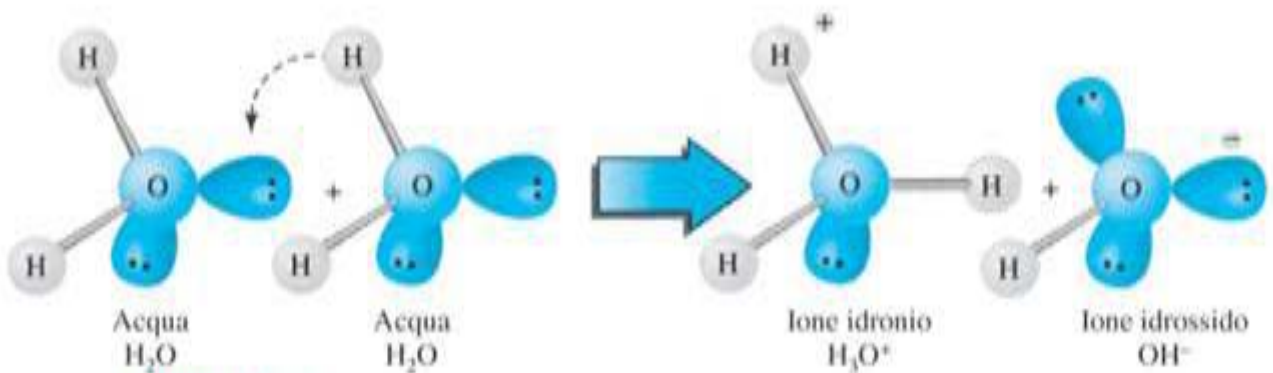


Auto-ionizzazione dell'acqua

Sebbene pensiamo solitamente all'acqua come ad una sostanza molecolare (covalente), gli esperimenti mostrano che in acqua pura una piccola percentuale di molecole d'acqua reagisce con altre molecole di acqua per dare ioni.

Questo processo è chiamato **auto-ionizzazione**.

Questa interazione deve essere vista come una reazione acido-base secondo Bronsted-Lowry o semplicemente come la formazione di ioni da una singola molecola d'acqua secondo Arrhenius



La dissociazione delle molecole di acqua porta ad uno stato di equilibrio



Comunque in questo processo si formano uguali quantità di ioni H^+ (o H_3O^+ per indicare che il protone è idratato) ed OH^- .

All'equilibrio, a 25°C , le concentrazioni degli H_3O^+ e degli ioni OH^- sono ciascuna $1.00 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ (0.000000100 M).

Nonostante le concentrazioni degli ioni H_3O^+ e OH^- siano veramente piccole, esse risultano molto importanti.

Prodotto ionico dell'acqua

Sperimentalmente si è trovato che, ad ogni data temperatura, il prodotto delle concentrazioni degli ioni H_3O^+ e OH^- in acqua è costante.

Possiamo calcolare il valore di questa costante a 24°C , in quanto si sa che la concentrazione di ciascun ione è $1.00 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ a questa temperatura. Le parentesi quadre [] denotano in modo specifico la concentrazione dello ione in moli per litro.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = \text{costante}$$

A 24°C avremo:

$$(1.00 \cdot 10^{-7}) \times (1.00 \cdot 10^{-7}) = 1.00 \cdot 10^{-14}$$

Prodotto ionico dell'acqua (K_w)

è il nome dato al prodotto $1.00 \cdot 10^{-14}$ associato, a 24°C , al prodotto delle concentrazioni molari di H^+ ed OH^-

Cioè:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = \text{prodotto ionico dell'acqua} = 1.00 \cdot 10^{-14} = K_w$$

L'espressione del prodotto ionico dell'acqua è valida in acqua pura, ma anche quando in acqua sono disciolti dei soluti.

Il prodotto delle molarità degli ioni idronio e degli ioni ossidrile in soluzione acquosa, a 24°C, **deve essere sempre uguale a $1.00 \cdot 10^{-14}$** .

Quindi, se la $[H_3O^+]$ viene aumentata mediante aggiunta di un soluto contenente una funzione acida, la $[OH^-]$ deve diminuire finché l'espressione

