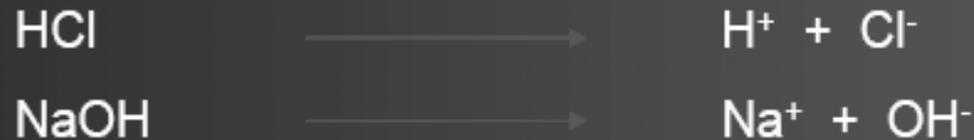
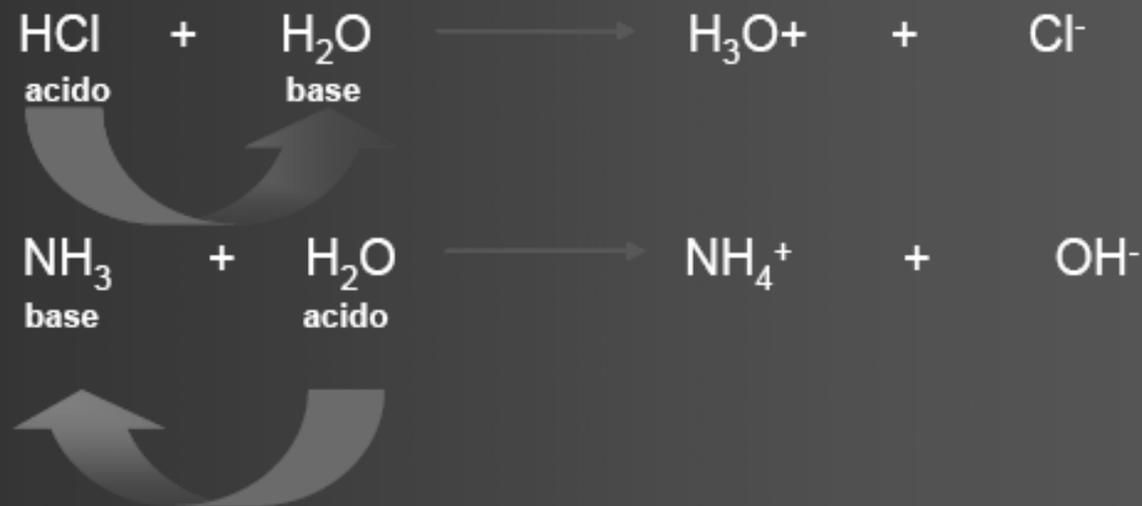


