



POLITECNICO
MILANO 1863

Corsa di Chimica Generale

Ing. Informatica/Automazione/Telecomunicazioni

Lezione 11 - Acidi e Basi – AA 2024/25

✦ Elettroliti

Gli **elettroliti** sono *specie chimiche che in acqua si dissociano totalmente o parzialmente in ioni*. Possiamo distinguere due tipi di processi di dissociazione:

- *dissociazione* di composti ionici in acqua ($\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$)
- *ionizzazione* di composti con legame molto polarizzato in acqua:



Reazione di Idrolisi!

Il grado di dissociazione dipende dalla K_{eq} della reazione di dissociazione:



- ✓ $K_{\text{eq}} \gg 1$ si parla di **elettroliti forti** (es. HCl) – dissociano completamente
- ✓ $K_{\text{eq}} \ll 1$ si parla di **non elettroliti** (es. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) – non dissociano
- ✓ Casi **intermedi**: si hanno **elettroliti deboli** (es. CH_3COOH) – dissociano parzialmente



✦ Acidi e Basi

I composti chimici in grado di dare luogo a un processo di ionizzazione in acqua (reazione di idrolisi con acqua) sono definiti **ACIDI** o **BASI**.

Negli anni 80 del 1800 il chimico svedese **Svante Arrhenius** (1859-1927) correlò il comportamento acido con la presenza di ioni H^+ , e il comportamento basico con la presenza di ioni OH^- in soluzione acquosa.

Così, definì **ACIDI** le sostanze che in acqua producono ioni H^+ (o H_3O^+) e **BASI** le sostanze che in acqua producono ioni OH^- .

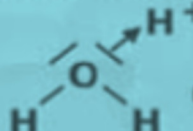
Nel corso del tempo il concetto di acido e base secondo Arrhenius è stato definito nel seguente modo: acidi sono quelle sostanze che quando sono dissolte in acqua aumentano la concentrazione degli ioni H^+ , mentre le basi sono quelle sostanze che dissolte in acqua aumentano la concentrazione di ioni OH^- .

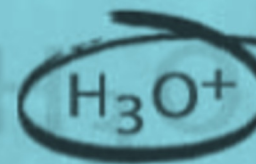


✦ Acidi e Basi - Arrhenius

acido

in soluzione acquosa si dissocia dando ioni H^+

legati a molecole di acqua  con un legame dativo da O a H^+



base

in soluzione acquosa si dissocia dando ioni OH^-

*La definizione di Arrhenius fa riferimento
unicamente al solvente H_2O*

Acidi e basi: tre definizioni

Legame dativo: legame covalente in cui un solo atomo mette a disposizione una coppia di elettroni di valenza.



✦ Acidi e Basi – Brønsted&Lowry

Definizione di Arrhenius limitata a soluzioni acquose!

Nel 1923 il chimico danese Johannes Brønsted(1879–1947) e il chimico inglese Thomas Lowry (1874-1936), in modo indipendente, proposero una definizione più generale di acidi e basi. *La loro concezione si basa sul fatto che le reazioni acido-base coinvolgono un trasferimento di ioni H^+ da una sostanza ad un'altra.*

Gli ioni H^+ in acqua

Uno ione H^+ è semplicemente un protone senza elettroni di valenza che gli girano attorno. Questa piccola particella carica positivamente interagisce fortemente con un doppietto di non legame di una molecola d'acqua formando uno ione idrogeno idratato. Per esempio, l'interazione di un protone con una molecola d'acqua forma lo **ione idronio**, $H_3O^+(aq)$.



✓ Teoria di Brønsted-Lowry

Secondo le definizioni di *Brønsted-Lowry*:

una sostanza non è né acida né basica in sé, ma può comportarsi da acido o base a seconda della sua reazione con un'altra sostanza. In particolare: un **acido** è un donatore di protoni (H^+), una **base** è un accettore di protoni.



Le reazioni coinvolgono sempre, quindi, *coppie acido-base*:



AH è un acido, B una base



HCl è un acido, H_2O una base



NH_3 è una base, H_2O un acido



✓ Teoria di Brønsted-Lowry

Le reazioni coinvolgono sempre, quindi, *coppie acido-base*:



AH è un acido, B una base



HCl è un acido, H₂O una base



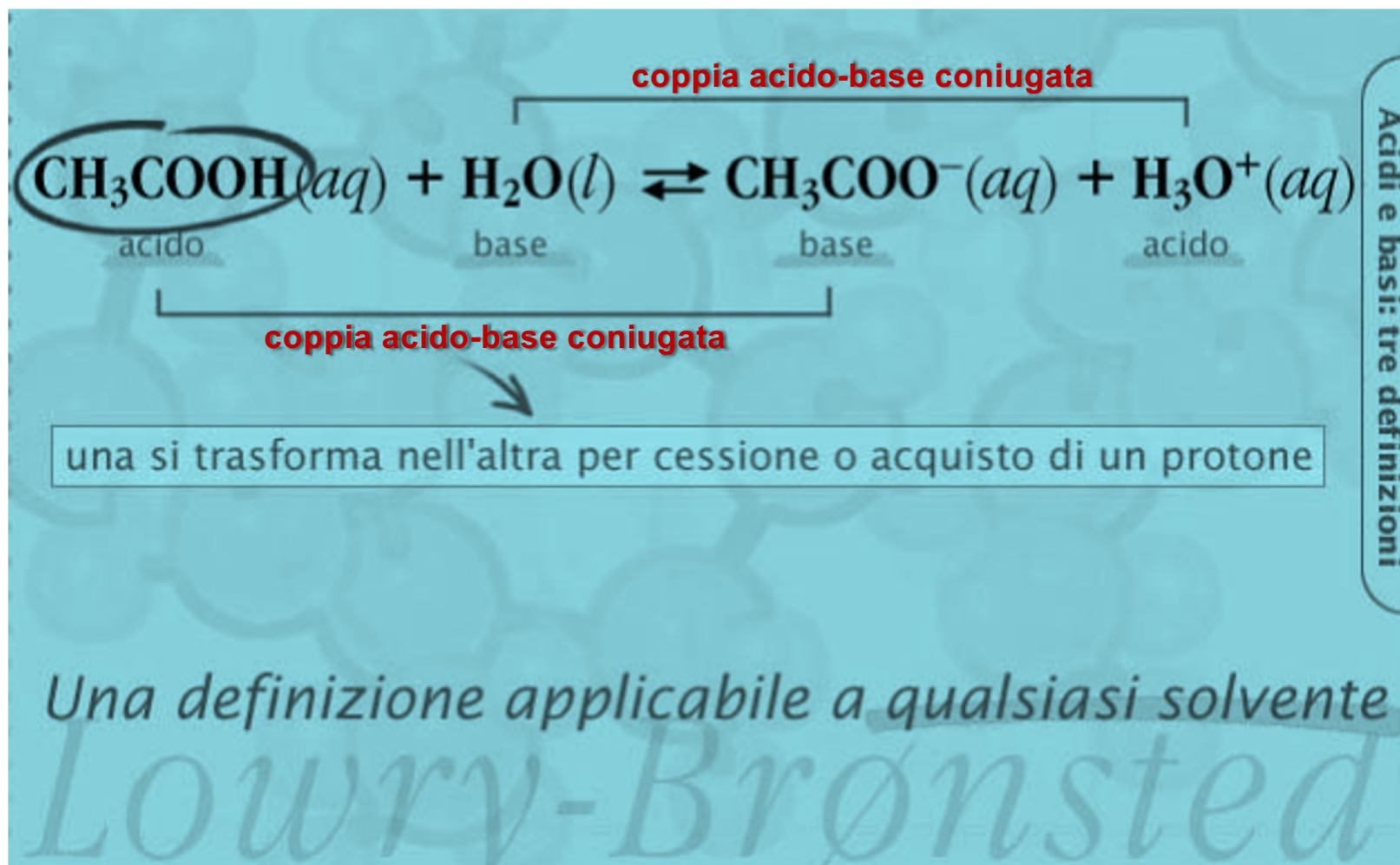
NH₃ è una base, H₂O un acido

Così quando HCl si scioglie in acqua, HCl agisce come un acido di **Brønsted-Lowry** (dona un protone a H₂O), e H₂O agisce come una **base di Brønsted-Lowry** (accetta un protone da HCl).

