

Corso di CHIMICA

Lezione 15

*La chimica in soluzione
acquosa (I):
acidi e basi, pH e titolazioni*

info: claudio.gerbaldi@polito.it





Sommario della lezione

Le sostanze *ioniche* disciolte in acqua si *dissociano* in ioni. Alcune sostanze *covalenti* polari reagiscono con l'acqua formando degli ioni: si *ionizzano*. Queste sostanze sono dette **elettroliti**, forti o deboli a seconda dell'entità della loro trasformazione in ioni.

In questa lezione, l'attenzione si focalizzerà su **acidi** e **basi**, di cui si danno definizioni generali che si estendono anche a sistemi non in soluzione acquosa, o addirittura non in soluzione. Agli acidi, alle basi e ai sali in soluzione acquosa vengono applicate le leggi dell'**equilibrio chimico**, tenendo conto dell'equilibrio di **autoionizzazione dell'acqua**. L'acidità di una soluzione viene misurata in termini di **pH**. Si discutono brevemente, poi, le **soluzioni tampone**.

Sulla reazione acido-base di neutralizzazione si basa la **titolazione** degli acidi e delle basi.

1. Definizione di acido e base di Arrhenius
2. Acidi (basi) forti e deboli: costanti di dissociazione
3. Definizione di acido e base secondo Brønsted-Lowry
4. Reazioni acido-base e coppie coniugate acido-base
5. Definizione di acido e base secondo Lewis
6. Forza relativa di acidi e basi
7. Acidi poliprotici
8. Equilibrio di autodissociazione (autoprotolisi) dell'acqua
9. La scala del pH
10. Equilibri di idrolisi
11. Soluzioni tampone
12. Indicatori di pH e titolazioni acido-base





Introduzione: le figure chiave



Svante Arrhenius
(1859–1927)



Johannes Nicolaus Brønsted
(1879–1947)



Thomas Martin Lowry
(1874–1936)



Gilbert Newton Lewis
(1875–1946)

Acidi e basi possono essere grossolanamente divisi in: **elettroliti forti** (HCl , HNO_3 e NaOH) ed **elettroliti deboli** (CH_3COOH e NH_3)



Gli acidi e le basi nella vita quotidiana

Alimenti di uso comune quali aceto, succo di limone, o yogurt presentano un **tipico sapore aspro**, meglio definito come acido. Tale sapore è causato da particolari sostanze contenute in questi prodotti, dette **ACIDI**. Si tratta dell'**acido acetico** (aceto), dell'**acido citrico** (succo di limone) e dell'**acido lattico** (yogurt). Fra gli acidi di comune impiego vi è l'acido cloridrico (commercialmente chiamato **acido muriatico**, utilizzato per togliere le incrostazioni da calcare).

Altre sostanze, invece, presentano un gusto differente.

Se, ad es., sciogliamo un cucchiaino di **bicarbonato di sodio** in un bicchiere d'acqua, la soluzione ha un **sapore amarognolo**. Il bicarbonato di sodio e le sostanze che presentano lo stesso comportamento sono dette **BASI** (o alcali, untuose al tatto). Fra le basi di comune impiego vi sono l'idrossido di ammonio (**ammoniaca**) e l'ipoclorito di sodio (**candeggina**), usati come prodotti per la pulizia delle superfici e l'idrossido di sodio contenuto nei prodotti per la pulizia degli scarichi casalinghi.

Anche nel **nostro organismo** sono presenti sia sostanze acide sia sostanze basiche. Nello stomaco, ad es., viene secreto acido cloridrico (HCl); il sangue e la bile sono, invece, leggermente basici.

Sostanze di natura acida sono anche gli **ossidi di azoto e zolfo** che si originano nella combustione dei combustibili fossili (centrali termoelettriche, impianti di riscaldamento, gas di scarico degli autoveicoli). Questi ossidi diffondono nell'atmosfera e, dopo aver reagito con O₂ e H₂O presenti nell'aria, ricadono al suolo come soluzioni diluite di acido solforico (H₂SO₄) e acido nitrico (HNO₃), producendo il fenomeno delle **piogge acide** con i ben noti danni al patrimonio artistico ed ambientale.



Gli acidi e le basi: caratteristiche

Acidi

- producono ioni idrogeno in H_2O
- sapore acido-acerbo
- fanno virare il tornasole al **rosso**
- sono elettroliti in soluzione acquosa
- neutralizzano le soluzioni contenenti ioni idrossido
- reagiscono con molti metalli generando H_2 (g)
- reagiscono con i carbonati generando CO_2 (g)
- distruggono i tessuti
- HCl , HNO_3 , CH_3COOH



Basi

- producono ioni ossidrile in H_2O
- sapore amaro
- fanno virare il tornasole al **blu**
- sono elettroliti in soluzione acquosa
- neutralizzano le soluzioni contenenti ioni idrogeno
- al tatto sono viscide
- distruggono i tessuti (sciogliono i grassi)
- NaOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, NH_3



Acidi e basi sono sostanze che si usano nella vita di tutti i giorni.

Acqua regia: miscela di HCl e HNO_3 (3:1 vol.), si chiama così perché è in grado di sciogliere i metalli nobili.

Vetriolo ($\text{H}_2\text{SO}_4 > 90\%$).

Vetro smerigliato: ottenuto per trattamento con HF (unico acido in grado di sciogliere la silice, SiO_2).

Tabella 18.1 Alcuni acidi e basi comuni e loro impieghi nella casa

Sostanza	Uso
Acidi	
Acido acetico, CH_3COOH	Aromatizzante, conservante
Acido citrico, $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	Aromatizzante
Acido fosforico, H_3PO_4	Rimozione della ruggine
Acido borico, H_3BO_3	Antisettico blando; insetticida
Sali di alluminio, $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Nel lievito in polvere, insieme a idrogenocarbonato di sodio
Acido cloridrico (acido muriatico), HCl	Detergente per mattoni e piastrelle di ceramica
Basì	
Idrossido di sodio, NaOH	Detergente per fornì, disotturante per scarichi
Ammoniaca, NH_3	Detergente per usi domestici
Carbonato di sodio, Na_2CO_3	Addolcitore dell'acqua, sgrassante
Idrogenocarbonato di sodio, NaHCO_3	Estinguente antincendio, agente lievitante nelle miscele per dolci (lievito in polvere), antiacido blando
Fosfato di sodio, Na_3PO_4	Detergente per superfici prima della pitturazione o dell'applicazione di carte da parati





Gli acidi e le basi: definizioni

Le sostanze acide e basiche sono conosciute ed utilizzate da moltissimi secoli. Per la chimica tradizionale gli acidi erano sostanza dal sapore aspro, in grado di reagire con molti metalli sviluppando idrogeno e con le basi formando sali e acqua. Robert Boyle fu il primo studioso ad occuparsi dello studio degli acidi: egli notò che si trattava di sostanze in grado di cambiare il colore di alcune sostanze vegetali che oggi chiamiamo indicatori chimici.

Tuttavia, fino alla seconda metà dell'800 non si era riusciti a comprendere quale relazione esistesse tra la formula di un composto e le sue proprietà acide o basiche.

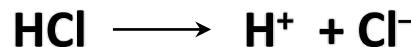
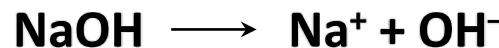
Verso la fine del '700 Lavoisier riteneva che tutti gli acidi contenessero ossigeno, tanto che, essendo stato tra gli scopritori di questo elemento, lo volle chiamare proprio ossigeno (dal greco **oxsus = acido** e **ghennao = generare**). Successivamente ci si accorse che i tutti gli acidi contenevano idrogeno e non ossigeno, ma non tutti i composti dell'idrogeno sono acidi.

La **prima vera teoria chimica sulla natura degli acidi** appartiene a Svante Arrhenius, chimico svedese premio Nobel, il quale, alla **fine dell'800**, mostrò che **gli acidi e le basi sono composti che in soluzione acquosa danno luogo a dissociazione elettrolitica e tutti gli acidi liberano in acqua ioni H^+ , mentre le basi liberano in acqua ioni OH^-** . Gli acidi binari (**idracidi**) e gli acidi ternari (**ossiacidi**) rientrano quindi nella definizione di acido data da Arrhenius, mentre gli unici composti che rientrano nella sua definizione di base sono gli **idrossidi**.

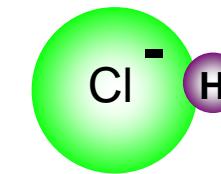
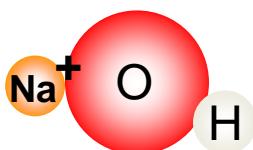


Gli acidi e le basi secondo Arrhenius

Secondo **Arrhenius** una **sostanza** è **basica** se, in soluzione acquosa, **libera ioni OH⁻**; è **acida** se, in soluzione acquosa, **libera ioni H⁺**.



+



La teoria di Arrhenius aveva però molti LIMITI, primo tra tutti quello di non riuscire a spiegare il comportamento acido o basico al di fuori delle soluzioni acquose. La definizione di Arrhenius è insufficiente in quanto molte basi, come ad es. NH₃, non possono formare OH⁻ per semplice dissociazione elettrolitica.

La definizione di Arrhenius va bene per sostanze tipo HCl, HNO₃, HCN oppure Ba(OH)₂, NaOH, KOH, etc (basi che contengono il gruppo OH⁻), ma *esistono sostanze che formano in soluzione acquosa specie OH⁻ come NH₃ o K₂CO₃ senza contenere il gruppo OH⁻ nella loro formula ... allora è necessario considerare un'altra definizione di acido e di base.*



Gli acidi e le basi secondo Brönsted-Lowry

Negli **anni '20** il danese **Brönsted** e l'inglese **Lowry** proposero una nuova interpretazione del comportamento acido e basico delle sostanze: **si definisce acido una sostanza capace di donare uno ione H^+ ad un'altra sostanza; si definisce base una sostanza che accetta questo ione H^+ da un acido.**

Tale teoria svincola quindi il comportamento acido-base dal mezzo acquoso, ed evidenzia come un acido possa esistere solo in presenza di una base e viceversa. Un **acido isolato**, o contenuto in un recipiente inerte, non può cedere ioni H^+ a nessuno e quindi non può manifestare le sue proprietà; lo stesso dicasì per una base.

Gli ioni H^+ non possono infatti esistere da soli, ma possono solo passare da un acido ad una base, durante una reazione chimica.

Difatti, se noi togliamo ad un atomo di idrogeno l'unico elettrone che possiede, ciò che rimane è solo il protone presente nel nucleo. Lo **ione H^+** è quindi una **particella dotata di una carica positiva**, ma **con dimensioni ridottissime**, in quanto il nucleo è circa 10.000 volte più piccolo dell'atomo nel suo insieme. La presenza di una carica elettrica su di un volume così piccolo rende lo **ione estremamente instabile e reattivo**. Esso cercherà pertanto di legarsi con la prima molecola che incontra.