$$[H_3O^+] \times [OH^-] = 1.00 \cdot 10^{-14}$$

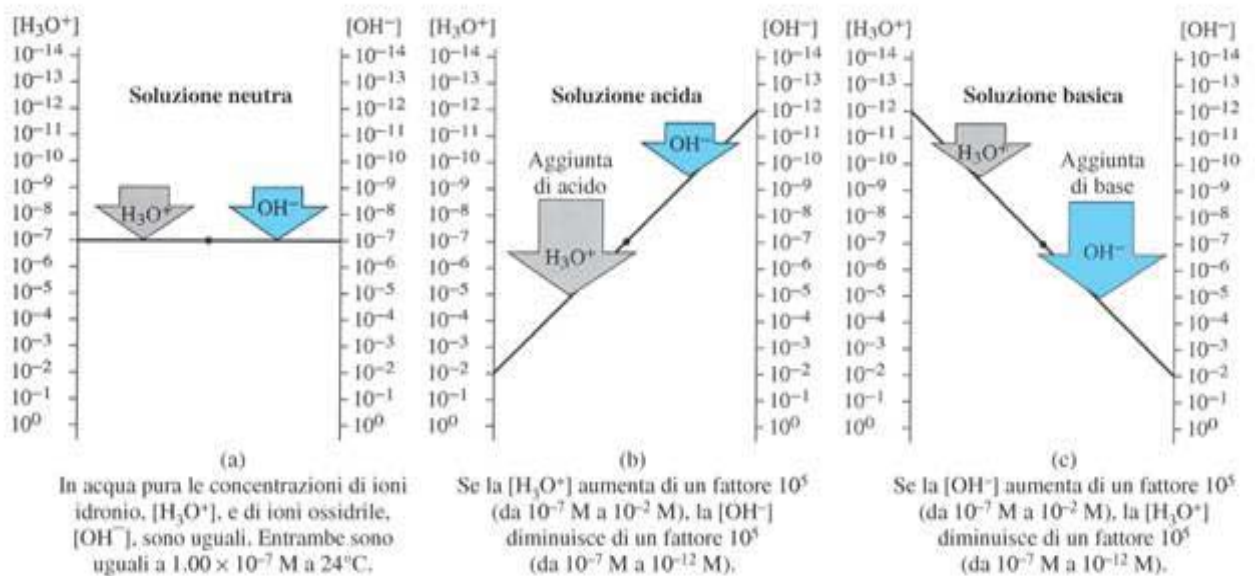
è soddisfatta.

Ovviamente, se ioni OH^- sono aggiunti all'acqua, la $[H_3O^+]$ deve in modo corrispondente diminuire per soddisfare l'equazione del prodotto ionico dell'acqua.

Se si conosce la concentrazione di uno dei due ioni, si può calcolare la concentrazione dell'altro

$$[H_3O^+] = \frac{1.00 \cdot 10^{-14}}{[OH^-]}$$

$$[OH^-] = \frac{1.00 \cdot 10^{-14}}{[H_3O^+]}$$



.. **Figura 14.4** La relazione tra $[H_3O^+]$ e $[OH^-]$ in soluzione acquosa è di proporzionalità inversa; quando $[H_3O^+]$ aumenta, $[OH^-]$ diminuisce e viceversa.

Soluzioni acide, basiche e neutre.

Abbiamo imparato che la specie acida in soluzione acquosa è lo ione H_3O^+ .

Ora abbiamo sottolineato che piccole quantità di ioni H_3O^+ sono presenti in tutte le soluzioni acquose, perfino se esse sono basiche.

Un acido è una sostanza che in acqua aumenta la concentrazione di ioni H_3O^+ .

Le soluzioni acide hanno una concentrazione più alta di H_3O^+ rispetto a quella di OH^- .

In modo simile, una base è una sostanza che aumenta la concentrazione di ioni OH^- in acqua.

Le soluzioni basiche hanno una concentrazione più alta di OH^- rispetto a quella di H_3O^+ .

Le soluzioni neutre hanno le concentrazioni di H_3O^+ e di OH^- uguali

La scala di pH

La concentrazione degli ioni idronio in soluzione acquosa varia da valori relativamente alti (10 M) a valori estremamente piccoli (10^{-14} M).

La scala di pH, proposta dal chimico danese Soren Peter Lauritz Sorensen (1868-1939) nel 1909, è un modo più pratico di gestire questo ampio intervallo di valori.

La scala di pH è una scala di numeri piccoli usata per semplificare le concentrazioni molari degli ioni idronio in una soluzione acquosa.

Il pH di una soluzione è il logaritmo negativo in base 10 della concentrazione molare degli ioni idronio della soluzione.

Matematicamente la definizione di pH è

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

La p in pH viene dalla parola tedesca **potenz**, "potenza", nel nostro caso "potenza di 10".

I logaritmi sono semplicemente degli esponenti. Il logaritmo **comune** (o decimale), abbreviato **log**, è basato sulle potenze di 10.

Per un numero espresso in notazione scientifica che abbia un coefficiente uguale ad 1, il log del numero è il valore dell'esponente.

Per esempio, il log di 1×10^{-8} è -8.0 e il log di 1×10^6 è 6.0 .

Proprietà dei logaritmi

$$\log(a \times b) = \log a + \log b$$

$$\log\left(\frac{a}{b}\right) = \log a - \log b$$

$$\log(a^n) = n \log a$$

Si definisce anche il valore di **pOH di una soluzione** come il logaritmo negativo in base 10 della concentrazione molare degli ioni ossidrile della soluzione. Matematicamente la definizione di pOH è

