

## 23. ACIDI E BASI

**R.** Abbiamo incontrato molti composti chiamati *acidi* ma non mi ha ancora dato una definizione precisa.

**D.** Lo posso fare soltanto ora. Nella vita quotidiana il termine *acido* evoca in genere qualcosa di temibile, corrosivo, tossico. Per molti, sono acidi il succo di limone (e fin qui tutto bene) ma anche la soda Solvay e i detergenti per il bucato (basi), gli smacchiatori (solventi organici neutri). Il prosciutto cotto contiene degli acidi, l'ipoclorito di sodio (base) rovina la biancheria perché è un acido, e così via. Quando poi, sommessamente, un chimico osa affermare che l'acqua è un acido, si intonano le lamentazioni sul tema «chiare fresche dolci acque» del buon tempo antico.

Che le idee siano poco chiare lo dimostra anche un documento ufficiale: «L' additivo E 524 è una soluzione all'1 % di idrossido di sodio, fortemente acida» (Suppl. ord. Gazzetta Ufficiale del 24.4.1996).

Tuttavia, anche un chimico si trova a disagio quando gli chiedono una definizione di acido o di base perché, nel corso della storia, sono state coniate diverse definizioni di queste importantissime classi di composti.

Ha scritto Antonio De Simone: «Che importa se domani queste formule che oggi inquadrano il mondo e lo chiudono nella loro morsa saranno poi viste come illusorie, o quanto meno limitate? Ora sono tutta la verità, ora ci servono bene così. Come ci servì l'astronomia di Tolomeo per guidare un tempo le nostre navi, come ci servì l'alchimia di Raimondo Lullo e la "magia" di Paracelso e, ancora, come ci servirono il sistema copernicano e la fisica di Galileo e quella di Newton. In questo stanno la grandezza e il dramma del pensiero: nello stringere continuamente la verità e nel vedersela sfuggire nella ricerca di una verità più vera, di una realtà più reale che troveranno, infinitamente, altre verità più vere e altre realtà più reali».

Il concetto è riassunto in una delle aeree leggi di Murphy: «Quando si pensa che una cosa sia ben chiara, definita e sviscerata, vi è sempre un disgraziato che butta tutto all'aria e si deve ricominciare».

Seguiremo la teoria di Brønsted, universalmente accettata.

Tab. 23/1. L'evoluzione dei concetti di acido e di base.

	<i>acidi</i>	<i>Basi</i>
R. Boyle (1627-1691)	sostanze di sapore aspro; corrodono i metalli; colorano in rosso il tornasole	sostanze lisciviose al tatto; neutralizzano gli acidi; colorano in azzurro il tornasole
A-L. Lavoisier (1743-1794)	sostanze le cui proprietà sono dovute alla presenza di ossigeno	
H. Davy (1778-1829)	sostanze le cui proprietà sono dovute alla presenza di idrogeno	
S. Arrhenius (1859-1927)	sostanze che liberano ioni $H^+$ in soluzione acquosa	sostanze che liberano ioni $OH^-$ in soluzione acquosa
J. Brønsted (1879-1947)	sostanze che cedono protoni $H^+$ ad una base	sostanze che accettano protoni $H^+$ da un acido
G. Lewis (1875-1946)	sostanze che presentano lacune elettroniche	sostanze che mettono a disposizione doppietti elettronici
Gutmann e Lindquist (1954) (*)	sostanze che donano cationi o accettano anioni	sostanze che donano anioni o accettano cationi

(\*) La definizione è tanto larga da far rientrare nelle due categorie veramente troppe sostanze.

### 23.1. Acidi e basi

**D.** Un *acido* (HB) è una sostanza in grado di cedere protoni  $H^+$  ad una base.

Una *base* (b) è una sostanza in grado di acquistare protoni  $H^+$  da un acido.

Queste definizioni furono enunciate indipendentemente, nel 1929, dal danese J.N. Brønsted e dall'inglese J.M. Lowry.

Tutti gli acidi contengono uno o più atomi di idrogeno ma non è detto che tutte le sostanze contenenti atomi di idrogeno siano acidi.

*Esempi di acidi.* a) L'acido cloridrico  $HCl$  è un acido quando, cedendo un protone, diventa anione cloruro  $Cl^-$ .

b) L'acido solforico  $H_2SO_4$  è un acido quando, cedendo un protone, diventa anione idrogenosolfato  $HSO_4^-$ .

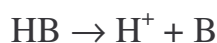
c) L'anione idrogenosolfato  $HSO_4^-$  è un acido quando, cedendo un protone, diventa un anione solfato  $SO_4^{2-}$ .

*Esempi di basi.* a) L'anione ioduro  $I^-$  è una base quando, acquistando un protone, diventa acido iodidrico  $HI$ .

b) L'anione solfato  $SO_4^{2-}$  è una base quando acquista un protone diventando anione idrogenosolfato  $HSO_4^-$ .

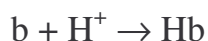
c) L'anione idrogenosolfato è una base quando acquista un protone diventando acido solforico  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

\* *Acidi*. Per indicare quando un acido  $HB$  cede protoni si scrive la semireazione



Quando un acido dona un protone il doppietto elettronico condiviso tra un atomo di idrogeno e un altro atomo, o aggruppamento atomico, rimane legato a tale atomo o aggruppamento atomico; es:  $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + :\text{Cl}^-$ .

\* *Basi*. Per indicare quando una base  $b$  acquista protoni si scrive la semireazione



Come si vede, quando a sinistra della freccia vi è un acido, alla destra compare una base, e viceversa.  $HB/B$  e  $\text{Hb}/b$  si denominano *coppie acido/base*.

Quando una base accetta un protone mette a sua disposizione un doppietto elettronico non condiviso per formare un legame dativo; es:  $\text{H}_3\text{N} + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ .

**R.** Gli *acidi minerali* sono acidi che si riscontrano in natura?

**D.** In senso largo, il termine minerale è sinonimo di inorganico; sono perciò detti acidi minerali gli acidi inorganici cloridrico, solforico, nitrico, ecc.

## 23.2. Protolisi

**D.** Si chiama *protolisi* una reazione di trasferimento di protoni da un acido  $HB$  ad una base  $b$  con formazione di un altro acido (*acido coniugato*



il grande Totò: «Dico missili perchè in casa mia comando io e l'accento lo metto dove mi pare».

Ora risponda ai QSM. 1) Nella reazione  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ , l'acqua: a) E' un acido. b) E' una base.

2) Un lievito artificiale usato in pasticceria è una miscela di sodio idrogenocarbonato  $\text{NaHCO}_3$  e calcio diidrogenofosfato  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . Alla temperatura del forno i due componenti reagiscono e si forma acido carbonico instabile che si decompone ( $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ) sviluppando  $\text{CO}_2$  (un gas), a cui si deve la lievitazione della pasta. Avviene la reazione:  $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ . a) L'acido è  $\text{HCO}_3^-$ . b) L'acido è  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

**R.** 1) L'acqua è una base perché acquista un protone dall'acido nonsocomesichiamo. 2) L'acido è lo ione diidrogenofosfato perché cede un protone allo ione idrogenocarbonato (base).

**D.** Una sostanza potenzialmente acida, o potenzialmente basica, lo diventa soltanto quando reagisce rispettivamente con una base o con un acido.

*Esempio.* L'acido cloridrico gassoso e liquido perfettamente secco non è un acido; infatti, non attacca i metalli e si conserva in bombole di acciaio. Anche le soluzioni di acido cloridrico in benzene non sono acide. In soluzione acquosa l'acido cloridrico è fortemente acido per la protolisi  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ .

### 23.3. Sostanze anfiprotiche

**D.** Molte sostanze possono comportarsi come acidi o come basi secondo la reazione a cui partecipano: sono dette *anfiprotiche*. Una di queste è l'acqua.

L'acqua è un acido:  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$

La base coniugata è l'anione **idrossido**.

L'acqua è una base:  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$ .

L'acido coniugato è il catione **idronio**.

Le protolisi in cui l'acqua è uno dei reagenti si chiamano *idrolisi*.

*Esempi.* a) L'ammoniaca è una sostanza anfiprotica:

\* E' un acido:  $\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_2^-$  La base coniugata è l'anione ammonuro

\* E' una base:  $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$  L'acido coniugato è il catione ammonio

b) Alcuni acidi perfettamente anidri possono acquistare protoni e quindi agire come basi. I rispettivi acidi coniugati (*acidi protonati*) sono cationi che prendono il nome del loro anione con la desinenza *-acidio*. Es.

acido nitrico  $\text{HNO}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{NO}_3^+$  catione nitratoacidio

acido acetico  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}_2^+$  catione acetatoacidio

Risponda al QSM: Lo ione idrogenosolfuro  $\text{HS}^-$ : a) E' un acido. b) E' una base. c) E' anfiprotico. d) Non può comportarsi nè come acido nè come base.

**R.** La risposta è c). Lo ione  $\text{HS}^-$  è un acido quando cede un protone diventando ione solfuro ( $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}^+$ ). Lo ione  $\text{HS}^-$  è una base quando acquista un protone diventando acido solfidrico ( $\text{HS}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$ ).

### 23.4. Forza acida e forza basica

Un acido e una base sono *forti* quando possiedono grande tendenza rispettivamente a cedere o ad acquistare protoni; sono *deboli* nel caso contrario.

In una coppia acido/base, quando l'acido è forte la base coniugata è debole, e viceversa.

*Esempio.* Due soluzioni 0,25 M di acido cloridrico e di acido fluoridrico hanno la *stessa concentrazione* contenendo entrambe 0,25 mol/l di acido. Hanno però *diversa acidità*. Nella prima, potendosi considerare HCl completamente ionizzato, anche  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,25$  mol/l; la seconda, essendo HF debole, contiene soltanto 0,013 mol/l di  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

La forza di un acido e di una base *in soluzione acquosa* è misurata dalla sua costante di dissociazione, chiamata *costante di acidità* ( $K_a$ ) per gli acidi e *costante di basicità* ( $K_b$ ) per le basi, argomento su cui torneremo.

**R.** Da quali fattori dipendono la forza acida e la forza basica?

**D.** Da molti fattori. Quanto più l'atomo o il gruppo atomico unito all'idrogeno ha tendenza a trattenere il doppietto elettronico, tanto più facile è il distacco del protone.

Generalmente, la forza di un acido aumenta con l'aumentare dell'elettronegatività dell'atomo legato all'idrogeno. In un ossoacido l'acidità aumenta con l'aumentare degli atomi di ossigeno.

*Esempi.* HClO è molto debole, HClO<sub>2</sub> è debole; HClO<sub>3</sub> è forte e HClO<sub>4</sub> è molto forte.

Per le basi si verifica il contrario: generalmente, la forza basica aumenta con il diminuire dell'elettronegatività dell'atomo portante il doppietto elettronico.

*Esempi.* C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (etanolo) è molto meno basico di C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> (etilammina).

La forza di un acido o di una base è legata anche alla presenza, nella loro molecola o nel loro ione, di atomi o aggruppamenti atomici esercitanti effetti elettronici, quali l'*effetto induttivo* e l'*effetto mesomerico*, come vedremo quando arriveremo alla Chimica Organica.

