**EQUILIBRI ACIDO-BASE**

**Acidi e basi**

Nelle trattazioni elementari delle reazioni acido-base in ambiente acquoso il processo a seguito del quale un dato acido dà luogo alla formazione di “ioni idrogeno” viene descritto mediante reazioni di dissociazione. La reazioni di dissociazione vanno considerate come reazioni in cui avviene lo scambio di un protone fra l’acido in questione e la base con conseguente formazione della base coniugata e dell’acido coniugato.

**acido1 + base2 ⇆ base1 + acido2**

*Un acido può cedere un protone solo se è presente una base in grado di accettarlo.*

In soluzione acquosa lo scambio protonico avviene con l’acqua che si comporta da acido o da base:

 (acido) HA + H2O (base) ⇌ H3O+ (acido coniugato) + A- (base coniugata)

In maniera indipendente, anche in presenza di altri acidi o basi in soluzione, avverrà sempre: 2 H2O ⇌ H3O+ + OH-

**Autoprotolisi dell'acqua**

L’acqua pura è sede dell’equilibrio di autoprotolisi nel quale una molecola agisce da acido e una da base: 2 H2O ⇆ H3O+ + OH–

[H3O+].[OH–] = *Kw* = 10–14 in acqua pura a 25 °C.

Per calcolare le concentrazioni dei due componenti, H3O+ e OH–, presenti nell’acqua pura, sono necessarie due equazioni poiché vi sono due concentrazioni incognite:

[H3O]ּ [OH–] = 10–14 (legge azione di massa)

[H3O] = [OH–] (bilancio di carica)

Il sistema si risolve con facilità e si ottiene:

$\left[H\_{3}O^{+}\right]=\sqrt{K\_{w}}=10^{-7}$; $\left[OH^{-}\right]=\sqrt{K\_{w}}=10^{-7}$

pH = 7. Tale pH è detto "di neutralità" ed è valido a 25 °C.

Le soluzioni a pH minore di 7 sono definite acide, quelle a pH maggiori di 7 basiche.

**Costante di acidità e costante di basicità**

Per una generica reazione di dissociazione acida in acqua, HA + H2O ⇌ A– + H+ si può definire una costante di acidità: $K\_{a}= \frac{\left[A^{-}\right]\left[H^{+}\right]}{\left[HA\right]}$

Tanto minore è il valore di pKa (oppure tanto maggiore è il valore di Ka), tanto più completo è il trasferimento del protone dall'acido ad H2O, quindi tanto più forte è l'acido. (pKa = cologaritmo Ka)

**Classificazione della forza degli acidi in base al valore di p*K*a**

|  |  |
| --- | --- |
| **Valore di p*K*a** | **Forza dell'acido** |
| p*K*a < 0 | forti |
| 0 < p*K*a < 3.5 | medio–forti |
| 3.5 < p*K*a < 7 | deboli |
| 7 < p*K*a < 10.5 | molto deboli |
| 10.5 < p*K*a < 14 | debolissimi |
| 14 < p*K*a | praticamente nulla |

Per una generica reazione di dissociazione basica in acqua, B + H2O ⇌ BH+ + OH- si può definire una costante di basicità:

$$K\_{b}= \frac{\left[BH^{+}\right]\left[OH^{-}\right]}{\left[B\right]}$$

La costante di acidità di un acido e la costante di basicità della sua base coniugata sono correlate tra di loro:

$K\_{a}∙K\_{b}=\frac{\left[BH^{+}\right]\left[OH^{-}\right]}{\left[B\right]}∙\frac{\left[B\right]\left[H^{+}\right]}{\left[BH^{+}\right]}=\left[H\_{3}O^{+}\right]∙\left[OH^{-}\right]=K\_{w}=10^{-14}$

passando ai cologaritmi: pKa + pKb = 14

In altre parole, *più forte è l'acido, meno forte è la base coniugata corrispondente, e viceversa.*

**Soluzioni di un acido forte**

Un acido è considerato "forte" se il suo p*K*a è negativo, cioè se *K*a>10, il trasferimento protonico dall'acido all'acqua è sostanzialmente completo alle usuali concentrazioni stechiometriche: HA + 2H2O → H3O+ + A–

* soluzione di HCl in acqua a concentrazione stechiometrica *C0*.

Sono coo-presenti l'equilibrio di autoprotolisi dell'acqua e la reazione acido-base dell'HCl, che può essere considerata completamente spostata verso destra:

HCl + H2O → H3O+ + Cl–

Le specie presenti in soluzione sono tre: Cl–, H3O+, OH– (la concentrazione di HCl indissociato è del tutto trascurabile essendo l'acido completamente dissociato), per cui servono 3 equazioni:

1. [H3O+]·[OH–] = *K*w  *(legge dell’azione di massa)*

[H3O+] = [H+]

1. [H3O+] = [OH–] + [Cl–] *(bilancio di carica)*
2. [Cl–] = [HCl]0 = *C0 (bilancio di materia per Cl)*

Combinando le tre equazioni si ottiene:

dalla *3.* [Cl-]= [C]0

sostituendo in 2. [H+] = [OH–] + [C]0 ; [OH-]= [H+]- [C]0

sostituendo in *1.* [H+] . ([H+] – [C]0) = Kw;

([H+]) 2 – [C]0 . [H+] – Kw = 0 (equazione 2° grado $\frac{-b\pm \sqrt{b^{2}-4ac}}{2a})$

$$\left[H^{+}\right]=\frac{+C\_{0}+\sqrt{C\_{0}^{2}+4K\_{w}}}{2}$$

(il segno deve essere positivo!). Da questa si calcola poi [OH–] (con [Cl–] già nota).

