

13

Teorie acido-base

Teoria di Arrhenius

Teoria di Brønsted e Lowry

Teoria di Lewis

Equilibri acido-base

Autoionizzazione dell'acqua

Acidi e basi deboli e forti

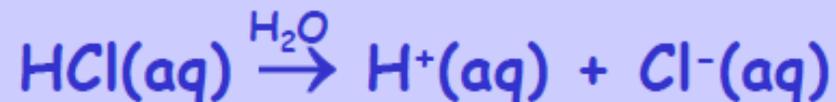
Il pH

Acidi e basi sono sostanze note da molto tempo e diverse classificazioni sono state fatte nel corso del tempo in base alle loro proprietà. Qui discuteremo le tre moderne teorie acido-base nell'ordine in cui sono state proposte.

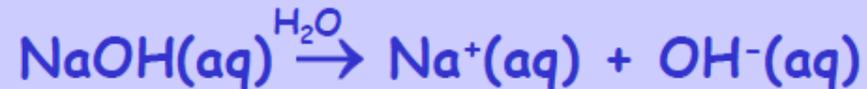
Teoria di Arrhenius

Arrhenius fu il primo a proporre una teoria acido-base a partire dal comportamento di queste sostanze in acqua.

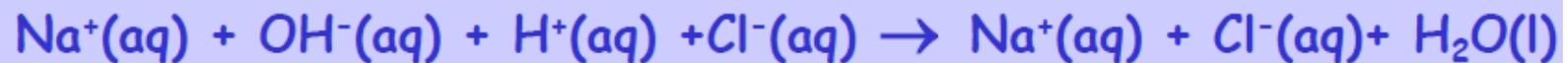
Un **acido** è una sostanza che, sciolta in acqua, provoca un aumento della concentrazione degli ioni H^+ .



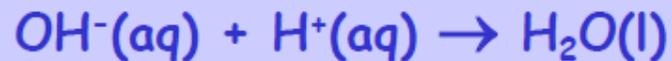
Una **base** è una sostanza che, sciolta in acqua, provoca un aumento della concentrazione degli ioni OH^- .



La **neutralizzazione** di HCl e NaOH si rappresenta con l'equazione ionica:



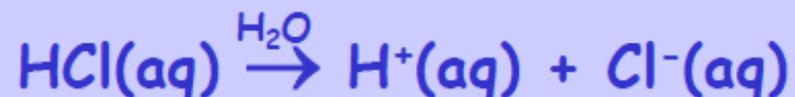
o con l'equazione ionica netta:



Una reazione di neutralizzazione implica quindi la combinazione di ioni idrogeno e idrossido per formare acqua.

Arrhenius distinse poi gli acidi e le basi a seconda della loro forza.

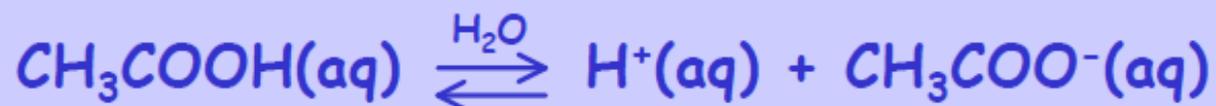
Un **acido forte** è una sostanza che in acqua si ionizza completamente per dare ioni H^+ (es. HCl):



Una **base forte** è una sostanza che in acqua si ionizza completamente per dare ioni OH^- (es. $NaOH$):



Acidi e basi deboli non sono completamente ionizzati in soluzione ma danno luogo ad un equilibrio



Acido acetico

Nonostante i suoi primi successi e la sua utilità la teoria di Arrhenius ha dei limiti.

Il primo problema è di natura formale ed emerse dopo i primi studi sull'atomo. Lo ione H^+ è un protone semplice e non può esistere in acqua come tale, ma solo legato ad una molecola di acqua sottoforma di ione H_3O^+ in cui lo ione H^+ è legato tramite un legame dativo ad un doppietto dell'ossigeno dell'acqua. Questo può essere facilmente preso in considerazione:



Inoltre la teoria di Arrhenius è limitata a soluzioni acquose e non considera basiche sostanze che non contengono ioni OH^- (ad esempio NH_3).

Teoria di Brønsted e Lowry (1923)

Le reazioni acido-base sono considerate come reazioni di trasferimento protonico.

Un **acido** è una specie che **dona** un protone

Una **base** è una specie che **accetta** un protone

Secondo questa teoria la ionizzazione di HCl in acqua è vista come il trasferimento di un protone da HCl ad H₂O:



Analogamente una base posta in acqua accetta un protone dall'acqua liberando ioni OH^- .



NH_3 accetta un protone dall'acqua ed è quindi una base mentre H_2O cede il protone ed è un acido.

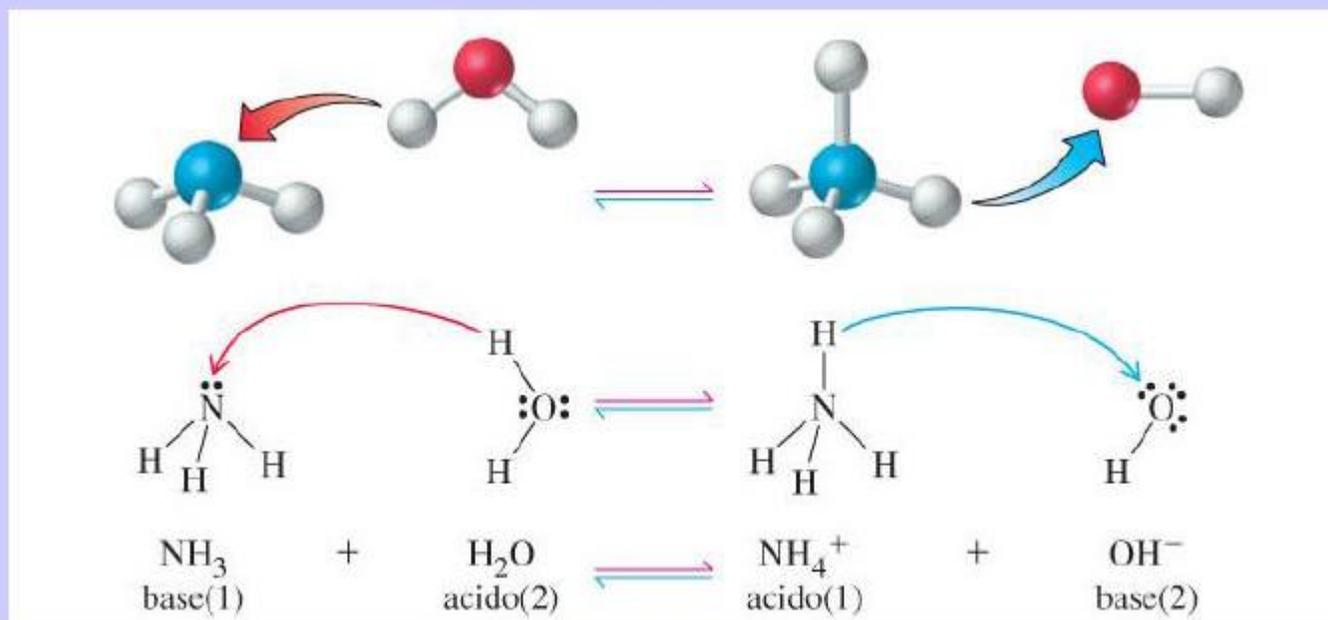
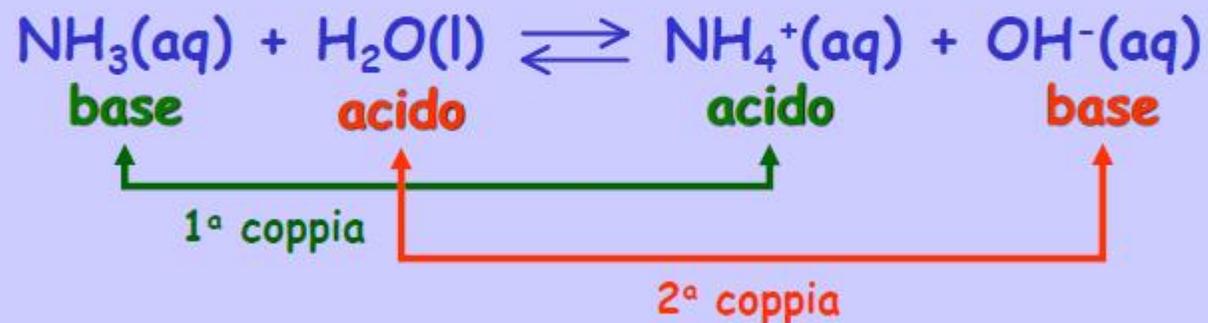
Nella reazione inversa NH_4^+ cede il protone ad OH^- ed è quindi un acido mentre OH^- è una base perché accetta il protone.

Specie che differiscono solo per un protone, quali $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ o $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$, costituiscono una coppia coniugata acido-base.

Ad esempio NH_3 è una base, ma una volta accettato il protone diventa NH_4^+ , una specie che è capace di cedere il protone ed è quindi un acido.

NH_4^+ è l'acido coniugato della base NH_3 e NH_3 è la base coniugata dell'acido NH_4^+ : insieme costituiscono la coppia coniugata acido-base $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$. Un discorso analogo vale per $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$.

Una reazione acido-base è quindi caratterizzata da **due** coppie coniugate acido-base:



Una specie può comportarsi da acido o da base a seconda della specie con cui viene fatta reagire. Ad esempio H_2O si comporta da base con HCl (accetta un protone formando H_3O^+), ma si comporta da acido con NH_3 (cede il protone formando H_3O^+). Specie di questo tipo, che possono agire sia come acido che come base in dipendenza dell'altro reagente, vengono dette **anfiprotiche** (o anfotere).

