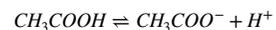
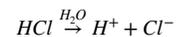


EQUILIBRI ACIDO-BASE IN SOLUZIONE ACQUOSA

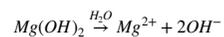
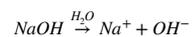
DEFINIZIONE DI ACIDO E DI BASE

Definizione di Arrhenius (1887; premio Nobel per la chimica nel 1903)

Acido è una sostanza che in acqua genera ioni H^+ (protoni)



Base è una sostanza che in acqua genera ioni OH^- (ioni idrossido)

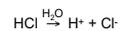


La teoria di Arrhenius presenta due grandi limitazioni:

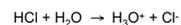
- 1) Lo ione H^+ presenta una densità di carica molto elevata, perché ha una carica positiva distribuita su una superficie molto piccola. Lo ione H^+ quindi non può esistere come tale in acqua, infatti esiste nella forma idratata H_3O^+ , chiamato ione ossonio (o idrossonio o idronio), e questo a sua volta è circondato da altre tre molecole di acqua.

N.B. Anche se per semplicità scriveremo H^+ , vogliamo sempre intendere lo ione H^+ idratato, H_3O^+ .

Quindi la reazione di dissociazione dell'acido cloridrico indicata come

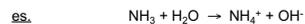


non è proprio corretta, ma è più realistica come



Quindi un acido, più che una sostanza in grado di generare protoni, è una sostanza capace di trasferire un protone ad un'altra specie, in questo caso H_2O .

- 2) Ci sono sostanze che neutralizzano gli acidi, quindi sono sostanze basiche, che non contengono, e quindi non possono generare ioni OH^-

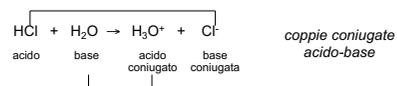


Definizione di Lowry- Brønsted, che la enunciarono nel 1923 indipendentemente l'uno dall'altro

Acido è una sostanza che ha tendenza a donare ioni H^+

Base è una sostanza che ha tendenza ad accettare ioni H^+

Quindi una specie (acido) può cedere un protone solo se c'è un'altra specie (base) in grado di accettarlo.

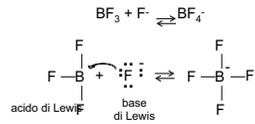


Teoria di Lewis

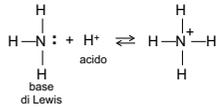
Un **acido** secondo Lewis è una sostanza capace di accettare una coppia di elettroni di non legame

Una **base** secondo Lewis è una sostanza che può donare una coppia di elettroni di non legame

es.



L'ammoniaca è una base di Lewis ed è anche una base secondo Brønsted.

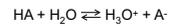


L'H⁺ acido secondo Arrhenius e secondo Brønsted, è anche un acido secondo Lewis, perché accetta una coppia di elettroni di non legame

Forza degli acidi e delle basi

Tornando alla definizione di Brønsted, la capacità di un acido di cedere protoni dipende anche dalla tendenza ad acquistare protoni dell'altro componente.

È ovvio quindi che per poter confrontare la forza relativa degli acidi, dobbiamo riferirci ad una unica base. La base di riferimento è l'acqua.



per un generico acido HA, la forza acida è data dal valore della costante di questo equilibrio

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

questa espressione può essere semplificata tenendo conto che la [H₂O] è pressoché costante, perché in grande eccesso rispetto alla concentrazione dell'acido (la quantità di acqua che prende parte alla reazione è trascurabile)

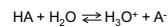
la concentrazione molare dell'acqua è

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1000 \text{ g/l} / 18 \text{ g/mol} = 55.5 \text{ M}$$

questo valore costante può essere inglobato nella costante di equilibrio

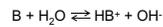
$$K_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a \quad \text{costante di ionizzazione dell'acido}$$

- ♦ più è elevato il valore di K_a più l'acido è forte, cioè più tende a dissociarsi
- ♦ più è piccolo il valore di K_a più l'acido è debole, cioè meno tende a dissociarsi



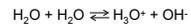
Più un acido è forte, più la sua base coniugata è debole: se HA ha una forte tendenza a cedere un protone, la sua base coniugata A⁻ ha una debole tendenza ad acquistare un protone da H₃O⁺

Analogamente per le basi



$$K_{eq} [H_2O] = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]} = K_b \quad \text{costante di ionizzazione della base}$$

Autoionizzazione o autoprotolisi dell'acqua



$$K_{eq} [H_2O] = [H_3O^+][OH^-] = K_w \quad \text{prodotto ionico dell'acqua}$$

a 25 °C $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ e $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$