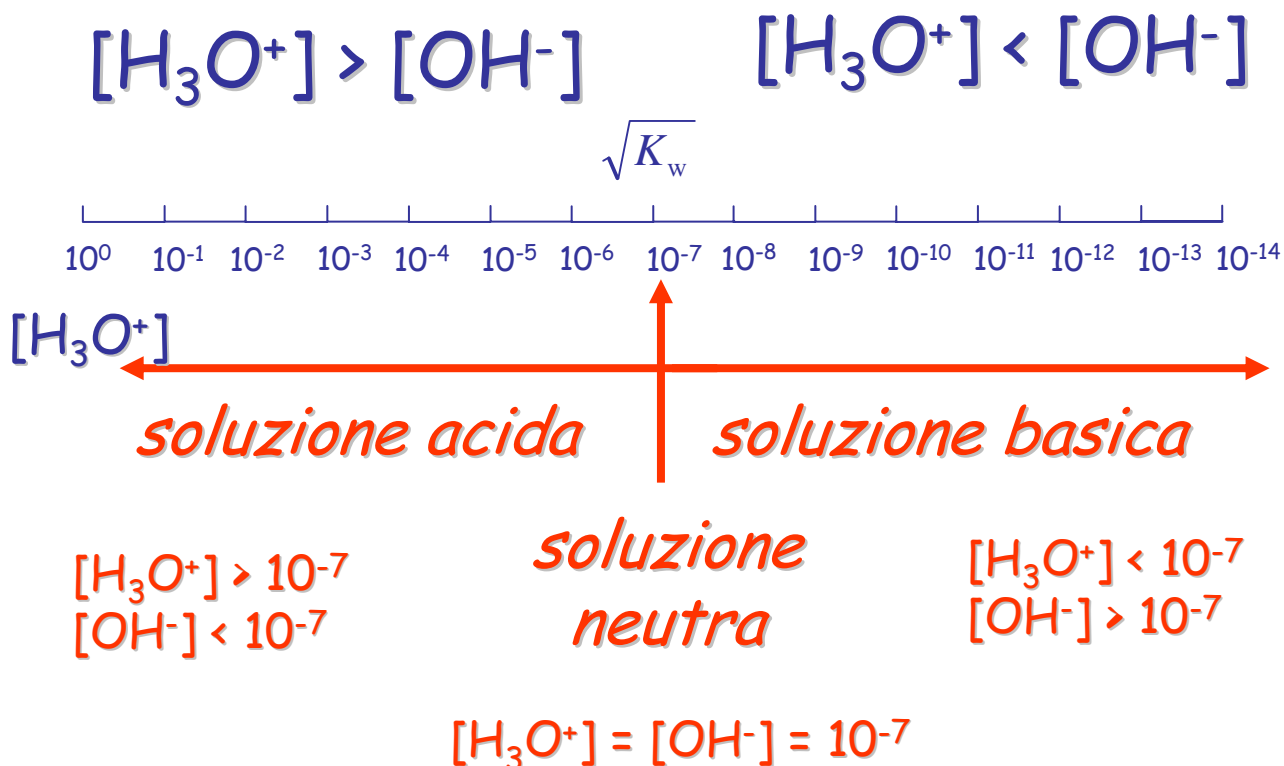
$$\mathbf{pOH = -\log[OH^-]}$$

Si ha anche sfruttando l'espressione

$$[H_3O^+] \times [OH^-] = K_w = 1.00 \cdot 10^{-14}$$

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

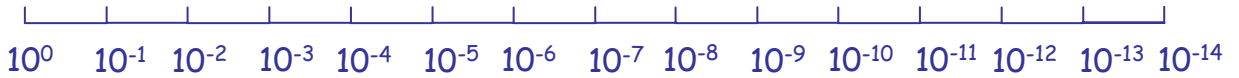
a 24°C



a 24°C



$$\sqrt{K_w}$$



$[\text{H}_3\text{O}^+]$

soluzione acida

soluzione basica

$$\text{pH} < 7$$

$$\text{pOH} > 7$$

soluzione

neutra

$$\text{pH} > 7$$

$$\text{pOH} < 7$$

$$\text{pH} = \text{pOH} = 7$$

Valori non interi di pH.

I valori non interi di pH provengono da concentrazioni molari di ioni idronio per cui il coefficiente nella notazione scientifica per la concentrazione ha un valore diverso da 1.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 6.3 \cdot 10^{-5} \quad \text{pH} = 4.20$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4.0 \cdot 10^{-5} \quad \text{pH} = 4.40$$

Bisogna tenere conto che:

1. il numero alla sinistra del punto decimale in ciascun logaritmo (chiamato **caratteristica**) è correlato solo all'esponente di 10 nel numero da cui si ottiene il logaritmo.
2. Il numero alla destra del punto decimale in ciascun logaritmo (chiamato **mantissa**) è correlato solo al coefficiente nella notazione esponenziale del numero.

Combinando queste considerazioni si ottiene la regola per ottenere le **cifre significative per i logaritmi**.

1. In un logaritmo le cifre alla sinistra del punto decimale non sono considerate cifre significative. Queste cifre definiscono la collocazione del punto decimale nel numero (sono analoghe agli zeri iniziali)
2. Il coefficiente del numero di cui si cerca il logaritmo e la mantissa del logaritmo devono avere lo stesso numero di cifre significative.

1 - Calcolare il pH di una soluzione con $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3.9 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

Prima inseriamo il numero $3.9 \cdot 10^{-5}$ nella calcolatrice.

Usiamo il tasto log per ottenere il valore del logaritmo,

-4.4089353

La concentrazione data di ioni idronio ha due cifre significative.

Quindi, il logaritmo dovrebbe avere due cifre significative, cioè

4.41.

2 - Calcolare la concentrazione molare degli ioni idronio di una soluzione il cui pH è 5.50.

Dato che il pH è tra 5 e 6, sappiamo subito che la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ sarà tra 10^{-5} e 10^{-6} M .

Dalla definizione di pH si ha

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 5.70$$

$$\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -5.70$$

Per trovare $[\text{H}_3\text{O}^+]$ occorre determinare l'antilogaritmo di -5.70.