Poiché l'enfasi della definizione di Brønsted-Lowry è sul trasferimento del protone, il concetto si applica anche a reazioni che non avvengono in soluzioni acquose.



✦ Acidi e Basi – Brønsted&Lowry



✦ Acidi e Basi – Brønsted&Lowry

Le reazioni coinvolgono sempre, quindi, *coppie acido-base*:



Un composto è acido o basico in base al partner con cui interagisce!

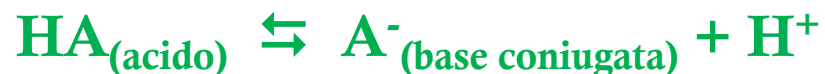
Un acido e una base nel trasferimento di un protone operano sempre insieme. **In altre parole, una sostanza può funzionare come un acido solo se un'altra sostanza si comporta simultaneamente come una base.** Per essere un acido di Brønsted-Lowry, una molecola o uno ione deve avere un atomo di idrogeno che può rilasciare come ione H^+ . Per essere una base di Brønsted-Lowry, una molecola o uno ione deve avere una coppia di elettroni di non legame che può impiegare per accettare uno ione H^+ .



✓ Coppie coniugate

Sistema acido - base e coppie coniugate:

- Se HA cede un protone diventa base coniugata:



H^{+} (incapace di esistenza propria) viene ceduto solo se c'è una base in grado di accettarlo. Quindi un acido si rivela tale solo in presenza di una base.

- Se :B acquista un protone diventa acido coniugato:



Quindi una base si rivela tale solo in presenza di un acido.



✓ *Equilibrio Acido-Base*

Ricorda: si tratta **sempre** di reazioni all'equilibrio, per cui:



- guardando la *reazione diretta*: AH è un acido, B una base
- guardando la *reazione inversa*: A⁻ è una base, BH⁺ un acido

Da cosa dipende la posizione dell'equilibrio?

- La **posizione** dell'equilibrio dipende dalla **forza** dell'acido:
l'equilibrio è tanto più spostato a destra quanto più AH è un acido più forte di BH⁺. Lo stesso vale per le basi.



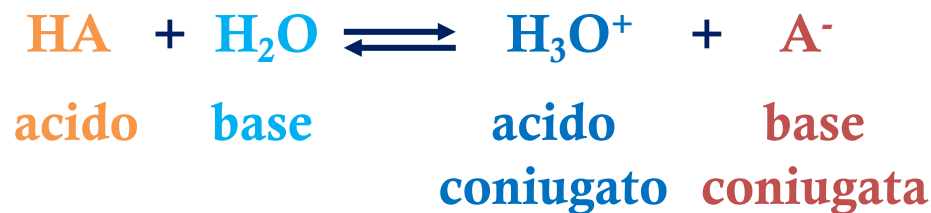
✓ *Equilibrio Acido-Base*



Equilibrio spostato a sinistra perché NH_3 è una base più debole di OH^- o, il che è lo stesso, perché NH_4^+ è un acido più forte di H_2O .

- ✓ *In una reazione acido-base si formano sempre delle coppie messe in relazione dalla perdita (o acquisto) del protone: tali coppie si chiamano **coppie coniugate**. In generale, più un membro della coppia è forte, più l'altro è debole.*
- ✓ *Una sostanza in grado da agire sia da acido che da base si dice **anfotera** (es. acqua)*





Reazione che avviene quando un generico acido HA si scioglie in H₂O.
 Le basi H₂O e A⁻ si contendono il protone: prevarrà la base più forte e l'equilibrio sarà spostato di conseguenza.

- Se H₂O è la base più forte: equilibrio spostato a **destra**. La maggior parte dell'acido **HA** sarà nella forma **ionizzata** (*acido forte*). Ne consegue che la **base coniugata** A⁻ è *debole* (più di H₂O)
- Se A⁻ è la base più forte: equilibrio spostato a **sinistra**. La maggior parte di **HA** sarà nella forma **indissociata** (*acido debole*). La **base coniugata** A⁻ di un acido debole è *forte* (più di H₂O)



Esempi:



acido

forte

Cl^- base coniugata **debole** (più debole dell'acqua)

La reazione è quantitativa a destra: $K_a \gg 1$



acido debole

CH_3COO^- base coniugata **forte** (più forte dell'acqua)

È una reazione di equilibrio molto spostato a sinistra:
 $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/L)}$ quindi $K_a \ll 1$



✓ *Forza degli acidi*



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

$[\text{H}_2\text{O}]$ è costante, e può essere incorporato nella K_{eq} che diventa K_{a} (K acida):

$$K_{\text{a}} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

- Vi sono **acidi** la cui K_{a} è **molto grande**, e possono essere considerati **completamente ionizzati in soluzione acquosa**, detti *acidi forti*.
Esempi: HCl, HBr, HI tra gli acidi alogenidrici; HClO₄, HIO₄, HNO₃, H₂SO₄ tra gli ossiacidi.
- Gli altri acidi hanno K_{a} **non enormi** quando addirittura molto piccole, e sono considerati *acidi deboli*, in **equilibrio** in soluzione acquosa con la propria forma non ionizzata.

I valori di K_{a} si trovano tabulati!



✓ *Forza delle basi*



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

$[\text{H}_2\text{O}]$ è costante, e può essere incorporato nella K_{eq} che diventa K_{b} (basica):

$$K_{\text{b}} = \frac{[\text{OH}^-][\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$

- Vi sono **basi** la cui K_{b} è **molto grande**, e possono essere considerate **completamente ionizzate in soluzione acquosa**, dette *basi forti*.

Esempi: gli **idrossidi**, gli **ossidi** e gli **idruri** dei metalli alcalini ed alcalino-terrosi (1° e 2° gruppo)

- idrossidi: $\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ba}^{++} + 2 \text{OH}^-$
- idruri: $\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{H}_2 + \text{OH}^-$
- ossidi: $\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Li}^+ + 2 \text{OH}^-$

- Le altre basi hanno K_{b} non enormi quando addirittura molto piccole, e sono considerate *basi deboli*, in **equilibrio** in soluzione aquosa con la propria forma ionizzata.

I valori di K_{b} si trovano tabulati!



TABELLA 17.3 Costanti di ionizzazione di alcuni acidi e delle loro basi coniugate a 25 °C*