Acido	Reazione	K_a
acido acetico	$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$	$1.8 \cdot 10^{-5}$
acido carbonico	$CO_2 + 2 H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-$	$4.2 \cdot 10^{-7}$
ione bicarbonato	$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-}$	$4.8 \cdot 10^{-11}$
acido cianidrico	$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$	$4.9 \cdot 10^{-10}$
acido cloridrico	$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$	grandissimo
acido cloroacetico	$CH_2ClCOOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_2ClCOO^-$	$1.4 \cdot 10^{-3}$
acido fluoridrico	$HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$	$6.8 \cdot 10^{-4}$
acido formico	$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCOO^-$	$1.8 \cdot 10^{-4}$
acido fosforico	$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^-$	$7.5 \cdot 10^{-3}$
ione fosfato bivalente	$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-}$	$6.2 \cdot 10^{-8}$
ione fosfato monovalente	$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-}$	$1.0 \cdot 10^{-12}$
acido nitrico	$HNO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^-$	grandissimo
acido nitroso	$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^-$	$4.5 \cdot 10^{-4}$
acido perclorico	$HClO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + ClO_4^-$	grandissimo
acido solforico	$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$	$1.1 \cdot 10^{-3}$
ione solfato	$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-14}$
acido solforico	$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$	grandissimo
ione solfato acido	$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$

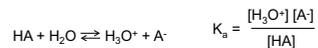
* Tutti gli acidi in cui l'atomo centrale è più elettronegativo dell'ossigeno sono completamente ionizzati in soluzione acquosa; non è quindi possibile valutare in tale ambiente la costante di ionizzazione dei loro protoni.

Acido	Reazione	K_a
ammoniacale	$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + OH^-$	$5.6 \cdot 10^{-10}$
anilina	$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^-$	$4.3 \cdot 10^{-10}$
idrossina	$N_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons N_2H_5^+ + OH^-$	$9.8 \cdot 10^{-7}$
idrossidi di potassio	$KOH \rightleftharpoons K^+ + OH^-$	grandissimo
idrossidi di sodio	$NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$	grandissimo
piridina	$C_5H_5N + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH^+ + OH^-$	$1.8 \cdot 10^{-9}$
metilammina	$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$	$5.2 \cdot 10^{-4}$
dimetilammina	$(CH_3)_2NH + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_2NH_2^+ + OH^-$	$1.2 \cdot 10^{-3}$
trimetilammina	$(CH_3)_3N + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_3NH^+ + OH^-$	$8.1 \cdot 10^{-4}$

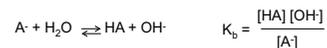
L'equilibrio di autoprotolisi dell' H_2O ci permette di stabilire quando una soluzione è acida o basica

$[H_3O^+] = [OH^-]$	soluzione neutra
$[H_3O^+] > [OH^-]$	soluzione acida
$[H_3O^+] < [OH^-]$	soluzione basica

Relazione tra K_a e K_b di una coppia coniugata acido-base



La forza della base coniugata A^- è data sempre dal confronto con l'acqua, cioè dalla costante del seguente equilibrio



Moltiplicando K_a per K_b

$$K_a K_b = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = [H_3O^+][OH^-]$$