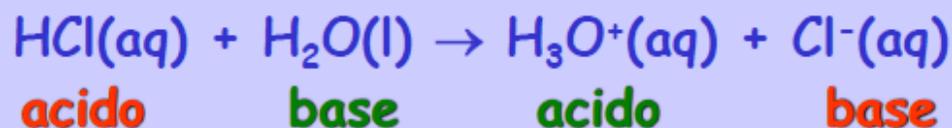
La teoria di Brønsted e Lowry è più generale della teoria di Arrhenius. In particolare:

- Una base è una sostanza che accetta protoni (OH^- , che secondo Arrhenius una sostanza deve necessariamente possedere per essere una base, è solo un esempio di base)
- Acidi e basi possono essere sia sostanze molecolari sia ioni
- Possiamo avere solventi diversi dall'acqua
- Alcune sostanze possono agire da acido o da base a seconda della specie con cui reagiscono

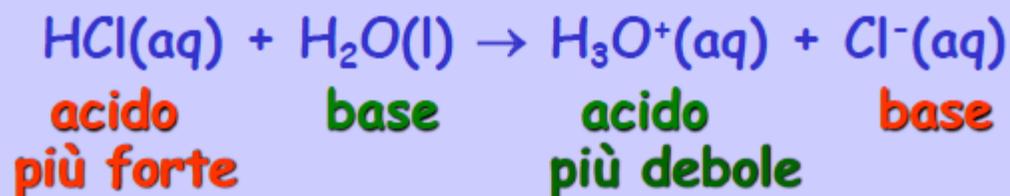
Forza relativa di acidi e basi

La forza relativa di un acido (o di una base) può essere considerata in funzione della loro tendenza a perdere (accettare) un protone. Gli acidi più forti sono quelli che perdono più facilmente i loro protoni. Analogamente le basi più forti sono quelle che accettano un protone più facilmente.

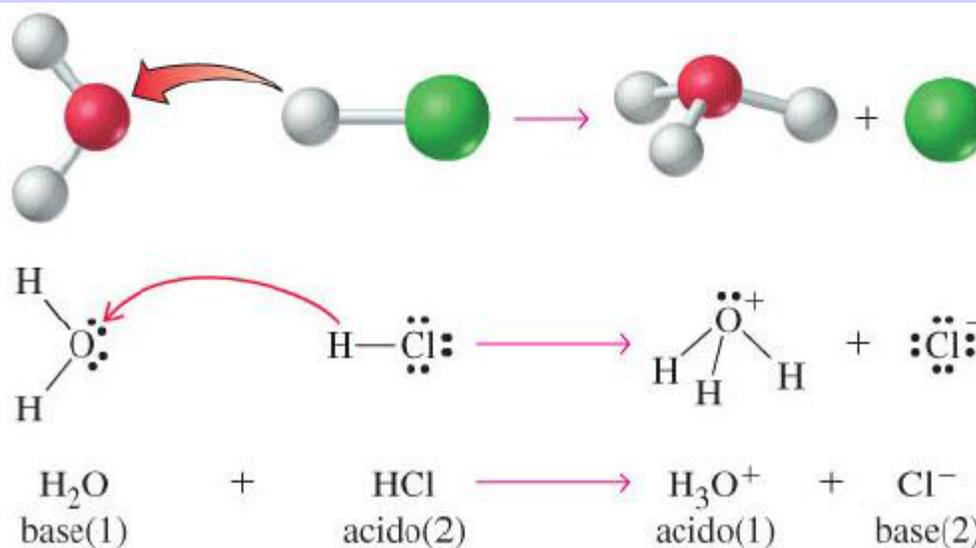
Un **acido forte** è una sostanza che in acqua è completamente ionizzato:



La reazione è spostata completamente verso destra, per cui l'acido cloridrico è un acido forte. Se si considera la reazione inversa, questa avviene in piccolissima parte (praticamente non avviene). In essa lo ione Cl^- agisce come base accettando un protone dall'acido H_3O^+ , ma è una base estremamente debole, tanto che in pratica si considera non avere carattere basico.



Questa reazione si può considerare anche in funzione della forza relativa tra HCl e H₃O⁺. HCl perde il protone più facilmente di H₃O⁺ ed è quindi un acido più forte e la reazione è spostata verso destra.

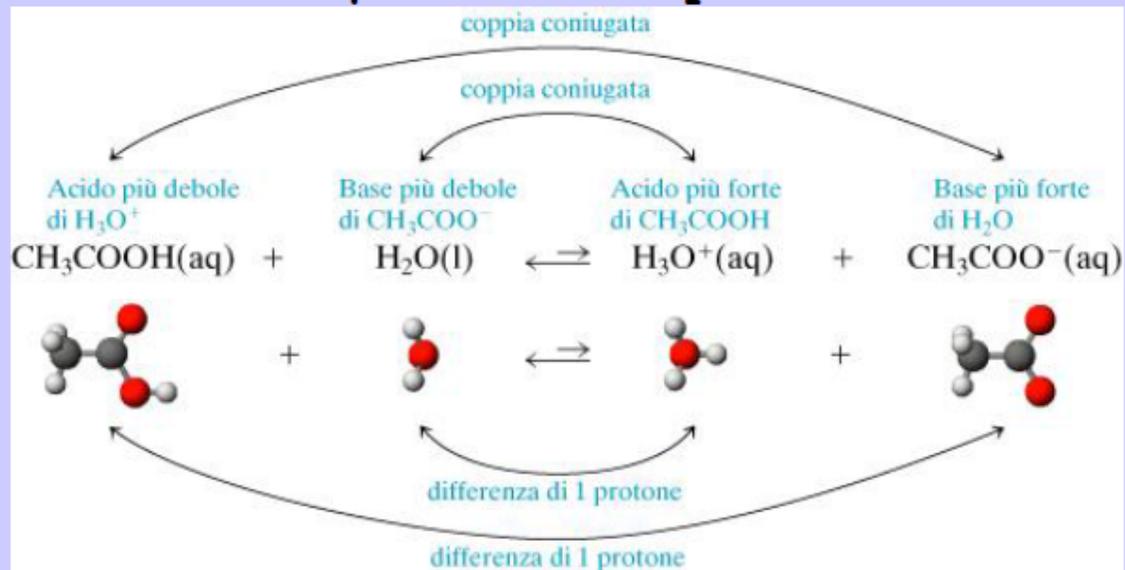


Se consideriamo la ionizzazione dell'acido acetico:



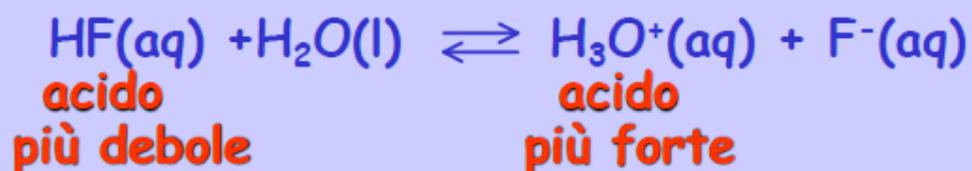
Sperimentalmente si vede che solo l'1% delle molecole di CH_3COOH sono ionizzate. Questo vuol dire che H_3O^+ è un acido più forte di CH_3COOH . L'equilibrio è spostato verso sinistra.

CH_3COO^- è la base coniugata di CH_3COOH . Poiché l'equilibrio è spostato verso sinistra questo vuol dire CH_3COO^- è sì una base debole ma sicuramente più forte di H_2O .



In generale in una reazione acido-base la reazione è spostata nella direzione dal più forte al più debole membro della coppia di acidi (o della coppia di basi).

Se consideriamo la ionizzazione dell'acido fluoridrico:



Qui solo il 3% delle molecole di HF sono ionizzate. Questo vuol dire che HF è un acido più debole di H_3O^+ , ma è più forte di CH_3COOH . F^- , la base coniugata di HF, è una base più forte di H_2O , ma più debole di CH_3COO^- .

Gli acidi più forti hanno le basi coniugate più deboli, e le basi più forti hanno gli acidi coniugati più deboli.

In base ai dati precedenti possiamo stabilire la seguente scala di acidità:



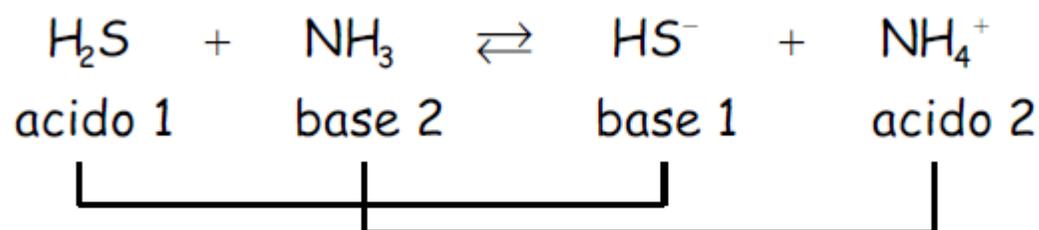
Direzione preferenziale di una reazione acido-base

La direzione preferenziale di una reazione acido-base dipende dalle forze relative degli acidi e delle basi che partecipano alla reazione.

Una reazione acido-base procede nella direzione in cui l'acido e la base più forti formano un acido e una base più deboli:

	ACIDI		BASI		
<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;">forte</div> <div style="border-left: 2px solid blue; height: 100%;"></div> </div>	Acido Iodidrico	HI	Ione Ioduro	I ⁻	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;">debole</div> <div style="border-left: 2px solid red; height: 100%;"></div> </div>
	Acido Perclorico	HClO ₄	Ione Perclorato	ClO ₄ ⁻	
	Acido Bromidrico	HBr	Ione Bromuro	Br ⁻	
	Acido Cloridrico	HCl	Ione Cloruro	Cl ⁻	
	Acido Solforico	H ₂ SO ₄	Ione Idrogenosolfato	HSO ₄ ⁻	
	Acido Clorico	HClO ₃	Ione Clorato	ClO ₃ ⁻	
	Acido Nitrico	HNO ₃	Ione Nitrato	NO ₃ ⁻	
	Ione Idronio	H ₃ O ⁺	Acqua	H ₂ O	
	Ione Bisolfato	HSO ₄ ⁻	Ione Solfato	SO ₄ ²⁻	
	Acido Fluoridrico	HF	Ione Fluoruro	F ⁻	
	Acido Nitroso	HNO ₂	Ione Nitrito	NO ₂ ⁻	
	Acido Acetico	CH ₃ COOH	Ione Acetato	CH ₃ COO ⁻	
	Acido carbonico	H ₂ CO ₃	Ione Idrogenocarbonato	HCO ₃ ⁻	
	Acido Solfidrico	H ₂ S	Ione Idrogenosolfuro	HS ⁻	
	Ione Ammonio	NH ₄ ⁺	Ammoniaca	NH ₃	
	Acido Cianidrico	HCN	Ione Cianuro	CN ⁻	
	Ione Bicarbonato	HCO ₃ ⁻	Ione carbonato	CO ₃ ²⁻	
	Acqua	H ₂ O	Ione Idrossido	OH ⁻	
	Ammoniaca	NH ₃	Ione Ammide	NH ₂ ⁻	
	Idrogeno	H ₂	Ione Idruro	H ⁻	
Ione ossidrilica	OH ⁻	Ione Ossido	O ²⁻	forte	

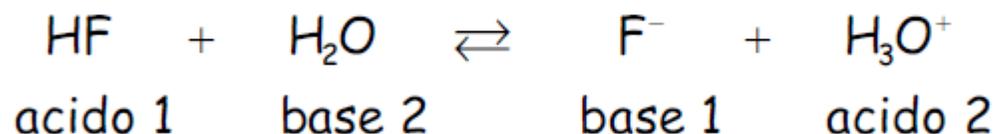
Esempio:



L'acido H_2S è più forte rispetto a NH_4^+ e la base NH_3 è più forte rispetto a HS^- . Questa reazione avverrà preferenzialmente verso i prodotti.