| Nome dell'acido | Acido | K_a | Base | K_b | Nome della base |
|----------------------------|---|----------------------|---|-----------------------|-------------------------------------|
| Acido perclorico | HClO_4 | grande | ClO_4^- | molto piccola | ione perclorato |
| Acido solforico | H_2SO_4 | grande | HSO_4^- | molto piccola | ione idrogeno solfato |
| Acido cloridrico | HCl | grande | Cl^- | molto piccola | ione cloruro |
| Acido nitrico | HNO_3 | grande | NO_3^- | molto piccola | ione nitrato |
| Ione idronio | H_3O^+ | 1.0 | H_2O | 1.0×10^{-14} | acqua |
| Acido solforoso | H_2SO_3 | 1.2×10^{-2} | HSO_3^- | 8.3×10^{-13} | ione idrogeno solfito |
| Ione idrogeno solfato | HSO_4^- | 1.2×10^{-2} | SO_4^{2-} | 8.3×10^{-13} | ione solfato |
| Acido fosforico | H_3PO_4 | 7.5×10^{-3} | H_2PO_4^- | 1.3×10^{-12} | ione diidrogeno fosfato |
| Ione ferro esaidrato (III) | $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ | 6.3×10^{-3} | $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ | 1.6×10^{-12} | ione idrosso ferro(III) pentaidrato |
| Acido fluoridrico | HF | 7.2×10^{-4} | F^- | 1.4×10^{-11} | ione fluoruro |
| Acido nitroso | HNO_2 | 4.5×10^{-4} | NO_2^- | 2.2×10^{-11} | ione nitrito |
| Acido formico | HCO_2H | 1.8×10^{-4} | HCO_2^- | 5.6×10^{-11} | ione formiato |
| Acido benzoico | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ | 6.3×10^{-5} | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$ | 1.6×10^{-10} | ione benzoato |
| Acido acetico | $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ | 1.8×10^{-5} | CH_3CO_2^- | 5.6×10^{-10} | ione acetato |
| Acido propanoico | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ | 1.3×10^{-5} | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ | 7.7×10^{-10} | ione propanato |
| Ione esaidrato alluminio | $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ | 7.9×10^{-6} | $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ | 1.3×10^{-9} | ione idrossi alluminio pentaidrato |
| Acido carbonico | H_2CO_3 | 4.2×10^{-7} | HCO_3^- | 2.4×10^{-8} | ione idrogeno carbonato |
| Ione rame esaidrato (II) | $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ | 1.6×10^{-7} | $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$ | 6.3×10^{-8} | ione idrosso rame(II) pentaidrato |
| Acido solfidrico | H_2S | 1×10^{-7} | HS^- | 1×10^{-7} | ione idrogeno solfuro |
| Ione diidrogeno fosfato | H_2PO_4^- | 6.2×10^{-8} | HPO_4^{2-} | 1.6×10^{-7} | ione idrogeno fosfato |
| Ione idrogeno solfito | HSO_3^- | 6.2×10^{-8} | SO_3^{2-} | 1.6×10^{-7} | ione solfito |

Forza dell'acido crescente ↑

↑ Forza della base crescente



TABELLA 17.3 Costanti di ionizzazione di alcuni acidi e delle loro basi coniugate a 25 °C*

| Nome dell'acido | Acido | K_a | Base | K_b | Nome della base |
|-----------------------------|--|-----------------------|---|----------------------|--------------------------------------|
| Acido ipocloroso | HClO | 3.5×10^{-8} | ClO ⁻ | 2.9×10^{-7} | ione ipoclorito |
| Ione piombo esaidrato (II) | [Pb(H ₂ O) ₆] ²⁺ | 1.5×10^{-8} | [Pb(H ₂ O) ₅ OH] ⁺ | 6.7×10^{-7} | ione idrosso piombo(II) pentaidrato |
| Ione cobalto esaidrato (II) | [Co(H ₂ O) ₆] ²⁺ | 1.3×10^{-9} | [Co(H ₂ O) ₅ OH] ⁺ | 7.7×10^{-6} | ione idrosso cobalto(II) pentaidrato |
| Acido borico | B(OH) ₃ (H ₂ O) | 7.3×10^{-10} | B(OH) ₄ ⁻ | 1.4×10^{-5} | ione tetraidrosso borato |
| Ione ammonio | NH ₄ ⁺ | 5.6×10^{-10} | NH ₃ | 1.8×10^{-5} | ammoniaca |
| Acido cianidrico | HCN | 4.0×10^{-10} | CN ⁻ | 2.5×10^{-5} | ione cianuro |
| Ione ferro esaidrato (II) | [Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺ | 3.2×10^{-10} | [Fe(H ₂ O) ₅ OH] ⁺ | 3.1×10^{-5} | ione idrosso ferro(II) pentaidrato |
| Ione idrogeno carbonato | HCO ₃ ⁻ | 4.8×10^{-11} | CO ₃ ²⁻ | 2.1×10^{-4} | ione carbonato |
| Ione nichel esaidrato (II) | [Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺ | 2.5×10^{-11} | [Ni(H ₂ O) ₅ OH] ⁺ | 4.0×10^{-4} | ione idrosso nichel(II) pentaidrato |
| Ione idrogeno fosfato | HPO ₄ ²⁻ | 3.6×10^{-13} | PO ₄ ³⁻ | 2.8×10^{-2} | ione fosfato |
| Acqua | H ₂ O | 1.0×10^{-14} | OH ⁻ | 1.0 | ione idrossido |
| Ione idrogeno solfuro* | HS ⁻ | 1×10^{-19} | S ²⁻ | 1×10^5 | ione solfuro |
| Etanolo | C ₂ H ₅ OH | molto piccola | C ₂ H ₅ O ⁻ | grande | ione etossido |
| Ammoniaca | NH ₃ | molto piccola | NH ₂ ⁻ | grande | ione amide |
| Idrogeno | H ₂ | molto piccola | H ⁻ | grande | ione idruro |

*I valori di K_a per HS⁻ e K_b per S²⁻ sono stimati.



| | | ACIDO | BASE | | |
|--|--------------|---|---|--------------|--|
| 100% ionizzato in H ₂ O | Forte | HCl | Cl ⁻ | Trascurabile | |
| | | H ₂ SO ₄ | HSO ₄ ⁻ | | |
| | | HNO ₃ | NO ₃ ⁻ | | |
| | | H ₃ O ⁺ (aq) | H ₂ O | | |
| Forza acida crescente ↑ | Debole | HSO ₄ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Debole | |
| | | H ₃ PO ₄ | H ₂ PO ₄ ⁻ | | |
| | | HF | F ⁻ | | |
| | | HC ₂ H ₃ O ₂ | C ₂ H ₃ O ₂ ⁻ | | |
| | | H ₂ CO ₃ | HCO ₃ ⁻ | | |
| | | H ₂ S | HS ⁻ | | |
| | | H ₂ PO ₄ ⁻ | HPO ₄ ²⁻ | | |
| | | NH ₄ ⁺ | NH ₃ | | |
| | | HCO ₃ ⁻ | CO ₃ ²⁻ | | |
| | | HPO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ | | |
| | | H ₂ O | OH ⁻ | | |
| | Trascurabile | OH ⁻ | O ²⁻ | Forte | 100% protonato in H ₂ O |
| | | H ₂ | H ⁻ | | |
| | | CH ₄ | CH ₃ ⁻ | | |

Gli acidi forti trasferiscono completamente i loro protoni all'acqua, non lasciando alcuna molecola indissociata in soluzione.

Le loro basi coniugate, in soluzione acquosa, hanno una tendenza ad accettare un protone trascurabile.

Più forte è un acido, più debole è la sua base coniugata; più forte è la base, più debole è il suo acido coniugato.



| | ACIDO | BASE | | |
|--|--------|---|---|--|
| 100% ionizzato in H ₂ O | Forte | HCl | Cl ⁻ | Trascurabile |
| | | H ₂ SO ₄ | HSO ₄ ⁻ | |
| | | HNO ₃ | NO ₃ ⁻ | |
| | | H ₃ O ⁺ (aq) | H ₂ O | |
| Forza acida crescente ↑ | Debole | HSO ₄ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Debole |
| | | H ₃ PO ₄ | H ₂ PO ₄ ⁻ | |
| | | HF | F ⁻ | |
| | | HC ₂ H ₃ O ₂ | C ₂ H ₃ O ₂ ⁻ | |
| | | H ₂ CO ₃ | HCO ₃ ⁻ | |
| | | H ₂ S | HS ⁻ | |
| | | H ₂ PO ₄ ⁻ | HPO ₄ ²⁻ | |
| | | NH ₄ ⁺ | NH ₃ | |
| | | HCO ₃ ⁻ | CO ₃ ²⁻ | |
| | | HPO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ | |
| | | H ₂ O | OH ⁻ | |
| Trascurabile | | OH ⁻ | O ²⁻ | Forte |
| | | H ₂ | H ⁻ | |
| | | CH ₄ | CH ₃ ⁻ | |
| | | | | 100% protonato in H ₂ O |

Gli *acidi deboli* si dissociano solo parzialmente in soluzioni acquose e pertanto in soluzione esiste una miscela di molecole e dei loro ioni costituenti. Le basi coniugate degli acidi deboli mostrano una debole abilità nel rimuovere protoni dall'acqua.