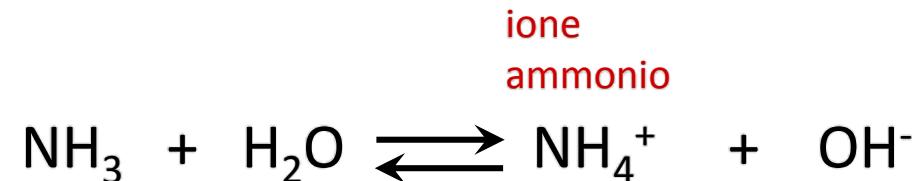
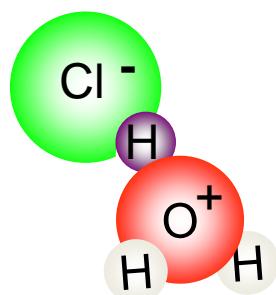


Gli acidi e le basi secondo Brönsted-Lowry

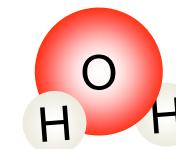
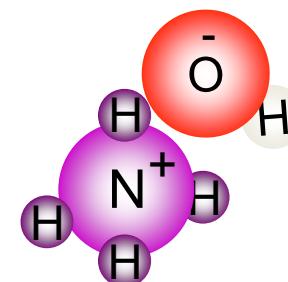
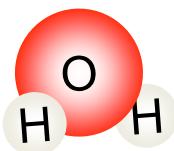
Secondo Brönsted-Lowry, si dice **acido** una qualsiasi sostanza che in una reazione chimica dona uno ione H^+ ad una **base** che lo accetta (formazione **legame dativo**):



ione ossonio
(idronio)

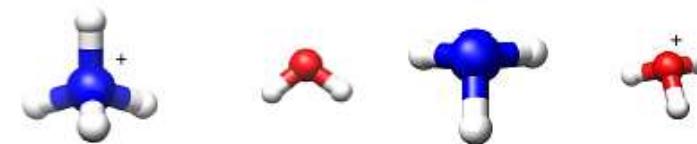
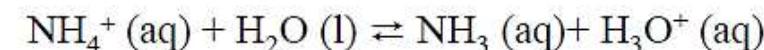
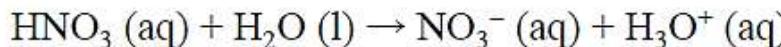


ione
ammonio

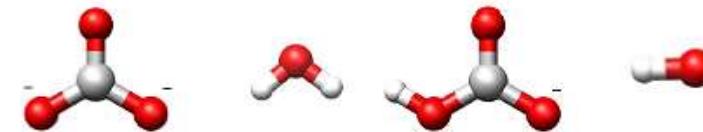
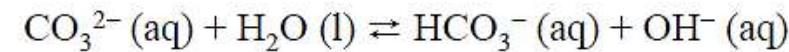
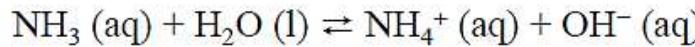


Gli acidi e le basi secondo Brönsted-Lowry

Gli acidi di Brønsted (composti molecolari, cationici ed anionici)



Le basi di Brønsted (composti molecolari, cationici ed anionici)

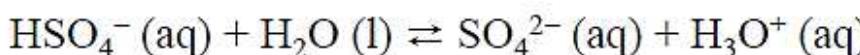
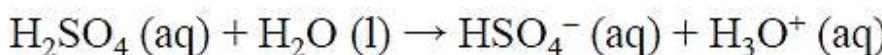


Le reazioni acido-base possono avvenire non solo in soluzione acquosa, ma anche in fase gassosa, in miscele eterogenee e in solventi diversi dall'acqua. Si tratta quindi di una definizione più generale del concetto di reazione acido-base. **La definizione di Arrhenius si riferisce alle sole soluzioni acquose.** Comunque, poiché l'acqua è il solvente più comune, noi ci riferiremo essenzialmente a reazioni acido-base in soluzione acquosa.

Gli acidi monoprotici e poliprotici

Gli **acidi** come HCl, HNO₃ e CH₃COOH sono **in grado di donare 1 protone solo** e sono perciò detti **MONOPROTICI**. Gli acidi **POLIPROTICI** sono invece **in grado di donare 2 o più protoni**.

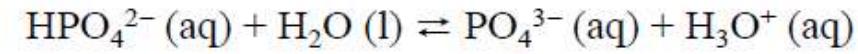
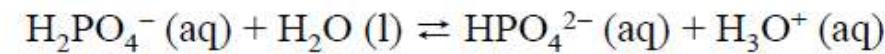
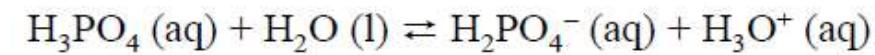
ACIDO SOLFORICO



Domanda:

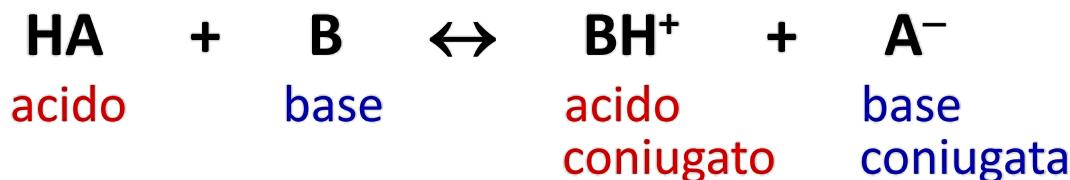
H₃PO₃ è un acido bibrotico ?

ACIDO (ORTO)FOSFORICO



Le coppie acido-base

Poiché tutte le **reazioni acido-base** sono riconducibili ad uno **scambio di protoni**, esse possono essere rappresentate dalla reazione generica:



Due sostanze che differiscono solo per uno ione H^+ costituiscono una coppia coniugata acido-base.

Da quest'equazione si può osservare come i **prodotti del passaggio dello ione H^+** siano **a loro volta un acido ed una base**. BH^+ è in realtà un **acido**, in quanto può **cedere uno ione H^+** , mentre A^- è una **base**, perché possiede una coppia di non legame con cui può legare uno ione H^+ . La sostanza BH^+ prende il nome di **acido coniugato della base B**, mentre la sostanza A^- si dice **base coniugata dell'acido HA**.

La nuova coppia acido-base che si forma può dare luogo alla reazione inversa finché il sistema raggiunge l'equilibrio, come viene evidenziato dalla presenza della doppia freccia nell'equazione chimica corrispondente.

Tabella 18.4 Le coppie coniugate in alcune reazioni acido-base

Reazione	Acido	+	Base	Coppia coniugata		Acido	
				Base	Coppia coniugata		
1	HF	+	H_2O	F^-	H_3O^+		
2	HCOOH	+	CN^-	HCOO^-	HCN		
3	NH_3^+	+	CO_3^{2-}	NH_3	HCO_3^-		
4	H_2PO_4^-	+	OH^-	HPO_4^{2-}	H_2O		
5	H_2SO_4	+	N_2H_5^+	HSO_4^-	$\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$		
6	HPO_4^{2-}	+	SO_3^{2-}	PO_4^{3-}	HSO_3^-		

Le coppie acido-base

Ogni **reazione che avviene tra un acido ed una base di Brönsted** implica il trasferimento di uno ione H^+ e presenta sempre 2 coppie coniugate acido-base.

Coppie acido-base coniugate

nome	acido 1		base 2		base 1		acido 2
acido cloridrico	HCl	+	H_2O	\rightarrow	Cl^-	+	H_3O^+
acido nitrico	HNO_3	+	H_2O	\rightarrow	NO_3^-	+	H_3O^+
idrogeno carbonato	HCO_3^-	+	H_2O	\rightleftharpoons	CO_3^{2-}	+	H_3O^+
acido acetico	CH_3COOH	+	H_2O	\rightleftharpoons	CH_3COO^-	+	H_3O^+
acido cianidrico	HCN	+	H_2O	\rightleftharpoons	CN^-	+	H_3O^+
acido solfidrico	H_2S	+	H_2O	\rightleftharpoons	HS^-	+	H_3O^+
ammoniaca	H_2O	+	NH_3	\rightleftharpoons	OH^-	+	NH_4^+
ione carbonato	H_2O	+	CO_3^{2-}	\rightleftharpoons	OH^-	+	HCO_3^-
acqua	H_2O	+	H_2O	\rightleftharpoons	OH^-	+	H_3O^+





Le coppie acido-base

Secondo Brönsted-Lowry può quindi avere comportamento **acido** solo una sostanza nella cui molecola vi sia almeno un atomo di idrogeno legato ad un altro atomo molto elettronegativo: solo così, infatti, si può avere un legame covalente polare, dalla cui rottura possono formarsi ioni H^+ .

Viceversa possono comportarsi da **basi** solo quelle sostanze che abbiano almeno una coppia di elettroni non impegnata in legami: con tale coppia difatti la sostanza formerà un legame covalente dativo con lo ione H^+ .

La teoria di Bronsted e Lowry ingloba al suo interno anche quella di Arrhenius, infatti in soluzione acquosa un acido, come ad es. HCl, cede uno ione H^+ all'acqua, che in questo caso si comporta da base, formando lo ione H_3O^+ , secondo la reazione:



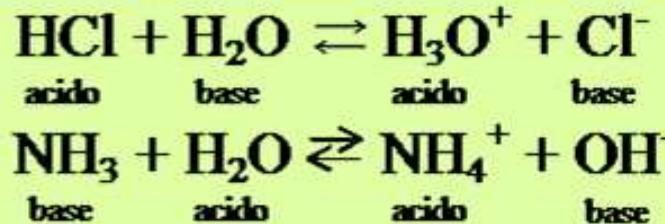
L'**acqua**, in effetti, presenta due coppie di non legame, una delle quali viene impiegata per formare un legame dativo con H^+ . Viceversa quando mettiamo in acqua una base, ad es. NH_3 , questa acquista un H^+ dall'acqua, che in questo caso si comporta da acido, secondo la reazione:





Il comportamento anfotero

Alla luce di questa nuova considerazione possiamo rianalizzare anche le **due reazioni con l'acqua precedentemente citate**:



*Si definisce **anfotera** una sostanza che si comporta da base in presenza di un acido e da acido in presenza di una base.*

In **OGNI REAZIONE ACIDO BASE** vi sono quindi **DUE ACIDI e DUE BASI**, mentre le coppie HCl/Cl^- e $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, costituite da due sostanze che differiscono solo per uno ione H^+ , si definiscono **coppie coniugate acido-base**.

In entrambe le reazioni è presente l' H_2O , che **si comporta da base alla presenza di un acido, mentre si comporta da acido alla presenza di una base = ANFOTERO.**

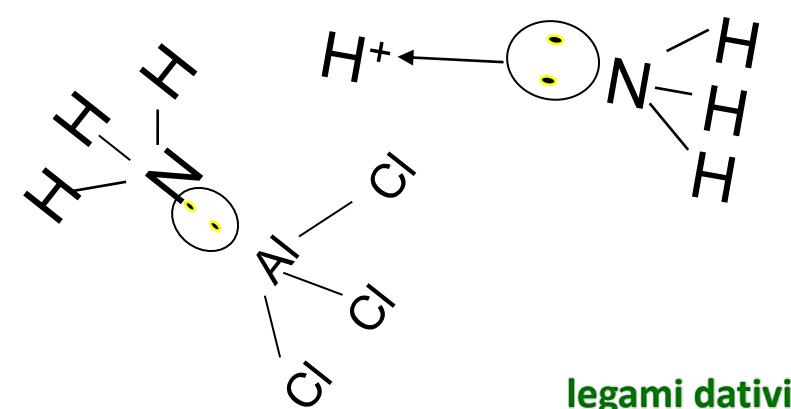
Nella trattazione successiva considereremo solamente acidi e basi in soluzione aquosa.

Pur avendo presente la teoria di Brönsted-Lowry, e le considerazioni sulla natura di H^+ , nelle pagine che seguono utilizzeremo i concetti di Arrhenius. Descriveremo quindi le dissociazioni degli acidi e delle basi senza contarvi l'acqua. In tal senso le soluzioni degli acidi conterranno ioni H^+ , mentre quelle delle basi conterranno ioni OH^- .

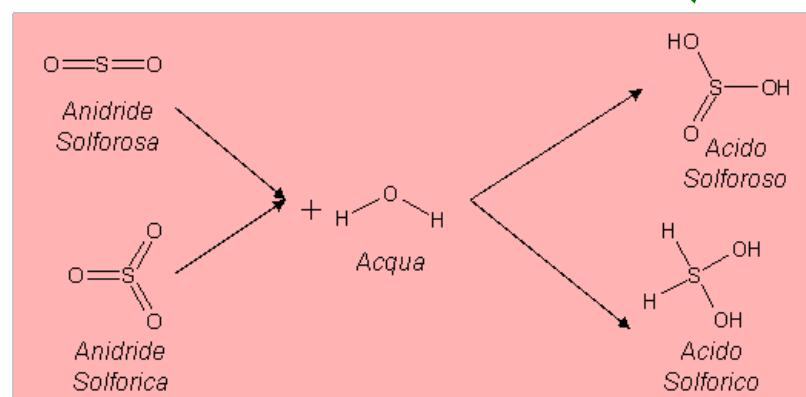


Gli acidi e le basi secondo Lewis

Secondo Lewis, si dice **ACIDA** una qualsiasi sostanza che accetta una coppia o doppietto di elettroni (**sostanza elettrofila**); una **BASE** è una sostanza che possiede e può donare una coppia o doppietto di elettroni (**sostanza nucleofila**).



legami dativi



Con questa definizione si espande la classe degli acidi, in quanto molte specie come CO_2 e Cu^{2+} che non contengono H nella formula si comportano come **acidi di Lewis** accettando una coppia di elettroni.

Inoltre, il protone (H^+) si comporta da acido perché accetta una coppia di elettroni da una base.

Tutti gli acidi di B-L sono anche acidi di Lewis.

Il prodotto di una reazione acido-base di Lewis è un ADDOTTO ACIDO BASE, cioè una nuova specie che contiene un nuovo legame covalente A-B (dativo).

Acidi forti e acidi deboli

I composti ionici sono, in genere, elettroliti forti; le sostanze covalenti possono essere elettroliti forti o deboli.

