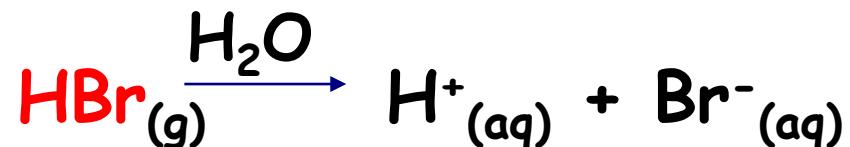


Acidi e Basi

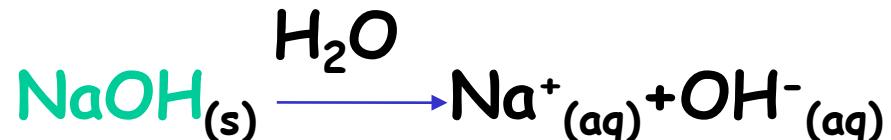
- importanti classi di sostanze: molte reazioni chimiche sono reazioni acido-base
 - danno reazioni veloci che raggiungono l'equilibrio
 - sostanze elettrolitiche: in H_2O si dissociano in ioni
 - soluzioni in H_2O di acidi o basi (o sali) conducono elettricità
-

Definizione di Arrhenius - 1886

Acidi: in H_2O danno ioni H^+ o meglio H_3O^+ :



Basi: in H_2O danno ioni OH^- :



Acidi forti: proprietà

- In genere: sostanze **molecolari covalenti**
- Elettroliti forti: **completamente dissociati** in H_2O

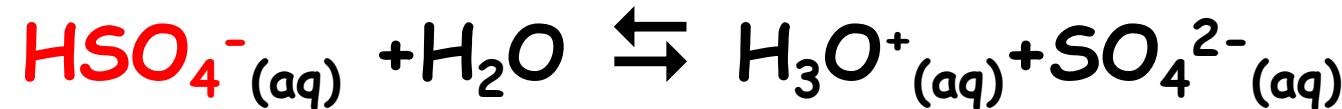
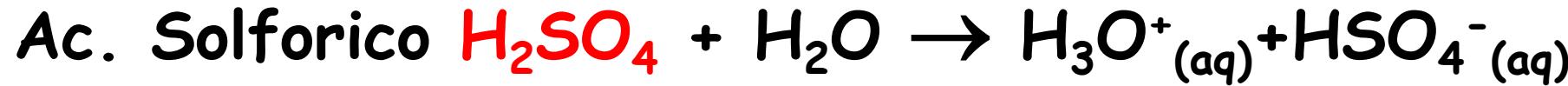
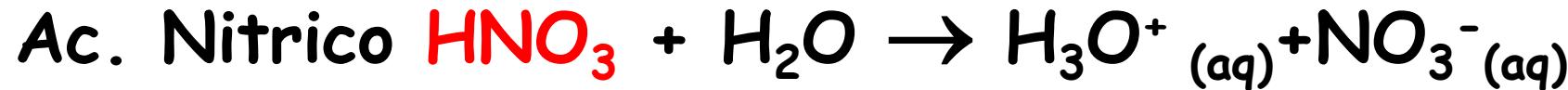
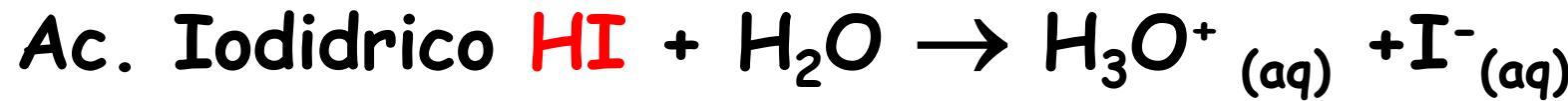
Esempio **HCl** $T_{\text{fus}} = -112 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{eb}} = -84 \text{ }^{\circ}\text{C}$



Reazione completa

$\text{HCl}_{(\text{acq., conc})}$: HCl 37% in peso (azeotr.di max): a $15 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim 450 \text{ L di}$
 $\text{HCl}_{(\text{g})}$ si sciolgono $\Rightarrow 1 \text{ L di soluz. acq.} (\sim 20 \text{ M, d} = 1.186 \text{ g/ml})$

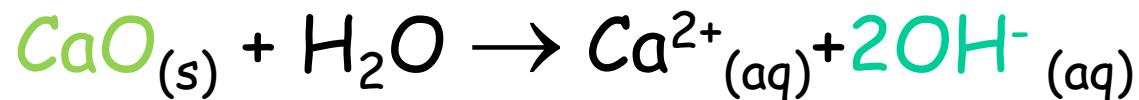
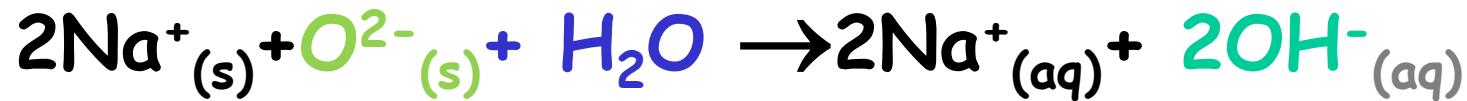
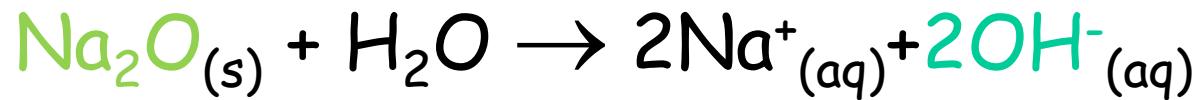
Acidi forti: esempi



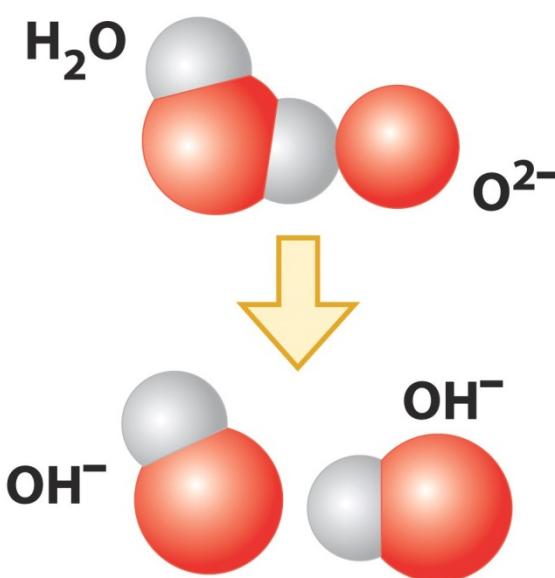
Reazioni “completamente” spostate a destra
(salvo l’ultima, che è d’equilibrio).

Basi forti: proprietà

- Sostanze ioniche: idrossidi e ossidi del 1° e 2° gruppo



Elettroliti forti: la parte che si scioglie, è completamente dissociata in H_2O (reazione completa), come per tutti i sali.



Acidi e Basi – Definiz. di Brønsted-Lowry, 1923

Acido: donatore di protoni (ad un accettore di protoni)

Base: accettore di protoni (da un donatore di protoni)

- Si evidenzia la natura acida o basica di una sostanza facendola reagire con un opportuno partner.
- Definizione non vincolata alla presenza di un dato solvente

Esempi :



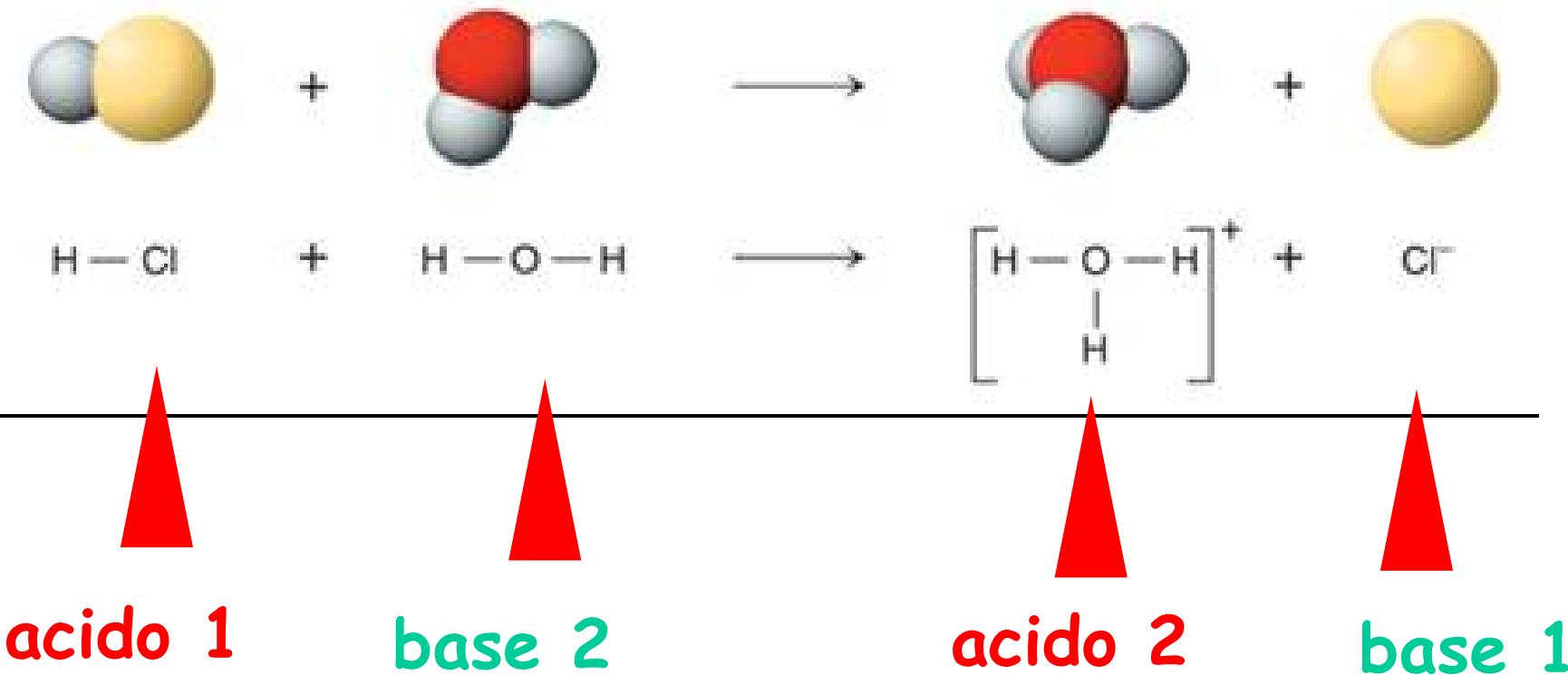
HF dona un protone: acido di Brønsted; H₂O accetta un protone: base.



HF acido di Brønsted; NH₃, accetta un protone: base.

H₂O può comportarsi sia da acido che da base: è anfotera

Definizioni di Brönsted-Lowry:

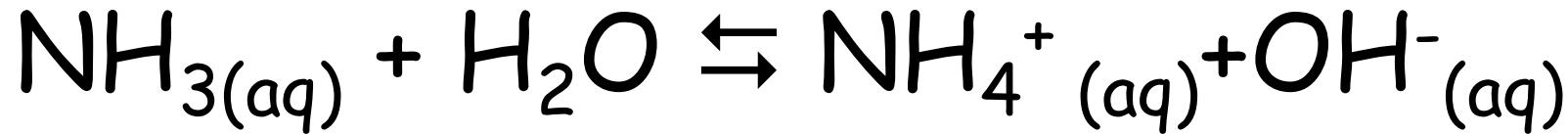


Acidi e basi coniugati

base 1 = base coniugata dell'acido 1

acido 2 = acido coniugato della base 2

Definizione di Brönsted-Lowry



base 1



acido 2



acido 1



base 2

acido 1 = acido coniugato della base 1

base 2 = base coniugata dell'acido 2

Acidi e basi coniugati differiscono per un protone legato:
l'acido coniugato ha un H^+ in più

Una reazione acido-base è una reazione in cui viene trasferito un protone.

