



Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione
Insegnamento di **Chimica Generale**
083424 - CCS *CHI* e *MAT*

 POLITECNICO DI MILANO



Equilibri Acido-Base (K_a , pH, ecc.)

Equilibri Multipli (cap. 16 e 17)

Prof. Attilio Citterio

Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/it/education/general-chemistry-lessons/>

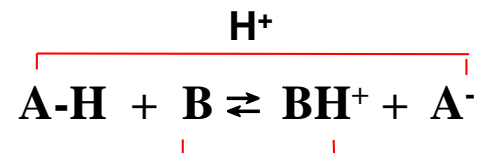


Tipi Fondamentali di Reazioni Chimiche

Reazioni Acido-Base

Reazioni di trasferimento di protoni:

(coppie secondo Brönsted, differiscono per un protone)

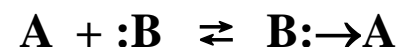


Termod.

(K_a)

Reazioni Acido-Base di Lewis:

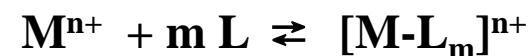
(coppie ad orbitali pieni e vuoti ad En. adatta)



(K_c)

Reazioni di trasferimento di leganti:

(M^{n+} = catione; L = base Lewis) [complessazioni]

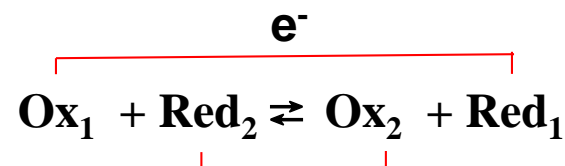


(K_L)

Reazioni Redox

Reazioni di trasferimento di elettroni:

(coppie ossido-riduttive)

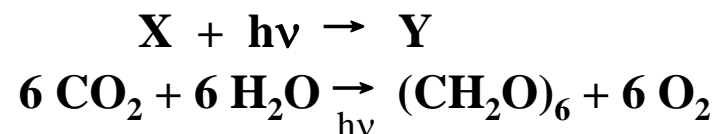


(E°)

Reazioni Fotochimiche

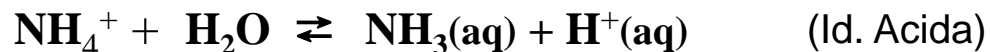
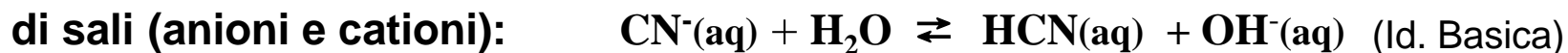
Reazioni di trasferimento di fotoni:

(fotosintesi)



Particolari Classi di Reazioni Acido-Base

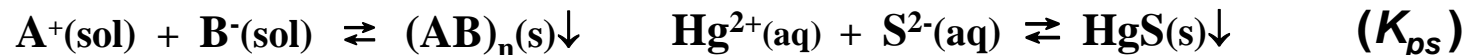
- **Reazioni di idrolisi** (acqua come reagente)



- **Reazioni di spostamento** (metatesi)



- **Reazioni di precipitazione:** (formazione di solido fuori fase)



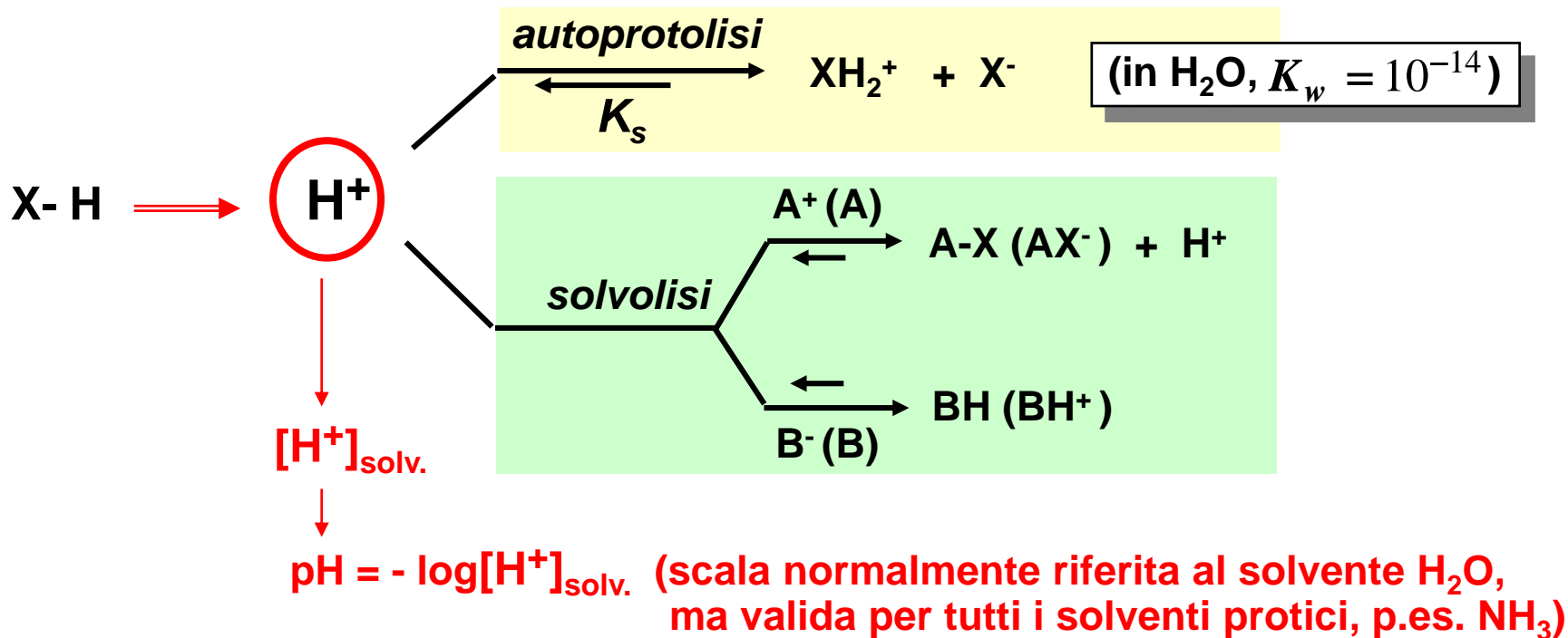
- **Reazioni con sviluppo di gas:** (formazione di gas fuori fase)



- **Reazioni di polimerizzazione:** (formazione di composti a PM elevato)

Il Solvente Protico Acqua e il pH

La presenza di atomi di idrogeno ionizzabili provoca in questi solventi il rilascio di ioni H^+ ; si originano così equilibri protici ed è misurabile il pH. Presentano fenomeni di solvolisi con acidi e basi neutre o cariche.



Nel solvente puro

$$[H^+]_{solv} = [X^-]_{solv} = \sqrt{K_s}$$

in acqua a $25^\circ C$ $[H^+]_{aq} = 10^{-7}$

pH e Scala di pH (in Acqua)

Il solvente acqua è particolarmente importante per le reazioni acido-base. Queste sono caratterizzate dallo scambio veloce e reversibile di ioni H^+ idratati (indicati come H_3O^+ , ioni ossonio) e tutti gli equilibri si instaurano in 10^{-9} s, cosicché soluzioni di sistemi acido-base presentano una concentrazione di H^+ definita.

Poiché tale valore è normalmente piccolo si preferisce valutare, anziché la conc. $[H^+]$, il logaritmo cambiato di segno di questa (pH)

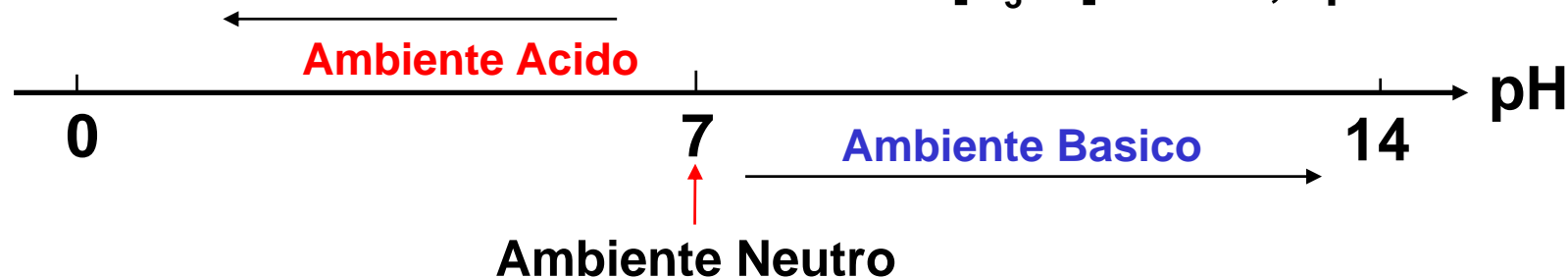
$$pH = -\log[H_3O^+]$$

In acqua pura a $25^\circ C$:

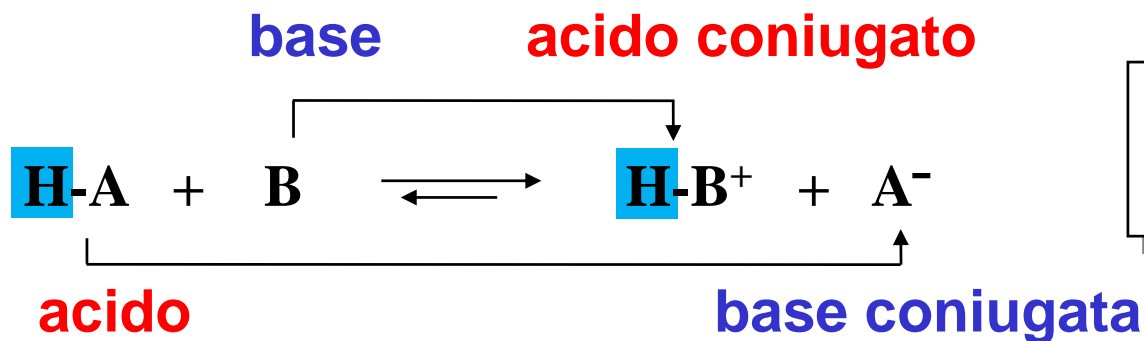


$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

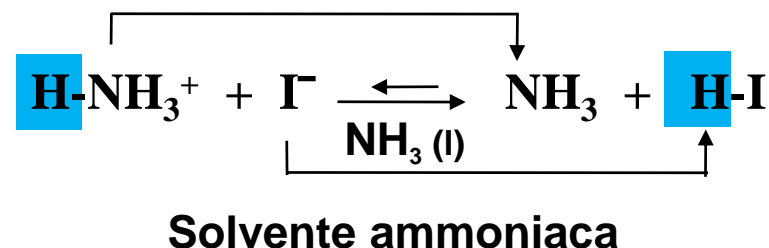
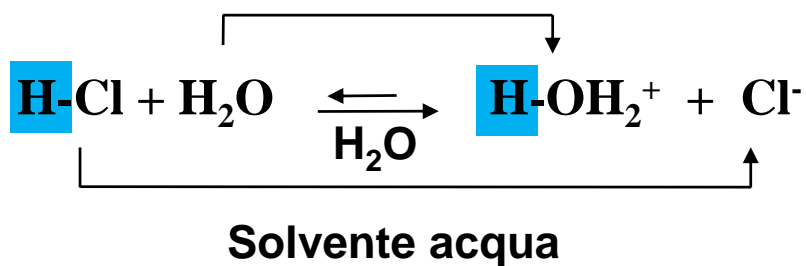
$$[H_3O^+] = 10^{-7} ; \quad pH = 7$$



Sistemi Acido-Base secondo Brönsted



*Differiscono per un
protone legato.*

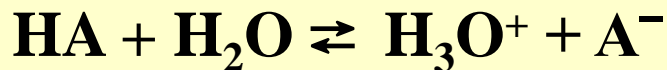


Reazione acido base (in qualsiasi solvente)



Costanti Acide e Basiche (in Acqua)

Acido



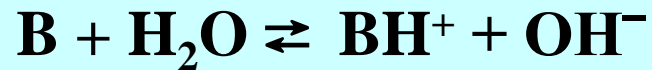
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}$$

$$pK_a = -\log K_a$$

$$pH = pK_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Base



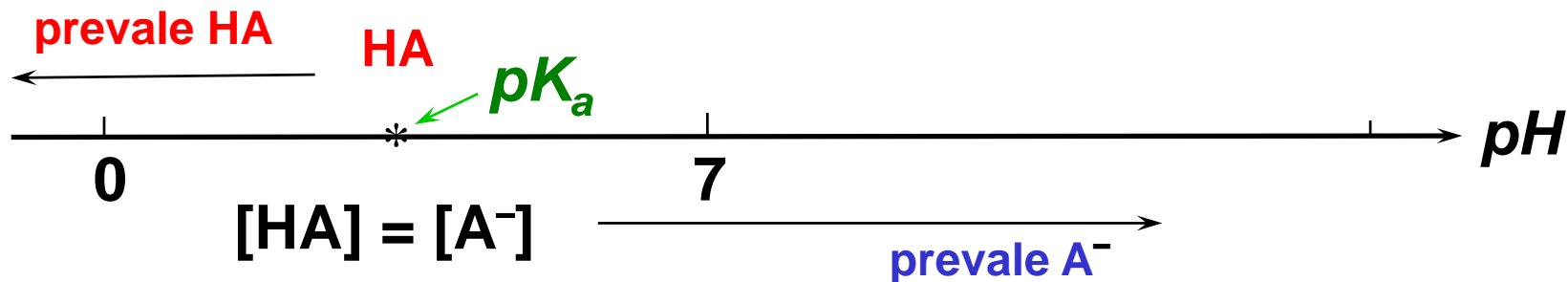
$$K_b = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

$$K_b = \frac{a_{\text{BH}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{B}}}$$