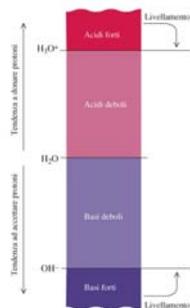
cioè $K_a K_b = K_w$

Tabella 14.1 K_a e K_b di alcune coppie coniugate acido-base

K_a	K_b
HCO ₃ ⁻	> 1
HBr	> 1
H ₂ SO ₄	> 1
HCl	> 1
HNO ₃	> 1
H ₂ O ^(*)	1
HSO ₄ ⁻	2,0 · 10 ⁻²
SO ₂	1,7 · 10 ⁻²
H ₂ PO ₄ ⁻	7,5 · 10 ⁻³
CH ₃ COOH	1,6 · 10 ⁻³
HF	7,1 · 10 ⁻⁴
HNO ₂	4,5 · 10 ⁻⁴
HCOOH	2,1 · 10 ⁻⁴
CH ₃ COOH	1,8 · 10 ⁻⁵
Al(H ₂ O) ₆ ³⁺	1,3 · 10 ⁻⁵
CO ₂	4,2 · 10 ⁻⁷
H ₂ S	1,0 · 10 ⁻⁷
H ₂ PO ₄ ⁻	6,0 · 10 ⁻⁸
HSO ₃ ⁻	5,6 · 10 ⁻⁸
HCO	3,2 · 10 ⁻⁸
H ₂ BO ₃	6,0 · 10 ⁻¹⁰
NH ₄ ⁺	5,6 · 10 ⁻¹⁰
HCN	4,0 · 10 ⁻¹⁰
HCO ₂ ⁻	4,8 · 10 ⁻¹¹
H ₂ O ₂	2,6 · 10 ⁻¹²
HPO ₄ ²⁻	4,4 · 10 ⁻¹³
HS ⁻	1,1 · 10 ⁻¹³
H ₂ O ^(*)	1,0 · 10 ⁻¹⁴
CH ₃ OH	< 10 ⁻¹⁴
NH ₃	< 10 ⁻¹⁴
OH ⁻	< 10 ⁻¹⁴
H ₂	< 10 ⁻¹⁴
CO ₃ ²⁻	< 10 ⁻¹⁴
Br ⁻	< 10 ⁻¹⁴
HSO ₃ ⁻	< 10 ⁻¹⁴
Cl ⁻	< 10 ⁻¹⁴
NO ₂ ⁻	< 10 ⁻¹⁴
H ₂ P ^(*)	1,0 · 10 ⁻¹⁴
SO ₃ ²⁻	5,0 · 10 ⁻¹³
HSO ₃ ⁻	5,9 · 10 ⁻¹³
H ₂ PO ₄ ⁻	1,3 · 10 ⁻¹²
C ₆ H ₅ COOH	7,1 · 10 ⁻¹²
F ⁻	1,4 · 10 ⁻¹¹
NO ₂ ⁻	2,2 · 10 ⁻¹¹
HCOO ⁻	4,8 · 10 ⁻¹¹
CH ₃ COO ⁻	5,6 · 10 ⁻¹⁰
Al(OH)(H ₂ O) ₅ ²⁺	7,7 · 10 ⁻¹⁰
HCO ₂ ⁻	2,4 · 10 ⁻⁹
HS ⁻	1,0 · 10 ⁻⁷
HPO ₄ ²⁻	1,7 · 10 ⁻⁷
SO ₃ ²⁻	1,8 · 10 ⁻⁷
CO ²⁻	3,1 · 10 ⁻⁷
H ₂ BO ₃	1,7 · 10 ⁻⁹
NH ₃	1,8 · 10 ⁻⁹
CN ⁻	2,5 · 10 ⁻⁵
CO ₃ ²⁻	2,1 · 10 ⁻⁴
HO ₂ ⁻	3,8 · 10 ⁻⁵
PO ₄ ³⁻	2,3 · 10 ⁻⁵
S ²⁻	9,1 · 10 ⁻⁷
OH ^(*)	1
CH ₃ O ⁻	> 1
NH ₂ ⁻	> 1
O ²⁻	> 1
F ⁻	> 1

^(*) I valori di K_a (H₂O^(*)) = K_a (H₂O) = 1 e di K_b (H₂O) = K_b (H₂O) = 1,0 · 10⁻¹⁴ sono stati calcolati a partire da K_w = 1,0 · 10⁻¹⁴. In alcuni casi la concentrazione delle specie standard di riferimento del solvente è 1 mol · dm⁻³, e pertanto K_a (H₂O) è parso uguale a K_b . Con questa convenzione K_a (H₂O) = K_a (H₂O) = K_b (H₂O) = K_b (H₂O) = 1,0 · 10⁻¹⁴. Naturalmente K_a e K_b di tutti gli altri acidi e basi sono misurate nel capitolo 14 che riguarda i calcoli stechiometrici.

Effetto livellante dell'acqua



H₃O⁺ è l'acido più forte che può esistere in acqua, quindi per tutti gli acidi che hanno una $K_a > 1$, l'equilibrio di dissociazione è completamente spostato verso destra.

Non si può quindi distinguere tra la forza di questi acidi, almeno in acqua. Per poterlo fare dovremmo cambiare riferimento

Definizione di pH

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

Si applica questa scala logaritmica per avere dei numeri maneggevoli, rispetto ai valori in genere molto piccoli delle concentrazioni, che hanno esponenti negativi

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

Quindi, ad esempio

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ M} \quad \text{pH} = -\log 1 = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ M} \quad \text{pH} = -\log 10^{-3} = 3$$

$$\text{Se } \text{pH} = 4.8 \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4.8} = 1.6 \cdot 10^{-5}$$

Se la soluzione è neutra, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ $\text{pH} = 7$

Se la soluzione è acida, $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-] > 10^{-7}$ $\text{pH} < 7$

Se la soluzione è basica, $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-] < 10^{-7}$ $\text{pH} > 7$



Sostanza	pH	Sostanza	pH
HCl conc. (37% in peso)	~ -1,1	latte	6,9
soluzione 1 M di HCl	0,0	acqua pura (distillata)	7,0
succhi gastrici	1,4	sangue	7,4
succo di limone	2,1	soluzione di bicarbonato di sodio	8,5
succo di arancio	2,8	soluzione di borace	9,2
vino	3,5	acqua di calce	10,5
succo di pompelmo	4,1	ammoniaca per usi domestici	11,9
caffè nero	5,0	soluzione 1 M di NaOH	14,0
urina	6,0	soluzione satura di NaOH	~15,0
pioggia	6,5		

Poiché $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$ deve essere sempre soddisfatto

$$-\log ([\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]) = -\log K_w$$

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] - \log [\text{OH}^-] = -\log 10^{-14}$$

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

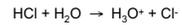
noto l'uno si può ricavare l'altro.