Tab. 23/2. Coppie acido/base in ordine decrescente di acidità (e crescente di basicità)

pK <sub>a</sub>	ACIDI		BASI	
	<i>Acidi molto forti</i>		<i>Basi molto deboli</i>	
< - 1,74	ac. perclorico	HClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	an. perclorato
	ac. cloridrico	HCl	Cl <sup>-</sup>	an. cloruro
	ac. bromidrico	HBr	Br <sup>-</sup>	an. bromuro
	ac. iodidrico	HI	I <sup>-</sup>	an. ioduro
	ac. nitrico	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	an. nitrato
	ac. solforico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	an. idrogenosolfato
	ac. arenosolfonici	ArSO <sub>3</sub> H	ArSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	an. arenosolfonati
	ac. cromatico	H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	an. idrogenocromato
	alcoli protonati	ROH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	ROH	alcoli
- 1,74	cat. idronio	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	acqua
0,66	ac. tricloroacetico	CCl <sub>3</sub> COOH	CCl <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	an. tricloroacetato
0,85	ac. tiocianico	HSCN	SCN <sup>-</sup>	an. tiocianato
0,91	ac. pirofosforico	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	H <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup>	an. triidrogenopirofosfato
1,19	ac. ossalico	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	an. idrogenossalato
1,23	ac. ipofosforoso	H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	an. ipofosfito
1,26	ac. dicloroacetico	CHCl <sub>2</sub> COOH	CHCl <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	an. dicloroacetato
1,60	ac. fosforoso	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	an. diidrogenofosfito
1,70	an. idrogenosolfato	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	an. solfato

1,92	ac. solforoso	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	an. idrogenosolfito
1,94	ac. cloroso	HClO <sub>2</sub>	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	an. clorito
2,00	ac. edetico	EDTA-H <sub>4</sub>	EDTA-H <sub>3</sub> <sup>-</sup>	an. triidrogenoedetato
2,10	an. triidrogenopirofosfato	H <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	an. diidrogenopirofosfato
2,13	ac. fosforico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	an. diidrogenofosfato
2,68	an. triidrogenoedetato	EDTA-H <sub>3</sub> <sup>-</sup>	EDTA-H <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	an. diidrogenoedetato
2,86	ac. monocloroacetico	CH <sub>2</sub> ClCOOH	CH <sub>2</sub> ClCOO <sup>-</sup>	an. monocloroacetato
3,14	ac. fluoridrico	HF	F <sup>-</sup>	an. fluoruro
3,40	ac. nitroso	HNO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	an. nitrito
3,66	ac. cianico	CNOH	CNO <sup>-</sup>	an. cianato
3,74	ac. formico	HCOOH	HCOO <sup>-</sup>	an. formiato
3,83	ac. glicolico	CH <sub>2</sub> OHCOOH	CH <sub>2</sub> OHCOO <sup>-</sup>	an. glicolato
3,87	ac. lattico	CH <sub>3</sub> CHOHCOOH	CH <sub>3</sub> CHOHCOO <sup>-</sup>	an. lattato
4,20	ac. benzoico	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	an. benzoato
4,62	cat. anilino	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	anilina
4,75	cc. acetico	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	an. acetato
4,87	cc. propanoico	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	an. propanoato
5,18	cat. piridinico	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NH <sup>+</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	piridina
5,69	cn. diidrogenofosfito	H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	an. idrogenofosfito
5,96	cat. idrossilammonio	HONH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	HONH <sub>2</sub>	idrossilammina
6,16	cn. diidrogenoedetato.	EDTA-H <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	EDTA-H <sup>3-</sup>	an. idrogenoedetato
6,40	ac. carbonico	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	an. idrogenocarbonato
6,49	an. idrogenocromato	HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	an. cromato
6,70	an. diidrogenopirofosfato	H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	HP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>3-</sup>	an. idrogenopirofosfato
7,00	an. idrogenosolfito	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	an. solfito
7,00	ac. solfidrico	H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	an. idrogenosolfuro
7,21	an. diidrogenofosfato	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	an. idrogenofosfato
7,54	ac. ipocloroso	HClO	ClO <sup>-</sup>	an. ipoclorito
7,94	cat. idrazino (1)	H <sub>2</sub> NNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> NNH <sub>2</sub>	idrazina
9,14	ac. cianidrico	HCN	CN <sup>-</sup>	an. cianuro
9,24	ac. borico	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	an. idrogenoborato
9,26	cat. ammonio	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	ammoniaca
9,32	an. idrogenopirofosfato	HP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>3-</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup>	an. pirofosfato
9,89	fenolo	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	an. fenossido
9,91	ac. silicico	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	an. idrogenosilicato
10,26	an. idrogenoedetato	EDTA-H <sup>3-</sup>	EDTA <sup>4-</sup>	an. edetato
10,40	an. idrogenocarbonato	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	an. carbonato
11,81	an. idrogenosilicato	HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	an. silicato
~ 12	an. idrogenofosfato	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	an. fosfato
~ 12	tioli	RSH	RS <sup>-</sup>	an. tiolati
~ 15	an. idrogenosolfuro	HS <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	an. solfuro
15,74	acqua	H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	an. idrossido
	<i>Acidi molto deboli</i>		<i>Basi molto forti</i>	
> 15,74	alcoli	ROH	RO <sup>-</sup>	an. alcossidi
	ammoniaca	NH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	an. ammonuro
	an. idrossido	OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	an. ossido
	metano	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	an. metanuro
	idrogeno	H <sub>2</sub>	H <sup>-</sup>	an. idruro

La posizione degli acidi e delle basi nella tab. 23/2. permette di prevedere l'andamento di una protolisi.

\* Gli acidi molto forti reagiscono quasi completamente con le basi molto forti.

\* Tra un acido di media forza o debole e una base di media forza o debole si stabilisce un equilibrio  $HB + b \rightleftharpoons Hb + B$  in cui si trovano in competizione due acidi  $HB$  e  $Hb$  come donatori di protoni e le due basi  $b$  e  $B$  quali accettori di protoni: l'equilibrio tende a spostarsi *verso la formazione dell'acido e della base più deboli*.

*Esempi.* a) La reazione tra gli acidi cloridrico e perclorico con sodio idrossido o potassio idrossido è praticamente completa. (NaOH e KOH, a rigore, non sono basi ma sali dello ione OH<sup>-</sup>).

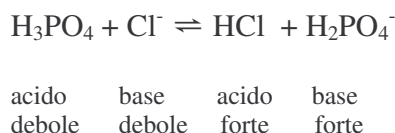
b) Tra l'acido fluoridrico e la base ammoniacca si stabilisce l'equilibrio



c) L'acido fluoridrico non reagisce invece apprezzabilmente con la base ione solfato ( $\text{HF} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{F}^-$ ) ma avviene piuttosto il contrario, essendo l'equilibrio della reazione spostato verso sinistra.

Tuttavia, quando l'acido o la base più forti sono volatili e possono allontanarsi dal sistema in reazione, può accadere che la reazione proceda verso la formazione dell'acido o della base più forti.

*Esempio.* Quando si riscalda sodio cloruro con acido fosforico, l'equilibrio



che dovrebbe essere spostato a sinistra, si sposta a destra perchè HCl è volatile e le altre tre sostanze non lo sono.

Risponda ai due QSM: 1) L'acido cianidrico è gassoso; l'equilibrio della reazione  $\text{HCN} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{NaHSO}_4 + \text{NaCN}$  è spostato: a) Verso destra. b) Verso sinistra.

2) L'acido fluoridrico è gassoso; l'equilibrio della reazione  $\text{NaH}_2\text{BO}_3 + \text{HF} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaF}$  è spostato: a) Verso destra. b) Verso sinistra.

**R.** La risposta, in entrambi i casi, è b).

### 23.5. Costante di acidità ( $K_a$ )

**D.** Per un acido HB in soluzione acquosa diluita

$\text{HB} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{B}$       la costante di acidità è il rapporto

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{B}]}{[\text{HB}]} = K_a$$

**R.** Non si dovrebbe scrivere  $[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{B}] / [\text{HB}] [\text{H}_2\text{O}] = K_a$  ?

**D.** No; la concentrazione molare  $[\text{H}_2\text{O}]$  dell'acqua in equilibrio viene assorbita nella costante  $K_a$  perchè il numero delle moli di acqua che reagiscono con l'acido è trascurabile rispetto al numero delle moli presenti.

Nei calcoli, invece della costante  $K_a$ , è più pratico usare il suo cologaritmo  $\text{p}K_a$

$$\text{p}K_a = \text{colg } K_a = -\lg K_a$$

**R.** Che cosa rappresenta la lettera  $p$ ?

**D.** L'uso del cologaritmo di un numero piccolo è stato proposto dal chimico danese Sören Sørensen (1868-1939) per la concentrazione dello ione idrogeno in una soluzione acquosa; lo chiamò pH, dove  $p$  significa *potenza* (ovvero esponente). Come vedremo presto,  $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$ . L'uso si è poi esteso anche ad altre grandezze:  $\text{p}K$  rappresenta il cologaritmo di una generica costante  $K$ .

Per gli acidi molto forti l'idrolisi è praticamente completa per cui  $K_a$  è molto alta (e quindi  $\text{p}K_a$  molto basso). Per gli altri acidi, nelle cui soluzioni acquose sono in equilibrio l'acido HB, lo ione idronio  $\text{H}_3\text{O}^+$  e la base coniugata B, quanto più l'acido è debole, tanto più bassa è  $K_a$  (e più alto è il  $\text{p}K_a$ ).

\* Per gli acidi cloridrico, bromidrico, iodidrico, perclorico, nitrico, solforico, solfonici ed altri meno comuni,  $K_a > 55,5$  ( $pK_a < -1,74$ ): la loro idrolisi è praticamente completa e quindi il valore della costante di acidità è privo di significato. Sugli acidi molto forti l'acqua esercita un *effetto livellante*, poichè la loro forza acida è quella dello ione idronio  $H_3O^+$ , l'acido più forte capace di esistere in concentrazione apprezzabile in una soluzione acquosa. In altre parole, soluzioni equimolari di acidi molto forti diversi, anche se aventi forza diversa, in soluzione acquosa diluita hanno la stessa forza.

\* Per le basi ossido  $O^{2-}$ , idruro  $H^-$ , ammonuro  $NH_2^-$  e altre vale quanto si è detto per gli acidi molto forti; anche su di esse l'acqua esercita un effetto livellante e la loro concentrazione, in soluzione acquosa, è quella dello ione idrossido  $OH^-$ .

### 23.6. Costante di basicità ( $K_b$ )

D. Per una base B in soluzione acquosa diluita

$B + H_2O \rightleftharpoons HB + OH^-$       la costante di basicità è il rapporto

$$\frac{[HB][OH^-]}{[B]} = K_b$$

$$pK_b = \text{colg } K_b = -\lg K_b$$

Per le basi molto forti l'idrolisi è praticamente completa per cui  $K_b$  è molto alta (e  $pK_b$  molto basso). Per le altre basi, quanto più la base è debole, tanto più bassa è  $K_b$  (e tanto più alto è il  $pK_b$ ).

Ora, poichè il prodotto di due costanti è una costante

$$K_a \times K_b = \text{cost.} \quad \text{ovvero} \quad pK_a + pK_b = \text{cost.},$$

per esprimere la forza di un acido o di una base è sufficiente conoscere  $K_a$  o  $K_b$ , oppure  $pK_a$  o  $pK_b$ . Per convenzione si usano  $K_a$  e  $pK_a$ .

### 23.7. Legge di Ostwald

**D.** Il grado di dissociazione  $\alpha$  di un acido debole (e di una base debole) in soluzione diluita a concentrazione  $c$ , è legato alle costanti di acidità (e basicità)  $K$  dalla relazione

$$K = c \alpha^2 / (1 - \alpha)$$

E' questa la *legge della diluizione*, dovuta al chimico tedesco Wilhelm Ostwald (1853-1932).

*Esempio.* Per un elettrolito debole  $AB \rightleftharpoons A + B$ , avente grado di dissociazione  $\alpha$ , all'equilibrio le moli di A e B sono  $(c \alpha)$  e le moli di AB sono  $(c - c \alpha)$  per cui

$$K = (c \alpha) (c \alpha) / (c - c \alpha) = c^2 \alpha^2 / c (1 - \alpha) = c \alpha^2 / (1 - \alpha)$$

Quando  $K$  e  $\alpha$  sono molto piccoli,  $(1 - \alpha)$  si può trascurare e l'equazione diventa

$$K = c \alpha^2 \quad \text{da cui} \quad \alpha = \sqrt{K / c}$$

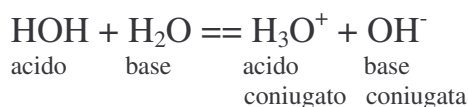
Il grado di dissociazione di una soluzione acquosa 0,2 M di un acido HB è  $\alpha = 0,03$ . Calcoli la costante di acidità.

$$\mathbf{R.} \quad K_a = 0,2 (0,03)^2 / 1 - 0,03 = 1,85 \cdot 10^{-4} \quad \text{ovvero} \quad K_a = 0,02 (0,03)^2 = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

### 23.8. Autoprotolisi - Prodotto ionico dell'acqua

**D.** L' *autoprotolisi* è una reazione di protolisi in cui una molecola dona protoni ad un'altra molecola della stessa specie.

