

1. pH, pOH, pK_A : definizioni
2. Acidi e Basi
3. Idrolisi salina
4. Soluzioni tampone
5. Calcolo del pH (metodo “operativo”)

PREREQUISITI: concetto e calcolo della *concentrazione* di specie chimiche. *Calcoli algebrici* (con logaritmi).

Concentrazione: quanto X è disciolto in Y -> Qualità INTENSIVA

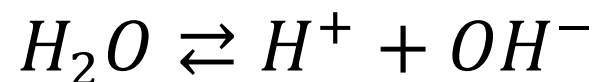
$$\text{Molarità} := \frac{n_{\text{soluto}}}{V_{\text{soluzione}}} = \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]$$

Logaritmo: il logaritmo in base X di Y è l'esponente che devo dare a X per ottenere Y.

$$\log_X Y = Z \rightarrow X^Z = Y$$

$$\text{Es. } \log_{10} 0,001 = \log_{10} 10^{-3} = -3$$

L'acqua è caratterizzata da una reazione di autoprotolisi, dove ogni molecola di acqua tende ad autoionizzarsi, formando H^+ e OH^- .



Questa reazione, come ogni reazione, è caratterizzata da una precisa costante di equilibrio (denominata *prodotto ionico dell'acqua*), detta K_W .

$$K_W = [H^+] \times [OH^-] = 1,00 \times 10^{-14} \quad (*\text{in condizioni standard STP} = 25^\circ\text{C})$$

CONCLUSIONE: in soluzione acquosa le concentrazioni di $[H^+]$ e $[OH^-]$ non sono mai indipendenti. Trovata una delle due quantità, l'altra si trova per mezzo della costante K_W .

Premessa: in ambito chimico si usa spesso la notazione “p” per indicare il logaritmo negativo in base 10 di una certa quantità.

$$\text{Es: } pK_W = -\log_{10} K_W = -\log_{10}(1,00 \times 10^{-14}) = 14$$

pH e pOH sono una misura della concentrazione delle specie H^+ e OH^- .

$$pH = -\log_{10}[H^+] \qquad pOH = -\log_{10}[OH^-]$$

Conseguenza: pH e pOH non sono quantità indipendenti.

$$K_W = [H^+] \times [OH^-] = 1,00 \times 10^{-14}$$

$$-\log(K_W) = -\log([H^+] \times [OH^-])$$

$$-\log(K_W) = -\log[H^+] - \log[OH^-]$$

$$14 = pH + pOH = pKW$$

$$pH + pOH = 14$$

Sempre valida in condizioni standard (STP)

Nell'acqua pura e nelle soluzioni che non contengono acidi o basi il pH (e il pOH) si calcola facilmente:

1. $K_W = [H^+] \times [OH^-] = 1,00 \times 10^{-14}$
2. $[H^+] = [OH^-]$ Perchè: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$


Sistema di due equazioni in due incognite. Soluzione:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_W} = 1,00 \times 10^{-7}$$

$$pH = pOH = \frac{1}{2} pK_W = 7$$

pH acqua neutra

Esistono diverse definizioni di acido e base. Lewis dà la definizione più generica, Arrhenius la più specifica. In generale, sono tutte specie che abbassano (acidi) o alzano (basi) il pH della soluzione di cui fanno parte.



Lewis	<ul style="list-style-type: none">• Acido: Accetta doppietto elettronico• Base: Dona doppietto elettronico
Brønsted	<ul style="list-style-type: none">• Acido: Dona protone• Base: Accetta Protone
Arrhenius	<ul style="list-style-type: none">• Acido: In acqua dona H^+• Base: In acqua dona OH^-

ATTENZIONE: solo la definizione di Arrhenius parla di soluzione acquosa. Per i nostri scopi useremo quella di Brønsted, che introduce in più il concetto di **specie coniugata**.

ESEMPIO di ACIDO: prendiamo un acido comune come l'acido cloridrico: HCl.