Anche per le $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e $[\text{OH}^-]$, nota l'una si ricava l'altra dal prodotto ionico dell'acqua

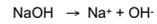
Calcolo del pH per acidi forti e basi forti

Acidi forti: HCl, HBr, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄

Basi forti: NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, LiOH



si dissociano completamente



Per soluzioni di acidi e basi forti concentrate ($c > 10^{-6}$ M), si può trascurare il contributo da parte dell'autoionizzazione dell'acqua alle concentrazioni di $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e $[\text{OH}^-]$.

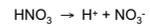
Quindi abbiamo:

per l'acido forte $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}] = c_a$ $\text{pH} = -\log c_a$

per la base forte $[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = c_b$ $\text{pOH} = -\log c_b$

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

es. Calcolare il pH, la $[\text{H}^+]$ e la $[\text{OH}^-]$ di una soluzione di HNO₃ 0.015 M.

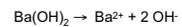


$$[\text{H}^+] = [\text{HNO}_3] = 0.015 \text{ M}$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad [\text{OH}^-] = 10^{-14} / [\text{H}^+] = 6.7 \times 10^{-13}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 1.82$$

es. Calcolare il pH di una soluzione 0.0025 M di Ba(OH)₂.

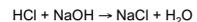


$$[\text{OH}^-] = 2 [\text{Ba(OH)}_2] = 0.0050 \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 2.30$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11.70$$

Mescolando soluzioni di acido forte e di base forte si hanno **reazioni di neutralizzazione**



in forma ionica $\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

ossia $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Se le quantità di acido e di base sono uguali, il pH sarà neutro, altrimenti dipenderà dal reagente in eccesso

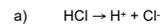
es. Si hanno due recipienti A e B contenente ciascuno 500 ml di acqua pura.

a) Calcolare il pH nel recipiente A dopo l'aggiunta di 0.45 g di HCl.

b) Calcolare il pH nel recipiente B dopo l'aggiunta di 1.3 g di NaOH.

c) Calcolare il pH dopo aver mescolato la soluzione A e la soluzione B.

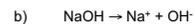
(P.A.: H= 1.0; Cl=35.5; Na=23.0, O=16.0)



$$0.45 \text{ g} / 36.5 \text{ g/mol} = 0.012 \text{ mol di HCl}$$

$$0.012 \text{ mol} / 0.500 \text{ l} = 0.024 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log c_{\text{H}^+} = 1.62$$



$$1.3 \text{ g} / 40 \text{ g/mol} = 0.033 \text{ mol di NaOH}$$

$$0.033 \text{ mol} / 0.500 \text{ l} = 0.066 \text{ M}$$

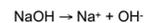
$$\text{pOH} = -\log c_{\text{OH}^-} = 1.18 \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 12.82$$



$$0.012 \quad 0.033 \quad / \quad /$$

$$/ \quad 0.021 \quad 0.012 \quad 0.012$$

Alla fine della reazione abbiamo 0.021 moli di NaOH in un volume totale di 1 l.



$$0.021 \text{ mol} / 1 \text{ l} = 0.021 \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log c_{\text{OH}^-} = 1.68 \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 12.32$$

Calcolo del pH per acidi deboli e basi deboli

Consideriamo un generico **acido debole HA**, con concentrazione iniziale c_a



la sua costante di ionizzazione o costante acida è

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

Per calcolare il pH dobbiamo conoscere la $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Gli ioni H_3O^+ provengono sia dalla dissociazione dell'acido debole, sia dalla autoionizzazione dell'acqua.

Come visto per gli acidi forti, se l'acido è sufficientemente concentrato, la dissociazione dell'acqua è trascurabile, quindi possiamo considerare che tutti gli H_3O^+ presenti in soluzione provengono dall'acido debole.

Allora, in base all'equazione stechiometrica possiamo scrivere

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

quindi

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HA}]}$$

$[\text{HA}] = c_a - [\text{H}_3\text{O}^+]$ cioè la concentrazione dell'acido indissociato, all'equilibrio, è data dalla differenza della concentrazione iniziale e della parte che di è dissociata, che è uguale alla concentrazione di ioni H_3O^+ che si sono formati

Se l'acido è abbastanza debole, ossia è molto poco dissociato ($K_a < 10^{-3}$), e la concentrazione dell'acido è abbastanza elevata ($c_a > 10^{-3}$)

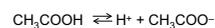
$$[\text{HA}] \approx c_a$$

quindi $K_a \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_a}$ da cui $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \approx K_a c_a$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx \sqrt{K_a c_a}$$

espressione semplificata per calcolare il pH di acidi deboli

Es. Calcolare il pH di una soluzione 0.15 M di acido acetico (CH_3COOH), un acido debole avente $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$.