Nell'acqua, acido e base debolissima, sono presenti piccolissime quantità di ioni idronio e di ioni idrossido per l'autoprotolisi



Alla temperatura di 24 °C, in 1 l di acqua (ovvero 1 kg di acqua ovvero  $1000/18 = 55,5$  mol di acqua) si sono appena un decimilionesimo di mole di  $\text{H}_3\text{O}^+$  e un decimilionesimo di mole di  $\text{OH}^-$ . Applicando la l.a.m. si ha

$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}]^2 = K$$

Ora, poiché il numero delle moli di acqua che reagiscono è trascurabile rispetto al numero delle moli presenti si può scrivere

$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = \text{cost.} = K_w \quad \text{da cui} \quad \text{p}K_w = -\lg K_w$$

Questa costante  $K_w$  prende il nome di *prodotto ionico dell'acqua* e dipende soltanto dalla temperatura.

Alla temperatura di 25 °C,  $K_w = 10^{-14}$  (e quindi  $\text{p}K_w = 14$ ). Nell'acqua, per ogni mole di  $\text{H}_3\text{O}^+$  vi è una mole di  $\text{OH}^-$  per cui, a 25 °C

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Calcoli: a) La concentrazione dello ione idronio in una soluzione contenente  $10^{-4}$  mol/l di ione idrossido.

b) La concentrazione dello ione idrossido in una soluzione contenente  $10^{-3}$  mol/l di ione idronio.

$$\mathbf{R.} \text{ a) } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} / 10^{-4} = 10^{-10} \text{ mol/l} \quad \text{ovvero} \quad \text{p}K_a = 14 - 4 = 10$$

$$\text{b) } [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 10^{-3} = 10^{-11} \text{ mol/l} \quad \text{ovvero} \quad \text{p}K_b = 14 - 3 = 11$$

### 23.9. Attività

**D.** Nelle soluzioni acquose degli acidi e delle basi si verificano interazioni tra gli ioni che non sono completamente liberi: la concentrazione effettiva di uno ione, l'*attività* ( $a$ ) è il prodotto della concentrazione molare  $c$  per un coefficiente di attività  $\gamma$  (sempre minore di 1):  $a = \gamma c$ .

Calcoli l'attività degli ioni  $\text{OH}^-$  in una soluzione 0,2 N di idrossido di sodio, se  $\gamma_{\text{OH}^-} = 0,8$ .

**R.** Poichè NaOH è totalmente dissociato,  $[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 0,2 \text{ mol/l}$  e  $a_{\text{OH}^-} = 0,2 \times 0,8 = 0,16 \text{ mol/l}$ .

**D.** Quanto più la concentrazione diminuisce, tanto più alto è il coefficiente di attività per cui, per le soluzioni diluite, si può considerare  $\gamma = 1$  e l'attività uguale alla concentrazione, come faremo in tutti gli esercizi.

### 23.10. pH e pOH

**D.** Il pH e il pOH sono i cologaritmi decimali dell'attività dello ione idronio  $\text{H}_3\text{O}^+$  e rispettivamente dello ione idrossido  $\text{OH}^-$  in una soluzione acquosa. Per le soluzioni acquose diluite si considerano, con buona approssimazione, come cologaritmi della *concentrazione molare* dello ione idronio e dello ione idrossido

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

Il pH e il pOH diminuiscono con l'aumentare della temperatura. Per l'acqua:

°C	5	25	40	50
pH	7,37	7,00	6,77	6,63

Poichè, a 25 °C, come abbiamo già visto,

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

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w = 14 \quad \text{da cui} \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} \quad \text{pOH} = 14 - \text{pH}$$

Considerate queste semplici relazioni, si è convenuto di esprimere con il pH non soltanto l'acidità di una soluzione ma anche la sua basicità.

Ad una piccola variazione del pH corrisponde una grande variazione della concentrazione dello ione idronio. Così ad esempio, se il pH di una soluzione sale da 3 a 6, cioè raddoppia,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  diminuisce da  $10^{-3}$  a  $10^{-6}$  diventando *mille volte più bassa*.

Calcoli il pH e il pOH dell'acqua a 25 °C.

**R.** Poiché  $[H_3O^+] = [OH^-]$  e  $[H_3O^+] \times [OH^-] = 10^{-14}$

$$[H_3O^+] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol/l} \quad \text{pH} = 7$$

$$[OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol/l} \quad \text{pOH} = 7$$

L'acqua e le soluzioni acquose neutre, a 25 °C, hanno pH = 7.

**D.** Calcoli il pH di due soluzioni acide contenenti: a)  $10^{-4}$  mol/l di ione idronio.  
b)  $2 \cdot 10^{-6}$  mol/l di ioni idronio. Quale delle due soluzioni è più acida?

**R.** a) pH = 4      b) pH = 6 - lg 2 = 6 - 0,3 = 5,7

La soluzione a) è più acida della soluzione b) avendo una concentrazione dello ione idronio più alta e quindi un pH più basso.

Tab. 23/3. Scala del pH

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
← aumenta l'acidità				↓ soluzione neutra				aumenta la basicità →						

\* Le soluzioni *acide* hanno  $pH < 7$ , tanto più basso quanto più la soluzione è acida.

\* Le soluzioni *basiche* hanno  $pH > 7$ , tanto più alto quanto più la soluzione è basica.

*Esempio.* Il pH del sangue arterioso, a 37 °C, è compreso tra 7,35 e 7,45, un intervallo molto ristretto, mantenuto tale per la presenza di tamponi (vedremo più avanti che cosa sono) quali l'emoglobina, il sistema  $H_2CO_3/HCO_3^-$  e altri. Valori superiori a 7,45 o inferiori a 7,35 denotano stati patologici (*alcalosi* e *acidosi*).

Ora risponda ai QSM. 1) In un bicchiere pieno d'acqua si aggiunge una goccia di acido solforico conc. a) Il pH aumenta. b) Il pH diminuisce.

2) La concentrazione dello ione idronio in una soluzione acquosa, se il pH aumenta di una unità: a) Aumenta dieci volte. b) Aumenta di 1 mol/l. c) Diminuisce di 1 mol/l. d) Diventa 1/10 della concentrazione iniziale.

3) Calcoli la variazione del pH di una soluzione quando la concentrazione dello ione idronio aumenta da  $10^{-5}$  mol/l a  $10^{-4}$  mol/l.

4) A 10 l di acqua si aggiungono 0,01 mol di NaOH. Il pH: a) Aumenta di due punti. b) Diminuisce di 2 punti. c) Aumenta di 4 punti. d) Diminuisce di 4 punti.

**R.** 1) b. 2) d. 3) Il pH diminuisce di una unità, da 5 a 4. 4) c) perchè  $[H_3O^+]$  diventa  $10^{-3}$ , il pH diventa  $14 - 3 = 11$  e quindi aumenta da 7 a 11.

Tab. 23/4 pH di alcune soluzioni.

<i>soluzione</i>	<i>pH</i>	<i>soluzione</i>	<i>pH</i>
HCl N	0	latte	6,5÷6,7
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> N	0,3	H <sub>2</sub> O (priva di CO <sub>2</sub> )	7,0
succhi gastrici	1,0÷2,8	sangue arterioso	7,35÷7,45
succo di limone	2,2÷2,4	acqua di mare	8,0÷8,2
aceti	2,4÷3,4	NaHCO <sub>3</sub> 0,1M	8,3
vini	2,8÷3,8	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,1M	11,6
birre	4,0÷4,7	Ca(OH) <sub>2</sub> satura	12,5
sudore	4,5÷7,5	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,1M	12,7
saliva	5,6÷7,6	NaOH M	14

**D.** Calcoli il pH di due soluzioni basiche contenenti: a)  $10^{-3}$  mol/l di ione idrossido. b)  $1,4 \cdot 10^{-5}$  mol/l di ione idrossido. Quale delle due è più basica?

**R.** a)  $pOH = 3$        $pH = 14 - 3 = 11$   
 b)  $pOH = 5 - \lg 1,4 = 5 - 0,15 = 4,8$        $pH = 14 - 4,8 = 9,2$

La soluzione a) è più basica della soluzione b) avendo una concentrazione dello ione idrossido maggiore, quindi un pOH più basso e un pH più alto.

**D.** Risponda a questi altri QSM. 1) Quando si scioglie 1/100 di mole di sodio idrossido in 1 l di acqua il pH della soluzione risulta: a) Vicino a 13. b) Poco superiore a 7. c) Inferiore a 7.

2) Una soluzione acquosa di acido cloridrico ed una soluzione acquosa di acido iodidrico, acidi forti, hanno la stessa molarità contenendo entrambe 0,01 mol/l di soluto:

a) Le due soluzioni hanno la stessa acidità. b) Le due soluzioni hanno diversa acidità.

3) Una soluzione acquosa di acido iodidrico (forte) ed una soluzione acquosa di acido fluoridrico (debole), hanno la stessa molarità contenendo entrambe 0,1 mol/l di soluto:

a) Le due soluzioni hanno la stessa acidità. b) Le due soluzioni hanno diversa acidità.

4) Il pOH di una soluzione acquosa è 4. La soluzione: a) E' acida. b) E' basica.

5) Una soluzione avente pH 6 contiene: a)  $10^{-6}$  mol/l di OH<sup>-</sup>. b)  $10^{-8}$  mol/l di OH<sup>-</sup>.

**R.** 1) a) contenendo la soluzione  $10^{-2}$  mol/l di OH<sup>-</sup>,  $pOH = 2$  e  $pH = 12$ .

2) Si possono ritenere entrambe totalmente dissociate, avendo entrambe  $[H_3O^+] = 10^{-2}$  e pH 2.

- 3) b) essendo l'acidità di HI maggiore.  
4) b). 5) b).

**D.** Ai non addetti ai lavori, il concetto di pH non appare molto chiaro; spesso scrivono Ph (antico simbolo del fosforo e ora simbolo del fenile) o P.H., o PH, e ne travisano il significato, come in questa perla trovata in un quotidiano del 13.2.1997: «...il caffè bevuto dalla vittima conteneva un acido ed alle analisi il PH risultò 14».

In una riunione veniva discusso un tentativo di abbassare il pH di un'acqua di scarico da 10 almeno intorno a 8. Volle dire la sua uno zelante assessore provinciale che sparò: «Macchè otto! Lo dobbiamo abbattere a zero!»

### 23.11. pH degli acidi (e delle basi) monoprotici forti

**D.** Gli acidi molto forti cloridrico, bromidrico, iodidrico, perclorico, nitrico e altri meno comuni, e le basi molto forti sodio idrossido, potassio idrossido ed altre meno comuni, in soluzione acquosa diluita, si possono considerare totalmente idrolizzati. Si può quindi considerare  $[HA] = [H_3O^+]$  e  $[B] = [OH^-]$ .

Calcoli il pH: a) di una soluzione acquosa 0,01 M di acido cloridrico; b) di una soluzione acquosa 0,001 M di potassio idrossido.

$$\begin{array}{ll} \mathbf{R.} \text{ a) } [HCl] = [H_3O^+] = 10^{-2} & \text{pH} = 2 \\ \text{b) } [KOH] = [OH^-] = 10^{-3} & \text{pOH} = 3 \quad \text{pH} = 14 - 3 = 11 \end{array}$$

**D.** Calcoli ora quanti millilitri di acido cloridrico 0,1 M si devono diluire con acqua per ottenere una soluzione avente pH = 4.

$$\mathbf{R.} \text{ A pH 4 corrisponde } [H_3O^+] = 10^{-4} \text{ mol/l. Poichè } x : V_2 = c_2 : c_1$$

$$x : 1000 \text{ ml} = 10^{-3} : 10^{-1} \quad x = 10 \text{ ml di HCl } 0,1 \text{ M}$$

**D.** Quando la *soluzione è molto diluita*, non si possono trascurare gli ioni  $H_3O^+$  e  $OH^-$  forniti dall'acqua, che vanno a sommarsi con quelli dell'acido (o della base).

*Esempio.* Proviamo a calcolare il pH di una soluzione  $2 \cdot 10^{-8}$  M di un acido HA forte.

a) Se non si tenesse conto degli ioni dell'acqua, considerando  $[HA] = [H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-8}$ , risulterebbe  $pH = 8 - \lg 2 = 7,7$  il che è assurdo.

a) Tenendo conto degli ioni dell'acqua, ai  $2 \cdot 10^{-8}$  mol/l di  $H_3O^+$  prodotti dall'acido si aggiungono  $10^{-7}$  mol/l di  $H_3O^+$  prodotti dall'acqua, per un totale di  $12 \cdot 10^{-8}$  mol/l, per cui  $pH = 8 - \lg 12 = 6,9$ .