Per lo stesso motivo gli acidi fortissimi in acqua sono quelli che sono più forti dello ione H_3O^+ e le cui basi coniugate sono più deboli della base H_2O e le basi fortissime sono quelle più forti della base OH^- e i cui acidi coniugati sono più deboli dell' H_2O .

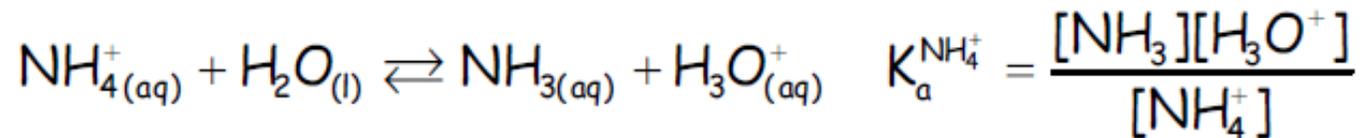
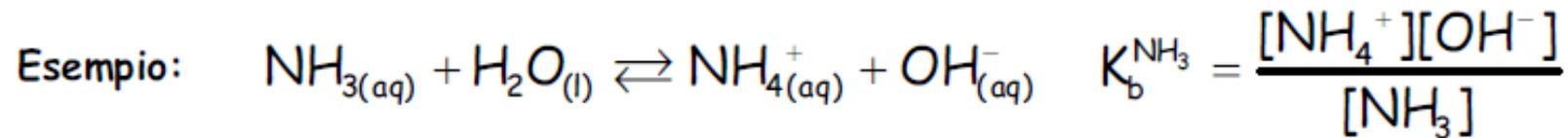
Esempio:



L'acido HF è più debole rispetto a H_3O^+ e la base H_2O è più debole rispetto a F^- . Questa reazione avverrà preferenzialmente verso i reagenti. (HF è un acido debole)

IMPORTANTE: in una coppia acido-base coniugata la forza dell'acido e della base coniugata sono inversamente proporzionali tra di loro. Il loro prodotto è costante e corrisponde al prodotto ionico dell'acqua:

$$K_a K_b = K_w = 1 \times 10^{-14}$$



$$K_b^{\text{NH}_3} \times K_a^{\text{NH}_4^+} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

Forza degli acidi e struttura molecolare

Abbiamo finora valutato la forza degli acidi in maniera empirica. Possiamo però in alcuni casi correlare la forza relativa di una serie di acidi alla loro struttura molecolare. La forza di un acido dipende dalla facilità con cui il protone H^+ è rimosso dal legame $X-H$ nella specie acida.

I fattori che determinano le forze relative degli acidi sono principalmente due:

- La polarità del legame $X-H$:



Più il legame è polarizzato (con la carica positiva sull'idrogeno) maggiore è la polarità del legame e maggiore l'acidità.

- La forza del legame $X-H$ con cui il protone è legato ad X che a sua volta dipende dalle dimensioni dell'atomo X : più grande è l'atomo più debole è il legame e quindi maggiore è l'acidità.

Consideriamo una serie di acidi binari HX formati dagli elementi del gruppo VII A, il cui ordine di acidità è

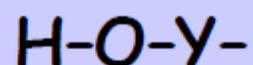


L'elettronegatività degli elementi X diminuisce lungo il gruppo e quindi la polarità di H-X aumenta. Nonostante questo le dimensioni di X aumentano ed è questo secondo fattore a prevalere. Questo vale anche per gli idracidi formati dagli elementi del VI e V gruppo.

Andando invece da sinistra a destra lungo un periodo l'elettronegatività aumenta mentre le dimensioni diminuiscono, benchè di poco. In questo caso è il fattore polarità a prevalere e l'acidità degli idracidi H_nX aumenta da sinistra a destra lungo un periodo:



Gli ossiacidi hanno una struttura del tipo:



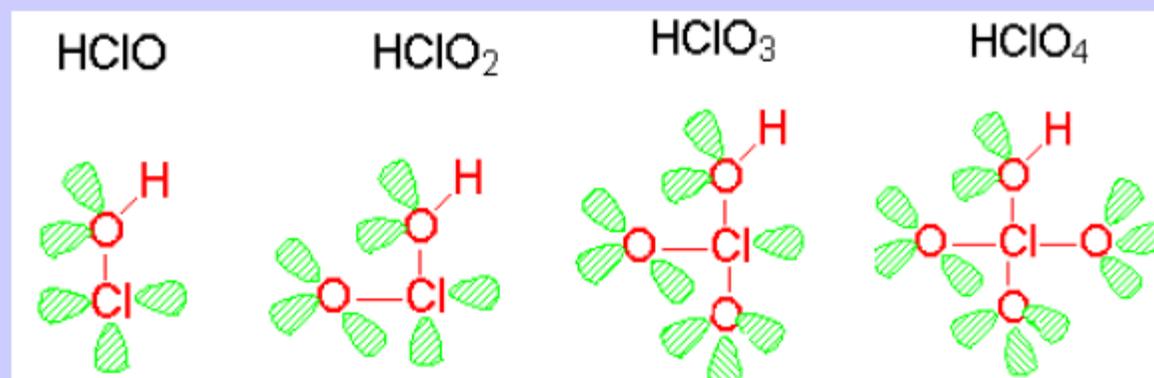
in cui l'atomo Y è spesso legato ad altri atomi di ossigeno o gruppi OH, come, ad esempio HClO_4 o H_2SO_4 .

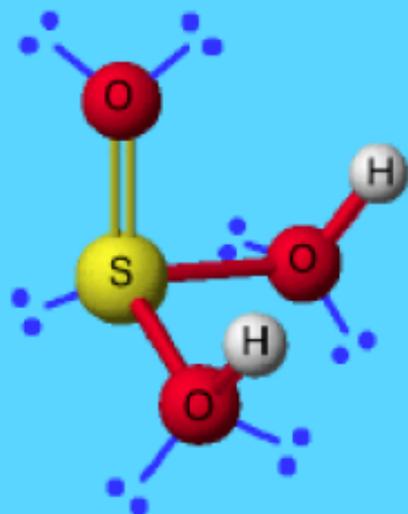
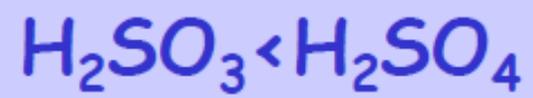
In questo caso è solo la polarità del legame O-H a determinare l'acidità e questa aumenta con l'elettronegatività di Y.

Ad esempio:

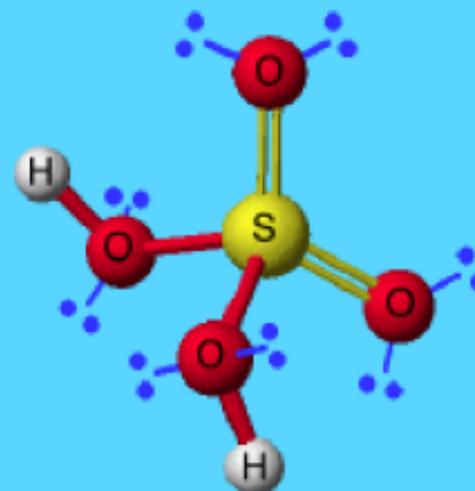


Inoltre in una serie di ossiacidi di tipo $(\text{OH})_m\text{YO}_n$ l'acidità aumenta all'aumentare al numero n di atomi di ossigeno (molto elettronegativo) legati ad Y.





Sulfurous Acid, H_2SO_3



Sulfuric Acid, H_2SO_4

Consideriamo ora la forza relativa di un acido poliprotico (che può perdere più di un protone) e dei suoi anioni acidi corrispondenti.

Ad esempio H_2SO_4 si ionizza per dare un protone e HSO_4^- , che a sua volta può ulteriormente dissociarsi per dare un altro protone e SO_4^{2-} . HSO_4^- è un acido perché può donare un protone, tuttavia, a causa della carica negativa dello ione che tende ad attrarre il protone, la sua acidità è minore di H_2SO_4 :

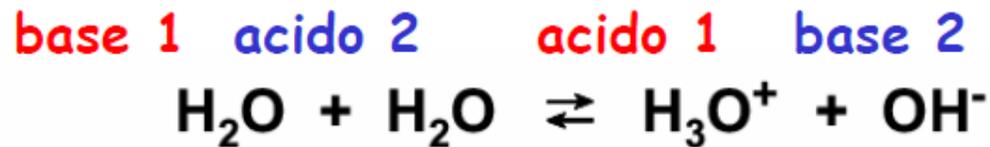


La forza di un acido poliprotico e dei suoi anioni diminuisce con l'aumentare della carica negativa

Comportamento acido-base H_2O

Autoprotolisi H_2O

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



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

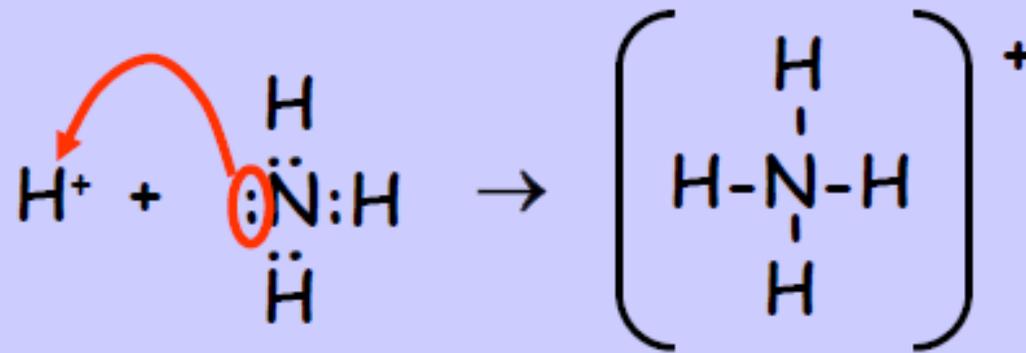
Teoria di Lewis

Spiega perché alcune reazioni hanno proprietà acido-base pur non avendo idrogeni. Nella teoria di Lewis le reazioni acido-base hanno come protagonista la messa in condivisione di una coppia di elettroni solitari.