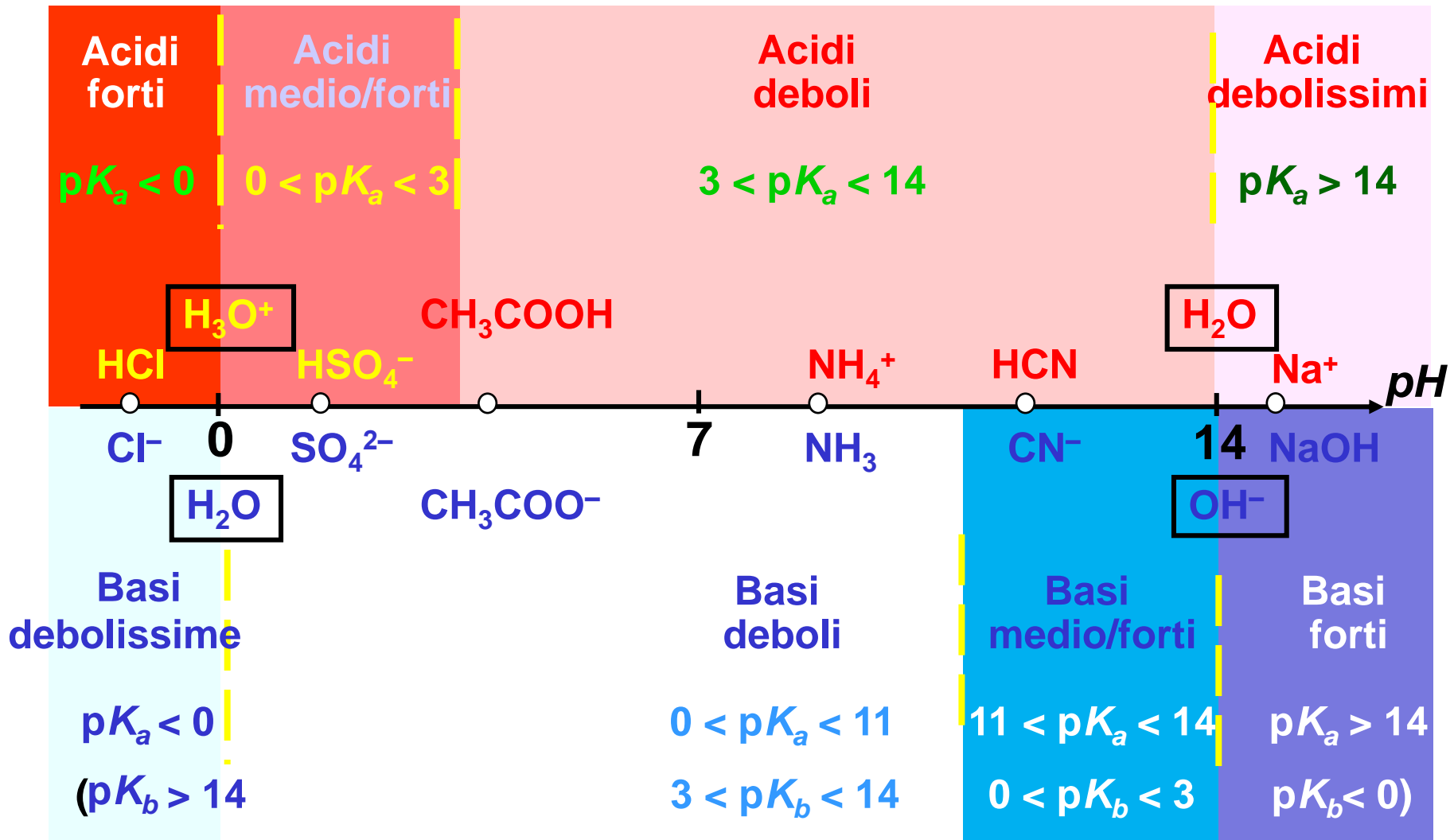
$$pK_a + pK_b = pK_w = 14$$

se $\text{B} = \text{A}^-$ (base coniugata di HA)

$$K_b = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{K_w}{K_a}$$

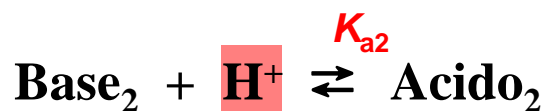
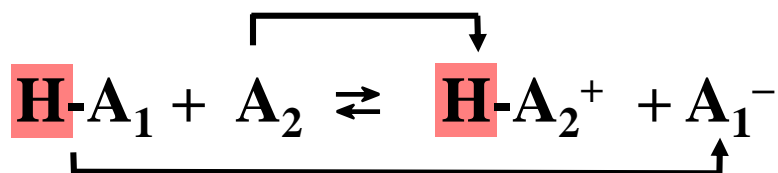


Scala di pH e Classificazione degli Acidi





Reazioni Acido/Base



$$pH = pK_{a1} + \log \frac{[\text{Base}_1]}{[\text{Acido}_1]}$$

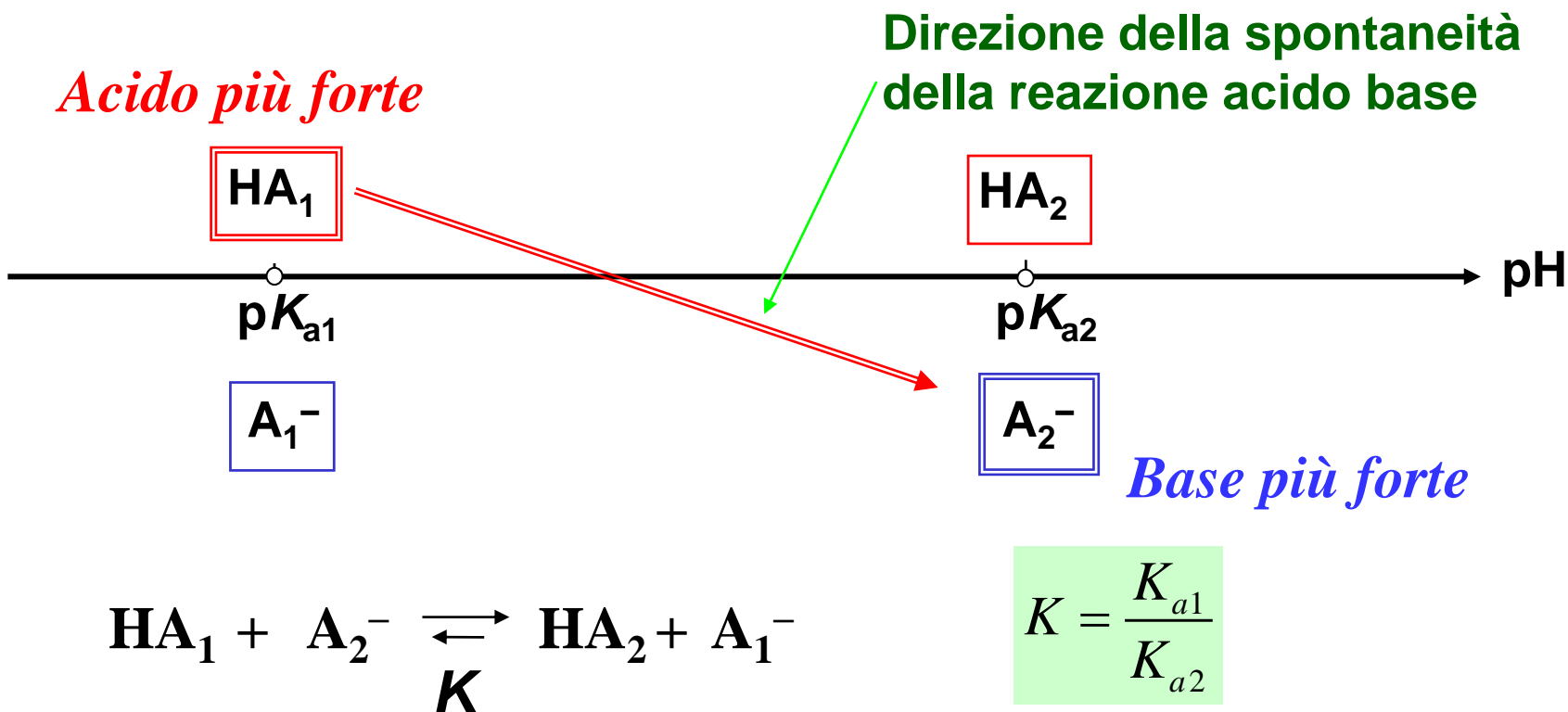
$$pH = pK_{a2} + \log \frac{[\text{Base}_2]}{[\text{Acido}_2]}$$

Mescolando soluzioni di due sistemi acido-base il rapporto $[\text{Base}_1]/[\text{Acido}_1]$ e $[\text{Base}_2]/[\text{Acido}_2]$ variano per scambio protonico fino a assestarsi all'equilibrio ad un solo valore di $[\text{H}^+]$, cioè di pH.

$$K = \frac{[\text{Base}_1] \cdot [\text{Acido}_2]}{[\text{Base}_2] \cdot [\text{Acido}_1]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$



Previsioni di Reazioni Acido-Base

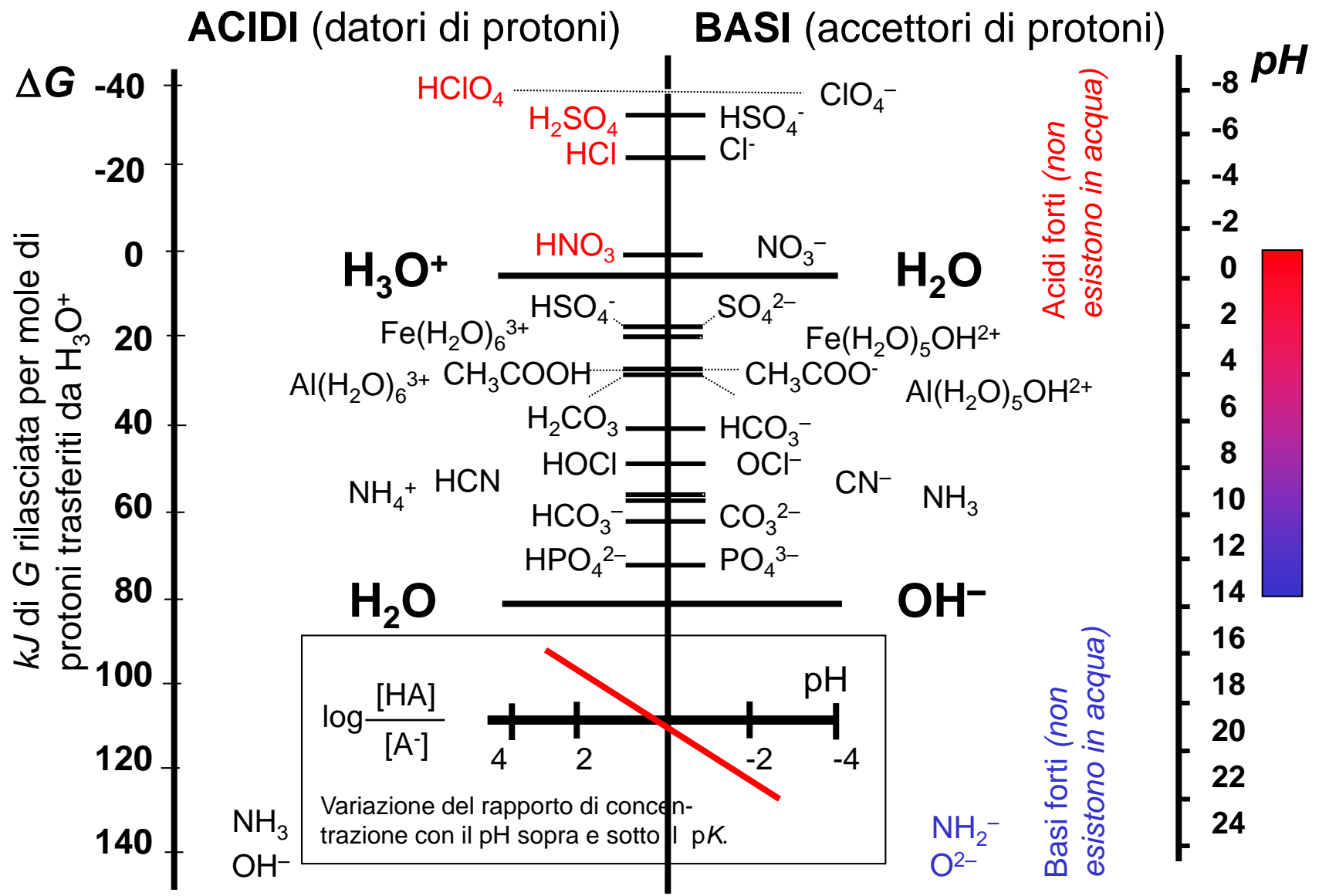


**l'acido più forte ($K_{a1} > K_{a2}$)
reagisce con la base più forte.**

**più i valori di pK_a sono distanti
sul grafico pH, più le reazioni
acido-base sono spontanee.**

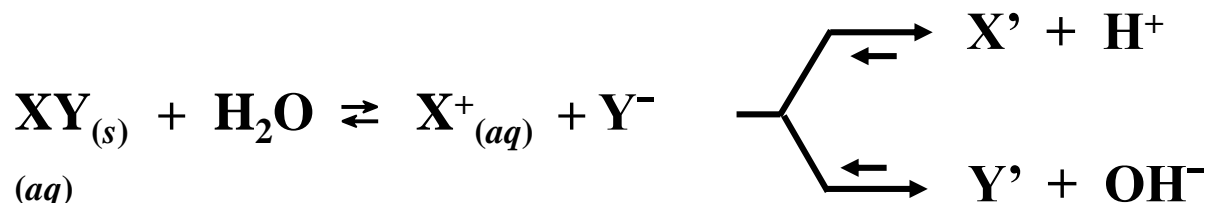


ΔG di Acidi e Basi in Soluzione Acquosa



Proprietà Acido-Base di Sali - Idrolisi

I sali sono il risultato delle reazioni tra acidi e basi e sono perciò essi stessi costituiti da acidi e basi più deboli di quelli che li hanno generati. Le soluzioni acquose di sali presentano un pH dipendente dallo ione (acido se catione o basico se anione) che possiede forza maggiore (idrolisi).