Il modo in cui si ottiene l'antilogaritmo usando una calcolatrice dipende dal tipo di calcolatrice.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5.70} = 1.9952623 \times 10^{-6}$$

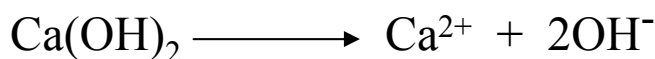
(risposta della calcolatrice)

$$= 2.0 \times 10^{-6} \text{ M (risposta corretta)}$$

La risposta contiene solo 2 cifre significative

Determinare il pH di una soluzione acquosa preparata sciogliendo 0.26 g di idrossido di calcio, Ca(OH)_2 in acqua sufficiente ad ottenere 0.500 L di soluzione.

Scriviamo la reazione chimica. Ca(OH)_2 è una base forte

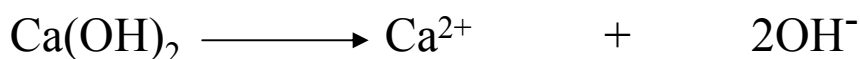


Reazione ponderale

L'idrossido di calcio è una base forte che in soluzione acquosa fornisce due ioni ossidrile per mole di Ca(OH)_2

$$\text{moli di Ca(OH)}_2 = \frac{0.26 \text{ g}}{74.1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 3.5 \cdot 10^{-3} \text{ moli}$$

$$M = \frac{\text{moli di soluto}}{\text{litri di soluzione}} = \frac{3.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0.500 \text{ L}} = 7.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$



$$\text{iniziale } 7.0 \cdot 10^{-3} \text{ M} \qquad 0 \qquad 0$$

$$\text{finale } 0 \qquad 7.0 \cdot 10^{-3} \text{ M} \qquad 2 \times (7.0 \cdot 10^{-3}) \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 2 \times (7.0 \cdot 10^{-3}) \text{ M} = 1.4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (1.4 \cdot 10^{-2}) = 1.85$$

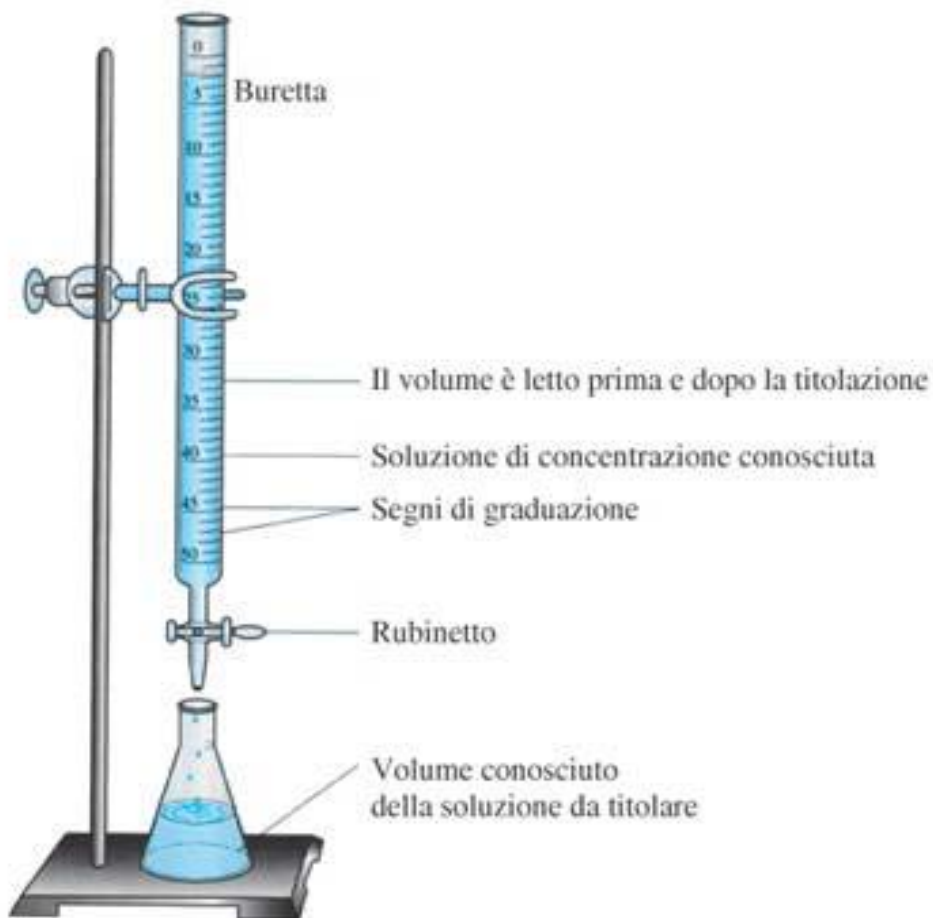
$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \qquad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1.85 = 12.15$$

Titolazioni Acido-Base

La determinazione della concentrazione di un acido o di una base in una soluzione è una normale attività di molti laboratori.

Il procedimento che viene usato più frequentemente per determinare la concentrazione di una soluzione acida o basica è la titolazione.

*La **titolazione acido-base** è una procedura in cui un volume misurato di un acido o base a concentrazione nota reagisce totalmente con un volume misurato di una base o un acido a concentrazione incognita.*



Unità di Concentrazione Normalità

L'unità di concentrazione normalità è l'unità più conveniente da usare quando si eseguono calcoli basati su titolazioni acido-base.