Teoria di Arrhenius**Teoria di Bronsted-Lowry**

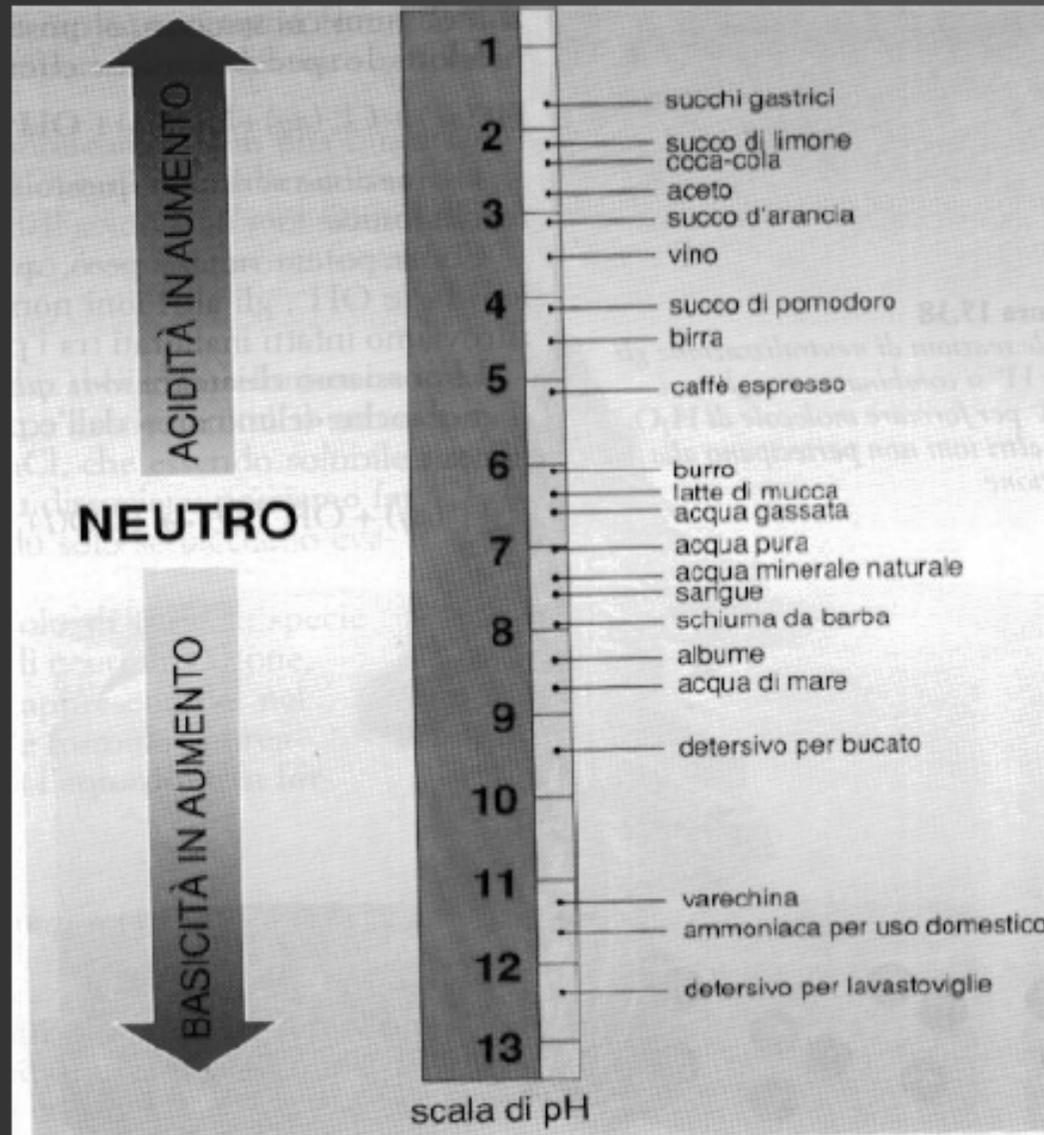
Le reazioni acido base consistono nel trasferimento di un protone da una sostanza chiamata *acido* ad una sostanza chiamata *base*.



FORZA DEGLI ACIDI (..... E DELLE BASI !)

Gli acidi deboli possono essere classificati in funzione della loro costante di dissociazione acida, K_a (o meglio in funzione del loro pK_a).

Acido	Formula	K_1	K_2	K_3
Acido acetico	CH_3COOH	1.75×10^{-5}		
Ione ammonio	NH_4^+	5.70×10^{-10}		
Ione anilino	$C_6H_5NH_2$	2.51×10^{-5}		
Acido arsenico	H_3AsO_4	5.8×10^{-3}	1.1×10^{-7}	3.2×10^{-12}
Acido arsenioso	H_3AsO_3	5.1×10^{-10}		
Acido benzoico	C_6H_5COOH	6.28×10^{-5}		
Acido borico	H_3BO_3	5.81×10^{-10}		
Acido 1-butanoico	$CH_3CH_2CH_2COOH$	1.52×10^{-5}		
Acido carbonico	H_2CO_3	4.45×10^{-7}	4.69×10^{-11}	
Acido cloroacetico	$ClCH_2COOH$	1.36×10^{-3}		
Acido citrico	$HOOC(OH)C(CH_2COOH)_2$	7.45×10^{-4}	1.73×10^{-5}	4.02×10^{-7}
Ione dimetilammonio	$(CH_3)_2NH_2^+$	1.68×10^{-11}		
Ione etanolammonio	$HOC_2H_4NH_2^+$	3.18×10^{-10}		
Ione etilammonio	$C_2H_5NH_2$	2.31×10^{-11}		
Ione etilendiammonio	$^+H_2NCH_2CH_2NH_2^+$	1.42×10^{-7}	1.18×10^{-10}	
Acido formico	$HCOOH$	1.80×10^{-4}		
Acido fumarico	<i>trans</i> - $HOOCH : CHCOOH$	8.85×10^{-4}	3.21×10^{-5}	
Acido glicolico	$HOCH_2COOH$	1.47×10^{-4}		
Ione idrazinio	H_2NNH_2	1.05×10^{-8}		
Acido idrazoico	HN_3	2.2×10^{-5}		
Acido cianidrico	HCN	6.2×10^{-10}		
Acido fluoridrico	HF	6.8×10^{-4}		
Perossido di idrogeno	H_2O_2	2.2×10^{-12}		
Acido solfidrico	H_2S	9.6×10^{-8}	1.3×10^{-14}	