È possibile operare delle approssimazioni:

se la concentrazione dell'acido è sufficientemente elevata (almeno $≈$ 5 ּ 10–7), il pH è apprezzabilmente acido, per cui l'addendo [OH–] è trascurabile rispetto ad [H3O+] ed a [Cl–] nel bilancio di carica.:

[H+] = [OH-] + [Cl-]; → [H+] = [Cl-] (*bilancio di carica)*

[Cl-] = [HCl]0 = [C]0  (*bilancio di materia per Cl)*

[H+] = [C]0; ***pH = - log C***

se invece la concentrazione dell'acido è molto bassa (minore di $≈$ 5ּ10–9), l'addendo [Cl–] è trascurabile rispetto ad [H+] ed a [OH–] nel bilancio di carica:

[H+] = [OH-] + [Cl-]; → [H+] = [OH-] (*bilancio di carica)*

[H+]$ =\sqrt{K\_{w} }=10^{-7}$***pH = 7***

È necessario utilizzare la formula completa solo per concentrazioni stechiometriche di acido comprese tra circa 5ּ10–7 e 10–9.

**Soluzioni di una base forte**

Il trattamento di una soluzione contenente una base forte è del tutto analogo a quello visto per l'acido forte, con la differenza che, al posto dell'incognita "privilegiata" [H+] conviene risolvere in funzione dell'incognita [OH–].

* soluzione di NaOH in acqua a concentrazione stechiometrica *C0*.

NaOH(s) → Na+ + OH–

1. [H+]·[OH–] = Kw (*legge dell’azione di massa)*
2. [OH–] = [H+] + [Na+] *(bilancio di carica)*
3. [Na+] = [NaOH]0 = C0  *(bilancio di materia per Na)*

combinando le tre equazioni:

dalla *3.* [Na+] = [C]0

sostituendo in *2.* [OH–] = [H+] + [C]0; [H+] = [OH-] – [C]0

sostituendo in *1.* [OH-] . ([OH-] – [C]0) = Kw; [OH-]2 – [C]0. [OH-] – Kw = 0

$$\left[OH^{-}\right]=\frac{C\_{0}+\sqrt{C\_{0}^{2}+4K\_{w}}}{2}$$

Da questa si calcola poi [H+] ed il pH.

Anche per le basi forti valgono le medesime approssimazioni che possono essere fatte per la risoluzione di un acido forte.

**Soluzioni di un acido debole**

Un acido debole ha un pKa positivo, il trasferimento protonico dall'acido all'acqua non è solitamente completo

HA + 2H2O ⇆ H3O+ + A–

In una soluzione acquosa di un acido debole a concentrazione stechiometrica *C0* sono dunque presenti quattro componenti: HA, A–, H3O+ e OH–. Servono quattro equazioni:

 [H+]•[OH–] = Kw *(legge dell’azione di massa)*

$K\_{a}=\frac{\left[H\_{3}O^{+}\right]\left[A^{-}\right]}{\left[HA\right]}$ *(legge dell’azione di massa)*

 [H+] = [OH–] + [A–]  *(bilancio di carica)*

C0 = [HA]0 = [A–] + [HA] *(bilancio di materia per HA)*

Il sistema può essere risolto senza approssimazioni per dare un'equazione risolutiva di terzo grado. Ponendo [H3O+] = *x*, si ottiene

*x*3 + *K*a·*x*2 – (*K*a·*C* + *K*w) *x* – *K*a *K*w = 0.

Un'approssimazione consiste nel trascurare l'addendo [OH–] nel bilancio di carica dato che, se C0 è sufficientemente elevata, le soluzioni di un acido debole sono sicuramente acide. Utilizzando tale approssimazione, ponendo [H3O+] = x si ottiene:

$$x^{2}+ K\_{a}x+K\_{a}C\_{0}=0$$

 $\left[H^{+}\right]=\frac{-K\_{a}+\sqrt{K\_{a}^{2}- 4K\_{a}C\_{0}}}{2}$

L’equazione è la formula generale dell'acido debole.

Approssimazioni:

* Se l'acido è molto concentrato e/o il suo pKa molto alto, è possibile operare un'ulteriore approssimazione (oltre a quella dell'addendo [OH–]), trascurare [A–] rispetto ad [HA] nel bilancio di materia.

[H+] = [OH–]+ [A-] *(bilancio di carica)*

*C0* = [HA]0 =[A–] + [HA]; *C0* = [HA]0 =[HA] *(bilancio di materia per HA)*

*[H+]2 = Ka C0* $\left[H^{+}\right]=\sqrt{K\_{a}C\_{0}}$*;* ***pH = ½ pKa - ½ log C0***

* Se l'acido è molto diluito e/o il suo pKa relativamente basso, oltre a quella dell'addendo [OH–] è possibile operare un'ulteriore approssimazione, trascurare [HA] rispetto ad [A–] nel bilancio di materia.

[H+] = [OH–]+ [A-] *(bilancio di carica)*

 *C0* = [HA]0 =[A–] + [HA]; → *C0* = [A-]  *(bilancio di materia per HA)*

 [H+] = C0; ***pH =*** ***-log C0***

* Se l'acido debole è estremamente diluito, [A–] è trascurabile rispetto a [H3O+] e [OH–] nel bilancio di carica e, la soluzione risultante è neutra (pH = 7).

**Soluzioni di una base debole**

La risoluzione di una soluzione contenente una base debole è del tutto analoga a quella per l'acido debole.