- È un acido di Arrhenius perché reagisce con l'acqua liberando un H^+ sotto forma di H_3O^+ .

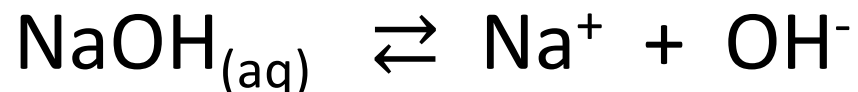


- È un acido di Brønsted perché libera H^+ (nella stessa reazione)
- È un acido di Lewis perché l' H^+ liberato è un accettore di elettroni.

➤ *Cl^- è la base coniugata di HCl*

➤ *H_3O^+ è l'acido coniugato di H_2O*

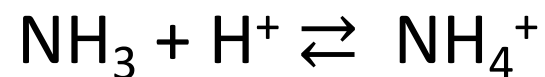
ESEMPIO di BASE (di Arrhenius): prendiamo una base comune come la soda caustica (Idrossido di sodio): NaOH.
- È una base di Arrhenius perché reagisce con l'acqua liberando un OH⁻.



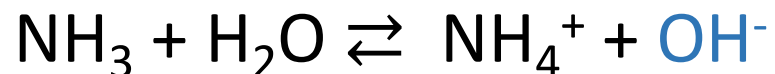
➤ Na⁺ è l'acido coniugato di NaOH

ESEMPIO di BASE (di Brønsted): prendiamo una base di Brønsted comune come l'ammoniaca: NH₃.

- Non è una base di Arrhenius perché non contiene lo ione OH⁻.
- È tuttavia una base di Brønsted perché è un accettore di protoni (H⁺).



...ma è anche in grado di strappare un protone alla molecola di acqua.



➤ NH₄⁺ è l'acido coniugato di NH₃

NOTA BENE: Anche se NH₃ non contiene il gruppo OH⁻, a contatto con l'acqua genera OH⁻, quindi è una base.

Gli acidi e le basi non sono tutti uguali! Definiamo come *forza* di un **acido** o di una **base** la tendenza di questo a **liberare** o **accettare** un protone.

Un acido o una base è detto quindi **FORTE** se ha una grande tendenza a *dissociare*, altrimenti è detto **DEBOLE**. In altre parole sciogliendo un acido forte in acqua (*Es: Acido nitrico: HNO₃*) non troveremo più la molecola di acido intera ma quasi esclusivamente il protone (sotto forma di H₃O⁺) e la sua base coniugata (NO₃⁻), secondo la reazione:



Dal momento che l'acido nitrico è forte, in soluzione non troveremo molecole di HNO₃, ma solo H₃O⁺ e NO₃⁻.

Quando sciogliamo un **ACIDO DEBOLE** (es. *Acido Formico: HCOOH*) in acqua accade il contrario, cioè la maggior parte delle molecole restano indissociate, e solo una piccola parte dona protoni. Questo è il motivo per cui un acido debole modifica il pH di una soluzione in modo più blando.



La forza di un acido è quantificabile attraverso un'unica costante (per acidi con un solo H⁺ disponibile, detti monoprotici). Questa costante è definita come costante di equilibrio della *reazione di dissociazione* (liberazione di H⁺):



Notiamo che la costante di acidità è direttamente proporzionale alla forza dell'acido. Questo perchè la dissociazione (grande negli acidi forti) fa crescere il numeratore e diminuire il denominatore (grande K_A). Al contrario se l'acido è debole ci saranno poche molecole dissociate (piccolo numeratore) mentre la maggior parte saranno indissociate (grande denominatore)

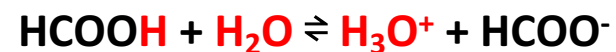
NOTA: la costante di acidità è *definita per ogni acido*, ma ai fini del calcolo del pH si usa solo per gli acidi deboli.

