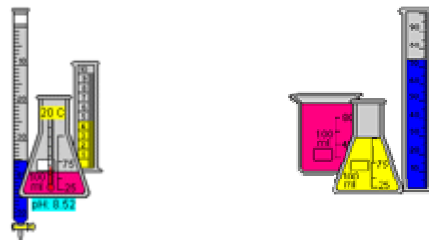


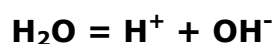
# Equilibri acido-base in soluzione acquosa

1. La dissociazione dell'acqua
2. Definizione di pH
3. Teorie acido-base
4. Calcolo del pH



## 1 La dissociazione dell'acqua

L'acqua è debolmente dissociata secondo l'equilibrio:



In accordo con la legge di azione di massa, la costante di equilibrio di questa reazione è:

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

che a 25°C vale ca.  $1.8 \times 10^{-16}$  mol/litro.

Tale valore indica che il numero di molecole di acqua dissociate è estremamente piccolo in confronto al numero di molecole di acqua indissociate: solo **2 molecole** di acqua su circa **1 miliardo** sono presenti in forma dissociata. A causa di questa debole dissociazione, la concentrazione molare dell'acqua può essere considerata costante; pertanto il suo valore può essere "inglobato" nella costante di equilibrio, in modo da definire una nuova costante, detta **K<sub>w</sub>**, che vale:

$$K_w = K_{eq} [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 1.8 \times 10^{-16} \times 55.56 = 1 \times 10^{-14}$$

Possiamo quindi scrivere che:

$$\mathbf{K_w = [H^+] [OH^-] = 10^{-14}}$$

Questa relazione si definisce prodotto ionico dell'acqua ed è di fondamentale importanza per descrivere gli equilibri in soluzione acquosa.

## 2 Il pH: La misura dell'acidità e della basicità delle soluzioni

Il prodotto ionico dell'acqua stabilisce che il prodotto della  $[H^+]$  per la  $[OH^-]$  deve rimanere costante, pari a  $10^{-14}$ . Se si aggiunge all'acqua una sostanza che fa aumentare la  $[H^+]$  (ad esempio un acido), la  $[OH^-]$  diminuisce, in misura tale da mantenere il prodotto  **$[H^+] \cdot [OH^-] = \text{costante}$** . Accade esattamente il contrario, se si aggiunge all'acqua una sostanza (ad esempio una base) che fa aumentare la  $[OH^-]$ . Il prodotto ionico dell'acqua ci dice anche che nell'acqua "pura" (neutra) la  $[H^+]$  è uguale alla  $[OH^-]$ . Poiché il prodotto di queste due concentrazioni è  $10^{-14}$ , risulterà che:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

Quando la  $[H^+]$  è maggiore di  $10^{-7}$ , si parla di soluzione acida; quando la  $[H^+]$  è minore di  $10^{-7}$ , si parla di soluzione basica.

Per motivi di praticità, ovvero per evitare di esprimersi in termini di numeri estremamente piccoli o di potenze di 10, Sorenson nel 1909 propose l'uso di una scala logaritmica per definire la  $[H^+]$ , ovvero:

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

Quello che in realtà propose Sorenson fu di usare a questo scopo l'esponente della potenza negativa di 10 che esprime la  $[H^+]$  e definì questo esponente con la notazione  $P_H$  (esponente degli ioni idrogeno).

"The value of the hydrogen ion concentration will accordingly be expressed by the hydrogen ion based on the normality factor of the solution used, and this factor will have the form of a *negative power of 10*. Since in the following section I usually refer to this, I will explain here that *I use the name "hydrogen ion exponent" and the designation  $P_H$  for the numerical value of the exponents of this power.*" **Sorenson, 1909**

Analogamente, si può definire il pOH come:

$$pOH = -\log [OH^-]$$

E, applicando le regole dei logaritmi all'equazione del prodotto ionico dell'acqua, si ha che:

$$pH + pOH = 14$$

Da cui, noto il pH, si può calcolare il pOH, e viceversa

In base a quanto abbiamo detto, risulta che quando in una soluzione la  **$[H^+]$  è  $> 10^{-7}$ , il pH è  $< 7$** , e la soluzione si dice **acida**; quando invece la  **$[H^+]$  è  $< 10^{-7}$ , il pH è  $> 7$** , e la soluzione si dice; **basica** (o, secondo una vecchia terminologia, alcalina).

### 3 Teorie Acido-Base

Per trattare gli equilibri in soluzione acquosa, sarà sufficiente dare una breve descrizione delle teorie acido-base di **Arrhenius** (1) e di **Bronsted e Lowry** (2).

1. Nel 1887, **Svante Arrhenius** dette le seguenti definizioni di acido e di base:

**acido**: ogni sostanza che manda ioni  $\text{H}^+$  in soluzione ( $\text{HA} = \text{H}^+ + \text{A}^-$ )

**base**: ogni sostanza che manda ioni  $\text{OH}^-$  in soluzione ( $\text{MeOH} = \text{Me}^+ + \text{OH}^-$ )

Questa teoria è sufficiente per descrivere ciò che accade nel caso di acidi e basi forti in soluzione.

2. Nel 1923, **Bronsted** e **Lowry**, indipendentemente l'uno dall'altro, proposero una definizione più generale di **acidi** e **basi**, che può essere espressa con sfumature leggermente diverse e che implica un certo numero di considerazioni. Ecco alcune definizioni:

#### Un acido è

- una sostanza in grado di cedere ioni  $\text{H}^+$
- un donatore di protoni
- una sostanza cui può essere strappato uno ione  $\text{H}^+$

#### Una base è

- una sostanza in grado di acquistare ioni  $\text{H}^+$
- un accettore di protoni
- una sostanza che può strappare uno ione  $\text{H}^+$  ad un acido

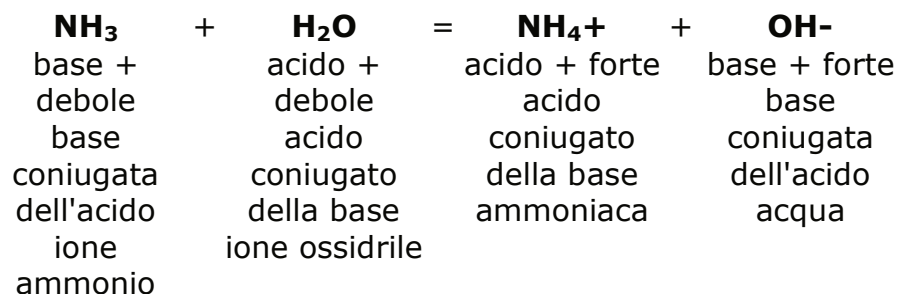
Come appare evidente, i due scienziati costruirono la loro teoria esclusivamente in funzione del **protone**.

L'implicazione più importante della teoria di Bronsted e Lowry è che **una reazione acido-base consiste nel trasferimento di un protone da un acido ad una base**.

La teoria introduce inoltre due concetti estremamente importanti:

- a. quello di forza **RELATIVA** di acidi e basi.
- b. quello di **COPPIE ACIDO-BASE** coniugate.

Per riassumere in un'unica sintesi questi concetti, si ponga attenzione alla seguente reazione e alle definizioni date delle singole specie:



L'equilibrio della reazione è sempre spostato dalla parte delle specie più deboli.

Entrambi questi concetti sono essenziali alla comprensione degli equilibri in cui siano coinvolti acidi o basi deboli. Poiché il nostro interesse è qui focalizzato su soluzioni acquose, potrebbe apparire superfluo richiamare l'attenzione su una terza implicazione di questa teoria. Lo faremo, per sottolineare quanto sia più ampia la portata dei concetti impliciti nelle definizioni di acido e di base di Bronsted e Lowry. Ovvero, mentre la definizione di Arrhenius è strettamente legata a soluzioni acquose, la teoria di Bronsted e Lowry estende la propria validità oltre la natura del solvente, purché esso sia un solvente "protico". La teoria di Lewis va addirittura oltre, svincolandosi dalla restrizione imposta dal protone.

## 4 Il Calcolo del pH

### Introduzione

E' molto importante prendere subito coscienza che i metodi che applicheremo per il calcolo del pH nelle diverse situazioni, sono tutti **metodi approssimati**. Ovvero si basano su determinate assunzioni che si fanno di volta in volta per semplificare la natura del calcolo, che altrimenti potrebbe risultare assai complesso e laborioso. Le approssimazioni introdotte sono lecite a condizione che il risultato non sia significativamente diverso rispetto al calcolo "esatto". In pratica, sono accettabili soluzioni che contengano un "errore" non superiore all'**1%** (sul pH) rispetto al calcolo "esatto". L'approssimazione che si fa più di frequente riguarda il contributo dell'autoionizzazione dell'acqua alla concentrazione di H<sup>+</sup> (o di OH<sup>-</sup>), di cui si deve tener conto solo nel caso di soluzioni molto diluite. L'espressione "molto diluite" deve comunque essere rapportata alla forza dell'acido (o della base): più l'acido (o la base) è debole, più "critico" diventa il fattore diluizione. Un altro genere di approssimazione si fa spesso nel caso di un'unica specie monoprotica, ogni volta che la concentrazione dell'acido (o della base) all'equilibrio si considera uguale alla sua concentrazione analitica. Questa approssimazione è lecita solo per acidi (o basi) effettivamente deboli, e, come

vedremo, a condizione che la soluzione non sia eccessivamente diluita. In questo caso, l'approssimazione è quindi legata sia al valore di  $K_a$  (o  $K_b$ ), sia alla concentrazione dell'acido (o della base). Infine, nel caso di specie poliprotiche o anfotere, le ulteriori approssimazioni sono essenzialmente basate sui valori relativi delle varie  $K_a$  e/o  $K_b$ . Questi concetti e la natura delle approssimazioni verranno chiariti caso per caso.

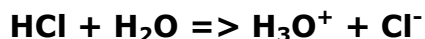
Prima di affrontare il problema del calcolo del pH, dovrete aver ben chiaro il concetto di acido e base, visto attraverso la teoria di **Bronsted e Lowry**. È infatti preferibile acquisire dimestichezza con le reazioni in cui questi composti sono coinvolti e, soprattutto, comprendere i concetti che sono alla base dell'equilibrio chimico, piuttosto che imparare a calcolare il pH "esatto" di una soluzione di acido solforico.

## Il pH di Acidi e Basi forti

Si definiscono **acidi forti** quegli acidi che in soluzione sono **completamente dissociati**. Sono acidi forti tutti gli idracidi degli alogeni (ad eccezione del Fluoro), e gli ossoacidi a più alto grado di ossidazione dell'Azoto, dello Zolfo, degli alogeni (tranne ancora il Fluoro) e del Manganese. In accordo con la teoria di Arrhenius, la loro dissociazione può essere indicata come, ad esempio:



In accordo con la teoria di Bronsted e Lowry si scriverà invece:



Formalmente,  $\text{H}^+$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$  indicano la stessa sostanza e sono quantitativamente equivalenti.