### 23.12. pH degli acidi (e delle basi) monoprotici deboli

**D.** Per calcolare il pH degli acidi (e basi) monoprotici deboli non si può considerare  $[HA] = [H_3O^+]$  e  $[B] = [OH^-]$  ma si deve prima calcolare la concentrazione di  $H_3O^+$  (o di  $OH^-$ ) in equilibrio con l'acido (o la base) non idrolizzata; occorre quindi conoscere la costante di acidità  $K_a$  dell'acido (o la costante di basicità  $K_b$  della base) oppure il grado di dissociazione dell'elettrolito. Gli esempi seguenti si riferiscono ad un acido monoprotico (e ad una base monoprotica).

*Esempio.* Per calcolare il pH di una soluzione 0,01 M di acido fluoridrico, acido debole avente  $K_a = 7,1 \cdot 10^{-4}$  si farà

$$[H_3O^+] [F^-] / [HF] = 7,1 \cdot 10^{-4}$$

	HF	$H_3O^+$	$F^-$
all' inizio	0,01	0	0
variazioni	- x	+ x	+ x
all'equilibrio	$0,01 - x$	x	x

$$x^2 / 0,01 - x = 7,1 \cdot 10^{-4} \quad x^2 + 7,1 \cdot 10^{-4} x - 7,1 \cdot 10^{-4} = 0 \quad x = 2,2 \cdot 10^{-3}$$

La soluzione negativa dell'equazione di 2° grado è da scartare, per cui

$$x = [H_3O^+] = 2,2 \cdot 10^{-3} \quad pH = 3 - \lg 2,2 = 2,7$$

Quando l'acido e la base sono molto deboli, essendo  $x$  molto piccolo si può considerare  $(c - x) = c$ , per cui

$$x^2 / c = K_a \text{ (o } K_b) \quad \text{da cui} \quad x = \sqrt{K_a c} \text{ (oppure } x = \sqrt{K_b c})$$

Si evita così l'equazione di 2° grado.

Risolve l'esercizio precedente applicando la formula semplificata.

$$\mathbf{R.} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{7,1 \cdot 10^{-4} \times 10^{-2}} = 2,6 \cdot 10^{-3} \quad \text{pH} = 3 - \lg 2,6 = 2,6$$

**D.** Quando si conosce il grado di dissociazione si ricava da questo la costante di acidità (o di basicità) e infine il pH.

*Esempio.* Per calcolare il pH di una soluzione di una base debole monoprotica 0,08 M avente grado di dissociazione  $\alpha = 0,012$  si farà

$$\begin{aligned} K_a &= c \alpha^2 = 0,08 \times 0,012^2 = 1,15 \cdot 10^{-5} \\ [\text{OH}^-] &= \sqrt{K_b \times c} = \sqrt{1,15 \cdot 10^{-5} \times 0,08} = 9,6 \cdot 10^{-4} \\ \text{pOH} &= 4 - \lg 9,6 = 3 \quad \text{pH} = 14 - 3 = 11 \end{aligned}$$

I calcoli del pH di un acido monoprotico debole (e del pOH di una base monoprotica debole) si possono eseguire rapidamente utilizzando, anziché le costanti di acidità o di basicità, i loro cologaritmi, il  $\text{p}K_a$  e il  $\text{p}K_b$ , ricordando che, a 25°C,  $\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w = 14$ .

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \lg c) \quad \text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_b - \lg c).$$

**R.** Come si giunge alle due equazioni?

**D.** La prima è ricavata dalla  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \times c}$ . Usando i logaritmi si ha  
 $2 \lg [\text{H}_3\text{O}^+] = \lg K_a + \lg c \quad \lg [\text{H}_3\text{O}^+] = \lg K_a + \lg c / 2 \quad \text{ovvero}$   
 $-\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg K_a - \lg c / 2$

Ma  $-\lg [\text{H}_3\text{O}^+]$  è il pH,  $-\lg K_a$  è il  $\text{p}K_a$  per cui  $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \lg c)$ . Procedendo in modo analogo si arriva all'equazione per le basi.

Calcoli il pH di: a) Una soluzione 0,25 M di acido acetico  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (per la coppia acido/base  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{p}K_a = 4,7$ ); b) Una soluzione 0,02 M di ammoniaca  $\text{NH}_3$  (per la coppia acido/base  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ ,  $\text{p}K_a = 9,36$ ).

$$\mathbf{R.} \quad \begin{aligned} \text{a) } \text{pH} &= \frac{1}{2} (4,75 - \lg 0,25) = 2,6 \\ \text{b) } \text{p}K_b &= 14 - 9,36 = 4,7 \quad \text{pOH} = \frac{1}{2} (4,7 - \lg 0,02) = 3,2 \quad \text{pH} = 14 - 3,2 = 10,8 \end{aligned}$$

### 23.13. pH dei sali

**D.** Le soluzioni acquose dei sali sono:

- \* *neutre*, quando il catione e l'anione sono *aprotici*.
- \* *acide*, quando il catione è un *acido* e l'anione è *aprotico*.
- \* *basiche*, quando il catione è *aprotico* e l'anione è una *base*.
- \* possono essere *acide*, *neutre* o *basiche* quando il catione è un *acido* e l'anione è una *base*.

Calcoli il pH di una soluzione acquosa 0,1 M di potassio cloruro KCl.

**R.**  $K^+$  e  $Cl^-$  sono entrambi ioni aprotici per cui la soluzione è neutra.

- D.** Risponda ai QSM. 1) Una soluzione acquosa di potassio cianuro KCN è: a) Acida. b) Basica. c) Neutra.  
2) Una soluzione acquosa di ammonio cloruro  $NH_4Cl$  ha: a)  $pH > 7$ . b)  $pH = 7$ . c)  $pH < 7$ .  
3) Il pH delle soluzioni acquose di sodio idrogenocarbonato  $NaHCO_3$  (chiamato un tempo carbonato acido di sodio) hanno: a)  $pH > 7$ . b)  $pH = 7$ . c)  $pH < 7$ .

**R.** 1) b) perché  $K^+$  è aprotico e  $CN^-$  una base. 2) c) perché  $NH_4^+$  è un acido e  $Cl^-$  aprotico. 3) a) perché  $Na^+$  è aprotico e  $HCO_3^-$  è una base; il termine carbonato acido di sodio può quindi trarre in inganno.

**D.** Il «bicarbonato» ( $NaHCO_3$ ) non soltanto non è un acido ma è una base e infatti è presente in molti preparati farmaceutici contro l'iperacidità gastrica. Eppure, nel 2005 si poteva ancora leggere, quali ingredienti di una notissima marca di biscotti: «carbonato acido di sodio», «carbonato acido di ammonio».

Le soluzioni acquose dei sali il cui catione è un acido debole monoprotico e l'anione è aprotico (o il cui anione è una base debole monoprotica e il catione è aprotico) non si differenziano dalle soluzioni delle basi o degli acidi deboli. Il loro pH si calcola come si è visto per queste due categorie di sostanze.

- Calcoli il pH di: a) Una soluzione 0,7 M di ammonio cloruro  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (per la coppia  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ ,  $\text{p}K_a = 9,26$ ).
- b) Una soluzione 0,05 M di potassio acetato  $\text{CH}_3\text{COOK}$  (per la coppia  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{p}K_a = 4,7$ ).
- c) Una soluzione 0,1 M di potassio carbonato  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (per la coppia  $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{p}K_a = 10,4$ ).
- d) Una soluzione 0,1 M di potassio fosfato  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (per la coppia  $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{p}K_a = 12,3$ ).

**R.** a)  $\text{pH} = \frac{1}{2} (9,26 - \lg 0,7) = 4,7$

b)  $\text{p}K_b = 14 - 4,7 = 9,3$        $\text{pOH} = \frac{1}{2} (9,3 - \lg 0,05) = 5,3$        $\text{pH} = 14 - 5,3 = 8,7$

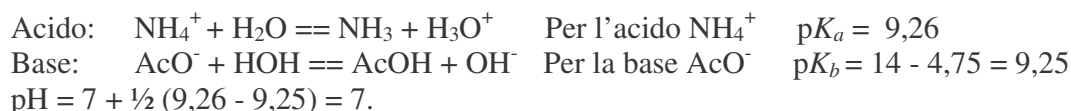
c)  $\text{p}K_b = 14 - 10,4 = 3,6$        $\text{pOH} = \frac{1}{2} (3,6 - \lg 0,1) = 2,3$        $\text{pH} = 14 - 1,3 = 11,7$

d)  $\text{p}K_b = 14 - 12,3 = 1,7$        $\text{pOH} = \frac{1}{2} (1,7 - \lg 0,1) = 1,35$        $\text{pH} = 14 - 1,35 = 12,7$

**D.** Il pH delle soluzioni dei sali in cui il catione è un *acido debole monoprotico* e l'anione una *base debole monoprotica*, si calcola, con buona approssimazione, nel modo seguente

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \text{p}K_b)$$

*Esempio.* La formula dell'acido acetico,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , viene spesso abbreviata in  $\text{AcOH}$ . Vogliamo calcolare il pH di una soluzione diluita di ammonio acetato  $\text{AcONH}_4$ . Per la coppia  $\text{AcOH} / \text{AcO}^-$ ,  $\text{p}K_a = 4,75$ ; per la coppia  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ ,  $\text{p}K_a = 9,26$ .



### 23.14. pH degli acidi (e basi) poliprotici

**R.** In un vecchio libro di chimica si parla di acidi monobasici, bibasici, polibasici. Che cosa significano questi aggettivi?

**D.** Sono termini abbandonati da tempo perché creano confusione. Si riferivano agli acidi capaci di reagire con una, due o più molecole di una base «monoacida». Oggi si dice acido monoprotico, biprotico, poliprotico, secondo il numero di protoni che l'acido, attraverso vari stadi, può cedere ad una base.

Per le soluzioni acquose degli acidi (e basi) poliprotici il calcolo del pH è complesso perchè i prodotti della loro idrolisi sono a loro volta acidi e basi e si stabiliscono equilibri simultanei. Anche in questo caso si possono tuttavia usare semplici formule per il calcolo approssimato.

\* *Acidi (e basi) forti biprotici.*

*Esempio.* Per calcolare il pH di una soluzione 0,2 M di acido solforico, molto forte nel primo stadio della ionizzazione ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ) e relativamente debole nella seconda ( $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $K_a = 2 \cdot 10^{-2}$ ), si farà

Dal primo stadio:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2\text{SO}_4] = [\text{HSO}_4^-] = 0,2 \text{ mol/l}$

Dal secondo stadio:

	$\text{HSO}_4^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{H}_3\text{O}^+$
all' inizio	0,2	0	0
variazioni	- x	+ x	+ x
all'equilibrio	0,2 - x	x	x

$$x^2 / (0,2 - x) = 2 \cdot 10^{-2} \quad x^2 + 0,02 x - 0,004 = 0 \quad x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,055$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ totale} = 0,2 + 0,055 = 0,255 = 2,55 \cdot 10^{-1} \quad \text{pH} = 1 - \lg 2,55 = 0,59$$

In soluzione molto diluita, la concentrazione dello ione idronio si può considerare doppia di quella dell'acido e la concentrazione dello ione idrossido doppia di quella della base.

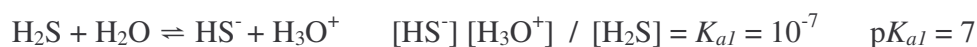
*Esempi.* a) Una soluzione 0,0005 M di acido solforico si può ritenere contenga  $2 \times 0,0005 = 10^{-3} \text{ mol/l}$  di  $\text{H}_3\text{O}^+$  per cui il suo pH è 3.

b) Una soluzione 0,1 M di idrossido di bario si può ritenere contenga  $2 \times 0,1 = 0,2 = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$  di  $\text{OH}^-$  per cui  $\text{pOH} = 1 - \lg 2 = 0,7$  e quindi  $\text{pH} = 14 - 0,7 = 13,3$ .

\* *Acidi di media forza e deboli di- e triprotici.* Per il calcolo del pH è necessario conoscere i valori della prima e della seconda costante di ionizzazione, o dei rispettivi  $\text{p}K_a$ .

*Esempio.* Vogliamo calcolare la concentrazione degli ioni  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  e il pH di una soluzione 0,05 M di acido solfidrico, avente  $K_{a1} = 10^{-7}$  e  $K_{a2} = 10^{-13}$ .