Poiché $K_a < 10^{-3}$ e $c_a > 10^{-3}$ si può utilizzare l'equazione approssimata

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c_a}$$

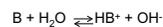
$$[\text{H}^+] = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \cdot 0.15} = 1.64 \times 10^{-3} \quad \text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 2.79$$

Calcoliamo la concentrazione di tutte le specie presenti:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = 1.64 \times 10^{-3}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_a - [\text{H}^+] = 0.15 - 1.64 \times 10^{-3} \approx 0.15$$

Del tutto analoghe le considerazioni per una generica **base debole B**, con concentrazione iniziale c_b



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

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c_b - [OH^-]}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b c_b}$$

espressione semplificata per calcolare il pH di basi deboli, se $K_b < 10^{-3}$ e $c_b > 10^{-3}$

Es. Calcolare il pH di una soluzione 1.12×10^{-2} M di anilina, una base debole avente $K_b = 3.82 \times 10^{-10}$.

Poiché $K_b < 10^{-3}$ e $c_b > 10^{-3}$ si può utilizzare l'equazione approssimata

$$[OH^-] = \sqrt{K_b c_b}$$

$$[OH^-] = \sqrt{3.82 \times 10^{-10} \cdot 1.12 \times 10^{-2}} = 2.07 \times 10^{-6}$$

$$pOH = -\log[OH^-] = 5.68$$

$$pH = 14 - pOH = 8.32$$

Per un acido debole (o per una base debole) si definisce **grado di dissociazione** α il rapporto tra la quantità (molecole, moli, concentrazione) che all'equilibrio si è dissociata, e la quantità iniziale

$$\alpha = \frac{n^\circ \text{ moli dissociate}}{n^\circ \text{ moli iniziali}}$$

In altri termini, il grado di dissociazione è la frazione molare dell'acido che si è dissociato, ossia che ha reagito con l'acqua, e come tale, può assumere valori compresi tra 0 e 1.

$$0 \leq \alpha \leq 1 \quad \text{per } \alpha = 1 \text{ l'acido è forte}$$

dalla seconda dissociazione:



$$K_{a2} = \frac{(9.27 \times 10^{-5} + x)x}{(9.27 \times 10^{-5} - x)} = 5.6 \times 10^{-11}$$

Poiché il valore di K_{a2} è molto basso, l'equilibrio è molto poco spostato verso destra, cioè x è molto piccolo, e sicuramente trascurabile rispetto a 9.27×10^{-5}

$$\frac{(9.27 \times 10^{-5} + x)x}{(9.27 \times 10^{-5} - x)} = \frac{9.27 \times 10^{-5} x}{9.27 \times 10^{-5}} = x = 5.6 \times 10^{-11}$$

quindi $[\text{CO}_3^{2-}] = x = 5.6 \times 10^{-11}$

Calcolo del pH per soluzioni di sali

I sali sono degli elettroliti forti che in acqua si dissociano completamente nei rispettivi ioni.

I cationi e gli anioni generati possono dare **idrolisi**, ossia possono perturbare l'equilibrio di dissociazione dell'acqua influenzando il pH.

Si possono così ottenere soluzioni neutre, acide o basiche.

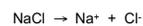
Si distinguono quattro casi

Sali di acido forte e base forte

E.s. NaCl, KBr, BaCl₂, KNO₃, NaClO₄, ecc.

Prendiamo NaCl come esempio

Il sale si dissocia completamente



Entrambi questi ioni non hanno alcuna tendenza a reagire con l'acqua, e quindi **la soluzione sarà neutra**



se questi ioni reagissero con l'acqua formerebbero rispettivamente una base forte ed un acido forte, che in acqua sono completamente dissociati

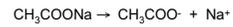


Sali di acido debole e base forte

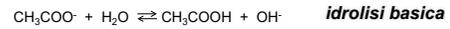
Es. CH_3COONa , KCN , Na_2CO_3 , Na_2S , ecc.

Prendiamo CH_3COONa come esempio ($K_a \text{CH}_3\text{COOH} = 1.8 \times 10^{-5}$)

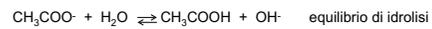
Il sale si dissocia completamente



Lo ione Na^+ non reagisce con l'acqua, mentre lo ione acetato tende a rigenerare l'acido acetico indissociato, essendo questo un acido debole



Nella reazione con acqua si altera l'equilibrio ionico dell'acqua perché vengono consumati ioni H^+ e rimane un eccesso di ioni OH^- , per cui **la soluzione salina sarà basica**.



$$K_i = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad \text{costante di idrolisi}$$

dal prodotto ionico dell'acqua $[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+]$

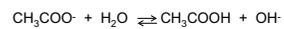
$$K_i = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] K_w}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} \quad \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} = \frac{1}{K_a}$$

$$K_i = \frac{K_w}{K_a} \quad \text{quanto più l'acido è debole, cioè quanto più è piccola } K_a, \text{ tanto più } K_i \text{ sarà grande, cioè tanto più pronunciata sarà l'idrolisi}$$

per esempio per lo ione acetato

$$K_i = \frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.55 \times 10^{-10}$$

Calcolo del pH:



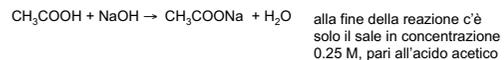
$$K_i = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad \begin{array}{l} [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_s - [\text{OH}^-] \approx c_s \text{ essendo } K_i \text{ molto piccolo} \end{array}$$

$$K_i = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_s}$$

da cui $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_i c_s}$ ed essendo $K_i = K_w / K_a$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} c_s}$$

Es. 100 ml di una soluzione 0.25 M di acido acetico ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) vengono neutralizzati aggiungendo la quantità di NaOH necessaria in grammi. Calcolare il pH della soluzione risultante.