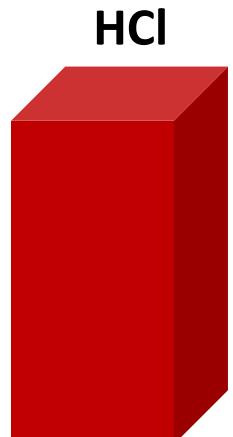
Non tutti gli acidi (o le basi) sono in grado di donare (o acquistare) ioni idrogeno nella stessa misura. La **FORZA** di un acido o di una base è la quantità (moli) di ioni H_3O^+ o OH^- che formano in un determinato solvente (ad esempio, l'acqua).

NB: se cambia il solvente, cambia la forza dell'acido o della base!

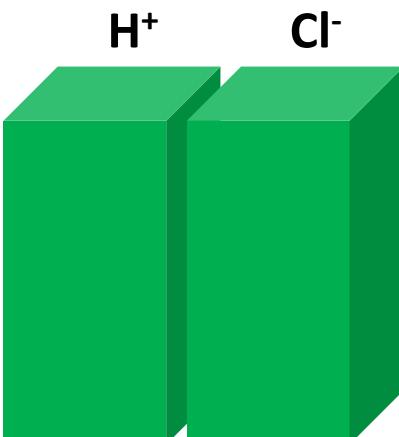
Ricorda: le sostanze che sciogliendosi in acqua danno origine a ioni sono dette **ELETTROLITI**.

ACIDI e **BASI** possono essere **ELETTROLITI FORTI** (dissociati completamente, reazione completamente spostata a destra!) oppure **DEBOLI** (reazione di equilibrio, con una sua costante di equilibrio ad una certa T).

Prima della ionizzazione

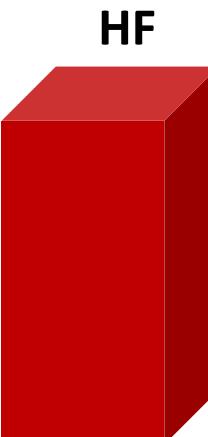


All'equilibrio

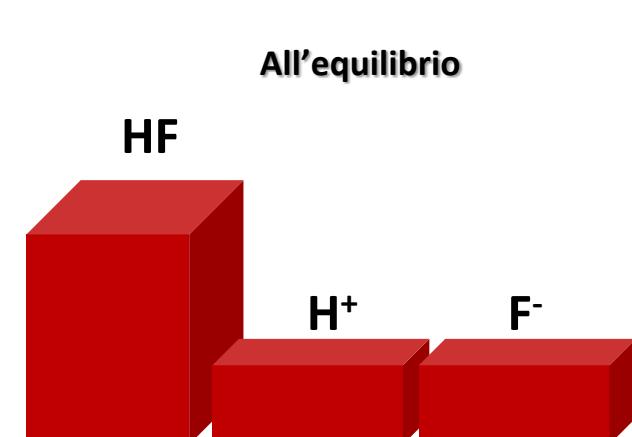


Prima della ionizzazione

DEBOLE

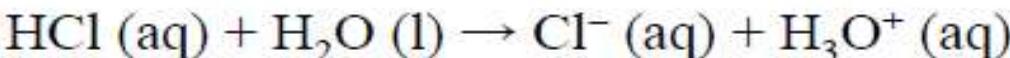


All'equilibrio

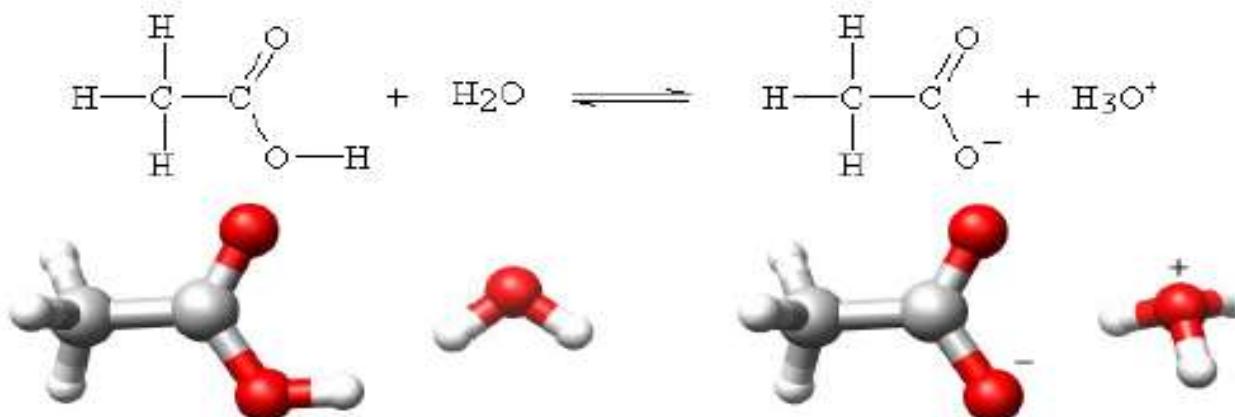
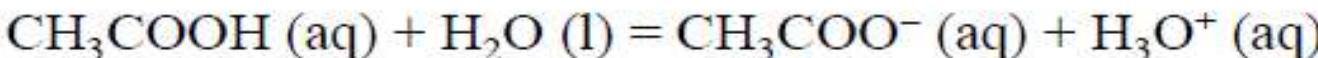


Acidi forti e acidi deboli: costante di dissociazione

acidi forti ($K \ggg 1$): ionizzano completamente ($K \rightarrow \infty$)



acidi deboli ($K < 1$): non si ionizzano completamente



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

K è una misura della “forza” dell’acido

Ricorda:
composto ionico si DISSOCIA,
composto covalente si IONIZZA !!!

N.B.:
tanto più è forte l’acido,
tanto è più debole la base coniugata e viceversa.



Acidi forti e acidi deboli: costante di dissociazione

Gli acidi e le basi deboli sono solo parzialmente ionizzati: tra le molecole non ionizzate e gli ioni si stabilisce dunque un EQUILIBRIO CHIMICO.

La costante di equilibrio di ionizzazione di un acido è indicata con K_a
La costante di equilibrio di ionizzazione di una base è con K_b

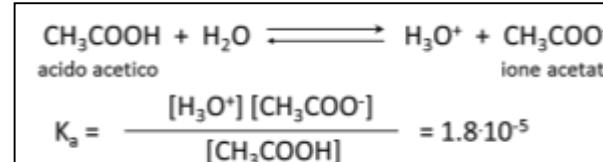
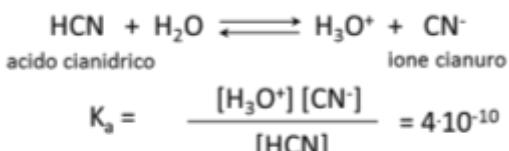


La costante di equilibrio espressa in funzione delle concentrazioni molari (poiché siamo in soluzione acquosa), sarà formulata così:

$$K_a = [H_3O^+] [A^-] / [HA][H_2O]$$

Poiché l'acqua è il solvente, quindi presente in quantità molto maggiore dei soluti in soluzione,
la variazione di concentrazione dell'acqua è trascurabile, quindi ritenuta costante, da cui:

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



K è una costante di equilibrio e, come tale, il suo valore ci dirà quanto l'equilibrio sia spostato a destra ovvero quale sia la forza dell'acido (o della base a seconda che sia K_a o K_b ...) :

K_a maggiore → Acido + forte



All'equilibrio, a parità di concentrazione iniziale [HA], l'acido + forte darà una concentrazione di ioni idronio [H_3O^+] maggiore rispetto all'acido più debole !

Acidi forti e acidi deboli: costante di dissociazione

FORZA DEGLI ACIDI CRESCENTE

Nome	Formula	K_a (25°C)
Acido perclorico	HClO ₄	Grande
Acido iodidrico	HI	Grande
Acido bromidrico	HBr	Grande
Acido solforico	H ₂ SO ₄	Grande
Acido cloridrico	HCl	Grande
Acido nitrico	HNO ₃	Grande
IONE IDRONIO	H ₃ O ⁺	-
Acido solforoso	H ₂ SO ₃	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Acido fosforico	H ₃ PO ₄	$7,1 \cdot 10^{-3}$
Acido nitroso	HNO ₂	$7,1 \cdot 10^{-4}$
Acido fluoridrico	HF	$6,8 \cdot 10^{-4}$
Acido formico	HCHO ₂	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Acido acetico	HC ₂ H ₃ O ₂	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Acido carbonico	H ₂ CO ₃	$4,5 \cdot 10^{-7}$
Acido sulfidrico	H ₂ S	$9,5 \cdot 10^{-8}$
Acido ipocloroso	HOCl	$3,0 \cdot 10^{-8}$
Ione ammonio	NH ₄ ⁺	$5,7 \cdot 10^{-10}$
Ione bicarbonato	HCO ₃ ⁻	$4,7 \cdot 10^{-11}$
Ione idrogenosolfuro	SH ⁻	$1 \cdot 10^{-19}$
ACQUA	H ₂ O	$1 \cdot 10^{-14}$
Ione idrossido	OH ⁻	$1 \cdot 10^{-16}$

Acidi forti e acidi deboli: costante di dissociazione

Valori di K_a per alcuni acidi monoprotici a 25° C

N.B. !!!

La forza dell'acido è data dalla facilità con cui l'idrogeno riesce ad allontanarsi:

Quanto è stabile la base coniugata che si forma? Tende facilmente a cedere il doppietto di elettroni?

Forza legame (presenza legame idrogeno?)

Raggio ionico (=stabilizzazione carica negativa)

Elettronegatività (> differenza, + debole legame)

Valuta N° ossidazione (+ è alto, > forza)

* Il carattere rosso indica il protone ionizzabile, le strutture hanno carica formale 0.

Nome (formula)	Struttura di Lewis*	K_a
Acido iodico (HIO_3)		$1,6 \times 10^{-1}$
Acido cloroso (HClO_2)		$1,12 \times 10^{-2}$
Acido nitroso (HNO_2)		$7,1 \times 10^{-4}$
Acido fluoridrico (HF)		$6,8 \times 10^{-4}$
Acido formico (HCOOH)		$1,8 \times 10^{-4}$
Acido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$)		$6,3 \times 10^{-5}$
Acido acetico (CH_3COOH)		$1,8 \times 10^{-5}$
Acido propanoico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$)		$1,3 \times 10^{-5}$
Acido ipocloroso (HClO)		$2,9 \times 10^{-8}$
Acido ipobromoso (HBrO)		$2,3 \times 10^{-9}$
Acido cianidrico (HCN)		$6,2 \times 10^{-10}$
Fenolo ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)		$1,0 \times 10^{-10}$
Acido ipoiodoso (HIO)		$2,3 \times 10^{-11}$

FORZA DELL'ACIDO



Relazione tra struttura chimica e forza relativa di acidi e basi

La forza relativa di un acido, cioè la sua capacità di donare protoni, dipende in prima battuta dalla **FORZA DEL LEGAME H–X**, in cui X è l'atomo (o il gruppo di atomi) a cui l'idrogeno è legato.

Ad es., **H–C≡N**: è un acido molto debole: H legato a C con legame covalente quasi puro, quindi bassissima tendenza a rompere il legame, inoltre l'anione cianato è molto poco stabile perché C non compensa bene la carica negativa.

Quindi, **per possedere proprietà acide, un atomo di H dev'essere legato ad un elemento molto elettronegativo (e.g., alogeni oppure ossigeno).**

Serie **acidi alogenidrici**: forza legame HF > HCl > HBr > HI, forza acido HF << HCl < HBr < HI.

Altro modo per prevedere la forza di un acido è considerare la **STABILITÀ DELLA SUA BASE CONIUGATA (I⁻ molto grande, stabilizza meglio la carica)**.

In acqua HF è un acido debole, per via della forza del legame, ma soprattutto per la presenza del legame idrogeno; inoltre, l'anione fluoruro è molto reattivo, a causa della repulsione tra le coppie elettroniche libere su di un anione molto piccolo. Ed infatti l'anione fluoruro è una base piuttosto forte.





Relazione tra struttura chimica e forza relativa di acidi e basi

Nel caso degli ossiacidi (H legato ad O), la forza relativa di un acido dipende principalmente da 2 fattori:

- l'elettronegatività del non metallo centrale (X)
- Il numero di atomi di ossigeno (rispetto a quelli di idrogeno)

Se consideriamo **OSSIACIDI CON LO STESSO NUMERO DI ATOMI DI O**, la forza acida aumenta all'aumentare dell'elettronegatività di X



In caso di **OSSIACIDI IN CUI VARIA IL NUMERO DI ATOMI DI O ATTORNO ALL'ATOMO CENTRALE X**, l'acidità aumenta all'aumentare degli atomi di O stessi poiché questi, essendo molto elettronegativi, attraggono la densità elettronica centrale, rendendo più polare il legame $\text{O}-\text{H}$.