Qualche costante di acidità, espressa come $pK_A = -\log_{10}K_A$:

Acido	pK _A	Forza
Acido Cloridrico	-6,3	Forte
Acido Solforico	-3,0	Forte
Acido Acetico	4,76	Debole
Acido Cianidrico	9,21	Debole
Fenolo	9,95	Debole
Acqua	14	Debolissimo

La pK_A dell'acido cloridrico è circa **11** volte più grande di quella dell'acido acetico, quindi è circa 10^{11} (100 miliardi di volte) più forte.

L'**idrolisi salina** è la diretta conseguenza dell'equilibrio degli acidi deboli.



Scarsa tendenza a liberare il protone.

Notevole tendenza a strappare il protone a un'altra specie da parte di HCOO^- .

Quindi se metto a contatto solo la base coniugata di un acido debole (in questo caso lo ione *formiato*, dall'acido formico) con l'acqua, questa tenderà a formare la molecola di acido:



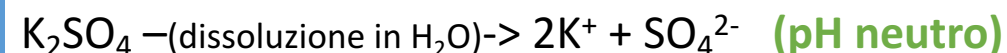
Abbiamo quindi alzato il pH perchè abbiamo formato OH^- . Accade il contrario se usiamo l'acido coniugato di una base debole (in questo caso lo ione *ammonio*, dall'ammoniaca):



Problema PRATICO: non è possibile (di fatto) mettere a contatto una specie carica positivamente o negativamente con l'acqua *senza aggiungere contemporaneamente una carica uguale e contaria*. In altre parole, è sempre presente un *controione*.

Per valutare l'effetto dell'idrolisi salina bisogna valutare la forza acida e basica (secondo Brønsted) di entrambi gli ioni, che hanno per forza natura opposta (uno è acido e l'altro è basico). Se hanno forza diversa, allora il sale produrrà idrolisi e sposterà il pH della soluzione, altrimenti si otterrà una soluzione neutra.

Qualche esempio:



Dal momento che è un acido forte, SO_4^{2-} non ha tendenza a idrolizzare l'acqua strappandole H^+ , e allo stesso modo K^+ non ha la forza di strappare OH^- .

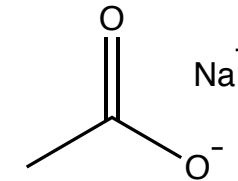
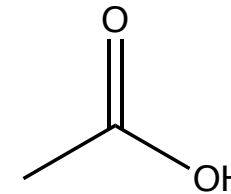
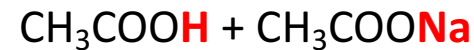




I **tamponi** (o meglio le *soluzioni tampone*) sono soluzioni costituite da **acidi o basi deboli e da un loro sale**.

Hanno la proprietà di mantenere quasi costante il loro pH, in seguito all'aggiunta di modeste quantità di acidi o basi molto forti.

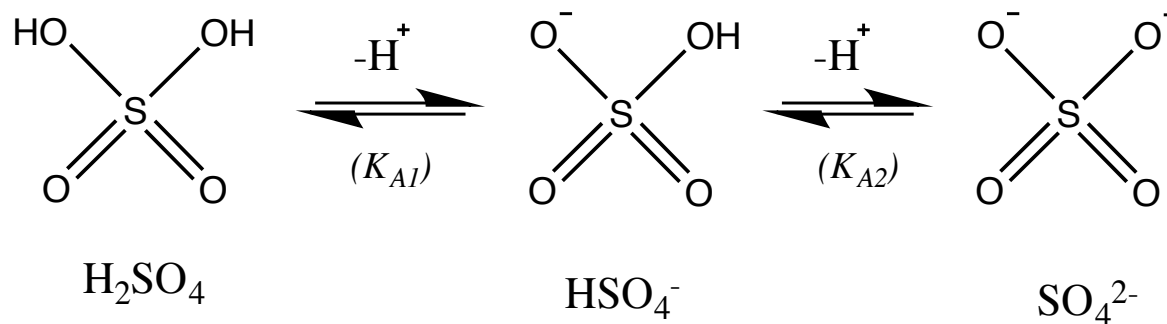
ES. Acido Acetico/Acetato di sodio



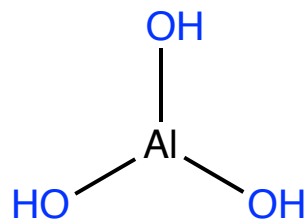
Il massimo potere tamponante si ottiene per soluzioni 1:1 Acido sale, che hanno un $\text{pH} = \text{pK}_A$. Quindi se voglio tamponare ad uno specifico pH devo usare un acido con pK_A più vicina possibile al pH di interesse.