Idrolisi neutra : **catione ed anione debolissimi** (derivati cioè da acidi e basi forti) $\text{NaCl}_{(s)} \rightarrow \text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$
 (pH = 7)

Idrolisi acida : **catione acido debole** (derivato da una base debole)
 (pH < 7)
 $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3$
 $\text{Fe}^{3+} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3 \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Fe}(\text{OH})_3$

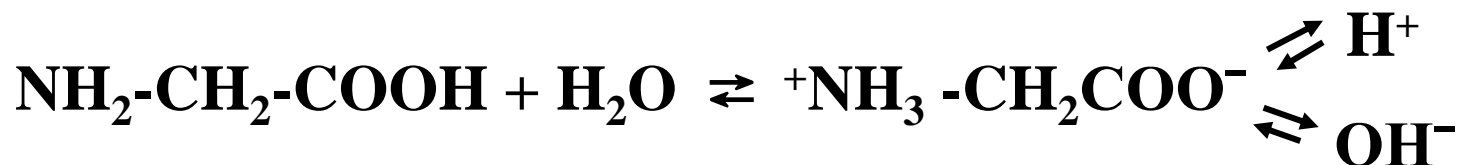
Idrolisi basica : **anione base debole** (derivato da un acido debole)
 (pH > 7)
 $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$



Specie che si comportano sia da acidi che da basi.



Anfoliti interni (switterioni)

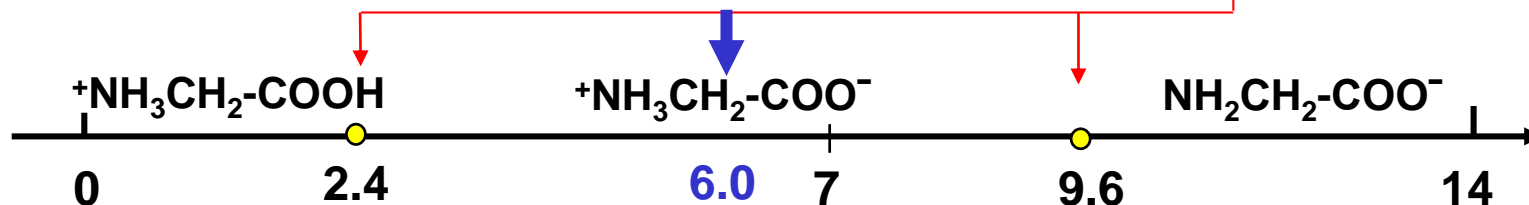


$$pK_{a(\text{NH}_3^+)} = 9.6 \quad pK_{a(\text{COOH})} = 2.4$$

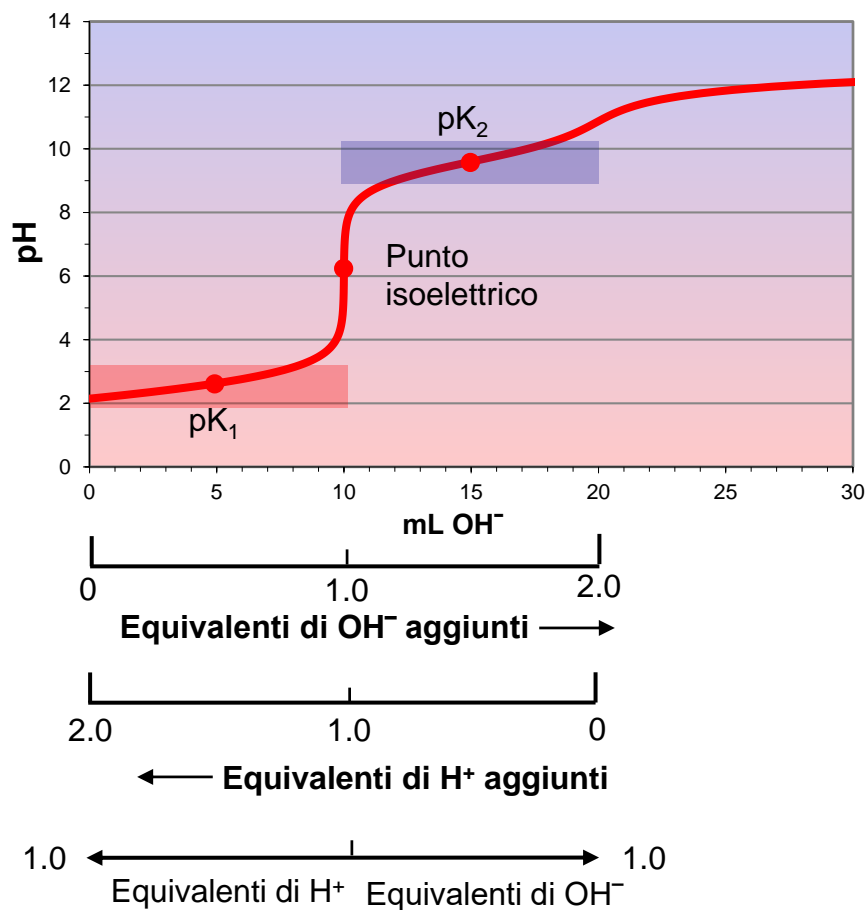
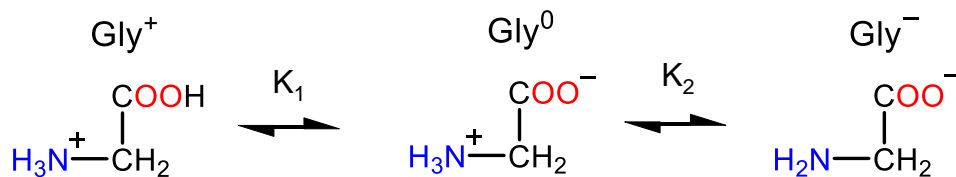
$$pK_{b(\text{NH}_2)} = 4.4 \quad pK_{b(\text{COO}^-)} = 11.6$$

$$pH = (pK_{a1} + pK_{a2})/2$$

(punto isoelettrico)



Titolazione della Glicina con HCl e NaOH



$$K_1 = 3.98 \times 10^{-3}$$

$$K_2 = 2.51 \times 10^{-10}$$

$$C_a = 0.02 \text{ M}$$

$$\text{Vol.} = 50 \text{ ml}$$

Titolante: NaOH 0.10 M



 POLITECNICO DI MILANO



Soluzioni Tampone



Soluzioni Tampone

I tamponi sono delle soluzioni con la capacità di resistere, entro certi limiti, all'aggiunta di acidi forti e basi forti.

Acqua

1.00 L di acqua + 0.010 mol OH⁻



1.00 L di acqua



1.00 L di acqua + 0.010 mol H₃O⁺



pH 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

Soluzione tampone

1.00 L di tampone + 0.010 mol OH⁻



1.00 L di tampone



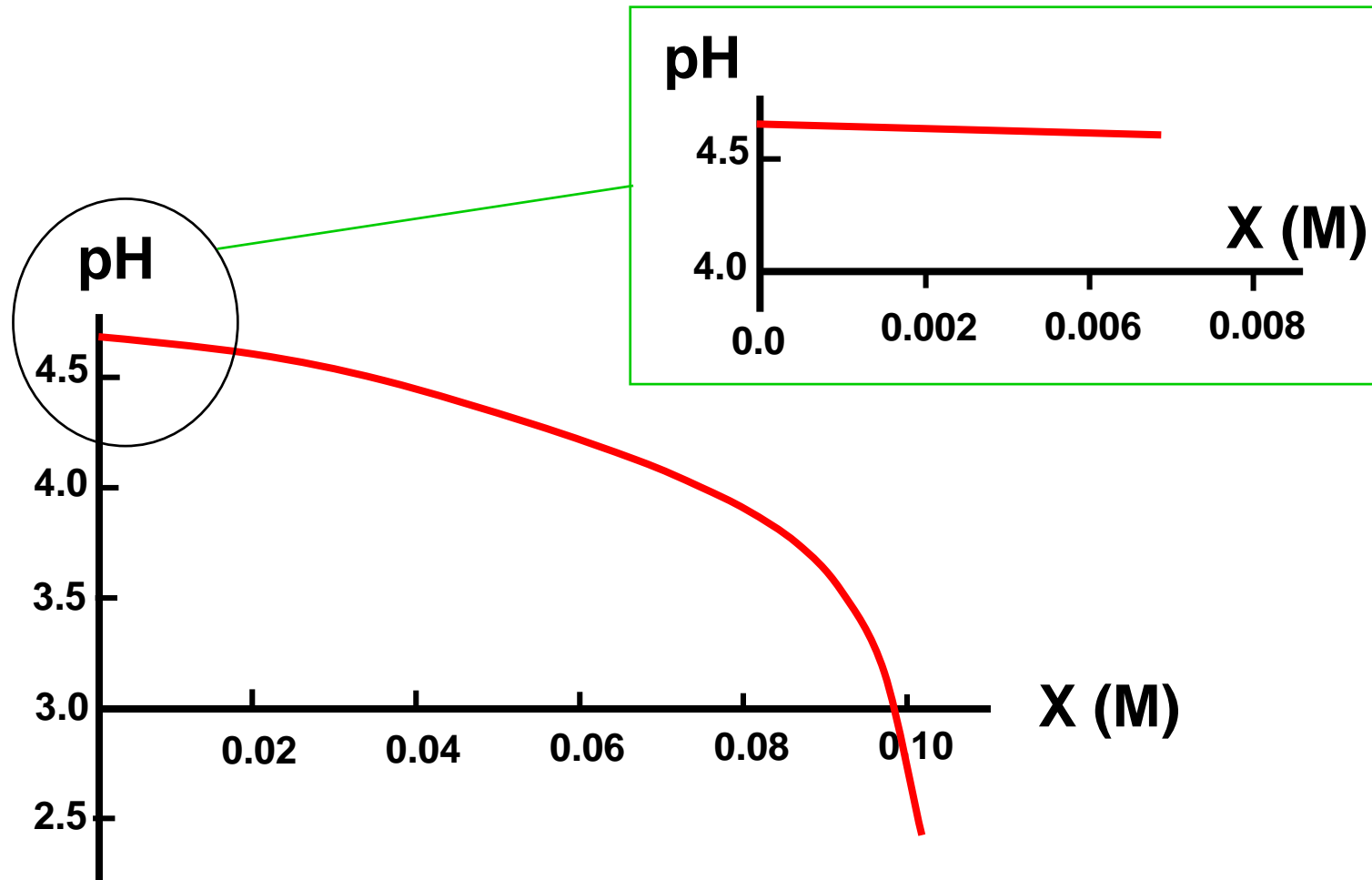
1.00 L di tampone + 0.010 mol H₃O⁺



Svolgono un ruolo importante nei processi chimici in cui è essenziale mantenere un pH praticamente costante. Per esempio, il pH del corpo umano è attorno a 7.35. Se tale valore scende sotto 7.0 (acidosi) il risultato è fatale. Anche se si alza sopra il 7.7 (alcalosi) l'effetto è fatale. Fortunatamente il corpo umano contiene un sistema tamponante che mantiene l'acidità al livello adeguato. Se non ci fosse la protezione del sistema tamponante, non si potrebbe mangiare ne assumere I tanti succhi e frutti acidi della nostra dieta.



Effetto Aggiunta HX a Tampone Acetato 0.1 M





- Molti processi biologici producono o usano H^+
- Il pH del mezzo cambierebbe drammaticamente se non fosse controllato (con effetti collaterali dannosi)
- Le reazioni biologiche (e talvolta anche quelle chimiche) avvengono in un mezzo tamponato in cui le variazioni di pH sono piccole per aggiunta di consistenti ma non enormi quantità di acidi o basi
- La maggior parte delle sperimentazioni biologiche si fanno in tamponi

Quanto della soluzioni tamponate mantengono il pH al variare delle condizioni?

Per calcolare il pH di una soluzione quando viene variato il rapporto acido/base di un acido debole costituente il tampone si usa:

Equazione di Henderson-Hasselbalch :

Questa deriva da:
$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

e applicando ($-\log$) ad entrambi i membri e riarrangiando, fornisce:

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[A^-]}{[HA]} \right)$$

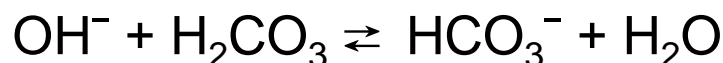
Alcuni Esempi di Uso dell'Equazione HH

a) Qual è il pH di un tampone che contiene i seguenti componenti:
Acido acetico 1 M e Acetato di sodio 0.5 M?

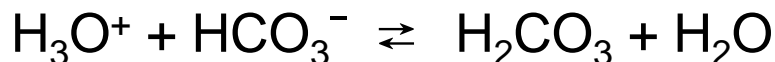
b) Il tampone del sangue è costituito dalla dissoluzione del biossido di carbonio nel plasma.



Quando si aggiunge una base questa reagisce con l'acido carbonico.



Quando si aggiunge un acido questo reagisce con lo ione bicarbonato.





I Tre Tipi Fondamentali di Calcoli

1) Il pH di una soluzione tampone

Siccome HA è un acido debole, il suo grado di dissociazione all'equilibrio è basso. Anche se HA fosse il solo soluto. Ma la soluzione contiene anche A^- dal sale sciolto. La presenza di A^- sopprime la già bassa ionizzazione di HA spostando l'equilibrio a sinistra. L'effetto è anche noto come effetto dello ione comune.

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \quad \therefore \quad [H^+] = K_a \cdot \frac{[HA]}{[A^-]}$$



Il valore di $[\text{HA}]$ all'equilibrio = $[\text{HA}]$ iniziale
e il valore di $[\text{A}^-]$ all'equilibrio = $[\text{A}^-]$ iniziale.