Inoltre, se consideriamo la stabilità della base coniugata, dalla teoria della risonanza dimostra che lo ione perclorato (ClO_4^-) è molto più stabile dello ione ipoclorito (ClO^-), stesso dicasì per gli anioni nitrato e sulfato.



Forza relativa di acidi e basi

Nel caso di un acido debole con una K_a relativamente alta ($\approx 10^{-2}$), in una soluzione 1 M il $\approx 10\%$ delle molecole di HA è dissociata. Per esempio, la K_a dell'acido cloroso (HClO_2) è $1,12 \times 10^{-2}$, e l' HClO_2 1 M è dissociato al 10,6%.

Nel caso di un acido debole con una K_a moderata ($\approx 10^{-5}$), in una soluzione 1 M lo $\approx 0,3\%$ delle molecole di HA è dissociato. Per esempio, la K_a dell'acido acetico (CH_3COOH) è $1,8 \times 10^{-5}$, e il CH_3COOH 1 M è dissociato allo 0,42%.

Nel caso di un acido debole con una K_a relativamente bassa ($\approx 10^{-10}$), in una soluzione 1 M lo $\approx 0,001\%$ delle molecole di HA è dissociato. Per esempio, la K_a di HCN è 6.2×10^{-10} , e HCN 1 M è dissociato allo 0,0025%.

I	II	III	IV	V	VI	VII
Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_4	(O_2)	OF_2
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_{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

FIGURA 10.2 Tra gli ossidi degli elementi dei gruppi principali, l'acidità aumenta da sinistra a destra e dal basso verso l'alto nella tavola periodica. Il difluoruro di ossigeno, tuttavia, presenta solo deboli proprietà acide.

Riguardo la forza relativa delle basi, valgono (diciamo sostanzialmente al contrario) le considerazioni fatte per gli acidi (elettronegatività, struttura, etc.) tenendo conto dello schema qui sotto (vedi anche tabella a sinistra).

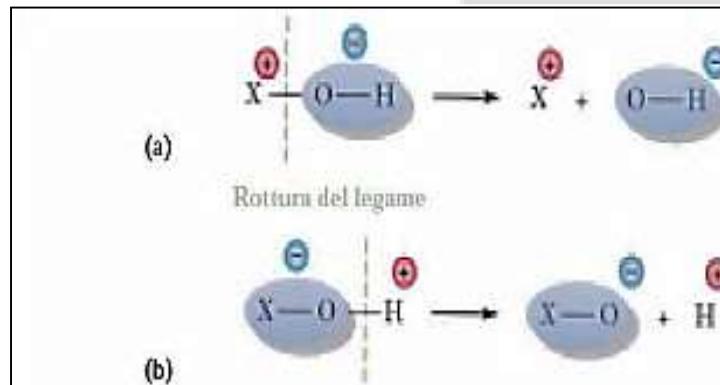


FIGURA 10.6 Nella parte a, l'atomo X è eletropositivo per cui la densità elettronica (area in blu) si localizza sul gruppo OH. Il legame X—O in questo caso si rompe facilmente e il composto si comporta come una base. Nella parte b, X è elettronegativo per cui la densità elettronica si sposta dall'atomo H al legame X—O. In questo caso si rompe facilmente il legame O—H e il composto si comporta come un acido.



Acidi/basi forti e acidi/basi deboli

...capire e memorizzare !!!

L'impiego di tabelle delle costanti di dissociazione acida è il modo più sicuro di quantificare la forza relativa degli acidi, ma gli acidi e le basi possono essere classificati spesso qualitativamente come forti e deboli in base alle loro formule:

ACIDI FORTI:

- ✓ Acidi alogenidrici (HCl, HBr, HI)
- ✓ Ossiacidi in cui il numero di atomi di O supera di due o più il numero di protoni ionizzabili (e.g. HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4)

BASI FORTI:

Composti solubili contenenti O^{2-} o OH^- , i cui cationi sono generalmente quelli dei metalli attivi:

- ✓ M_2O o MOH (M = metallo del gruppo 1A)
- ✓ MO o M(OH)_2 (M = metallo del gruppo 2A)

ACIDI DEBOLI:

- ✓ Acido alogenidrico HF
- ✓ Acidi in cui H non è legato a O (e.g. HCN, H_2S)
- ✓ Ossiacidi in cui il numero di atomi di O è uguale (o supera di uno) al numero di protoni ionizzabili (e.g., HNO_2 , H_3PO_4 , HClO)
- ✓ Acidi organici (formula generale RCOOH)

BASI DEBOLI:

Molti composti con un atomo di azoto ricco di elettroni, cioè con un doppietto libero (nessuno è una base di Arrhenius):

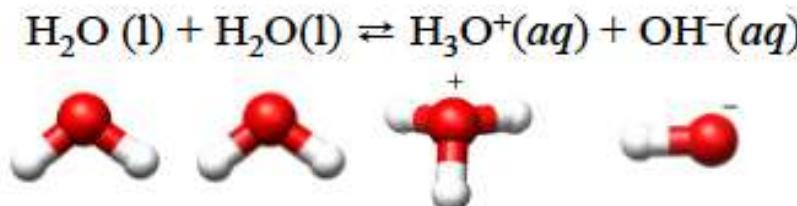
- ✓ NH_3
- ✓ AMMINE (formula RNH_2 , R_2NH , R_3N)



Equilibrio di autoionizzazione (autoprotofisi) dell'acqua

In realtà, l' H_2O è un elettrolita estremamente debole, quindi, è possibile, come per qualsiasi altro equilibrio, ricavarne la costante di equilibrio ad una certa T...

Non è necessario che sia presente un acido in acqua affinché si formi lo ione idronio H_3O^+ . Infatti, due molecole d'acqua interagiscono tra di loro per dare uno **ione idronio** e uno **ione ossidrile** mediante un trasferimento di un protone da una molecola d'acqua all'altra.



Questa reazione di **autoionizzazione** (detta anche **prodotto ionico dell'acqua**) è stata scoperta da Kohlrausch in esperimenti di **conducibilità elettrica** utilizzando acqua ultra purificata. Quando l'acqua si ionizza l'equilibrio è largamente spostato verso sinistra e a 25 °C solo circa **2 molecole su 10⁹** sono ionizzate in un dato istante.

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

dato che la concentrazione dell'acqua è costante (55.5 M)

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$$



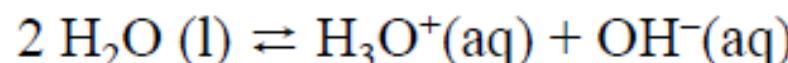
Friedrich W. G. Kohlrausch
(1840-1910)

sostanza	conducibilità elettrica (S/m)
Ag	$6.30 \cdot 10^7$
Cu	$5.96 \cdot 10^7$
Au	$4.52 \cdot 10^7$
Al	$3.78 \cdot 10^7$
H_2O di mare (35 g/kg)	5
H_2O potabile	0.0005–0.05
H_2O deionizzata e degassata	$5.50 \cdot 10^{-6}$

La molecola d'acqua, dissociandosi, produce ioni idrossido e ioni idronio: la presenza di questi, seppur minima ($K_w = 10^{-14}$), è in grado di generare un flusso di corrente nel sistema. Proprio dal fatto che **l'acqua pura conduce una piccolissima quantità di corrente** si è risaliti a questo equilibrio e si è potuta misurare la costante di dissociazione dell'acqua.

Equilibrio di autoionizzazione (autoprotofisi) dell'acqua

La costante di equilibrio K_W per la reazione di ionizzazione dell'acqua è nota come costante di ionizzazione dell'acqua.



$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

Dato che in acqua pura il trasferimento di un protone tra **2 molecole d'acqua** genera uno ione H_3O^+ ed uno ione OH^- , e l'acqua è l'unica fonte di questi ioni, deve risultare che : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$.

Misure di conducibilità elettrica condotte in acqua pura dimostrano che $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$. Quindi il valore di K_W a 25°C è:

$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2$$

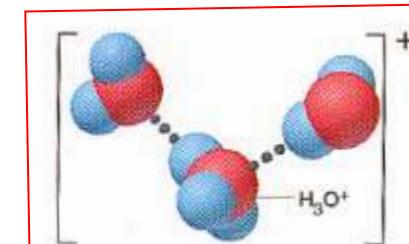


Figura 18.2 Natura del protone idrato. Quando un acido si scioglie in acqua, il protone rilasciato forma uno ione idronio (H_3O^+) legandosi covalentemente a una molecola d'acqua. Lo ione H_3O^+ si lega con legami a idrogeno ad altre molecole d'acqua, formando una miscela di specie di formula generale $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$: Qui è mostrato lo ione $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ (o H_7O_3^+).



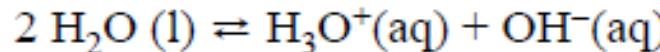


Equilibrio di autoionizzazione (autoprotofisi) dell'acqua

$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 1.0 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2 \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

In acqua pura le concentrazioni dello ione idronio e dello ione idrossido sono uguali e la soluzione viene definita neutra.

Se all'acqua pura viene aggiunto un acido o un base, l'equilibrio



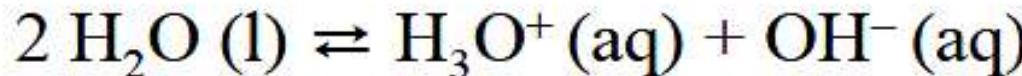
viene perturbato. Es. se viene aggiunto un acido la $[H_3O^+]$ aumenta, sicchè la soluzione è detta acida. Il principio di Le Châtelier predice che una piccola frazione di ioni $[H_3O^+]$ reagirà con ioni OH^- provenienti dalla autoionizzazione dell'acqua per formare acqua. Questo abbassa la $[OH^-]$ fino a che il prodotto di $[H_3O^+]$ e $[OH^-]$ è nuovamente eguale a $1.0 \cdot 10^{-14}$ a 25°C

- soluzione neutra: $[H_3O^+] = [OH^-] = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$
- soluzione acida: $[H_3O^+] > [OH^-]$ e $[H_3O^+] > 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ e $[OH^-] < 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$
- soluzione basica: $[H_3O^+] < [OH^-]$ e $[H_3O^+] < 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ e $[OH^-] > 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

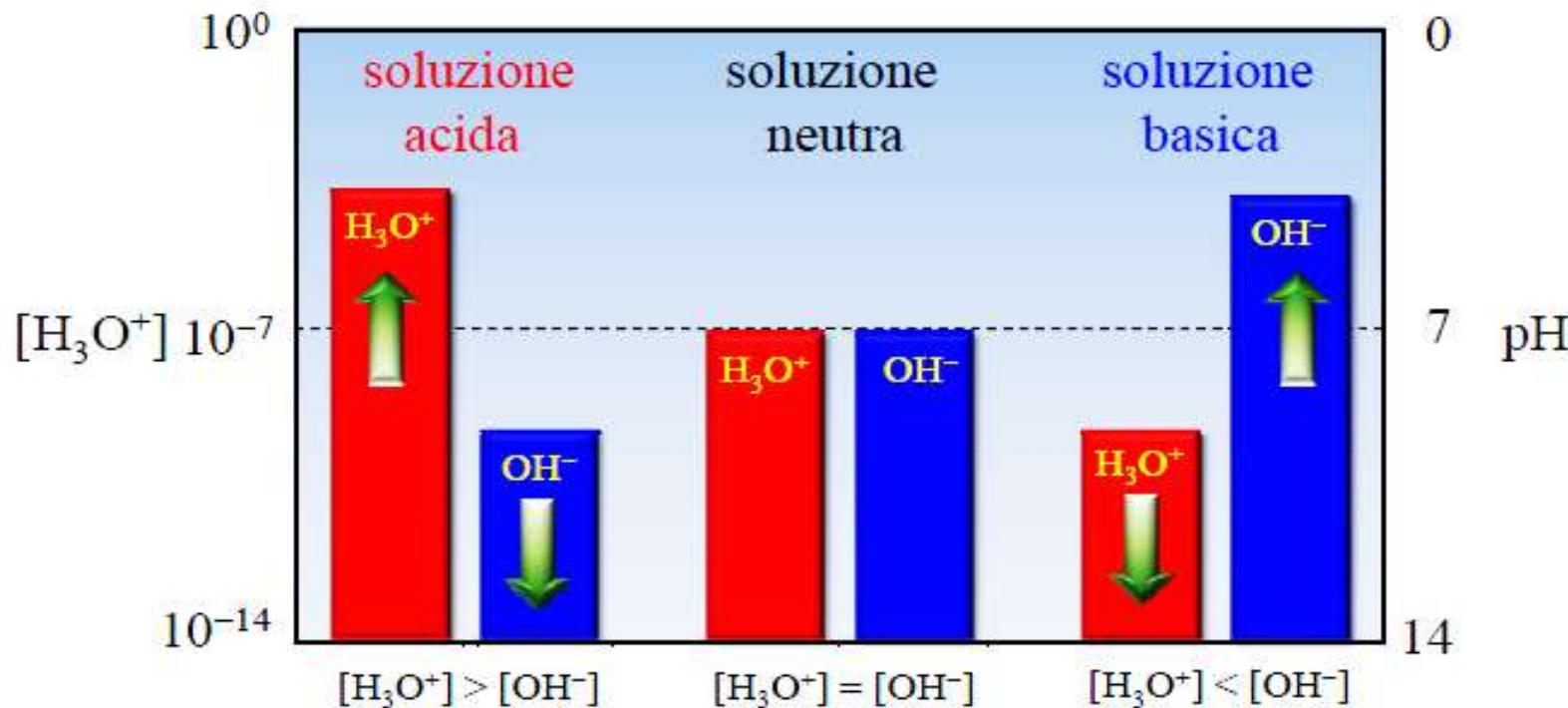


Equilibrio di autoionizzazione (autoprotofisi) dell'acqua

Riassumendo



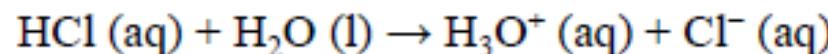
$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2 \text{ a } 25^\circ\text{C}$$



Equilibrio di autoionizzazione (autoprotofisi) dell'acqua

Esempio 1. Quali sono le concentrazioni dello ione idrossido e dello ione idronio in una soluzione 0.01 M di HCl a 25 °C.