Un **acido di Lewis** è una specie che può formare un legame covalente accettando una coppia di elettroni da un'altra specie.

Una **base di Lewis** è una specie che può formare un legame covalente donando una coppia di elettroni ad un'altra specie.

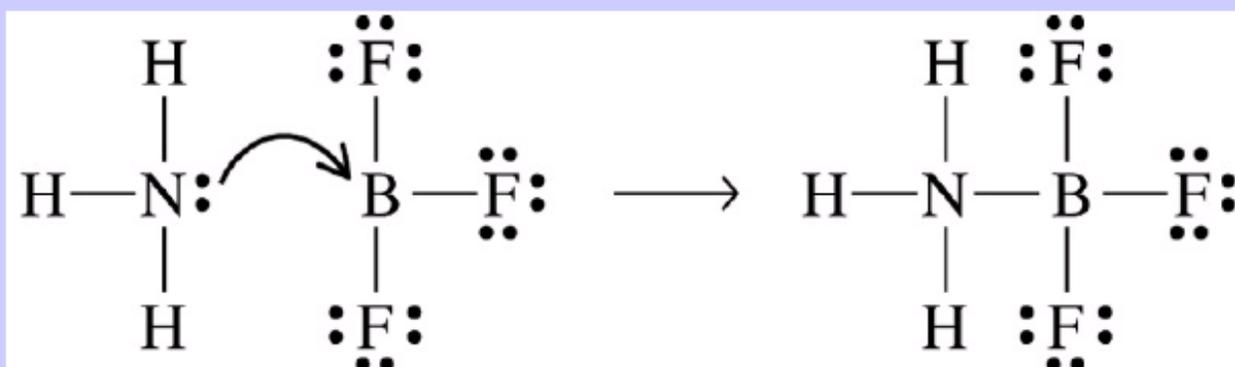
Esempio:



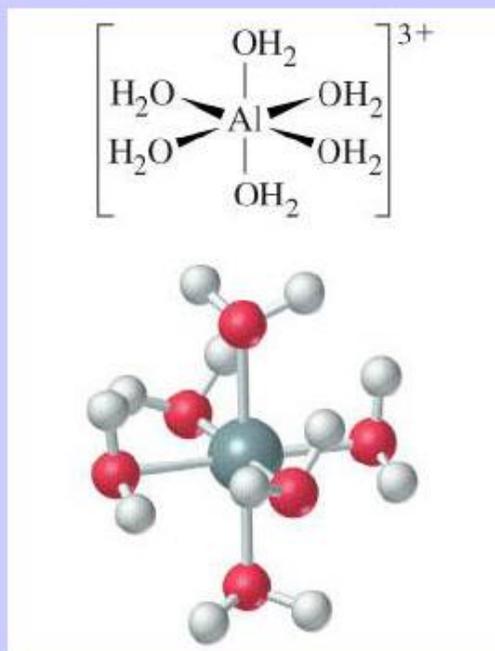
Accettore
di una
coppia di
elettroni

Donatore
di una
coppia di
elettroni

Anche reazioni senza trasferimento protonico possono essere classificate come reazioni acido-base secondo Lewis



Tipici acidi di Lewis sono ioni metallici con almeno un orbitale vuoto a bassa energia, come Ag^+ , Al^{3+} , ecc



Tipiche basi di Lewis sono specie con un doppietto elettronico disponibile come NH_3 , H_2O , O^{2-} , ecc

Autoionizzazione dell'acqua

L'acqua viene generalmente considerata un non-elettrolita. Misure di conducibilità elettrica mostrano in realtà che l'acqua, benchè in misura estremamente ridotta, conduce l'elettricità. Ciò significa che, anche se in piccolissima parte, l'acqua si ionizza.

Il processo con cui l'acqua si ionizza è detto autoionizzazione, poichè due molecole di acqua identiche reagiscono per dare ioni:

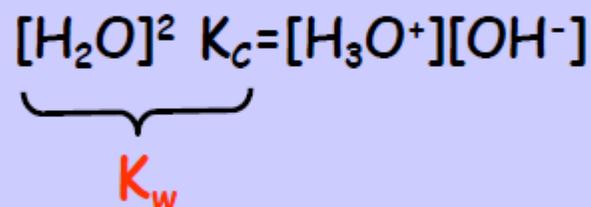


In pratica una molecola di acqua agisce da acido (cede un protone) e l'altra agisce da base (accetta un protone). Il processo è molto limitato come si vede dal valore della costante di equilibrio a 25°C:

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 3,2 \times 10^{-18}$$

ma è sufficiente a rendere l'acqua conduttrice di elettricità.

Poiché il valore numerico della costante di equilibrio è molto piccolo, all'equilibrio avremo una concentrazione estremamente piccola di ioni H_3O^+ e di ioni OH^- per cui la concentrazione dell'acqua può essere considerata costante ed uguale a quella dell'acqua pura (55,56 M). Questa concentrazione, essendo costante, può essere inglobata nel valore della costante di equilibrio, cioè:



In cui K_w è detta **costante di prodotto ionico dell'acqua** ed assume il valore di 10^{-14} a 25°C .

Spesso inoltre si scrive H^+ al posto di H_3O^+ e quindi:



Poiché in acqua pura le concentrazioni di ioni H_3O^+ (o H^+) e di ioni OH^- devono essere uguali, ponendo $x=[\text{H}^+]=[\text{OH}^-]$ nell'equazione precedente otteniamo:

$$K_w=[\text{H}^+][\text{OH}^-]=x^2$$

Da cui:

$$x^2=10^{-14}$$

$$x=10^{-7}$$

e quindi, in acqua pura:

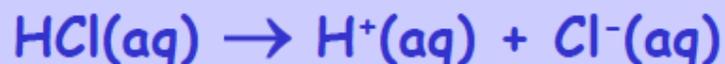
$$[\text{H}^+]=[\text{OH}^-]=10^{-7} \text{ M}$$

Acidi e basi forti

Abbiamo visto che un **acido forte** è caratterizzato dal fatto che in soluzione acquosa esso cede completamente il protone all'acqua, cioè:



Tale reazione è spesso scritta più semplicemente



che illustra come la reazione di ionizzazione dell'acido cloridrico sia completa.

Consideriamo ad esempio una soluzione 0,10 M di HCl. Poiché HCl si dissocia completamente avremo:

$$[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$$

A rigore dovremmo considerare un ulteriore contributo alla concentrazione di H^+ dovuto all'autoionizzazione dell'acqua. Questo contributo è però di solo 10^{-7} mol/L per l'acqua pura e sarà ancora minore in presenza di ulteriori ioni H^+ in soluzione per il principio di Le Chatelier. Il contributo dell'autoionizzazione dell'acqua può quindi essere tranquillamente trascurato. (Questa considerazione vale solo per soluzioni abbastanza concentrate, con concentrazioni $\geq 10^{-6}$ di acidi forti; per soluzioni molto diluite gli ioni H^+ provenienti dall'autoionizzazione dell'acqua non sono più trascurabili).

L'autoionizzazione dell'acqua è comunque sempre presente ed è l'unica responsabile della presenza di ioni OH^- in soluzione, la cui concentrazione può essere calcolata dall'espressione per la costante del prodotto ionico dell'acqua.

Infatti dall'espressione:

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

sapendo che $[H^+] = 0,10 \text{ M}$ si può ricavare $[OH^-]$. Infatti:

$$10^{-14} = 0,1 \cdot [OH^-]$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{0,1} = 10^{-13} \text{ M}$$

Tipici acidi forti sono:

HCl	acido cloridrico	H ₂ SO ₄	acido solforico
HBr	acido bromidrico	HNO ₃	acido nitrico
HI	acido iodidrico	HClO ₄	acido perclorico

Una **base forte** è caratterizzato dal fatto che in soluzione acquosa si dissocia completamente in ioni OH^- cioè:



Consideriamo ad esempio una soluzione 0,10 M di NaOH. Poiché NaOH si dissocia completamente avremo:

$$[\text{OH}^-] = 0,10 \text{ M}$$

Il contributo dell'autoionizzazione dell'acqua è ancora trascurabile ($< 10^{-7}$ mol/L) per quanto riguarda la concentrazione di OH^- ; è però l'unica fonte di ioni H^+ , la cui concentrazione si calcola quindi da:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad 10^{-14} = [\text{H}^+] \cdot 0,1$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{0,1} = 10^{-13} \text{ M}$$

Tipiche basi forti sono gli idrossidi del gruppo IA e IIA:

LiOH	idrossido di litio	Ca(OH) ₂	idrossido di calcio
NaOH	idrossido di sodio	Sr(OH) ₂	idrossido di stronzio
KOH	idrossido di potassio	Ba(OH) ₂	idrossido di bario

Una soluzione si definisce acida, basica o neutra a seconda che:

$[H^+] > 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$	soluzione acida
$[H^+] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$	soluzione neutra
$[H^+] < 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$	soluzione basica

La scala di pH

Per evitare di usare numeri molto piccoli risulta più conveniente esprimere la concentrazione di ioni H^+ in termini dei logaritmi, questo dà origine alla scala di pH definito come:

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

Ad esempio:

$$[H^+] = 0,1 \text{ M}$$

$$pH = -\log(0,1) = 1,0$$

$$[H^+] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$pH = -\log(1,0 \times 10^{-3}) = 3,0$$