Fu Lowry il primo ad introdurre il concetto di ione ossonio. Ecco le sue parole: *"It is a remarkable fact that strong acidity is apparently developed only in mixtures and never in pure compounds. Even hydrogen chloride only becomes an acid when mixed with water. This can be explained by the **extreme reluctance of a hydrogen nucleus to lead an isolated existence**.... The effect of mixing hydrogen chloride with water is probably to provide an acceptor for the hydrogen nucleus so that the ionisation of the acid only involves the transfer of a proton from one octet to another."* T. M. Lowry, "The Uniqueness of Hydrogen" Chemistry and Industry 42 (19 January 1923) pp 43-47.

L'unica freccia che compare in queste reazioni ha lo scopo di sottolineare che gli equilibri sono completamente spostati a destra. Ciò significa che la concentrazione di  $H^+$  o  $H_3O^+$  è praticamente uguale alla concentrazione cosiddetta analitica dell'acido, ovvero a quella quantità di acido che è stata posta in soluzione.

$$[H^+] = C_a^o$$

Un'ulteriore concetto che scaturisce dalla teoria di Bronsted e Lowry è quello del cosiddetto **effetto livellante del solvente**. In sintesi, il solvente riduce l'acido più forte in soluzione alla forma protonata del solvente stesso; se il solvente è l'acqua, l'acido più forte che possa esistere in soluzione è lo ione  $H_3O^+$ . Per le sue proprietà anfiprotiche, l'acqua ha un effetto livellante anche sulle basi forti: la base più forte che possa esistere in soluzione acquosa è lo ione  $OH^-$ .

#### Esempio di calcolo: **Qual è il pH di una soluzione di HCl 0.1 M?**

In una soluzione 0.1 M di acido cloridrico, la concentrazione degli ioni  $H^+$  (o  $H_3O^+$ ) è 0.1 M. Ed il pH sarà  $= -\log [H^+] = -\log 0.1 = 1$ . L'approssimazione che si fa in questo caso è quella di trascurare la  $[H^+]$  che deriva dalla autoionizzazione dell'acqua. L'approssimazione è lecita fino a concentrazioni dell'acido  $> 10^{-6}$  M. Infatti: se  $[HCl] = 10^{-6}$  M, pH approx = 6.000 : pH "esatto" = 5.996 se  $10^{-7}$  M, pH approx = 7.000 : pH "esatto" = 6.791

*Il calcolo "esatto" si fa in questo caso, sfruttando il "bilancio delle cariche", necessario perché sia soddisfatto il principio di elettroneutralità della soluzione. Ovvero, per un acido qualsiasi monoprotico, HA:*

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-]$$

*in cui, ovviamente,  $[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$  e  $[A^-] \equiv C_a^o$  (concentrazione analitica acido).*

*Sostituendo e riarrangiando, si ottiene:*

$$[H^+]^2 = [H^+] \cdot [A^-] + K_w$$

*Se  $[H^+] [A^-] \gg K_w$  (ovvero  $C_a^o \gg 10^{-7}$  M),  $K_w$  si può considerare trascurabile, e*

$$[H^+]^2 = [H^+] \cdot [A^-], \text{ da cui } [H^+] = [A^-]$$

*Altrimenti, se  $[H^+] \cdot [A^-] \equiv K_w$ , è necessario risolvere l'equazione di 2° grado.*

## Basi Forti

Per affrontare il calcolo del pH di una soluzione di una base forte, sarà sufficiente utilizzare la teoria di Arrhenius per definire basi forti quelle sostanze che in soluzione si dissociano completamente in ioni del metallo e ioni OH<sup>-</sup>. Gli idrossidi sono dunque tipiche basi forti. Tuttavia occorre fare attenzione a non "assolutizzare" questa affermazione. Con gli idrossidi dei metalli alcalini non ci sono problemi. Se ad esempio vi viene chiesto di calcolare il pH di una soluzione **0.1 M di idrossido di sodio**, sulla base della definizione che abbiamo appena dato, scrivete la reazione:



la quale indica che la [OH<sup>-</sup>] è uguale alla concentrazione analitica della base forte, C<sup>o</sup>b. Quindi:

$$[\text{OH}^-] = C_b^o$$

Si calcola quindi il pOH (=1) e infine il pH da  $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 13$ .

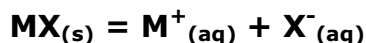
Nel caso degli **idrossidi dei metalli del II gruppo** (e non solo), occorre fare attenzione al fatto che alcuni non sono completamente solubili, ma sono caratterizzati da un *certo* valore del loro "prodotto di solubilità". Attenzione quindi a non cadere in certi automatismi, quali quello di considerare la [OH<sup>-</sup>] doppia rispetto alla concentrazione dell'idrossido.

## Idrossidi e Prodotto di solubilità

Frequentemente, gli idrossidi vi sono stati presentati come basi forti per eccellenza. Tuttavia, non pochi di essi, tra cui alcuni dei metalli del II gruppo (Mg e Ca) e molti dei metalli di transizione (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd) sono poco solubili. Tanto che la definizione va attentamente riconsiderata.

Quando si scioglie un sale nell'acqua (anche gli idrossidi possono essere considerati tali) prima o poi ci accorgiamo che, continuando ad aggiungere il sale, questo fa fatica a sciogliersi completamente ed inizia a formarsi un "corpo di fondo". A quel punto, la soluzione si dice **saturo** e gli ioni del sale hanno raggiunto in soluzione la loro massima concentrazione possibile. Il valore della concentrazione del sale in soluzione è detto solubilità e può variare, anche parecchio da sale a sale. Alcuni sali, quali nitrati, clorati, molti alogenuri (specie dei metalli del I gruppo) sono generalmente così solubili che si possono considerare "completamente solubili". Altri sono invece scarsamente solubili (molti solfati, solfuri, carbonati, idrossidi, etc.) e la loro solubilità è definita attraverso il cosiddetto prodotto di solubilità, K<sub>ps</sub>.

Il Kps è praticamente la costante di equilibrio che si applica, in conformità con la legge di azione di massa, alla reazione di dissociazione del sale, **in una sua soluzione satura** (si tenga presente che questa precisazione è essenziale). Ad esempio, per:



si ha:

$$K_{ps} = [\text{M}^+]_{(aq)} \cdot [\text{X}^-]_{(aq)} \quad (1.3)$$

La concentrazione del sale "solido" si considera convenzionalmente = 1. Eventuali coefficienti stechiometrici sono posti a esponente nell'espressione di Kps, esattamente come si fa con una costante di equilibrio, nell'applicazione della legge di azione di massa.

Ad esempio, per un idrossido di un metallo del II gruppo, la cui dissociazione è descritta dalla reazione:



Kps è:

$$K_{ps} = [\text{Me}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

### Qual è il significato dell'espressione 1.3?

La Kps può essere interpretata come una condizione "limitativa", nel senso che ci permette di affermare che in una qualsiasi soluzione acquosa del sale, il prodotto di  $[\text{M}^+] \times [\text{X}^-]$  deve essere inferiore, o al massimo può essere uguale, a Kps.

Nel caso di un idrossido poco solubile,  $\text{Me}(\text{OH})_n$ , se la sua concentrazione analitica è tale che il prodotto  $[\text{Me}^{n+}] \times [\text{OH}^-]^n$  è minore di Kps, l'idrossido in soluzione è completamente dissociato; viceversa, se il prodotto è maggiore di Kps, significa che si è superata la "**soglia di solubilità**", e nella soluzione è presente il corpo di fondo, ovvero una certa quantità di idrossido "solido".

## Come si calcola la soglia di solubilità?

Facciamo un esempio concreto, scegliendo l'idrossido di calcio ( $K_{ps} = 5.5 \times 10^{-6}$ ) come cavia. Si ponga  $[Ca^{2+}] = x$ ; la  $[OH^-]$  sarà di conseguenza  $2x$ . Dobbiamo quindi risolvere l'equazione:

$$K_{ps} = x * (2x)^2 = 5.5 * 10^{-6}$$

da cui,  $x = \mathbf{0.011 \text{ moli/litro}}$ , che rappresenta la  $[Ca^{2+}]$  e anche la solubilità del sale.

Fino a questa concentrazione, l'idrossido in soluzione è completamente dissociato (la  $[Ca^{2+}] = [\text{idrossido}]$  e la  $[OH^-] = 2 * [\text{idrossido}]$ ), per concentrazioni superiori dell'idrossido, la  $[Ca^{2+}]$  in soluzione resta 0.011 moli/litro, mentre quella degli ioni  $OH^-$  resta 0.022 moli/litro.

*Avete ora gli strumenti per rispondere ai seguenti quesiti:*

**1. Qual è il pH di una soluzione 0.05 M di idrossido di calcio?**

12.3

**2. Qual è il pH di una soluzione 0.005 M di idrossido di calcio?**

12.0

*Non solo, ma dovrete saper rispondere anche a domande del tipo:*

**3. Calcolare la solubilità in g/litro del solfato di bario, sapendo che la sua  $K_{ps}$  è  $10^{-10}$ .**

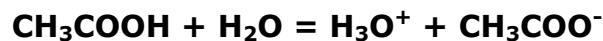
2.3 mg/litro

**4. La solubilità del cloruro d'argento è dello 0.00024%, calcolare la  $K_{ps}$  del sale.**

$2.8 \times 10^{-10}$

## Il pH di Acidi e Basi deboli

**Gli acidi deboli**, in soluzione, sono parzialmente dissociati. Ovvero danno luogo ad un equilibrio come, ad esempio nel caso dell'acido acetico:



L'equilibrio è **molto** spostato **a sinistra**. Per calcolare il pH di una soluzione di un acido debole è necessario conoscere quanto l'acido è dissociato. Il parametro che fornisce questa indicazione è la sua  $K_a$ , ovvero la sua costante di dissociazione acida. La  $K_a$  è definita attraverso la costante di equilibrio della reazione di dissociazione.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (1.2)$$

Vi ricordo che la concentrazione molare dell'acqua, che resta anche in questo caso costante, è contenuta nel valore di  $K_a$ , analogamente a quanto abbiamo sottolineato a proposito della  $K_{eq}$  della dissociazione dell'acqua e di  $K_w$ .

Tanto maggiore è il valore della  $K_a$ , tanto maggiore è la tendenza dell'acido a dissociarsi, ovvero tanto più forte è l'acido. I valori di  $K_a$  degli acidi più comuni si trovano spesso tabulati sulle Tavole periodiche.

Prima di utilizzare l'equazione 1.2 per il calcolo del pH, è necessario fare un paio di considerazioni:

**a.** Poiché per ogni molecola di acido acetico dissociata vi è uno ione  $\text{H}_3\text{O}^+$  e uno ione  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , queste due specie sono quantitativamente identiche: ovvero,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ .

**b.** Poiché l'acido è poco dissociato, la concentrazione dell'acido indissociato, che compare al denominatore nell'equazione all'equilibrio, può essere considerata uguale alla concentrazione analitica dell'acido,  $C_a$ . quindi, per un qualsiasi acido debole, la 1.2 diventa:

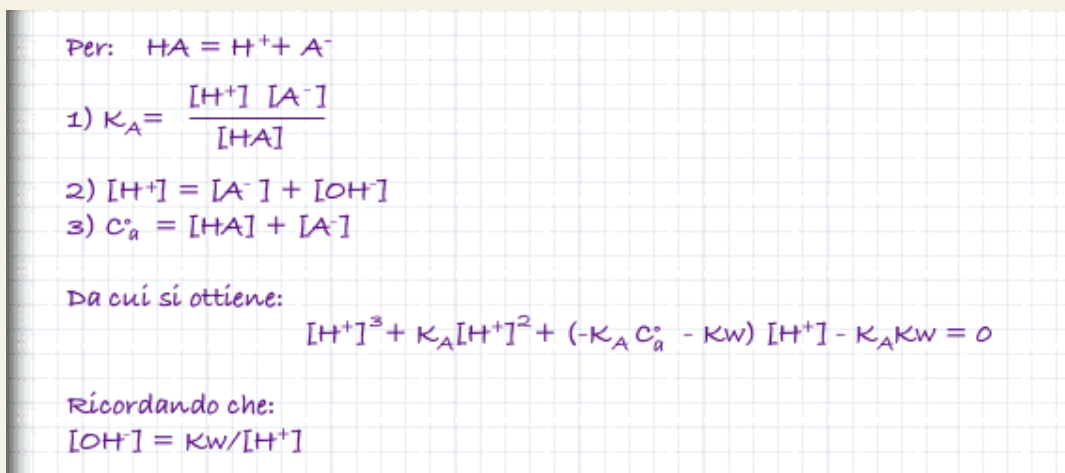
$$[\text{H}^+]^2 = K_A \cdot C_a \quad (1.3)$$

da cui:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_A \cdot C_a} \quad (1.4)$$

Esempio di calcolo: **Calcolare il pH di una soluzione 0.1 M di acido acetico.**

Si usa l'equazione 1.4; la  $K_a$  dell'acido acetico è circa  $1.8 \times 10^{-5}$  M. Quindi  $[H^+] = 0.00134$  M, e il **pH = 2.87**. L'approssimazione che si fa è quella di trascurare la  $[H^+]$  che proviene dalla autoionizzazione dell'acqua, e quella di considerare la  $[CH_3COOH] = C^o_a$ . In generale, si può mostrare che la validità della approssimazione è relativa alla concentrazione analitica dell'acido e al valore della sua  $K_a$ . Nel caso specifico dell'acido acetico, l'errore del calcolo approssimato inizia ad essere significativo per  $C^o_a < 10^{-4}$  M, ed è dovuto essenzialmente all'assunzione di considerare  $C_a = C^o_a$ . Per un acido con una  $K_a$  maggiore di  $10^{-5}$ , l'errore comincia ad essere sensibile anche a concentrazioni 10-100 volte superiori al limite indicato per l'acido acetico. Viceversa, nel caso di acidi molto deboli in soluzioni diluite può acquistare importanza il contributo degli  $H^+$  provenienti dall'autoionizzazione dell'acqua. Per il calcolo "esatto" del pH di un qualsiasi acido debole monoprotico è necessario risolvere un'equazione di 3° grado, che si ricava dalla soluzione di un sistema di tre equazioni, basate sull'equilibrio di dissociazione, il bilancio delle cariche e il bilancio delle masse.



Suggerimento per la derivazione dell'equazione:

Si ricavi HA dalla (3) e  $A^-$  dalla (2); si sostituisca HA e  $A^-$  nella (1). Si ottiene un'equazione in una incognita,  $H^+$ , che attraverso semplici passaggi algebrici si riconduce alla forma finale di 3° grado.

L'equazione di 3° grado suggerisce che per quanto "grande" possa essere  $K_a$  (trattandosi di un acido debole, sarà comunque  $< 10^{-2}$ ), il termine  $K_a K_w$  può essere trascurato rispetto a  $K_a C^o_a$  (essendo ca. = 0), e l'equazione si riduce al 2° grado:

$$[H^+]^2 + K_a [H^+] - K_a C^o_a - K_w = 0 \quad (1.5)$$

Se  $K_a C^o_a \gg K_w$  (si rifletta attentamente sulle condizioni necessarie affinché ciò si verifichi), anche  $K_w$  può essere trascurato, e l'equazione 1.5 diventa:

$$[\text{H}^+]^2 + K_A \cdot [\text{H}^+] - K_A \cdot C_a^0 = 0 \quad (1.6)$$

Che non è altro che l'equazione di secondo grado da usare per il calcolo del pH di acidi di "media forza" (o anche deboli), quando la concentrazione dell'acido all'equilibrio non può essere considerata uguale alla sua concentrazione analitica e la soluzione non sia eccessivamente diluita.

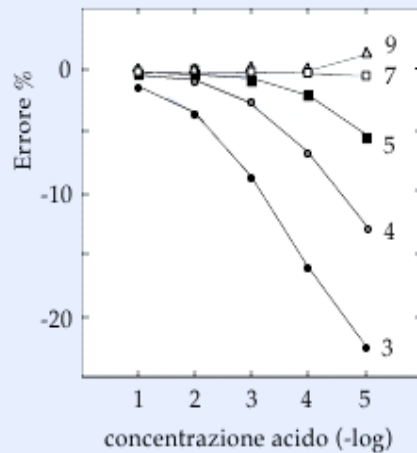
Infine, se  $K_A [\text{H}^+] \ll K_A C_a^0$  (soffermatevi anche qui per una breve riflessione), in pratica  $C_a^0 \gg [\text{H}^+]$  (ovvero per acidi deboli), anche questo termine ( $K_A C_a^0$ ) diventa trascurabile e l'equazione 1.6 si riduce alla 1.3, e il pH si calcola con la 1.4.

Viceversa, se anche  $K_A C_a^0$  è molto piccolo, occorre tornare alla soluzione dell'equazione di 3° grado.

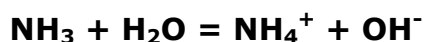
La scelta della formula da usare per il calcolo del pH di acidi medio-deboli è in pratica condizionata dalla risposta che siete capaci di dare al quesito: "Quand'è che posso considerare la concentrazione dell'acido all'equilibrio uguale alla sua concentrazione analitica?"

Se potete fare questa assunzione, usate la formula "abbreviata" 1.4, altrimenti dovere risolvere la 1.6.

Per comprendere quale sia la risposta da dare, osservate il grafico qui a fianco, in cui viene riportato l'errore %, che si commette nella determinazione del pH usando la 1.4, in funzione della concentrazione dell'acido (in ascisse, in scala logaritmica), per diversi valori di  $K_A$  (a fianco di ciascuna curva è indicata la pKa). Come si vede, l'errore aumenta al diminuire della concentrazione e all'aumentare della  $K_A$ . L'errore, che è sempre negativo (ovvero si ottengono valori di pH sottostimati), può essere anche notevole, fino a superare il 20%. Già con l'acido acetico (pKa ca. 5), ad una concentrazione intorno a 0.0001 M l'errore è oltre il 2%. Il motivo di questo andamento dell'errore è dovuto al fatto che il grado di dissociazione di un acido (o di una base) aumenta con l'aumentare della diluizione, per cui acquista sempre più importanza la differenza fra concentrazione dell'acido indissociato all'equilibrio e la sua concentrazione analitica. Il divario è tanto più marcato, quanto più l'acido è forte. La deviazione in senso opposto della curva relativa ad una  $K_A$  molto bassa (pKa = 9), è invece dovuto al fatto che in questo caso, anche a concentrazioni non eccessivamente basse ( $10^{-5}$  M) non è più trascurabile il contributo degli ioni  $\text{H}^+$  che derivano dalla dissociazione dell'acqua.



**Basi deboli.** Il caso è del tutto analogo a quello di un acido debole. L'ammoniaca è un classico esempio di base debole. Le proprietà basiche dell'ammoniaca non trovano giustificazione nella teoria di Arrhenius. In soluzione, l'ammoniaca dà luogo alla seguente reazione con l'acqua:



Anche questo equilibrio è molto spostato a sinistra.

Le considerazioni fatte a proposito dell'acido acetico sono del tutto applicabili a questa reazione.

Ovviamente, in questo caso si parlerà di una costante di dissociazione basica e di ioni  $\text{OH}^-$  anziché  $\text{H}^+$ .

Infatti:

$$K_B = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad (1.7)$$

Da cui si ottiene che:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_B \cdot C_b^0} \quad (1.8)$$

in cui  $C_b^0$  indica in questo caso la concentrazione analitica della base.

### **Questo box è riservato a chi vuol continuare a "tormentarsi"**

Infatti, qualcuno potrebbe -giustamente- chiedersi come ci si debba comportare nel caso di un acido debole estremamente diluito.

#### **È necessario ricorrere all'equazione di 3° grado?**

Beh, quella non tradisce mai, perché è stata ricavata tenendo conto anche degli ioni  $\text{H}^+$  provenienti dalla autoionizzazione dell'acqua, oltre che dell'effettiva concentrazione dell'acido indissociato all'equilibrio.

#### **Ma come si risolve un'equazione di 3° grado?**

Esiste una formula risolutiva anche per le equazioni di terzo grado, tuttavia è un po' complicata e poco praticabile per il calcolo "manuale". Vediamo piuttosto se sia possibile trovare qualche approssimazione soddisfacente attraverso una via alternativa.

Calcoliamo, ad esempio, il pH di una soluzione  $10^{-6}$  M di acido acetico,

utilizzando le tre formule di cui disponiamo: la 1.4, la 1.6 e l'equazione di 3° grado.

$$(1.4) \Rightarrow \text{pH} = 5.37!$$

$$(1.6) \Rightarrow \text{pH} = 6.02$$

$$(e.3^\circ) \Rightarrow \text{pH} = 6.02$$

Se ne deduce che l'equazione di 2° grado è sufficiente a fornire un risultato corretto anche in condizioni quasi estreme.

### **E se la concentrazione dell'acido fosse $10^{-7}$ M?**

Lasciando perdere la 1.4 (che già cominciava a vacillare a concentrazioni  $< 10^{-4}$  M, come indicato nel grafico), le soluzioni sono le seguenti:

$$(1.6) \Rightarrow \text{pH} = 7.00$$

$$(e.3^\circ) \Rightarrow \text{pH} = 6.79$$

A queste concentrazioni, nemmeno l'equazione di 2° grado è più all'altezza della situazione: come abbiamo fatto nel caso di acidi forti estremamente diluiti, è indispensabile tener conto degli  $\text{H}^+$  dell'acqua. Ci lasciamo prendere dalla disperazione o avremmo potuto fare qualche considerazione sulla base del risultato precedente? Qual è il grado di dissociazione dell'acido acetico in una soluzione  $10^{-6}$  M? Circa  $9.6 \times 10^{-7} / 10^{-6} = \mathbf{96\%}$ . Il che significa che l'acido è praticamente completamente dissociato. Quindi, **un acido debole in soluzioni molto diluite si comporta come un acido forte**. Se questo è vero per concentrazioni  $10^{-6}$  M, a maggior ragione è valido per concentrazioni inferiori. Se questo è vero per l'acido acetico, a maggior ragione è valido per acidi con  $K_a$  maggiori. Quindi il problema si riduce al caso di un acido forte in soluzioni molto diluite. Si veda a questo proposito l'esercizio sull'acido cloridrico  $10^{-7}$  M.