Per il primo stadio della ionizzazione si ha:



$$x^2 / (0,05 - x) = 10^{-7}$$

Essendo  $x$  molto piccolo, si può trascurare la differenza  $(0,05 - x)$  e scrivere  $x^2 / 0,05 = 10^{-7}$ , da cui  $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HS}^-] = 7 \cdot 10^{-5}$ .

Per il secondo stadio della ionizzazione si ha:



La concentrazione di  $\text{HS}^-$  è quella del primo stadio; lo ione idronio del primo stadio si somma a quello del secondo:

	$\text{HS}^-$	$\text{S}^{2-}$	$\text{H}_3\text{O}^+$
all' inizio	$7 \cdot 10^{-5}$	0	0
variazioni	- $x$	+ $x$	+ $x$
all'equilibrio	$7 \cdot 10^{-5} - x$	$x$	$7 \cdot 10^{-5} + x$

$$(7 \cdot 10^{-5} + x) x / 7 \cdot 10^{-5} - x = 10^{-13}$$

Essendo  $x$  molto piccolo si possono trascurare la differenza  $(7 \cdot 10^{-5} - x)$  e la somma  $(7 \cdot 10^{-5} + x)$  e scrivere  $7 \cdot 10^{-5} \times x / 7 \cdot 10^{-5} = 10^{-13}$ , da cui  $x = [\text{S}^{2-}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-13}$ .

Concludendo, la debole acidità della soluzione è dovuta praticamente soltanto al primo stadio, per cui

$$\text{pH} = \text{colg } 7 \cdot 10^{-5} = 5 - \text{lg } 7 = 4,2$$

Con buona approssimazione, quando le costanti di seconda, terza, ... idrolisi sono molto piccole, si può calcolare il pH tenendo conto soltanto della prima

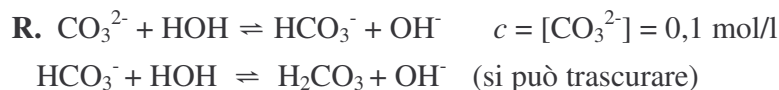
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} - \text{lg } c)$$

Calcoli il pH della soluzione 0,05 M di acido solfidrico dell'esempio precedente.

$$\mathbf{R.} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} (7 - \text{lg } 0,05) = 4,2$$

**D.** \* *Sali alcalini di acidi biprotici e triprotici.* Il calcolo del pH richiederebbe la risoluzione di una equazione di terzo grado; approssimando, si può applicare l'equazione relativa alle basi deboli.

Calcoli il pH di una soluzione 0,1 M di sodio carbonato  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Per la coppia  $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{p}K_a = 10,4$ .



$$\text{p}K_b = 14 - 10,4 = 3,6 \quad \text{pOH} = \frac{1}{2} (3,6 - \lg 0,1) = 2,3 \quad \text{pH} = 14 - 2,3 = 11,7$$

**R.** Ho letto che i saponi «neutri» del commercio... non sono neutri.

**D.** Vero. Se il prodotto è neutro, oppure se il suo pH è inferiore a 7, *non è un sapone* ma un *syndet* (synthetic detergent), a base di tensioattivi sintetici. I saponi per bucato più ordinari venivano prodotti saponificando i grassi con sodio idrossido e erano fortemente alcalini per l'eccesso di NaOH impiegato. Sono detti saponi neutri quelli ottenuti con particolare cura, senza eccedere con la base. Ma sono ugualmente basici essendo sali di acidi grassi i cui anioni, come ad esempio lo ione palmitato  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}^-$ , sono basi e reagiscono con l'acqua liberando ioni  $\text{OH}^-$ . Ma continuiamo.

\* *Idrogenosali alcalini di acidi deboli biprotici e triprotici, tipo CHB e CH<sub>2</sub>B*, come ad esempio gli idrogenocarbonati e diidrogenofosfati di sodio e potassio. Il pH delle loro soluzioni acquose diluite si può calcolare, approssimando, con l'equazione

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

Calcoli il pH di una soluzione diluita di sodio idrogenocarbonato  $\text{NaHCO}_3$ . Per la coppia  $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$ ,  $\text{p}K_{a1} = 6,4$ ; per la coppia  $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{p}K_{a2} = 10,4$ .

**R.**  $\text{pH} = \frac{1}{2} (6,4 + 10,4) = 8,4$

Le soluzioni acquose di sodio idrogenocarbonato  $\text{NaHCO}_3$  ( $\text{p}K_{a1} = 6,4$  e  $\text{p}K_{a2} = 10,4$ ) hanno reazione basica. Perché, viceversa, le soluzioni

acquose di sodio idrogenosolfito  $\text{NaHSO}_3$  ( $\text{p}K_{a1} = 1,92$  e  $\text{p}K_{a2} = 6,4$ ) hanno reazione acida ?

**D.** L'acido solforoso, come si vede nella prima costante di acidità, è più forte dell'acido carbonico ed il pH delle soluzioni non troppo diluite di  $\text{NaHSO}_3$  risulta inferiore a 7; infatti,  $\text{pH} = \frac{1}{2} (1,92 + 6,4) = 4,2$ .

\* *Idrogenosali alcalini di acidi deboli triprotici, tipo  $C_2HB$ , come ad esempio gli idrogenofosfati di sodio e potassio. Il pH delle loro soluzioni acquose si può calcolare, approssimando, con l'equazione*

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a2} + \text{p}K_{a3})$$

Calcoli il pH di una soluzione diluita di sodio idrogenofosfato  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Per la coppia  $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{p}K_{a1} = 2,13$ ; per la coppia  $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{p}K_{a2} = 7,21$ ; per la coppia  $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{p}K_{a3} = 12,3$ .

**R.**  $\text{pH} = \frac{1}{2} (7,21 + 12,3) = 9,7$

### 23.15. Calcolo di $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , $[\text{OH}^-]$ e $c$ dal pH

**D.** Per gli acidi e le basi forti si ha

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{colg} [\text{H}_3\text{O}^+] & [\text{H}_3\text{O}^+] &= c = \text{anticolg} \text{ pH} \\ \text{pOH} &= \text{colg} [\text{OH}^-] & [\text{OH}^-] &= c = \text{anticolg} \text{ pOH} \end{aligned}$$

Il pH di una soluzione acquosa di un acido è 5,9. Calcoli le concentrazioni dello ione idronio e dello ione idrossido.

**R.**  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{anticolg} 5,9 = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$   
 $[\text{OH}^-] = 10^{-14} / 1,3 \cdot 10^{-6} = 7,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$

**D.** Per gli acidi e le basi deboli si ha

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \lg c) & \text{colg} c &= 2 \text{ pH} - \text{p}K_a \\ \text{pOH} &= \frac{1}{2} (\text{p}K_b - \lg c) & \text{colg} c &= 2 \text{ pOH} - \text{p}K_b \end{aligned}$$

*Esempio.* Il pH di una soluzione acquosa di acido borico è 5,1; per calcolare la concentrazione della soluzione ( $pK_a = 9,24$ ) si farà

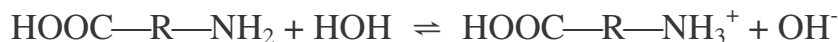
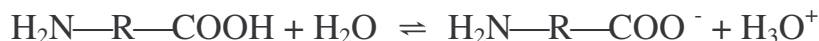
$$\text{colg } c = 2 \times 5,1 - 9,24 = 0,96 \quad c = \text{anticolg } 0,96 = 0,1 \text{ mol/l}$$

Il pH di una soluzione acquosa di ammoniaca è 10,6; calcoli la concentrazione della soluzione (il  $pK_a$  della coppia  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  è 9,26).

$$\begin{aligned} \mathbf{R.} \quad p\text{OH} &= 14 - 10,6 = 3,4 & pK_b &= 14 - 9,26 = 4,7 \\ \text{colg } c &= 2 \times 3,4 - 4,7 = 2,1 & \text{anticolg } 2,1 &= 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \end{aligned}$$

### 23.16. Punto isoionico

**D.** Gli amminoacidi sono acidi organici anfiprotici aventi formula generale  $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH}$ , acidi per l'aggruppamento  $-\text{COOH}$  e basici per l'aggruppamento  $-\text{NH}_2$



Il *punto isoionico* di un amminoacido è il pH di una sua soluzione acquosa in cui l'anione  $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COO}^-$  e il catione  $\text{HOOC}-\text{R}-\text{NH}_3^+$  sono in uguale concentrazione. Si può calcolare conoscendo le costanti di acidità e di basicità del composto, applicando la formula:  $\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_a + 14 - pK_b)$ .

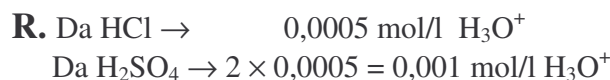
Calcoli il punto isoionico dell'alanina (acido 2-amminopropanoico)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ , avente  $pK_a = 2,35$  e  $pK_b = 4,13$ .

$$\mathbf{R.} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} (2,35 + 14 + 4,13) = 6,1$$

### 24.17. pH delle miscele di acidi

**D.** \* *Miscela di acidi aventi forza dello stesso ordine di grandezza.* Gli ioni idronio prodotti dai due acidi si sommano.

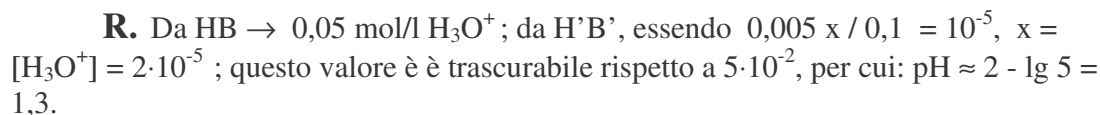
Calcoli il pH di una soluzione acquosa contenente 0,0005 mol/l di HCl e 0,0005 mol/l di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, considerandoli totalmente idrolizzati.



Totale: 1,5 · 10<sup>-3</sup> mol/l H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>      pH = 3 - lg 1,5 = 3 - 0,18 = 2,8

\* *Miscele di acidi forti e deboli.* Anche in questo caso gli ioni idronio prodotti dai due acidi si sommano; tuttavia, gli H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> dell'acido più debole si possono trascurare quando la concentrazione dell'acido forte è maggiore di quella dell'acido debole e anche nel caso contrario se il valori delle costanti di acidità  $K_a$  sono lontani tra loro.

Calcoli il pH di una soluzione contenente 0,05 mol/l di un acido HB molto forte ( $K_a > 55,5$ ) e 0,1 mol/l di un acido debole H'B' avente  $K_a = 10^{-5}$ .



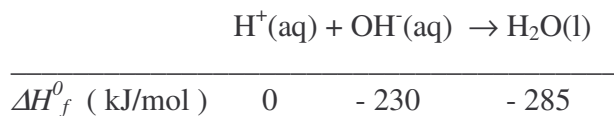
### 23.18. Neutralizzazione

**D.** La *neutralizzazione* è la reazione tra un acido forte e una base forte in quantità stechiometriche, con formazione di acqua. Il pH della soluzione salina risultante è 7.

*Esempio.* L'entalpia di reazione tra le quantità stechiometriche di un acido monoprotico forte e una base monoprotica forte (es: HCl + NaOH; HClO<sub>4</sub> + KOH) è la stessa perchè in ogni caso avviene la reazione



Calcoli, dai dati seguenti, l'entalpia della reazione di neutralizzazione tra un acido molto forte e una base molto forte.

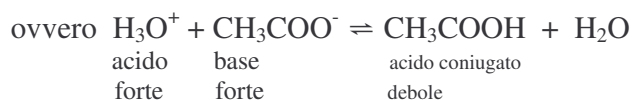
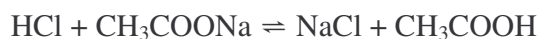


**R.**  $\Delta H^0 = -285 - (-230) = -55 \text{ kJ/mol}$  (reazione esotermica)

### 23.19. Tamponamento

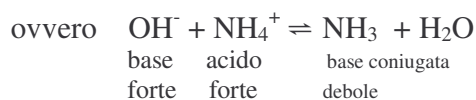
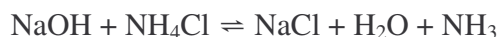
**D.** Il *tamponamento* è la diminuzione dell'acidità di un acido per aggiunta di un sale il cui anione è una base debole, e anche la diminuzione della basicità di una base per aggiunta di un sale il cui catione è un acido debole.

