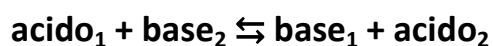


EQUILIBRI ACIDO-BASE

Trattamento algebrico

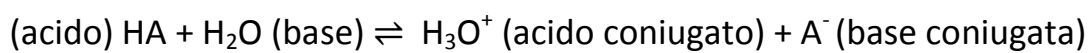
Acidi e basi

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. Le 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.



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:



In maniera indipendente, anche in presenza di altri acidi o basi in soluzione, avverrà sempre: $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

Autoprotolisi dell'acqua

L'acqua pura è sede dell'equilibrio di autoprotolisi nel quale una molecola agisce da acido e una da base: $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14}$ in acqua pura a 25 °C.

Per calcolare le concentrazioni dei due componenti, H_3O^+ e OH^- , presenti nell'acqua pura, sono necessarie due equazioni poiché vi sono due concentrazioni incognite:

$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ (legge azione di massa)

$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ (bilancio di carica)

Il sistema si risolve con facilità e si ottiene:

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

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, $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H^+$ si può

definire una costante di acidità: $K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$

Tanto minore è il valore di pK_a (oppure tanto maggiore è il valore di K_a), tanto più completo è il trasferimento del protone dall'acido ad H_2O , quindi tanto più forte è l'acido. ($pK_a = \text{cologaritmo } K_a$)

Classificazione della forza degli acidi in base al valore di pK_a

Valore di pK_a	Forza dell'acido
$pK_a < 0$	forti
$0 < pK_a < 3.5$	medio-forti
$3.5 < pK_a < 7$	deboli
$7 < pK_a < 10.5$	molto deboli
$10.5 < pK_a < 14$	debolissimi
$14 < pK_a$	praticamente nulla

Per una generica reazione di dissociazione basica in acqua, $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$ si può definire una costante di basicità:

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

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

$$K_a \cdot K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \cdot \frac{[B][H^+]}{[BH^+]} = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_w = 10^{-14}$$

passando ai cologaritmi: $pK_a + pK_b = 14$

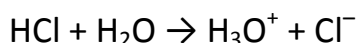
In altre parole, *più forte è l'acido, meno forte è la base coniugata corrispondente, e viceversa.*

Soluzioni di un acido forte

Un acido è considerato "forte" se il suo pK_a è negativo, cioè se $K_a > 10$, il trasferimento protonico dall'acido all'acqua è sostanzialmente completo alle usuali concentrazioni stechiometriche: $HA + 2H_2O \rightarrow H_3O^+ + A^-$

- soluzione di HCl in acqua a concentrazione stechiometrica C_0 .

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



Le specie presenti in soluzione sono tre: Cl^- , H_3O^+ , OH^- (la concentrazione di HCl indissociato è del tutto trascurabile essendo l'acido completamente dissociato), per cui servono 3 equazioni:

1. $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_w$ (*legge dell'azione di massa*)
2. $[H_3O^+] = [OH^-] + [Cl^-]$ (*bilancio di carica*)
3. $[Cl^-] = [HCl]_0 = C_0$ (*bilancio di materia per Cl*)

$$[H_3O^+] = [H^+]$$

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. $[H^+] \cdot ([H^+] - [C]_0) = K_w$;

$([H^+])^2 - [C]_0 \cdot [H^+] - K_w = 0$ (equazione 2° grado $\frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$)

$$[H^+] = \frac{+C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4K_w}}{2}$$

(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 $\approx 5 \cdot 10^{-7}$), il pH è apprezzabilmente acido, per cui l'addendo $[OH^-]$ è trascurabile rispetto ad $[H_3O^+]$ ed a $[Cl^-]$ nel bilancio di carica.:

$[H^+] = [OH^-] + [Cl^-]$; $\rightarrow [H^+] = [Cl^-]$ (*bilancio di carica*)

$[Cl^-] = [HCl]_0 = [C]_0$ (*bilancio di materia per Cl*)

$$[H^+] = [C]_0; \quad \mathbf{pH = - \log C}$$

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

$$[H^+] = [OH^-] + [Cl^-]; \rightarrow [H^+] = [OH^-] \quad (\text{bilancio di carica})$$

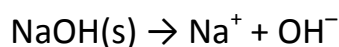
$$[H^+] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \quad \mathbf{pH = 7}$$

È necessario utilizzare la formula completa solo per concentrazioni stechiometriche di acido comprese tra circa $5 \cdot 10^{-7}$ 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 C_0 .



1. $[H^+] \cdot [OH^-] = K_w$ (legge dell'azione di massa)
2. $[OH^-] = [H^+] + [Na^+]$ (bilancio di carica)
3. $[Na^+] = [NaOH]_0 = C_0$ (bilancio di materia per Na)

combinando le tre equazioni:

dalla 3. $[Na^+] = [C]_0$

sostituendo in 2. $[OH^-] = [H^+] + [C]_0; \quad [H^+] = [OH^-] - [C]_0$

sostituendo in 1. $[OH^-] \cdot ([OH^-] - [C]_0) = K_w; \quad [OH^-]^2 - [C]_0 \cdot [OH^-] - K_w = 0$

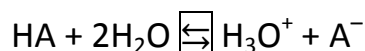
$$[OH^-] = \frac{C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4K_w}}{2}$$

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



In una soluzione acquosa di un acido debole a concentrazione stechiometrica C_0 sono dunque presenti quattro componenti: HA, A^- , H_3O^+ e OH^- . Servono quattro equazioni:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w \quad (\text{legge dell'azione di massa})$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (\text{legge dell'azione di massa})$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \quad (\text{bilancio di carica})$$

$$C_0 = [\text{HA}]_0 = [\text{A}^-] + [\text{HA}] \quad (\text{bilancio di materia per HA})$$

Il sistema può essere risolto senza approssimazioni per dare un'equazione risolutiva di terzo grado. Ponendo $[\text{H}_3\text{O}^+] = x$, si ottiene

$$x^3 + K_a \cdot x^2 - (K_a \cdot C_0 + K_w) x - K_a K_w = 0.$$

Un'approssimazione consiste nel trascurare l'addendo $[\text{OH}^-]$ nel bilancio di carica dato che, se C_0 è sufficientemente elevata, le soluzioni di un acido debole sono sicuramente acide. Utilizzando tale approssimazione, ponendo $[\text{H}_3\text{O}^+] = x$ si ottiene:

$$x^2 + K_a x + K_a C_0 = 0$$

$$[\text{H}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 - 4K_a C_0}}{2}$$

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 $[\text{OH}^-]$), trascurare $[\text{A}^-]$ rispetto ad $[\text{HA}]$ nel bilancio di materia.

$$[\text{H}^+] = \cancel{[\text{OH}^-]} + [\text{A}^-] \quad (\text{bilancio di carica})$$

$$C_0 = [\text{HA}]_0 = \cancel{[\text{A}^-]} + [\text{HA}]; \quad C_0 = [\text{HA}]_0 = [\text{HA}] \quad (\text{bilancio di materia per HA})$$

$$[\text{H}^+]^2 = K_a C_0 \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_a C_0}; \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log C_0$$

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

$$[H^+] = \cancel{[OH^-]} + [A^-] \quad (\text{bilancio di carica})$$

$$C_0 = [HA]_0 = [A^-] + \cancel{[HA]}; \rightarrow C_0 = [A^-] \quad (\text{bilancio di materia per HA})$$

$$[H^+] = C_0; \quad \mathbf{pH = -\log C_0}$$

- Se l'acido debole è estremamente diluito, $[A^-]$ è trascurabile rispetto a $[H_3O^+]$ 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.