### **Queste considerazioni sono valide anche per acidi più deboli dell'acido acetico?**

Fino ad un certo limite. Il problema si ripropone infatti in modo serio per acidi molto deboli, con  $K_a < 10^{-8}$ . Ripetiamo i nostri calcoli per due acidi deboli,  $K_a = 10^{-7}$  e  $K_a = 10^{-9}$ , a concentrazione  $10^{-6}$  M.

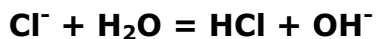
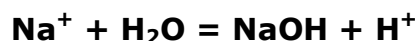
	$K_a \ 10^{-7}$	$K_a \ 10^{-9}$
(1.6) =>	$\text{pH} = 6.57$	$\text{pH} = 7.51!$
(e.3°) =>	$\text{pH} = 6.54$	$\text{pH} = 6.98$

Anche in questi casi, c'è tuttavia una scappatoia: si ottiene un'ottima approssimazione utilizzando **l'equazione 1.5**, che col termine  $K_w$  tiene parzialmente conto degli ioni  $\text{H}^+$  provenienti dalla dissociazione dell'acqua. Con questa equazione si ottiene infatti  $\text{pH} = 6.54$  e  $6.98$ , rispettivamente, per i due acidi deboli.

## Sali che "idrolizzano"

I **sali** che derivano da **acidi e basi forti** non alterano l'equilibrio di dissociazione dell'acqua. In altre parole, se mettiamo in soluzione NaCl (o un sale di questo tipo), il pH della soluzione non viene modificato. Viceversa, i sali che derivano da acidi o da basi deboli hanno la proprietà di alterare l'equilibrio ionico dell'acqua e quindi di far variare il pH. Il motivo di questo comportamento va ricercato, in accordo con la teoria di Bronsted e Lowry, nella forza relativa degli acidi e delle basi, e nella osservazione che l'equilibrio acido-base è sempre spostato dalla parte delle specie più deboli.

Se mettiamo in soluzione NaCl, ci potremmo aspettare che gli ioni  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , provenienti dalla dissociazione elettrolitica del sale, siano in grado di reagire con l'acqua secondo le reazioni acido-base:



In realtà, l'acido  $\text{Na}^+$  e la base  $\text{Cl}^-$ , che sono rispettivamente le specie coniugate di una base molto forte e di un acido molto forte, sono così deboli che questi due equilibri sono **completamente** spostati a sinistra: per cui la dissociazione dell'acqua non è minimamente alterata.

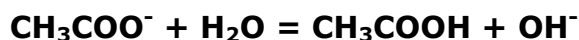
I due ioni, provenienti dalla dissociazione del sale, sono semplicemente "**solvatati**" dalle molecole polari del solvente. È anzi proprio questo fenomeno che provoca la rottura dei legami ionici del sale e "tiene" gli ioni in soluzione.

La situazione è molto diversa, quando si ha a che fare con sali che derivano da **acidi o da basi deboli**. In questo caso infatti, le basi o gli acidi coniugati sono sufficientemente forti da reagire con l'acqua, modificandone l'equilibrio ionico. Questo fenomeno prende il nome di **idrolisi**. Nel caso di un sale che deriva da un acido debole e una base forte (ad esempio, acetato di sodio, che si ottiene da acido acetico + NaOH) si osserva idrolisi **basica**, ovvero un aumento della concentrazione degli ioni  $\text{OH}^-$ . Viceversa, nel caso di un sale che deriva da una base debole e un acido forte (ad esempio, cloruro di ammonio, che si ottiene da ammoniaca + HCl) si osserva idrolisi **acida**, ovvero un aumento della concentrazione degli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

In questi casi, il calcolo del pH è estremamente semplice perché si procede come se fossimo in presenza di acido o basi deboli.

## 1 Idrolisi basica

Prendiamo come esempio una soluzione di acetato di sodio in acqua. In soluzione, il sale si dissocia completamente in ioni  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  e  $\text{Na}^+$ . Gli ioni sodio, come abbiamo già osservato, vengono solvatati dal solvente, senza influenzarne la dissociazione. Gli ioni acetato si comportano invece come una base debole e reagiscono con l'acqua per dare la reazione:



Anche questo equilibrio è molto spostato a sinistra, ma non completamente: la base acetato è sufficientemente forte (enormemente più forte della base  $\text{Cl}^-$ ) da instaurare un equilibrio che altera la ionizzazione dell'acqua. La reazione ci dice anche che otterremo una soluzione alcalina. In sostanza, la situazione è del tutto identica a quella che si presenta quando si ha una base debole in soluzione: nota la  $K_b$  e la concentrazione della base, è possibile calcolare il pH utilizzando semplicemente la 1.8. Addirittura, poiché la forza di queste basi è generalmente inferiore a quella delle basi "tradizionali", non è quasi mai necessario ricorrere all'equazione di 2° grado. L'unico appunto da fare è che in questo caso la  $K_b$  si definisce **costante di idrolisi del sale** e, generalmente, si indica con **Ki**. Inoltre, se è nota la  $K_a$  dell'acido debole da cui deriva il sale, la  $K_i$  si può calcolare dalla relazione che lega  $K_a$  e  $K_b$  di una coppia acido base coniugata, ovvero:

$$K_A \cdot K_B = K_w \quad (1.9)$$

Sulla lavagna trovate la procedura sintetica che porta alla 1.9.

La  $K_b$  della reazione di idrolisi dello ione acetato è:

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Moltiplicando numeratore e denominatore per  $[\text{H}^+]$ , si ottiene:

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}$$

Ricordando che  $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$ , si può scrivere che:

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} K_w$$

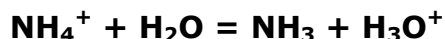
In cui il rapporto al 2° membro è l'inverso della  $K_a$  dell'acido acetico. Quindi  $K_a \cdot K_b = K_w$ , che ha validità generale, per qualsiasi coppia acido-base coniugata. eg

Esempio di calcolo: **Calcolare il pH di una soluzione 0.1 M di acetato di sodio.**

Abbiamo già sottolineato che questo problema è del tutto analogo al caso di una base debole. Conoscendo la  $K_a$  dell'acido acetico ( $1.8 \times 10^{-5}$ ), si determina la  $K_i$  del sale dalla 1.9. Ovvero  $K_i = 10^{-14} / 1.8 \times 10^{-5} = 5.56 \times 10^{-10}$ . A questo punto, utilizzando la 1.8 si calcola la  $[OH^-]$  ( $=7.45 \times 10^{-6}$ ), da cui il  $pOH = 5.13$  e il **pH = 8.87**.

## *2 Idrolisi acida*

Prendiamo come esempio una soluzione di **cloruro di ammonio** in acqua. In soluzione, il sale si dissocia completamente in ioni  $NH_4^+$  e  $Cl^-$ . Gli ioni cloruro, come abbiamo già osservato, vengono solvatati dal solvente, senza influenzarne la dissociazione. Gli ioni ammonio si comportano invece come un acido debole e reagiscono con l'acqua per dare la reazione:



L'ennesimo equilibrio molto spostato a sinistra, anche in questo caso non completamente: l'acido ione ammonio è sufficientemente forte (enormemente più forte dell'acido  $Na^+$ ) da instaurare un equilibrio che altera la ionizzazione dell'acqua. La reazione ci dice anche che otterremo una soluzione acida. È quindi come se fossimo in presenza di un acido debole, in maniera del tutto simmetrica al caso dell'idrolisi basica.

Esempio di calcolo: **Calcolare il pH di una soluzione 0.1 M di cloruro di ammonio.**

Conoscendo la  $K_b$  dell'ammoniaca ( $1.8 \times 10^{-5}$ ), si determina la  $K_i$  del sale dalla 1.9. Ovvero  $K_i = 10^{-14} / 1.8 \times 10^{-5} = 5.56 \times 10^{-10}$ . A questo punto, utilizzando la 1.4 si calcola la  $[H^+]$  ( $=7.45 \times 10^{-6}$ ), da cui il **pH = 5.13**.

## Titolazioni Acido-Base

Le titolazioni acido-base appartengono alla categoria dei metodi analitici chimici; esse fanno parte, in particolare, dei metodi basati sull'analisi volumetrica.

Lo schema generale di questi metodi si basa sull'aggiunta, in piccole aliquote successive, di un determinato volume di uno standard a concentrazione (**titolo**) nota ad un determinato volume di una soluzione a concentrazione sconosciuta, da titolare. La soluzione standard, il **titolante**, viene aggiunta finché si verifichi una qualche variazione apprezzabile, tale da indicare che il titolante e la sostanza da titolare hanno reagito in maniera completa.

Il requisito fondamentale di questo tipo di analisi è che titolante e sostanza da titolare reagiscano in maniera **stechiometrica** e che la reazione vada a **completamento**. Le reazioni acido-base in cui sia coinvolta almeno una specie forte e molte reazioni di ossidoriduzione rispondono molto bene a questo requisito.

Nell'analisi volumetrica le concentrazioni delle soluzioni vengono espresse in **normalità** (N), ovvero come no. di equivalenti per unità di volume, in litri. La normalità nasce proprio al fine pratico di rendere 1:1 il rapporto stechiometrico con cui titolante e sostanza da titolare reagiscono; in questo modo, due soluzioni con lo stesso titolo reagiscono nel rapporto volumetrico di 1:1.

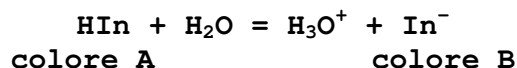
La titolazione si conclude quando il numero. di equivalenti del titolante è uguale al numero. di equivalenti della sostanza da titolare: si dice allora che si è raggiunto il **punto di equivalenza**. Un significato leggermente diverso è quello di **punto finale** di una titolazione, che indica il no. di equivalenti (il volume) di titolante aggiunti fino al momento in cui **si ritiene di aver raggiunto** il punto di equivalenza. A causa dell'errore sperimentale e dei limiti dei metodi usati per individuare il punto di equivalenza, il punto finale è in pratica diverso dal punto di equivalenza. I due termini coincidono solo in una titolazione ideale.

Si deve anche tener presente che non necessariamente una titolazione si effettua aggiungendo il titolante alla soluzione da titolare: per motivi di praticità, talvolta si può procedere in modo esattamente opposto.

Per determinare il punto finale di una titolazione acido-base si usano gli **indicatori** acido-base. In alternativa, si può usare un pHmetro, che consente una stima più accurata del punto di equivalenza.