*Esempi.* a) Quando ad una certa quantità di acido cloridrico si aggiunge una quantità stechiometrica di sodio acetato si stabilisce l'equilibrio



La reazione verso destra *non è una neutralizzazione*. Tuttavia, l'acido forte viene rimpiazzato dall'acido debole, quindi l'acidità diminuisce, viene *tamponata*.

b) Quando ad una certa quantità di sodio idrossido si aggiunge una quantità stechiometrica di ammonio cloruro si stabilisce l'equilibrio



In questo caso la base forte viene rimpiazzata dalla base debole, quindi la basicità diminuisce, viene *tamponata*.

Ad 1 l di soluzione 0,025 M di acido cloridrico si aggiungono 0,1 ml di sodio acetato AcONa; il volume della soluzione non varia. Per la coppia AcOH / AcO<sup>-</sup>,  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ . Calcoli il pH della soluzione prima e dopo il tamponamento.

**R.** HCl è molto forte per cui si può considerare  $[\text{HCl}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$  per cui, prima del tamponamento,  $\text{pH} = 2 - \lg 2,5 = 1,6$ .

Dalla reazione  $\text{HCl} + \text{AcONa} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{AcOH}$  si vede che 1 mol di acido cloridrico elimina 1 mol di sodio acetato e produce 1 mol di acido acetico; in equilibrio si trovano perciò  $[\text{AcONa}] = [\text{AcO}^-] = 0,1 - 0,025 = 0,075$  mol;  $[\text{AcOH}] = 0,025$  mol, da cui

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{AcO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AcOH}]} = \frac{7,5 \cdot 10^{-2} x}{2,5 \cdot 10^{-2}}$$

$$x = 6 \cdot 10^{-6} \quad \text{pH} = 6 - \lg 6 = 5,2$$

Il sodio acetato diminuisce l'acidità della soluzione di acido cloridrico innalzandone il pH da 1,6 a 5,2. L'acido cloridrico non è stato neutralizzato ma la soluzione risulta tamponata, essendo fortemente diminuita la sua acidità.

**D.** Ad 1 l di acido acetico 0,005 M si aggiungono 0,05 mol di sodio acetato; il volume della soluzione non varia. Calcoli il pH della soluzione prima e dopo il tamponamento. Per la coppia  $\text{AcOH} / \text{AcO}^-$ ,  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

$$\text{R. } [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a c} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \times 0,005} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 4 - \lg 3 = 3,5$$

0,05 moli di sodio acetato, totalmente dissociato, forniscono 0,05 mol di  $\text{AcO}^-$  che vanno a sommarsi con quelle prodotte nella idrolisi dell'acido acetico. Quest'ultima concentrazione si può trascurare per cui:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = 0,05 x / 0,005 \quad x = 1,8 \cdot 10^{-6} \quad \text{pH} = 6 - \lg 1,8 = 5,7$$

Il sodio acetato riduce l'acidità della soluzione di acido acetico, innalzando il pH da 3,5 a 5,7.

**D.** Ad 1 l di ammoniaca 2M si aggiunge 1 mol di ammonio cloruro; il volume della soluzione non varia. Calcoli la variazione del pH prima e dopo l'aggiunta del tamponante. Per la coppia  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ ,  $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ,  $\text{p}K_a = 9,26$ .

$$\text{R. } \text{p}K_b = 14 - 9,26 = 4,74$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} (4,74 - \lg 2) = 2,22 \quad \text{pH} = 14 - 2,22 = 11,8$$

1 mol di ammonio cloruro fornisce 1 mol di  $\text{NH}_4^+$  che va ad aggiungersi a quelle prodotte nella idrolisi dell'ammoniaca, trascurabili. Sempre approssimando, la concentrazione dell'ammoniaca all'equilibrio si può considerare uguale alla concentrazione iniziale, per cui

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{1 \times x}{2}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 3,6 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = 5 - \lg 3,6 = 4,4 \quad \text{pH} = 14 - 4,4 = 9,6.$$

L'ammonio cloruro riduce ulteriormente la basicità dell'ammoniaca, abbassando il pH da 11,8 a 9,6.

### 23.20. Soluzioni tampone

**D.** Le *soluzioni tampone*, o semplicemente *tampone*, sono soluzioni il cui pH varia poco anche per diluizione o per aggiunta di piccole quantità di acidi o di basi forti. Esse contengono *un acido debole e una base debole* (che può anche essere la base coniugata dell'acido).

*Alcune soluzioni tampone del commercio:* acido citrico/sodio citrato; acido acetico / sodio acetato; acido bórico / sodio borato; acido ftalico / sodio idrogenoftalato; acido amminoacetico / sodio amminoacetato; sodio diidrogenofosfato / sodio idrogenofosfato.

*Esempio.* Una soluzione tampone  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$  si può preparare in tre modi:

- a) Mescolando una soluzione di acido acetico  $\text{CH}_3\text{COOH}$  con sodio acetato  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .
- b) Aggiungendo una soluzione di sodio idrossido, in quantità inferiore a quella stechiometrica, ad una soluzione di acido acetico: si forma sodio acetato e rimane dell'acido acetico libero.
- c) Aggiungendo una soluzione di acido cloridrico, in quantità inferiore a quella stechiometrica, ad una soluzione di sodio acetato: si forma acido acetico e rimane sodio acetato libero.

Per calcolare con buona approssimazione il pH di una soluzione tampone si applicano le formule di Henderson-Hasselbalch

*Tampone acido/sale*

*Tampone base/sale*

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{sale}]}{[\text{acido}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{base}]}{[\text{sale}]}$$

applicabili quando le concentrazioni dei reagenti non sono troppo basse e non troppo diverse tra loro.

Calcoli il pH di una soluzione tampone contenente 0,1 mol/l di un acido HB e 0,2 mol/l del suo sale di sodio NaB; per l'acido,  $K_a = 10^{-4}$  e quindi  $\text{p}K_a = 4$ .

	HB	B	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
all' inizio	0,1	0	0
variazioni	- x	+ x	+ x
all'equilibrio	0,1 - x	0,2 - x	x

$$\frac{(0,2 + x) x}{0,1 - x} = 10^{-4} \quad x = 5 \cdot 10^{-5} \quad \text{pH} = 5 - \lg 5 = 4,3$$

Poichè x è molto piccolo, si può approssimare, per evitare l'equazione di secondo grado, considerando  $(0,2 + x) = 0,2$  e  $(0,1 - x) = 0,1$ , per cui

$$\frac{0,2 x}{0,1} = 10^{-4} \quad x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4} \frac{0,1}{0,2} = 0,5 \cdot 10^{-4} \quad \text{pH} = 4 - \lg 0,5 = 4,3$$

D. Quindi, la concentrazione dello ione idronio si può ottenere moltiplicando la costante di acidità per il rapporto tra la concentrazione dell'acido e quella del sale

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{acido}]}{[\text{sale}]} \quad \text{ovvero, usando i cologaritmi} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \frac{[\text{sale}]}{[\text{acido}]}$$

che è la prima equazione di Henderson-Hasselbalch. Prosegua.

R. Per il tampone in oggetto

$$\text{pH} = 4 + \lg \frac{0,2}{0,1} = 4 + \log 2 = 4 + 0,3 = 4,3$$

Calcoli ora il pH di una soluzione contenente 0,05 mol/l di acido glicolico 0,05 mol/l di sodio glicolato; il  $\text{p}K_a$  della coppia  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH} / \text{CH}_2(\text{OH})\text{COO}^-$  è 3,83.

$$\text{R. pH} = 3,83 + \lg \frac{0,05}{0,05} = 3,83.$$

**D.** Come vede, quando l'acido e il sale (o la base e il sale) hanno la stessa concentrazione, il pH della soluzione tampone equivale al  $\text{p}K_a$  dell'acido (o della base).

Calcoli il pH di una soluzione contenente 1,3 mol/l di ammoniaca e 0,9 mol/l di ammonio cloruro; il  $\text{p}K_a$  della coppia  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  è 9,26.

$$\text{R. pH} = 9,26 + \lg \frac{1,3}{0,93} = 9,4$$

**D.** I rapporti sale/acido, in una soluzione tampone, sono rispettivamente, 0,1, 1 e 10. Calcoli i rispettivi valori del pH.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg 0,1 = \text{p}K_a - 1 \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \lg 1 = \text{p}K_a \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \lg 10 = \text{p}K_a + 1.$$

### 23.21. Diluizione di un tampone

Il pH di una soluzione acida o basica non tamponata varia sensibilmente con la diluizione; per le soluzioni tampone la variazione, entro certi limiti, è piccola.

*Esempio.* Vogliamo calcolare la variazione del pH quando si diluisce con acqua, raddoppiando il volume:

- Una soluzione 0,2 M di acido cloridrico.
- Una soluzione 0,2 M di acido acetico.
- Una soluzione tampone contenente 0,1 mol/l di acido acetico e 0,1 mol/l di sodio acetato. Per la coppia  $\text{AcOH} / \text{AcO}^-$ ,  $\text{p}K_a = 4,75$ .

Prima della diluizione

$$\text{a) } [\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot 10^{-1} \quad \text{pH} = 1 - \lg 2 = 0,7$$

$$\text{b) } \text{pH} = \frac{1}{2} (4,75 - \lg 0,2) = 2,72$$

$$\text{c) } \text{pH} = 4,75 + \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,75$$

Dopo la diluizione

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1} \quad \text{pH} = 1$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (4,75 - \lg 0,1) = 2,87$$

$$\text{pH} = 4,75 + \lg \frac{0,05}{0,05} = 4,75$$

Come si vede, il pH dell'acido forte varia di  $1 - 0,7 = 0,3$  punti, quello dell'acido debole  $2,87 - 2,72 = 0,15$  punti mentre per la soluzione tampone non si ha variazione.

### 23.22. "Inerzia" di un tampone

**D.** Come abbiamo visto, il pH di un tampone varia poco per aggiunta di piccole quantità di acido forte o di base forte.

*Esempio.* Ad 1 l di una soluzione tampone contenente 1 mol/l di acido acetico e 1 mol/l di sodio acetato si aggiungono: a) 0,1 mol di acido cloridrico; b) 0,1 mol di sodio idrossido. In entrambi i casi il volume della soluzione non varia. Si vuole calcolare il pH della soluzione tampone prima e dopo l'aggiunta dell'acido forte e della base forte ( $pK_a = 4,75$ ).

$$\text{pH} = 4,75 + \lg \frac{1}{1} = 4,75$$

a)	AcOH	AcO <sup>-</sup>
all' inizio	1	1
dopo aggiunta di HCl	1 + 0,1	1 - 0,1

$$\text{pH} = 4,75 + \lg \frac{1 + 0,1}{1 - 0,1} = 4,85$$

b)	AcOH	AcO <sup>-</sup>
all' inizio	1	1
dopo aggiunta di NaOH	1 - 0,1	1 + 0,1

$$\text{pH} = 4,75 + \lg \frac{1 - 0,1}{1 + 0,1} = 4,76$$

Come si vede, le variazioni del pH sono relativamente piccole.

A tre soluzioni tampone acido acetico/sodio acetato (pH = 4,75) si aggiungono 0,1 mol di HCl nei rapporti acido/sale: a) 1 : 2; b) 1 : 1; c) 2 : 1. Il volume della soluzione non varia. Calcoli il pH nei tre casi.

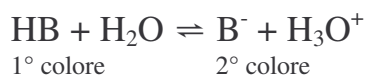
	AcOH			AcO <sup>-</sup>		
	a)	b)	c)	a)	b)	c)
all'inizio	1	1	2	2	1	1
+ HCl	1 + 0,1	1 + 0,1	2 + 0,1	2 - 0,1	1 - 0,1	1 - 0,1

$$\begin{aligned}
 \text{a) pH} &= 4,75 + \lg \frac{2 - 0,1}{1 + 0,1} = 4,99 & \text{b) pH} &= 4,76 & \text{c) pH} &= 4,75 + \lg \frac{1 - 0,1}{2 + 0,1} = 4,38
 \end{aligned}$$

**D.** Si ha il massimo effetto tamponante quando, nel tampone, la concentrazione dell'acido è uguale a quella del sale.

### 23.23. Indicatori acido-base

**D.** Sono acidi organici colorati HB la cui base coniugata B<sup>-</sup> possiede un colore diverso



In soluzione acida l'equilibrio è spostato a sinistra e prevale il colore dell'acido; in soluzione basica l'equilibrio è spostato a destra e prevale il colore della base.

Il metilarancio è un indicatore molto usato nei laboratori; è rosso in soluzione acida e giallo in soluzione basica. Questo indicatore assumerà colore arancione (intermedio tra il rosso e il giallo) a pH 7?