Autoprotolisi H_2O

H_2O anche pura, reagisce sia da acido che da base:

base 1 acido 2 acido 1 base 2



$$K_w = \frac{a_{H_3O^+} a_{OH^-}}{a_{H_2O}^2} = [H_3O^+] [OH^-] = 10^{-14} \text{ (a } 25^\circ\text{C)}$$

Funzioni pH, pOH e pK_w

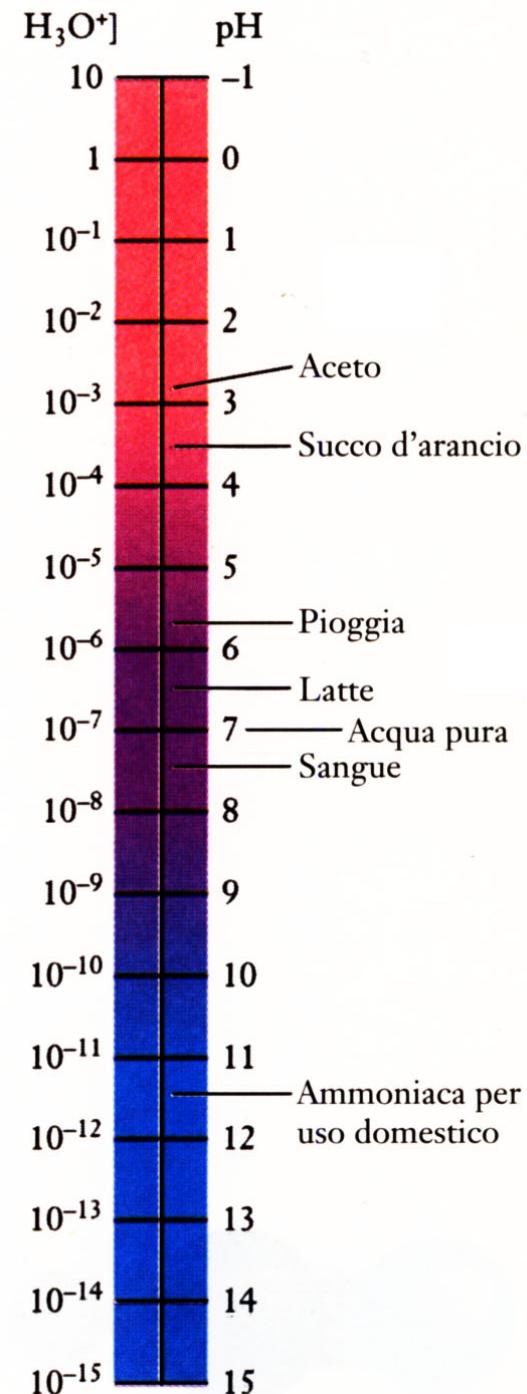
$$pH = -\log [H_3O^+] \quad pOH = -\log [OH^-]$$

$$\text{e dalla: } [H_3O^+][OH^-] = K_w = 10^{-14}$$

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

$$\text{Infatti } -(\log [H_3O^+] + \log [OH^-]) =$$

$$= -\log [H_3O^+][OH^-] = -\log K_w = pK_w$$



pH

... 4 5 6 7 8 9 10 ...

Acidic

Neutral

Basic

... 10 9 8 7 6 5 4 ...

pOH

Autoprotolisi H_2O : dipendenza da T

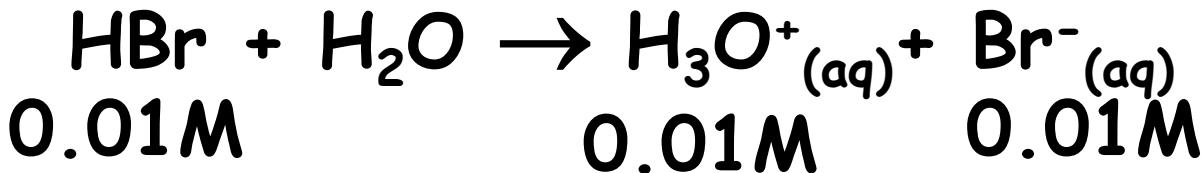


$$K_w = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ (a } 25^\circ\text{C)}$$

t (°C)	K_w	pH dell'acqua
0	$0,114 \times 10^{-14}$	7,47
10	$0,292 \times 10^{-14}$	7,27
20	$0,681 \times 10^{-14}$	7,08
25	$1,01 \times 10^{-14}$	7,00
30	$1,47 \times 10^{-14}$	6,92
40	$2,92 \times 10^{-14}$	6,77
50	$5,47 \times 10^{-14}$	6,63
60	$9,61 \times 10^{-14}$	6,51

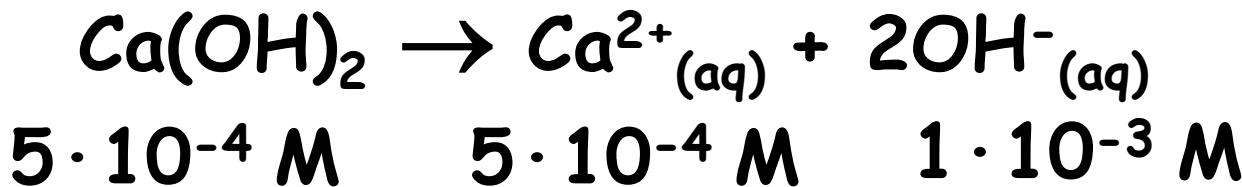
pH soluzioni acidi e basi forti

HBr in acqua con concentrazione 0.01M



$$[\text{H}_3\text{O}^{+}] = 10^{-2} \quad \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^{+}] = 2$$

Ca(OH)₂ in acqua con concentrazione $5 \cdot 10^{-4}$ M



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

$$[\text{OH}^{-}] = 10^{-3} \quad \text{pOH} = 3 \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3 = 11$$

pH soluzioni basi forti

Per Mg(OH)_2 ho $K_{\text{sp}} = 1.1 \cdot 10^{-11}$. Quale sarà il pH di una soluzione satura di questo idrossido?



$$K_{\text{sp}} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2 = s \cdot (2s)^2 = 1.1 \cdot 10^{-11}.$$

perché in una soluzione satura in H_2O pura $[\text{Mg}^{2+}] = s$; $[\text{OH}^{-}] = 2s$

Quindi per la solubilità s in H_2O pura ho :

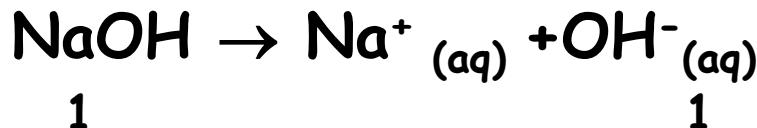
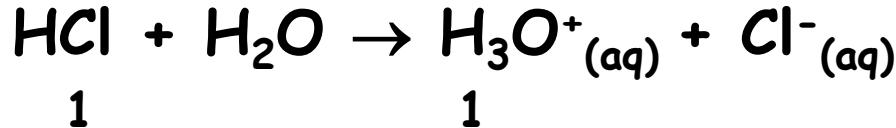
$$4s^3 = K_{\text{sp}} \text{ da cui } s = (1.1 \cdot 10^{-11}/4)^{1/3} = 2.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \quad [\text{OH}^{-}] = 2s \\ = 5.6 \cdot 10^{-4} \quad \text{pOH} = 4.0 - \log 5.6 = 3.2 \quad \text{pH} = 10.8.$$

Quale sarebbe la solubilità di $\text{Mg(OH)}_{2(s)}$ in 1.00 L di NaOH 0.1M?

Acido + Base \Rightarrow Neutralizzazione

Acido forte + base forte: reazione netta

1 mol HCl + 1 mol NaOH (1L soluzione 1M)

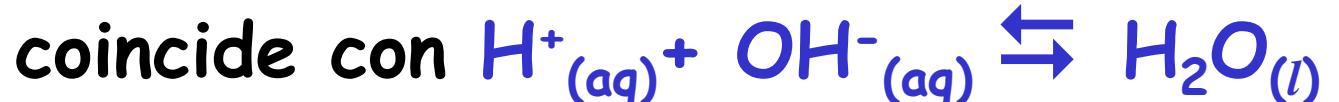


Se lo stesso nr di moli di $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ e $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ reagiscono tra loro: restano H_3O^+ , OH^- e danno H_2O : $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14}$ Poiché $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ si ha: $[\text{H}_3\text{O}^+] = (10^{-14})^{1/2} = 10^{-7}$. Quindi pH finale = $-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-7} = 7$.

$\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ e $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$: ioni spettatori, molto solubili

Formazione sale: $\text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{Na}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{NaCl}_{(\text{s})} \downarrow$ solo con saturazione

Neutralizzazioni: reazioni tra acidi e basi



$$\Delta G_r^\circ = \sum n \Delta G_f^\circ(\text{prodotti}) - \sum m \Delta G_f^\circ(\text{reagenti})$$

$$-237.13 - (-157.24) \text{ kJ} = -79.9 \text{ kJ}$$
$$K = 1/K_w = 1.0 \cdot 10^{14}$$

Reazioni spontanee, spesso violente: complete, per quanto lo consente la composizione

il $\Delta H_r^\circ(25^\circ\text{C})$ della reazione è -55.84 kJ

$$\Delta H_r^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ(\text{prodotti}) - \sum m \Delta H_f^\circ(\text{reagenti})$$

$$-285.83 - (-229.99) \text{ kJ} = -55.84 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_r^\circ(25^\circ\text{C}) = 80.66 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

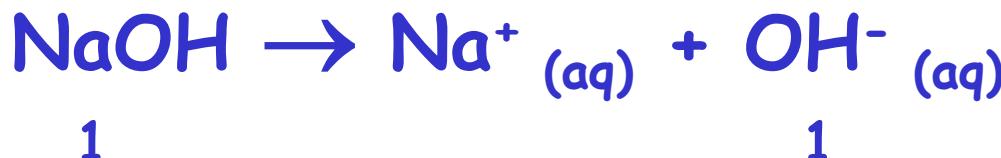
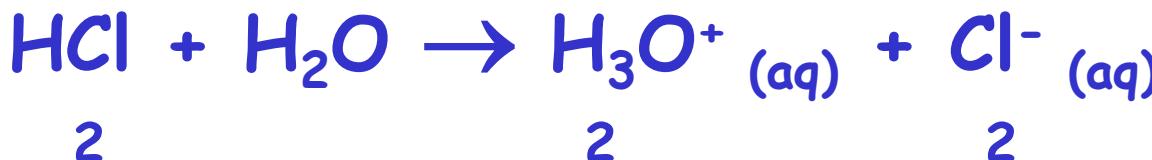
$$\Delta H_f^\circ(\text{H}^{\text{(aq)}}) = \Delta G_f^\circ(\text{H}^{\text{(aq)}}) =$$

$$= S^\circ(\text{H}^{\text{(aq)}}) = 0.0$$

conventionalmente

Reazioni tra acidi e basi sono neutralizzazioni anche se parziali e quindi pH finale $\neq 7.0$

2 mol HCl + 1 mol NaOH (1L soluzione)



iniz) 2 1 Reazione completa

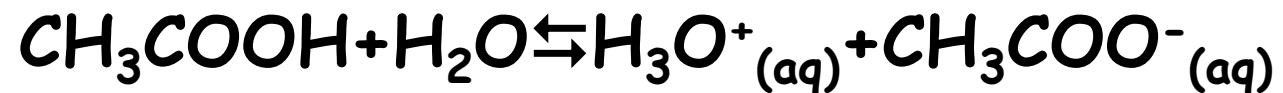
finale) 1 0 pH=0

1 mole di $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ reagisce completamente con una mole di $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$.
Avanza 1 mole di $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$: la reazione è sempre una neutralizzazione (parziale). Il pH finale in questo caso è: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{fin})}] = -\log 1 = 0$
E' necessario valutare quale componente è in eccesso

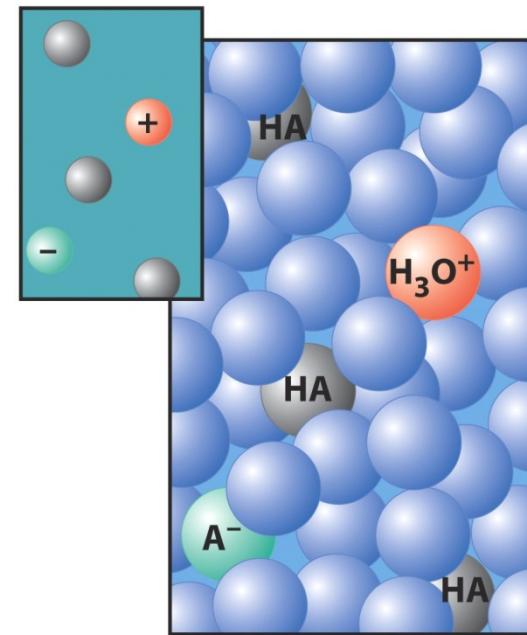
Acidi deboli

Acidi la cui reazione di dissociazione in H_2O è incompleta: sono **elettroliti deboli**. Bisogna considerare l'equilibrio:

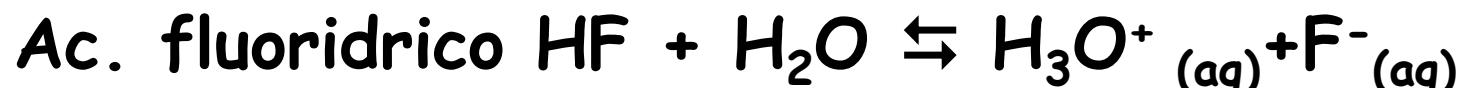
Ac. acetico



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



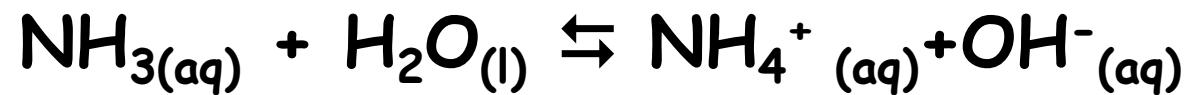
H_2O non compare nella K perché liquido ~ puro !



Basi deboli

Spesso specie molecolari: reagiscono con H_2O generando ioni OH^- .
Spesso basi di Brønsted.