## Indicatori acido-base

Gli indicatori acido-base sono generalmente coloranti organici che hanno le proprietà degli acidi deboli. La loro caratteristica è quella di avere una diversa colorazione nella forma indissociata e in quella dissociata:



Ogni indicatore è caratterizzato da un determinato valore di  $K_{In}$ , che, analogamente alla  $K_a$  di un acido debole, ha la seguente espressione:

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

L'indicatore deve essere presente nella soluzione da titolare in concentrazione estremamente piccola, altrimenti interferirebbe con l'equilibrio acido-base della titolazione. Con la propria dissociazione esso non dà pertanto alcun contributo alla  $[\text{H}^+]$  presente in soluzione. Al contrario, il suo equilibrio di dissociazione è condizionato proprio dalla variazione della  $[\text{H}^+]$  che si verifica nel corso della titolazione, secondo la relazione:

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

In ambiente acido, o meglio se il pH è minore di  $pK_{In}$ , prevarrà la forma indissociata dell'indicatore e quindi il colore A; viceversa, se il pH è maggiore di  $pK_{In}$ , prevarrà la forma anionica dissociata e quindi il colore B. Quando il pH è uguale a  $pK_{In}$ , l'indicatore è presente in soluzione per il 50% in forma indissociata e per il 50% in forma anionica:

$$[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$$

In questa situazione si parla di **punto di viraggio** dell'indicatore: il pH di viraggio coincide quindi con la  $pK_{In}$ . Al punto di viraggio nessuno dei due colori caratteristici sarà apprezzabile in modo evidente, ma una piccola variazione della  $[\text{H}^+]$  sposterà l'equilibrio in un senso o nell'altro, rendendo percepibile il colore caratteristico della forma presente in quantità preponderante. A causa dei limiti di discriminazione dell'occhio umano, variabili peraltro da individuo a individuo, affinché sia possibile apprezzare il cambiamento di colore dell'indicatore, è necessario che il rapporto  $[\text{HIn}]/[\text{In}^-]$  sia  $> 10$  o  $< 0.1$ . In termini di pH, questo corrisponde a limiti esterni a  $pK_{In} \pm 1$ , e si parla così di **intervallo di viraggio**. L'intervallo di viraggio è infatti generalmente di due unità di pH. Questo punto diverrà più chiaro attraverso la descrizione del

comportamento dei due indicatori che utilizzeremo durante le esercitazioni di laboratorio: rosso fenolo e fenolftaleina.

## Titolazione acido forte - base forte

Il **rosso fenolo** ha un pH di viraggio fra **6.4** e **8.0**: nella forma indissociata è **giallo**, nella forma dissociata è **rosso**. La sua  $pK_{In}$  è circa 7.5.

Questo indicatore verrà usato nella titolazione di una base forte (NaOH) con un acido forte (HCl).

È importante tener ben presente il "ruolo" delle due specie forti in questa titolazione. Sebbene l'acido cloridrico non possa essere considerato a rigore uno **standard assoluto\***, è possibile preparare soluzioni standard di questo acido, il cui titolo sia noto con discreta accuratezza, direttamente per pesata e successiva diluizione. La stessa cosa non si può fare con nessuno degli idrossidi usati come basi forti, poiché essi tendono ad assorbire umidità e  $CO_2$  dall'aria, così che il loro peso secco e il grado di purezza risultano alterati. Le soluzioni degli idrossidi dovranno quindi essere prima titolate, per poter essere usate a loro volta come standard.

È proprio questo ciò che faremo nella prima titolazione: **l'acido cloridrico sarà il titolante e l'idrossido di sodio la soluzione da titolare**. Nella seconda titolazione, quella dell'acido debole, useremo invece il titolo dell'NaOH per determinare quello dell'acido acetico.

\*Perché uno standard sia considerato assoluto, deve rispondere a determinati requisiti di purezza e di stabilità, non deve essere igroscopico, né assorbire anidride carbonica o ossidarsi all'aria.

Nonostante nella titolazione acido forte - base forte l'acido cloridrico sia il titolante, è preferibile partire con una quantità misurata dell'acido e aggiungere ad essa l'opportuno volume della base forte da titolare. Questo, perché è più facile apprezzare la variazione di colore dell'indicatore dal giallo al rosso, piuttosto che al contrario.

Seguiremo ora, passo dopo passo, quello che accade nella soluzione di acido cloridrico, man mano che si aggiunge NaOH col procedere della titolazione. Per avere un riscontro quantitativo degli eventi, è necessario assegnare una determinata concentrazione alla soluzione di NaOH: ad esempio 0.1 N. Ovviamente in una vera titolazione, l'analista non conosce questo valore, che rappresenta anzi proprio il parametro da misurare.

Supponiamo di avere all'inizio, in un becher, 20 ml di HCl 0.1 N, cui è stata aggiunta una goccia di una soluzione alcolica di rosso fenolo.

Inizialmente il pH è 1; l'indicatore è presente unicamente nella forma indissociata e la soluzione appare colorata in giallo.

La reazione che avviene in seguito all'aggiunta della base forte è una reazione di **neutralizzazione**: gli equivalenti di NaOH aggiunti reagiscono prontamente con un identico numero di equivalenti di HCl, formando H<sub>2</sub>O:



La quantità di acido che resta si può facilmente calcolare dalla differenza tra il numero. di equivalenti iniziali e quelli che hanno reagito, corrispondenti agli equivalenti di base aggiunti. Il pH si calcola dopo aver ricalcolato la concentrazione dell'acido dal rapporto fra il suo numero. di equivalenti residui e il volume totale della soluzione (= vol. iniziale + vol. NaOH aggiunto, in litri). Questo procedimento si può applicare a qualsiasi "stato di avanzamento" della titolazione.

**Al punto di equivalenza**, quando gli equivalenti della base forte sono uguali agli equivalenti dell'acido forte, gli unici ioni H<sup>+</sup> presenti in soluzione saranno quelli provenienti dall'autoionizzazione dell'acqua e **il pH sarà 7**.

Faremo un esempio per l'aggiunta di 10 ml di **NaOH 0.1 N**. Nei 10 ml vi sono 0.1 eq./L x 0.010 L = 0.001 eq. di OH<sup>-</sup>. Questi reagiscono con altrettanti equivalenti di H<sup>+</sup>, e restano 0.002-0.001 = 0.001 eq. di H<sup>+</sup>. Essendo il volume totale 20+10= 30 ml, la [H<sup>+</sup>] è 0.001/0.030 = 0.0333 N. Il pH è ancora fortemente acido (ca. 1.48) e l'indicatore non ha variato sensibilmente la propria dissociazione.

Dopo l'aggiunta di ulteriori 9 ml di NaOH, il numero. di equivalenti di HCl è ridotto ad 1/20 del valore iniziale; la [H<sup>+</sup>] è 0.0001/0.039 = 0.00256 N, il pH 2.6. L'indicatore è ancora totalmente indissociato.

Aggiungiamo ancora 0.9 ml di NaOH: gli equivalenti residui di H<sup>+</sup> sono 0.00001, la [H<sup>+</sup>] = 0.00025 N, il pH = 3.6, l'indicatore 100% indissociato.

Aggiungiamo altri 0.09 ml di NaOH (più o meno due gocce!): il volume totale di NaOH aggiunto è 19.99 ml; gli equivalenti di H<sup>+</sup> ancora presenti sono 1x10<sup>-6</sup>, la [H<sup>+</sup>] = 2.5x10<sup>-5</sup> N, il pH = 4.6, l'indicatore resta per il 100% indissociato. La soluzione è *ancora gialla*, ma probabilmente almeno le ultime due gocce ci hanno messo un po' in allerta, perché in un primo momento sembravano dover colorare di rosso la soluzione.

A questo punto *siamo costretti* ad aggiungere almeno **un'altra** goccia (circa 50 µl) di NaOH.

**Qual è l'effetto di questa goccia?**

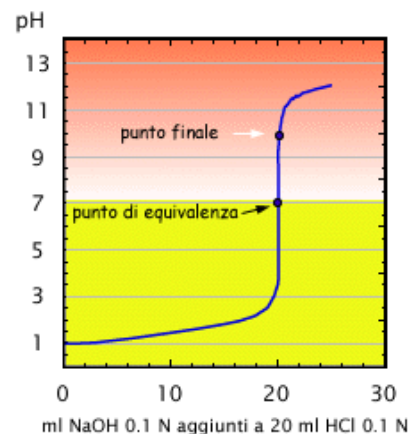
Il volume totale di NaOH aggiunto è 20.04 ml. Gli equivalenti di HCl sono esauriti e resta un eccesso di NaOH pari a 0.1 x 0.04x10<sup>-3</sup> = 4x10<sup>-6</sup> eq.

La [OH<sup>-</sup>] è 4x10<sup>-6</sup>/.04004 = 9.99x10<sup>-5</sup>, il pH = 10.0, l'indicatore si trova al 99.7% nella forma dissociata, **la soluzione è diventata rossa!** Si è raggiunto

il punto finale, ma si è superato il punto di equivalenza di 40  $\mu$ l. L'errore commesso (si badi bene: questo, e tutto il resto, assumendo che la [NaOH] fosse effettivamente 0.1 N) è dello 0.2% sul volume e lo stesso sul titolo di NaOH.

Nella tabella che segue sono riassunti i momenti salienti della titolazione appena descritta. A fianco è mostrata la relativa **curva di titolazione**, nella quale si riporta il pH della soluzione in funzione della quantità (ml) di NaOH aggiunta.

Vol. iniziale 20 ml HCl 0.1 N - Indicatore: Rosso fenolo NaOH 0.1 N					
NaOH (ml)	Vol. tot. (ml)	[HCl] N	pH	HIn (%)	colore
0	20	0.10	1.0	100	Giallo
+ 10	30	0.033	1.5	100	Giallo
+ 9	39	0.0256	2.6	100	Giallo
+ 0.9	39.9	0.0025	3.6	100	Giallo
+ 0.09	39.99	$2.5 \times 10^{-5}$	4.6	99.8	Giallo
+ 0.05	40.04	$9.99 \times 10^{-5}$	10	0.2	Rosso



### Ma come si calcola il titolo della soluzione da titolare in una titolazione reale?

Se avete ben compreso il significato e il meccanismo della titolazione, dovrete essere in grado di suggerire voi stessi una formula.

Nell'esempio descritto la [NaOH] risulta pari a **0.0998 N**.

### Titolazione acido debole - base forte

In questo caso, al punto di equivalenza, il pH dovrà risultare **alcalino** poiché in soluzione avremo il sale di un acido debole che dà idrolisi. Dato che il grado di idrolisi sarà diverso a seconda della forza dell'acido, l'indicatore deve essere scelto in funzione della  $K_a$  dell'acido debole da titolare. Nel caso dell'acido acetico, il pH al punto di equivalenza potrà aggirarsi intorno a 8.3-8.9, a seconda della concentrazione dell'acido.

La **fenolftaleina** ha un intervallo di viraggio tra 8.3 e 10 ( $pK_{In} = ca. 9.3$ ) e servirà benissimo al nostro scopo. Questo indicatore è incolore nella forma indissociata e rosso in quella dissociata.

Nel corso della titolazione di un acido debole, man mano che si aggiunge la base forte, si forma il sale dell'acido e quindi in soluzione saranno

contemporaneamente presenti l'acido debole e la sua base coniugata: per quasi l'intera titolazione avremo a che fare con una **soluzione tampone**.