Perciò si possono fare due 2 assunti:

$$[\text{HA}]_{\text{equilibrio}} = [\text{HA}]_{\text{dalla [acido] iniziale}} = [\text{acido}]$$

$$[\text{A}^-]_{\text{equilibrio}} = [\text{A}^-]_{\text{dalla [sale] iniziale}} = [\text{base}]$$

Perciò si può sostituire:
$$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

e, applicando l'operatore $-\log$ a entrambi i membri, si ha:

$$-\log[\text{H}^+] = -\log K_a + \left(-\log \frac{[\text{acido}]}{[\text{base}]} \right)$$



- (1) pK_a dell'acido debole;
- (2) rapporto delle concentrazioni molari iniziali dell'acido e del suo sale.

Se la soluzione soddisfa la relazione $[base] = [acido]$, allora:

$$\log \frac{[acido]}{[base]} = \log 1 = 0$$

Perciò il pH della soluzione sarà uguale al pK_a dell'acido debole.

Ciò che prevalentemente determina l'intervallo sulla scala del pH in cui un tampone può funzionare meglio è il pK_a dell'acido debole.

Perciò aggiustando il rapporto tra $[anione]$ e $[acido]$, si può modulare il pH in modo che la soluzione tampone si sposti da un lato o dall'altro rispetto al valore di $pH = pK_a$.

Calcolo del pH di un Tampone

Si prepara una soluzione tampone utilizzando una soluzione contenente $0.11 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ di acetato di sodio e $0.09 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ di acido acetico. Quale sarà il pH finale?

(K_a per l'acido acetico = 1.8×10^{-5} ; da cui $pK_a = 4.74$)

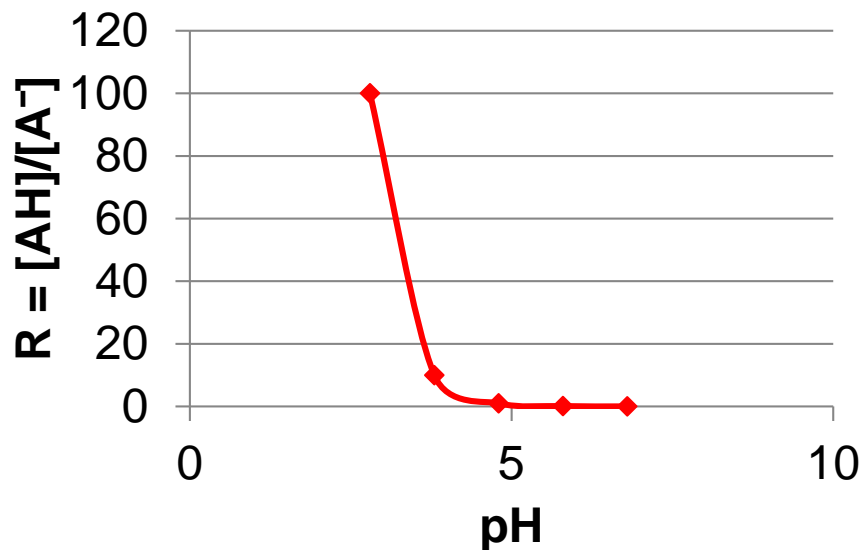
$$[\text{acido}] = 0.090 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad [\text{base}] = 0.11 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$pH = 4.74 + \log \frac{(0.11)}{(0.09)} = 4.74 + \log 1.2 = 4.74 + 0.079$$

$$= 4.82$$

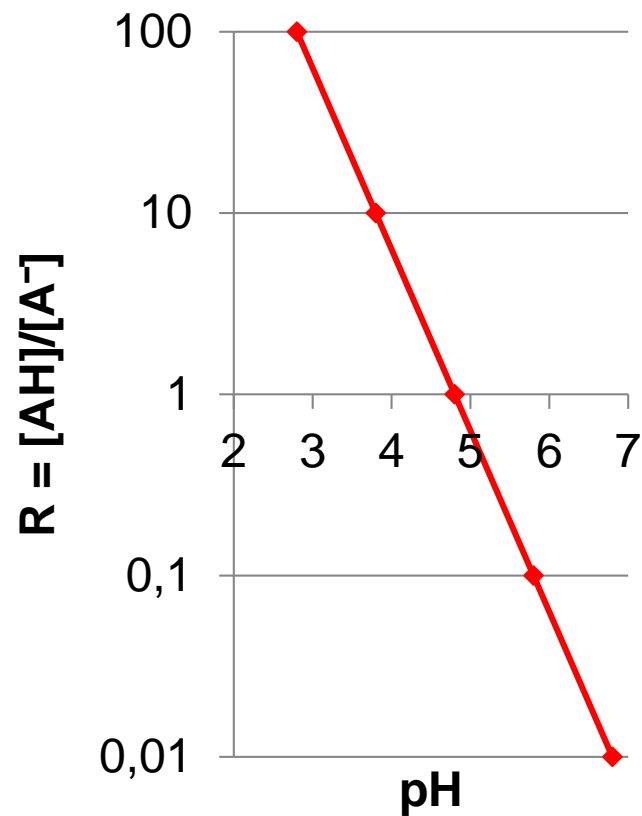


Effetto Tampone sul pH: Andamento del Rapporto Acido/Base



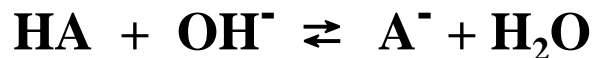
| $[HA]/[A^-]$ | pH |
|--------------|------------|
| 100:1 | $pK_a - 2$ |
| 10:1 | $pK_a - 1$ |
| 1:1 | pK_a |
| 1:10 | $pK_a + 1$ |
| 1:100 | $pK_a + 2$ |

Acido Acetico



Efficacia di un Tampone

Si supponga di gocciolare 0.01 moli di una base forte nel tampone acetato dell'esercizio precedente. Che effetto si avrà sul pH?



| | Acido | | Base | |
|--------|---------|---------|------|-----------------------------------|
| Inizio | 0.09 M | ----- | | 0.11 M |
| fine | -0.01 M | +0.01 M | | +0.01 M (variazioni se V = cost.) |
| | 0.08 M | 0.00 M | | 0.12 M |

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right) = 4.74 + \log \frac{(0.12)}{(0.08)}$$

$$= 4.74 + 0.18 = 4.92$$

La variazione di pH è piccola in confronto a quanto sarebbe stata se l'aggiunta fosse stata fatta in acqua pura!



Capacità Tamponante

Nessun tampone ha una capacità illimitata. I tamponi possono cioè solo funzionare per aggiunte limitate.

La capacità tamponante è la quantità di un acido o di una base che può trattare prima che il pH della soluzione vari drasticamente. Se si aggiunge abbastanza acido forte da neutralizzare tutto il componente basico del tampone, allora altro acido forte abbasserà il pH rapidamente.

Lo stesso si applica per una base forte e i componenti acidi dei tamponi. Il pH di un tampone è una funzione del suo pK_a e del rapporto di concentrazioni dell'anione e dell'acido, ma la capacità tamponante dipende dalle reali concentrazioni delle specie.

Preparazione di un Tampone

Per preparare un tampone prima si sceglie un acido con un pK_a nell'intervallo di ± 1 unità di pH rispetto al valore desiderato. Quindi si manipolano i rapporti per ottenere il pH voluto. Si vuol preparare una soluzione tamponata a pH 5.00. Si può usare dell'acido acetico e dell'acetato di sodio per prepararla? Se sì, quale rapporto di ione acetato rispetto all'acido acetico occorre? (K_a CH₃COOH = 1.8×10^{-5} ; $pK_a = 4.74$)

Risoluzione:

Il pK_a è nell'intervallo di 5 ± 1 , cioè tra i valori di 4 – 6, perciò si può usare l'acido acetico.

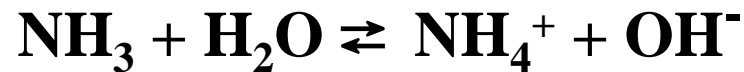
Poi si calcola:

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[A^-]}{[HA]} \right) \text{ per cui } 5.00 = 4.74 + \log \left(\frac{[A^-]}{[HA]} \right) \quad 10^{0.26} = \frac{[A^-]}{[HA]} = 1.8$$

Perciò il rapporto tra anione e acido è 1.8 a 1. Si deve quindi usare un rapporto di 1.8 moli di ione acetato per 1.0 mole di acido acetico. La soluzione sarà così tamponata a pH 5.00. (Si può usare un rapporto di 0.18 moli a 0.100 moli se si vuole una minore capacità tamponante).



Un Tampone Basico:



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$K_b = [\text{OH}^-] \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

Facendo il -log di entrambi i membri

$$-\log K_b = -\log [\text{OH}^-] \cdot \left(-\log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \right)$$

Una versione generalizzata dell'equazione di Henderson-Hasselbach in mezzo basico è perciò:

$$pK_b = pOH + \log \frac{[\textit{catione}]}{[\textit{base}]}$$



Problema su un Tampone Basico

Si vuol preparare 250 mL di una soluzione tamponata a pH 9.00. Quanti grammi di cloruro di ammonio si devono aggiungere a 250 mL di una soluzione di NH_3 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ per preparare tale tampone? (assumere che il volume non vari)

$$\text{pH} = 9.0 \quad \text{pOH} = 5.0 \quad [\text{base}] = 0.2 \text{ M} \quad \text{p}K_b (\text{ammoniaca}) = 4.74$$

Risoluzione:

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{catione}]}{[\text{base}]} \quad 5.00 = 4.74 + \log \frac{[\text{catione}]}{(0.2)}$$

$$[\text{catione}] = 10^{0.26} \times 0.2 = 1.8 \times 0.2 = 0.36 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ di } \text{NH}_4^+$$

Ma noi ne vogliamo solo per 250 mL, per cui $\frac{0.36 \text{ mol}}{1000 \text{ mL}} = \frac{x}{250 \text{ mL}}$
e si richiedono $x = 0.09 \text{ mol } \text{NH}_4^+$.

Siccome NH_4^+ viene dal NH_4Cl occorreranno 0.09 moli di NH_4Cl .

e sono così richiesti $g = n \times MW = 0.09 \text{ mol} \times 53.5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 4.8 \text{ g}$ di sale.

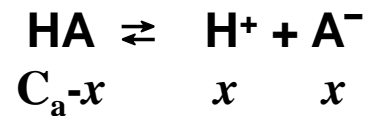


Esempio 1.

Problema. Quale è il pH di una soluzione di acido di concentrazione C_a M con costante di dissociazione acida K_a ?

Soluzione:

Indicando con HA l'acido debole, ed assumendo che x M sia ionizzato, allora, la ionizzazione e la concentrazione all'equilibrio sarà:



$$K_a = \frac{x^2}{C_a - x}$$

$$x^2 + K_a x - C_a K_a = 0$$

$$x = \frac{-K_a + \left(K_a^2 + 4C_a K_a\right)^{1/2}}{2}$$

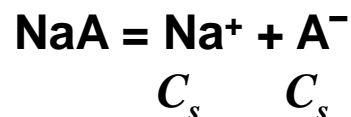
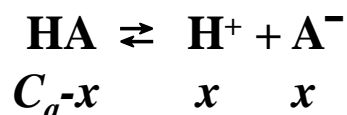
e il $\text{pH} = -\log[x]$

Esempio 2.

Problema. Si ipotizzi di preparare una soluzione tampone mescolando V_a mL di acido HA e V_s mL del suo sale NaA. Si assuma poi che le due soluzioni di acido e di sale abbiano la stessa concentrazione C M. Quale è il pH della soluzione tampone così preparata?

Soluzione:

Dopo il mescolamento, le concentrazioni C_a e C_s dell'acido HA e del suo sale NaA rispettivamente sono $C_a = C V_a / (V_a + V_s)$ e $C_s = C V_s / (V_a + V_s)$. Se si assume che x M dell'acido sia ionizzato, la ionizzazione e l'equilibrio dell'acido sarà, tenendo conto che il sale è completamente dissociato:



Ione comune $[\text{A}^-] = x + C_s$

$$K_a = \frac{x \cdot (x + C_s)}{(C_a - x)} \quad \rightarrow \quad x^2 + (C_a + C_s)x - C_a C_s = 0$$

$$x = \frac{-(K_a + C_s) + \left((K_a + C_s)^2 + 4C_a K_a \right)^{1/2}}{2} \quad \text{pH} = -\log[x]$$

Esempio 3.

Problema. Tracciare la curva di titolazione che si ottiene, titolando con NaOH 1.00 M, 10.00 mL di un campione di acido debole HA 1.00 M ($K_a = 1.0 \times 10^{-5}$).

Soluzione

A. Siccome la concentrazione è alta, si usa l'approssimazione

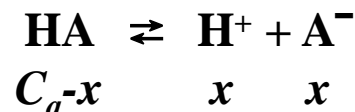
$$[H^+] = (C_a K_a)^{1/2} = 0.00316$$

perciò, pH = 2.500

B. Quando si aggiunge 0.1 mL di NaOH, la concentrazione del sale (C_s), e la concentrazione dell'acido C_a si modificano in:

$$C_s = (0.1 \times 1.0 \text{ M}) / 10.1 = 0.0099 \text{ M}$$

$$C_a = (9.9 \times 1.0 \text{ M}) / 10.1 = 0.98 \text{ M}$$



 **Esempio 3. (cont.)**

$$[A^-] = x + 0.0099 (= C_s)$$

$$K_a = \frac{x \cdot (x + 0.0099)}{0.98 - x} = 10^{-5}$$

$$x^2 + 0.0099x = 9.8 \cdot 10^{-6} - 1.0 \cdot 10^{-5}x$$

$$x^2 + (0.0099 + 1.0 \cdot 10^{-5})x - 9.8 \cdot 10^{-6} = 0$$

$$x = \left(-0.0099 + \left(0.0099^2 + 4 \cdot 0.98 \cdot 1.0 \cdot 10^{-5} \right)^{1/2} \right) / 2 = 0.00091$$

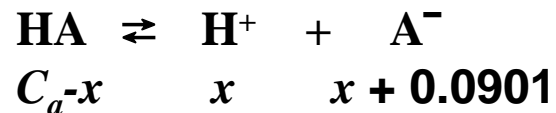
Si noti il forte incremento nel pH quando si aggiunge alla soluzione 0.1 mL di soluzione basica.

Esempio 3. (cont.)