La definizione di acidità e basicità può essere riformulata in termini di pH:

pH < 7

soluzione **acida**

pH = 7

soluzione **neutra**

pH > 7

soluzione **basica**

Infatti per $[H^+] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$ si ha pH = 7

Si noti che per $[H^+] > 10^{-7}$ si ha pH < 7

Si definisce anche il pOH come:

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

pH e pOH sono strettamente legati fra loro:

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

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

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

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

Ad esempio per una soluzione di HCl 0,01 M si ha:

$$[H^+] = 0,01 \quad pH = -\log(0,01) = -\log(10^{-2}) = 2 \quad pOH = 14 - 2 = 12$$

Calcolo di $[H^+]$ noto il pH

Noto il pH è facilmente possibile calcolare $[H^+]$:

$$[H^+] = \text{antilog}(-pH) = 10^{-pH}$$

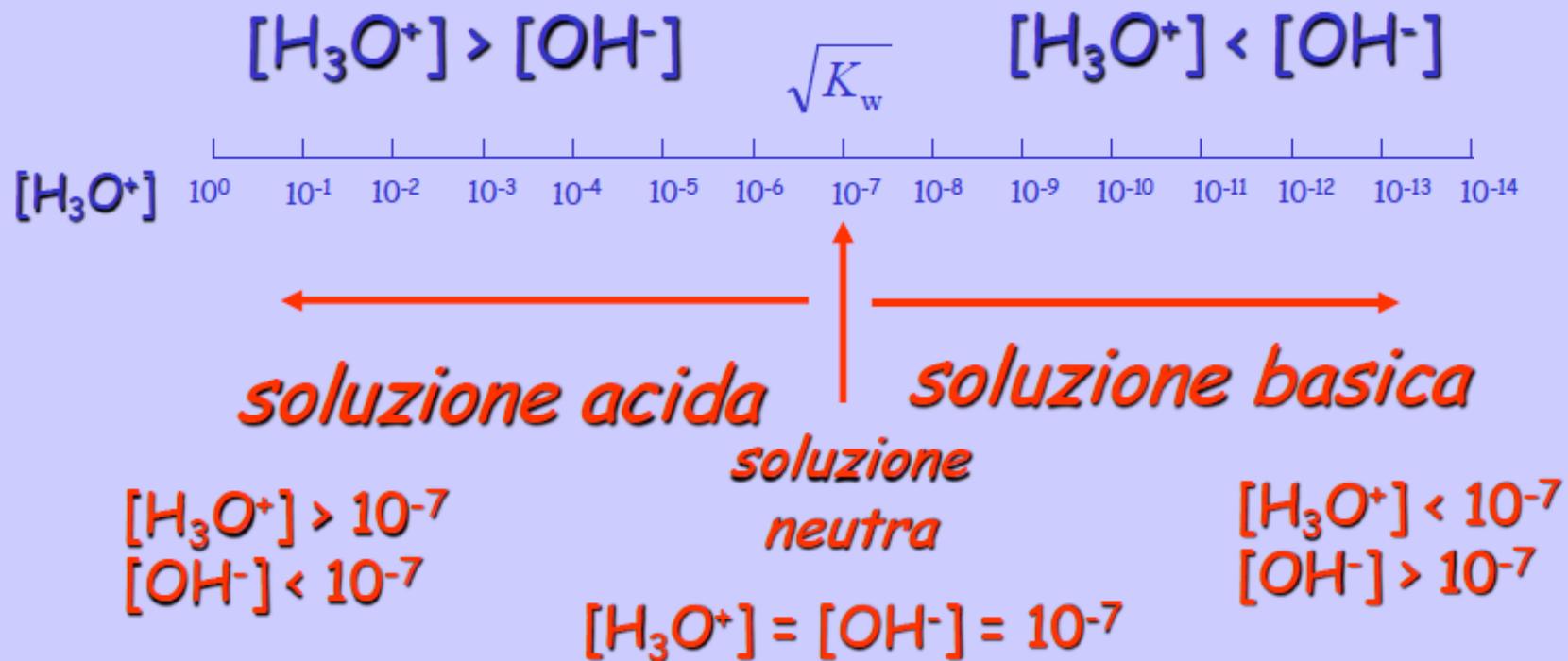
Ad esempio una soluzione con pH=3,2 avrà

$$[H^+] = 10^{-3,2} = 6,3 \times 10^{-4}$$

Analogamente per il pOH

$$[OH^-] = \text{antilog}(-pOH) = 10^{-pOH}$$

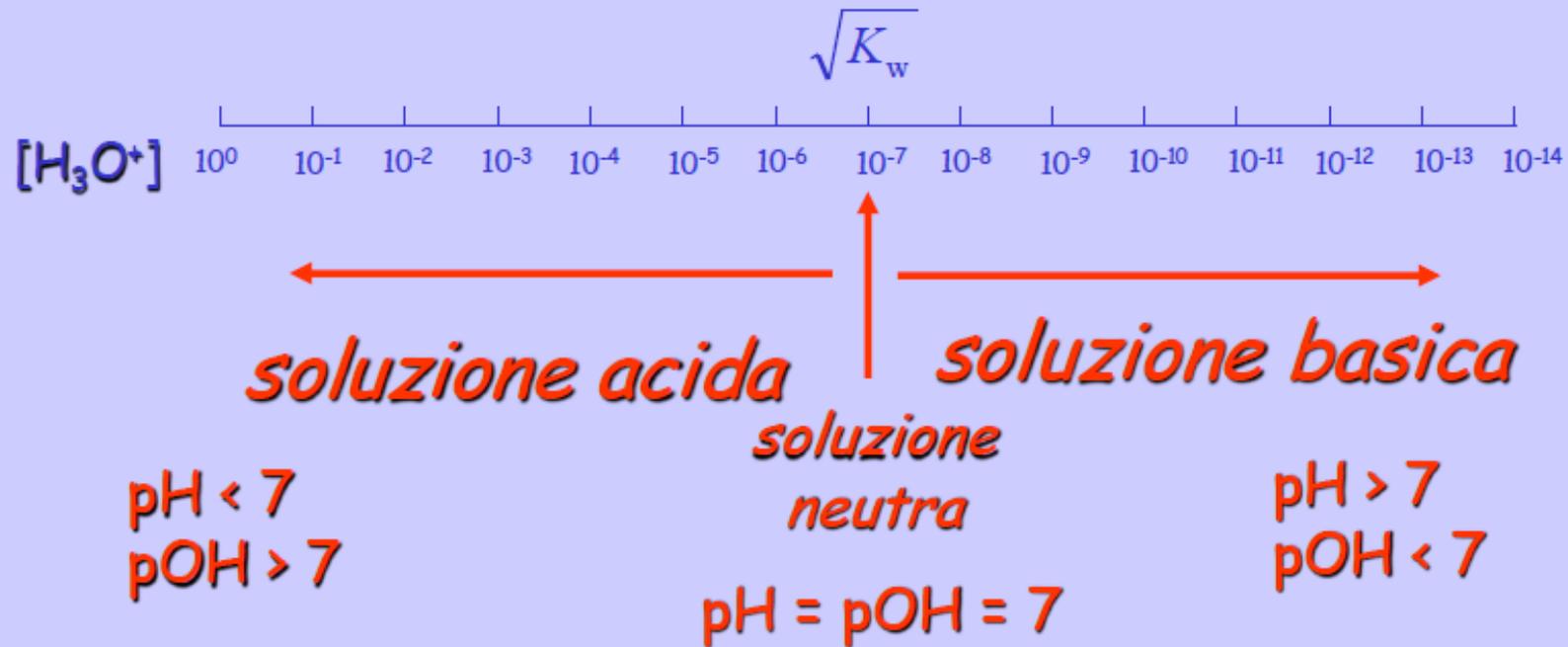
a 25°C



a 25°C

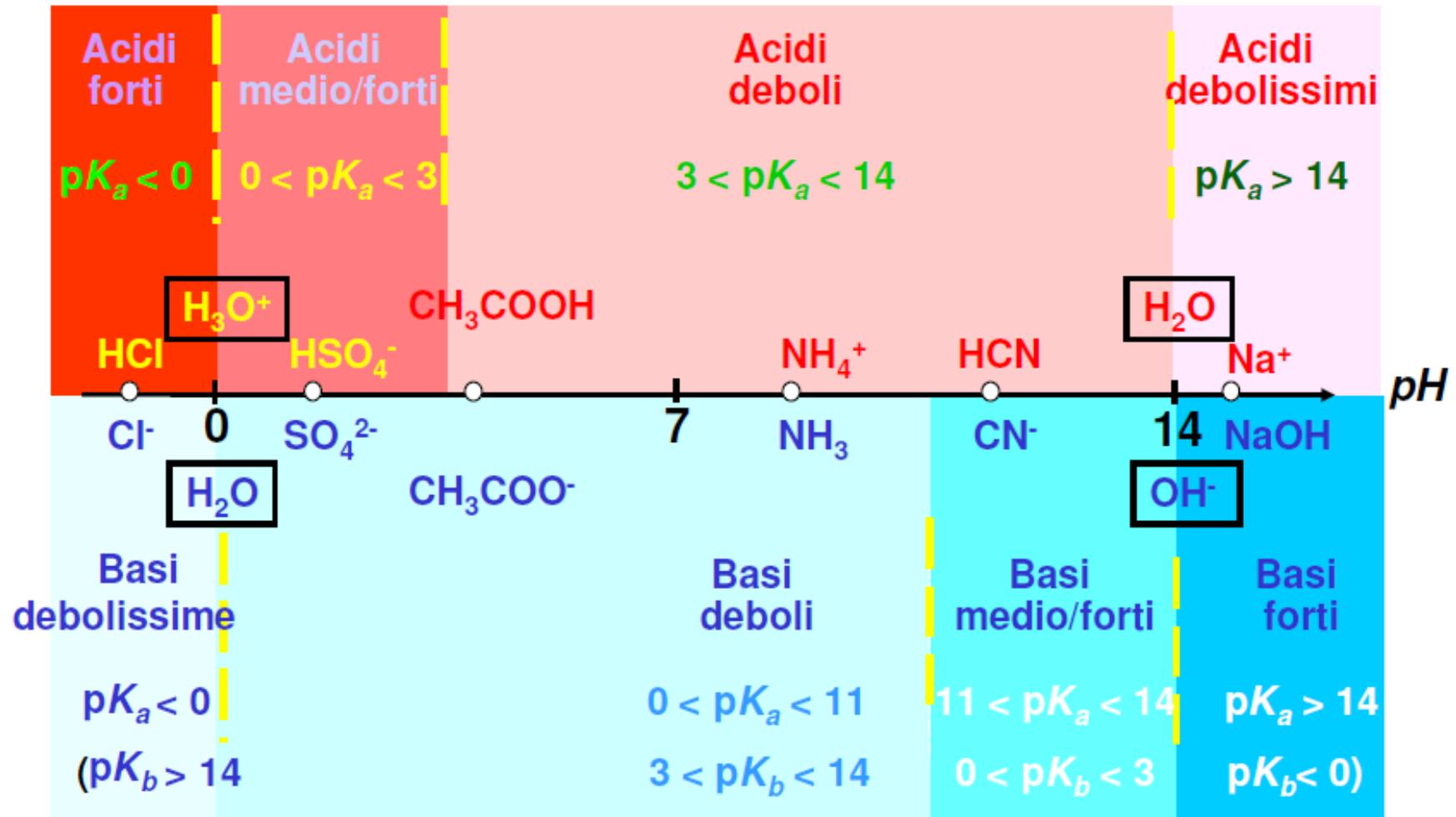
$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$$