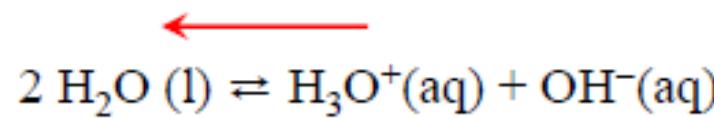
L'acido cloridrico è un acido forte e ionizza completamente:



da 0.01 mol/L di HCl si formano 0.01 mol/L di H_3O^+ e 0.01 mol/L di Cl^-

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{totale}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = 0.01 + 10^{-7} \approx 0.01 \text{ M}$$

$$Q = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{totale}} \cdot [\text{OH}^-] = 0.01 \cdot 10^{-7} = 10^{-9} \gg K_W = 10^{-14} \text{ M}^2$$



$$[\text{OH}^-] = K_W / [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{totale}} = 10^{-14} / 0.01 = 10^{-12} \text{ M}$$



Scala per esprimere la concentrazione dello ione idronio: il pH

Si definisce **pH** il logaritmo negativo decimale della concentrazione di ioni **idronio**:

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

Analogamente, il **pOH** è il logaritmo negativo decimale della concentrazione di ioni **idrossido**:

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

In acqua pura $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$ e $\text{pH} = \text{pOH} = 7$

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log_{10}10^{-7} = 7 \cdot \log_{10}10 = 7 \cdot 1 = 7$$

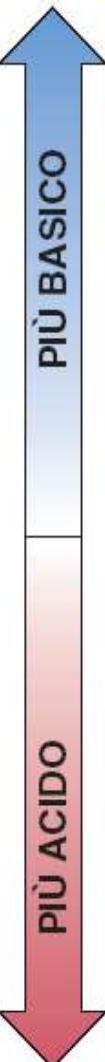
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ in soluzione aquosa può variare molto, da 10 M a 10^{-15} M per esempio, quindi per manipolare più comodamente i numeri con esponente negativo, si considera una scala logaritmica (decimale) cambiata di segno.

p è un operatore: es. $\text{NH}_4^+ \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{O} \text{ (l)} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \text{ (aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$

$$K = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = 5.6 \cdot 10^{-10} \text{ M} \quad \text{pK} = -\log_{10}(5.6 \cdot 10^{-10}) = 9.25$$



La scala del pH



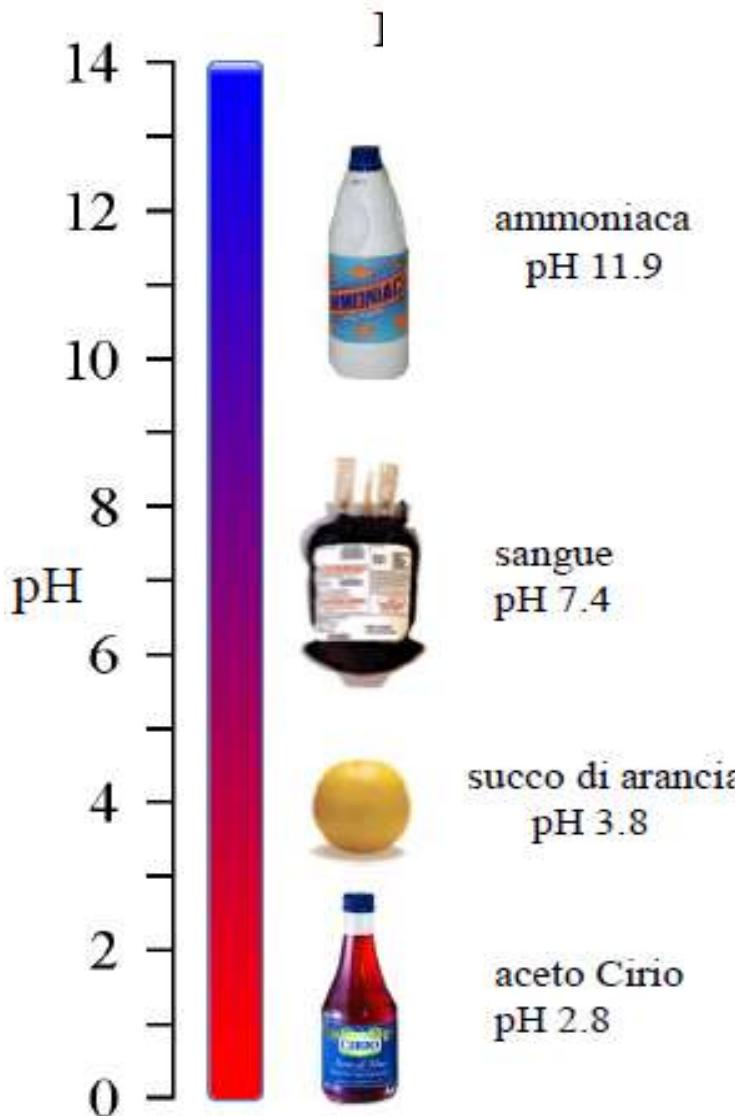
	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	pH	$[\text{OH}^-]$	pOH
BASICO	$1,0 \times 10^{-15}$	15,00	$1,0 \times 10^{-1}$	-1,00
	$1,0 \times 10^{-14}$	14,00	$1,0 \times 10^{-0}$	0,00
	$1,0 \times 10^{-13}$	13,00	$1,0 \times 10^{-1}$	1,00
	$1,0 \times 10^{-12}$	12,00	$1,0 \times 10^{-2}$	2,00
	$1,0 \times 10^{-11}$	11,00	$1,0 \times 10^{-3}$	3,00
	$1,0 \times 10^{-10}$	10,00	$1,0 \times 10^{-4}$	4,00
	$1,0 \times 10^{-9}$	9,00	$1,0 \times 10^{-5}$	5,00
	$1,0 \times 10^{-8}$	8,00	$1,0 \times 10^{-6}$	6,00
	NEUTRO	$1,0 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-7}$	7,00
ACIDO	$1,0 \times 10^{-6}$	6,00	$1,0 \times 10^{-8}$	8,00
	$1,0 \times 10^{-5}$	5,00	$1,0 \times 10^{-9}$	9,00
	$1,0 \times 10^{-4}$	4,00	$1,0 \times 10^{-10}$	10,00
	$1,0 \times 10^{-3}$	3,00	$1,0 \times 10^{-11}$	11,00
	$1,0 \times 10^{-2}$	2,00	$1,0 \times 10^{-12}$	12,00
	$1,0 \times 10^{-1}$	1,00	$1,0 \times 10^{-13}$	13,00
	$1,0 \times 10^{-0}$	0,00	$1,0 \times 10^{-14}$	14,00
	$1,0 \times 10^{+1}$	-1,00	$1,0 \times 10^{-15}$	15,00

Figura 18.7 La relazione tra $[\text{H}_3\text{O}^+]$, pH, $[\text{OH}^-]$ e pOH. Poiché K_w è costante, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e $[\text{OH}^-]$ sono interdipendenti e variano inversi opposti quando aumenta l'acidità o la basicità della soluzione acquosa. Il pH e il pOH sono interdipendenti nella stesso modo. Si noti che, a 25 °C, il prodotto di $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e $[\text{OH}^-]$ è $1,0 \times 10^{-14}$, e la somma di pH e pOH è 14,00.

Tranquilli, il pH può essere negativo e anche > 15, non c'è nessun errore, anche se a quelle concentrazioni occorre considerare le «attività» e non le concentrazioni perché la forza ionica della soluzioni è alterata dalla presenza di quantità ingenti di soluti, per cui definire il pH come il -Log[H⁺] è sbagliato.

Attività ionica: essendo gli ioni specie chimiche elettricamente caricate, in soluzione si verificano interazioni elettrostatiche e/o di van der Waals e accade quindi che una certa quantità di ioni resti schermata elettricamente dal solvente e non possa prendere parte al processo chimico (es. una reazione) o chimico-fisico (es. conduzione di corrente).

La scala del pH



sostanza	pH
1 M HCl	0.0
succo gastrico	1.0
succo di limone	2.3
aceto	2.8
vino	3.5
succo di pomodoro	4.1
caffè	5.0
piogge acide	5.6
urina	6.0
pioggia	6.5
latte	6.6
acqua pura	7.0
sangue	7.4
bicarbonato	8.4
dentifricio	9.9
NH ₃	11.9

Effetto livellante dell'H₂O: in acqua tutti gli acidi/basi forti hanno la stessa forza, perché l'acido più forte che si possa formare è H₃O⁺ e la base più forte è OH⁻ (sono completamente dissociati). Per definire correttamente una scala di forza relativa tra gli acidi forti, occorre ad esempio cambiare solvente, cioè sceglierne uno che abbia minore affinità per gli ioni H⁺.

La scala del pH

Trattandosi di una costante di equilibrio, il valore di K_w varia con la temperatura, ma comunque il prodotto della concentrazione degli ioni H_3O^+ ed OH^- è costante (1×10^{-14})

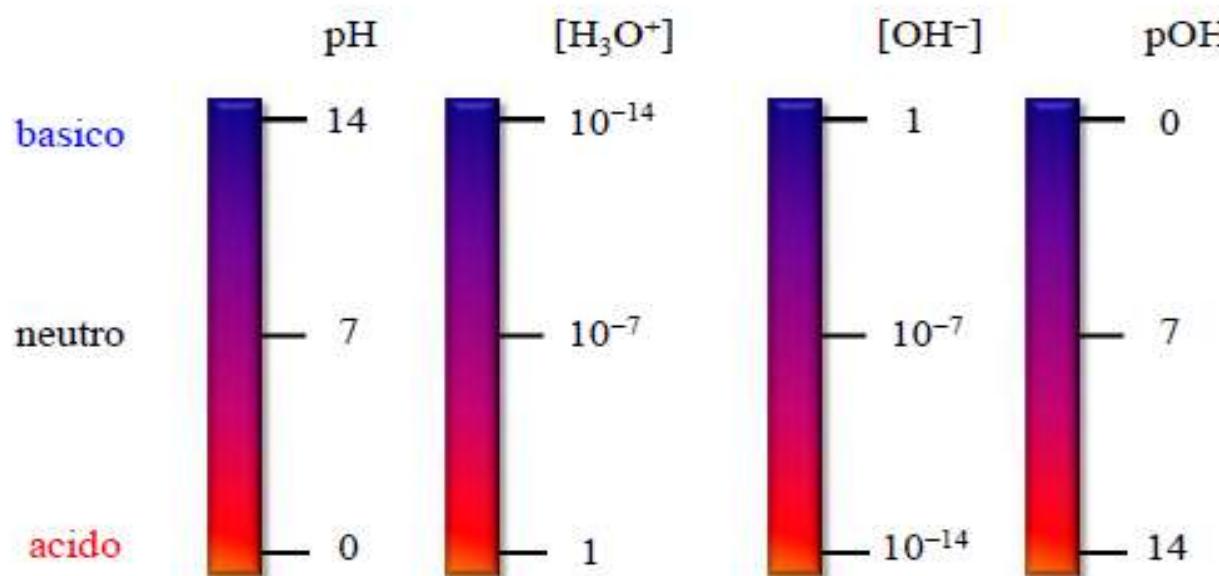
La somma del pH e del pOH di una soluzione a $25^\circ C$ deve essere uguale a 14:

$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 1.0 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2 \text{ a } 25^\circ C$$

$$-\log_{10} K_w = -\log_{10} ([H_3O^+] \cdot [OH^-]) = -\log_{10} 1.0 \cdot 10^{-14}$$

$$pK_w = -\log_{10} [H_3O^+] - \log_{10} [OH^-] = 14$$

$$pK_w = pH + pOH = 14$$



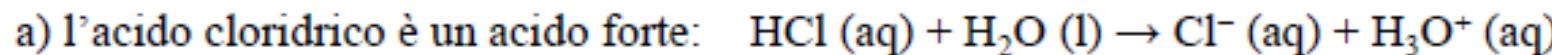


Alcuni esempi di calcolo del pH di acidi/basi forti

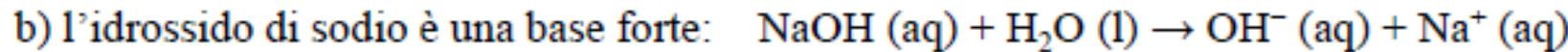
Esempio 2. Calcolare il pH delle seguenti soluzioni acquose a 25 °C:

a) 0.01 M di HCl; b) 0.1 M NaOH e c) 0.2 M HClO₄.