Un esempio di sistema tampone più complesso è il sistema anidride carbonica/*acido carbonico*/*bicarbonato*/*carbonato* presente nel sangue che permette di mantenere il pH del sangue in un range molto ristretto tra pH 7,35 e 7,45.

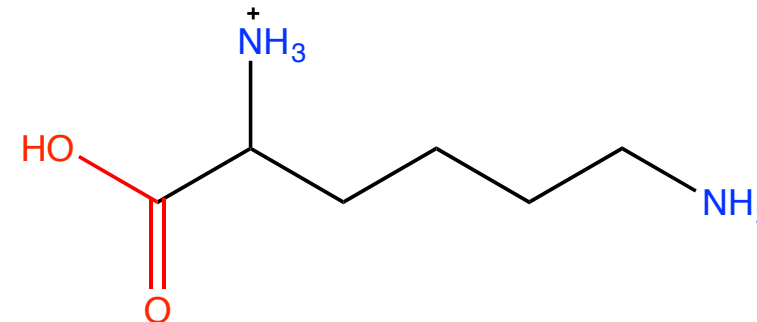
Un acido o una base possono contenere al loro interno più gruppi reattivi.



Acido solforico
Acido Biprotico (bivalente)



Tri-Iossido di Alluminio
Base trivalente



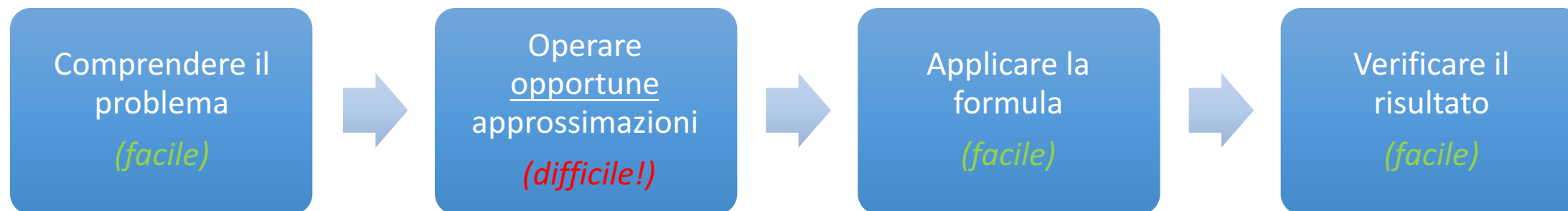
Lisina



Ora abbiamo tutti gli elementi teorici per eseguire il calcolo del pH per qualsiasi acido o base monovalente.