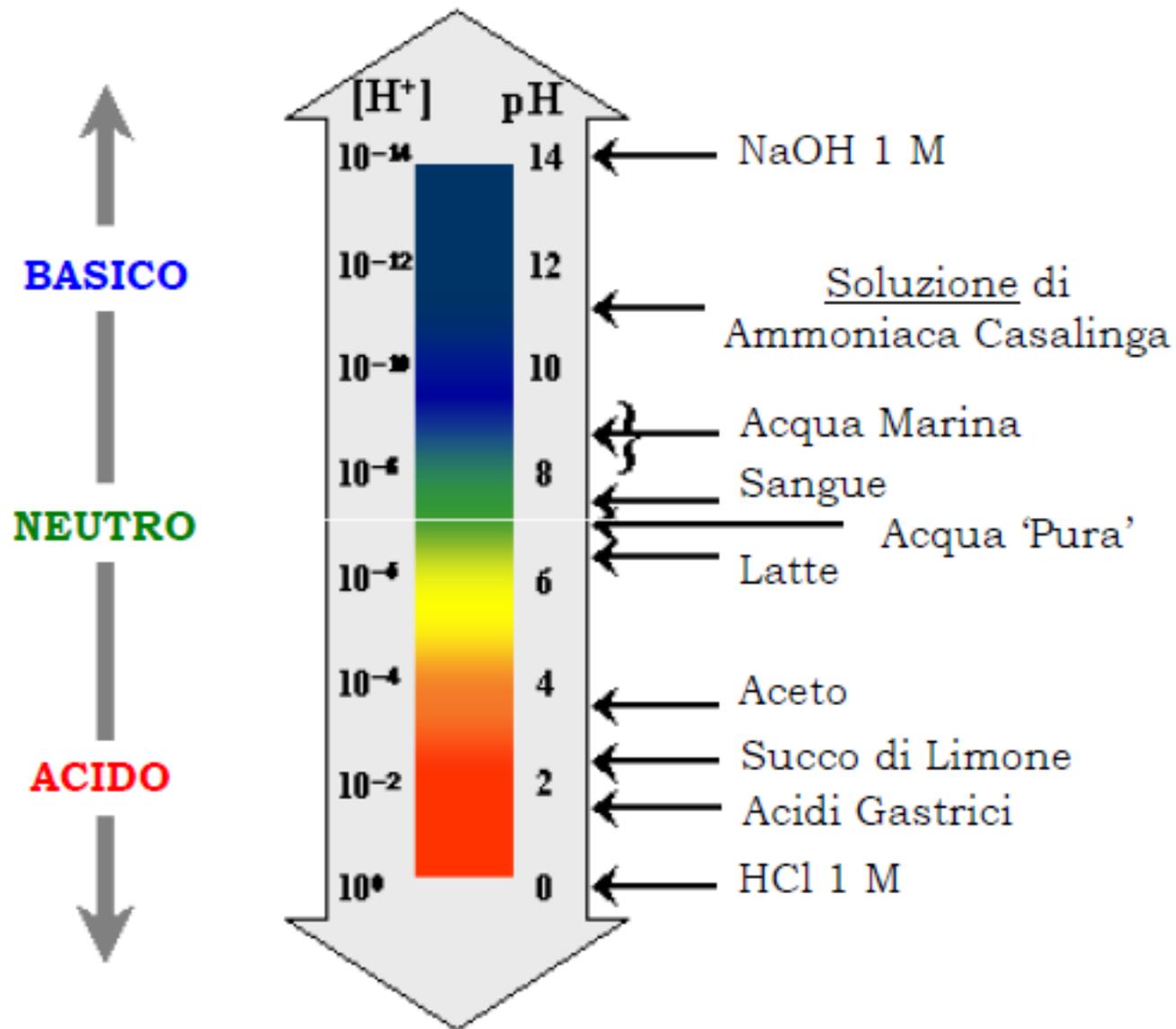
$$\text{pOH} = -\log_{10}[\text{OH}^-]$$





Scala di pH e Classificazione degli Acidi

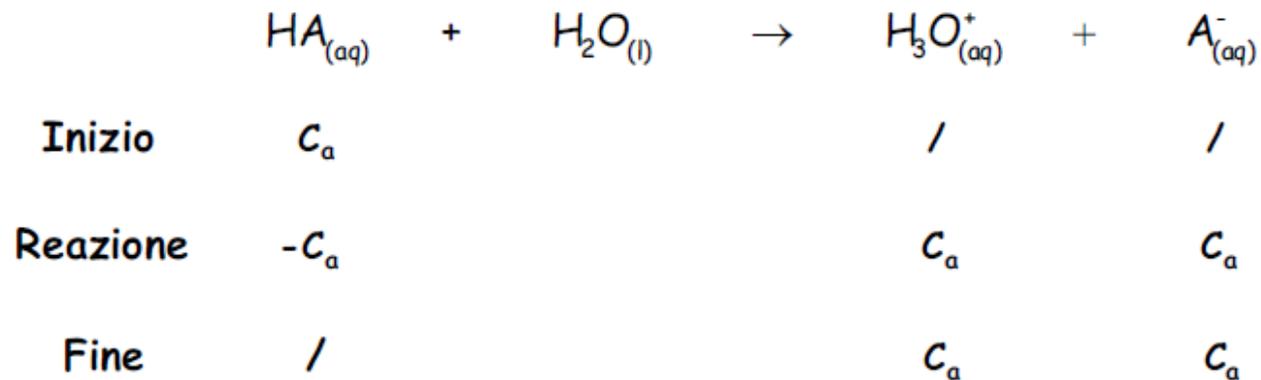




Risoluzione di problemi che coinvolgono reazioni acido-base

- Calcolo del pH di una soluzione contenente un acido o una base forte.

In questo caso la reazione di dissociazione è completa e quindi la concentrazione di H_3O^+ o OH^- corrisponde a quella dell'acido o della base forte:



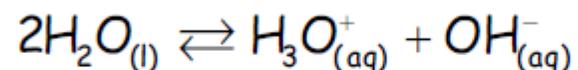
$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log C_a$$

In presenza di una base forte (es. NaOH):

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

$$pH = 14 - pOH$$

Nel calcolo del pH di una soluzione si assume che la concentrazione di H_3O^+ (o OH^-) che deriva dall'autoionizzazione dell'acqua è trascurabile rispetto a quello che viene prodotto dalla dissociazione dell'acido o della base. Quest'assunzione è anche avvalorata dal fatto che l' H_3O^+ prodotto dall'acido fa retrocedere l'equilibrio di autoionizzazione secondo il principio di Le Chatelier:



L' H_3O^+ prodotto dall'acido sposta l'equilibrio verso sinistra.

L'assunzione è valida quando la concentrazione dell'acido è sufficientemente alta.

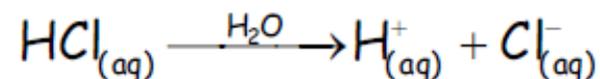
Esempio: calcolare il pH di una soluzione di HCl 10^{-8} M.

Applicando l'equazione vista in precedenza:

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log C_a = -\log 10^{-8} = 8$$

ma il pH di una soluzione di un acido non può essere basico !!

In questo caso l'esercizio deve essere risolto tenendo conto anche dell'equilibrio di autoionizzazione dell'acqua.



Il bilancio di carica (mantenimento dell'elettroneutralità) di questo sistema è:

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

Ma $[\text{Cl}^-]$ è uguale alla concentrazione iniziale di HCl (10^{-8}M) e $[\text{OH}^-]$ può essere espresso secondo l'equilibrio di autoionizzazione. :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Risolvendo in $[\text{H}_3\text{O}^+]$ si ottiene un valore di 1.05×10^{-7} che corrisponde a un pH pari a 6.98.

Acidi e basi deboli

A differenza degli acidi e delle basi forti, gli acidi e le basi deboli sono solo parzialmente dissociati in soluzione acquosa e stabiliscono un equilibrio.

Acidi deboli

Un acido debole, indicato genericamente HA, in soluzione acquosa stabilisce il seguente equilibrio di ionizzazione:



per la quale si definisce una **costante di ionizzazione acida**:

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

in cui $[\text{H}_2\text{O}]$ è omissa perché costante.

Spesso tale equilibrio è scritto in forma semplificata eliminando una molecola di acqua:



Si definisce il pK_a come:

$$\text{pK}_a = -\log(\text{K}_a)$$

Ad ogni acido debole è associato un valore caratteristico di K_a e quindi di pK_a .

Alcuni tipici acidi deboli sono:



acido acetico



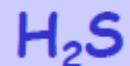
acido cianidrico



acido carbonico



acido solforoso



acido solfidrico



acido fluoridrico

In pratica si considerano acidi forti tutti quelli che hanno $K_a \gg 1$, mentre gli acidi deboli hanno $K_a < 1$.