Le basi coniugate di acidi deboli sono basi deboli.



| | | ACIDO | BASE | | | |
|---|--------------------------------|---|---|--|---|-----------------------------------|
| 100% ionizzato in H ₂ O | Forte | HCl | Cl ⁻ | Trascurabile | Le tras CH ₄ idro alcu acqu | |
| | | H ₂ SO ₄ | HSO ₄ ⁻ | | | |
| | | HNO ₃ | NO ₃ ⁻ | | | |
| | | H ₃ O ⁺ (aq) | H ₂ O | | | |
| | Debole | HSO ₄ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Debole | | Le basi com stra form |
| | | H ₃ PO ₄ | H ₂ PO ₄ ⁻ | | | |
| | | HF | F ⁻ | | | |
| | | HC ₂ H ₃ O ₂ | C ₂ H ₃ O ₂ ⁻ | | | |
| | | H ₂ CO ₃ | HCO ₃ ⁻ | | | |
| | | H ₂ S | HS ⁻ | | | |
| H ₂ PO ₄ ⁻ | | HPO ₄ ²⁻ | | | | |
| NH ₄ ⁺ | | NH ₃ | | | | |
| HCO ₃ ⁻ | | CO ₃ ²⁻ | | | | |
| | HPO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ | | | | |
| | H ₂ O | OH ⁻ | | | | |
| Trascurabile | OH ⁻ | O ²⁻ | Forte | 100% protonato in H ₂ O | | |
| | H ₂ | H ⁻ | | | | |
| | CH ₄ | CH ₃ ⁻ | | | | |

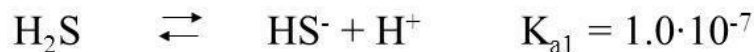
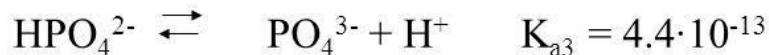
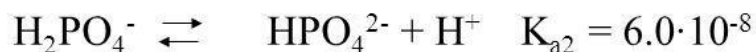
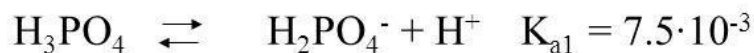
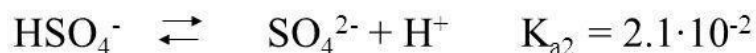
Le sostanze con *acidità trascurabile* sono quelle tipo CH_4 che, pur contenendo idrogeni, non dimostrano alcuna proprietà acida in acqua.

✓ *Acidi Poliprotici*

Le molecole di acidi diversi possono dissociarsi dando origine a un numero diverso di ioni H^+ . Sia HCl che HNO_3 sono acidi monoprotici, ovvero acidi che liberano uno ione H^+ per molecola.

Diversamente l'acido solforico, H_2SO_4 , è un acido diprotico, ovvero un acido che libera due ioni H^+ per molecola.

La ionizzazione di H_2SO_4 e di altri acidi diprotici si verifica in due passaggi:



Il valore di K_a diminuisce per le ionizzazioni successive alla prima!

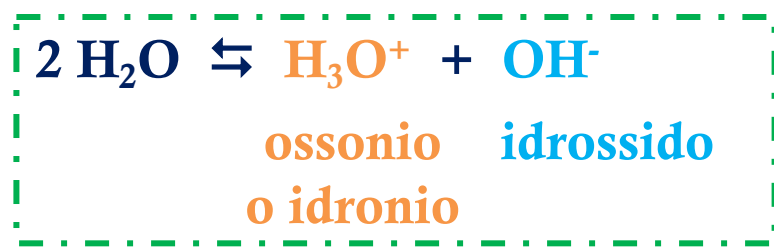
- H_2SO_4 acido più forte di HSO_4^-

- SO_4^{2-} base più forte di HSO_4^-



✓ Autoprotolisi dell'acqua

Una delle proprietà più importanti dell'acqua è la sua abilità di agire, in dipendenza delle circostanze, sia da acido che da base secondo Brønsted. In presenza di acidi, l'acqua agisce da accettore di protoni; in presenza di una base l'acqua agisce da donatore di protoni. Ma l'acqua stessa può agire da acido o base (è anfotera!) dando luogo alla **reazione di autoprotolisi dell'acqua**:



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 3,23 \cdot 10^{-18} \quad \text{a } 25^\circ\text{C}$$

$[\text{H}_2\text{O}] = \text{mol}(\text{H}_2\text{O}) / V(\text{soluzione}) \rightarrow$ considero: 1 L di acqua = 1 kg a 25°C

$\text{mol}(\text{H}_2\text{O}): 1000 \text{ g} / 18 \text{ g/mol} = 55,56 \text{ mol} \rightarrow$ in 1 L quindi $[\text{H}_2\text{O}] = 55,56 \text{ M}$, e la si può considerare una costante (la dissociazione è molto poca ed M non varia molto), quindi incorporarlo nella K_{eq} che diventa:

$$[\text{H}_2\text{O}]^2 \cdot K_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} = K_{\text{w}} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

PRODOTTO IONICO DELL'ACQUA



✓ *Prodotto ionico dell'acqua*

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

- A T costante K_w ha valore costante e $\Delta H^\circ_{\text{autoionizzazione}} = +56 \text{ kJ/mol} > 0$, quindi K_w aumenta con T
- Alla temperatura di 25°C , per l'acqua pura si ha che:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = (K_w)^{1/2} = 1.00 \cdot 10^{-7}\text{M}$$

- l'acqua pura è *neutra* a qualsiasi T!
- Qualsiasi soluzione per la quale $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}\text{M}$ è detta *neutra*

Importante:

- il valore di K_w non è influenzato da un eventuale soluto presente in soluzione
- un soluto elettrolita in acqua potrà influenzare la concentrazione relativa di $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e $[\text{OH}^-]$ ma non il loro prodotto: se aumenta $[\text{H}_3\text{O}^+]$ diminuisce $[\text{OH}^-]$ ma il loro prodotto resta costante!



✦ Acidità

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

In acqua pura, gli ioni ossonio ed idrossido derivano solo dall'autoprotolisi, quindi sono presenti in uguali quantità e concentrazione: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = [\text{OH}^-]^2 = 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$$

Acidi e basi, quando disciolti in acqua, sono in grado di modificare la concentrazione degli ioni ossonio ed idrossido:

- $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ M}$, si parla di **condizioni acide**
- $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ M}$, si parla di **condizioni basiche**
- $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M}$, si parla di **condizioni neutre**



✓ *Acidità e pH*

In generale, da quanto detto finora: $10^{-14} \text{ M} < [\text{H}_3\text{O}^+] < 1 \text{ M}$: sono 14 ordini di grandezza!