E' una unità di concentrazione che è strettamente collegata alla molarità. La differenza fra le due unità riguarda l'espressione della quantità di soluto presente.

Per la molarità sono specificate le moli di soluto, per la normalità si specificano gli *equivalenti* di soluto.

La normalità di una soluzione si indica con N e si definisce come il numero di equivalenti di soluto per litro di soluzione.

$$\text{Normalità} = \frac{\text{Equivalenti di soluto}}{\text{Litri di soluzione}}$$

La normalità tiene in conto che tutti gli acidi e le basi non hanno lo stesso numero di protoni o ioni ossidrilici per molecola quando si dissociano.

Anche se le loro concentrazioni molari sono uguali, H_2SO_4 0.01 M (che fornisce due ioni H_3O^+ per molecola) neutralizzerà il doppio di base di quanto non faccia lo stesso volume di HNO_3 0.10 M (che fornisce solo uno ione H_3O^+ per molecola).

Invece, uguali volumi di H_2SO_4 **0.10 N** ed HNO_3 **0.10 N** neutralizzeranno esattamente la stessa quantità di base.

Ciò si comprende dalla definizione di equivalente.

Le definizioni di equivalente usate in lavori che riguardano gli acidi e le basi sono le seguenti.

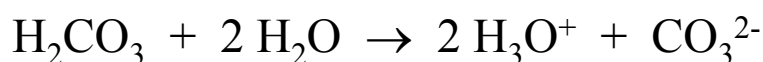
Un equivalente di acido è la quantità di acido che fornisce 1 mole di ioni H_3O^+ durante una reazione acido-base.

Un equivalente di base è la quantità di base che reagirà con 1 mole di ioni H_3O^+ in una reazione acido-base.

Determinare il numero di equivalenti di acido o base in ognuno dei seguenti campioni.

(a) 1 mole di H_2CO_3 (b) 2 moli di $\text{Ca}(\text{OH})_2$

a) L'equazione per la dissociazione completa di H_2CO_3 è



Quindi 1 mole di H_2CO_3 produce 2 moli di ioni H_3O^+ in seguito alla dissociazione.

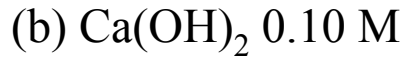
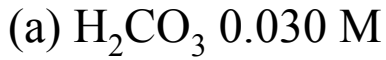
Due moli di ioni H_3O^+ sono uguali a 2 equivalenti di ioni H_3O^+ dalla definizione. Perciò, gli equivalenti sono 2

b) L'equazione per la dissociazione completa di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ è



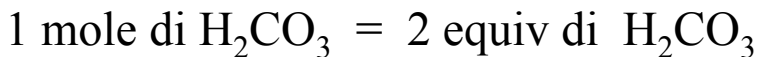
Quindi 1 mole di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ porta a 2 moli di ioni OH^- che sono 2 equivalenti di ioni OH^-

Esprimiamo le seguenti concentrazioni molari in normalità.



a) Una soluzione di H_2CO_3 0.030 M contiene 0.030 moli di H_2CO_3 per litro di soluzione.

Poiché come visto



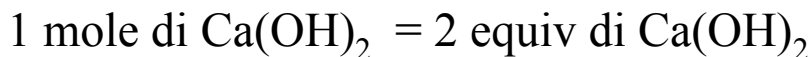
Allora:

$$N \text{ di } \text{H}_2\text{CO}_3 = 2 \times M =$$

$$2 \text{ (equiv/mole)} \times 0.030 \text{ (moli/L)} = 0.060 \text{ N (equiv/L)}$$

b) Una soluzione 0.10 M di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contiene 0.10 moli di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ per litro di soluzione.

Quindi



$$N \text{ di } \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2 \times M = 2 \text{ (equiv/mole)} \times 0.10 \text{ (moli/L)} = 0.20 \text{ N (equiv/L)}$$

Le molarità possono anche essere convertite in normalità mediante l'uso delle seguenti equazioni.

$$N_{\text{acido}} = M_{\text{acido}} \times \text{numero idrogeni acidi dell'acido}$$

$$N_{\text{base}} = M_{\text{base}} \times \text{numero di ioni ossidrilici nella base}$$

Calcoli di Titolazioni Acido-Base.

In una titolazione acido-base la reazione chimica che avviene è quella di neutralizzazione



Questi due ioni reagiscono sempre nel rapporto di uno-a-uno

Ne segue che al punto finale della titolazione acido-base si consumano uguali quantità di acido e di base; cioè