Costanti di ionizzazione di acidi a 25°C

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

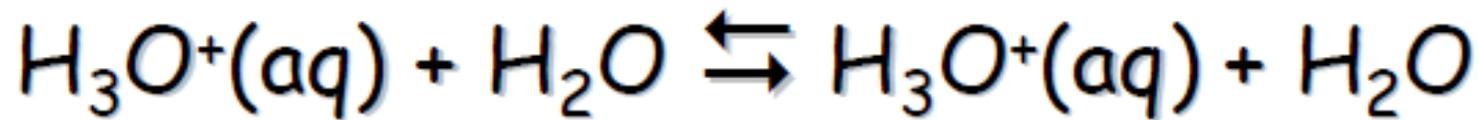
Costanti di ionizzazione di acidi a 25°C

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

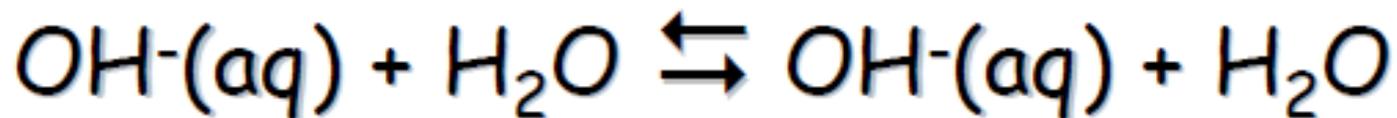
Costanti di ionizzazione basiche K_b a 25°C

<i>Base</i>	K_b	pK_b
Urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$1,3 \times 10^{-14}$	13,90
Anilina, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$4,3 \times 10^{-10}$	9,37
Piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$1,8 \times 10^{-9}$	8,75
Ossidrilammina, NH_2OH	$1,1 \times 10^{-8}$	7,97
Nicotina, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$	$1,0 \times 10^{-6}$	5,98
Morfina, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$	$1,6 \times 10^{-6}$	5,79
Idrazina, NH_2NH_2	$1,7 \times 10^{-6}$	5,77
Ammoniaca, NH_3	$1,8 \times 10^{-5}$	4,75
Trimetilammina, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$6,5 \times 10^{-5}$	4,19
Metilammina, CH_3NH_2	$3,6 \times 10^{-4}$	3,44
Dimetilammina, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$5,4 \times 10^{-4}$	3,27
Etilammina, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$6,5 \times 10^{-4}$	3,19
Trietilammina, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	$1,0 \times 10^{-3}$	2,99
Ione idrossido, OH^-	1,0	0,0

H_3O^+ in acqua $K_a=1.0$



OH^- in acqua $K_b=1.0$



Nota K_a per un acido debole è possibile calcolare facilmente le concentrazioni all'equilibrio di HA, H^+ e A^- per una soluzione con concentrazione nota di HA utilizzando i metodi generali visti per gli equilibri.

Esempio - Calcolare le concentrazioni di HA, H^+ e A^- e il pH di una soluzione di un acido debole 0,1 M con $K_a=1,4 \times 10^{-5}$

	$HA(aq)$	\rightleftharpoons	$H^+(aq) +$	$A^-(aq)$
Conc. iniziali	0,10		~ 0	0
Variazioni	-x		+x	+x
Concentrazioni all'equilibrio	0,10-x		x	x

Dall'equazione della costante di equilibrio si ha:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad 1,4 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,10 - x}$$

Questa è un'equazione di secondo grado da risolvere rispetto ad x ; essa può però essere notevolmente semplificata notando che poichè K_a è molto piccola la reazione è molto poco spostata verso destra e di conseguenza x sarà molto piccolo e trascurabile rispetto alla concentrazione iniziale 0,10:

$$x \ll 0,10 \quad \Rightarrow \quad 0,10 - x \approx 0,10$$

Si ha quindi:

$$1,4 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,10 - x} \qquad 1,4 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,10}$$

$$x^2 = 1,4 \times 10^{-5} \times 0,10 = 1,4 \times 10^{-6}$$

$$x = \sqrt{1,4 \times 10^{-6}} = 1,2 \times 10^{-3}$$

Verifichiamo innanzitutto l'approssimazione fatta:

$$x = 0,0012 \ll 0,10 \qquad 0,10 - x = 0,10 - 0,0012 = 0,0988 \approx 0,10$$

Le concentrazioni all'equilibrio sono quindi:

$$[\text{H}^+] = x = 1,2 \times 10^{-3} \quad \text{pH} = -\log(1,2 \times 10^{-3}) = 2,92$$

$$[\text{A}^-] = x = 1,2 \times 10^{-3}$$

$$[\text{HA}] = 0,10 - x = 0,0998 \approx 0,10$$

Grado di ionizzazione

Il grado di ionizzazione di un acido (o base) è definito come il rapporto fra la concentrazione di acido (base) che è ionizzato all'equilibrio e la concentrazione totale presente inizialmente. Moltiplicato per 100 corrisponde alla percentuale di acido (base) che è ionizzato all'equilibrio.

Nel caso precedente si ha:

$$\text{grado di ionizzazione} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HA}]_0} = \frac{1,2 \times 10^{-3}}{0,10} = 1,2 \times 10^{-2}$$

$$\% \text{ ionizzazione} = 1,2 \times 10^{-2} \times 100 = 1,2\%$$

In generale per un acido debole l'approssimazione $x \ll [HA]_0$ che permette di evitare di risolvere l'equazione di secondo grado vale se si ha:

$$K_a \ll [HA]_0 \quad \text{almeno di un fattore } 10^2 - 10^3$$

In questi casi la concentrazione di ioni H^+ può essere calcolata direttamente con la formula:

$$[H^+] = \sqrt{K_a \times [HA]_0}$$

come in pratica fatto nell'esercizio precedente.

Basi deboli

Una base debole, indicata genericamente B, in soluzione acquosa stabilisce il seguente equilibrio di ionizzazione:



per la quale si definisce una **costante di ionizzazione basica**:

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

in cui $[H_2O]$ è omissso perché costante.

Ad esempio per una tipica base debole quale l'ammoniaca:



Analogamente agli acidi, si definisce il pK_b come:

$$pK_b = -\log(K_b)$$

Ad ogni base debole è associato un valore caratteristico di K_b e quindi di pK_b .

Tipiche basi deboli sono l'ammoniaca e le ammine organiche quali:

NH_3	ammoniaca
NH_2CH_3	metilammina
C_5H_5N	piridina

In pratica si considerano basi forti tutti quelle che hanno $K_b \gg 1$, mentre le basi deboli hanno $K_b < 1$.

NB: $K_b(OH^-) = 1$

Nota K_b per una base debole è possibile calcolare facilmente le concentrazioni all'equilibrio di B, BH^+ e OH^- per una soluzione con concentrazione nota di B in maniera analoga a quella vista per gli acidi deboli. Occorre un solo passaggio in più se si vuole ricavare il pH.

Esempio - Calcolare le concentrazioni di tutte le specie e il pH di una soluzione 0,10 M di metilammina ($K_b = 4,3 \times 10^{-4}$)

	$CH_3NH_2(aq) \rightleftharpoons CH_3NH_3^+(aq) + OH^-(aq)$		
Conc. iniziali	0,10	0	~0
Variazioni	-x	+x	+x
Concentrazioni all'equilibrio	0,10-x	x	x

Dall'equazione della costante di equilibrio si ha:

$$K_b = \frac{[CH_3NH_3^+][OH^-]}{[CH_3NH_2]} \quad 4,3 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0,10 - x}$$

Questa è un'equazione di secondo grado da risolvere rispetto ad x e può ancora essere semplificata poichè K_b è molto piccola e quindi x sarà molto piccolo e trascurabile rispetto alla concentrazione iniziale 0,10:

$$x \ll 0,10 \quad \Rightarrow \quad 0,10 - x \approx 0,10$$

Si ha quindi:

$$4,3 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0,10}$$

$$x^2 = 4,3 \times 10^{-4} \times 0,10 = 4,3 \times 10^{-5}$$

$$x = \sqrt{4,3 \times 10^{-5}} = 6,6 \times 10^{-3}$$

L'approssimazione fatta è ancora valida:

$$x = 0,0066 \ll 0,10 \quad 0,10 - x = 0,10 - 0,0066 = 0,0934 \approx 0,10$$

Le concentrazioni all'equilibrio sono quindi:

$$[\text{OH}^-] = x = 6,6 \times 10^{-3}$$

$$[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = x = 6,6 \times 10^{-3}$$

$$[\text{CH}_3\text{NH}_2] = 0,10 - x = 0,10 - 6,6 \times 10^{-3} = 0,0934 \approx 0,10$$

Il calcolo non dà direttamente $[\text{H}^+]$ e per calcolare il pH conviene prima calcolare il pOH e poi sottrarre a 14

$$\text{pOH} = -\log(6,6 \times 10^{-3}) = 2,2$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,2 = 11,8$$

Il grado di ionizzazione di tale base vale:

$$\text{grado di ionizzazione} = \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]_0} = \frac{6,6 \times 10^{-3}}{0,10} = 6,6 \times 10^{-2}$$

$$\% \text{ ionizzazione} = 6,6 \times 10^{-2} \times 100 = 6,6\%$$

In generale per una base debole l'approssimazione $x \ll [B]_0$ che permette di evitare di risolvere l'equazione di secondo grado vale se si ha:

$$K_b \ll [B]_0 \quad \text{almeno di un fattore } 10^2 - 10^3$$

In questi casi la concentrazione di ioni OH^- può essere calcolata direttamente con la formula:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times [B]_0}$$

come in pratica fatto nell'esercizio precedente.

Acidi poliprotici

Alcuni acidi contengono due o più idrogeni dissociabili come protoni e sono detti **acidi poliprotici**.

L'acido solforico ad esempio può perdere due protoni:



In generale un acido poliprotico è un acido debole e comporta due o più equilibri simultanei. Ad esempio per l'acido carbonico:



In generale la seconda costante acida di un acido poliprotico è molto più piccola della prima

$$K_{a2} \ll K_{a1}$$

Il calcolo del pH e delle concentrazioni all'equilibrio delle specie presenti in una soluzione di un acido diprotico è in generale molto complesso.

Esso è però fortemente semplificato quando $K_{a2} \ll K_{a1}$ cosa che capita fortunatamente molto spesso.

Infatti in questo caso il contributo alla concentrazione degli ioni H^+ dovuto al secondo equilibrio è trascurabile. Di conseguenza $[H^+]$ è determinata solo dal primo equilibrio e va calcolata come già visto per un acido debole monoprotico con costante acida K_{a1} .