La scala di molarità non è adatta a descrivere l'acidità di una soluzione: si usa una scala di tipo **logaritmico**, chiamata **scala di pH**

p è un operatore matematico equivalente a $-\log_{10}$

Da cui $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow$ quindi, in acqua: $14 < \text{pH} < 0$

Analogamente: $\text{pOH} = -\log_{10} [\text{OH}^-]$

➤ **pH e pOH sono interdipendenti!!**

Infatti $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ che, passando ai logaritmi, diventa :

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

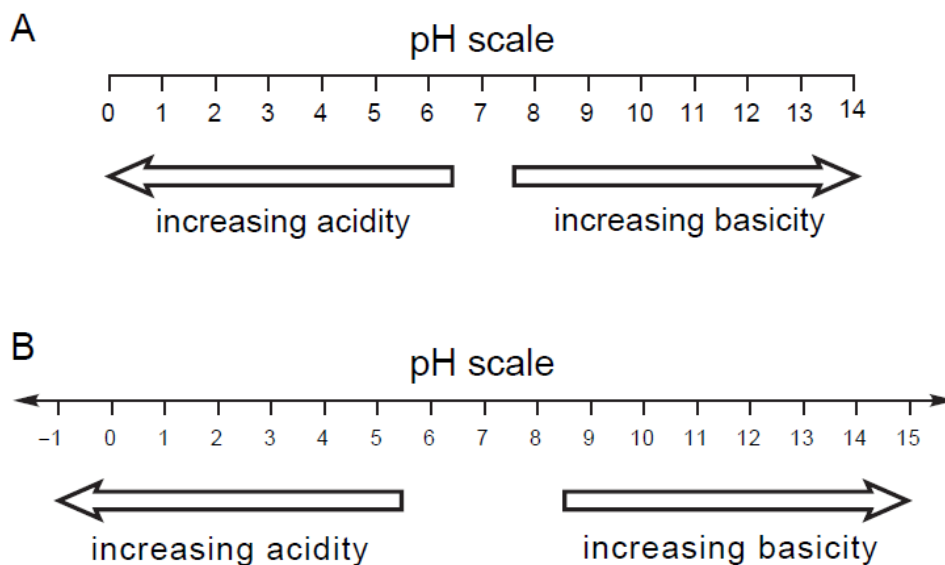
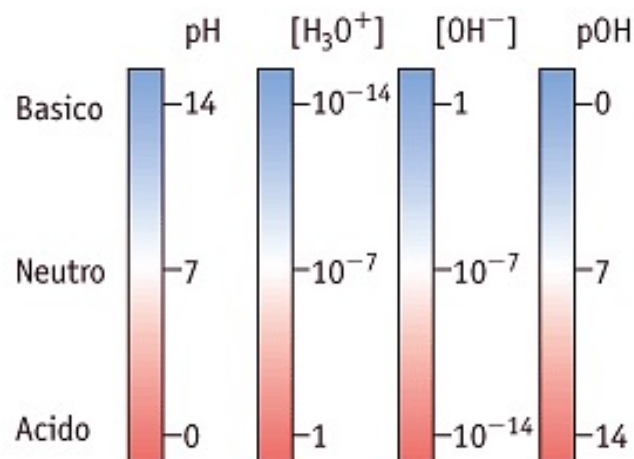


❖ *Scala di pH*

$\text{pH} > 7$ **condizioni basiche**

$\text{pH} = 7$ **condizioni neutre**

$\text{pH} < 7$ **condizioni acide**

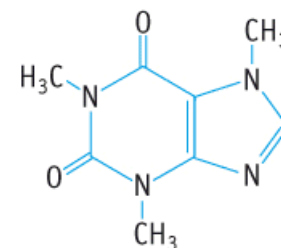
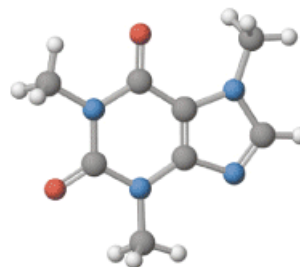
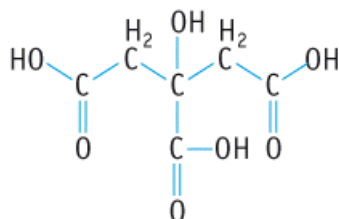
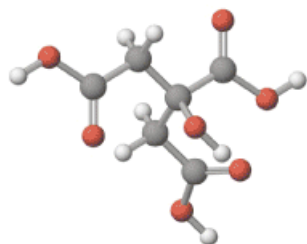


❖ *Acidi e basi comuni*

| | | $[H^+]$ (M) | pH | pOH | $[OH^-]$ (M) |
|--|--|--------------------------|------|------|------------------------|
| | | 1 (1×10^{-0}) | 0,0 | 14,0 | 1×10^{-14} |
| | | 1×10^{-1} | 1,0 | 13,0 | 1×10^{-13} |
| | Succo gastrico - - - - - | 1×10^{-2} | 2,0 | 12,0 | 1×10^{-12} |
| | Succo di limone - - - - - | 1×10^{-3} | 3,0 | 11,0 | 1×10^{-11} |
| | Cola, aceto - - - - - | 1×10^{-4} | 4,0 | 10,0 | 1×10^{-10} |
| | Vino - - - - - | 1×10^{-5} | 5,0 | 9,0 | 1×10^{-9} |
| | Pomodori - - - - - | 1×10^{-6} | 6,0 | 8,0 | 1×10^{-8} |
| | Banana - - - - - | 1×10^{-7} | 7,0 | 7,0 | 1×10^{-7} |
| | Caffè nero - - - - - | 1×10^{-8} | 8,0 | 6,0 | 1×10^{-6} |
| | Pioggia - - - - - | 1×10^{-9} | 9,0 | 5,0 | 1×10^{-5} |
| | Saliva - - - - - | 1×10^{-10} | 10,0 | 4,0 | 1×10^{-4} |
| | Latte - - - - - | 1×10^{-11} | 11,0 | 3,0 | 1×10^{-3} |
| | Sangue umano, lacrime - - - - - | 1×10^{-12} | 12,0 | 2,0 | 1×10^{-2} |
| | Bianco d'uovo, acqua di mare - - - - - | 1×10^{-13} | 13,0 | 1,0 | 1×10^{-1} |
| | Bicarbonato di sodio - - - - - | 1×10^{-14} | 14,0 | 0,0 | $1 (1 \times 10^{-0})$ |
| | Borace - - - - - | | | | |
| | Latte di magnesia - - - - - | | | | |
| | Acqua di calce - - - - - | | | | |
| | Ammoniaca uso domestico - - - - - | | | | |
| | Candeggiante uso domestico - - - - - | | | | |
| | NaOH, 0.1 M - - - - - | | | | |



❖ *Acidi e basi comuni*



Il sapore acidulo dei limoni e delle arance deriva dall'acido citrico, un acido debole. L'acido citrico si trova abbondantemente in natura e in molti prodotti di consumo.



La caffeina è uno stimolante ben noto ed è una base debole.



Photos: © Cengage Learning/Charles D. Winters

FIGURA 16.3 Acidi e basi naturali. In natura si trovano centinaia di acidi e di basi. I nostri cibi ne contengono un'ampia varietà e molecole importanti dal punto di vista biologico sono acidi e basi.

❖ Misura del pH



© Cengage Learning/Charles D. Winters

Molti cationi metallici in soluzione acquosa sono acidi di Brønsted. Una misura di pH di una soluzione diluita di solfato di rame(II) indica che la soluzione è chiaramente acida. Tra i cationi comuni, Al^{3+} e gli ioni di metalli di transizione formano soluzioni acide in acqua.











Il pH di una soluzione può essere misurato rapidamente e accuratamente con un *pH-metro*.

Un pH-metro è costituito da un paio di elettrodi connessi ad un misuratore di differenza di potenziale dell'ordine dei millivolt. Quando gli elettrodi sono messi in una soluzione si genera una differenza di potenziale, che varia con il pH. Tale valore di potenziale è letto sul misuratore, che è calibrato in modo tale da dare direttamente il valore di pH.