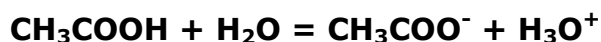
Il calcolo del pH in funzione dello "stato di avanzamento" della titolazione è dunque molto semplice. L'aggiunta di una piccola aliquota di base forte (meno di un ml di NaOH 0.1 N aggiunto a 20 ml di acido acetico 0.1 N) è sufficiente a conferire proprietà tampone alla soluzione. Nonostante il potere tampone vada esaurendosi in prossimità del punto di equivalenza, si può continuare ad usare la formula classica per il pH delle soluzioni tampone anche in questa "regione", senza compiere alcun errore di approssimazione. Al punto di equivalenza ci troveremo invece in presenza del solo sale dell'acido debole, quindi nel caso di una idrolisi basica. Appena superato il punto di equivalenza, la NaOH aggiunta in eccesso assume pressoché immediatamente il "controllo" esclusivo del pH. Si torna quindi al caso della titolazione di due specie forti.

Anche in questo caso seguiremo l'andamento del pH in funzione del volume di NaOH aggiunto. E anche in questa titolazione supponiamo di dover titolare 20 ml di acido acetico (0.1 N) con una soluzione di NaOH 0.1 N.

Si misurano 20 ml di acido acetico, si aggiunge una goccia di una soluzione alcolica di fenolftaleina e si inizia la titolazione. Dopo l'aggiunta di 1 ml di NaOH, la soluzione acquista, come già segnalato, proprietà tampone. Per effetto della reazione fra l'acido debole e la base forte, si forma una quantità stechiometrica di sale, ovvero della base coniugata dell'acido acetico:



L'equilibrio della coppia acido-base in soluzione è il seguente:



La quantità di base coniugata presente (acetato) è assai superiore a quella che deriva dalla dissociazione dell'acido acetico (che può essere trascurata). In questa situazione, la  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  è data semplicemente dall'equazione:

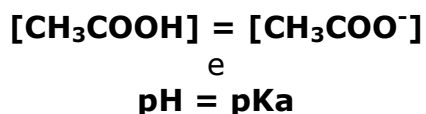
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{acido debole}]}{[\text{base coniugata}]}$$

Che non è altro che la formula da usare per il calcolo del pH di una soluzione tampone.

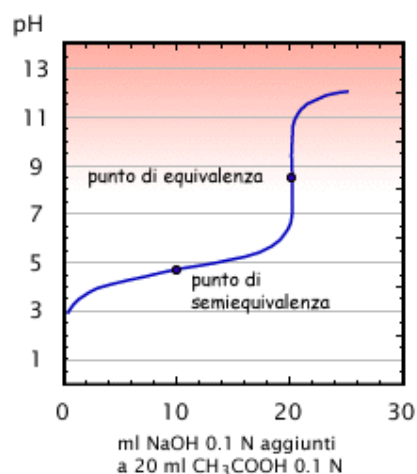
Nel nostro caso,  $[\text{H}^+] = K_a \times 0.0019/0.0001 = 3.42 \times 10^{-4}$ , da cui **pH = 3.47**. Si noti che per il calcolo si sono usati gli equivalenti e non le concentrazioni, ignorando pertanto il volume totale. Lo studente dovrebbe essere in grado di capire perché ciò sia lecito, in questo caso.

Ripetiamo il calcolo del pH per alcuni punti dello "stato di avanzamento" della titolazione, e ne riportiamo i risultati in una tabella.

Prima però è necessario soffermarsi un attimo su un punto caratteristico di queste titolazioni: il cosiddetto **punto di semiequivalenza**. Quando il numero. di equivalenti di base forte aggiunti è pari alla **metà** del numero. di equivalenti iniziali dell'acido debole (10 ml di NaOH nel nostro caso), gli equivalenti di CH<sub>3</sub>COOH rimasti e quelli di CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> formati sono uguali. Tale situazione si indica come punto di semiequivalenza e nel caso delle titolazioni di acidi o basi deboli ha un significato speciale, poiché **pH = pKa** (oppure, pOH = pKb, se si fosse trattato di una base debole). In sintesi, al punto di semiequivalenza della nostra titolazione:



Vol. iniziale 20 ml CH <sub>3</sub> COOH 0.1 N Indicatore: Fenolftaleina - NaOH 0.1 N					
NaOH (ml)	Vol. tot. (ml)	[acido]:[sale]	pH	HIn (%)	col.
0	20	75:1	2.87	100	Inc.
+ 1	21	19:1	3.47	100	Inc.
+ 1	22	9:1	3.79	100	Inc.
+ 8	30	<b>1:1</b>	<b>4.74</b>	100	Inc.
+ 9	39	1:19	6.02	100	Inc.
+ 0.5	39.5	1:39	6.34	99.9	Inc.
+ 0.4	39.9	1:199	7.04	99.4	Inc.
+ 0.09	39.99	1:1999	8.03	94.9	Inc.
+ 0.01	40.00	1:9400	<b>8.72</b>	79.2	Inc.
+ 0.01	40.01	1:45000	9.4	44.3	Rosa
+ 0.03	40.04	1:178000	10.0	16.6	Rosso



### **Esercizi consigliati:**

*Ricalcolate il pH nelle due titolazioni per i vari volumi di NaOH dati nelle tabelle;*

*Calcolate la % di forma indissociata dei due indicatori in funzione del pH;*

*Calcolate il rapporto acido acetico:acetato in funzione del pH;*

*Confrontate le due curve di titolazione, cercando di coglierne sia le differenze significative sia le analogie.*

***Fatto questo saprete tutto, o almeno tutto quello che dovete sapere, delle titolazioni acido-base. Avrete così modo, di far bella figura, quando durante le esercitazioni di laboratorio, vi interrogherò su questo argomento. E vi assicuro che lo farò!***

## Le Soluzioni tampone

### ● Che cosa sono?

Per soluzione tampone si intende una soluzione acquosa in grado di mantenere pressoché inalterato il proprio pH, in seguito all'aggiunta di moderate quantità di acidi o basi forti, o rispetto alla diluizione della soluzione stessa.

Hanno potere tampone le soluzioni contenenti:

- a) un acido debole e il suo sale con una base forte;
- b) una base debole e il suo sale con un acido forte.

In sostanza, definendole nell'ottica della teoria di Bronsted e Lowry, **le soluzioni tampone sono costituite da una coppia acido-base coniugata debole.**

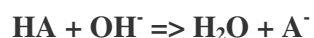
### ● Come si preparano?

Una soluzione tampone può essere preparata in due modi diversi:

- a) Aggiungendo direttamente alla soluzione l'acido (o la base) debole e il suo sale. Ad esempio: acido acetico e acetato di sodio, oppure ammoniaca e cloruro di ammonio.
- b) Aggiungendo l'acido (o la base) debole e una base (o un acido) forte. Ad esempio: acido acetico e NaOH, oppure ammoniaca e HCl.

Nel primo caso, le concentrazioni dell'acido e della base coniugata sono immediatamente note, essendo equivalenti alle concentrazioni analitiche dell'acido e del sale.

Nel secondo caso queste dovranno essere ricalcolate attraverso la stechiometria della reazione (a completamento):



in cui HA indica l'acido debole, OH<sup>-</sup> la base forte e A<sup>-</sup> la base coniugata dell'acido.

Ad esempio, se la C°a è 0.1M e la C° NaOH è 0.05M, dopo la reazione avremo in soluzione:

$$[\text{HA}] = C^{\circ}a - [\text{NaOH}] = 0.05 \text{ M}$$

$$[\text{A}^-] = [\text{NaOH}] = 0.05 \text{ M}$$

Poiché la  $[\text{H}^+]$  in una soluzione tampone è data da:

$$[\text{H}^+] = K_A \frac{[\text{acido debole}]}{[\text{base coniugata}]} \quad (1.1)$$

la scelta della coppia acido-base adeguata a "tamponare" ad un determinato pH deve essere fatta in funzione della  $K_A$  dell'acido.

Si noti che la 1.1 può essere utilizzata per qualsiasi soluzione tampone, indipendentemente da come è stata ottenuta o da come la si descriva: in una soluzione tampone si ha infatti sempre una coppia-acido base coniugata. In altri termini, anche il pH di una soluzione preparata da ammoniaca e cloruro di ammonio si può calcolare con l'equazione 1.1. In tal caso, l'acido è lo ione ammonio e la base coniugata l'ammoniaca; la  $K_A$  è ovviamente quella dello ione ammonio, pari a  $K_w/K_b$  dell'ammoniaca.

### Esercizi

1. **Calcolare il pH di una soluzione preparata con ammoniaca e cloruro di ammonio 0.01 + 0.01 M ( $K_b$  ammoniaca =  $1.8 \times 10^{-5}$ )**

Risposta

2. **Calcolare il pH di una soluzione preparata aggiungendo 0.02 moli di NaOH a 1 litro di acido acetico 0.05 M ( $K_a$  acido acetico =  $1.8 \times 10^{-5}$ )**

Risposta

### ● Come funzionano?

L'uso di un esempio concreto, faciliterà sicuramente la comprensione del funzionamento di una soluzione tampone. Supponiamo di avere preparato una soluzione contenente acido acetico e ioni acetato nella stessa concentrazione: 0.1 M. Consideriamo l'equilibrio acido-base esistente in soluzione:



Poiché la concentrazione dell'acido acetico è uguale a quella dell'acetato, la  $[\text{H}^+] = K_a$  dell'acido (vedi 1.1) e  $\text{pH} = \text{p}K_a$  (ovvero **4.74**).

Se aggiungiamo un **acido forte**, ad esempio HCl, ad una concentrazione 0.01 M, questo reagirà con gli ioni acetato secondo la reazione:



L'acido aggiunto è quindi completamente "neutralizzato" dagli ioni acetato, presenti in largo eccesso rispetto all'HCl, e si forma una quantità di acido acetico (e di ioni cloruro) pari alla quantità di HCl aggiunto. Ma di quanto è cambiato il pH? Se avessimo aggiunto la stessa quantità di acido cloridrico all'acqua pura, avremmo risposto prontamente che il pH sarebbe sceso da **7** a **2**.

### **E nella soluzione acido acetico-acetato?**

La risposta non è ovviamente altrettanto immediata: occorre prima ricalcolare le concentrazioni dell'acido acetico e dell'acetato. In pratica, è come se si trattasse di una titolazione di una base debole con un acido forte. Abbiamo già osservato che si forma una quantità stechiometrica dell'acido debole, che diventa pertanto  $0.1 + 0.01 = 0.11$  M. La concentrazione dell'acetato si riduce invece di una quantità pari alla concentrazione dell'acido forte aggiunto:  $0.1 - 0.01 = 0.09$  M. A questo punto è possibile utilizzare la 1.1 per calcolare la  $[\text{H}^+]$ , che risulta  $2.2 \times 10^{-5}$  M, da cui  $\text{pH} = \mathbf{4.66}$ . Ovvero, appena 0.08 unità in meno di quello iniziale!