**R.** Direi di sì.

**D.** E invece no. Un indicatore assume una colorazione intermedia tra quella «acida» e quella «basica» quando [HA] = [B<sup>-</sup>]; ciò si verifica quando il pH del mezzo in cui si trova è uguale al pK<sub>a</sub> dell'indicatore.

**R.** Perché ?

**D.** Applicando la l.a.m. ad un indicatore HB si ha

$$\frac{[\text{B}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HB}]} = K_a \quad \text{Quando } [\text{HB}] = [\text{B}^-]$$

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

In realtà il colore intermedio di un indicatore compare non ad un determinato pH ma *entro un certo intervallo di pH* detto *zona di viraggio*.

La zona di viraggio dell'indicatore tornasole (HB, rosso; B<sup>-</sup>, azzurro) è compresa tra pH 5 e pH 8. Quali colorazioni assume il tornasole in: a) acqua; b) sodio nitrato 0,1 M; c) acido cloridrico 0,1 M; d) sodio idrossido 0,1 M; e) acido acetico 0,25 M (pH = 2,67); f) ammoniaca 0,02 M (pH = 10,8); ammonio nitrato 0,7 M (pH = 4,7); sodio idrogenocarbonato 0,1 M (pH = 8,4)?

**R.** a) Viola. b) Viola. c) Rosso. d) Azzurro. e) Rosso. f) Azzurro. g) Rosso. h) Azzurro.

**D.** La zona di viraggio dell'indicatore fenolftaleina (HB incolore, B<sup>-</sup> rosso) è compresa tra pH 8,4 e pH 9,8. Quale colore assume l'indicatore nelle soluzioni della domanda precedente?

**R.** a) Incolore. b) Incolore. c) Incolore. d) Rosso. e) Incolore. f) Rosso. g) Incolore. h) Incolore.

**D.** In un laboratorio chimico è risuonata l'esclamazione: «Ma questo è un indicatore del cavolo!».

Probabilmente chi l'ha pronunciata stava sperimentando uno dei tanti indicatori acido-base e chelometrici offerti dal mercato, rimanendone deluso. Forse ignorava che l'indicatore del cavolo esiste realmente, come risulta dall'antico «Manuale di chimica dilettevole, ovvero nuove ricreazioni chimiche» di Federico Accum, «recato dalla tedesca all'italiana favella da Pietro Spada», 1829: «Dopo aver tagliato alcune foglie fresche di cavolo rosso (brassica rubra) e versatevi sopra dell'acqua bollente, lasciarsi

il tutto in macerazione per alcune ore; si decanta il liquore quando si sia schiarificato e meschiandolo con un ottavo del suo volume d'alcool, trovasi in stato di usarne. La tintura riesce un bel chermisino con acido solforico e diverrà di un vaghissimo color verde con soda o potassa».

### 23.24. Titolazione

**D.** La *titolazione volumetrica* è un metodo di analisi quantitativa consistente nel far gocciolare da una buretta la soluzione di un reagente, di cui si conosce la concentrazione, in un campione della soluzione in esame, seguendo l'andamento della reazione con vari sistemi. Il più semplice consiste nel far gocciolare da una buretta un acido (o una base) a concentrazione nota in un campione di base (o di acido) a concentrazione incognita, in presenza di qualche goccia di indicatore acido-base. La fine della reazione è rivelata dal cambiamento di colore dell'indicatore (*viraggio*).

*\*Titolazione degli acidi e delle basi forti.* Quando si aggiunge progressivamente una base forte ad una soluzione di un acido forte (pH << 7), il pH non cresce progressivamente ma subisce una impennata a 7 quando si raggiunge la neutralizzazione (*punto di equivalenza*). Lo stesso fenomeno si verifica nella titolazione di una base forte con un acido forte.

*Esempio.* A 100 ml di acido cloridrico M (pH = 0 ; in 1 ml vi sono  $10^{-3}$  mol) aggiungiamo 50 ml di sodio idrossido M, poi altro sodio idrossido rispettivamente fino a 75 ml, 90 ml, 99,9 ml, 100 ml, 100,1 ml. Calcoliamo il pH della soluzione dopo le varie aggiunte di base.

Dopo l'aggiunta di 50 ml di NaOH M, i 50 ml di HCl rimasti contengono  $50 \cdot 10^{-3}$  mol di  $H_3O^+$ , ora diluiti in  $100 + 50 = 150$  ml di soluzione; la concentrazione molare di  $H_3O^+$  diventa

$$10^3 \text{ ml} \frac{50 \times 10^{-3} \text{ mol}}{150 \text{ ml}} = 3,33 \cdot 10^{-1} \text{ mol } H_3O^+ \quad \text{pH} = 1 - \lg 3,33 = 0,48$$

Dopo l'aggiunta di 75 ml di NaOH M, i 25 ml di HCl rimasti contengono  $25 \cdot 10^{-3}$  mol di  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ora diluiti in  $100 + 75 = 175$  ml di soluzione; la concentrazione molare diventa

$$10^3 \text{ ml} \frac{25 \times 10^{-3} \text{ mol}}{175 \text{ ml}} = 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l } \text{H}_3\text{O}^+ \quad \text{pH} = 1 - \lg 1,4 = 0,85$$

Dopo l'aggiunta rispettivamente di 90 ml e 99,9 ml di NaOH M si ha

$$10^3 \text{ ml} \frac{10 \times 10^{-3} \text{ mol}}{190 \text{ ml}} = 5,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol } \text{H}_3\text{O}^+ \quad \text{pH} = 2 - \lg 5,3 = 1,28$$

$$10^3 \text{ ml} \frac{0,1 \times 10^{-3} \text{ mol}}{199,9 \text{ ml}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol } \text{H}_3\text{O}^+ \quad \text{pH} = 4 - \lg 5 = 3,3$$

Come vede, la soluzione è ancora fortemente acida.

Dopo l'aggiunta di 100 ml esatti di NaOH M, HCl risulta totalmente neutralizzato, la soluzione è neutra ed ha  $\text{pH} = 7$  (punto di equivalenza) perchè si forma NaCl i cui ioni  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  sono aprotici.

Con l'aggiunta di 100,1 ml di NaOH M la soluzione diventa basica, contiene  $0,1 \cdot 10^{-3}$  mol di  $\text{OH}^-$  in  $100 + 100,1$  ml per cui si ha

$$10^3 \text{ ml} \frac{0,1 \times 10^{-3} \text{ mol}}{200,1 \text{ ml}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l } \text{OH}^-$$

$$\text{pOH} = 4 - \lg 5 = 3,3; \quad \text{pH} = 14 - 3,3 = 10,7$$

Bastano 0,1 ml di NaOH M in più per rendere la soluzione fortemente basica.

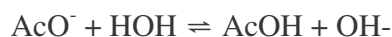
\* *Titolazione degli acidi e delle basi deboli.* Quando si aggiunge progressivamente una base forte ad una soluzione di un acido debole il pH si abbassa progressivamente fino al punto di equivalenza, che *non è più a pH 7* come nelle reazioni acido forte-base forte perchè non si forma un sale aprotico. Lo stesso fenomeno si verifica nella titolazione di una base debole con un acido forte ed è dovuto alla formazione di soluzioni tampone.

*Esempio.* Il  $pK_a$  della coppia  $\text{AcOH}/\text{AcO}^-$  è 4,75. A 100 ml di acido acetico 0,1 M ( $\text{pH} = 2,87$ ) aggiungiamo progressivamente 50 ml di NaOH 0,1 M e 100 ml di NaOH 0,1 M. Calcoliamo il pH della soluzione dopo le due aggiunte di base.

In 100 ml di acido acetico vi sono  $0,1/10 = 0,01$  mol di AcOH. Per aggiunta di 50 ml di NaOH 0,1 M le moli di AcOH vengono dimezzate, diventando 0,005 mol, mentre si formano 0,005 mol di AcONa. Si è formata *una soluzione tampone* il cui pH si calcola con l'equazione di Henderson-Hasselbalch

$$\text{pH} = 4,75 + \lg \frac{0,005}{0,005} = 4,75$$

Per aggiunta di 100 ml di NaOH 0,1 M, 0,01 mol di AcOH scompaiono generando 0,01 mol di AcONa, ora in 200 ml di soluzione, per cui  $[\text{AcONa}] = 5 \times 0,01 = 0,05$  mol/l. Anche se non vi è più acido acetico, la soluzione *non è neutra* ma *basica* essendo l'anione  $\text{AcO}^-$  una base



$$\text{p}K_b = 14 - 4,7 = 9,3 \quad \text{pOH} = \frac{1}{2} (9,3 - \lg 0,05) = 5,3 \quad \text{pH} = 14 - 5,3 = 8,7$$

Come vede, il punto di equivalenza cade a pH 7 ma in campo basico.

L'indicatore metilarancio è rosso a  $\text{pH} < 3,1$  e giallo a  $\text{pH} > 4,4$ . L'indicatore fenolftaleina è incolore a  $\text{pH} < 8,4$  e rosso a  $\text{pH} > 9,8$ . Quale dei due è adatto per indicare il punto di equivalenza nella titolazione dell'acido acetico con NaOH 0,1 M dell'esempio precedente?

**R.** La fenolftaleina.

**D.** Il  $pK_a$  della coppia  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  è 9,26. A 100 ml di ammoniaca 0,1 M ( $\text{pH} = 11,1$ ) si aggiungono progressivamente 50 ml di acido cloridrico 0,1 M e 100 ml di acido cloridrico 0,1 M. Calcoli il pH della soluzione dopo le due aggiunte di acido.

**R.** In 100 ml di ammoniaca 0,1 M vi sono  $0,1/10 = 0,01$  mol di  $\text{NH}_3$ . Per aggiunta di 50 ml di HCl 0,1 M le moli di ammoniaca vengono dimezzate, diventando 0,005, mentre si producono 0,005 mol di  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Si forma anche in questo caso una soluzione tampone il cui pH si calcola con l'equazione di Henderson-Hasselbalch

$$\text{pH} = 9,26 + \lg \frac{0,005}{0,005} = 9,26$$

Per aggiunta di 100 ml di HCl 0,1 M scompaiono 0,01 mol di ammoniaca e si producono 0,01 mol di ammonio cloruro, ora in 200 ml di soluzione, per cui  $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 5 \times 0,01 = 0,05 \text{ mol/l}$ . Anche se non vi è più ammoniaca, la soluzione *non è neutra* ma *basica*, essendo il catione  $\text{NH}_4^+$  un acido



Il punto di equivalenza cade ora in campo acido.

### 23.25. Equivalente di un acido e di una base (eq)

**D.** «L'equivalente chimico è un concetto spesso oggetto di scarsa comprensione» (G. Forlani). Diventa facilmente comprensibile se non si parla più dell'equivalente di un *elemento*, avente soltanto interesse storico, ma soltanto degli equivalenti degli *acidi*, delle *basi*, degli *ossidanti* e dei *riducenti*. La grandezza *equivalente*, tanto utile per il chimico analista è stata tuttavia esclusa dal SI di unità di misura.

a) Quale concentrazione devono avere una soluzione di acido cloridrico e una di sodio idrossido affinché un volume di acido venga neutralizzato da un uguale volume di base?

b) Quale concentrazione devono avere una soluzione di acido solforico ed una di sodio idrossido affinché un volume di acido venga neutralizzato da un uguale volume di base?

**R.** a) Poiché il rapporto stechiometrico HCl : NaOH è 1: 1, la condizione richiesta si verifica quando le due soluzioni hanno la stessa molarità.

b) Per la coppia  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaOH}$  (poiché ora il rapporto stechiometrico è 1 : 2) la condizione richiesta si verifica usando per esempio una soluzione 0,5 M di acido solforico e una soluzione 1M di sodio idrossido, oppure una soluzione 1M di acido solforico e una soluzione 2M di sodio idrossido.

**D.** Quali concentrazioni devono avere una soluzione di un qualsiasi acido e una soluzione di una qualsiasi base affinché un volume dell'uno reagisca con un *uguale volume* dell'altra?

**R.** Usiamo soluzioni contenenti una mole al litro per gli acidi monoprotici e le basi monoprotiche, soluzioni contenenti mezza mole al litro per gli acidi biprotici e le basi biprotiche, ecc.