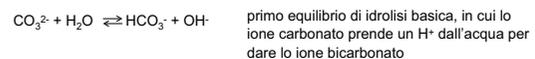


$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} c_s} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} \cdot 0.25} = 1.18 \times 10^{-5}$$

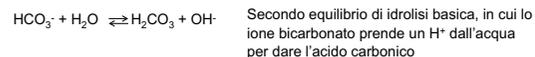
$$\text{pOH} = 4.93 \quad \text{pH} = 9.07$$

Es. Calcolare il pH di una soluzione 0.1 M di Na_2CO_3 , sapendo che per H_2CO_3 $K_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$

Innanzitutto il sale si dissocia $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$



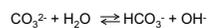
$$K_{1,1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{5.6 \times 10^{-11}} = 1.8 \times 10^{-4}$$



$$K_{1,2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{4.3 \times 10^{-7}} = 2.3 \times 10^{-8}$$

➡ per il calcolo di $[\text{OH}^-]$ possiamo trascurare il contributo del secondo equilibrio

Quindi per il calcolo del pH consideriamo



$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_{a2}} c_s} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{5.6 \times 10^{-11}} \cdot 0.1} = 4.22 \times 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = 2.37 \quad \text{pH} = 11.63$$

Ulteriore quesito: quali sono i valori delle concentrazioni di HCO_3^- e di H_2CO_3

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-] = 4.22 \times 10^{-3}$$

Per la concentrazione di H_2CO_3 dobbiamo considerare il secondo equilibrio

$$K_{1,2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = [\text{H}_2\text{CO}_3] = 2.3 \times 10^{-8}$$

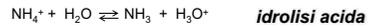
Sali di acido forte e base debole

Es. NH_4Cl cloruro di ammonio

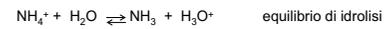
Il sale si dissocia completamente



Lo ione Cl^- non reagisce con l'acqua, mentre lo ione ammonio tende a rigenerare l'ammoniaca indissociata, base debole



Nella reazione con acqua si altera l'equilibrio ionico dell'acqua perché si genera un eccesso di ioni H_3O^+ , per cui **la soluzione salina sarà acida**.



$$K_i = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \text{costante di idrolisi}$$

dal prodotto ionico dell'acqua $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w / [\text{OH}^-]$

$$K_i = \frac{[\text{NH}_3] K_w}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} \quad \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_b} \quad K_i = \frac{K_w}{K_b}$$

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

$$[\text{NH}_4^+] = c_s - [\text{H}_3\text{O}^+] \approx c_s$$

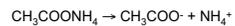
$$K_i = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_s} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_i c_s} \quad \text{ed essendo } K_i = K_w / K_b$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} c_s}$$

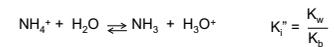
Sali di acido debole e base debole

Es. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ acetato di ammonio

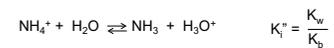
Il sale si dissocia completamente



Ciascuno ione dà luogo al suo equilibrio di idrolisi



Il pH dipenderà da quale dei due equilibri è più spostato verso destra, ossia da quale costante di idrolisi è più grande



- se $K_a > K_b$ $K_1' < K_1''$ la soluzione sarà acida
- se $K_a < K_b$ $K_1' > K_1''$ la soluzione sarà basica
- se $K_a = K_b$ $K_1' = K_1''$ la soluzione sarà neutra

Quest'ultimo è proprio il caso dell'acetato di ammonio, essendo

$$K_a \text{CH}_3\text{COOH} = K_b \text{NH}_3 = 1.8 \times 10^{-5}$$

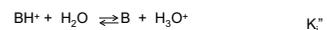
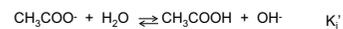
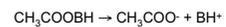
In generale

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_w \frac{K_a}{K_b}}$$

ossia il pH non dipende dalla concentrazione del sale, ma solo dal rapporto tra K_a e K_b

Es. pH di una soluzione 0.1 M di acetato di anilina

$$(K_a \text{CH}_3\text{COOH} = 1.8 \times 10^{-5}, K_b \text{anilina} = 3.8 \times 10^{-10})$$



K_1'' è maggiore di K_1' perché K_a è maggiore K_b , e la soluzione sarà acida

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_w \frac{K_a}{K_b}} = \sqrt{10^{-14} \frac{1.8 \times 10^{-5}}{3.8 \times 10^{-10}}} = 2.18 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.66$$

Calcolo del pH per soluzioni tampone

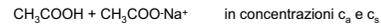
Una **soluzione tampone** è una soluzione che ha la caratteristica di mantenere il pH pressoché costante in seguito all'aggiunta di quantità piccole di acidi o di basi.