Se aggiungiamo invece una **base forte**, ad esempio NaOH, ad una concentrazione di 0.01 M, questa reagirà con l'acido acetico secondo la reazione:



Il risultato è perfettamente "speculare" al caso dell'aggiunta dell'acido forte: la base aggiunta è totalmente "neutralizzata" dall'acido acetico, la cui concentrazione si riduce a  $0.1 - 0.01 = 0.09$  M; la concentrazione dell'acetato sale invece a  $0.1 + 0.01 = 0.11$  M. La  $[\text{H}^+]$  diventa  $1.47 \times 10^{-5}$  e il  $\text{pH} \mathbf{4.83}$  (0.09 unità in più rispetto a quello iniziale). Se avessimo aggiunto la stessa quantità della base forte all'acqua pura, il pH sarebbe salito da 7 a 9.

... per chi vuole "soffermarsi"

### **● Il Potere Tampone**

Fino a che punto una soluzione tampone può opporsi a variazioni della propria concentrazione idrogenionica in seguito all'aggiunta di acidi o basi forti? E da cosa dipende questa capacità, il suo potere tampone?

Daremo subito una risposta al secondo interrogativo e successivamente cercheremo di sostenere la validità delle due preposizioni che seguono, rispondendo così, più o meno indirettamente, anche al primo quesito.

Il potere tampone di una soluzione dipende:

**a) dalla sua concentrazione;**

**b) dal rapporto tra le concentrazioni della coppia acido-base coniugata**

Quantitativamente, possiamo esprimere il potere tampone di una soluzione in due modi alternativi, sebbene strettamente correlati. Ovvero, come:

- 1) L'entità della variazione del pH della soluzione in funzione dell'aggiunta di una quantità fissa, arbitraria di un acido o una base forte.
- 2) Gli equivalenti di acido o base forte che, aggiunti a 1 litro di soluzione, ne fanno variare il pH di 1 unità.

La seconda definizione è più rigorosa, ed è quella che utilizzeremo.

**a) Potere tampone e concentrazione**

Tenendo presente il meccanismo attraverso il quale la soluzione tampone agisce, è intuitivo concludere che maggiore è la concentrazione della coppia acido-base coniugata, maggiore è la quantità di acido o base forte che può essere aggiunta senza provocare "importanti" variazioni del pH. Ad esempio, se a 1 litro della soluzione acido acetico - acetato, entrambi 0.1 M, si aggiungono 0.1 moli di HCl, l'acetato presente viene totalmente "protonato" dall'acido forte e il pH, da 4.74, scende a 2.72 (la [acido acetico] diventa infatti 0.2 M). Se invece aggiungiamo la stessa quantità di HCl a 1 litro della stessa soluzione 10 volte più concentrata, il pH passa da 4.74 a 4.66. Il potere tampone è quindi direttamente proporzionale alla concentrazione della soluzione.

**b) Potere tampone e rapporto acido : base coniugata**

Il potere tampone di una soluzione **è massimo quando la [acido debole] = [base coniugata]**. Ovvero, quando il loro rapporto è 1:1.

Valuteremo quantitativamente, attraverso la definizione data al punto 2, la variazione del potere tampone della soluzione acido acetico - acetato (0.1 + 0.1 M), al variare del rapporto di concentrazione della coppia acido-base coniugata. Dobbiamo quindi calcolare quanti equivalenti di acido forte, ad esempio HCl, si devono aggiungere a 1 litro della soluzione per abbassare il pH di 1 unità. Il pH iniziale è 4.74; quanti equivalenti di HCl occorrono per portarlo a 3.74? È necessario fare in modo che il rapporto fra la coppia acido-base coniugata sia tale da soddisfare l'equazione:

$$\frac{[H^*]}{K_A} = \frac{[\text{acido debole}]}{[\text{base coniugata}]}$$

$$\text{Ovvero: } 10^{-3.74} / 1.8 \times 10^{-5} = 10.$$

Data la stechiometria della reazione (2), dobbiamo risolvere l'equazione:  $([\text{acido debole}] + [\text{HCl}]) / ([\text{base coniugata}] - [\text{HCl}]) = 10$  Posto  $[\text{HCl}] = x$ , abbiamo che  $(0.1 + x) / (0.1 - x) = 10$ , da cui  $x = 0.082$  eq./litro. **0.082** è quindi il potere tampone della nostra soluzione.

**Nella "nuova" situazione, la soluzione ha ancora lo stesso potere tampone?**

Una risposta quantitativa a questo interrogativo non è certamente immediata, ma la risposta qualitativa dovrà essere pronta: **"No, il potere tampone è diminuito."**

Vedremo poco più avanti che il potere tampone, oltre ad essere diminuito, è **diverso** nei confronti di un acido o di una base, essendo diverso il rapporto di concentrazioni dell'acido e della base coniugata. Per il momento limitiamoci a calcolare il "nuovo" potere tampone, nei confronti di un acido forte.

Nella "nostra" soluzione, la concentrazione dell'acido acetico è ora 0.182 M, quella dell'acetato 0.0182; il rapporto  $[\text{acido}]/[\text{base}]$  è 10 e il pH 3.74. La domanda è quindi: quanti equivalenti di HCl si devono aggiungere a 1 litro per portare il pH a 2.74?

Ripetiamo esattamente il calcolo fatto in precedenza e troviamo che il rapporto  $[\text{acido}]/[\text{base}]$  deve essere 100. Posto  $[\text{HCl}] = x$ , da  $(0.182 + x) / (0.0182 - x) = 100$ , si ricava che  $x = \mathbf{0.016}$  eq./litro: il potere tampone si è ridotto a circa **un quinto** di quello iniziale.

Se ripetessimo nuovamente il calcolo, troveremmo che a questo punto il potere tampone si è ulteriormente ridotto ad un decimo del precedente: **un cinquantesimo** di quello iniziale.

Facciamo adesso un passo indietro e calcoliamo invece il potere tampone della soluzione a pH 3.74, nei confronti di una base forte. Un semplice calcolo, se mai ce ne fosse bisogno, ci dice che per portare il pH a 4.74 sono necessari **0.082 eq./litro** di NaOH. Ovvero il potere tampone nei confronti di una base è cinque volte quello nei confronti dell'acido.

### **c) Limite funzionale di una soluzione tampone**

Normalmente, l'intervallo "efficace" di una soluzione tampone si considera compreso fra **pKa ± 1**. Ciò corrisponde ad un rapporto fra  $[\text{acido debole}]$  e  $[\text{base coniugata}]$  compreso fra 0.1 e 10. Tuttavia, anche entro limiti compresi fra 0.05 e 20, o anche leggermente più ampi se la soluzione è abbastanza concentrata, il tampone conserva una certa efficienza. Quindi il limite funzionale può essere considerato compreso fra  $\text{pKa} \pm 1.4$

## Esercizi

1. Calcolare il potere tampone di una soluzione ammoniacale / cloruro di ammonio 0.4 + 0.4 M ( $K_b$  ammoniacale =  $1.8 \times 10^{-5}$ ).

Risposta

2. Una soluzione tampone è preparata aggiungendo 0.02 equivalenti di NaOH a 1 litro di acido acetico 0.1 M. Calcolare il potere tampone della soluzione nei confronti di un acido e di una base forti ( $K_a$  acido acetico =  $1.8 \times 10^{-5}$ ).

Risposta

... per chi vuole "approfondire"

### ● A cosa servono?

Nella sperimentazione biochimica, l'impiego delle soluzioni tampone è routinario: non vi è praticamente tecnica che non ne faccia uso. Molte molecole biologiche sono particolarmente sensibili al pH del mezzo, sia per quanto riguarda la loro attività, sia la loro stabilità. Velocità di reazione e equilibrio chimico dipendono spesso dal pH. L'attività degli enzimi si esplica quasi sempre entro limiti di pH molto ristretti (pH ottimale); il pH ha inoltre un effetto diretto sulla ionizzazione di molti substrati o può addirittura compromettere la stabilità stessa dell'enzima. Tuttavia, qualcuno potrebbe a questo punto contestare la necessità di ricorrere all'uso di soluzioni tampone, se lo scopo è solo quello di avere soluzioni a un particolare pH. Ovviamente il ricorso alle soluzioni tampone è motivato dall'**esigenza primaria di mantenere il valore del pH entro ben determinati limiti**. In modo quindi da cautelarsi contro possibili variazioni del pH causate dall'aggiunta al sistema in esame di sostanze con proprietà acido-base più o meno spiccate, oppure dovute all'attività stessa dei componenti del sistema. Infatti, nel corso di una reazione enzimatica si possono verificare variazioni della concentrazione idrogenionica della miscela di reazione, come avviene ad esempio nel caso delle reazioni catalizzate dalle deidrogenasi piridiniche, in cui il coenzima (NAD) "rilascia" uno ione  $H^+$  per ogni coppia di idrogeni rimossi dal substrato.

## ● Sistemi tampone fisiologici

Il pH dei fluidi dell'organismo, in particolare del sangue, è regolato attraverso un complesso meccanismo omeostatico. Dal punto di vista chimico, ad esso concorrono principalmente tre sistemi tampone:

- 1. diidrogenofosfato - idrogenofosfato**
- 2. acido carbonico - idrogenocarbonato**
- 3. proteine - anioni proteinato**

Il pH del sangue deve essere mantenuto entro limiti abbastanza rigidi. Il valore normale nel sangue arterioso è **7.41**: già a valori inferiori a **7.38** e superiori a **7.45**, i patologi parlano rispettivamente di **acidosi** e **alcalosi**. Se queste condizioni non vengono compensate, si può andare incontro a tutta una serie di manifestazioni patologiche, fino al coma. Valori di pH inferiori a **7** e superiori a **7.8** sono incompatibili con la vita.

1. Il tampone fosfato funziona attraverso il seguente equilibrio:



La  $K_a$  relativa a questo equilibrio ( $K_a$  dell'acido fosforico) è  $6.3 \times 10^{-8}$ . La  $pK_a$  di questo tampone (7.2) è molto prossima al pH fisiologico del sangue e il suo potere tampone è pertanto abbastanza elevato.

2. L'equilibrio del tampone "bicarbonato" è il seguente:



La  $pK_a$  dell'acido carbonico è 6.1; a pH 7.4 il rapporto delle concentrazioni della coppia acido-base è quindi circa 0.05 (in un litro di sangue vi sono infatti 1.2-1.4 millieq. di acido carbonico e 24-28 millieq. di idrogenocarbonato). Il potere tampone di questa coppia è al limite dell'efficienza, tuttavia il tampone bicarbonato si trova in una posizione del tutto speciale, in quanto i suoi due componenti sono sotto stretta regolazione da parte di due processi omeostatici fisiologici: respirazione e funzione renale. Attraverso il controllo della respirazione polmonare (iperventilazione e ipoventilazione) può essere controllata la concentrazione della  $\text{CO}_2$  sciolta nel sangue e quindi, in pratica, la concentrazione dell'acido carbonico. L'anidride carbonica in soluzione è infatti in equilibrio con l'acido carbonico secondo la reazione:

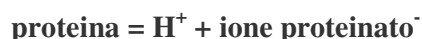


A  $37^\circ\text{C}$ , la costante di "associazione" della reazione,  $K_{\text{ass}} = [\text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{CO}_2]$ , è circa  $1.7 \times 10^{-3}$ .