equiv di acido che reagiscono = equiv di base che reagiscono

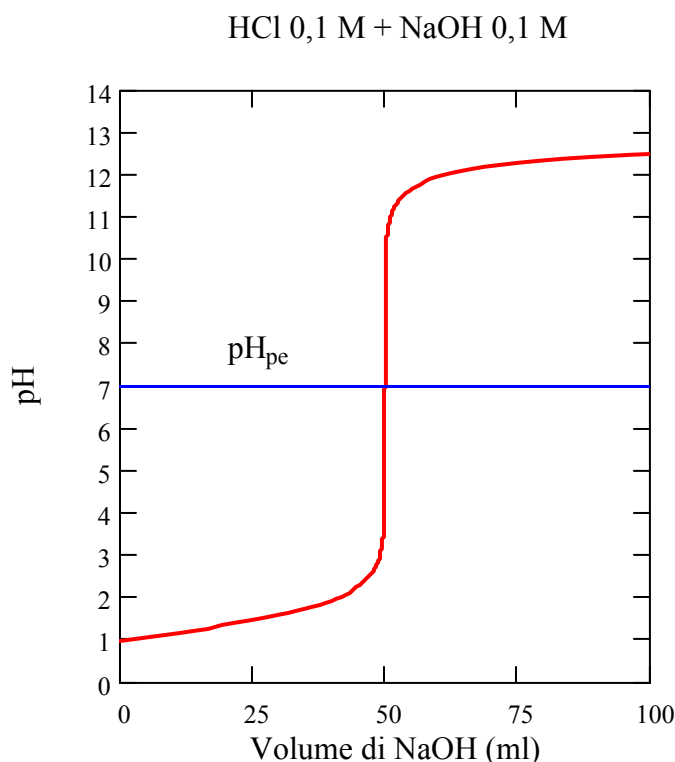
$$N_{\text{acido}} \times V_{\text{acido}} = N_{\text{base}} \times V_{\text{base}}$$

150 mL di una soluzione di HCl di concentrazione incognita sono titolati con una soluzione di NaOH 0.10 M. Per neutralizzare l'acido, sono necessari 80 mL della soluzione della base. Calcolare la concentrazione della soluzione di HCl.

$$N_{\text{acido}} = M_{\text{acido}} = \frac{N_{\text{base}} \times V_{\text{base}}}{V_{\text{acido}}} = \frac{0.10 \text{ M} \times 80 \text{ mL}}{150 \text{ mL}} = 0.053 \text{ M}$$

Curva di titolazione

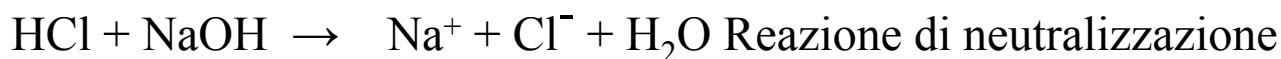
La curva di titolazione è il grafico ottenuto riportando in ordinate il logaritmo negativo di una concentrazione (pH, in funzione del volume di titolante.



Un esempio classico è quello della titolazione di un acido forte con una base forte. Nel caso della titolazione di HCl 0,1 M con NaOH 0,1 M si ha la curva di titolazione riportata in figura.

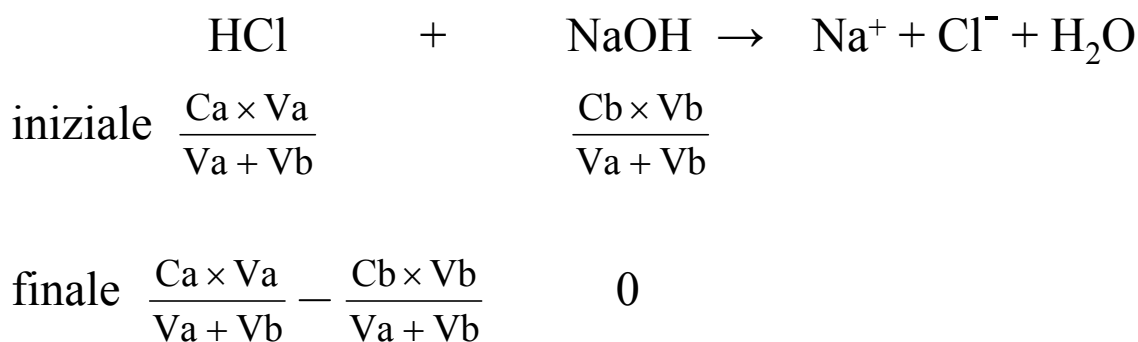
Esistono titolazioni acido-base, di precipitazione, di complessazione e di ossidoriduzione.

Titolazione di un acido forte con una base forte.

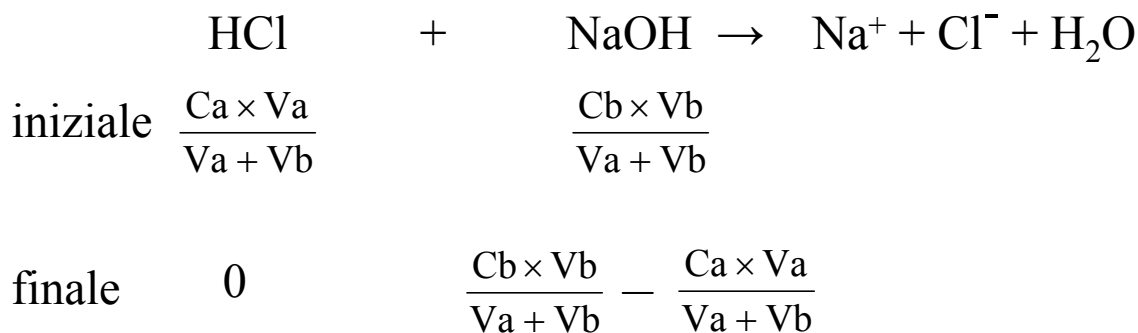


Il pH durante la titolazione può essere calcolato

Prima del punto equivalente ($\text{moli}_a > \text{moli}_b$)



Dopo il punto equivalente ($\text{moli}_a < \text{moli}_b$)



✚ prima del p.e.
$$[\text{H}^+] = \frac{C_a \cdot V_a - C_b \cdot V_b}{V_a + V_b}$$