Ci sono tre tipi di soluzioni tampone, costituite da:

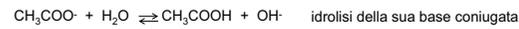
- 1) acido debole + suo sale
- 2) base debole + suo sale
- 3) miscela di sali di acidi poliprotici

1) Soluzione di acido debole + suo sale con base forte

es. acido acetico e acetato di sodio



Vediamo gli equilibri in cui sono coinvolti i due componenti:



$[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx c_a$ in quanto la presenza di uno, essendo un prodotto di reazione dell'altro, inibisce l'equilibrio in cui è coinvolto l'altro

$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx c_s$

Dei due equilibri, così come dell'autoionizzazione dell'acqua, devono essere sempre soddisfatte le espressioni delle relative costanti di equilibrio

consideriamo allora la costante di ionizzazione dell'acido

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

da cui

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

e quindi

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_a}{c_s}$$

ed essendo il volume della soluzione uguale

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{n_a}{n_s}$$

$n_a = n^\circ$ moli acido

$n_s = n^\circ$ moli sale

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_a}{c_s}$$

$$-\log [\text{H}^+] = -\log K_a - \log \frac{c_a}{c_s}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_s}{c_a}$$

equazione di Henderson-Hasselbalch

Es. Calcolare il pH di una soluzione contenente acido formico ($K_a = 2.10 \times 10^{-4}$) alla concentrazione 0.125 M ed il suo sale di sodio alla concentrazione 0.200 M.

$\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$ acido debole + suo sale con base forte = soluz. tampone

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_a}{c_s} \quad [\text{H}^+] = 2.10 \times 10^{-4} \frac{0.125}{0.200} = 1.31 \times 10^{-4} \quad \text{pH} = 3.88$$

Il pH di una soluzione tampone quindi varia a seconda delle concentrazioni dell'acido e del suo anione (il sale).

Perché la soluzione abbia potere tamponante, ossia la capacità di opporsi a variazioni di pH per aggiunte di H^+ o OH^- dall'esterno, deve essere

$$\frac{1}{10} \leq \frac{c_a}{c_s} \leq 10$$

Dall'equazione di Henderson-Hasselbalch questa condizione equivale a

$$pH = pK_a \pm 1$$

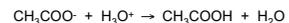
Come funziona un tampone?

Consideriamo l'equilibrio (dinamico) dell'acido debole con la sua base coniugata

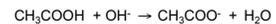


nella soluzione tampone sono presenti sia l'acido debole sia la sua base coniugata in concentrazioni paragonabili

Se si aggiungono ioni H_3O^+ , questi verranno consumati dallo ione acetato generando acido acetico ed acqua, ed il pH risulterà pressoché invariato



Se si aggiungono invece ioni OH^- , questi verranno consumati dall'acido acetico generando ione acetato ed acqua, ed il pH risulterà pressoché invariato



N.B., questo rimane valido per quantità aggiunte limitate, in modo che non venga consumato completamente l'acido o l'anione

Perché una soluzione tampone possa funzionare con la massima capacità di attenuare variazioni di pH nei confronti di aggiunte sia di acidi sia di basi, deve essere $c_a = c_s$

in questo modo si ha l'intervallo massimo di variazioni possibili

Per quanto riguarda il pH, dall'eq. di Henderson-Hasselbalch

$$c_a = c_s \quad pH = pK_a$$

e la soluzione tampone ha il massimo potere tampone

Es. Abbiamo 1 l di soluzione che contiene acido acetico 0.1 M ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) e acetato di sodio 0.1 M.

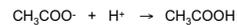
(a) Calcolare il pH prima e dopo l'aggiunta di 10 ml di HCl 0.1 M

Prima dell'aggiunta abbiamo una soluzione tampone con $c_a = c_s$

$$[H^+] = K_a \quad pH = pK_a = -\log K_a = 4.74$$

Aggiungiamo 10 ml HCl 0.1 M $0.1 \text{ mol/l} \cdot 0.010 \text{ l} = 0.001 \text{ mol}$

HCl è un acido forte \Rightarrow moli H^+ = moli HCl



i	0.1		0.1
agg.		0.001	
f	0.1-0.001	/	0.1+0.001

ho ancora una soluzione tampone, di cui calcolo il pH, considerando che $n_a = 0.101$ e $n_s = 0.099$

$$[H^+] = K_a \frac{c_a}{c_s} \quad [H^+] = 1.8 \times 10^{-5} \frac{0.101}{0.099} = 1.836 \times 10^{-5}$$

pH = 4.74 !!! il pH è rimasto praticamente identico

Vediamo se avessimo aggiunto la stessa quantità di HCl ad 1 l di acqua pura, cioè a pH 7. Trascuriamo la variazione di volume dovuta all'aggiunta.