pH di acidi e basi forti

Si può dimostrare* che la concentrazione idrogenionica di una soluzione contenente la concentrazione C_a di un acido forte è calcolabile per mezzo dell'equazione:

$$[H^+] = C_a + \frac{K_w}{[H^+]}$$

Analogamente, per una soluzione contenente la concentrazione C_b di un base forte, si ha:

$$[OH^-] = C_b + \frac{K_w}{[OH^-]}$$

Il pH di una soluzione contenente un acido forte è uguale a $-\log(C_a)$ (e quello di una soluzione contenente una base forte è uguale a $-\log(C_b)$) solo se il contributo dell'acqua è trascurabile.

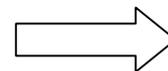
* L'equazione può essere ricavata sostituendo $[OH^-] = K_w/[H^+]$ nel bilancio di carica
 $[H^+] = [A^-] + [OH^-] = C_a + [OH^-]$

Esempi

❖ Calcolare il pH dell'acqua a 25°C.

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1.00 \cdot 10^{-14}$$

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



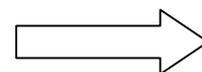
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 7,0$$

❖ Calcolare il pH di una soluzione $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (C_b) di NaOH.

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1.00 \cdot 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = \cancel{[\text{H}^+]} + C_b = [\text{OH}^-]$$



$$[\text{OH}^-] = C_b = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 14 - [-\log (3,0 \cdot 10^{-4})]$$

$$\text{pH} = 10,48$$

Esempi

❖ Calcolare il pH di una soluzione $1,0 \cdot 10^{-8}$ M di HNO_3 .

$$\text{pH} = -\log(C_a) = -\log(1,0 \cdot 10^{-8}) = 8,0$$

Ma allora la soluzione è basica ???

$$[\text{H}^+] = C_a + K_w / [\text{H}^+] \quad \rightarrow \quad [\text{H}^+]^2 - C_a \cdot [\text{H}^+] - K_w = 0$$

La risoluzione dell'equazione di II grado porta a

$$[\text{H}^+] = 1,051 \cdot 10^{-7} \text{ M} \quad \rightarrow \quad \text{pH} = 6,98$$



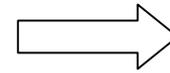
Se il pH fosse 8, allora $[\text{OH}^-]$ sarebbe uguale a 10^{-6} M. Usando l'equazione $[\text{H}^+] = C_a$ avremmo trascurato 10^{-6} rispetto a 10^{-8} !

Esempi

❖ Calcolare la solubilità dello iodato di bario.

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{IO}_3^-]^2 = 1.57 \cdot 10^{-9} =$$

$$= S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$



$$S = (K_s/4)^{1/3}$$

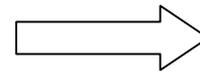
$$S = 7,32 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

❖ Calcolare la solubilità dello iodato di bario in $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0,020 M.

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{IO}_3^-]^2 = 1.57 \cdot 10^{-9} =$$

$$= (C + S) \cdot (2S)^2$$

$$= 0,02 \cdot 4 \cdot S^2$$



$$S = (K_s/0,08)^{1/2}$$

$$S = 1,40 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

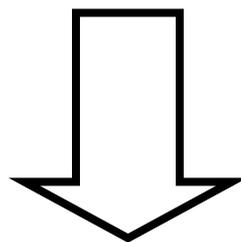
Effetto dello
ione comune

COSTANTI ACIDE E BASICHE DI SISTEMI ACIDO-BASE CONIUGATI

Le costanti di dissociazione dell'acido e della base di una coppia coniugata non sono indipendenti:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

$$K_b = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]}$$



$$K_a \cdot K_b = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \cdot \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} = [H^+] \cdot [OH^-] = K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