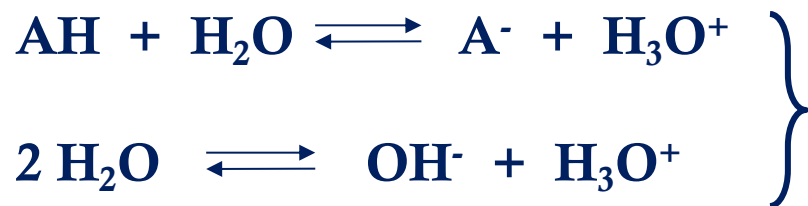
❖ *Misura del pH*

Sebbene gli indicatori acido-base siano meno precisi, possono essere utilmente impiegati per misure di pH. Un indicatore acido base è una sostanza colorata che può esistere sia nella forma acida che in quella basica, e alle quali corrispondono colori diversi. Pertanto, l'indicatore assume un colore in ambiente acido ed un altro in ambiente basico. Se conosciamo il pH a cui l'indicatore varia il suo colore da uno all'altro, possiamo determinare se la soluzione ha un pH maggiore o minore di tale valore.

| | Intervalli di pH per i cambiamenti di colore | | | | | | | |
|--------------------|--|---|---|--|---|---|---|-------|
| | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 |
| Violetto metile | Giallo |  | Viola | | | | | |
| Blu di timolo | Rosso |  | Giallo | | Giallo |  | Blu | |
| Metilarancio | | Rosso |  | Giallo | | | | |
| Rosso metile | | | Rosso |  | Giallo | | | |
| Blu di bromotimolo | | | | Giallo |  | Blu | | |
| Fenolftaleina | | | | | Incolore |  | Rosa | |
| Giallo alizarina R | | | | | | Giallo |  | Rosso |



➤ *pH per acidi forti concentrati*



Gli ioni H_3O^+ , che determinano il pH, derivano da entrambe queste reazioni!

In presenza, però, di acidi forti non troppo diluiti ($>10^{-5}\text{M}$) si può trascurare il contributo dell'autoprotolisi dell'acqua e considerare solo gli H_3O^+ derivanti dalla ionizzazione dell'acido.

Per acidi forti, inoltre, possiamo considerare completa la dissociazione dell'acido, con reazione spostata a dx completamente.

Quindi, se chiamiamo C_a la **concentrazione iniziale dell'acido**, cioè le moli aggiunte nel volume della soluzione, possiamo scrivere:

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



$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log_{10}C_a$$



➤ *pH per acidi forti diluiti*

Per soluzioni diluite di acido forte ($<10^{-5}\text{M}$) , invece, si tratta di applicare una trattazione sistematica degli equilibri coinvolti, compilando una tabella.



| | H_3O^+ | OH^- |
|-----------------------|------------------------|---------------|
| Inizio | 10^{-7} | 10^{-7} |
| Dopo aggiunta HA | $10^{-7} + x$ | 10^{-7} |
| Variazione equilibrio | $-y$ | $-y$ |
| Fine | $(10^{-7} + x) - y$ | $10^{-7} - y$ |

Visto che la dissociazione dell'acido si considera completa, guardiamo solo l'autoprotolisi dell'acqua.



Esempio:

Che pH avrà una soluzione 10^{-8} M di HCl?

| | | | | | |
|---------------------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|---|---------------|
| | $2 \text{ H}_2\text{O}$ | \rightleftharpoons | H_3O^+ | + | OH^- |
| conc. iniziali: | | | 10^{-7} | | 10^{-7} |
| dopo l'aggiunta dell'acido HCl: | | | $10^{-7} + 10^{-8}$ | | 10^{-7} |
| | | | <hr/> | | <hr/> |
| | | | $1,1 \cdot 10^{-7}$ | | 10^{-7} |
| variazione per equilibrio: | | | - x | | - x |
| conc. finali: | | | $1,1 \cdot 10^{-7} - x$ | | $10^{-7} - x$ |

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

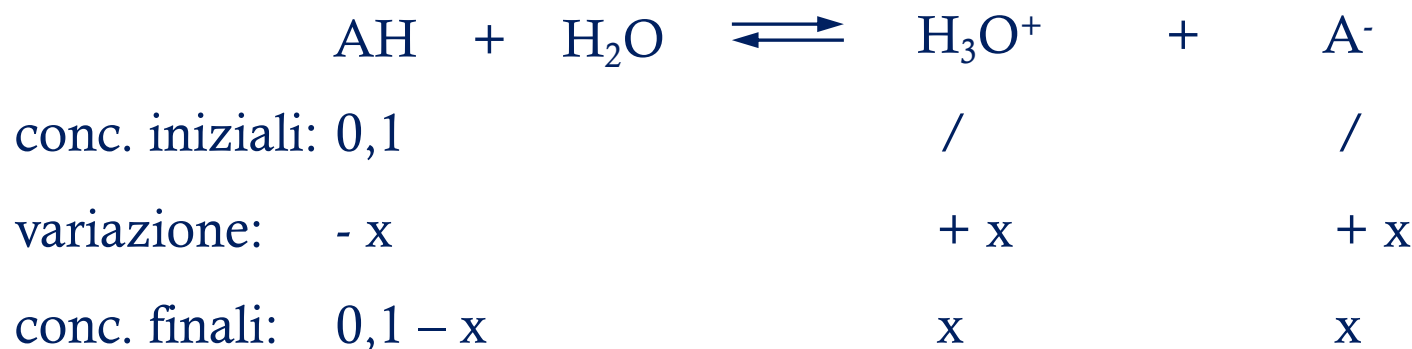
Dunque: $K_w = (1,1 \cdot 10^{-7} - x) \cdot (10^{-7} - x) = 10^{-14} \rightarrow$ **risolvo per x e trovo pH dalla $[\text{H}_3\text{O}^+]$**



➤ *pH per acidi deboli concentrati*

La trattazione rigorosa prevede l'impostazione di una discussione su un equilibrio.

Esempio: *calcoliamo il pH di una soluzione 0,1 M di acido acetico*
(dalle tabelle: $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$)



$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,1 - x} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{Risolvendo: } x = 1,12 \cdot 10^{-3} = [\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow \text{pH} = 2,95$$



La trattazione rigorosa prevede l'impostazione di una discussione su un equilibrio...**ma:**



Se calcoliamo il **grado di dissociazione** dell'acido acetico dell'esercizio:

$$\alpha = [\text{A}^-]_{\text{eq}} / [\text{AH}]_{\text{iniz}} = 1,12 \cdot 10^{-3} / 0,1 = 1,12 \%$$

L'acido è molto poco dissociato, quindi:

- possiamo considerare $[\text{AH}]_{\text{eq}} \approx [\text{AH}]_{\text{iniz}}$
- possiamo trascurare **x** al denominatore

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,1 - x}$$

L'equazione semplificata diventa quindi:

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,1} \longrightarrow \text{Risolvendo: } x = 1,12 \cdot 10^{-3} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Da cui **pH = 2,95**



Il risultato è identico al precedente: l'approssimazione è ragionevole.

In generale, per un acido debole non troppo diluito (con $K_a \ll C_a$), vale la facile relazione:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a}$$

con $C_a \equiv [HA]_{iniz}$
e $K_a \ll C_a$

Da cui si ricava che:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a C_a}$$



$$pH = -\log_{10}[H_3O^+] = -\log_{10}\sqrt{K_a C_a}$$



➤ *pH per acidi deboli diluiti*

Cosa succede per gli acidi deboli diluiti ($K_a \sim C_a$)?

Esempio: *calcoliamo il pH di una soluzione 10^{-5} M di acido acetico*
(dalle tabelle: $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$)



| | | | |
|-----------------|---------------|-----|-----|
| conc. iniziali: | 10^{-5} | / | / |
| variazione: | - x | + x | + x |
| conc. finali: | $10^{-5} - x$ | x | x |

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{10^{-5} - x} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{Risolvendo: } x = 6,2 \cdot 10^{-6} = [\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow \text{pH} = 5,2$$



Analogamente a quanto visto prima...



Se calcoliamo il **grado di dissociazione** dell'acido acetico dell'esercizio:

$$\alpha = [\text{A}^-]_{\text{eq}} / [\text{AH}]_{\text{iniz}} = 6,2 \cdot 10^{-6} / 10^{-5} = \mathbf{62 \%}$$

L'acido è per la maggior parte dissociato, quindi:

- **non possiamo considerare** $[\text{AH}]_{\text{eq}} \approx [\text{AH}]_{\text{iniz}}$
- **non possiamo trascurare x al denominatore**

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{10^{-5} - x}$$



Questa volta non possiamo semplificare l'equazione, è necessario il trattamento sistematico dell'equilibrio!

(l'applicazione della formula semplificata avrebbe dato pH = 4,87: errato!!)