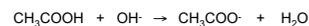
$$[HCl] = 0.001 \text{ mol} / 1 \text{ l} = 0.001 \text{ M} \quad pH = -\log c = 3$$

Vuol dire che avremmo avuto una variazione di pH da 7 a 3, cioè di 4 unità; la soluzione quindi sarebbe diventata 10.000 volte più acida di quella di partenza!

(b) Calcolare il pH dopo l'aggiunta di 5 ml di KOH 2.0 M

2.0 mol/l $0.005 \text{ l} = 0.010 \text{ mol}$

KOH è una base forte \Rightarrow moli OH^- = moli KOH



i	0.1		0.1
agg.		0.010	
f	0.1-0.010	/	0.1+0.010

ho ancora una soluzione tampone con $n_a = 0.090$ e $n_s = 0.110$

$$[H^+] = K_a \frac{c_a}{c_s} \quad [H^+] = 1.8 \times 10^{-5} \frac{0.090}{0.110} = 1.473 \times 10^{-5}$$

pH = 4.83 il pH è variato di 0.09 unità

Se avessimo aggiunto la stessa quantità di KOH ad 1 l di acqua a pH 7,

$$[\text{KOH}] = 0.010 \text{ mol} / 1\text{l} = 0.010 \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log c = 2 \quad \text{pH} = 12$$

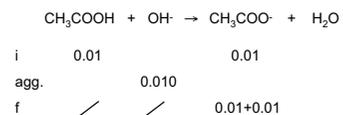
Il pH quindi sarebbe aumentato di 5 unità! La soluzione quindi sarebbe stata 100.000 volte più basica

Una caratteristica della soluzione tampone è quella di non variare il pH in seguito a diluizione.

Diluendo la soluzione infatti si ha la stessa variazione sia sulla concentrazione dell'acido che sulla concentrazione del suo anione, il sale, per cui il rapporto c_a/c_b rimane invariato, ed anche la $[\text{H}^+]$.

N.B. non rimane invariata però la capacità tamponante!

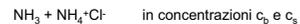
Es. prendiamo il tampone precedente ma con acido acetico e acetato di sodio 0.01 M, e supponiamo di fare la stessa aggiunta di 5 ml di KOH 2.0 M.



non abbiamo più una soluzione tampone, ma.....

2) Soluzione di base debole + suo sale con acido forte

es. ammoniaca e cloruro di ammonio



Vediamo gli equilibri in cui sono coinvolti i due componenti:



$$[\text{NH}_3] = c_b$$

$$[\text{NH}_4^+] = c_s$$

Dei due equilibri, così come dell'autoionizzazione dell'acqua, devono essere sempre soddisfatte le espressioni delle relative costanti di equilibrio

consideriamo la costante di ionizzazione della base

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

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

e quindi
$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{c_b}{c_s}$$

ed essendo il volume della soluzione uguale

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{n_b}{n_s} \quad \begin{array}{l} n_b = n^\circ \text{ moli base} \\ n_s = n^\circ \text{ moli sale} \end{array}$$

Es. 500 ml di NH_3 0.6M ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$) sono mescolati con 500 ml di HCl 0.2 M.

Calcolare il pH della soluzione finale



$$\text{NH}_3 \quad 0.6 \text{ mol/l } 0.5 \text{ l} = 0.3 \text{ mol}$$

$$\text{HCl} \quad 0.2 \text{ mol/l } 0.5 \text{ l} = 0.1 \text{ mol}$$



$$i \quad 0.3 \quad 0.1 \quad /$$

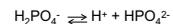
$$f \quad 0.3-0.1 \quad / \quad 0.1$$

soluzione tampone (1l totale) in cui ci sono 0.2 moli di NH_3 e 0.1 moli di NH_4Cl

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{c_b}{c_s} \quad [\text{OH}^-] = 1.8 \times 10^{-5} \frac{0.2}{0.1} = 3.6 \times 10^{-5} \quad \text{pOH} = 4.44$$
$$\text{pH} = 9.56$$

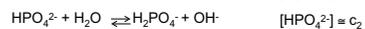
3) Soluzione di sali di acidi poliprotici

es. Consideriamo la seconda dissociazione dell'acido fosforico



per cui
$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \quad [\text{H}^+] = K_{a2} \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

Se sono presenti entrambi i sali NaH_2PO_4 a concentrazione c_1 e Na_2HPO_4 a concentrazione c_2



$$[\text{H}^+] = K_{a2} \frac{c_1}{c_2}$$