CALCOLO DEL PH DI SOLUZIONI CONTENENTI ACIDI DEBOLI

Il calcolo del pH di una soluzione contenente un acido debole è più complesso di quanto riportato sul testo. Si può dimostrare che la concentrazione idrogenionica in una soluzione contenente un acido debole è calcolabile mediante l'equazione esatta:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a \cdot C_a}{K_a + [\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

L'equazione deriva dalla condizione protonica: $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$. Solo se possono essere accettate alcune approssimazioni l'equazione esatta può essere approssimata a:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a \cdot C_a}{\cancel{K_a} + [\text{H}^+]} + \frac{\cancel{K_w}}{[\text{H}^+]} = \frac{K_a \cdot C_a}{[\text{H}^+]} \Leftrightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}$$

CALCOLO DEL PH DI SOLUZIONI CONTENENTI ACIDI DEBOLI

Il calcolo del pH di una soluzione contenente un acido debole deve sempre essere eseguito tenendo presente quanto detto nella diapositiva precedente. In caso di dubbi, si può usare sempre l'equazione

$$[H^+] = \frac{K_a \cdot C_a}{K_a + [H^+]} \quad \Longrightarrow \quad [H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 \cdot K_a \cdot C_a}}{2}$$

L'equazione può essere ottenuta sostituendo $[A^-] = (C_a - [HA])$ al posto di $[A^-]$ nell'espressione della costante di equilibrio, K_a .

Ovviamente si deve verificare, alla luce del risultato, che gli ioni idrogeno provenienti dalla dissociazione dell'acqua siano effettivamente trascurabili.

Esempi

❖ Calcolare il pH di una soluzione contenente ac. acetico 0,02 M ($K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$).

$$[H^+] = (K_a C_a)^{0,5} = 5,92 \cdot 10^{-4} M; \text{pH} = 3,23$$

$$[H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 \cdot K_a \cdot C_a}}{2} = 5,83 \cdot 10^{-4} M \quad \text{pH} = 3,23$$

❖ Calcolare il pH di una soluzione contenente ac. acetico $3 \cdot 10^{-5}$ M.

$$[H^+] = (K_a C_a)^{0,5} = 2,29 \cdot 10^{-5} M; \text{pH} = 4,64$$

$$[H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 \cdot K_a \cdot C_a}}{2} = 1,58 \cdot 10^{-5} M \quad \text{pH} = 4,80$$

Esempi

❖ Calcolare il pH di una soluzione contenente ac. acetico 0,02 M ($K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$) e HNO_3 $1,5 \cdot 10^{-3}$ M.

L'ac. nitrico è completamente dissociato. Gli ioni idrogeno da esso generati potrebbero far retrocedere la dissociazione dell'ac. acetico (Le Chatelier).

Dall'esercizio precedente sappiamo che se quest'ultimo fosse presente da solo produrrebbe $[\text{H}^+] = 5,83 \cdot 10^{-4}$ M (grado di dissociazione 2,92%).

Il pH calcolabile sulla base del solo ac. forte è $-\log(1,5 \cdot 10^{-3}) = 2.82$

Come rispondere alla domanda?

Dalla costante di dissociazione dell'acido debole otteniamo:

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = \frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{1,5 \cdot 10^{-3}} = 0,0117$$

Allora che dobbiamo fare? Qual è il pH della soluzione?

Non è mai possibile eseguire calcoli esatti di concentrazioni in soluzione o di parametri ad esse correlati (pH, forza ionica).

I motivi sono diversi:

- ⊕ le costanti di equilibrio, misurate sperimentalmente, sono affette da errore (mediamente almeno il 5%)
- ⊕ i calcoli, almeno quelli didattici, sono eseguiti senza tener conto dei coefficienti di attività e della temperatura
- ⊕ la conoscenza del sistema analitico è imperfetta (sono note tutte le specie presenti nel campione in esame)?

Quindi ci si deve limitare ad eseguire i calcoli sapendo che il risultato sarà affetto, normalmente, da un errore minimo del 5%.