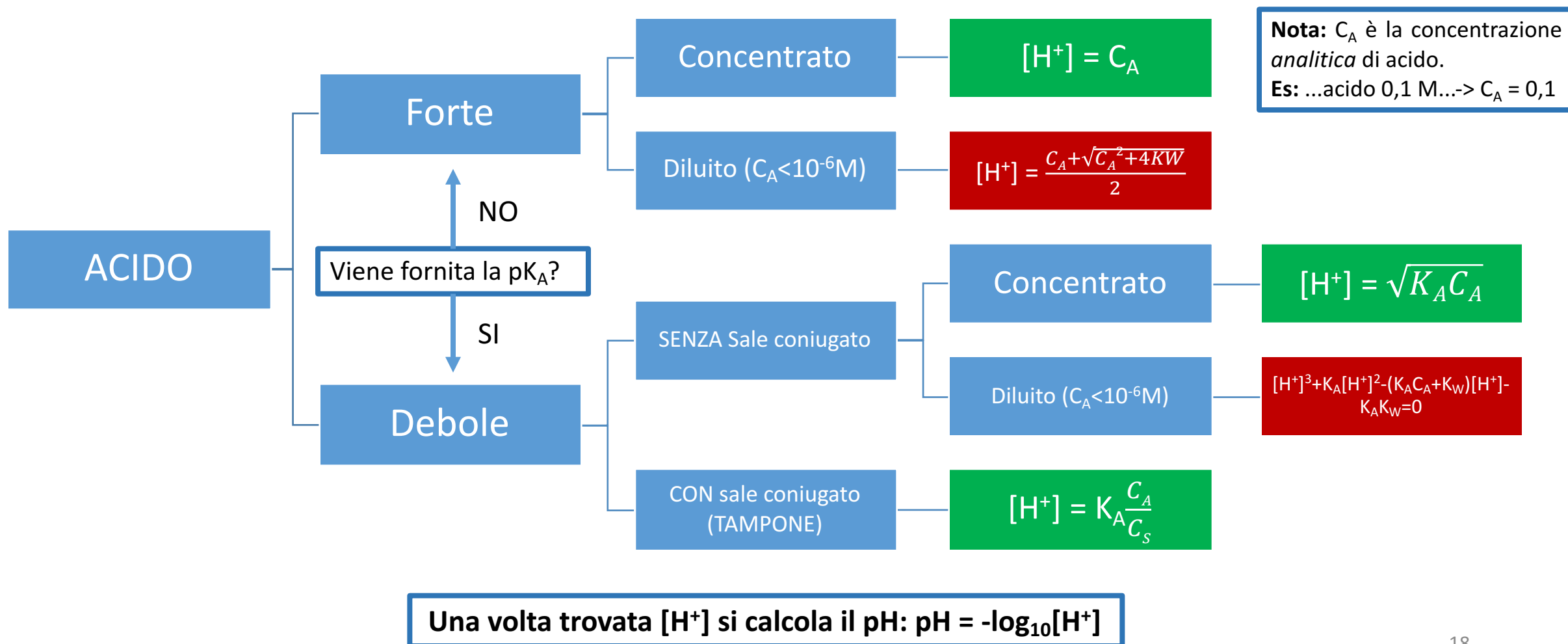
PREMESSA: il calcolo del pH di queste soluzioni è comunque complesso. Noi opteremo per un metodo di risoluzione “operativo”, facendo le opportune approssimazioni e tenendo in considerazione il fatto che nei test di ingresso vengono proposti solo i *casi più semplici*.

METODO RISOLUTIVO:





Schema logico generale per il calcolo del pH di una soluzione qualsiasi di acido monoprotico



Nel calcolo del pH delle soluzioni di basi si usa LO STESSO SCHEMA risolutivo degli acidi, con opportune accortezze:

1. Si trova $[\text{OH}^-]$ al posto di $[\text{H}^+]$
2. Si utilizza pK_B al posto di pK_A
3. Si utilizza C_B al posto di C_A
4. Con $[\text{OH}^-]$ si trova il pOH , che si trasforma in pH (misura di riferimento) attraverso la formula:

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

Quali specie sono forti/deboli?

Acidi Forti: HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , Tutti quelli con Cl , Br , I

Acidi Deboli: CH_3COOH , Tutti quelli con $-\text{COOH}$, HCN

Basi Forti: NaOH , Tutte quelle con $-\text{OH}$

Basi Deboli: NH_3 , Ammine ($-\text{NH}_2$)

Un acido secondo Brønsted-Lowry:

- a. è una specie chimica capace di accettare uno o più doppietti elettronici
- b. è una specie chimica capace di fornire uno o più doppietti elettronici
- c. è una specie chimica che in soluzione acquosa si dissocia rilasciando uno o più ioni idrogeno
- d. è una specie chimica in grado di cedere uno o più protoni a un'altra sostanza
- e. è una specie chimica in grado di accettare uno o più protoni da un'altra sostanza