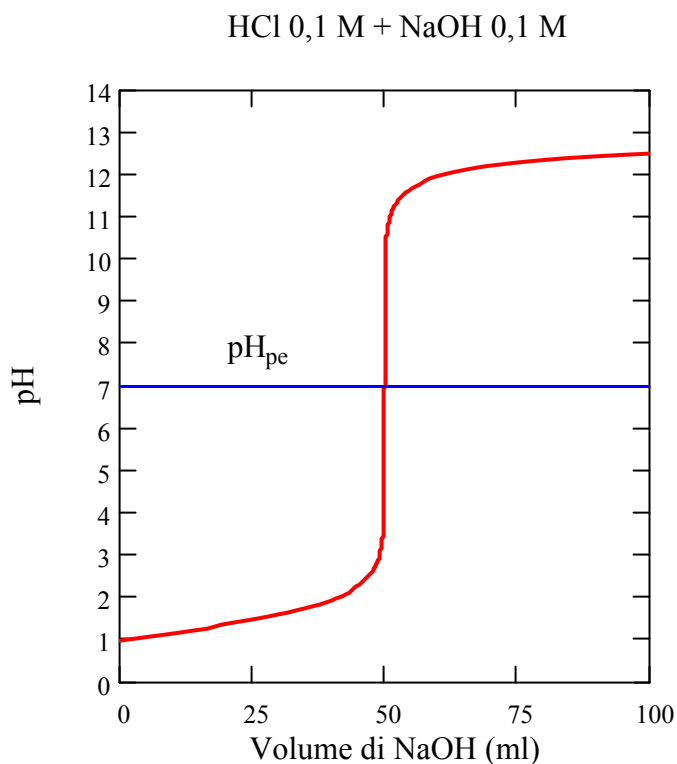
✚ al p.e. $\text{moli}_a = \text{moli}_b$
$$[\text{H}^+] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ M} \quad \text{pH} = 7$$

✚ dopo il p.e.
$$[\text{OH}^-] = \frac{C_b \cdot V_b - C_a \cdot V_a}{V_a + V_b} \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

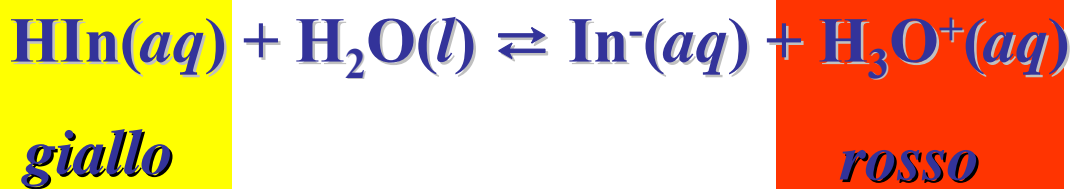
V iniziale HCl 50 mL

[NaOH] = 0.1 M

V di NaOH in mL	pH
0.00	1.00
10.00	1.18
20.00	1.37
25.00	1.48
30.00	1.60
40.00	1.95
49.00	3.00
49.10	3.04
49.20	3.09
49.30	3.15
49.40	3.22
49.50	3.30
49.60	3.40
49.70	3.52
49.80	3.70
49.90	4.00
49.99	5.00
<u>50.00</u>	<u>7.00</u>
50.10	10.00
50.20	10.30
50.30	10.48
50.40	10.60
51.00	11.00
60.00	11.96
70.00	12.22
75.00	12.30
80.00	12.36
90.00	12.46
100.00	12.52



Gli indicatori normalmente usati per l'identificazione del punto di arresto di una titolazione acido-base sono coppie coniugate acido/base caratterizzate dal fatto che l'acido e la base coniugati (indicati con HIn e In⁻) hanno **diverso colore**.



$$K_i = \frac{[\text{In}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}]}$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_i} = \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

Nel caso di un indicatore generico HIn, avente costante di dissociazione acida K_{in} , si ammette di riuscire a distinguere il colore dell'acido o della base coniugata quando il rapporto $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$ è uguale a 0,1 o 10, rispettivamente. L'intervallo di pH corrispondente a questa variazione del rapporto $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$ è uguale

$$\text{pH} = \text{p}K_{in} \pm 1$$

Normalmente si assume che il viraggio di un indicatore avvenga in circa due unità di pH.

FIGURA 34-2

I colori della forma acida (sinistra) e basica (destra) di quattro diversi indicatori. Da sinistra a destra: rosso bromofenolo, timolftaleina, fenolftaleina e verde bromocresolo.