C. Quando si aggiunge 1 mL di NaOH, la concentrazione del sale è:

$$C_s = 1.0 \cdot 1.0 \text{ M} / 11.0 = 0.0901 \text{ M}$$

$$C_a = 9.0 \cdot 1.0 \text{ M} / 11.0 = 0.818 \text{ M}$$



$$K_a = \frac{x \cdot (x + 0.0901)}{0.818 - x} = 10^{-5}$$

$$x = \left(-0.0901 + \left(0.0901^2 + 4 \cdot 0.818 \cdot 1.0 \cdot 10^{-5} \right)^{1/2} \right) / 2 = 0.000091$$

$$\text{pH} = 4.042$$

Usando l'equazione di Henderson Hasselbalch si ottiene:

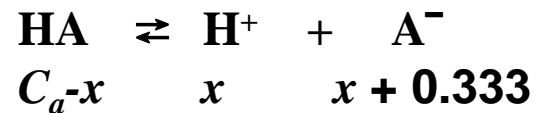
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{0.0901 (= [\text{A}^-])}{0.818 ([\text{HA}])} \right) = 5 - 0.958 = 4.042 \quad (\text{stesso risultato})$$

Esempio 3. (cont.)

C. Quando si aggiungono 5 mL di NaOH, le concentrazioni del sale sarà:

$$C_s = (5.0 \cdot 1.0 \text{ M}) / 15.0 = 0.333 \text{ M}$$

$$C_a = (5.0 \cdot 1.0 \text{ M}) / 15.0 = 0.333 \text{ M}$$



$$K_a = \frac{x \cdot (x + 0.333)}{0.333 - x} = 10^{-5}$$

$$x^2 + (0.333 - 1.0 \times 10^{-5})x - 0.333 \times 10^{-5} = 0$$

$$x = 0.0000010$$

$$\text{pH} = 5.00$$

Usando l'equazione di Henderson Hasselbalch si ottiene lo stesso risultato.

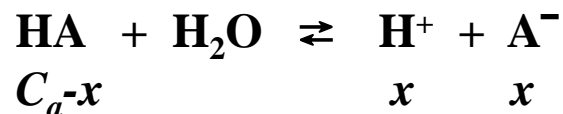
Esempio 3. (cont.)

C. Quando si aggiungono 10 mL di NaOH, le concentrazioni diventano,

$$C_s = 10.0 \cdot 1.0 \text{ M} / 20.0 = 0.500 \text{ M}$$

$$C_a = 0.0 \cdot 1.0 \text{ M} / 20.0 = 0.000 \text{ M}$$

Al punto di equivalenza, la soluzione contiene 0.500 M del sale NaA, e si deve considerare il seguente equilibrio:



$$K_b = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9} = \frac{x^2}{C_s - x}$$

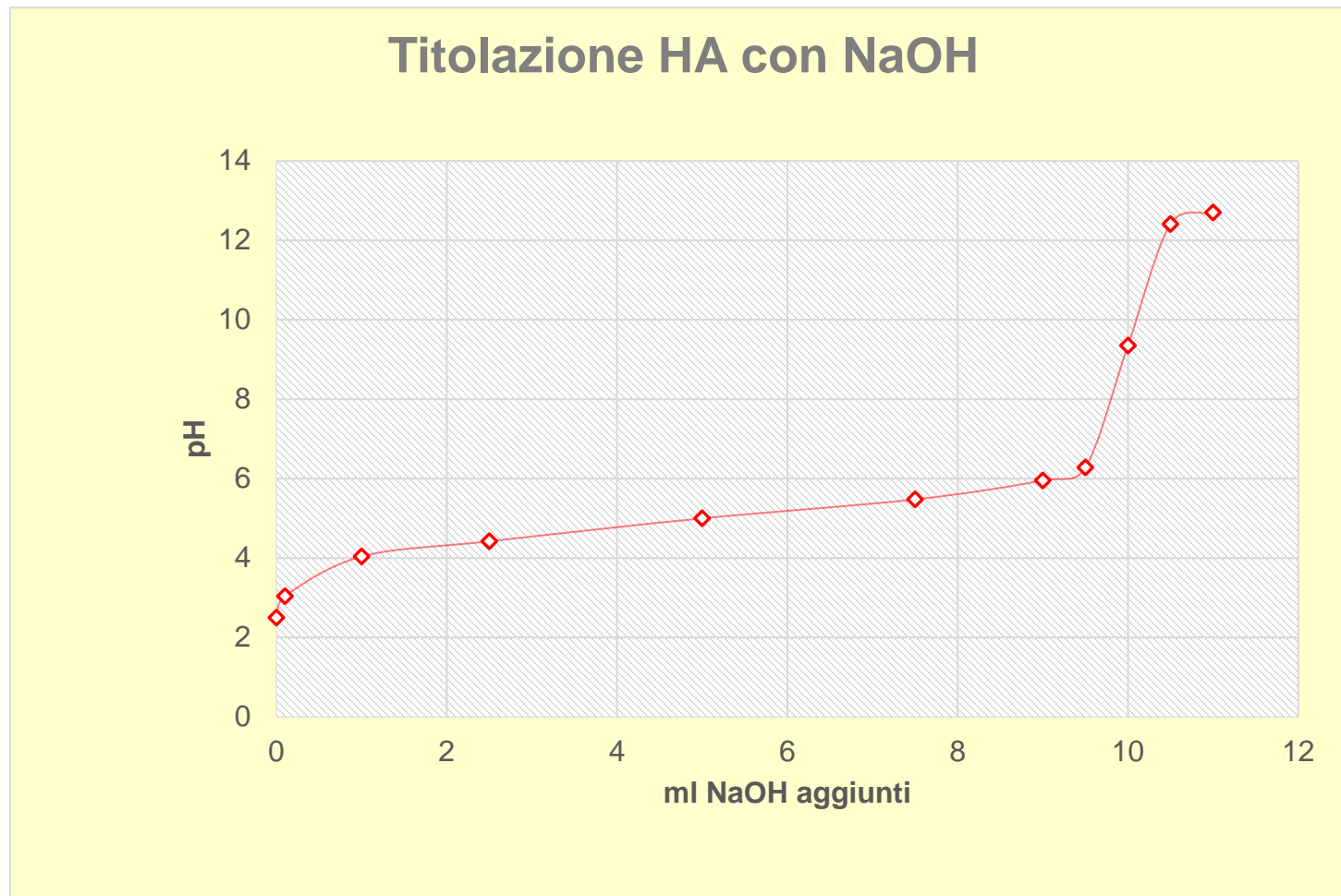
$$x = (0.500 \times 10^{-9})^{1/2} = 2.26 \times 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = -\log x = 4.65 ; \quad \text{pH} = 14 - 4.65 = 9.35$$

Note: I calcoli si riferiscono all'idrolisi del sale basico NaA.



Grafico della Titolazione HA + NaOH





- Diidrogeno fosfato (H_2PO_4^-) - monoidrogeno fosfato (HPO_4^-)
 - $\text{p}K_a = 6.86$ - implicato nel controllo del pH intracellulare
Dove è abbondante lo ione fosfato
- Acido carbonico ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) – bicarbonato (HCO_3^-)
 - $\text{p}K_a = 6.37$, controllo del pH del sangue
- Catene laterali di amminoacidi di proteine ($-\text{NH}_2$, $-\text{COO}^-$)
 - $\text{p}K_a$ vicino a 7.0

Anfoliti e Punto Isoelettrico

Anfolita: Molecola che possiede sia gruppi acidi sia gruppi basici

| | | | |
|---------------|---|-----------------|--------------------|
| Glicina: pH 1 | $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ | carica netta +1 | |
| pH 6 | $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$ | carica netta 0 | zwitterione |
| pH 14 | $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$ | carica netta -1 | |

valori di $\text{p}K_a$

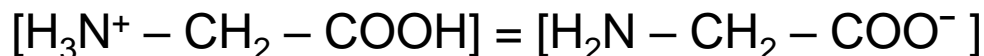
gruppo carbossilico 2.3

gruppo ammonio 9.6

può servire come buon tampone in 2 differenti intervalli di pH.

Punto isoelettrico (pI) - pH a cui un anfolita o polianfolita ha una carica netta 0.

Per la glicina, pI si ha dove :



Si può calcolare il pI applicando HH ad entrambi i gruppi ionizzanti e sommando i risultati:

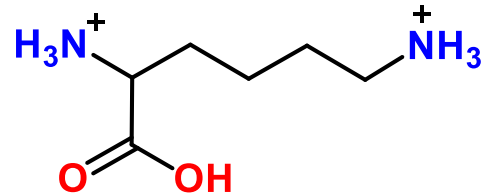
$$\text{pI} = \{\text{p}K(\text{COOH}) + \text{p}K(\text{NH}_3^+)\} / 2 = \{2.3 + 9.6\} / 2 = 5.95$$

Il pI è la semplice media dei due pK dei gruppi ionizzabili.



Polianfoliti e Polielettroliti

I **polianfoliti** sono molecole che hanno più di 2 gruppi ionizzabili, per esempio la lisina



La titolazione della lisina mostra tre pK_a : a $\text{pH} < 2$, esiste nella forma su indicata

- primo $pK_a = 2.18$, prima perdita del protone carbossilico
- secondo pK_a a $\text{pH} = 8.9$
- terzo pK_a a $\text{pH} = 10.28$
- occorrono composti modello per decidere quale ammino gruppo perde per primo il protone

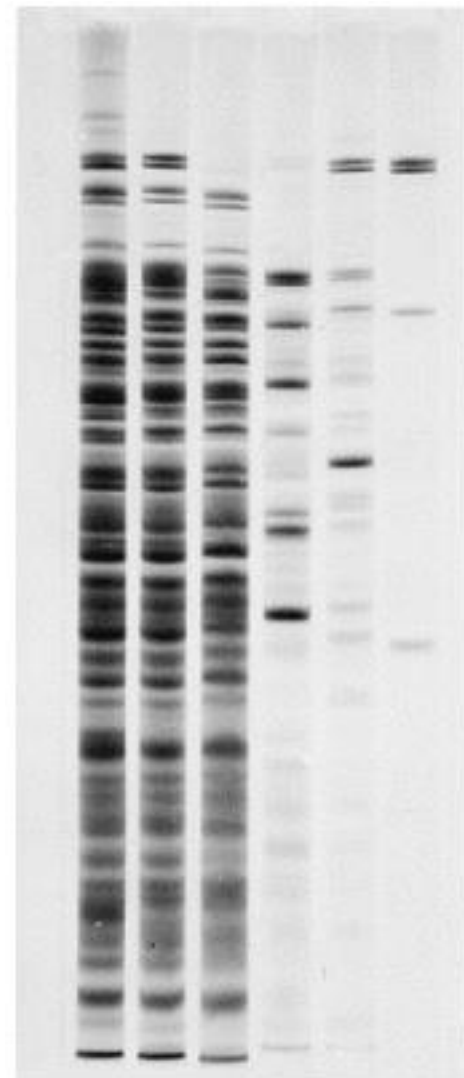
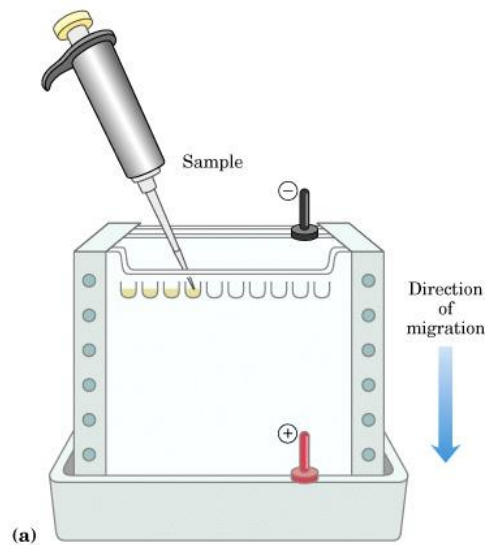
Macromolecole con gruppi multipli carichi sia solo negativi o solo positivi sono detti **polielettroliti**

La polilisina è un debole polielettrolita – il pK_a di ciascun gruppo è influenzato dallo stato di ionizzazione degli altri gruppi.

Misure Sperimentali del pI

Gel elettroforesi – si applica un campo elettrico alla soluzione ionica, gli ioni carichi positivamente migrano al catodo e quelli carichi negativamente all'anodo, al suo pI un' anfotita non si muove perché a carica netta = zero

Focalizzazione isoelettrica - specie cariche si muovono attraverso un gradiente di pH, con ognuno che si arresta al suo punto isoelettrico.





Solubilità di Macroioni e Forza Ionica

La **Solubilità** di macroioni (polielettroliti e polianfoliti, inclusi gli acidi nucleici e le proteine) dipende dal **pH**.

Per i polianfoliti: pH alti o bassi portano a maggiori solubilità (dovute alle cariche – o + sulle proteine, rispettivamente)

Al pH isoelettrico benché la carica netta sia 0, permangono cariche positive e negative e si ha precipitazione perché:

- interazioni intermolecolari carica-carica
- interazioni di Van der Waals

per minimizzare le interazioni elettrostatiche, si aggiungono piccoli ioni (sali) che servono come controioni, e schermano i macroioni tra loro.



Forza Ionica e Solubilità dei Polielettroliti

$$\text{Forza Ionica} = I = \frac{1}{2} \sum (M_i \cdot Z_i^2)$$

(somma su tutti i piccoli ioni)

M è la molarità, Z è la carica

Considerare i seguenti 2 processi che possono aver luogo per soluzioni di proteine (tipici polielettroliti):

- 1. Salting in:** aumento della forza ionica fino al punto (relativamente basso I) in cui le proteine vanno in soluzione.
- 2. Salting out:** ad alta concentrazione salina, l'acqua che normalmente dovrebbe solvatare le proteine va a solvatare gli ioni e la solubilità delle proteine diminuisce.

