e da un sale della sua base coniugata oppure da una base debole e da un sale del suo acido coniugato. Esempi:

- $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ (il sale deriva da CH_3COOH e da NaOH),
- $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ (il sale deriva da NH_3 e da HCl).

In soluzione acquosa, i due sali citati si dissociano liberando:

- lo ione ACETATO, che rappresenta la base coniugata dell'acido acetico,
- lo ione AMMONIO, che rappresenta l'acido coniugato dell'ammoniaca.

Le soluzioni tampone: funzionamento

L'acido acetico e lo ione acetato, così come l'ammoniaca e lo ione ammonio formano, insieme, una **coppia acido/base coniugata**.

Il pH del tampone non resta fisso, ma cambierà di poco quando saranno aggiunti acidi o basi anche forti.

- **Come funziona una soluzione tampone?**
- **Cosa succede aggiungendo un acido forte, oppure una base forte?**

Scrivere gli equilibri ipotizzando un sistema tampone formato dalla coppia acido acetico/acetato di sodio.

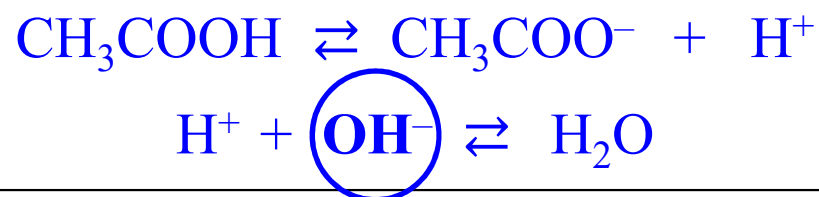
La soluzione tampone acido acetico/acetato

Aggiungendo un **acido forte** alla soluzione tampone acido acetico/acetato, una parte degli ioni H^+ liberati è catturata dallo ione acetato, che si trasforma nell'acido in forma indissociata (è la reazione inversa a quella di ionizzazione dell'acido) e il pH varierà molto meno rispetto alla variazione che si avrebbe aggiungendo la stessa quantità di acido forte all'acqua pura:

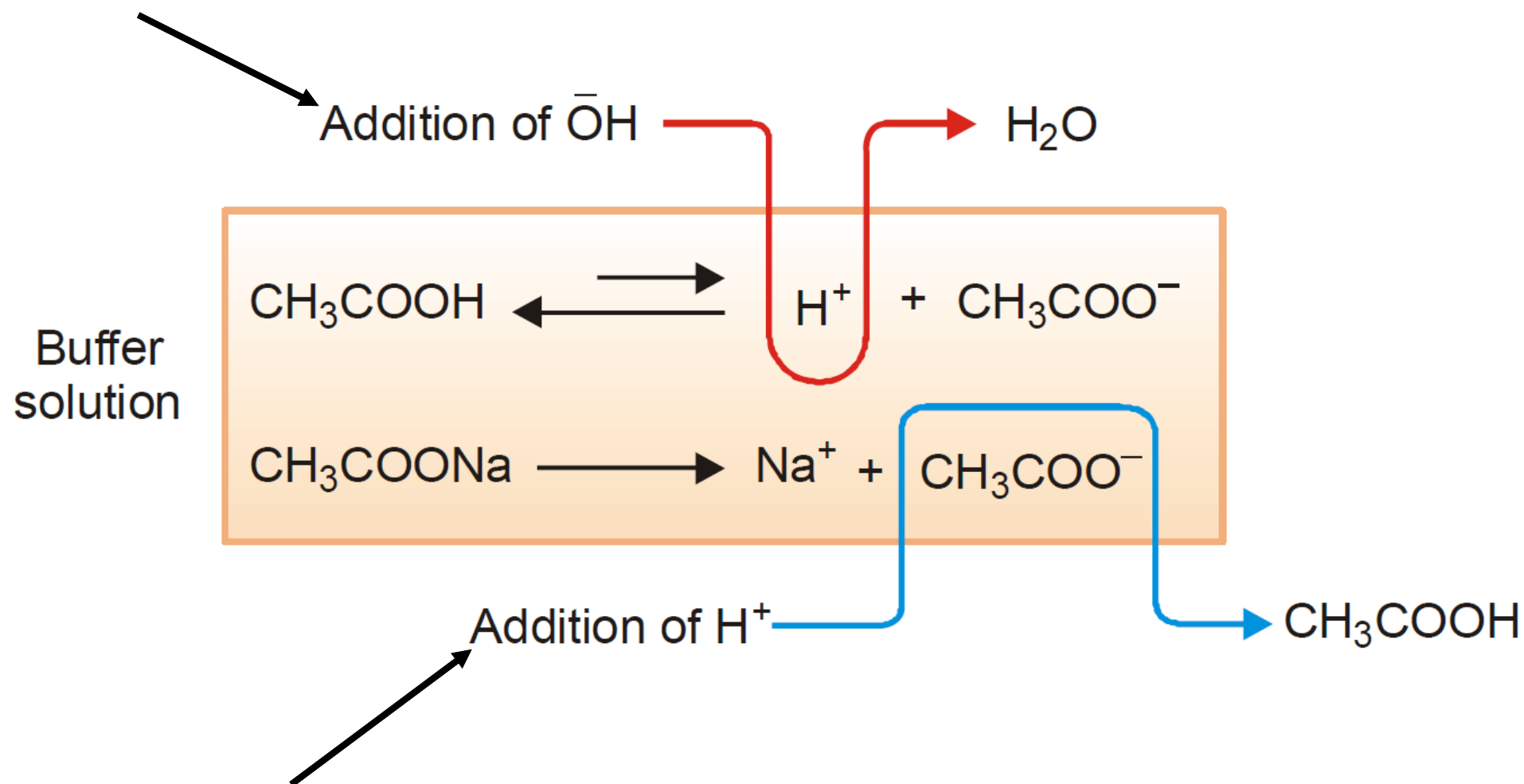


Lo ione acetato *tampona* l'aggiunta di acido forte alla soluzione.

Se, invece, si aggiunge una **base forte** alla soluzione tampone in esame sarà l'acido acetico a liberare ioni H^+ al fine di neutralizzare la base forte (ioni OH^-), minimizzando così la riduzione della concentrazione di ione H^+ (e, quindi, l'aumento del pH) determinata dalla base:



La soluzione tampone acido acetico/acetato



La capacità tampone

Vogliamo conoscere:

- la **concentrazione di acido o di base** che possono essere aggiunti senza variazioni significative di pH (= **CAPACITÀ TAMPONE**),
- le concentrazioni ottimali dei due componenti della soluzione tampone per avere la **MASSIMA CAPACITÀ TAMPONE**,
- in quale **intervallo di pH** il tampone è attivo.

Definiamo capacità tampone (o potere tamponante):

$$\beta = dC_{base}/dpH = -dC_{acido}/dpH$$

dove dC_{base} è la concentrazione di base forte, mentre dC_{acido} è la concentrazione di acido forte, che deve essere aggiunta ad un litro di soluzione tampone per produrre una variazione di pH pari a dpH_1

Equazione di Henderson-Hasselbalck



$K_a = [\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HA}]$ concentrazioni all'equilibrio

$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot [\text{HA}] / [\text{A}^-]$ si applica l'operatore $p = -\log$:

$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10}([\text{A}^-]/[\text{HA}])$ si assume $C_b = [\text{A}^-]$ e $C_a = [\text{HA}]$:

$\text{pH} = \text{p}K_a + \log C_b / C_a$ (b = base, a = acido)

Equazione di Henderson-Hasselbalck

Se vale $[\text{A}^-] = [\text{HA}]$ – ossia $[\text{A}^-]/[\text{HA}] = 1$, soluzione equimolare – si ha:

$$\text{pH} = \text{p}K_a \quad ([\text{H}_3\text{O}^+] = K_a)$$

che corrisponde alla MASSIMA CAPACITÀ TAMPONE della coppia A^-/HA (entità dell'azione tampone).

Equazione di Henderson-Hasselbalck

L'intervallo di pH efficace di tamponamento è:

$$\text{pK}_a \pm 1$$

che corrisponde a un *rapporto* tra la [acido debole] e la [base coniugata] compreso tra 0,1 e 10.

Al di fuori di questo intervallo non c'è una concentrazione di acido debole o di base debole sufficiente a neutralizzare le aggiunte di ioni OH^- o di ioni H^+ .

Se il tampone è abbastanza concentrato, la sua validità d'azione si esprime in un intervallo intorno a pK_a più ampio, tra 0,05 e 20 (che corrisponde a $\text{pK}_a \pm 1,4$).