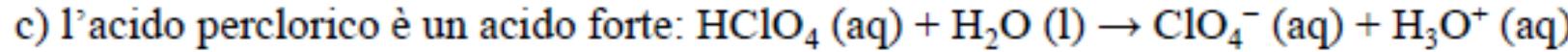
Soluzione: tutti e tre i composti sono elettroliti forti che quindi dissociano completamente:



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}] = 0.01 \text{ M} \rightarrow \text{pH} = -\log_{10}(0.01) = -\log_{10}(10^{-2}) = 2$$



$$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 0.1 \text{ M} \rightarrow \text{pOH} = -\log_{10}(0.1) = -\log_{10}(10^{-1}) = 1$$
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 13$$



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HClO}_4] = 0.2 \text{ M} \rightarrow \text{pH} = -\log_{10}(0.2) = -\log_{10}(10^{-2}) = 0.698$$





Alcuni esempi di calcolo del pH di acidi/basi forti

Esempio 3. Una soluzione ha pH = 8.5, qual'è la $[H_3O^+]$ della soluzione?

Soluzione:

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

$$[H_3O^+] = 10^{-pH}$$

$$[H_3O^+] = 10^{-8.5} = 3.16 \cdot 10^{-9} M$$

Esempio 4. Una soluzione ha pOH = 8.5, qual'è la $[H_3O^+]$ della soluzione?

Soluzione:

$$pH = 14 - pOH = 5.5$$

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

$$[H_3O^+] = 10^{-pH}$$

$$[H_3O^+] = 10^{-5.5} = 3.16 \cdot 10^{-6} M$$

Domanda:

qual è il pH di una soluzione 1×10^{-7} o $1 \times 10^{-8} M$ di HCl ?



La misura del pH: misure dirette



Il tornasole è un colorante di origine vegetale generalmente ottenuto per estrazione con alcali dai licheni del genere *Roccella*.



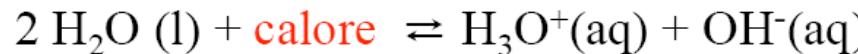
Misura potenziometrica del pH con il piaccametro.



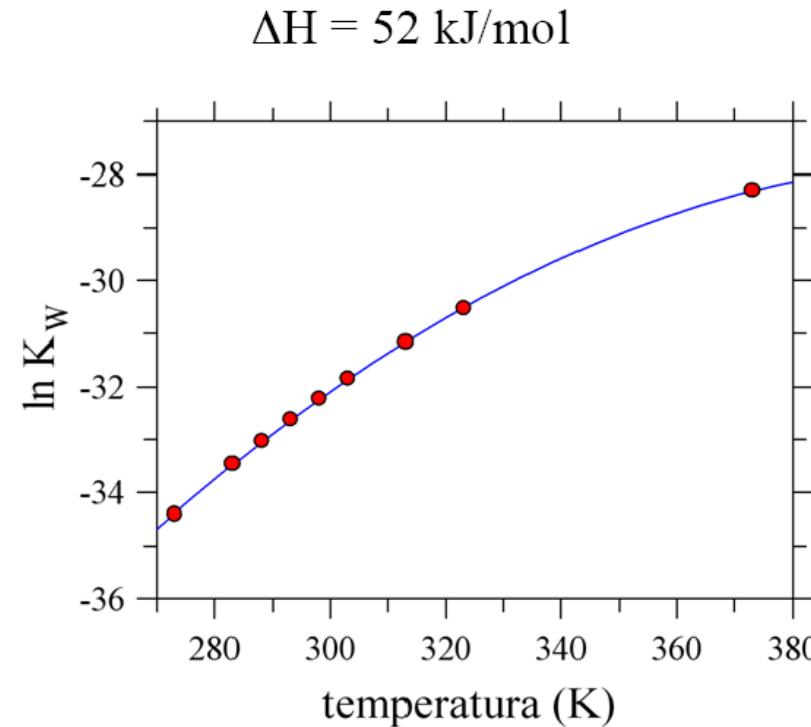
DIPENDENZA DALLA TEMPERATURA DI K_w E DEL pH

K_w è una costante di equilibrio e quindi il suo valore dipende dalla T.

La reazione di autoionizzazione dell'acqua è endotermica



T °C	$K_w \text{ (M}^2\text{)}$	pH
0	$0.114 \cdot 10^{-14}$	7.47
10	$0.293 \cdot 10^{-14}$	7.27
15	$0.450 \cdot 10^{-14}$	7.17
20	$0.681 \cdot 10^{-14}$	7.08
25	$1.008 \cdot 10^{-14}$	7.00
30	$1.471 \cdot 10^{-14}$	6.92
40	$2.916 \cdot 10^{-14}$	6.77
50	$5.476 \cdot 10^{-14}$	6.63
100	$51.3 \cdot 10^{-14}$	6.14



A tutte le temperature $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

Aumenta T → equilibrio si sposta verso destra



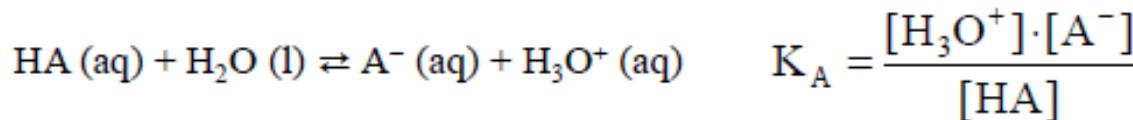
La misura del pH per acidi/basi deboli

Per calcolare il pH di una soluzione di un acido o base debole è necessario ottenere la concentrazione molare dello ione H_3O^+ dalla legge di equilibrio.

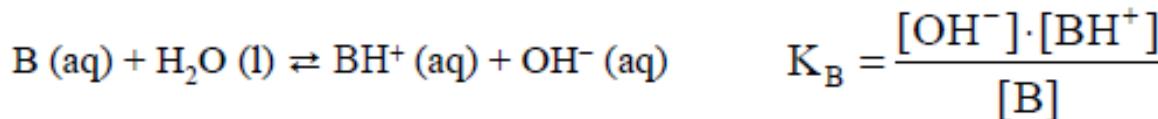
È possibile definire in modo quantitativo l'entità con cui un acido o una base reagiscono con l'acqua. La **forza relativa** di una serie di acidi potrebbe essere misurata dal pH delle soluzioni di acidi di pari concentrazione: **minore è il pH e maggior è la forza dell'acido**.

La **forza relativa** di un acido o di una base si può esprimere in modo quantitativo utilizzando la **costante di equilibrio di ionizzazione** della reazione.

per il generico acido debole HA



per la generica base debole B



In entrambi i casi la **forza relativa** dell'acido o della base **aumenta all'aumentare di K_A o K_B** .



Alcuni esempi di calcolo del pH di acidi deboli

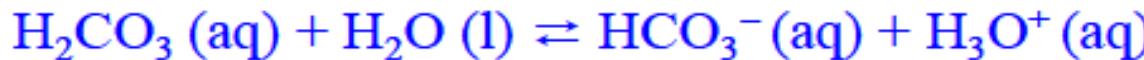
Esempio 5. Quale di questi acidi è più forte?



$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = 4.5 \cdot 10^{-4} \text{ M a } 25^\circ\text{C}$$



$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = 7.2 \cdot 10^{-4} \text{ M a } 25^\circ\text{C}$$



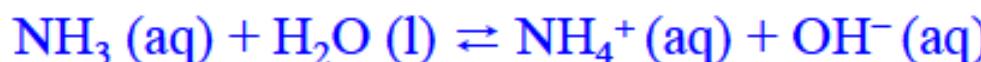
$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4.2 \cdot 10^{-7} \text{ M a } 25^\circ\text{C}$$

La forza degli acidi cresce nella direzione: $\text{H}_2\text{CO}_3 < \text{HNO}_2 < \text{HF}$



Alcuni esempi di calcolo del pH di basi deboli

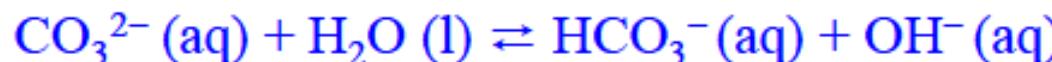
Esempio 6. Quale di queste basi è più forte?



$$K_B = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ M a } 25^\circ\text{C}$$



$$K_B = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{CH}_3\text{NH}_3^+]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} = 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ M a } 25^\circ\text{C}$$



$$K_B = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 2.1 \cdot 10^{-4} \text{ M a } 25^\circ\text{C}$$

La forza delle basi cresce nella direzione: $\text{NH}_3 < \text{CO}_3^{2-} < \text{CH}_3\text{NH}_2$

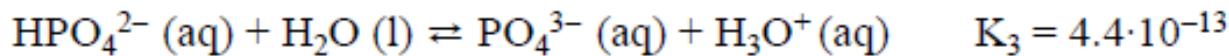
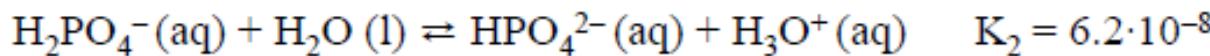
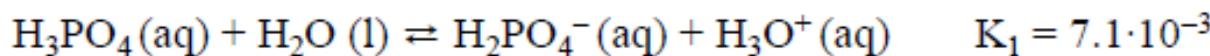




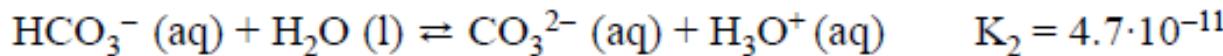
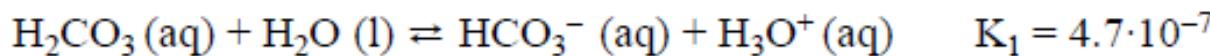
La misura del pH per acidi/basi poliprotici

Nel caso di **acidi (o basi) poliprotici**, il trasferimento degli ioni idrogeno si può descrivere come una sequenza di tappe ognuna delle quali implica il trasferimento di uno ione H^+ .

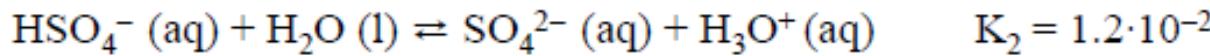
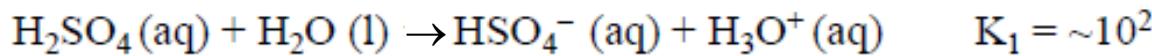
acido fosforico



acido carbonico



acido solforico



In generale, vale la regola che $K_{a3} \ll K_{a2} \ll K_{a1}$, poiché è molto più difficile che lo ione H^+ si stacchi da una specie elettricamente carica che da una neutra.

Il pH di una soluzione di acidi (o basi) poliprotici è perciò determinato essenzialmente dalla prima ionizzazione.