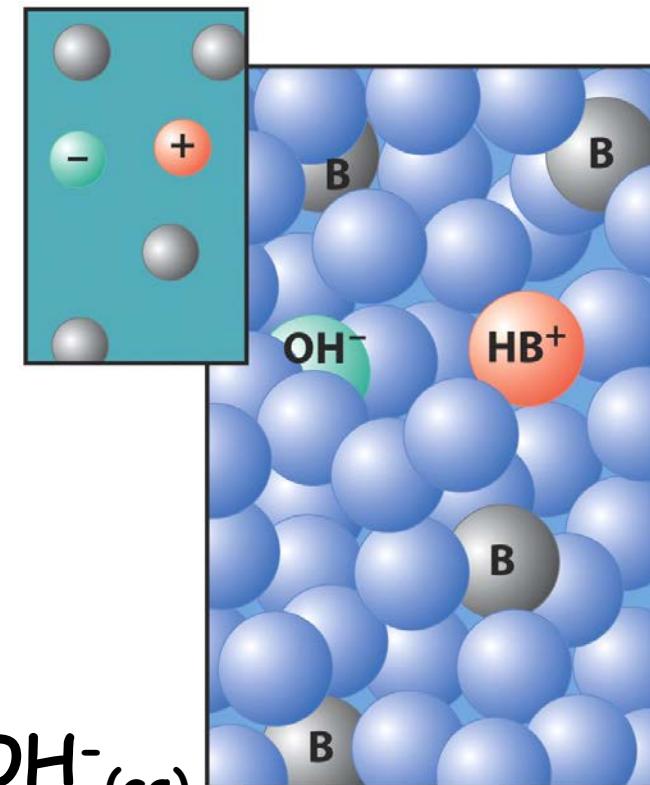
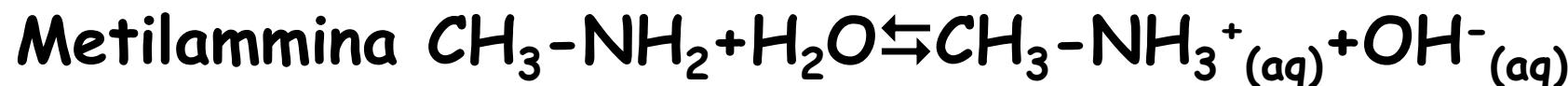
La reazione di basi deboli con H_2O è incompleta: sono elettroliti deboli. Ad es. per NH_3 , va studiato l'equilibrio:



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

H_2O liquido ~ puro: non compare!!!

Le ammine organiche $\text{R}-\text{NH}_2$, R_2-NH etc.
sono basi deboli!



Forza degli acidi e delle basi

Viene valutata in reazioni con una sostanza di riferimento: in generale H_2O .

La K_a della reazione $\text{HA}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})} + \text{A}^{-}_{(\text{aq})}$ di acidi (la K_b per basi) misura la forza di acidi (e basi) in H_2O . La K_a sarebbe:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{HA}}} \cong \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$a_{(\text{H}_2\text{O})} = 1 \\ (\text{liquido} \approx \text{puro})$$

$a_{(X)}$ = attività = concentrazione termodinamica efficace. Assumiamo per semplicità $a_{(X)} = [X]$ in generale. Per soluti: $a_{(X)} = \gamma [X]$ con γ = coeff. di attività $\cong 1.0$ in realtà solo per soluzioni diluite ($[X] < 10^{-2}\text{M}$).

Costanti di ionizzazione di acidi a 25 °C

Acido	HA	A ⁻	K _a	pK _a
Iodidrico	HI	I ⁻	~10 ¹¹	~ -11
Bromidrico	HBr	Br ⁻	~10 ⁹	~ -9
Perclorico	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	~10 ⁷	~ -7
Cloridrico	HCl	Cl ⁻	~10 ⁷	~ -7
Clorico	HClO ₃	ClO ₃ ⁻	~10 ³	~ -3
Solforico (1)	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	~10 ²	~ -2
Nitrico	HNO ₃	NO ₃ ⁻	~20	~ -1,3
Ione idronio	H ₃ O ⁺	H ₂ O	1	0,0
Iodico	HIO ₃	IO ₃ ⁻	1,6 × 10 ⁻¹	0,80
Ossalico (1)	H ₂ C ₂ O ₄	HC ₂ O ₄ ⁻	5,9 × 10 ⁻²	1,23
Solforoso (1)	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	1,54 × 10 ⁻²	1,81
Solforico (2)	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	1,2 × 10 ⁻²	1,92
Cloroso	HClO ₂	ClO ₂ ⁻	1,1 × 10 ⁻²	1,96
Fosforico (1)	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	7,52 × 10 ⁻³	2,12
Arsenico (1)	H ₃ AsO ₄	H ₂ AsO ₄ ⁻	5,0 × 10 ⁻³	2,30
Cloroacetico	CH ₂ ClCOOH	CH ₂ ClCOO ⁻	1,4 × 10 ⁻³	2,85
Fluoridrico	HF	F ⁻	6,6 × 10 ⁻⁴	3,18
Nitroso	HNO ₂	NO ₂ ⁻	4,6 × 10 ⁻⁴	3,34
Formico	HCOOH	HCOO ⁻	1,77 × 10 ⁻⁴	3,75

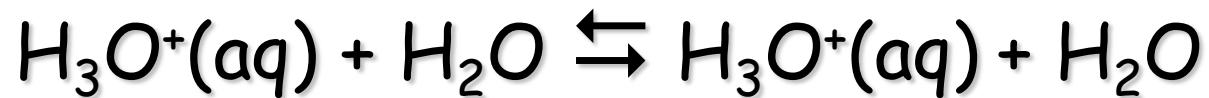
Costanti di ionizzazione di acidi a 25 °C

Acido	HA	A ⁻	K _a	pK _a
Benzoico	C ₆ H ₅ COOH	C ₆ H ₅ COO ⁻	6,46 × 10 ⁻⁵	4,19
Ossalico (2)	HC ₂ O ₄ ⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	6,4 × 10 ⁻⁵	4,19
Idrazoico	HN ₃	N ₃ ⁻	1,9 × 10 ⁻⁵	4,72
Acetico	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	1,76 × 10 ⁻⁵	4,75
Propionico	CH ₃ CH ₂ COOH	CH ₃ CH ₂ COO ⁻	1,34 × 10 ⁻⁵	4,87
Ione piridinio	HC ₅ H ₅ N ⁺	C ₅ H ₅ N	5,6 × 10 ⁻⁶	5,25
Carbonico (1)	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	4,3 × 10 ⁻⁷	6,37
Solforoso (2)	HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	1,02 × 10 ⁻⁷	6,91
Arsenico (2)	H ₂ AsO ₄ ⁻	HAsO ₄ ²⁻	9,3 × 10 ⁻⁸	7,03
Solfidrico	H ₂ S	HS ⁻	9,1 × 10 ⁻⁸	7,04
Fosforico (2)	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	6,23 × 10 ⁻⁸	7,21
Ipocloroso	HClO	ClO ⁻	3,0 × 10 ⁻⁸	7,53
Cianidrico	HCN	CN ⁻	6,17 × 10 ⁻¹⁰	9,21
Ione ammonio	NH ₄ ⁺	NH ₃	5,6 × 10 ⁻¹⁰	9,25
Carbonico (2)	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	4,8 × 10 ⁻¹¹	10,32
Arsenico (3)	HAsO ₄ ²⁻	AsO ₄ ³⁻	3,0 × 10 ⁻¹²	11,53
Perossido di idrogeno	H ₂ O ₂	HO ₂ ⁻	2,4 × 10 ⁻¹²	11,62
Fosforico (3)	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	2,2 × 10 ⁻¹³	12,67
Acqua	H ₂ O	OH ⁻	1,0 × 10 ⁻¹⁴	14,00

Costanti di ionizzazione basiche K_b a 25°C

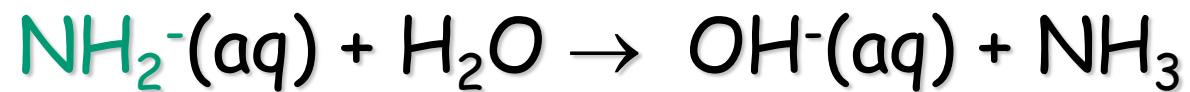
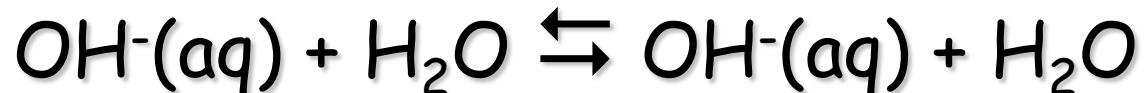
Base	K_b	pK_b
Urea, CO(NH ₂) ₂	$1,3 \times 10^{-14}$	13,90
Anilina, C ₆ H ₅ NH ₂	$4,3 \times 10^{-10}$	9,37
Piridina, C ₅ H ₅ N	$1,8 \times 10^{-9}$	8,75
Ossidrilammina, NH ₂ OH	$1,1 \times 10^{-8}$	7,97
Nicotina, C ₁₀ H ₁₄ N ₂	$1,0 \times 10^{-6}$	5,98
Morfina, C ₁₇ H ₁₉ O ₃ N	$1,6 \times 10^{-6}$	5,79
Idrazina, NH ₂ NH ₂	$1,7 \times 10^{-6}$	5,77
Ammoniaca, NH ₃	$1,8 \times 10^{-5}$	4,75
Trimetilammina, (CH ₃) ₃ N	$6,5 \times 10^{-5}$	4,19
Metilammina, CH ₃ NH ₂	$3,6 \times 10^{-4}$	3,44
Dimetilammina, (CH ₃) ₂ NH	$5,4 \times 10^{-4}$	3,27
Etilammina, C ₂ H ₅ NH ₂	$6,5 \times 10^{-4}$	3,19
Trietilammina, (C ₂ H ₅) ₃ N	$1,0 \times 10^{-3}$	2,99
Ione idrossido, OH ⁻	1,0	0,0

H_3O^+ in acqua $K_a=1.0$



istantanea, totalmente spostata dx

OH^- in acqua $K_b=1.0$



istantanea, totalmente spostata dx

In acqua non possono esistere acidi più forti di H_3O^+ e basi più forti di OH^- : si trasformano quantitativamente in H_3O^+ e OH^-

Effetto livellante solvente

Acidi più forti di H_3O^+ donano un H^+ ad $\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$

Nessun acido più forte di H_3O^+ può esistere in acqua H_2O

HCl , HBr etc. \Rightarrow stessa forza \Rightarrow danno quantitativamente H_3O^+

Poiché $\text{pK}_a(\text{H}_3\text{O}^+) = 0 \Rightarrow$ qualsiasi acido con $\text{pK}_a < 0$ si comporta allo stesso modo. Anche ogni acido con $\text{pK}_a > 14$ si comporta \sim allo stesso modo, poiché $\text{pK}_a(\text{H}_2\text{O}) = 14$: è meno acido di H_2O

Basi più forti di OH^- estraggono H^+ da $\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{OH}^-$:

Nessuna base più forte di OH^- può esistere in H_2O .

NH_2^- , CH_3^- , $\text{H}^- \Rightarrow$ stessa forza \Rightarrow danno quantitativamente OH^-

Poiché $\text{pK}_b(\text{OH}^-) = 0 \Rightarrow$ qualsiasi base con $\text{pK}_B < 0$ si comporta allo stesso modo. Anche ogni base con $\text{pK}_B > 14$ si comporta \sim allo stesso modo poiché $\text{pK}_B(\text{H}_2\text{O}) = 14$: è meno basica di H_2O .

Finestra di acidità/basicità in H_2O è ≈ 14 unità $\text{pH} = \text{pK}_W$

Struttura e forza di acidi binari

L'acidità non correla in modo semplice con la struttura. La K_a è legata al ΔG° , quindi al ΔH° (energia di legame, energia di solvazione) ma anche al ΔS° della reazione



Se X di uno stesso gruppo: l'energia del legame H-X è determinante

Nella serie:



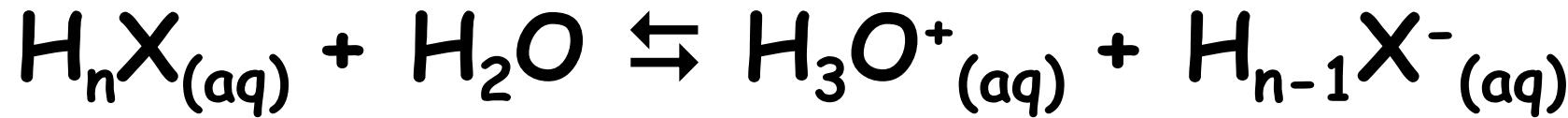
Il legame H-F è il più forte

\Rightarrow HF è l'acido più debole

Attenzione che HF è però un acido più forte di H_2O !