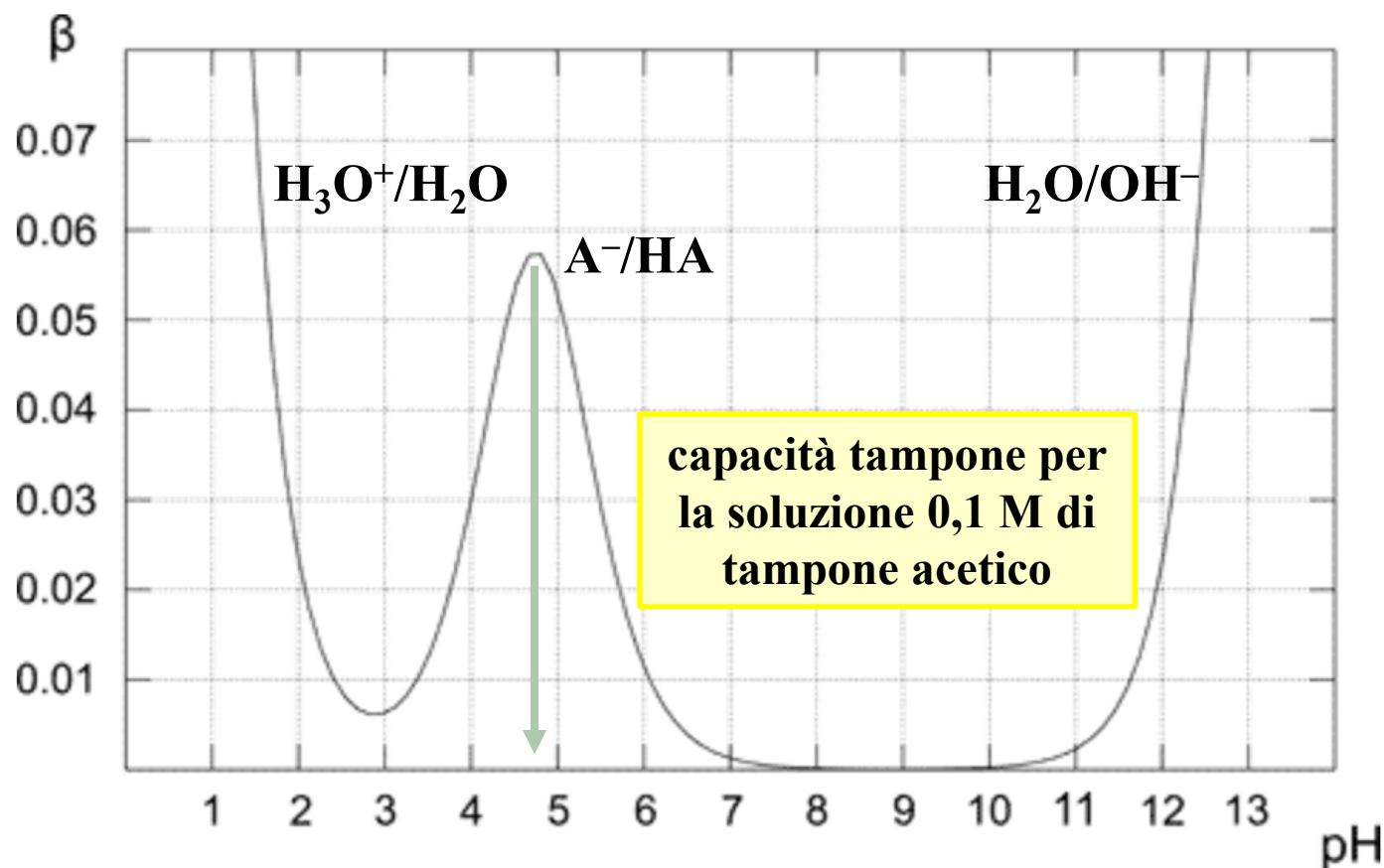
Equazione di Henderson-Hasselbalck

Il potere tampone di una soluzione dipende:

- dalla *concentrazione* (il potere tampone è direttamente proporzionale alla sua concentrazione),
- dal *rapporto* tra le concentrazioni dei componenti della coppia acido-base coniugata.

Per assicurare la costanza del pH attorno a un determinato valore d'interesse è necessario usare soluzioni tampone appropriate, contenenti sostanze con valore di pK molto prossimo al valore di pH da mantenere stabile.

Massimo potere tampone



Com'è prevedibile, la capacità tamponante mostra un picco al valore di pH corrispondente a 4,74, che è il valore di pK_a dell'acido acetico (25 °C, soluzione acquosa).

Massimo potere tampone

Più si opera lontano dal valore ottimale ($\text{pH} = \text{pK}_a$) minore è la capacità tampone della soluzione. La soluzione contenente solo la base coniugata ($\text{pH } 7,5 - 10,5$ circa) ha capacità tampone pari a zero. A $\text{pH} < 2$ e $\text{pH} > 11$ la soluzione mostra, però, un buon effetto tamponante (ai valori determinati dalle sostanze scelte).

- Per $\text{pH} > 11$, la presenza di pH più elevato dovuto alla base forte aggiunta (es. NaOH) inizia a giocare un ruolo importante su β .
- Nel caso di una soluzione concentrata di acido acetico ($\text{pH} < 3$), il pH è già sufficientemente basso da resistere ai cambiamenti dovuti ad aggiunte. A $\text{pH} < 3$ il tamponamento è dovuto all'acido forte aggiunto (es. HCl).