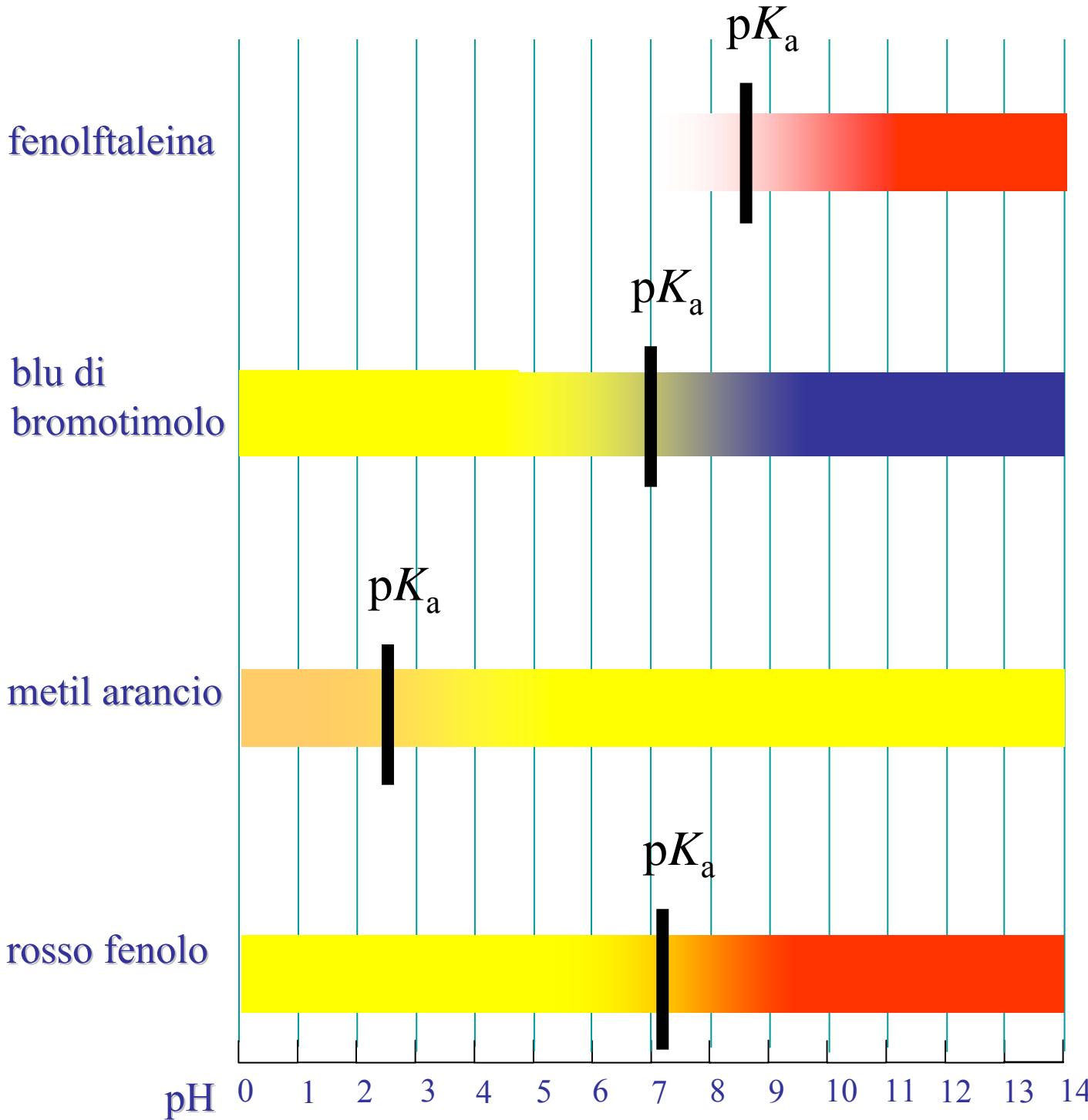
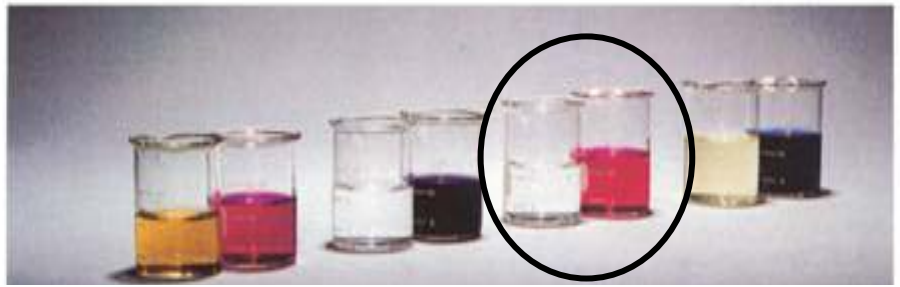


Tabella 10-1

Alcuni importanti indicatori acido/base

Nome comune	Range di transizione, pH	pK_a^*	Variazione di colore†	Tipo di indicatore#
Blu di timolo	1.2-2.8	1.65§	R-G	1
	8.0-9.6	8.90§	G-B	
Giallo metile	2.9-4.0		R-G	2
Metil arancio	3.1-4.4	3.46§	R-O	2
Verde di bromocresolo	3.8-5.4	4.66§	G-B	1
Rosso metile	4.2-6.3	5.00§	R-G	2
Porpora bromocresolo	5.2-6.8	6.12§	G-P	1
Blu di bromotimolo	6.2-7.6	7.10§	G-B	1
Rosso fenolo	6.8-8.4	7.81§	G-R	1
Porpora cresolo	7.6-9.2		G-P	1
Fenolftaleina	8.3-10.0		C-R	1
Timolftaleina	9.3-10.5		C-B	1
Giallo alizarina GG	10-12		C-G	2

* Ad una forza ionica di 0.1

† B = blu; C = incolore; A = arancio; P = porpora; R = rosso, G = giallo

(1) Tipo acido: $HIn + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-$ # (2) Tipo base: $In + H_2O \rightleftharpoons InH^+ + OH^-$ § Per la reazione $InH^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In$