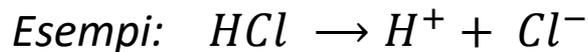
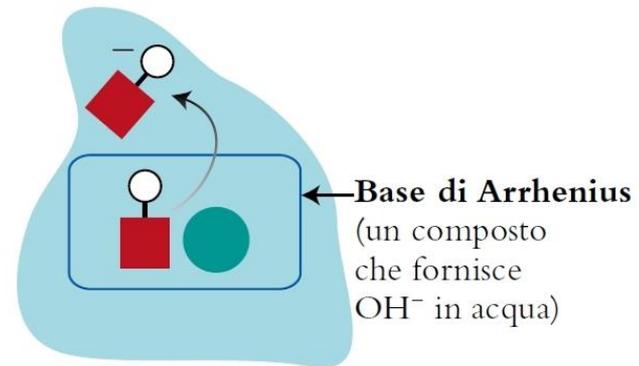
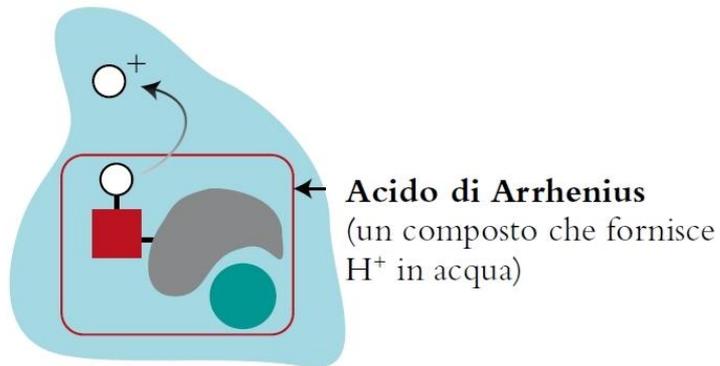


Acidi e basi

Le reazioni acido-base sono tra le più importanti reazioni chimiche, soprattutto in soluzione (ad esempio, per le reazioni fondamentali in ambito biologico...).

Definizione di acidi e basi secondo Arrhenius:

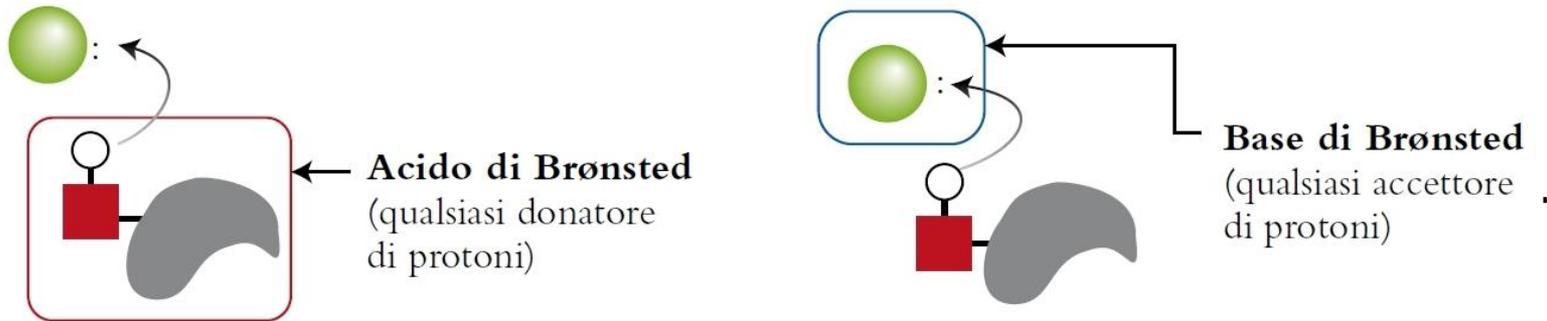
Secondo Arrhenius, un acido è una sostanza in grado di aumentare la concentrazione di ioni H^+ in una soluzione acquosa. Una base è una sostanza in grado di aumentare la concentrazione di ioni OH^- .