Poiché il secondo equilibrio ha costante molto piccola la diminuzione della concentrazione del monoanione è trascurabile e anche tale concentrazione va calcolata semplicemente dal primo equilibrio.

Il calcolo della concentrazione del dianione richiede invece di considerare il secondo equilibrio.

Esempio - Calcolare il pH e la concentrazione degli ioni idrogeno carbonato e carbonato in una soluzione 0,10 M di acido carbonico sapendo che $K_{a1}=4,3 \times 10^{-7}$ e $K_{a2}=4,8 \times 10^{-11}$.

Poiché $K_{a2} \ll K_{a1}$ si considera solo il primo equilibrio come se l'acido carbonico fosse un acido debole monoprotico:

	$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	\rightleftharpoons	$\text{H}^+(\text{aq})$	$+$	$\text{HCO}_3^-(\text{aq})$
Conc. iniziali	0,10		0		~0
Variazioni	-x		+x		+x
Concentrazioni all'equilibrio	0,10-x		x		x

Dall'equazione della costante di equilibrio si ha:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad 4,3 \times 10^{-7} = \frac{x^2}{0,10 - x} \quad 4,3 \times 10^{-7} = \frac{x^2}{0,10}$$

$$x^2 = 4,3 \times 10^{-7} \times 0,10 = 4,3 \times 10^{-8} \quad x = \sqrt{4,3 \times 10^{-8}} = 2,1 \times 10^{-4}$$

$$[\text{H}^+] = x = 2,1 \times 10^{-4} \quad \text{pH} = -\log(2,1 \times 10^{-4}) = 3,68$$

$$[\text{HCO}_3^-] = x = 2,1 \times 10^{-4} \quad [\text{H}_2\text{CO}_3] = 0,1 - x \approx 0,10$$

Per calcolare la concentrazione di CO_3^{2-} si deve considerare il secondo equilibrio:

	$\text{HCO}_3^-(\text{aq})$	\rightleftharpoons	$\text{H}^+(\text{aq})$	$+$	$\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$
Conc. iniziali	$2,1 \times 10^{-4}$		$2,1 \times 10^{-4}$		~ 0
Variazioni	$-y$		$+y$		$+y$
Concentrazioni all'equilibrio	$2,1 \times 10^{-4} - y$		$2,1 \times 10^{-4} + y$		y

Dall'equazione della seconda costante di equilibrio si ha:

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad 4,8 \times 10^{-11} = \frac{(2,1 \times 10^{-4} + y) \cdot y}{2,1 \times 10^{-4} - y}$$

	$\text{HCO}_3^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	
Conc. iniziali	$2,1 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-4} \quad \sim 0$
Variazioni	$-y$	$+y \quad +y$
Concentrazioni all'equilibrio	$2,1 \times 10^{-4} - y$	$2,1 \times 10^{-4} + y \quad y$

$$y \ll 2,1 \times 10^{-4} \quad 4,8 \times 10^{-11} = \frac{(2,1 \times 10^{-4} + y) \cdot y}{2,1 \times 10^{-4} - y}$$

$$4,8 \times 10^{-11} = \frac{\cancel{2,1 \times 10^{-4}} \cdot y}{\cancel{2,1 \times 10^{-4}}} \quad y = 4,8 \times 10^{-11}$$

$$[\text{H}^+] = 2,1 \times 10^{-4} + y = 2,1 \times 10^{-4} + 4,8 \times 10^{-11} = 2,1 \times 10^{-4}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = y = 4,8 \times 10^{-11}$$

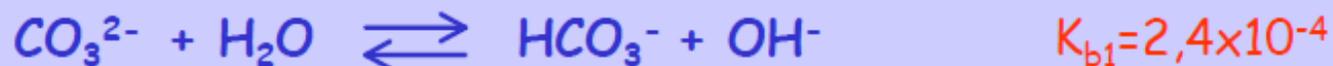
Il contributo del secondo equilibrio ad H^+ è trascurabile

Basi poliprotiche

Analogamente anche alcune basi possono accettare due o più protoni e sono dette **basi poliprotiche**.

In genere sono o poliammine organiche, con due o più azoti ciascuno con un doppietto solitario, o polianioni inorganici.

Ad esempio lo ione carbonato:



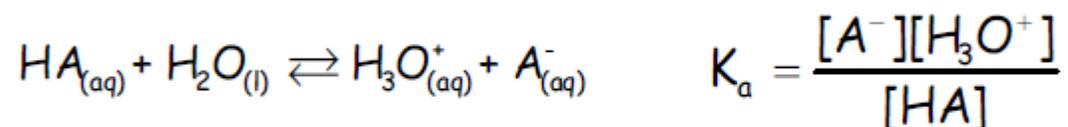
$$K_{b1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \quad K_{b2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

Anche la seconda costante basica di una base poliprotica è in genere molto più piccola della prima, $K_{b2} \ll K_{b1}$, e il calcolo del pH è simile a quello per un acido poliprotico

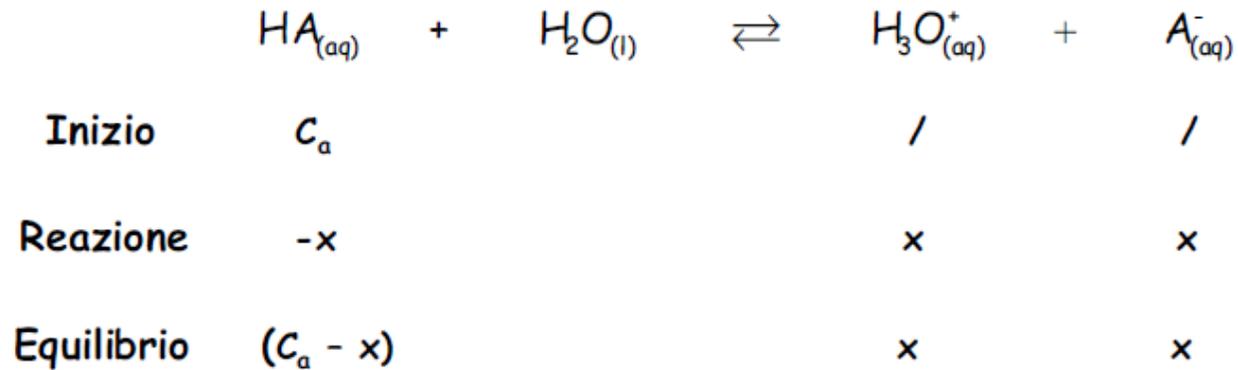
- Calcoli sugli equilibri di acidi o basi deboli.

Di norma o viene richiesto di determinare il valore di K_a o K_b della sostanza, oppure bisogna calcolare il pH della soluzione contenente una certa quantità di un acido o una base la cui costante di dissociazione è nota.

Esercizio: Una soluzione contenente una concentrazione 0.12 M di un acido debole generico HA è 2.6. Quanto vale la K_a per questo acido?

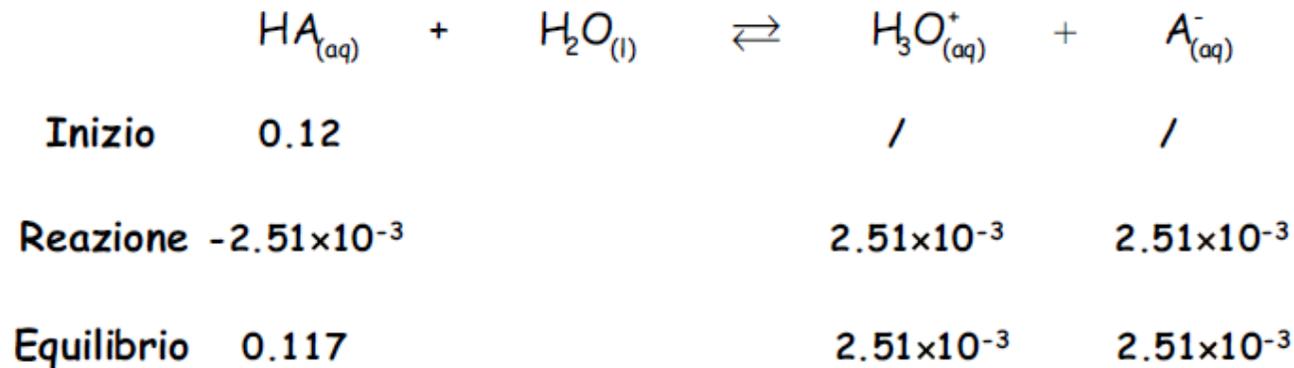


	$HA_{(aq)}$	+	$H_2O_{(l)}$	\rightleftharpoons	$H_3O^+_{(aq)}$	+	$A^-_{(aq)}$
Inizio	C_a				/		/
Reazione	-x				x		x
Equilibrio	$(C_a - x)$				x		x



$$C_a = 0.12 \text{ M}$$

$$[H_3O^+] = [A^-] = 10^{-pH} = 10^{-2.6} = 2.51 \times 10^{-3}$$



$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = \frac{(2.51 \times 10^{-3})^2}{(0.117)} = 5.36 \times 10^{-5}$$

Esercizio: Calcolare il pH di una soluzione 0.1 M di acido propanoico (HPr)
 ($K_a = 1.3 \times 10^{-5}$)



	$\text{HPr}_{(aq)}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	\rightleftharpoons	$\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$	+	$\text{Pr}_{(aq)}^-$
Inizio	0.1				/		/
Reazione	-x				x		x
Equilibrio	(0.1- x)				x		x

$$K_a = 1.3 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{(0.1 - x)}$$

Per semplicità si può ipotizzare che la quantità di acido che si dissocia, x, sia trascurabile rispetto alla concentrazione iniziale (vale se $x < 5\%$ di C_0)

$$K_a = 1.3 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{(0.1 - x)} \qquad K_a = 1.3 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{(0.1)}$$

$$x = [H_3O^+] = \sqrt{1.3 \times 10^{-5} \times 0.1} = 1.14 \times 10^{-3}$$

x corrisponde all'1.14 % di C_a e quindi l'ipotesi è giustificata.

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(1.14 \times 10^{-3}) = 2.94$$

L'equazione semplificata che permette di calcolare il pH in una soluzione di un acido o una base debole è la seguente:

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

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