➤ ...e le basi?



Le basi si comportano in maniera simmetrica agli acidi:

$$[OH^-] = C_b$$

basi forti
non troppo diluite
($C_b > 10^{-5}M$)

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

basi deboli
non troppo diluite
($C_b > 10^{-5}M$)

con $C_b \equiv [B]_{iniz}$
e $K_b \ll C_b$

Negli altri casi è necessaria la trattazione sistematica dell'equilibrio.

N.B.: per le basi si calcola il pOH!!

Noto il pOH: $pH = 14 - pOH$



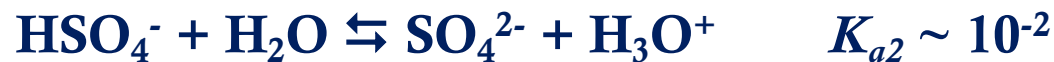
➤ *pH per acidi poliprotici*

Vi sono acidi capaci di dissociare in successione più di un protone:



$\Rightarrow K_{a1}$ in 1^a approssimazione determina il pH

Per acidi poliprotici deboli conviene in generale considerare solo la prima dissociazione (K_{a1})!

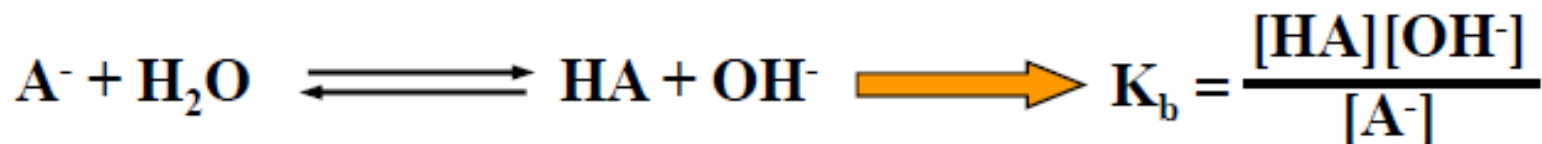
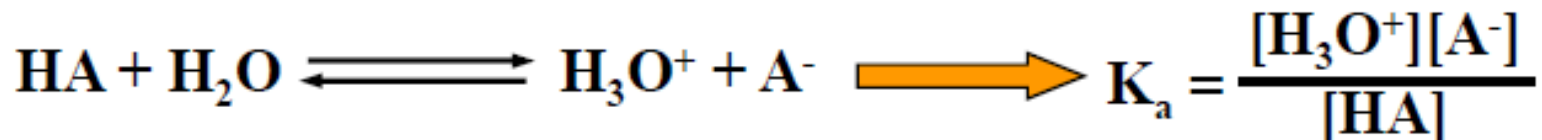


Ai fini dei calcoli del pH, l' H_2SO_4 si considera completamente dissociato \Rightarrow
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot C_a$



➤ *K_a e K_b*

Dai valori di K_a tabulati si ricavano le K_b delle basi coniugate:



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

Da cui $\longrightarrow K_b = K_w/K_a$

*Quanto è più forte l'acido, tanto più
debole è la base coniugata*



✦ Idrolisi salina

I **sal**i sono formati da un **anione** (che formalmente *proviene da un acido*) e da un **catione** (che formalmente *arriva da una base*).

Esempio: KBr è formato dall'anione Br⁻ (derivante da HBr) e dal catione K⁺ (derivante da KOH).

*Se almeno uno di tali ioni deriva da acidi (o basi) deboli, in soluzione si innesca il fenomeno dell' **idrolisi salina**, nel quale lo ione agisce da base (o acido) strappando (o cedendo) protoni all'acqua e modificando di conseguenza il pH.*

Esempio: CH₃COONa (acetato di sodio) in acqua si dissocia secondo l'equazione:



Lo ione acetato è la base coniugata dell'acido acetico, che è debole. Esso, quindi, sarà una base di forza non trascurabile, e agirà in tal senso in acqua:



La soluzione risultante presenterà quindi un **pH basico**.



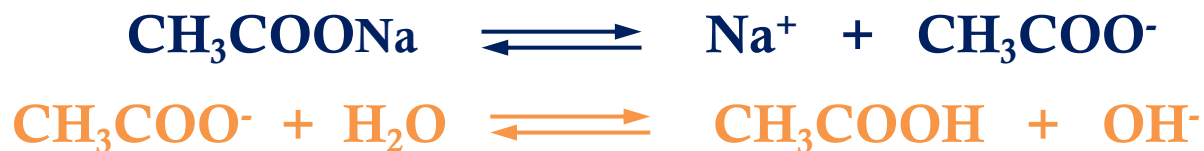
✓ *Idrolisi salina: casistiche*

Riassumendo, si distinguono 4 casi:

- ✓ **anione da acido forte e catione da base forte: pH neutro** (KBr, NaI)
- ✓ **anione da acido debole e catione da base forte: pH basico** (NaCN, CH₃COONa) → l'anione da acido debole è base forte
- ✓ **anione da acido forte e catione da base debole: pH acido** (NH₄Br, FeCl₃) → il catione da base debole è acido forte
- ✓ **anione da acido debole e catione da base debole: pH dipendente dal confronto della forza degli acidi e basi coniugate**

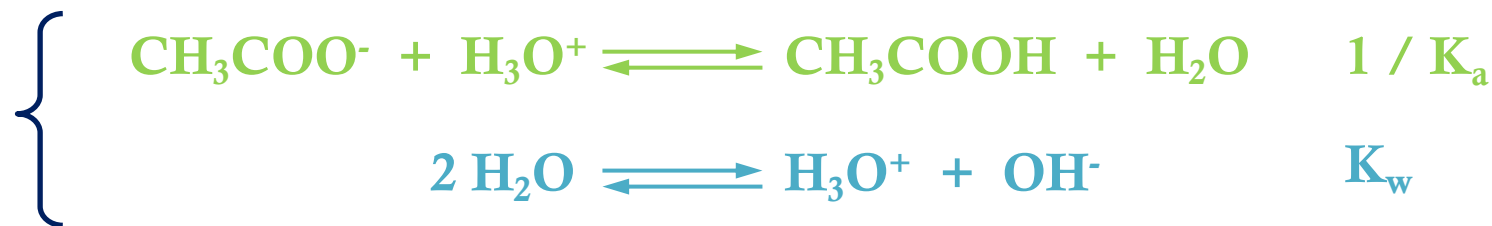


Esempio: Calcolo del pH di un caso di idrolisi salina basica, quello dell'acetato di sodio:



La 2° reazione può essere considerata come la somma di altre due reazioni:

- l'inversa della dissociazione acida dell'acido acetico
- l'autoprotolisi dell'acqua



Si tratta quindi il sistema analogamente alle basi deboli. Detta C_S la *concentrazione iniziale del sale*:

$$K_w = K_a \cdot K_b$$

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



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

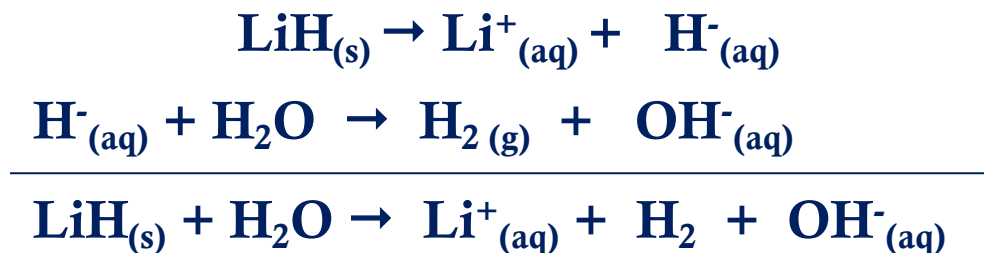


✦ Acidità e struttura

- *Composti binari con l'idrogeno: H-Y è un acido o una base?*

- a) **metalli + H: “idruri”** con metalli del I, II e III gruppo → sono **basi forti**, **composti ionici in acqua totalmente dissociati**:

Reazione esotermica, si sviluppa H_2 che a contatto con O_2 dell'aria può esplodere!