Le soluzioni acquose di sali: equilibri di idrolisi

Si è studiata fino ad ora la reazione fra acidi e basi (forti e deboli) con l'acqua anfiprotica. Gli **acidi** e le **basi** possono, in acqua, reagire fra loro per dar luogo complessivamente alla formazione di **sali** (reazioni di neutralizzazione)



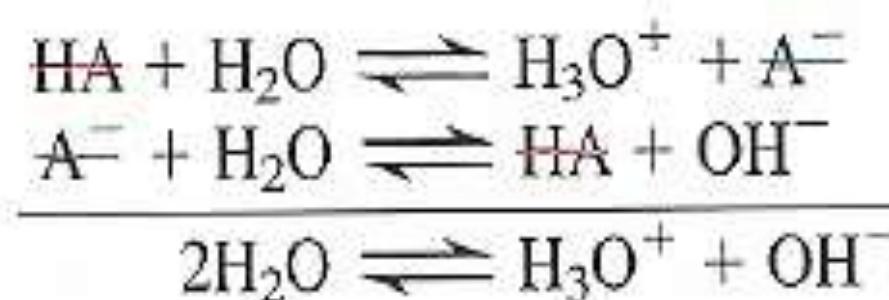
tipo	esempio
acido forte + base forte	$\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
acido forte + base debole	$\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$
acido debole + base forte	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$
acido debole + base debole	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O}$





Le soluzioni acquose di sali: equilibri di idrolisi

Relazione tra una coppia acido base coniugata



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

$$K_a \times K_b = K_w$$



Le soluzioni acquose di sali: equilibri di idrolisi

Con il termini **idrolisi** si intendono quelle reazioni di scambio protonico (acido-base) che si stabiliscono nelle soluzioni acquose di sali **formati**:

- da **acidi deboli e basi forti** (che contengono basi coniugate moderatamente forti e acidi coniugati debolissimi): **idrolisi basica, $pH > 7$**
- da **basi deboli e acidi forti** (che contengono acidi coniugati moderatamente forti e basi coniugate debolissime): **idrolisi acida, $pH < 7$**
- da **acidi e basi entrambi deboli** (contenenti acidi coniugati e basi coniugate moderatamente forti): **idrolisi acida o basica $pH \neq 7$**

Per effetto di questi scambi di protoni con il solvente acquoso anfiprotico si ha una variazione della concentrazione $[H_3O^+]$ e $[OH^-]$ (pH)





Sale ottenuto da acido e base forti: pH

pH = 7

La soluzione acquosa di un sale ottenuto da un **acido** e una **base** forti contiene le specie ioniche libere che formano il sale.

base ed acido forti di partenza	soluzione acquosa del sale	pH a 25 °C
$\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NaCl}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	7
$\text{NaOH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NaNO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$	7
$\text{KOH} + \text{HClO}_4 \rightarrow \text{KClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{KClO}_4(\text{s}) \rightarrow \text{K}^+(\text{aq}) + \text{ClO}_4^-(\text{aq})$	7
$\text{KOH} + \text{HBr} \rightarrow \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{KBr}(\text{s}) \rightarrow \text{K}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$	7
$\text{Ca(OH)}_2 + 2 \text{ HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCl}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{ Cl}^-(\text{aq})$	7

In queste soluzioni non si hanno scambi protonici perché sia il **catione** (acido coniugato della base forte) che l'**anione** (base coniugata dell'acido forte) non tendono in maniera apprezzabile a cedere o sottrarre protoni alle specie presenti in soluzione. La soluzione è quindi neutra.

Soluzioni di sali ottenuti dalla neutralizzazione di un acido forte con una base forte sono neutre.

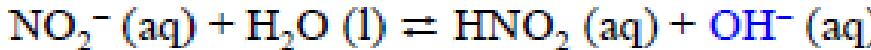
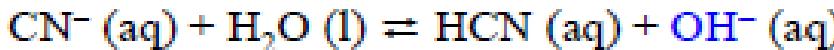
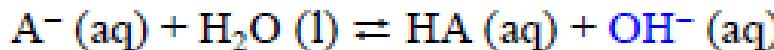


Sale ottenuto da acido debole e base forte: pH

Sale formato da acido debole e base forte: idrolisi basica

La dissociazione completa del sale CA è accompagnata dall'equilibrio di protonazione dell'anione A⁻, che è una base di Brønsted moderatamente forte.

pH > 7



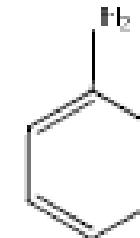
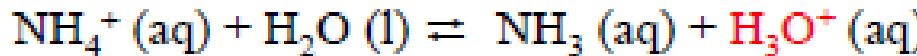
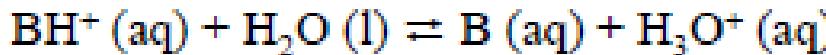
Per effetto dell'equilibrio idrolitico la soluzione si arricchisce di ioni OH⁻. La soluzione diventa alcalina in misura tanto maggiore quanto più debole è l'acido e quanto più alta è la concentrazione del sale.

Sale ottenuto da acido forte e base debole: pH

Sale formato da **base debole** e **acido forte**: idrolisi acida

pH < 7

La dissociazione completa del **sale BHA** è accompagnata dall'equilibrio di deprotonazione del catione BH^+ , che è un acido di Bronsted moderatamente forte.



Per effetto dell'equilibrio idrolitico la soluzione si arricchisce di ioni H_3O^+ .

La soluzione diventa acida in misura tanto maggiore quanto più debole è la base e quanto più alta è la concentrazione del sale.



Sale ottenuto da acido e base deboli: pH

Sali in cui sia anione che catione si idrolizzano (acido debole + base debole)

Ex. NH_4NO_2 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4CN

Se $K_b > K_a$ (K_b anione, K_a catione) → soluzione basica, $\text{pH} > 7$

Se $K_b < K_a$ (K_b anione, K_a catione) → soluzione acida, $\text{pH} < 7$

Se $K_b = K_a$ (K_b anione, K_a catione) → soluzione neutra, $\text{pH} = 7$



Il controllo del pH: le soluzioni tampone

Molte reazioni chimiche in soluzione, e praticamente tutte le reazioni biologiche, possono avvenire solo se il valore di pH è contenuto entro ben precisi limiti. Alcune **soluzioni hanno speciali proprietà neutralizzanti** e servono ottimamente come **sistemi di controllo del pH** e vengono definite **SOLUZIONI TAMPONE**.





Come si prepara una soluzione tampone

Le **soluzioni tampone** sono **sistemi acido-base** atti ad **impedire brusche variazioni del pH** in seguito ad un aumento in soluzione della concentrazione degli ioni H_3O^+ oppure OH^- o ad una forte diluizione.

Per realizzare una soluzione tampone occorrono due requisiti:

- è necessaria la **presenza simultanea di due specie**: un **acido** capace di reagire con gli ioni OH^- eventualmente aggiunti e una **base** capace di neutralizzare gli ioni H_3O^+ eventualmente aggiunti alla soluzione
- è necessario che l'acido e la base **non reagiscano** tra loro

Una soluzione tampone si prepara usualmente da **quantità approssimativamente uguali** di una coppia coniugata acido-base:

- un **acido debole** e la sua **base coniugata** (es. acido acetico e ione acetato)
- una **base debole** e il suo **acido coniugato** (es. ammonica e ione ammonio)

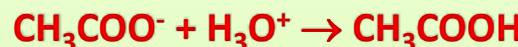


Esempi di sistemi tampone comuni

acido debole	base coniugata	$K_A(M)$	intervallo di pH utile
acido acetico CH_3COOH	ione acetato CH_3COO^-	$1.8 \cdot 10^{-5}$	3.7–5.8
ione diidrogeno fosfato $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$	ione idrogeno fosfato HPO_4^{2-}	$6.2 \cdot 10^{-8}$	6.2–8.2
ione idrogeno carbonato HCO_3^-	carbonato CO_3^{2-}	$4.8 \cdot 10^{-11}$	9.3–11.3
ione idrogeno fosfato HPO_4^{2-}	ione fosfato PO_4^{3-}	$3.6 \cdot 10^{-13}$	11.3–13.3

Soluzioni di questo tipo sono in grado di controllare il pH

in quanto, se vengono aggiunte **piccole quantità di acido forte (H_3O^+)**, parte degli ioni negativi del sale si combinano per formare l'acido tampone non ionizzato, neutralizzando così gli H_3O^+ introdotti:



Se invece viene aggiunta una **piccola quantità di base forte (OH^-)**, parte dell'acido reagirà con essa per formare lo ione tampone, neutralizzando così l'aggiunta di OH^- .

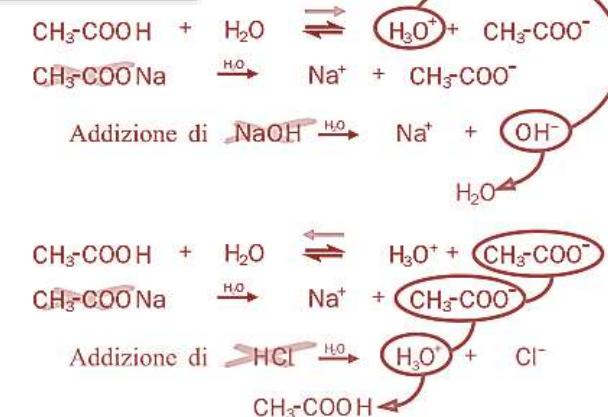


Sistemi tampone fisiologici

molte biomolecole sono estremamente sensibili al pH del mezzo; l'organismo umano tutela la funzionalità delle proprie biomolecole controllando accuratamente il pH dei propri fluidi.



tampone ACETATO



ruolo dell'acido:

costituire un serbatoio di CH_3COOH capace di contrastare le offese basiche

ruolo del sale:

costituire un serbatoio di CH_3COO^- capace di contrastare le offese acide



Le titolazioni acido-base

Una **titolazione acido-base** è un procedimento che permette di determinare la quantità di acido (o base) presente in una soluzione misurando il volume di una soluzione a concentrazione nota di base (o acido) necessario per raggiungere la neutralizzazione completa.

La **soluzione di acido da titolare** viene introdotta in un recipiente (una beuta) e la **soluzione di base a concentrazione nota** viene posta in una buretta graduata sopra il recipiente e aggiunta goccia a goccia fino alla neutralizzazione completa dell'acido. Dal volume di base aggiunto si risale immediatamente al numero di moli di base necessarie alla neutralizzazione

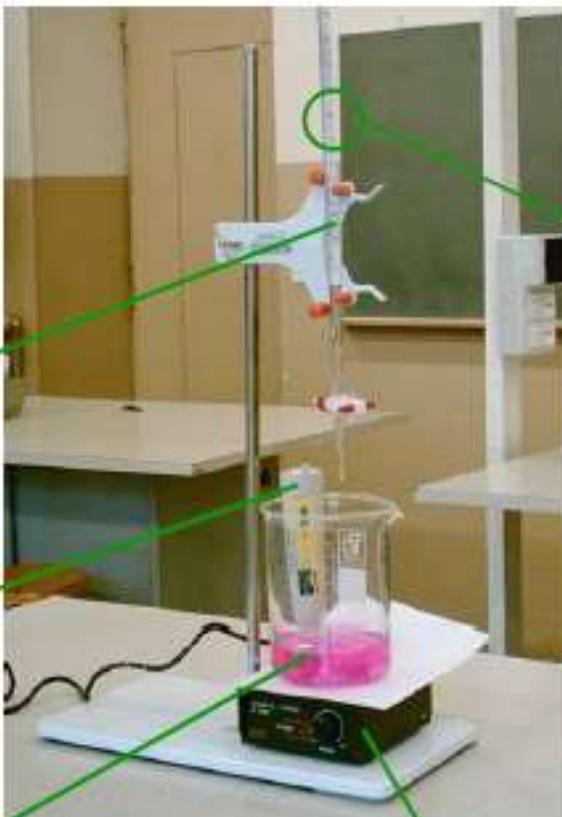
$$n_{\text{Base}} = \text{volume} \cdot \text{concentrazione}$$

che, per un acido monoprotico coincide col numero di moli di acido incognito.



Le titolazioni acido-base

Titolazione in pratica



buretta riempita
di titolante

piaccametro

soluzione da titolare
+ indicatore

agitatore magnetico



il volume di titolante
aggiunto viene misurato



aprire il rubinetto della buretta e fare defluire lentamente la soluzione titolante in modo da controllare il volume che esce: rimescolare continuamente la soluzione in modo da far scomparire il colore dell'indicatore che appare: quando il colore rimane persistente, chiudere il rubinetto:

si è di poco superato il punto di equivalenza o di neutralizzazione: conoscendo il volume della soluzione titolante aggiunto V_b e la sua concentrazione N_b e il volume della soluzione acida V_a si ricava la normalità della soluzione acida applicando la formula:

$$Na^*Va = Nb^*Vb \quad \text{e quindi} \quad Na = Nb^*Vb/Va$$

volume noto di soluzione acida V_a con Na incognito

Titolazione NaOH + HCl

Neutralizzare volume noto di soluzione acida a normalità ignota con volume misurabile di soluzione basica di nota normalità:

Si compone l'equazione: $Na^*Va = Nb^*Vb$
dove Na^* è la concentrazione di soluto acido, V_a è il volume di soluto acido, Nb^* è la concentrazione di soluto basico, V_b è il volume di soluto basico.