X	$E_{\text{H-X}}$ (kJ mol ⁻¹)
O	463
F	565
Cl	431
Br	366
I	299

Struttura e forza di acidi binari



Se X di uno stesso periodo: la differenza di elettronegatività, quindi polarità del legame $H-X$, fattore determinante ($X_C = 2.6$, $X_N = 3.0$, $X_O = 3.4$, $X_F = 4.0$)

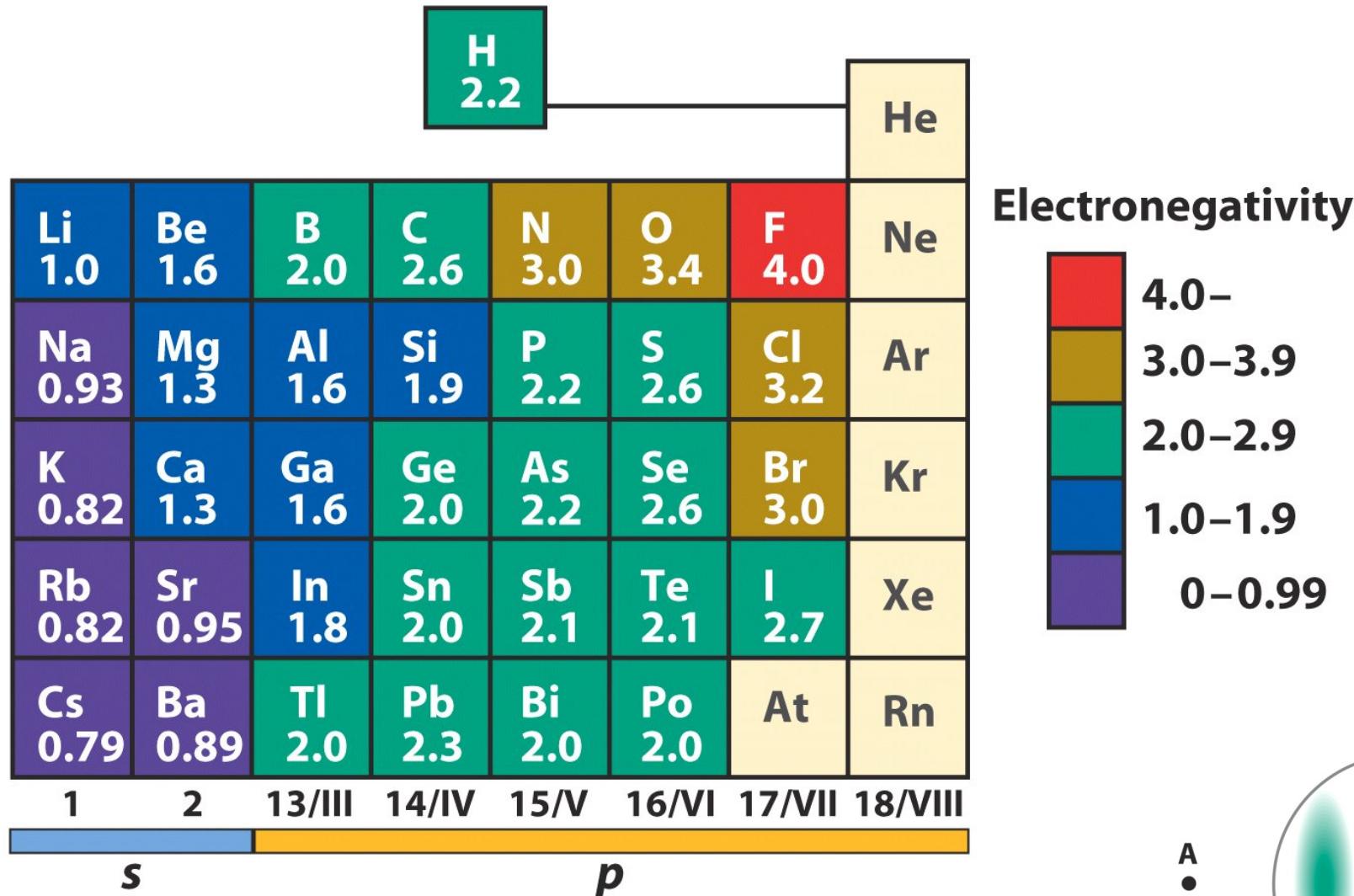
Nella serie: CH_4 , NH_3 , H_2O , HF si ha che HF è l'acido più forte, mentre CH_4 quello più debole. CH_4 non ha proprietà acide (tantomeno basiche). NH_3 è più basico che acido, H_2O è anfotero, HF è acido.

X	E_{H-X} (kJ mol ⁻¹)
C	412
N	388
O	463
F	561

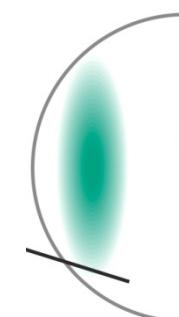
Conta molto differente stabilità e solvatazione di $H_{n-1}X^-_{(aq)}$

Le energie di legame non correlano con la forza degli acidi binari H_nX di uno stesso periodo

Valori elettronegatività χ (Pauling)



$X_B > X_A$, B controlla in misura maggiore gli elettroni di legame



Struttura e forza di acidi e basi: idrossiacidi ed idrossidi

Se **X** (atomo o gruppo di atomi) è più elettronegativo di H (N, S, P, Cl, Br etc.):



X-O-H è tendenzialmente **acido o anfotero**. Sostituenti elettronegativi stabilizzano l'anione rispetto alla forma indissociata.

Esempi: HClO_4 , HClO_3 , HNO_3 , HNO_2 , H_3PO_4 , H_3PO_3 ...

Se **X** (atomo o gruppo di atomi) è meno elettronegativo di H (Al, Na, Li, metalli ...):



X-O-H è tendenzialmente una **base**

Relazione tra K di acidi e basi coniugate

A^- , base coniugata dell'acido HA



$$K_a K_b = \left(\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \right) \left(\frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} \right)$$

$$K_a K_b = [H^+][OH^-] = K_w$$

Tanto più forte un acido, tanto più debole la base coniugata.

Ma attenzione: $K_a K_b = 10^{-14}$ e non 1.0 !

HCN è un acido debolissimo: $K_a = 6.2 \cdot 10^{-10}$; $\Rightarrow CN^-$ ha $K_b = 10^{-14}/6.2 \cdot 10^{-10} = 1.6 \cdot 10^{-5}$: è base debole, non forte !

Coppie acidi e basi coniugate (1)

Acido forte			Base debolissima
Acido iodidrico	HI	I ⁻	Ione ioduro
Acido perclorico	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	Ione perclorato
Acido bromidrico	HBr	Br ⁻	Ione bromuro
Acido cloridrico	HCl	Cl ⁻	Ione cloruro
Acido solforico	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	Ione bisolfato
Acido clorico	HClO ₃	ClO ₃ ⁻	Ione clorato
Acido nitrico	HNO ₃	NO ₃ ⁻	Ione nitrato
<i>Ione idronio</i>	H ₃ O ⁺	H ₂ O	<i>Acqua</i>
Ione bisolfato	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ione solfato
Acido fluoridrico	HF	F ⁻	Ione fluoruro
Acido nitroso	HNO ₂	NO ₂ ⁻	Ione nitrito
Acido acetico	CH ₃ COOH	CH ₃ CO ₂ ⁻	Ione acetato

Coppie acidi e basi coniugate (2)

Acido acetico	CH_3COOH	CH_3CO_2^-	Ione acetato
Acido carbonico	H_2CO_3	HCO_3^-	Ione bicarbonato
Acido solfidrico	H_2S	HS^-	Ione solfidrato
Ione ammonio	NH_4^+	NH_3	Ammoniaca
Acido cianidrico	HCN	CN^-	Ione cianuro
Ione bicarbonato	HCO_3^-	CO_3^{2-}	Ione carbonato
Ione metilammonio	CH_3NH_3^+	CH_3NH_2	Metilammina
<i>Acqua</i>	H_2O	OH^-	<i>Ione ossidrile</i>
Ammoniaca	NH_3	NH_2^-	Ione ammide
Idrogeno	H_2	H^-	Ione idruro
Metano	CH_4	CH_3^-	Ione metiluro
Ione ossidrile	OH^-	O^{2-}	Ione ossido

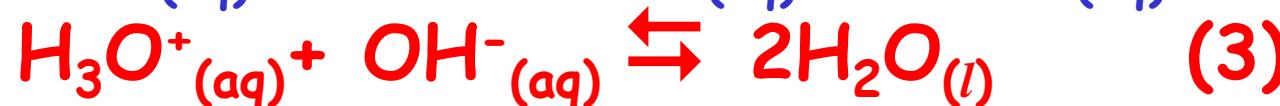
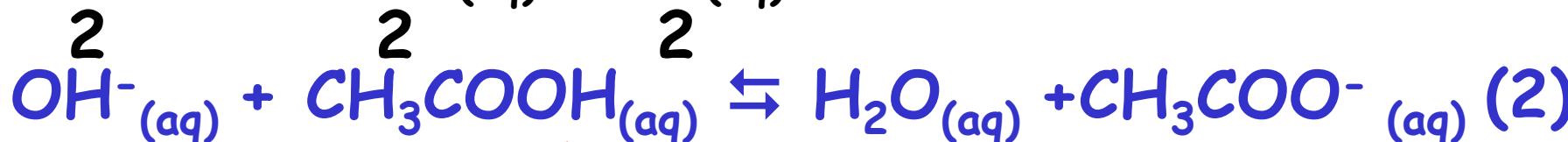
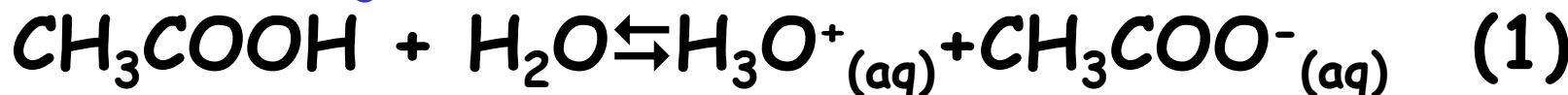
Acido debolissimo

Base forte

Neutralizzazione di acidi o basi deboli

Esempio: Acido debole (e.g. acido acetico) + base forte

1 mol CH_3COOH + 2 mol NaOH (1L soluzione)



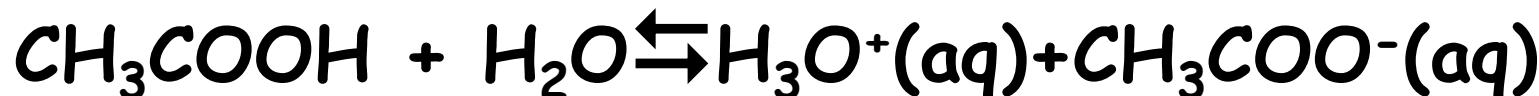
$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \\ = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] K_w} = \frac{K_a}{K_w} = \frac{1.8 \cdot 10^{-5}}{1.0 \cdot 10^{-14}} = 1.8 \cdot 10^9$$

Reazione \approx completa, spostata a dx da formazione di H_2O .

Nel caso particolare rimane 1 mole di $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ (eccesso), e quindi $[\text{OH}^-] = 1$, $\text{pOH} = 0$ e $\text{pH} = 14$: in questo caso è trascurabile la presenza della base debole CH_3COO^- (1M).

$[H_3O^+]$ e pH soluzione acidi e basi deboli

CH_3COOH in acqua con concentrazione $c_A = 0.1M$ $K_A = 1.76 \cdot 10^{-5}$



$$K_A = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{x^2}{c_A - x}$$

Se $x \ll c_A$ allora $c_A - x \approx c_A$ $K_A = x^2 / (c_A)$

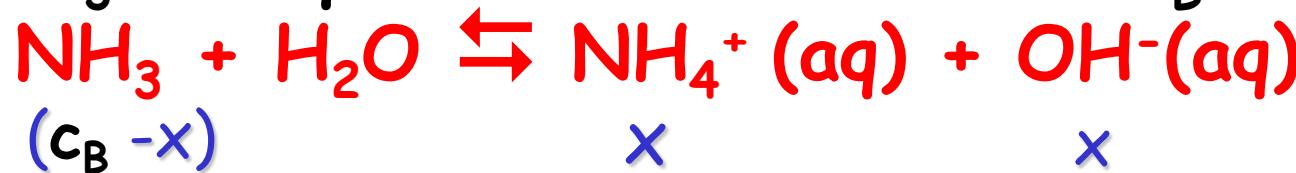
$$x = (K_A c_A)^{\frac{1}{2}} = (1.76 \cdot 10^{-5} \cdot 0.1)^{\frac{1}{2}} = 1.33 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} = [H_3O^+] = [CH_3COO^-]$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = 2.88 \quad \text{Nota: } x = 1.33 \cdot 10^{-3} \ll 0.1 = c_A \quad (x < 5\% \text{ di } c_A)$$

Approssimaz. valida se c_A è elevata, in pratica $\gg K_a$, almeno $c_A \approx 10^3 K_a$. Trascuriamo gli H_3O^+ da autoprotolisi di H_2O se $pH < 6$.

pH soluzione acidi e basi deboli (soluz. diluite)

NH₃ in acqua con concentrazione $c_B = 1.00 \cdot 10^{-3} M$ ($K_B = 1.8 \cdot 10^{-5}$)



$$K_B = \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x^2}{c_B - x}$$

Se $x \ll c_B$ allora $c_B - x \approx c_B$ Provare soluzione approssimata !

Sarebbe $K_B \sim x^2 / c_B$ e quindi con $c_B = 1.00 \cdot 10^{-3} M$

$x \approx (1.8 \cdot 10^{-5} \cdot 0.001)^{\frac{1}{2}} = 1.34 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$: qui non va bene perché è $x \approx 13\% c_B$.

Ottenerai: $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = 4.0 - \log(1.34) = 3.87$

Devo utilizzare la $K_B = x^2 / (0.0010 - x)$

Da cui: $x^2 + 1.8 \cdot 10^{-5} x - 1.8 \cdot 10^{-8} = 0$ e $x = 1.26 \cdot 10^{-4}$

Soluzione approssimata \Rightarrow errore $\approx 10\%$ (ordine di grandezza OK) $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = 4.0 - \log(1.26) = 3.90 \Rightarrow \text{pH} = 14.00 - 3.90 = 10.10$

Trascuriamo gli OH⁻ da autoprotolisi di H₂O se pOH < 6

Ancora sul pH di acidi (molto diluiti)

una soluzione, anche diluitissima di un acido, e.g. di HClO_4 $1.0 \cdot 10^{-8}\text{M}$ (con $K_a > 1$) deve essere acida ! Gli H_3O^+ (e/o gli OH^-) provenienti da H_2O sono in quantità rilevanti e bisogna tenerne conto!



$[\text{H}_3\text{O}^+]$ derivante dall'acido forte = $[\text{HClO}_4] = 1.00 \cdot 10^{-8}\text{M}$

paragonabile a $[\text{H}_3\text{O}^+_{(s)}] = x$ dalla dissociazione di H_2O .