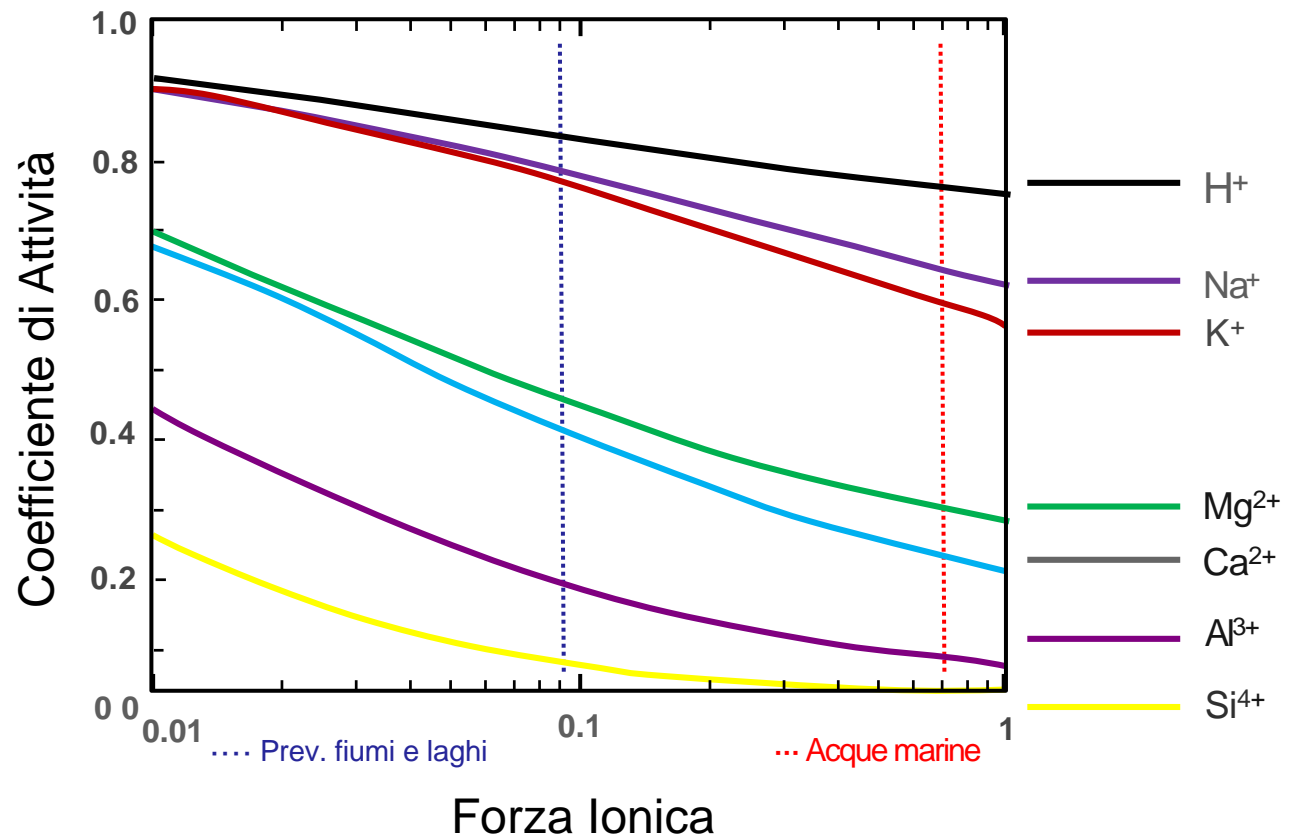
La maggior parte degli esperimenti usano tamponi con NaCl o KCl.

Attività di Comuni Ioni Positivi

$$-\log \gamma_i^* = \frac{AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i^0 B \sqrt{I}}$$

Stime Debye-Huckel dell'attività per ioni comuni in soluzioni cloridriche di forza ionica variabile a 15° C.

- A, B = costanti che sono $f(T)$.
- a_i^0 = parametro di dimensione ione i
- Z_i = valenza dello ione i
- I = forza ionica





Acidi forti: $\text{pH} = -\log(C_a)^*$

Acidi deboli: $\text{pH} = 1/2\text{p}K_a - 1/2\log(C_a)$

Acidi medi: $\text{pH} = 1/2\text{p}K_a - 1/2\log(C_a - [\text{H}^+])$

Basi forti: $\text{pH} = 14 + \log(C_b)^*$

Basi deboli: $\text{pH} = 7 + 1/2\text{p}K_a + 1/2\log(C_b)$

Basi medie: $\text{pOH} = 1/2\text{p}K_b - 1/2\log(C_b - [\text{OH}^-])$

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} = \frac{K_a}{C_a}$$

Dipendenza da K_a e C_a

Soluzioni tampone: $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acido}]}$

$$\begin{array}{l} \mathbf{A} \quad [\text{H}^+] = K_a \frac{(C_a - [\text{H}^+])}{(C_b + [\text{H}^+])} \\ \mathbf{B} \quad [\text{H}^+] = K_a \frac{(C_a + [\text{OH}^-])}{(C_b - [\text{OH}^-])} \end{array}$$

Coppia Sali o anfolita : $\text{pH} = 1/2\text{p}K_{a1} + 1/2\text{p}K_{a2}$



Acido forte

$$[H^+] = C_a$$

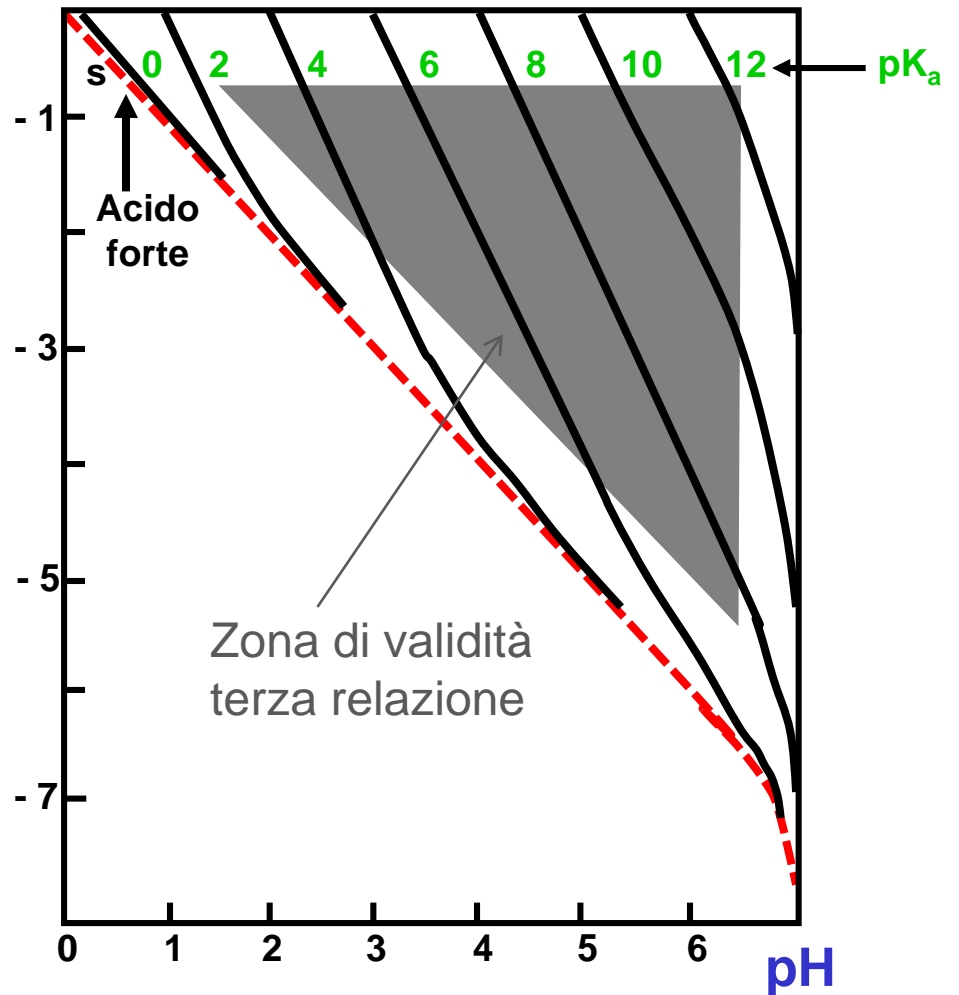
Acido medio forte

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot (C_a - [H^+])}$$

Acido debole

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}$$

log C





 POLITECNICO DI MILANO



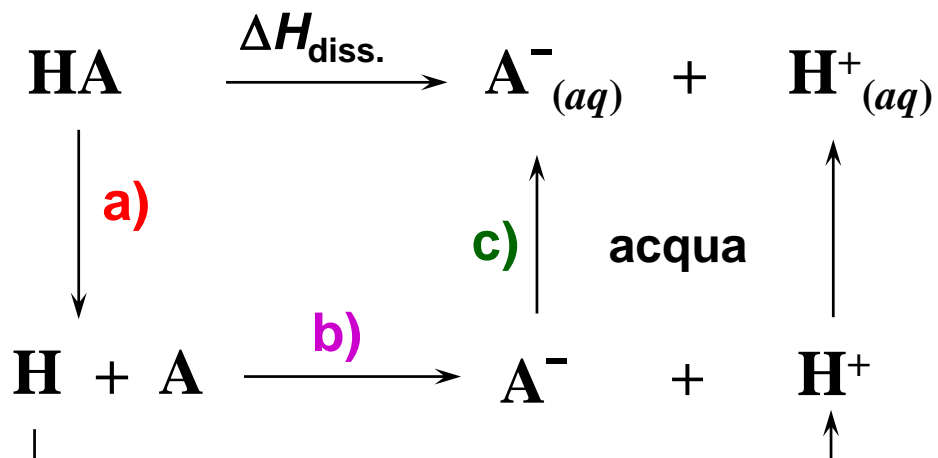
Relazioni tra Struttura e Forza degli Acidi

Relazioni tra Struttura e Forza Acida

Idracidi (effetto elettronegatività e forza dei legami)

| IV | pK_a | V | pK_a | VI | pK_a | VII | pK_a |
|-----------------|--------|-----------------|--------|-------------------|--------|-----|--------|
| CH ₄ | 46 | NH ₃ | 35 | H ₂ O | 16 | HF | 3 |
| | | PH ₃ | 27 | H ₂ S | 7 | HCl | -7 |
| | | | | H ₂ Se | 4 | HBr | -9 |
| | | | | H ₂ Te | 3 | HI | -10 |

Ciclo di Born-Haber per composti acidi :



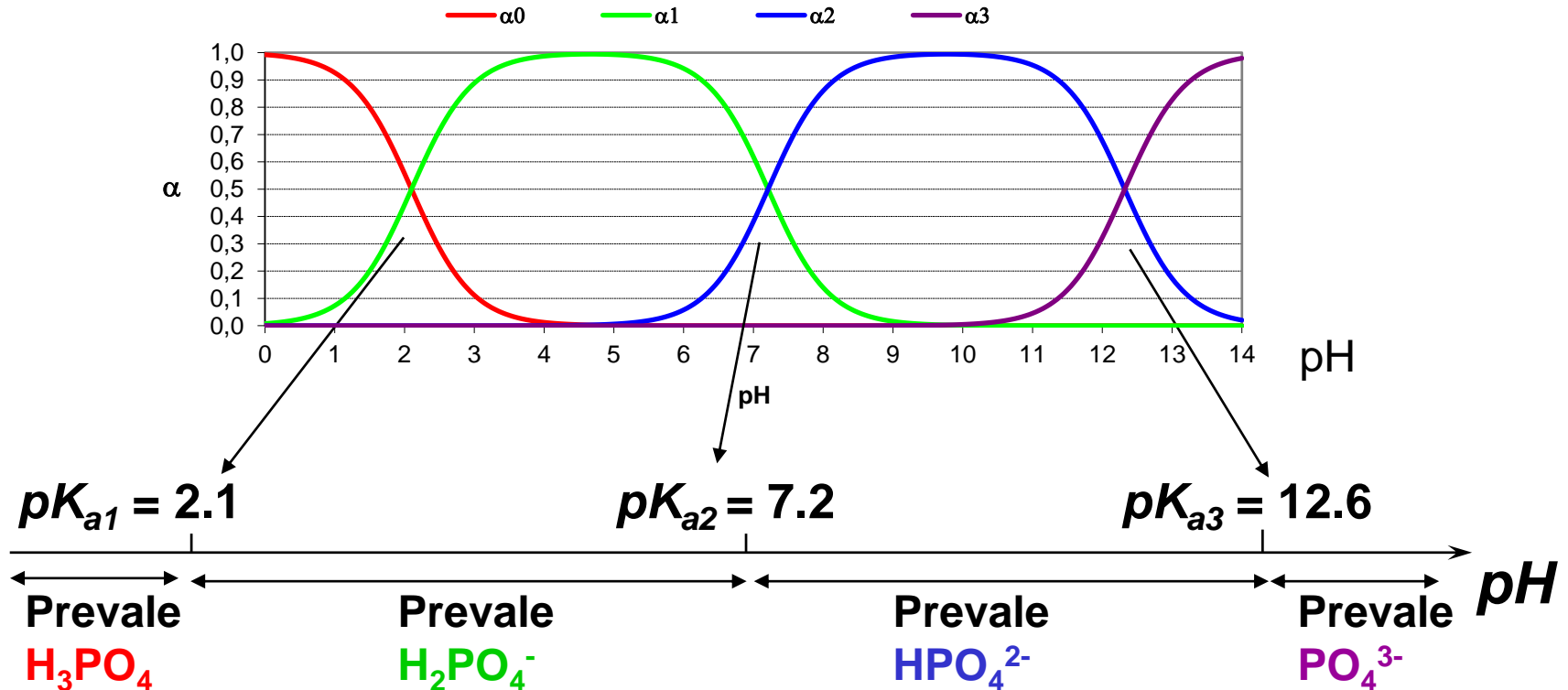
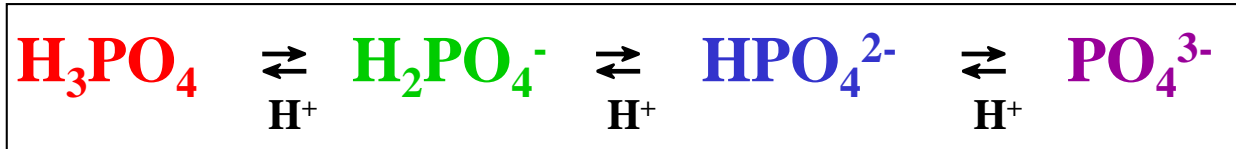
a) **Energia di legame H-A**

b) **Affinità elettronica A⁻**

c) **Energia di solvatazione A⁻**

Relazione Struttura/Acidità in Acidi Poliprotici

Equilibri multipli nell'acido fosforico (acido triprotico):