- b) **non metalli + H: “idracidi”** → sono **acidi**, **composti covalenti polari** che in acqua danno:



N.B.: H + C sono molecole neutre → es: CH_4 e tutti gli idrocarburi



I due fattori che determinano se Y-H in H_2O si comporta da acido, base o nè da acido nè da base sono la differenza di *elettronegatività* fra Y e H e la *forza del legame Y-H*

- *Elettronegatività:*

- a. bassa elettronegatività di Y: Y^+H^- (*ionico*) \Rightarrow BASE FORTE (es: LiH)
- b. elettronegatività di $\text{Y}\sim\text{H}$: Y-H (*covalente*) \Rightarrow NEUTRO (Es: CH_4)
- c. elevata elettronegatività di Y: Y-H (*covalente polare*) \Rightarrow ACIDO forte o debole

L'elettronegatività di Y aumenta lungo il periodo quindi lungo il periodo aumenta l'acidità di Y-H. Spostandosi lungo il periodo si passa quindi dagli idruri (basi) agli idracidi (acidi).



- Forza di legame:

Aumentando le dimensioni di Y (scendendo lungo il gruppo), diminuisce E_{legame} e quindi aumenta la tendenza a cedere H^+ : aumenta la forza dell'acido.

17° gruppo:

HF ($E_{\text{leg}} = 565 \text{ kJ/mol}$; $K_a = 10^{-4}$) *

HCl ($E_{\text{leg}} = 427 \text{ kJ/mol}$; $K_a = 10^7$)

HBr ($E_{\text{leg}} = 363 \text{ kJ/mol}$; $K_a = 10^9$)

HI ($E_{\text{leg}} = 295 \text{ kJ/mol}$; $K_a = 10^{10}$)

*In base alla differenza di elettronegatività HF dovrebbe essere l'acido più forte in H_2O , ma il legame H-F è molto forte, e questo causa la difficoltà di HF a dissociarsi in H_2O .

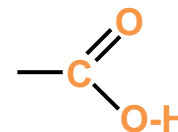


- *Composti binari con l'ossigeno: O-Y è un acido o una base?*

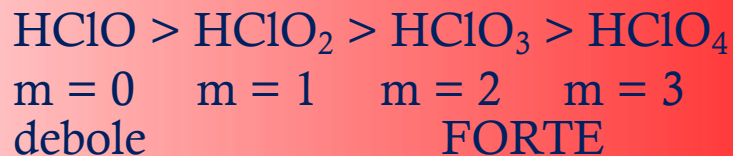
a) **metalli + O: “ossidi”** con metalli del I, II e III gruppo → sono **basi forti**, in acqua generano **“idrossidi”**, **composti ionici basici totalmente dissociati**:



b) **non metalli + O: “ossidi covalenti”** con non metalli del 14°, 15°, 16° e 17° gruppo. Es: CO₂; NO₂; SO₂; SO₃. In acqua formano gli **“ossiacidi”** composti covalenti che in acqua danno:

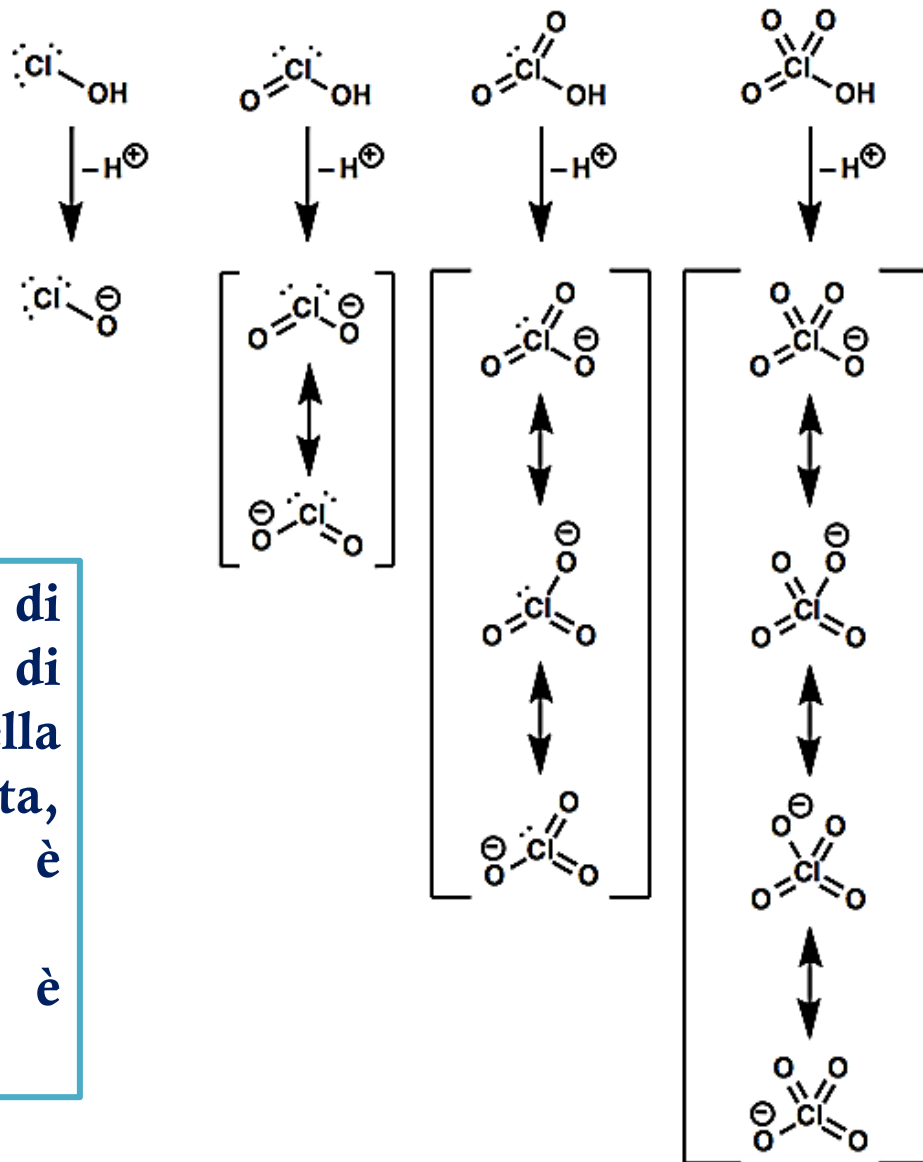


A parità di elemento centrale, la forza di un ossiacido aumenta all'aumentare del numero m di O *terminali* legati all'atomo centrale:



Maggiore è il numero gli atomi di ossigeno legati all'atomo centrale (m) maggiore è l'elettonegatività risentita, quindi la possibilità di polarizzare il legame O-H. In questo modo l'acido perderà più facilmente il protone una volta messo in acqua \Rightarrow **aumenta l'acidità**





> numero di strutture di risonanza della base coniugata, più questa è stabilizzata, più forte è l'acido



✦ Reazioni di neutralizzazione

Reazioni di neutralizzazione: *acido forte + base forte, che reagiscono a dare un sale + H₂O*



Eliminando gli “ioni spettatori” si scopre che si è di fronte ad una reazione di **neutralizzazione**: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$

È la **reazione inversa dell'autoprotolisi di H₂O!!**

$$K_{eq} = 1 / K_w = 10^{14}$$



Esempio H_2SO_4 :



Si può scrivere come:



$$\Delta H^\circ_{\text{neut}} = 2 \times (-58.8 \text{ kJ/mol})$$

$\Delta H^\circ_{\text{neut}}$ per la reazione $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ è sempre lo stesso (- 58.8 kJ/mol) indipendentemente dalla natura dell'acido o della base forte.

Questo perchè si tratta sempre della formazione di H_2O e il ΔH è una *funzione di stato!*