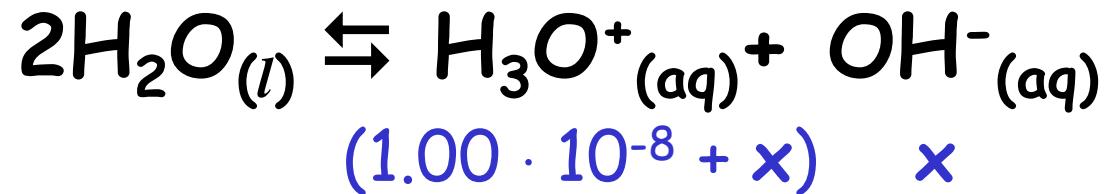
Quindi $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{acido})}] + [\text{H}_3\text{O}^+_{(s)}] = 1.00 \cdot 10^{-8} + x$

dove $x = [\text{H}_3\text{O}^+_{(s)}] = [\text{OH}^-] < 10^{-7}$, derivanti da dissociazione di H_2O . Questo perché la presenza di H_3O^+ aggiuntivi da HClO_4 fa regredire l'equilibrio: $2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$

Qualitativamente: $1.0 \cdot 10^{-7} < [\text{H}_3\text{O}^+] < 1.1 \cdot 10^{-7}$

$$6.96 < \text{pH} < 7.00$$

Quantitativamente:



$$K_w = (1.00 \cdot 10^{-8} + x) \cdot x = 1.0 \cdot 10^{-14}$$

$$x^2 + 1.00 \cdot 10^{-8}x - 1.0 \cdot 10^{-14} = 0: \text{ moltiplico per } 10^{14}$$

$$x^2 \cdot 10^{14} + 1.00 \cdot 10^6 x - 1.0 = 0 \quad e \text{ pongo } y = x \cdot 10^7$$

$$y^2 + 0.1 y - 1.0 = 0 \quad y = \frac{1}{2}[-0.1 \pm (0.01+4)^{1/2}] = 0.951$$

$$x = [\text{OH}^-] = y \cdot 10^{-7} = 0.951 \cdot 10^{-7} \text{ M} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = (0.951 \cdot 10^{-7} + 0.1 \cdot 10^{-7} \text{ M}) = 1.051 \cdot 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 7 - \log 1.051 = 6.98: \text{ pH acido nei valori attesi}$$

Si può anche risolvere considerando: $[\text{ClO}_4^-] = 1.0 \cdot 10^{-8}$ e $[\text{ClO}_4^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$
(elettroneutralità)

quindi $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{ClO}_4^-] + [\text{OH}^-] = 10^{-8} + [\text{OH}^-]$ e con $[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14}$
si ottiene la stessa equazione:

$$(1.00 \cdot 10^{-8} + x) \cdot x = 1.0 \cdot 10^{-14}$$

ACIDI E BASI di Lewis (1923-1930)

Acido: sostanza A capace di accettare coppia di e^- in condivisione

Base: sostanza :B capace di donare una coppia di e^- condividerla

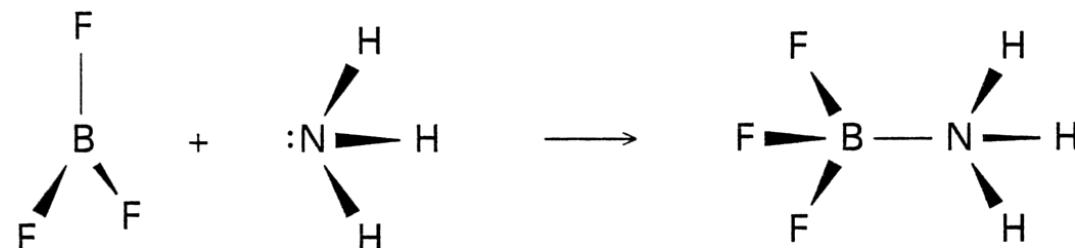
In reazione acido-base di Lewis si forma il complesso A-B

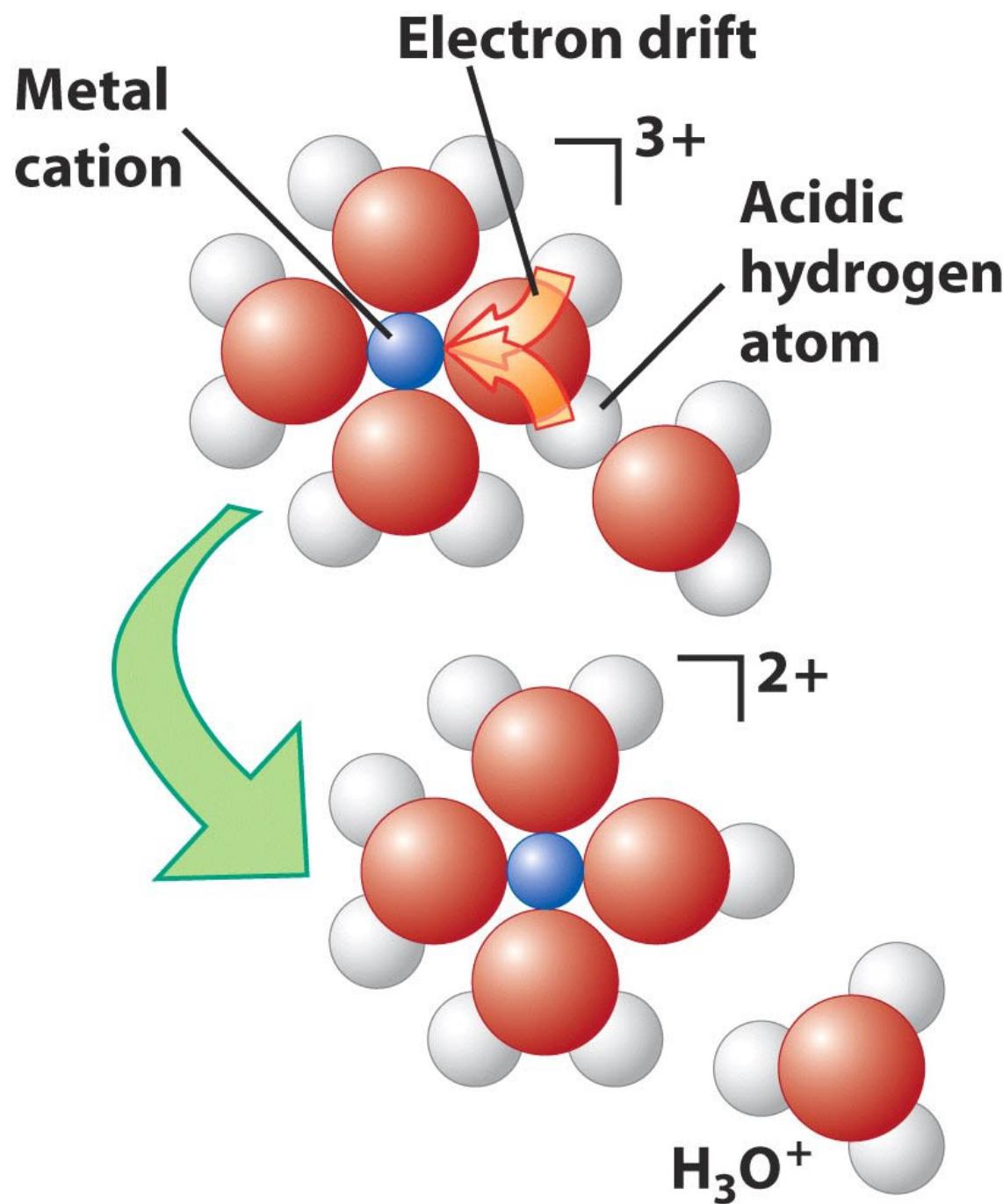
Esempi reazioni acido-base di Lewis



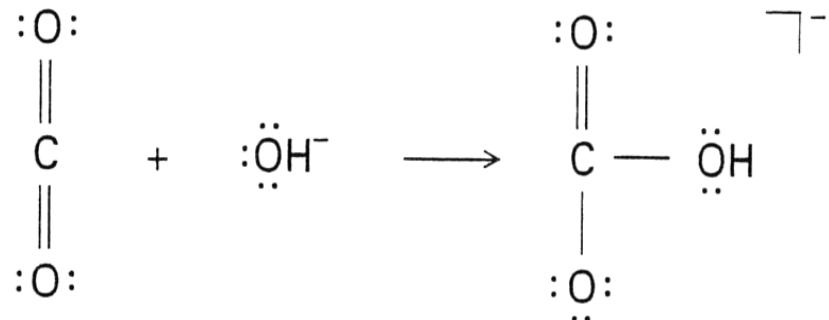
L'acidità di cationi cresce con nr. di ossidazione!

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sc +3	Ti +4	V +4	Cr +4	Mn +4	Fe +4,+3	Co +3	Ni +3	Cu +2	Zn +2

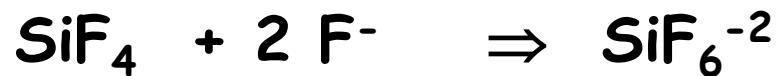




3) Specie con ottetto completo A (che si riarrangia)
 $A + :B \Rightarrow A:B$. Esempio: ossido molecolare.



4) Specie A con ottetto completo (che si espande)
 $A + :B \Rightarrow A:B$



B: può essere un anione, o una sostanza neutra con lone-pair(s) (doppietti di non legame) disponibile(i)

TABLE 10.7 Acidic Character and K_a Values of Common Cations in Water*

Character	Examples	K_a	pK_a
Acidic conjugate acids of weak bases	anilinium ion, $C_6H_5NH_3^+$ pyridinium ion, $C_5H_5NH^+$ ammonium ion, NH_4^+ methylammonium ion, $CH_3NH_3^+$	2.3×10^{-5} 5.6×10^{-6} 5.6×10^{-10} 2.8×10^{-11}	4.64 5.24 9.25 10.56
small, highly charged metal cations	Fe^{3+} as $Fe(H_2O)_6^{3+}$ Cr^{3+} as $Cr(H_2O)_6^{3+}$ Al^{3+} as $Al(H_2O)_6^{3+}$ Fe^{2+} as $Fe(H_2O)_6^{2+}$ Cu^{2+} as $Cu(H_2O)_6^{2+}$ Ni^{2+} as $Ni(H_2O)_6^{2+}$	3.5×10^{-3} 1.3×10^{-4} 1.4×10^{-5} 1.3×10^{-6} 3.2×10^{-8} 9.3×10^{-10}	2.46 3.89 4.85 5.89 7.49 9.03
Neutral Group 1 and 2 cations	Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}		
metal cations with charge +1	Ag^+		
Basic	none		

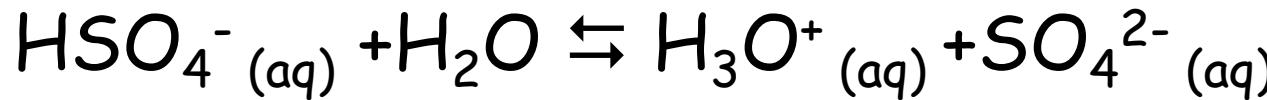
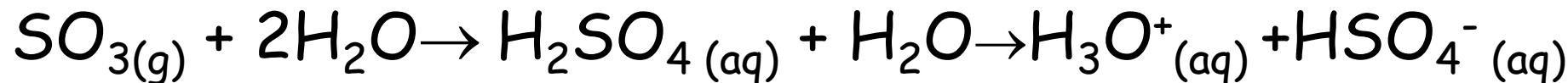
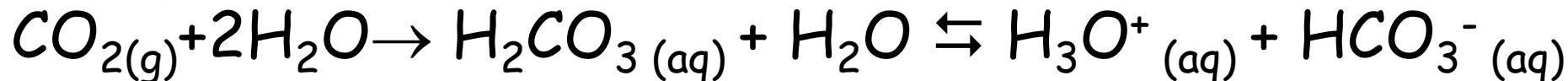
*As in Table 10.1, the experimental pK_a values have more significant figures than shown here, and the K_a values have been calculated from these better data.