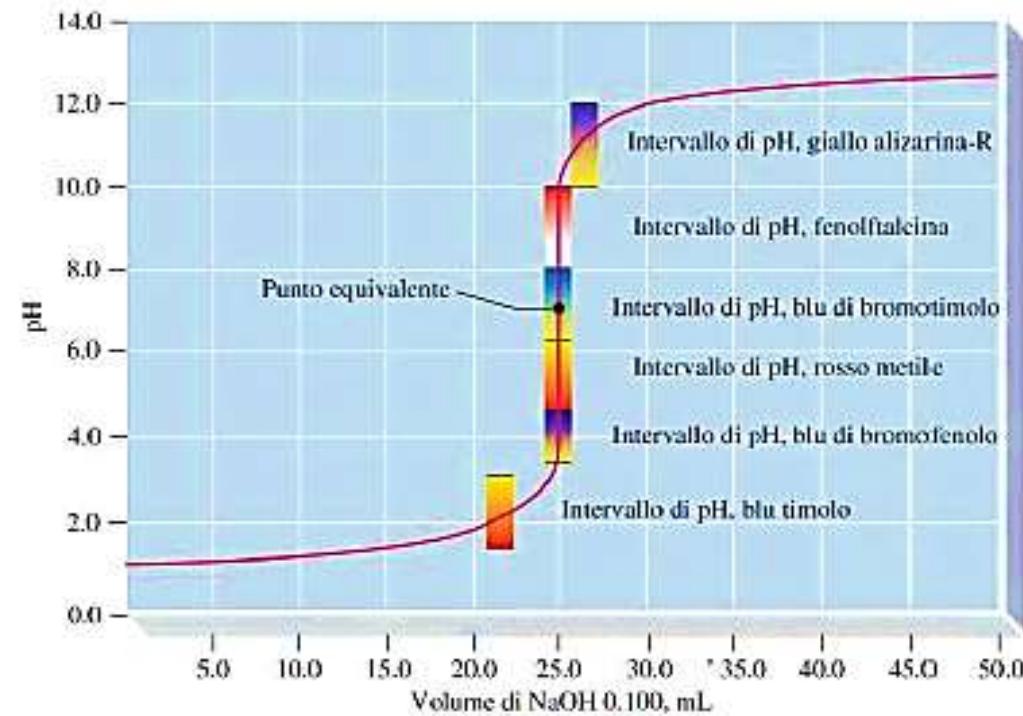
mol di soluto di base e di acido si equivalgono quando la neutralizzazione è completa

$$Na = Nb^*Vb / Va$$

Le titolazioni acido-base

Una **curva di titolazione acido-base** è un grafico in cui si riporta il pH di una soluzione di acido (o base) in funzione del volume di base (o acido) aggiunta.

Nella figura a dx è riportata la curva di titolazione di 25ml di HCl 0.1M con NaOH 0.1M

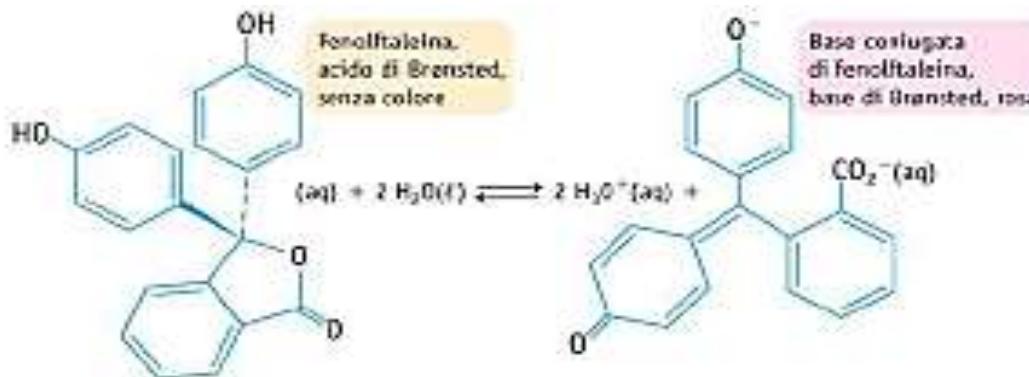


Naturalmente il **PROBLEMA** delle titolazioni è quello di riuscire a sapere **a che punto del processo l'aggiunta dell'agente titolante ha provocato la completa salificazione della soluzione**. Tale punto è detto **punto di equivalenza** (o **punto stechiometrico**), poiché un acido reagisce completamente con una base quando le due specie chimiche sono presenti in soluzione con un ugual numero di equivalenti.

Per capire quando si è raggiunta la neutralizzazione si aggiunge un **INDICATORE** con viraggio in un intervallo appropriato di pH.

Indicatori di pH

Un indicatore di pH è un **acido debole** o una **base debole** la cui **forma protonata** ha un colore diverso dalla **forma deprotonata**.



Viene **aggiunto in piccole quantità** ad una soluzione (affinché non perturbi l'equilibrio acido-base della soluzione stessa) e può assumere **colori diversi a seconda del pH** della soluzione.

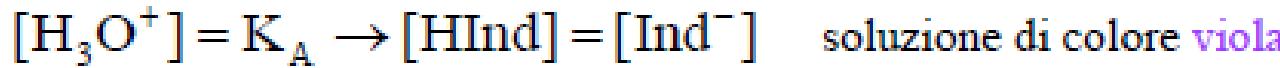
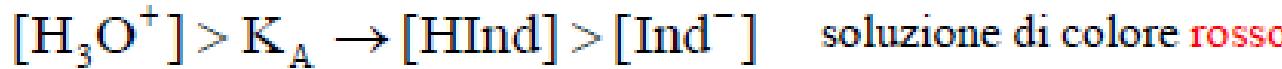
Indicatori di pH

Indicando, per un indicatore che è un acido debole, la forma protonata con **HInd** (di colore **rosso**) e la forma deprotonata con **Ind⁻** (di colore **blu**), in acqua il composto reagisce secondo l'equilibrio:



$$K_A = \frac{[\text{Ind}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HInd}]} \quad \rightarrow \quad \frac{K_A}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

Il rapporto $[\text{Ind}^-] / [\text{HInd}]$ determina il colore della soluzione e si possono avere tre casi limite:



In generale ogni indicatore è caratterizzato da un valore di K_A : in una soluzione esso assumerà il colore della specie protonata **HInd** per $\text{pH} < \text{p}K_A$, mentre assumerà il colore della specie ionizzata **Ind⁻** per $\text{pH} > \text{p}K_A$.



Indicatori di pH: alcuni esempi

Alcuni indicatori di pH acido-base

Indicatore	pH	Giallo Alizarina-R	Giallo Incolore Blu	Violetto
Timolftaleina			Incolore	Blu
Fenolftaleina			Incolore	Rosso
Blu Timolo	6 7 8		Giallo	Blu
Rosso fenolo	6 7 8		Giallo	Rosso
Blu di brometimolo	6 7 8		Giallo	Blu
Rosso di clorofenolo			Giallo	Rosso
Rosso metile			Rosso	Giallo
Verde di bromocresolo			Giallo	Blu
Metilarancio			Rosso	Giallo-arancio
Blu di bromofenolo			Giallo	Blu-violetto
Blu Timolo (intervallo come base)	Rosso	Giallo		
Violetto metile	Giallo			Violetto

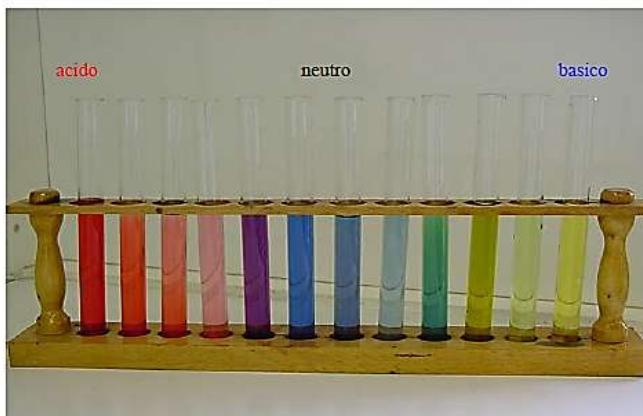
The diagram illustrates the color range of various pH indicators. A horizontal pH scale from 0 to 12 is shown at the top. Below it, each indicator's color range is depicted as a horizontal bar with a color gradient from yellow (acidic) to blue/violet (basic). Numerical values are placed at the boundaries of each color range. Small bottles of the indicators are shown for each color transition point.

- Giallo Alizarina-R:** Yellow to Purple (acidic to basic).
- Timolftaleina:** Colorless to Blue (acidic to basic).
- Fenolftaleina:** Colorless to Red (acidic to basic).
- Blu Timolo:** Yellow to Blue (acidic to basic). Bottles shown at pH 6, 7, and 8.
- Rosso fenolo:** Yellow to Red (acidic to basic). Bottles shown at pH 6, 7, and 8.
- Blu di brometimolo:** Yellow to Blue (acidic to basic). Bottles shown at pH 6, 7, and 8.
- Rosso di clorofenolo:** Yellow to Red (acidic to basic).
- Rosso metile:** Red to Yellow (acidic to basic).
- Verde di bromocresolo:** Yellow to Blue (acidic to basic).
- Metilarancio:** Red to Orange-Yellow (acidic to basic).
- Blu di bromofenolo:** Yellow to Blue-Violet (acidic to basic).
- Blu Timolo (intervallo come base):** Red to Yellow (acidic to basic). Bottles shown at pH 0, 1, and 2.
- Violetto metile:** Yellow to Purple (acidic to basic).

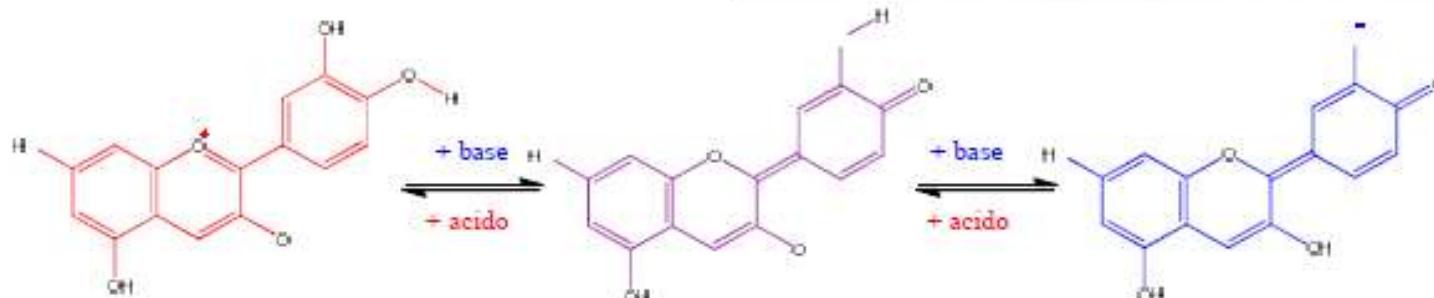
Indicatori di pH: l'esempio naturale del cavolo rosso

Il cavolo **rosso** deve il suo colore alla presenza nelle sue foglie di sostanze colorate naturali. Queste possono essere facilmente estratte facendo bollire il cavolo rosso in acqua: se il succo che si ottiene è abbastanza concentrato risulta di colore rosso-porpora scuro. Esistono molti tipi diversi di sostanze colorate nei vegetali, come le clorofille, i carotenoidi e le **antocianine**.

Le antocianine estratte dal cavolo rosso



I colori ottenuti dipendono
dallo stato di protonazione







...la funzione logaritmo

La **funzione logaritmo** in base b è la **funzione inversa** rispetto alla funzione esponenziale in base b. Si dice, cioè, **logaritmo in base b di un numero x l'esponente da dare a b per ottenere x** (x viene chiamato argomento del logaritmo). In altre parole, se

$$x = b^y$$

segue che:

$$y = \log_b x$$

esempio, $\log_3 81 = 4$, perché $3^4 = 81$. Il logaritmo è utile soprattutto perché trasforma prodotti in somme, i rapporti in differenze e elevamenti a potenza in moltiplicazioni.

$$\log_b(x \cdot y) = \log_b x + \log_b y$$

$$\log_b \frac{x}{y} = \log_b x - \log_b y$$

$$\log_b x^y = y \cdot \log_b x$$