Risposta: D

In 100 litri di soluzione acquosa di acido cloridrico (HCl) a pH = 5 le moli del suddetto acido sono circa:

- a. 0,001 mol
- b. 0,005 mol
- c. 0,00001 mol
- d. 0,000001 mol
- e. 100 mol

$$\text{pH} = 5 = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}C_A$$

$$C_A = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n_{\text{HCl}} = V_{\text{HCl}} \times C_A = 10^{-3} = 0,001 \text{ mol}$$

HCl è un acido forte

Risposta: A

L'acido cloridrico concentrato che si trova normalmente in un laboratorio chimico ha una concentrazione del 38% m/v, pari a 12,38 M. **Quanto valgono il suo pH e il suo pOH?**

Nessuna $pK_A \rightarrow$ Acido FORTE

Concentrazione 12,38 M \rightarrow Molto concentrato

$$[H^+] = C_A = 12,38 \text{ M}$$

NOTA: nel testo viene riportata anche la concentrazione m/v, che non è utile al fine del calcolo del pH.

$$pH = -\log_{10}[H^+] = -\log_{10}(12,38) = -1,1$$

$$pH = -1,1$$

NOTA: è credenza comune che la scala dei possibili pH e pOH vari da 0 a 14. In realtà non esistono limiti teorici ai valori assunti, che però in pratica variano da circa -1,3 a 15,3.

$$pOH = -\log_{10}[OH^-] = 14 - pH = 15,1$$

$$pOH = 15,1$$

Dal test di medicina del 2015:

Ordinare le seguenti soluzioni in ordine crescente di pH:

- | | | |
|--|--------------------------|--|
| a. $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ | acido forte monoprotico | $\rightarrow \text{pH} = -\log_{10} C_A = 0,7$ |
| b. $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$ | acido forte monoprotico | $\rightarrow \text{pH} = -\log_{10} C_A = 1$ |
| c. $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ | acido forte biprotico | $\rightarrow \text{pH} < -\log_{10} C_A < 0,7$ |
| d. $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COOH}$ | acido debole monoprotico | $\rightarrow \text{pH} > 1$ |

SOLUZIONE: c,a,b,d

NOTA: purtroppo questo quesito richiede la conoscenza a priori della natura forte/debole degli acidi indicati. Ricordiamo che gli acidi proposti (*cloridrico, nitrico, solforico e acetico rispettivamente*) sono tra i più comuni in assoluto.

Dal test di medicina del 2015:

Dell'acqua viene aggiunta a 10 cm³ di una soluzione acquosa di acido cloridrico 2 mol dm⁻³ in modo da ottenere 1000 cm³ di acido cloridrico diluito. Di quanto varia il valore del pH della soluzione acida?

- a. il pH diminuisce di 2 unità
- b. il pH diminuisce di 1 unità
- c. il pH resta invariato
- d. il pH aumenta di 1 unità
- e. il pH aumenta di 2 unità

HCl -> Acido FORTE

pH iniziale: $[H^+] = C_{A, \text{iniziale}} \rightarrow pH = -\log_{10}[H^+]_{\text{iniziale}} = -\log_{10}C_{A, \text{iniziale}} = -0,3$

$$[H^+]_{\text{finale}} = \frac{n_{HCl}}{V_{\text{totale}}} = \frac{2 \text{ mol dm}^{-3} * 10 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} = 2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$$

pH finale: $pH = -\log_{10}[H^+]_{\text{finale}} = 1,7$

$$\Delta pH = pH_{\text{finale}} - pH_{\text{iniziale}} = +2$$

Risposta: E

Dal test di medicina del 2015:

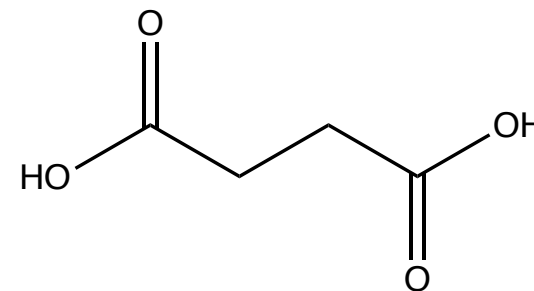
Qual è il volume minimo di soluzione di Idrossido di Potassio 0,15 mol/L necessario per neutralizzare completamente una soluzione acquosa contenente 5×10^{-3} mol di Acido Succinico ($\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$)?