Struttura e Forza Acida in Ossiacidi

i) negli ossiacidi mononucleari polibasici le costanti acide diminuiscono secondo il rapporto $1 : 10^{-5} : 10^{-10}$ ecc. (cioè $\Delta pK_a \approx 5$); negli idracidi si osserva un ΔpK_a di 7-8.

ii) gli acidi di formula $XO_m(OH)_n$ presentano $K_{a(1)}$ dipendente da m , ma praticamente indipendente da n e da X per m costante e sono:

$< 10^{-8}$ per $m = 0$ $\sim 10^{-2}$ per $m = 1$ $\sim 10^3$ per $m = 2$ $> 10^8$ per $m = 3$

Valori approssimati di pK_a di ossiacidi mononucleari ($XO_m(OH)_n$)

| Acido | pK_a | Acido | pK_a | Acido | pK_a | Acido | pK_a |
|---------------------|--------|----------------------|--------|------------------------------------|--------|-----------------------|--------|
| Cl(OH) | 7.2 | NO(OH) | 3.5 | NO ₂ (OH) | -1.4 | ClO ₃ (OH) | -10 |
| Br(OH) | 8.7 | ClO(OH) | 2.0 | ClO ₂ (OH) | -1.0 | MnO ₃ (OH) | -9 |
| I(OH) | 10 | CO(OH) ₂ | 3.9 | IO ₂ (OH) | 0.8 | | |
| B(OH) ₃ | 9.2 | SO(OH) ₂ | 1.9 | SO ₂ (OH) ₂ | -3.0 | | |
| As(OH) ₃ | 9.2 | SeO(OH) ₂ | 2.6 | SeO ₂ (OH) ₂ | -2.0 | | |
| Sb(OH) ₃ | 11 | TeO(OH) ₂ | 2.7 | | | | |
| Si(OH) ₄ | 10 | PO(OH) ₃ | 2.1 | | | | |
| Ge(OH) ₄ | 8.6 | PO(OH) ₃ | 2.3 | | | | |

Struttura e Forza Acida in Osoanioni

Gli ossoanioni MO_x^{y-} (basi coniugate degli ossiacidi) hanno una forza basica (pK_b) che dipende da due fattori principali: il **numero di osso gruppi (x)** e **dalla carica negativa (y)**, mentre la dipendenza dall'elettronegatività dell'atomo centrale è meno pronunciata (qualitativamente aumenta al diminuire dell'elettronegatività).

$$\text{pK}_{b1} = 10.0 + 5.7 x - 10.2 y$$

Valori approssimati di pK_{b1} di ossoanioni (XO_x^{y-})

| | | | | | | |
|---------------------|--------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|
| Anioni non basici | MO_4^- | 22.6 | $(\text{MO}_3^-$ | 16.9) | IO_3^- | 13.2 |
| Anioni deb. basici | MO_4^{2-} | 12.4 | SO_4^{2-} | 12.1 | CrO_4^{2-} | 7.5 |
| Anioni mod. basici | MO_2^- | 11.2 | NO_2^- | 10.7 | ClO_2^- | 12.1 |
| | MO_6^{4-} | 3.4 | OsO_6^{4-} | 3.2 | | |
| | MO_6^{3-} | 2.2 | PO_4^{3-} | 2.0 | AsO_4^{3-} | 1.5 |
| | MO_3^{2-} | 6.7 | SO_3^{2-} | 6.8 | SeO_3^{2-} | 7.4 |
| | MO^- | 5.5 | ClO^- | 6.5 | IO^- | 3.4 |
| Anioni molto basici | MO_6^{5-} | -6.8 | MO_4^{4-} | -8.0 | MO_3^{3-} | -3.5 |
| | MO_6^{6-} | -17.0 | MO_4^{5-} | -18.2 | MO_3^{4-} | -14.7 |



Protolisi dei Cationi Idrati (Idrolisi)

Reazione di idrolisi di cationi metallici in soluzione acquosa :



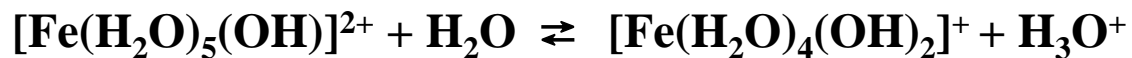
Si tratta in realtà di una protolisi del catione idrato (solvatato dall'acqua) :



malva chiaro

giallo

$$pK_a = 3.05$$



giallo

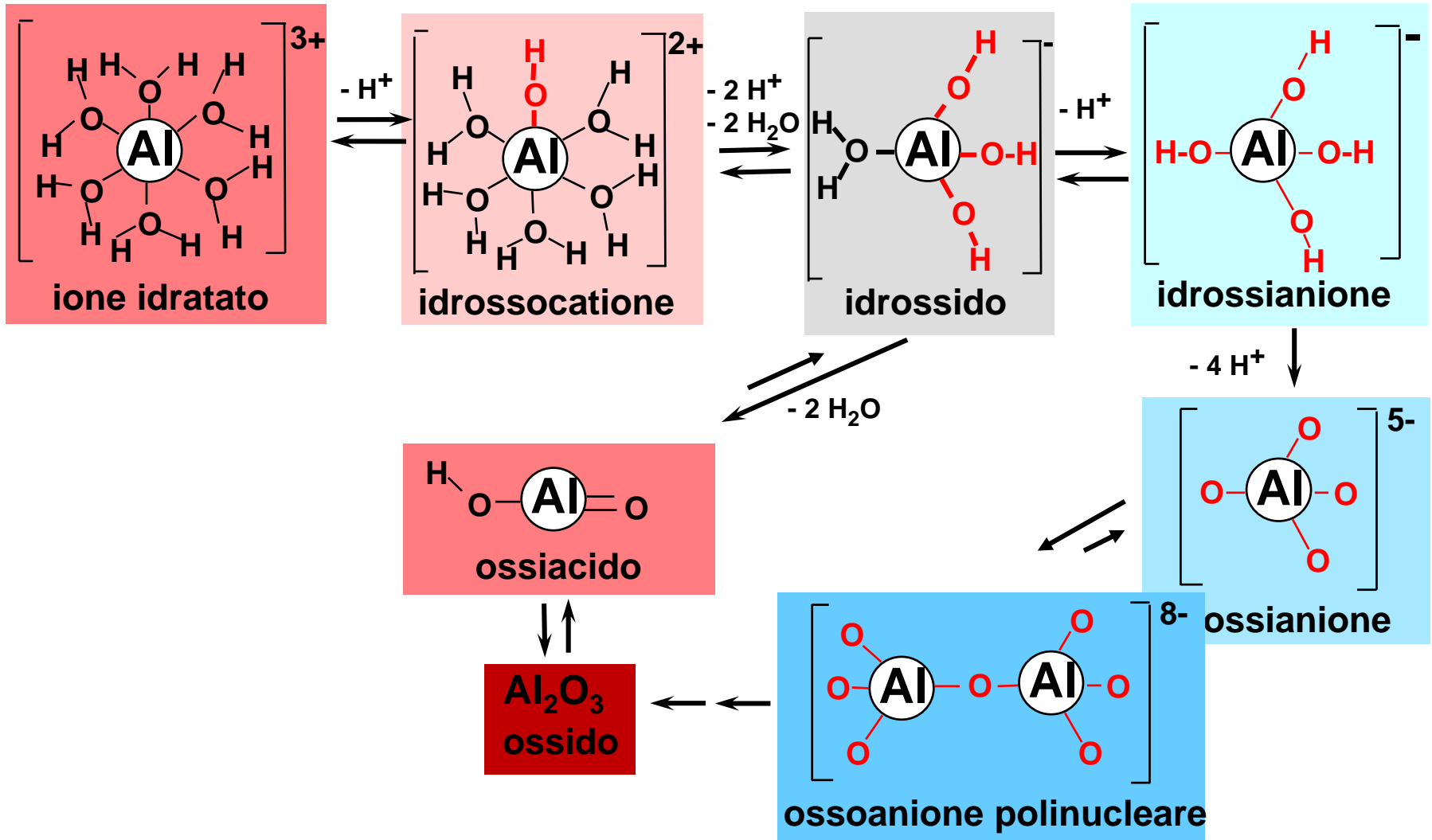
rosso-bruno

$$pK_a = 3.26$$

ecc.....

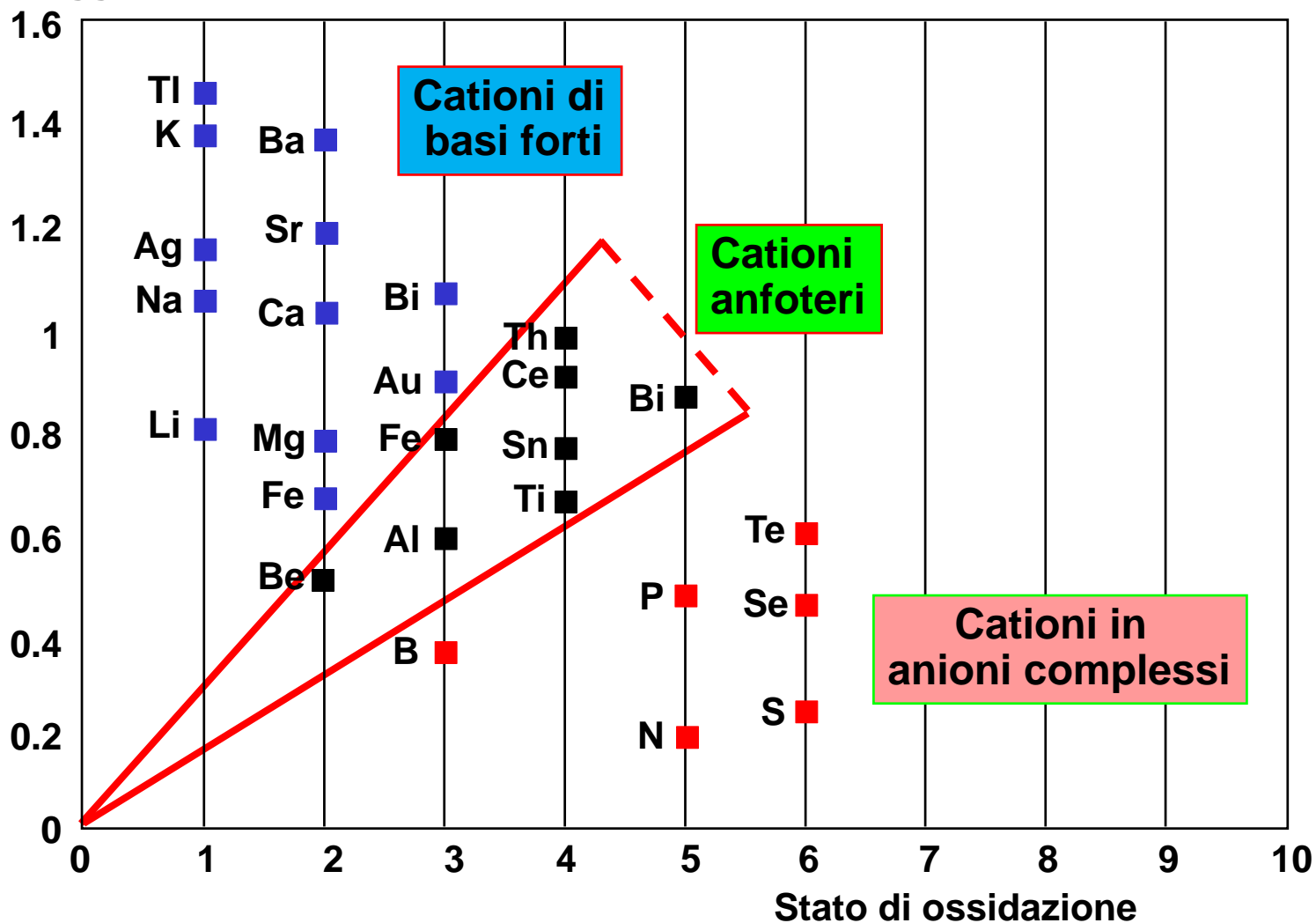
La diminuita carica dello ione centrale consente la formazione di specie polinucleari con atomi di ossigeno o gruppi idrossido a ponte, che alla fine precipitano come ossidi idrati (o idrossidi).