Parallelamente, il rene può regolare la concentrazione degli ioni monoidrogenocarbonato reimmessi in circolo, attraverso il bilanciamento dei processi di sintesi di acido carbonico (catalizzata dalla anidraasi carbonica tubolare a spese della CO<sub>2</sub> prodotta nel catabolismo ossidativo) e di controllo dell'escrezione urinaria di ioni H<sup>+</sup> o HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>:



3. Anche il contributo delle proteine plasmatiche, tra cui è fondamentale quello dell'emoglobina, non è indifferente. Grazie ai numerosi gruppi ionizzabili con proprietà acido-base dei loro residui amminoacidici laterali, le proteine svolgono un'importante attività tampone, secondo l'equilibrio:



... e per chi ha tempo per "riflettere"

### ● Calcolo "esatto" del pH

Fin dall'inizio di questo "capitolo" abbiamo sottolineato che le soluzioni tampone sono soluzioni contenenti una coppia acido-base coniugata. Ben presto abbiamo anche osservato che il rapporto [acido debole] : [base coniugata] deve collocarsi entro determinati limiti, affinché la soluzione possa svolgere in maniera adeguata la propria funzione tampone. Tuttavia, per quanto riguarda il calcolo del pH, abbiamo usato invariabilmente l'equazione 1.1, fuori e dentro "l'intervallo tampone", e avevamo fatto lo stesso nel corso della titolazione di un acido debole, anche nelle condizioni "estreme": all'inizio e in prossimità del punto di equivalenza.

Ora, il problema è che la 1.1 è, ovviamente, una formula approssimata. Dobbiamo quindi chiederci se sia stato sempre "lecito" l'uso che ne abbiamo fatto. È possibile che nelle condizioni estreme si siano fatte, senza rendercene conto, approssimazioni grossolane nel calcolo del pH?

Iniziamo la nostra discussione, partendo da un caso "limite" per un tampone: la base coniugata presente in soluzione deriva unicamente dalla dissociazione dell'acido debole. La formula approssimata per il calcolo del pH in questo caso è ormai familiare:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_A \cdot C_a} \quad (1.2)$$

Così come le due approssimazioni contenute in essa:

**1) [acido] = C°a**

**2) H<sup>+</sup> proviene unicamente dall'acido**

Confrontiamo questa formula con quella, altrettanto familiare, che si usa per le soluzioni tampone:

$$[H^+] = K_A \frac{C_a^0}{C_b^0} \quad (\text{un altro modo di scrivere la } \mathbf{1.1})$$

Peraltro, questa equazione mette in evidenza l'approssimazione contenuta in essa: le concentrazioni dell'acido e della base sono quelle analitiche e non quelle all'equilibrio.

Se la base coniugata presente in soluzione proviene unicamente dalla dissociazione dell'acido debole,  $C_b^0 = [H^+]$  e quindi:

$$[H^+]^2 = K_A \cdot C_a^0 \quad (\mathbf{1.3})$$

Ovvero, si ottiene la formula approssimata per gli acidi deboli.

C'è quindi da aspettarsi che le due approssimazioni contenute nella 1.2, siano contenute anche nella 1.1. E in effetti lo sono, come abbiamo già sottolineato.

A questo punto, presi dalla disperazione, ci chiediamo: "Qual è allora la formula per il calcolo *esatto* del pH delle soluzioni tampone?"

Ovviamente esiste una formula esatta anche per le soluzioni tampone. Tuttavia, prima di proporla, occorre valutare se e quando valga la pena utilizzarla.

Nel caso della dissociazione di un acido debole, la [base coniugata] dipende dalla concentrazione dell'acido e il suo rapporto con la [acido debole] (ovvero il grado di dissociazione) aumenta, come sappiamo, con la diluizione della soluzione. Nel caso di una soluzione tampone, la base coniugata viene aggiunta come sale (oppure si forma in quantità stechiometrica in seguito all'aggiunta di una base forte). Nell'equilibrio generico:



l'aumento della [A<sup>-</sup>] sposta l'equilibrio a sinistra e la [HA] si approssima sempre più alla C°a. Quindi, nel caso di una soluzione tampone, la 1a approssimazione diventa assai meno influente: si ampliano infatti i limiti di validità della formula approssimata.

La 2° approssimazione potrebbe avere invece un rilievo nel caso di tamponi molto diluiti, specialmente qualora la differenza di concentrazione fra acido e base coniugata fosse molto elevata.

È tuttavia necessario, a questo punto, fare alcune considerazioni di ordine pratico. Nelle comuni tecniche del laboratorio di biochimica, il pH dei tamponi impiegati è compreso generalmente in un intervallo di  $\pm 3$  unità rispetto alla neutralità, con concentrazioni comprese fra 0.2 e 0.01 M. Peraltro, non avrebbe senso usare tamponi a concentrazione inferiore a 1 mM (dite voi perché). In sostanza, il problema del calcolo "esatto" del pH di un tampone si porrebbe solo raramente, per acidi (o basi) di media forza ( $pK_a < 3$  o  $> 11$ ) e riguarderebbe unicamente la 1a approssimazione.

### ● La formula "esatta"

Nonostante si possa fare a meno di conoscerla, qualcuno, incline al "perfezionismo" o magari solo per valutare il grado di approssimazione dei propri calcoli, potrebbe chiedere quale sia infine la panacea che risolve tutti i problemi.

La formula esatta è ancora un'equazione di terzo grado, molto simile a quella che già conosciamo. La si può derivare nel modo consueto (vedi il "box" nel capitolo sugli acidi deboli), attraverso la  $K_a$ , il bilancio delle cariche e il bilancio delle masse. Occorre tener presente che in tal caso, il bilancio delle masse deve comprendere anche la concentrazione della base aggiunta. Fatte le opportune sostituzioni, dopo semplici passaggi algebrici, dal sistema si arriva alla seguente equazione:

$$[H^+]^3 + (C_b^0 + K_A) [H^+]^2 + (-K_A C_a^0 - K_W) [H^+] - K_A K_W = 0 \quad (1.4)$$

che ha validità generale per qualsiasi soluzione contenente una coppia acido-base coniugata, monoprotica. È proprio in questo contesto, più che per le soluzioni tampone, che essa trova applicazione.

Analogamente a quanto abbiamo fatto nel caso degli acidi deboli, anche questa equazione può essere abbassata di un grado, considerando trascurabile il prodotto  $K_W$   $K_a$ :

$$[H^+]^2 + (C_b^0 + K_A) [H^+] - K_A \cdot C_a^0 = 0 \quad (1.5)$$

Si noti che abbiamo anche considerato  $K_W$  trascurabile rispetto a  $K_a C_a^0$ .

Per valutare l'approssimazione implicita nella formula 1.1 si risolva il seguente problema mediante la 1.5:

**Calcolare il pH di una soluzione tampone preparata con un acido debole 0.1 M e la sua base coniugata 0.01 M (Ka acido = 10<sup>-3</sup>).**

Risposta

**2.23 contro 2.00 con la formula approssimata.**

## ● Il Potere tampone 2

Quando abbiamo descritto quantitativamente il potere tampone di una soluzione, abbiamo dato due definizioni ed abbiamo usato la seconda a scopi illustrativi. In realtà, esiste una terza definizione, assai affine alla prima, ma basata sulla variazione del pH in seguito ad aggiunte di **quantità infinitesime** di un acido o una base forte. Questa definizione, che è da considerarsi la più rigorosa delle tre, ha la seguente espressione matematica:

$$p.t. = \frac{1}{V} \frac{\delta \text{equiv.}}{\delta \text{pH}} \quad (1.6)$$

V indica il volume in litri;  $\delta \text{equiv./V}$  è pertanto la variazione infinitesima della concentrazione della base (o dell'acido) aggiunta.

Il potere tampone così definito rappresenta l'inverso del differenziale della curva di titolazione in ciascun punto dello stato di avanzamento della stessa. Una curva di titolazione riporta infatti il pH in funzione degli equivalenti di base aggiunta. Più piatta è la curva (pendenza  $\rightarrow 0$ ), maggiore è il potere tampone (inverso della pendenza  $\rightarrow \infty$ ). Per chiarire il concetto, lo si potrebbe definire "potere tampone istantaneo".

In base a questa nuova definizione, potete determinare il potere tampone di una soluzione calcolando il pH per una coppia di valori dati delle concentrazioni dell'acido e della base e per una nuova coppia dopo l'aggiunta, ad esempio, di 10<sup>-6</sup> equivalenti di base (10<sup>-6</sup> è sufficientemente piccolo per poter essere considerato infinitesimo in rapporto alle concentrazioni dell'acido e della base). Fate infine il rapporto tra 10<sup>-6</sup> e  $|\text{pH}_1 - \text{pH}_2|$ . Ovviamente, percorrendo questa via, è necessario fare un calcolo accurato dei valori dei due pH, utilizzando e "portandosi dietro" diversi decimali. Si può tuttavia dimostrare che l'equazione 1.6 può essere trasformata nella 1.7, di più facile impiego, essendo espressa in termini di concentrazioni dell'acido e della base:

$$p.t. = \frac{2.3 C_a C_b}{C_a + C_b} \quad (1.7)$$

Ca e Cb indicano rispettivamente la concentrazione dell'acido e della base coniugata.

## Esercizi

1. Con la nuova definizione di potere tampone, calcolare il potere tampone di una soluzione di acido acetico 0.1 M.

Risposta

2. Calcolare il potere tampone di una soluzione ammoniacale / cloruro di ammonio 0.4 + 0.4 M.

Risposta

**0.460**

### • Soluzioni di acidi e basi forti

Ritenete che le soluzioni di acidi o basi forti abbiano proprietà tampone? Provate a calcolare il potere tampone di una soluzione di HCl 0.1 M. Confrontatelo con quello dell'acido acetico 0.1 M. Suggeste qualche ragione per cui queste soluzioni non trovano impiego come soluzioni tampone, se non in casi eccezionali.

### • Equazione di Henderson-Hasselbalch

Avrete forse notato che, nonostante la lunga carrellata sulle soluzioni tampone, non ho mai menzionato la nota equazione di H-H. In effetti ho una certa antipatia per questa formula per il calcolo del pH delle soluzioni tampone, per diversi motivi. Prima di tutto impone uno sforzo di memoria e comunque viene mal ricordata dagli studenti, che spesso confondono il segno fra pK e log, oppure invertono le concentrazioni delle due specie. In secondo luogo non apre la mente a certe considerazioni sugli equilibri acido-base. Spesso ne vengono presentate due versioni, una per il pH e una per il pOH; inoltre si parla di  $K_a$ ,  $K_b$ , sali, etc. Infine: è possibile che addirittura in due siano diventati famosi per la banale trasformazione logaritmica di un'equazione tanto elementare, quanto esemplare, come la 1.1?

**In definitiva, è preferibile dimenticarla!**