TABLE 10.8 Acidic and Basic Character of Common Anions in Water

Character	Examples
Acidic very few	HC_2O_4^- , HSO_3^-
Neutral conjugate bases of strong acids	HSO_4^- , H_2PO_4^-
Basic conjugate bases of weak acids	Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- F^- , O^{2-} , OH^- , S^{2-} , HS^- , CN^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NO_2^- , CH_3CO_2^- , other carboxylate ions

Reazioni tipiche di ossidi con H_2O

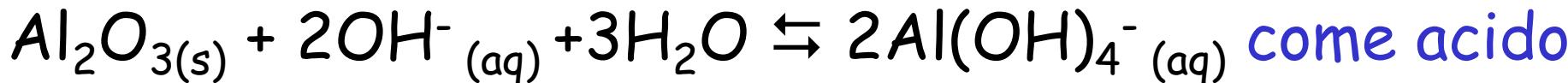
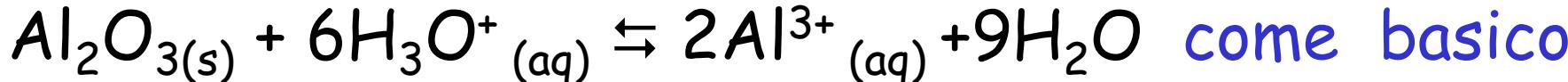
Ossidi acidi (covalenti)



Ossidi basici (ionici)



Ossidi anfoteri (acidi e basici)



Proprietà acido-base ossidi

Acidità crescente →

Ossidi covalenti

→ Basicità crescente

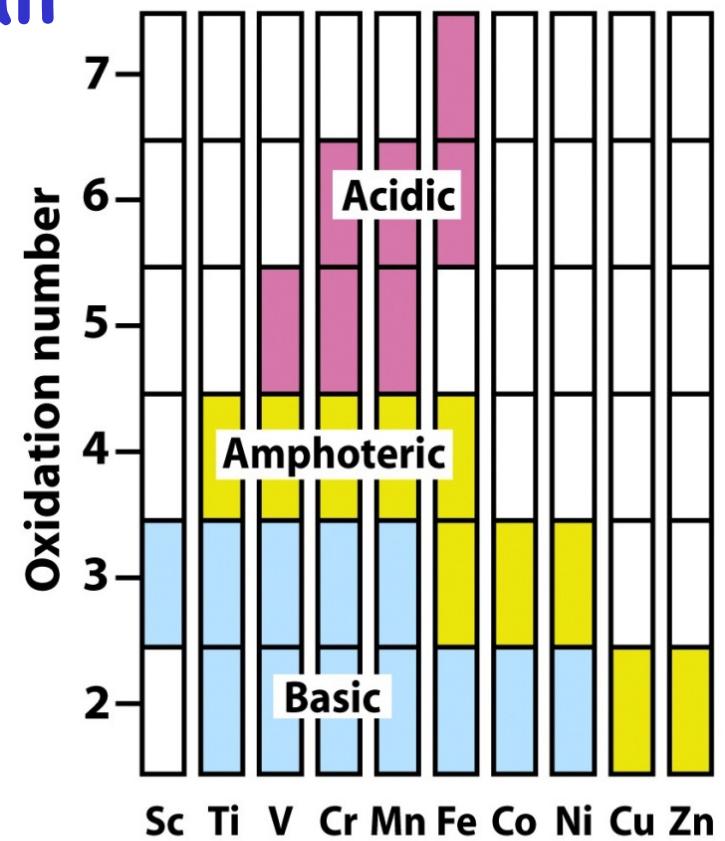
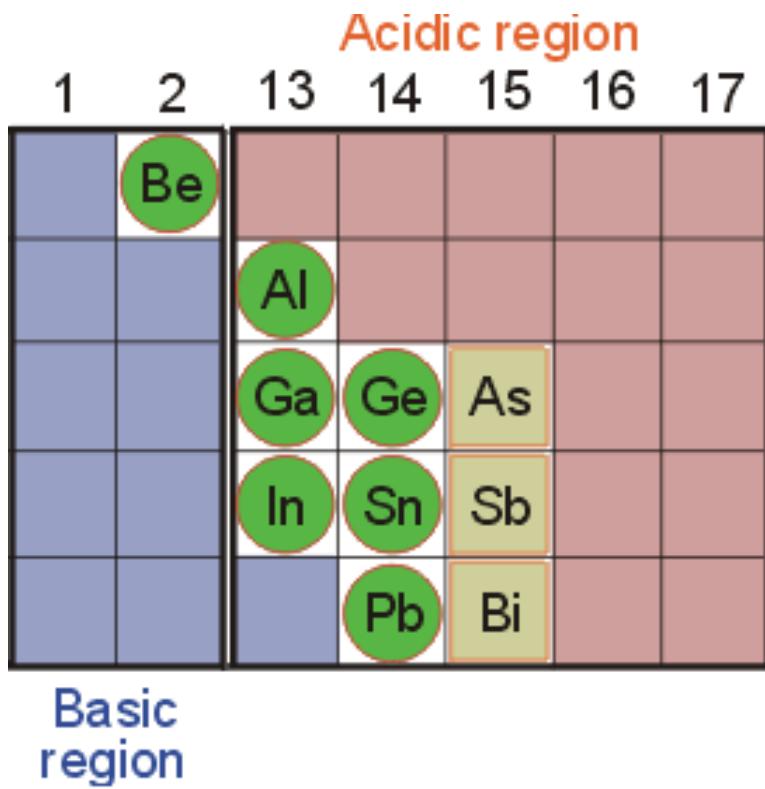
I	II	III	IV	V	VI	VII
Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5	(O_2)	OF_2
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_4O_{10}	SO_3	Cl_2O_7
K_2O	CaO	Ga_2O_3	GeO_2	As_2O_5	SeO_3	Br_2O_7
Rb_2O	SrO	In_2O_3	SnO_2	Sb_2O_5	TeO_3	I_2O_7
Cs_2O	BaO	Tl_2O_3	PbO_2	Bi_2O_5	PoO_3	At_2O_7

Ossidi Ionici

← Basicità crescente

↑ Acidità crescente ↑

Proprietà acido-base di ossidi di metalli di transizione e dei gruppi principali



1. Gruppi principali: danno ossidi anfoteri elementi nella zona di confine tra metalli e non metalli. (verdi: anfoteri nello stato di ox. più alto, basici in quello + basso; beige: anfoteri in stati ox. bassi, acidi con nr. ox. + elevati).
2. In generale l'acidità degli ossidi cresce con il nr. di ox del metallo.

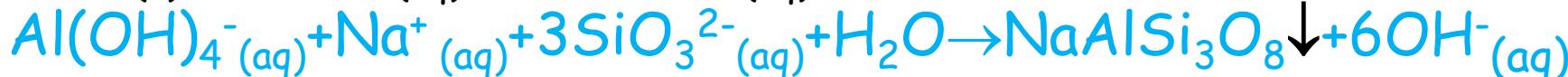
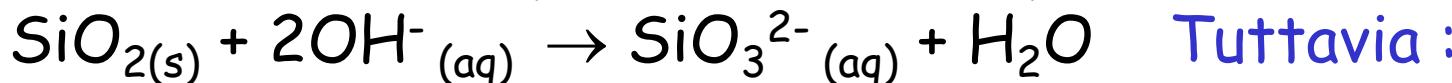
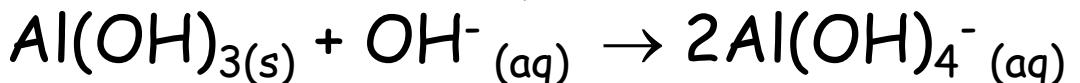
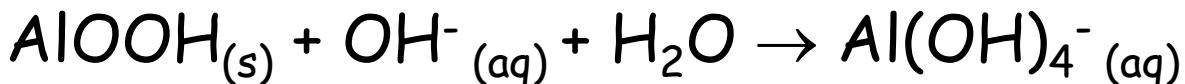
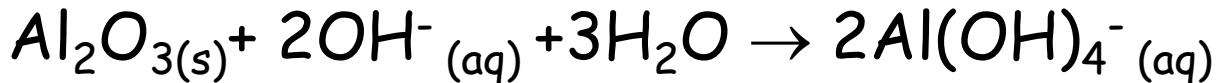
Applicazioni : Isolamento Al(OH)_3 dalla bauxite

Bauxite : 55-65% ca. ossidi e idrossidi di Al: AlOOH ,
 Al(OH)_3 10-20% $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$
 2-6% SiO_2
 1-3% TiO_2 , e per il resto da altri ossidi

Si tratta con NaOH conc.(45% in peso) 250°C , 25 atm

Si sciolgono solo gli ossidi acidi ed anfoteri, ma non Fe_2O_3 :

Tipicamente quelli di Al e di Si



e in soluzione resta solo $\text{Al(OH)}_4^-_{(aq)}$.

Residuo solido: fanghi rossi (per ossidi di Fe). $\text{Al(OH)}_4^-_{(aq)}$ in soluzione, cristallizza come $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ (aggiustando pH e raffreddando).

IUPAC Periodic Table of the Elements

1 1 H hydrogen 1.007 94(7)	2 Be beryllium 9.012 182(3)	3 Li lithium 6.941(2)	4 Mg magnesium 24.3050(6)	5 Sc scandium 44.955 910(8)	6 Ti titanium 50.9415(1)	7 V vanadium 51.9961(6)	8 Cr chromium 54.938 049(9)	9 Mn manganese 55.845(2)	10 Fe iron 58.933 200(9)	11 Co cobalt 58.6934(2)	12 Ni nickel 63.546(3)	13 Zn zinc 65.409(4)	14 Ga gallium 69.723(1)	15 Ge germanium 72.64(1)	16 As arsenic 74.921 60(2)	18 Br bromine 79.904(1)	
19 K potassium 39.0983(1)	20 Ca calcium 40.078(4)	21 Sc scandium 44.955 910(8)	22 Ti titanium 47.867(1)	23 V vanadium 50.9415(1)	24 Cr chromium 51.9961(6)	25 Mn manganese 54.938 049(9)	26 Fe iron 55.845(2)	27 Co cobalt 58.933 200(9)	28 Ni nickel 58.6934(2)	29 Cu copper 63.546(3)	30 Zn zinc 65.409(4)	31 Ga gallium 69.723(1)	32 Ge germanium 72.64(1)	33 As arsenic 74.921 60(2)	34 Se selenium 78.96(3)	36 Kr krypton 83.798(2)	
37 Rb rubidium 85.4678(3)	38 Sr strontium 87.62(1)	39 Y yttrium 88.905 85(2)	40 Zr zirconium 91.224(2)	41 Nb niobium 92.906 38(2)	42 Mo molybdenum 95.94(2)	43 Tc technetium [98]	44 Ru ruthenium 101.07(2)	45 Rh rhodium 102.905 50(2)	46 Pd palladium 106.42(1)	47 Ag silver 107.8682(2)	48 Cd cadmium 112.411(8)	49 In indium 114.818(3)	50 Sn tin 118.710(7)	51 Sb antimony 121.760(1)	52 Te tellurium 127.60(3)	53 I iodine 126.904 47(3)	54 Xe xenon 131.293(6)
55 Cs caesium 132.905 45(2)	56 Ba barium 137.327(7)	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.49(2)	73 Ta tantalum 180.9479(1)	74 W tungsten 183.84(1)	75 Re rhenium 186.207(1)	76 Os osmium 190.23(3)	77 Ir iridium 192.217(3)	78 Pt platinum 195.078(2)	79 Au gold 196.966 55(2)	80 Hg mercury 200.59(2)	81 Tl thallium 204.3833(2)	82 Pb lead 207.2(1)	83 Bi bismuth 208.980 38(2)	84 Po polonium [209]	85 At astatine [210]	86 Rn radon [222]
87 Fr francium [223]	88 Ra radium [226]	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium [261]	105 Db dubnium [262]	106 Sg seaborgium [266]	107 Bh bohrium [264]	108 Hs hassium [277]	109 Mt meitnerium [268]	110 Ds darmstadtium [271]	111 Rg roentgenium [272]							



57 La lanthanum 138.9055(2)	58 Ce cerium 140.116(1)	59 Pr praseodymium 140.907 65(2)	60 Nd neodymium 144.24(3)	61 Pm promethium [145]	62 Sm samarium 150.36(3)	63 Eu europium 151.964(1)	64 Gd gadolinium 157.25(3)	65 Tb terbium 158.925 34(2)	66 Dy dysprosium 162.500(1)	67 Ho holmium 164.930 32(2)	68 Er erbium 167.259(3)	69 Tm thulium 168.934 21(2)	70 Yb ytterbium 173.04(3)	71 Lu lutetium 174.967(1)
---	---	--	---	--	--	---	--	---	---	---	---	---	---	---

89 Ac actinium [227]	90 Th thorium 232.0381(1)	91 Pa protactinium 231.035 88(2)	92 U uranium 238.028 91(3)	93 Np neptunium [237]	94 Pu plutonium [244]	95 Am americium [243]	96 Cm curium [247]	97 Bk berkelium [247]	98 Cf californium [251]	99 Es einsteinium [252]	100 Fm fermium [257]	101 Md mendelevium [258]	102 No nobelium [259]	103 Lr lawrencium [262]
--------------------------------------	---	--	--	---------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------	---------------------------------------	---	---	--------------------------------------	--	---------------------------------------	---

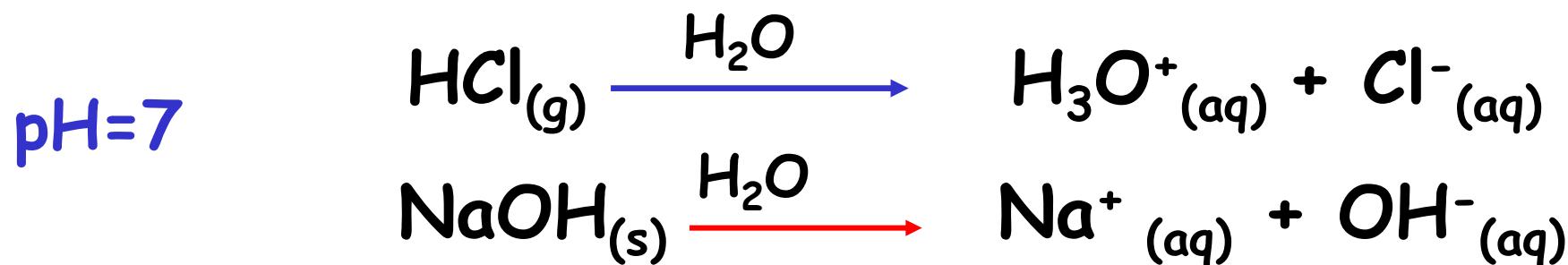
Notes

- "Aluminum" and "cesium" are commonly used alternative spellings for "aluminium" and "caesium."
- IUPAC 2001 standard atomic weights (mean relative atomic masses) are listed with uncertainties in the last figure in parentheses [R. D. Liss, *Pure Appl. Chem.* **75**, 1107-1122 (2003)]. These values correspond to current best knowledge of the elements in natural terrestrial sources. For elements that have no stable or long-lived nuclides, the mass number of the nuclide with the longest confirmed half-life is listed between square brackets.
- Elements with atomic numbers 112 and above have been reported but not fully authenticated.