**D.** Ha scoperto da solo il significato di equivalente di un acido e di una base.

La *massa equivalente*, o semplicemente *equivalente*, di un acido (e di una base) è la massa in grammi di sostanza che dona (o che riceve) 1 mol di  $H^+$  *in una determinata protolisi*.

L'argomento sembrerebbe esaurito ma non lo è; il participio «determinata» è la chiave per evitare errori, come quello visibile in un recente testo di Chimica per Licei, in cui l'equivalente dell'acido fosforico, in un esercizio numerico, è sbrigativamente indicato come 1/3 di mole. E' anche necessario conoscere nei dettagli le caratteristiche dell'acido e della base.

*Esempio.* Chi non sa che l'acido diossifosforico(I) (acido ipofosforoso)  $H_3PO_2$  è monoprotico potrebbe essere indotto a calcolare in modo errato l'equivalente, ingannato dai tre atomi di idrogeno nella formula molecolare.

\* Per gli acidi monoprotici e le basi monoprotiche l'equivalente *coincide con la mole*.

*Esempi.* L'equivalente degli acidi HF, HCl, HBr, HI,  $HClO_4$ ,  $H_2NSO_3H$  (acido solfamminico),  $CH_3COOH$ ,  $HSO_4^-$  e delle basi NaOH, KOH,  $NH_3$ ,  $C_6H_5NH_2$ ,  $HCO_3^-$  coincide con la mole.

\* Per gli acidi biprotici e le basi biprotiche, *soltanto se nella protolisi donano o acquistano entrambi i protoni*, l'equivalente corrisponde a *mezza mole*.

*Esempi.* L'equivalente di  $H_2SO_4$ ,  $Ca(OH)_2$  e  $Ba(OH)_2$  corrisponde a mezza mole.

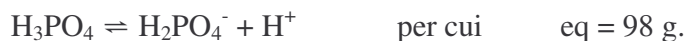
\* Per gli acidi triprotici e le basi triprotiche, *soltanto se nella protolisi acquistano o cedono tre protoni*, l'equivalente corrisponde a un terzo di mole.

**D.** Calcoli la concentrazione, in grammi al litro, di una soluzione M e di una soluzione N di acido fosforico ( $M = 98$ ).

**R.** Poiché l'acido è triprotico, una soluzione *molare* di acido fosforico contiene 1 mol/l (ovvero 98 g/l) di  $H_3PO_4$  mentre una soluzione *normale* conterrà soltanto 1/3 di mole al litro di  $H_3PO_4$ , quindi  $\sim 33$  g/l.

**D.** No. *Esempio.* Se a 30 ml di acido fosforico M si aggiungono 2 gc di metilarancio e titola con sodio idrossido M, l'indicatore virerà dopo l'aggiunta di 10 ml di acido. b) Se si ripete la titolazione usando come indicatore la fenolftaleina l'indicatore virerà dopo l'aggiunta di 20 ml di sodio idrossido M. Quindi:

a) Nella titolazione in presenza di metilarancio l'acido fosforico cede un protone alla base



b) Nella titolazione in presenza di fenolftaleina l'acido fosforico cede due protoni alla base



Per calcolare l'equivalente di un acido e di una base si devono quindi conoscere a priori la struttura ed il comportamento della sostanza nella reazione di protolisi che si intende effettuare. Si deve inoltre conoscere l'indicatore usato per cogliere il punto finale della titolazione.

*Esempi.* a) L'acido borico,  $H_3BO_3$  ( $M = 61,8$ ), pur contenendo tre atomi di idrogeno, è un acido monoprotico, per cui il suo equivalente è 61,8 g (e non 61,8/3 g).

b) Per l'acido solforico  $H_2SO_4$  ( $M = 98$ ), forte anche nel secondo stadio della ionizzazione,  $eq = 98/2 = 49$  g.

c) L'acido carbonico  $H_2CO_3$ , biprotico, è un acido debole: nella titolazione con una base in presenza di fenolftaleina cede un solo protone quindi il suo equivalente coincide con la mole.

d) Il sodio carbonato  $Na_2CO_3$  ( $M = 106$ , la base è  $CO_3^{2-}$ ) titolato con un acido in presenza di metilarancio acquista due protoni per cui  $eq = 106/2 = 53$  g; titolato con un acido in presenza di fenolftaleina acquista un solo protone per cui  $eq = 106$ .

## 23.26. Normalità ( N )

**D.** Abbiamo visto che una soluzione si definisce *molare* quando in 1 l di essa è presente 1 mol di soluto.

Una soluzione si definisce *normale* quando in 1 l di essa è presente 1 eq di soluto.

Per le soluzioni diluite la normalità si esprime anche in *milliequivalenti al litro* ( $1 \text{ meq/l} = 10^{-3} \text{ eq/l}$ ) e *microequivalenti al litro* ( $1 \text{ } \mu\text{eq/l} = 10^{-6} \text{ eq/l}$ ).

*Esempi.* a) Una soluzione N di una sostanza contiene 1 eq/l di quella sostanza; una soluzione 5 N contiene 5 eq/l; una soluzione 0,01 N contiene 1/100 di equivalente al litro, ecc.

b) L'acido solfamminico  $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$  ( $M = 97,1$ ) è un acido forte monoprotico. Vogliamo calcolare quanti grammi di acido solfamminico occorre pesare, sciogliere e «portare a volume» con acqua per preparare 250 ml di soluzione 0,87 N di questo acido.

$$\text{g/l} = 97,1 \text{ (per sol. N)} \quad \text{g/l} = 97,1 \times 0,87 = 84,5 \text{ (per sol. 0,87 N)}$$

Si pesano quindi  $84,5/4 = 21,1$  g di acido solfamminico, si sciolgono in poca acqua e si porta a volume con acqua in un matraccio tarato da 250 ml.

Calcoli quanti millilitri di acido solforico conc. ( $\approx 1760 \text{ g/l}$ ) occorre diluire con acqua per preparare 5 l di una soluzione all'incirca normale ( $M = 98$ ,  $\text{eq} = 49$ )

$$\mathbf{R.} \quad x : 5 \text{ l} = 49 \text{ g/l} : 1760 \text{ g/l} \quad x = 0,14 \text{ l} = 140 \text{ ml}$$

Da tutto quanto si è detto, ne deriva che un volume di soluzione N di qualsiasi *acido* reagisce con un eguale volume di soluzione N di qualsiasi *base* e, come vedremo in seguito, un volume di soluzione N di qualsiasi *ossidante* reagisce con un eguale volume di soluzione N di qualsiasi *riducente*.

### **23.27. Analisi volumetrica**

La concentrazione della concentrazione di una soluzione acida (o basica) si può determinare mediante titolazione volumetrica con una base (o con un acido) di cui è nota la normalità. La fine della titolazione è segnalata dal cambiamento di colore di un indicatore o misurando con uno

strumento le variazioni del pH, della conduttività elettrica o di altre grandezze fisiche ad esso correlate.

*Esempio.* 25 ml di una soluzione di acido solforico richiedono, per essere neutralizzati, 30 ml di una soluzione 0,2 N di sodio idrossido. Si vuole calcolare la concentrazione in grammi al litro della soluzione di acido solforico.

$\text{H}_2\text{SO}_4 = 98 \text{ g} \quad \text{eq} = 49 \text{ g} \quad 1000 \text{ ml} \quad 0,2 \text{ N}$  contengono  $0,2 \times 49 = 9,8 \text{ g H}_2\text{SO}_4$

1 ml di acido solforico 0,2 N contiene 0,0098 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$

1 ml di NaOH neutralizza quindi 0,0098 g di acido solforico, per cui, nei 25 ml di soluzione acida, vi sono  $30 \times 0,0098 = 0,29 \text{ g}$  di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e, in 1000 ml,  $0,29 \text{ g} \times 40 = 11,6 \text{ g}$ . La soluzione di acido solforico contiene 11,6 g/l ovvero 1,16 % m/V, di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Nella pratica si presentano vari casi e i relativi calcoli possono essere condensati in alcune facili espressioni, ove  $V_t$  sono i millilitri di soluzione titolatrice richiesti e  $n$  la sua normalità;  $eq$  è l'equivalente della sostanza analizzata.

Il risultato di un'analisi viene sovente espresso in percento in massa o in grammi al litro non della sostanza analizzata ma di una sostanza ad essa collegata.

*Esempio.* Le concentrazioni dei fertilizzanti azotati, potassici e fosfatici si esprime rispettivamente in % m/m di N, % m/m di  $\text{K}_2\text{O}$  e in % m/m di  $\text{P}_2\text{O}_5$ . In questi casi, nei relativi calcoli, dovranno essere introdotti rispettivamente gli equivalenti dell'azoto, dell'ossido di potassio e dell'anidride fosforica.

\* Il campione da analizzare è una *soluzione diluita*.  $V$  ml di soluzione si titolano direttamente con la soluzione titolatrice. Quando la concentrazione è richiesta in grammi al litro si ha

$$\text{g/l} = \frac{eq \ n \ V_t}{V}$$

10 ml di una soluzione diluita di acido acetico ( monoprotico,  $\text{CH}_3\text{COOH} = 60 \text{ g}$  e quindi  $eq = 60 \text{ g}$ ) richiedono, in una titolazione, 24 ml di soluzione 0,5 N di sodio idrossido. Calcoli la concentrazione in grammi al litro della soluzione acida.

$$\text{R. } \frac{60 \text{ g} \times 0,5 \times 24 \text{ ml}}{10 \text{ ml}} = 72 \text{ g/l CH}_3\text{COOH}$$

**D.** \* Il campione da analizzare è *una soluzione concentrata non viscosa*.  $V$  ml di soluzione si diluiscono con acqua in un matraccio tarato avente volume  $V_M$ ; si prelevano con una pipetta  $V_P$  ml di soluzione diluita e si titolano con la soluzione titolatrice. Quando la concentrazione è richiesta in grammi al litro si ha

$$\text{g/l} = \frac{eq \ n \ V_t \ V_M}{V \ V_p}$$

50 ml di sodio idrossido (  $\text{NaOH} = 40 \text{ g}$  ;  $eq. = 40 \text{ g}$  ) si diluiscono con acqua in un matraccio tarato da 1 l. 50 ml di soluzione diluita richiedono, nella titolazione, 37,1 ml di acido cloridrico 0,5 N. Calcoli la concentrazione in g/l di NaOH.

$$\text{R. } \frac{40 \text{ g} \times 0,5 \times 37,1 \text{ ml} \times 1000 \text{ ml}}{50 \text{ ml} \times 50 \text{ ml}} = 297 \text{ g/l NaOH.}$$

**D.** \* Il campione da analizzare è *una soluzione concentrata viscosa o è solido*. In questo caso non è possibile prelevare un campione in volume ma occorre partire da una massa nota.  $m$  grammi di soluzione concentrata (o di sostanza solida) si sciolgono in acqua e si diluiscono al volume  $V_M$  in un matraccio tarato; si prelevano con una pipetta  $V_P$  millilitri di soluzione e si titolano con la soluzione titolatrice. Quando la concentrazione richiesta è in per cento in massa si ha

$$\% \text{ m/m} = \frac{eq \cdot n \cdot V_t \cdot V_M}{10 \cdot m \cdot V_P}$$

6 g di acido fosforico conc si diluiscono a 250 ml in un matraccio tarato. 25 ml di soluzione diluita richiedono 9,1 ml di sodio idrossido 0,5 N, indicatore metilarancio. Calcoli la percentuale in massa dell'acido fosforico ( $\text{H}_3\text{PO}_4 = 98 \text{ g}$ ,  $eq = 98 \text{ g}$ ).

$$\mathbf{R.} \frac{98 \text{ g} \times 0,5 \times 9,1 \text{ ml} \times 250 \text{ ml}}{10 \times 6 \text{ g} \times 25 \text{ ml}} = 74,6 \% \text{ m/m } \text{H}_3\text{PO}_4$$

**D.** Si deve determinare la concentrazione di una soluzione di acido solforico al 95 % circa disponendo di sodio idrossido 0,5 N, un matraccio tarato da 250 ml e una pipetta da 25 ml. Calcoli l'ordine di grandezza della massa del campione da pesare, volendo impiegare intorno a 20 ml di sodio idrossido 0,5 N per la neutralizzazione dell'acido.  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 98 \text{ g}$ ;  $eq = 49 \text{ g}$ .

$$\mathbf{R.} \frac{49 \times 0,5 \times 20 \times 250}{10 \times x \times 25} = 95 \quad x \approx 5 \text{ g}$$