Parola chiave: NEUTRALIZZARE \rightarrow pH = 7

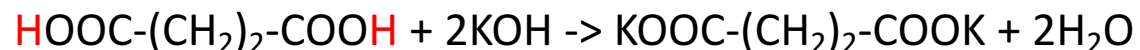
MA, quesito non risolvibile, perchè mancano le pK_A !

L'acido succinico, infatti, è un acido debole: $\text{pK}_{\text{A}1} = 4,2$, $\text{pK}_{\text{A}2} = 5,6$.

Non è possibile calcolare la quantità di idrossido da aggiungere per ottenere pH neutro (*calcolo rigoroso molto complesso*).



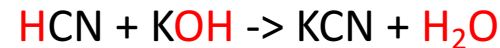
L'unico modo di risolvere questo esercizio è di ipotizzare che l'acido succinico sia un acido forte. Per neutralizzare un acido forte occorre aggiungere una quantità di base pari a quella di acido. Attenzione però! L'acido succinico contiene 2 idrogeni acidi, quindi la *reazione di neutralizzazione* bilanciata è la seguente:



Quante moli di Idrossido di Potassio (KOH) sono necessarie per neutralizzare completamente una soluzione acquosa contenente 5×10^{-3} mol di Acido Cianidrico ($pK_A = 9,21$)?

NEUTRALIZZARE $\rightarrow pH = 7$

Aggiungendo una base a una soluzione di acido debole si viene a formare una soluzione tampone, perchè è presente sia l'acido debole non ancora reagito che il sale dell'acido appena formato per reazione con la base.



Imponiamo il pH pari a 7:

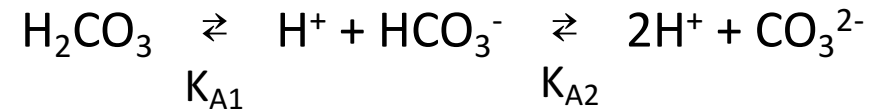
$$pH = 7 \rightarrow [H^+] = 10^{-7} = K_A \times \frac{C_A}{C_S} = K_A \times \frac{n_{Af}}{n_S} = K_A \times \frac{n_{Ai} - n_B}{n_B}$$

$$n_B = \frac{n_{A,i}}{\frac{10^{-7}}{K_A} + 1} = \frac{5 \times 10^{-3}}{\frac{10^{-7}}{10^{-9,21}} + 1} = 3,06 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Risultato: $3,06 \times 10^{-4}$ mol

NOTA: Se fosse stato un acido forte avremmo dovuto aggiungere una quantità di base pari a quella di acido presente inizialmente, invece ne occorre meno di un decimo in questo caso (acido molto debole).

Il pH del sangue è mantenuto pressochè costante a un valore di 7,4 da parte del sistema acido carbonico/bicarbonato. Dopo un prelievo antidoping, il sangue di Cocco ha riportato una concentrazione di acido carbonico pari a 2,24 mM e di bicarbonato pari a 1,00 mM. La costante di prima dissociazione dell'acido carbonico è $10^{-6,35}$. Cosa possiamo dire sullo stato di salute di Cocco?



Calcoliamo il pH:

$$[\text{H}^+] = K_A \times \frac{C_A}{C_S} = K_A \times \frac{2,24 \text{ mM}}{1,00 \text{ mM}} = 1,00 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log_{10} 1,00 \times 10^{-6} \text{ M} = 6$$

Risultato: pH = 6

C'è un errore nelle analisi: pH = 6 non è compatibile con la vita!