Nel caso dell'esercizio precedente, la concentrazione idrogenionica prodotta dalla dissociazione dell'ac. debole non influenza il risultato, determinato dal solo ac. forte. L'errore commesso nell'approssimazione è accettabile alla luce delle imprecisioni connesse al calcolo.

Esempi

❖ Perché un acido debole concentrato, completamente associato, produce un pH minore di quando è più diluito, anche se completamente dissociato?

L'ac. acetico 0,2 M ($K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$) è praticamente indissociato:

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a} = 1,87 \cdot 10^{-3} M$$

Quindi è dissociato per circa lo 0,935%.

L'ac. acetico $1,0 \cdot 10^{-6}$ M ($K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$) è praticamente dissociato:

$$[H^+] \approx 1,0 \cdot 10^{-6} M$$

E allora?

Come si può calcolare il pH di soluzioni contenenti sali di acidi o di basi deboli monoprotici (cloruro ammonico, cianuro sodico, ...) ?

Come si può calcolare il pH di soluzioni contenenti sali acidi (ovvero di sali del tipo M_xH_yA) ?

In questo caso si può dimostrare che per l'ac. debole H_3A valgono le equazioni:

$$\begin{array}{cc} \text{NaH}_2\text{A} & \text{Na}_2\text{HA} \\ [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} \cdot K_w + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot C_s}{K_{a1} + C_s}} & [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a2} \cdot K_w + K_{a2} \cdot K_{a3} \cdot C_s}{K_{a2} + C_s}} \end{array}$$

che possono essere approssimate a

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} \qquad [\text{H}^+] = \sqrt{K_{a2} \cdot K_{a3}}$$

Quando sono applicabili le due equazioni semplificate? Ne esistono altre? Come ci si deve regolare?

Sono possibili diversi casi:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{\cancel{K_{a1}} \cdot K_w + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot C_s}{K_{a1} + C_s}} \quad K_w \ll K_{a2} \cdot C_s \quad \longrightarrow \quad [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot C_s}{K_{a1} + C_s}}$$

oppure ...

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} \cdot K_w + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot C_s}{K_{a1} + \cancel{C_s}}} \quad C_s \ll K_{a1} \quad \longrightarrow \quad [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w + K_{a2} \cdot C_s}{K_{a1}}}$$

e così via ...

Conviene sempre valutare le possibili approssimazioni ed utilizzare l'equazione più semplice da esse derivante.

Esempi

❖ Calcolare il pH di una soluzione $1,2 \cdot 10^{-4}$ M di NaHCO_3 .

$$K_{a1} = 4,45 \cdot 10^{-7}; K_{a2} = 4,69 \cdot 10^{-11}$$

$$C_s := 1,2 \cdot 10^{-4} \quad K_{a1} := 4,45 \cdot 10^{-7} \quad K_{a2} := 4,69 \cdot 10^{-11}$$

$$H := \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} \quad H = 4,568 \cdot 10^{-9} \quad \text{-log}(H) = 8,34$$

$$H_{\text{corr}} := \sqrt{\frac{K_{a1} \cdot 10^{-14} + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot C_s}{K_{a1} + C_s}} \quad H_{\text{corr}} = 7,599 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{-log}(H_{\text{corr}}) = 8,119$$

Si deve usare l'equazione non approssimata.

Esempi

❖ Calcolare il pH di una soluzione $2,5 \cdot 10^{-1}$ M di NaHCO_3 .

$$K_{a1} = 4,45 \cdot 10^{-7}; K_{a2} = 4,69 \cdot 10^{-11}$$

$$C_s := 2,5 \cdot 10^{-1} \quad K_{a1} := 4,45 \cdot 10^{-7} \quad K_{a2} := 4,69 \cdot 10^{-11}$$

$$H := \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} \quad H = 4,568 \cdot 10^{-9} \quad -\log(H) = 8,34$$

~~$$H_{\text{corr}} := \sqrt{\frac{K_{a1} \cdot 10^{-14} + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot C_s}{K_{a1} + C_s}} \quad H_{\text{corr}} = 4,57 \cdot 10^{-9}$$

$$-\log(H_{\text{corr}}) = 8,34$$~~

Si può usare l'equazione più approssimata.