Idrolisi dei Cationi Alluminio(III)





Raggio Ionico per CN6



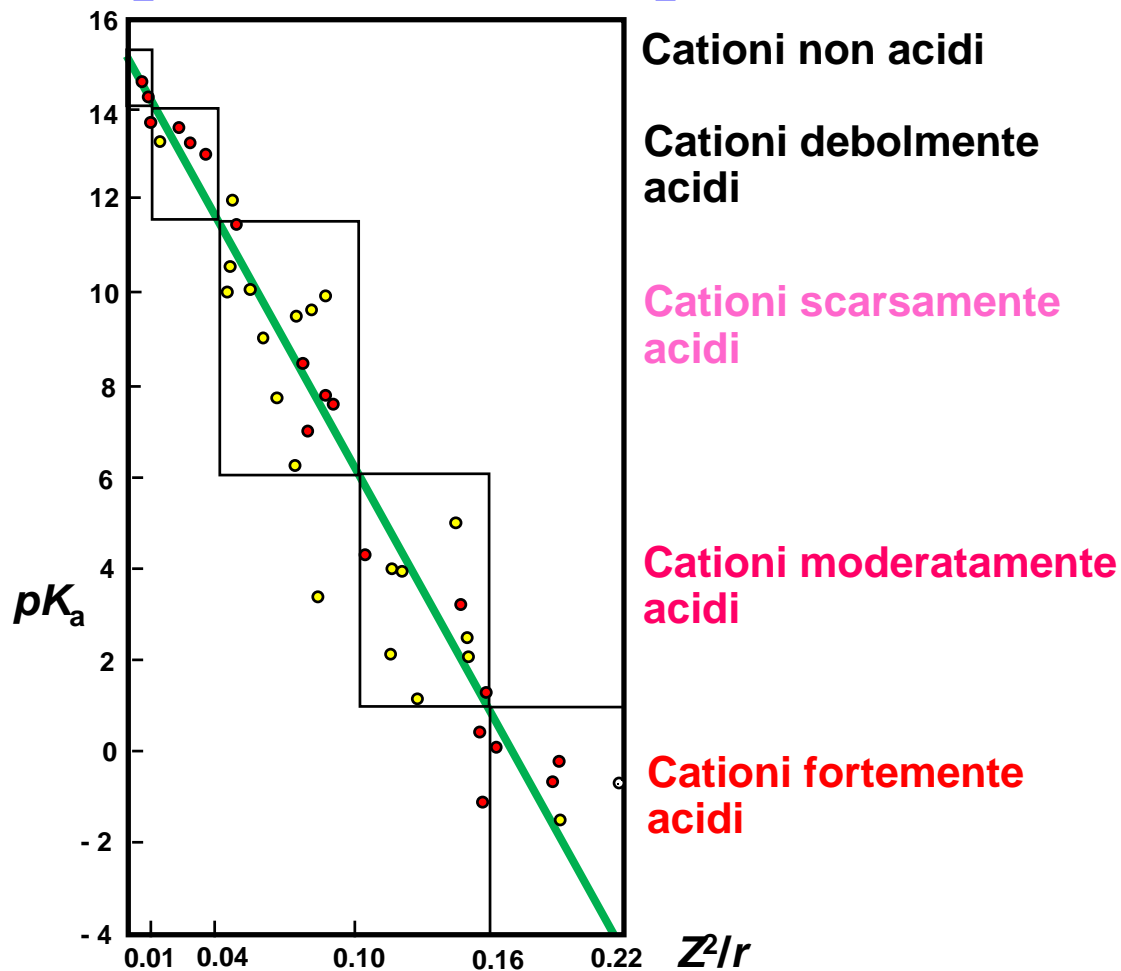


$$pK_a = 15.1 - 88.2 \left[\frac{Z^2}{r} + 0.086(\chi_p - 1.5) \right]$$

Z = carica dello ione

r = raggio ionico

χ_p = elettronegatività



Relazione tra Z^2/r e Acidità in Ioni Metallici

| Z^2/r | c_p | Categoria | Intervallo pK_a |
|--------------|-------|--------------------------------|-------------------|
| 0.00-0.01 | <1.8 | Cationi non acidi | 14-15 |
| 0.00-0.01 | >1.8 | Cationi debolmente acidi | 11.5-14 |
| 0.01-0.04 | <1.8 | Cationi debolmente acidi | 11.5-14 |
| 0.01-0.04 | >1.8 | Cationi scarsamente acidi | 6-11.5 |
| 0.04-0.10 | <1.8 | Cationi scarsamente acidi | 6-11.5 |
| 0.04-0.10 | >1.8 | Cationi moderatamente acidi | 1-6 |
| 0.10-0.16 | <1.8 | Cationi moderatamente acidi | 1-6 |
| 0.10-0.16 | >1.8 | Cationi fortemente acidi | (-4)-1 |
| 0.16-0.22 | <1.8 | Cationi fortemente acidi | (-4)-1 |
| 0.16 e oltre | >1.8 | Cationi molto fortemente acidi | <(-4) |
| 0.22 e oltre | <1.8 | Cationi molto fortemente acidi | <(-4) |

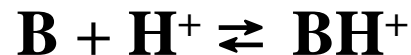


Forme degli Elementi in Acqua a pH tra 5.5 e 7

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---------------------|---------------------------------------|-------------------------------|---|--|--------------------------------------|---------------------|--------------------------------|---------------------|------------------|------------------|---------------------|------------------|---------------------------------|--------------------------------|-----------------|------------------------------|---|--|--------------------------------|-------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|------------------|--|--|--|--|--|--|--|
| H ₂ O | | | | | | | | | | | | | | | | | N.Ox. stabile pari al gruppo | | | | He | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li ⁺ | Be(OH) ₂ | | | | | | | | | | | | | | | | | B(OH) ₃ | CO ₂ HCO ₃ ⁻ | NO ₃ ⁻ | H ₂ O | F ⁻ | Ne | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Na ⁺ | Mg ²⁺ | N. Ox. stabile pari al gruppo | | Numeri di ossidazione più bassi meno stabili | | | | | | | | | | | | | | Al(OH) ₃ | SiO ₂ | HPO ₄ ²⁻ | SO ₄ ²⁻ | Cl ⁻ | Ar | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| K ⁺ | Ca ²⁺ | Sc(OH) ₃ | TiO ₂ | H ₃ V ₂ O ₇ H ₂ VO ₄ ⁻ | Cr(OH) ₃ | Mn ²⁺ MnO ₂ | Fe(OH) ₃ | Co ²⁺ | Ni ²⁺ | Cu ²⁺ | Zn ²⁺ | Ga(OH) ₃ | GeO ₂ | HAsO ₄ ²⁻ | SeO ₄ ²⁻ | Br ⁻ | Kr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Rb ⁺ | Sr ²⁺ | Y ³⁺ Y(OH) ₃ | ZrO ₂ | Nb ₂ O ₅ | MoO ₄ ²⁻ | TcO ₄ ²⁻ | Ru(OH) ₃ | Rh ₂ O ₃ | Pd(OH) ₂ | Ag ⁺ | Cd ²⁺ | In(OH) ₃ | SnO ₂ | Sb ₂ O ₃ | HTeO ₃ ⁻ | I ⁻ | Xe | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cs ⁺ | Ba ²⁺ | Lu ³⁺ | HfO ₂ | Ta ₂ O ₅ | WO ₃ WO ₄ ²⁻ | ReO ₄ ²⁻ | OsO ₂ | IrO ₂ | PtO ₂ | Au | HgO | Tl ⁺ | Pb ²⁺ | Bi ₂ O ₃ | ? | ? | Rn | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fr ⁺ | Ra ²⁺ | Lr ³⁺ | RfO ₂ | | | | | | | | | | | | | | | Numero di ossidazione stabile minore di 2 del numero del gruppo | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <table border="1"> <tr> <td>La³⁺</td> <td>Ce³⁺</td> <td>Pr³⁺</td> <td>Nd³⁺</td> <td>Pm³⁺</td> <td>Sm³⁺</td> <td>Eu³⁺</td> <td>Gd³⁺</td> <td>Tb³⁺</td> <td>Dy³⁺</td> <td>Ho³⁺</td> <td>Er³⁺</td> <td>Tm³⁺</td> <td>Yb³⁺</td> </tr> <tr> <td>Ac³⁺</td> <td>ThO₂</td> <td>Pa₂O₃</td> <td>UO₂²⁺</td> <td>NpO₂⁺</td> <td>PuO₂</td> <td>Am³⁺</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </table> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | La ³⁺ | Ce ³⁺ | Pr ³⁺ | Nd ³⁺ | Pm ³⁺ | Sm ³⁺ | Eu ³⁺ | Gd ³⁺ | Tb ³⁺ | Dy ³⁺ | Ho ³⁺ | Er ³⁺ | Tm ³⁺ | Yb ³⁺ | Ac ³⁺ | ThO ₂ | Pa ₂ O ₃ | UO ₂ ²⁺ | NpO ₂ ⁺ | PuO ₂ | Am ³⁺ | | | | | | | |
| La ³⁺ | Ce ³⁺ | Pr ³⁺ | Nd ³⁺ | Pm ³⁺ | Sm ³⁺ | Eu ³⁺ | Gd ³⁺ | Tb ³⁺ | Dy ³⁺ | Ho ³⁺ | Er ³⁺ | Tm ³⁺ | Yb ³⁺ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ac ³⁺ | ThO ₂ | Pa ₂ O ₃ | UO ₂ ²⁺ | NpO ₂ ⁺ | PuO ₂ | Am ³⁺ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Scala di Acidità Secondo Hammett

Equilibrio acido-base
in mezzo non acquoso



B = base più debole dell'acqua (p.es. CH₃COOH)

Acidità secondo Hammett (definizione):

$$H_0 = pK_{BH^+} - \log \frac{[BH^+]}{[B]}$$

al limite di diluizione infinità, si ha : $\longrightarrow K_{BH^+} = \frac{[B] \cdot [H^+]}{[BH^+]}$

e la funzione H_0 coincide con il pH.

Spesso le specie acide aumentano la loro forza in presenza di acidi di Lewis formando nuovi acidi, ad esempio :



Valori di H_o per Alcuni Acidi Molto Forti

| Acido | H_o |
|--|-------|
| $\text{HSO}_3\text{F} + \text{SF}_5 + \text{SO}_3$ | 21.5 |
| $\text{HF} + \text{SbF}_5$ (3M) | 21.1 |
| HSO_3F | 15 |
| H_2SO_4 | 12 |

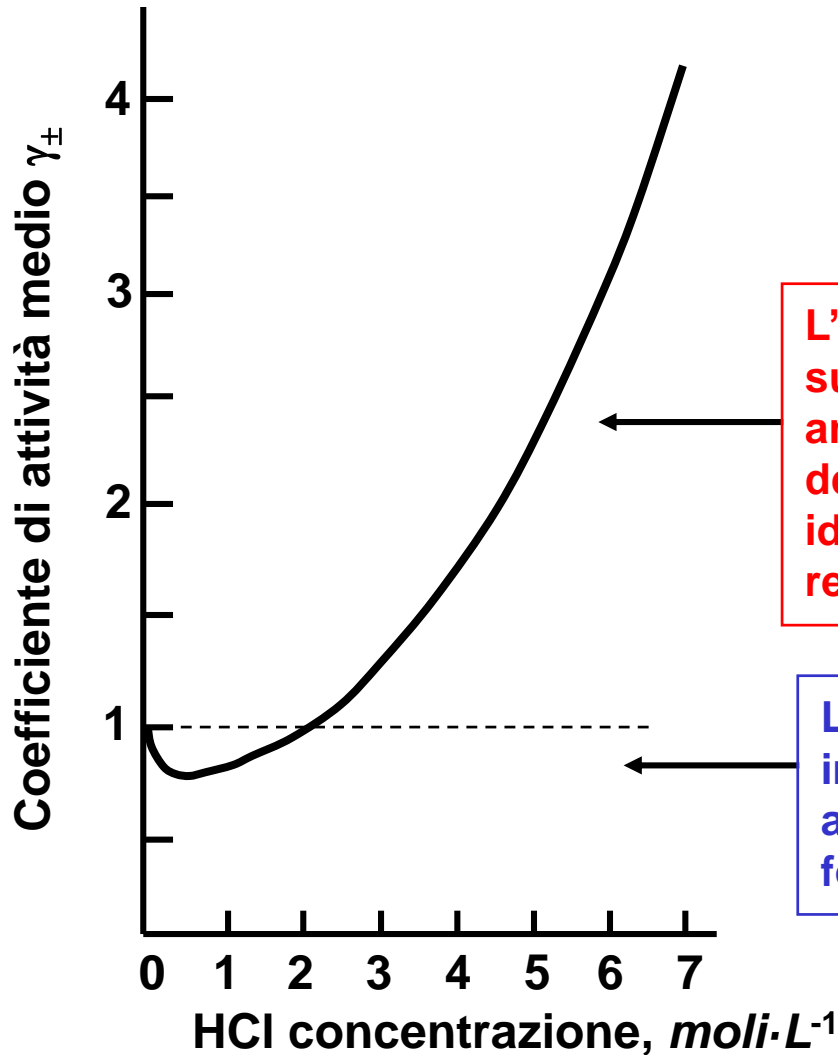
| Acido | H_o |
|-------------------------|-------|
| HF | 11 |
| H_3PO_4 | 5.0 |
| H_2SO_4 | 4.9 |
| HCOOH | 2.2 |

C.H. Rochester, *Acidity function*, Academic Press, 1970

Acidi con $H_o > 6$ sono comunemente chiamati "superacidi"



Attività e Concentrazione in Soluzioni di HCl



L'effettiva concentrazione è superiore alla concentrazione analitica, a seguito della cattura dell'acqua nella sfera di idratazione dello ione e della repulsione elettrostatica tra ioni

L'effettiva concentrazione è inferiore alla concentrazione analitica, a seguito della formazione di coppie ioniche.



Variazioni di ΔG^* nella Dissociazione di Molecole HX in Acqua a 20°C

62

| Processo | HF | HCl | HBr | HI |
|---|---------|---------|---------|---------|
| $\text{HX}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{HX}_{(\text{g})}$ | 23.9 | -4.2 | -4.2 | -4.2 |
| $\text{HX}_{(\text{g})} \rightarrow \text{H}_{(\text{g})} + \text{X}_{(\text{g})}$ | 535.1 | 404.5 | 339.1 | 272.2 |
| $\text{H}_{(\text{g})} \rightarrow \text{H}^+_{(\text{g})} + \text{e}^-$ | 1320.2 | 1320.2 | 1320.2 | 1320.2 |
| $\text{X}_{(\text{g})} + \text{e}^- \rightarrow \text{X}^-_{(\text{g})}$ | -347.5 | -366.8 | -345.4 | -315.3 |
| $\text{H}^+_{(\text{g})} + \text{X}^-_{(\text{g})} \rightarrow \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{X}^-_{(\text{aq})}$ | -1513.6 | -1393.4 | -1363.7 | -1330.2 |
| $\text{HX}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{X}^-_{(\text{aq})}$ | 18.1 | -39.7 | -54.8 | -57.3 |
| $\text{p}K_a (= \Delta G^\circ / 5.71)$ | 3.2 | -7.0 | -9.5 | -10.0 |

*Valori in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$