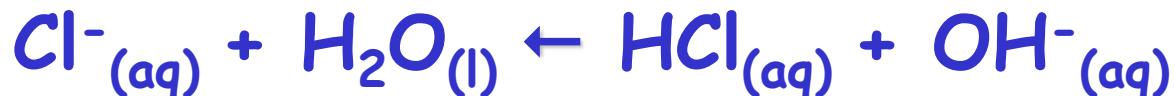
Sali in H_2O



E' la stessa cosa che se avessi messo in H_2O 1 mole di HCl e una $NaOH$

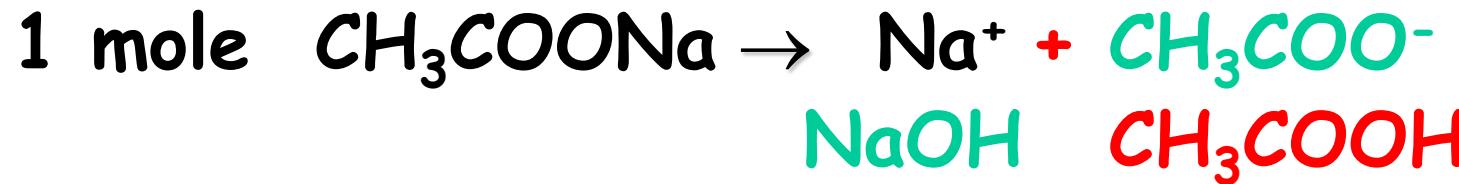


Le due reazioni:



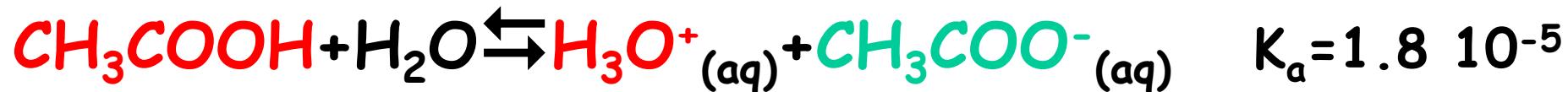
sono totalmente spostate a sinistra perché Na^+ e Cl^- sono rispettivamente un acido ed una base (di Lewis) più deboli di H_2O .

Sali in H_2O : idrolisi

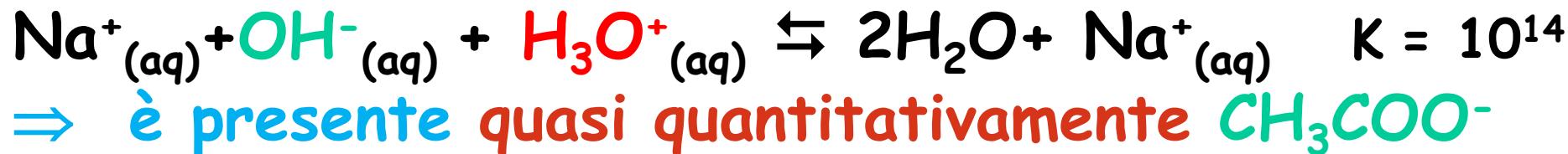


I sali, sciolti in acqua, sono totalmente dissociati. Mettere in H_2O 1 mole di CH_3COONa equivale a mettere in H_2O 1 mole di **acido acetico** e 1 di **soda** che danno una reazione di neutralizzazione.

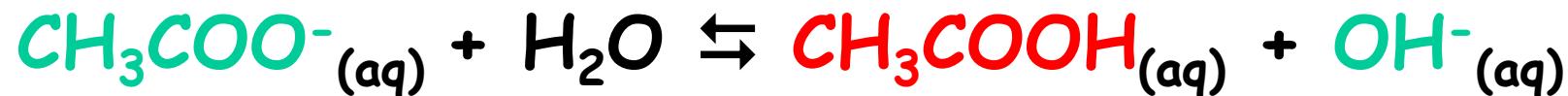
Quindi: $NaOH \rightarrow Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$
tutta a dx, Na^+ non reagisce con H_2O



reazione sarebbe a sin. ma è spostata dx da OH^- :



Sali \Rightarrow da un acido debole e da base forte
in H_2O : idrolisi basica



CH_3COO^- base coniugata di CH_3COOH

$K_i = K$ d'idrolisi = K_b base coniugata acido debole) =

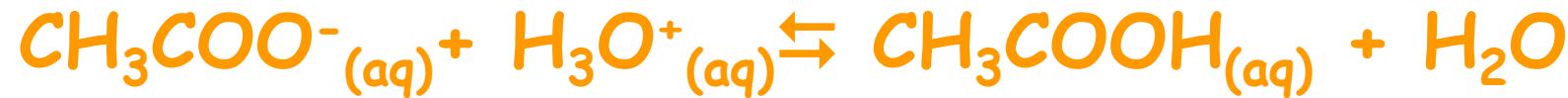
$$\begin{aligned} K_i = K_b &= \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{[CH_3COOH][OH^-][H_3O^+]}{[CH_3COO^-][H_3O^+]} = \\ &= \frac{[CH_3COOH]K_w}{[CH_3COO^-][H_3O^+]} = \frac{K_w}{K_A} = \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}} = 5.6 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

Il pH sarà debolmente basico

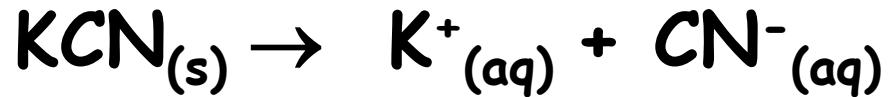
$$K_b = K_w / K_a = K_i = 5.6 \cdot 10^{-10}.$$

Non è: $K_i = 1/K_A \approx 5.6 \cdot 10^4$

La reazione inversa sarebbe:



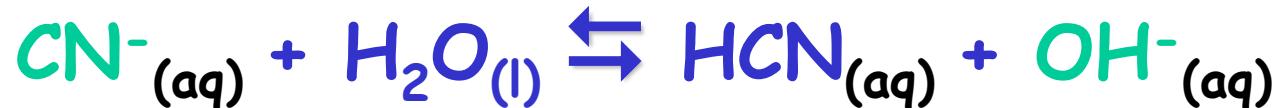
Idrolisi = reazione con H₂O



HCN acido debole

KOH base forte

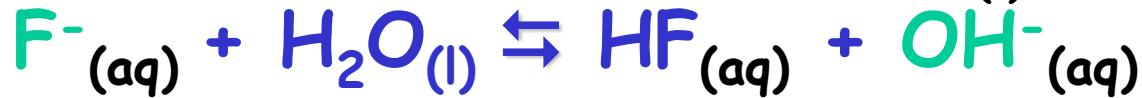
K⁺ non reagisce con H₂O_(l)



HF acido debole...

LiOH base forte

Li⁺ non reagisce con H₂O_(l)



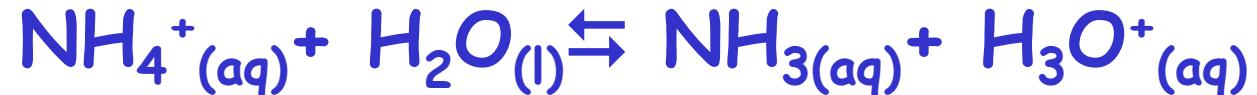
il pH sarà debolmente basico in entrambi questi casi

Idrolisi



NH_3 base debole

HCl acido forte, Cl^- non reagisce con H_2O



$$K_i = K_A = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \\ = \frac{[\text{NH}_3]K_W}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_W}{K_B} = \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}} = 5.6 \cdot 10^{-10}$$

il pH sarà debolmente acido

notare che $K_a \neq 1/K_b \approx 10^5$



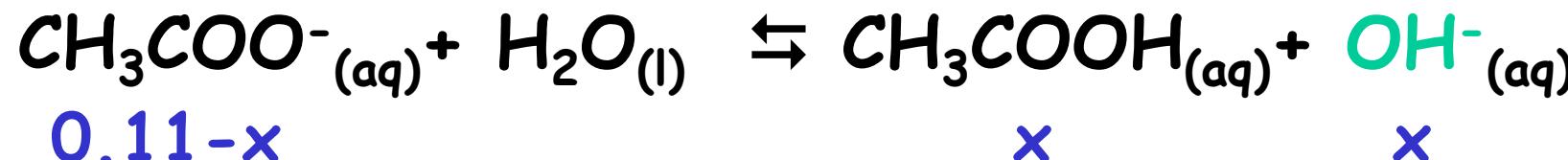
Idrolisi - Calcolo pH soluzioni di sali

Procedura identica a calcolo pH acidi e basi deboli:
il problema è identificare le specie reattive presenti

Calcolare il pH e di una soluzione 5.5×10^{-2} M di
 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (K_a per $\text{CH}_3\text{COOH} = 1.8 \times 10^{-5}$)



Ca^{2+} non reagisce con H_2O . CH_3COO^- è una base
debole. In H_2O si idrolizza \Rightarrow pH basico:



$c_b \gg K_i = K_w / K_A = 5.6 \cdot 10^{-10} \Rightarrow$ soluz. approssimata:

$$x \approx (0.11 \cdot 5.6 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 7.9 \cdot 10^{-6} \ll 0.11$$

$$\text{pOH} = 6 - 0.90 = 5.1 \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 8.9$$

Acidi poliprotici

- Hanno più protoni acidi.
- Le costanti di dissociazioni successive sono via-via più piccole, di un fattore ca. 10^{-5}

Acid	K_{a1}	pK_{a1}	K_{a2}	pK_{a2}
sulfuric acid, H_2SO_4	strong		1.2×10^{-2}	1.92
oxalic acid, $(COOH)_2$	5.9×10^{-2}	1.23	6.5×10^{-5}	4.19
sulfurous acid, H_2SO_3	1.5×10^{-2}	1.81	1.2×10^{-7}	6.91
phosphorous acid, H_3PO_3	1.0×10^{-2}	2.00	2.6×10^{-7}	6.59
phosphoric acid, H_3PO_4	7.6×10^{-3}	2.12	6.2×10^{-8}	7.21
tartaric acid, $C_2H_4O_2(COOH)_2$	6.0×10^{-4}	3.22	1.5×10^{-5}	4.82
carbonic acid, H_2CO_3	4.3×10^{-7}	6.37	5.6×10^{-11}	10.25
hydrosulfuric acid, H_2S	1.3×10^{-7}	6.89	7.1×10^{-15}	14.15

$$K_{a3} (H_3PO_4) = 2.2 \cdot 10^{-13} \quad pK_{a3} (H_3PO_4) = 12.67$$

The structure and pK_a values of oxoacids

Ossiacidi:

Regole di Pauling
per prevedere le
 K_a successive

1. Per un ossiacido
di formula:

$$O_p E(OH)_q, \quad pK_a \approx 8 - 5p \quad (\pm 1)$$

2. Acidi poliprotici
($q > 1$) hanno pK_a
successive che
crescono di ~ 5
unità/protone

$p = 0$	$p = 1$	$p = 2$	$p = 3$
$HO - Cl$ 7.2	$O=C(OH)_2$ 3.6	$O-N(OH)_2$ -1.4	
$HO-Si(OH)_3$ 10	$HO-P(OH)_3$ 2.1, 7.4, 12.7	$HO-Cl-O$ 2.0	$O=S(OH)_2$ -2.0, 1.9
$HO-Te(OH)_4$ 7.8, 11.2	$HO-I(OH)_4$ 1.6, 7.0	$HO-P(OH)_3$ 1.8, 6.6	$O-Cl-O$ -1.0
$HO-B(OH)_3$ 9.1 [†]	$HO-As(OH)_3$ 2.3, 6.9, 11.5	$HO-Se(OH)_3$ 2.6, 8.0	

* is the number of non-protonated O atoms.

† See Table 5.1

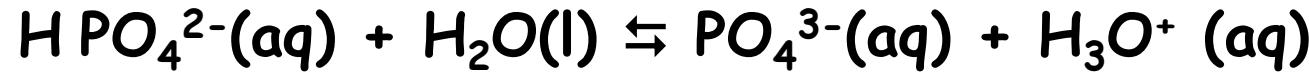
Acidi poliprotici: diagrammi di distribuzione



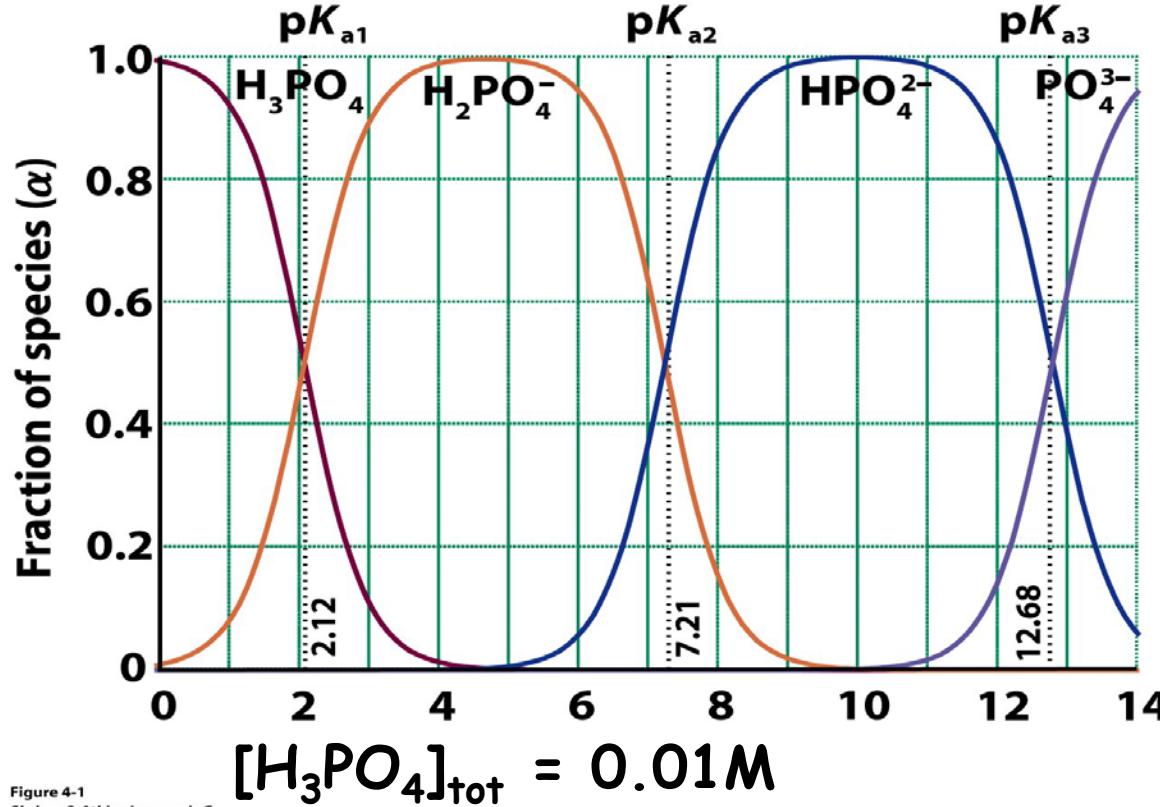
$$K_{a1} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]/[\text{H}_3\text{PO}_4] = 7.5 \cdot 10^{-3} \quad pK_{a1} = 2.12$$



$$K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 6.2 \cdot 10^{-8} \quad pK_{a2} = 7.21$$



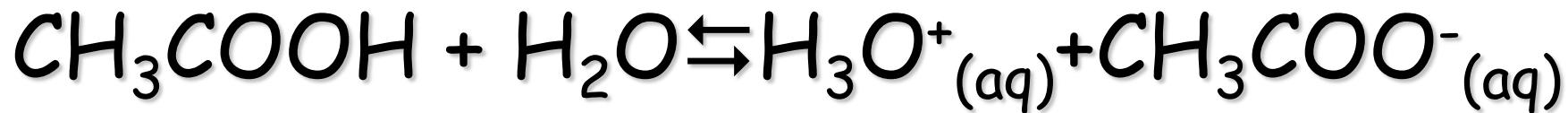
$$K_{a3} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{PO}_4^{3-}]/[\text{HPO}_4^{2-}] = 2.2 \cdot 10^{-13} \quad pK_{a3} = 12.67$$



K_{aN} diminuisce al crescere di N (la deprotonazione diviene più difficile)

Questi diagrammi ci consentono di stimare (visualmente) le conc. delle specie presenti a vari pH in equilibri multipli.

Perturbazione equilibrio acido-base



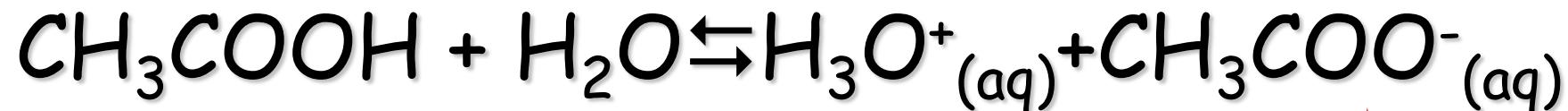
CH₃COOH aggiunto

L'equilibrio si sposta a destra, soluzione più acida

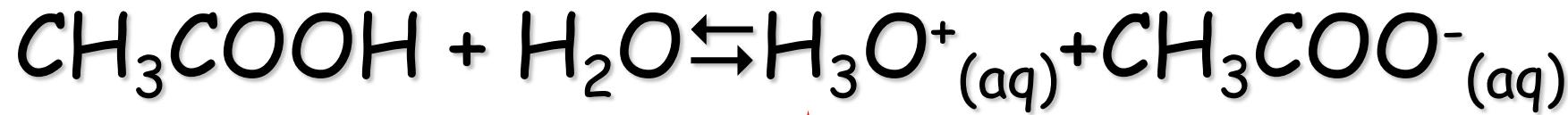
Aggiunta OH⁻

L'equilibrio si sposta a destra: viene sottratto H₃O⁺, che viene riformato, per quanto possibile

Perturbazione equilibrio acido-base



aggiunta CH_3COO^-
l'equilibrio si sposta a sinistra

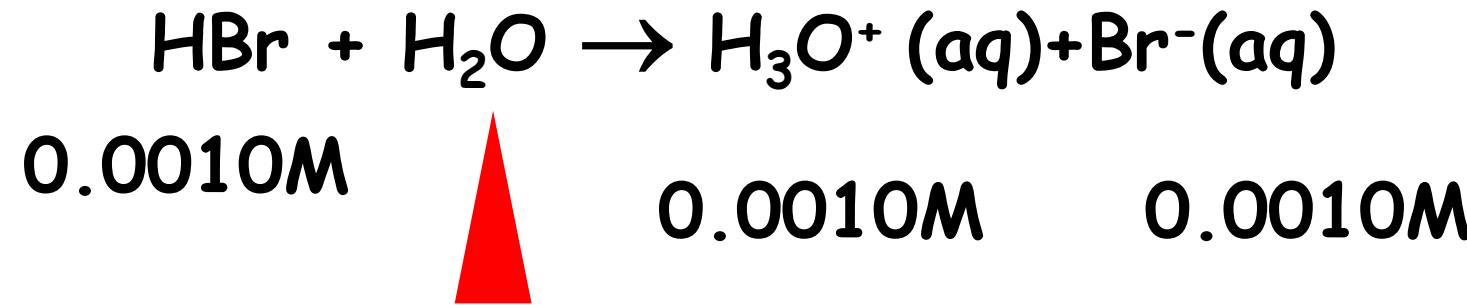


aggiunta H_3O^+ l'equilibrio si sposta a sin.
 HCl

Diluizione: = aggiunta H_2O ad acidi o basi forti

HBr in 1.0 L di acqua con concentrazione 0.010M
(0.01 moli H_3O^+ in 1.0 L) $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 2$

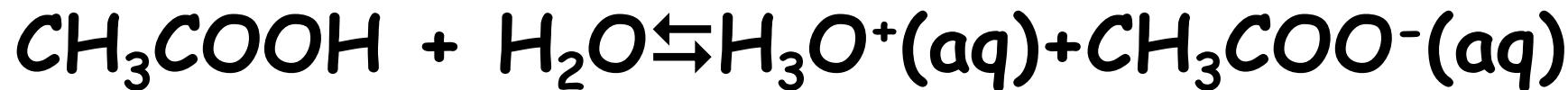
Aggiungo H_2O fino a portare 0.0010M (9,0 L di H_2O
ad 1.0L di una soluzione aq. 0.010 M di HBr)



Con acidi forti: n (H_3O^+) costanti
 H_2O ha influenza sul $[\text{H}_3\text{O}^+]$, non su H_3O^+ totali
(0.01 moli H_3O^+ in 10 L) $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 3$
reazione sempre e comunque tutta spostata a dx

Effetti sull'eq. acido-base: diluizione = aggiunta H₂O

Definisco α = grado di dissociazione = frazione molare dell'acido che si dissocià



In.	C_a	-	-
Eq	$C_a(1-\alpha)$	$C_a\alpha$	$C_a\alpha$

$$(1) \quad K_a = C_a^2 \alpha^2 / (C_a(1 - \alpha)) \approx C_a \alpha_1^2$$

Se α è piccolo e trascurabile rispetto a 1 - vale la (1): se diluisco la C_a = conc. iniz. diviene più piccola, dovrò avere α più grande. La reazione si sposta a destra: α di un acido o di una base debole aumenta con la diluizione! Cambia $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e $n(\text{H}_3\text{O}^+)$

Per acidi o basi forti α è invece sempre ≈ 1

Esercizi:

- 1) Facciamo reagire 1.0L di una soluzione di HCl 1.00M con 0.5 L di una soluzione 1.0M di CH_3COONa . Quale sarà il pH della soluzione? $\Rightarrow 0.48$
- 2) Facciamo reagire 0.5L di una soluzione di HCl 1.00M con 0.5 L di una soluzione 1.0M di CH_3COONa . Quale sarà il pH della soluzione? $\Rightarrow 2.52$
- 3) Facciamo reagire 0.5L di una soluzione di HCl 1.00M con 1.0 L di una soluzione 1.00M di CH_3COONa . Quale sarà il pH della soluzione? $\Rightarrow 4.74$

Un acido forte sposta sempre un acido debole dai suoi sali, per quanto lo consente la quantità dei reagenti presenti. Lo stesso fa una base forte con i sali di una base debole.

Esercizio:

Calcolare la massa di CaO necessaria per neutralizzare 0.5 m³ di una soluzione acquosa di HNO₃ a pH=2.

Esercizio:

Qual è il pH di una soluzione di HCOOH $1.00 \times 10^{-2} \text{ M}$? Che tipo di sostanza aggiungereste per spostare l'equilibrio in soluzione, aumentando per quanto possibile la concentrazione dello ione HCOO^- ? Qualitativamente, come sarebbe il pH a questo punto?

$$[\text{Ka} (\text{HCOOH}) = 1.77 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}]$$

R: si ha la reazione $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

$$K_a = [\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HCOOH}] \quad (\text{moli L}^{-1})$$

$[\text{HCOOH}]$	$[\text{HCOO}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	
0.01	-	$1.0 \cdot 10^{-7}$	"iniz."
$0.0100-x$	x	$\approx x$	equil.

$$\text{Da cui : } x^2 + 1.77 \times 10^{-4} x - 1.77 \cdot 10^{-6} = 0$$

$$[\text{HCOO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.24 \times 10^{-3} \text{ pH} = 2.91$$

Per massimizzare la concentrazione di HCOO^- è necessario aggiungere una base che sposta a destra l'equilibrio di dissociazione di HCOOH consumando ioni H_3O^+ . Aggiungendo una quantità stechiometrica di NaOH il pH sarebbe basico.

Esercizio

Calcolare il pH di una soluzione di 0.425 M di piridinio cloruro, sapendo che la piridina è una base debole con $K_b = 1.71 \cdot 10^{-9}$.

Quale sarebbe il pH di una soluzione 0.0100 M di acido solforico se fosse forte per entrambe le dissociazioni? Calcolare invece il pH di una soluzione 0.0100 M di acido solforico, noto che questo acido ha $pK_{A2} = 1.92$.

Svolgimento:

Se H_2SO_4 fosse forte in entrambe le dissociazioni :



Da cui partendo da una soluzione 0.010 M di $H_2SO_{4(aq)}$ si otterrebbe una soluzione 0.020M di H_3O^+ .

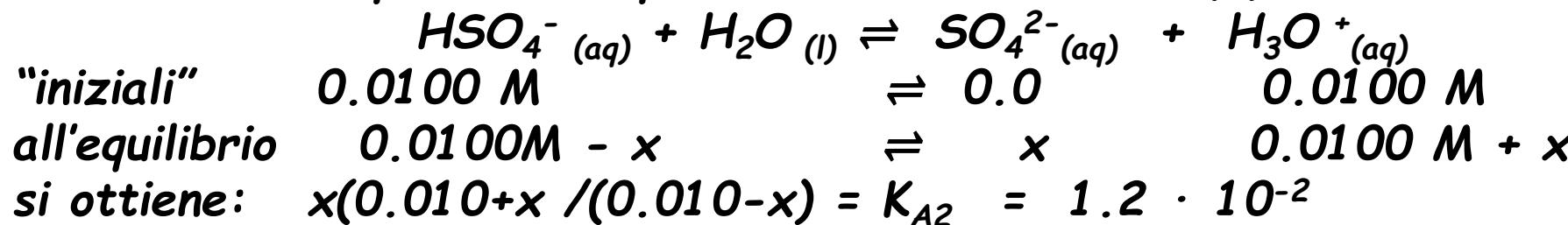
E quindi $pH = -\log[H_3O^+] = 2 - \log_{10} 2.0 = 2 - 0.30 = 1.70$.

Invece H_2SO_4 è un acido biprotico, forte alla prima, debole per la seconda dissociazione (2):



Dal valore di pK_{a2} si ricava per K_{a2} un valore di $1.2 \cdot 10^{-2}$

La prima dissociazione è completa: per cui $[H_3O^+] > 0.0100$, $[HSO_4^-]$ è invece < 0.010 perché una parte si dissocia. Per la (2) si ha:



Mi aspetto che x non sia trascurabile rispetto alla concentrazione "iniziale" di HSO_4^- e quindi devo risolvere l'equazione di 2° grado:

$$x^2 + 0.0220x - 0.00012 = 0$$

$$\text{Da cui } x = [-0.022 + (0.000484 + 4 \cdot 0.00012)^{1/2}]/2 = 0.0045$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.010 + x = 0.0145$$

$$\text{E quindi } \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 - \log_{10} 1.45 = 2 - 0.16 = 1.84.$$