Nella teoria di Arrhenius, gli acidi e le basi sono **forti o deboli** a seconda di quanto sono in grado di aumentare la concentrazione di ioni H^+ , per gli acidi, oppure OH^- per le basi.

Definizione di acidi e basi secondo Brønsted-Lowry:

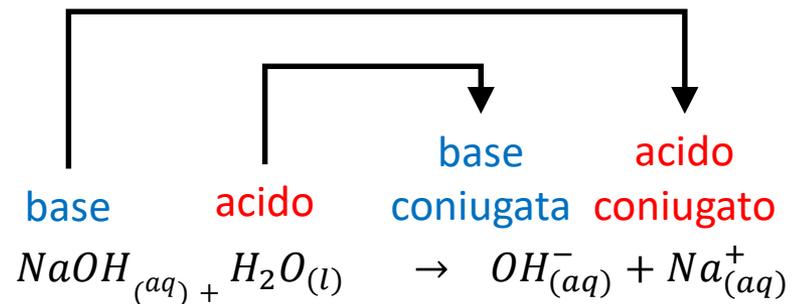
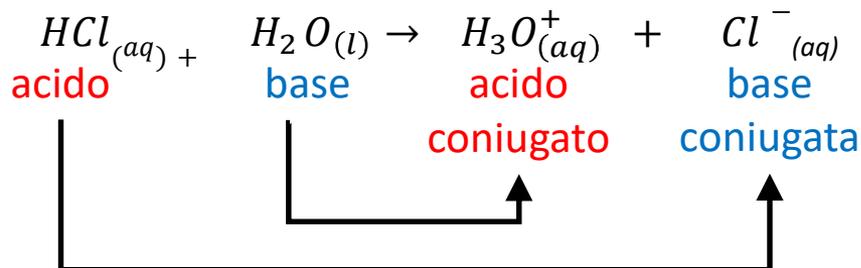
Secondo la teoria di Brønsted-Lowry, un acido è una sostanza in grado di donare un protone (H^+) ad un'altra sostanza che, comportandosi da base, lo accetta.



Per comportarsi da base, una sostanza deve possedere una coppia solitaria in grado di legare un protone.

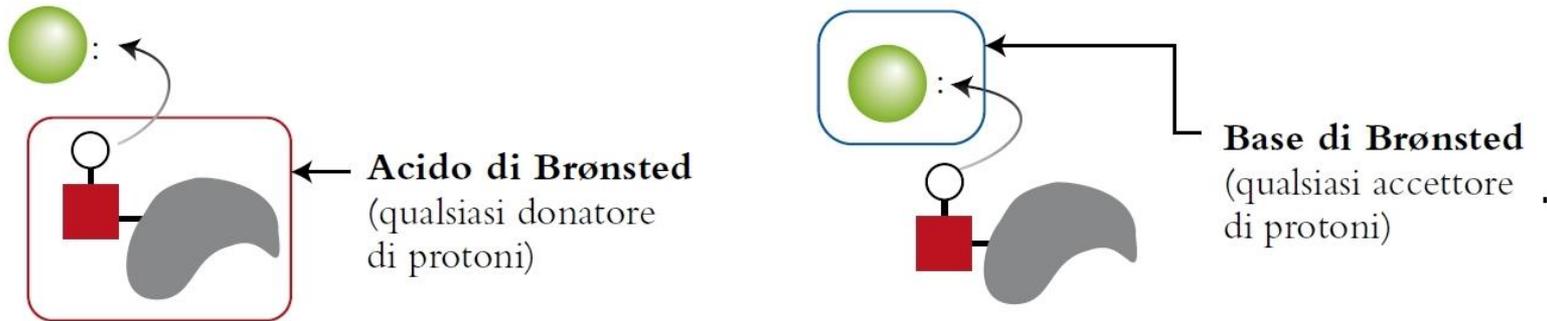
In base a questa teoria si creano coppie di composti che differiscono per la presenza o meno di un protone (H^+) e che vengono chiamate **coppie coniugate acido-base**.

Ad esempio:

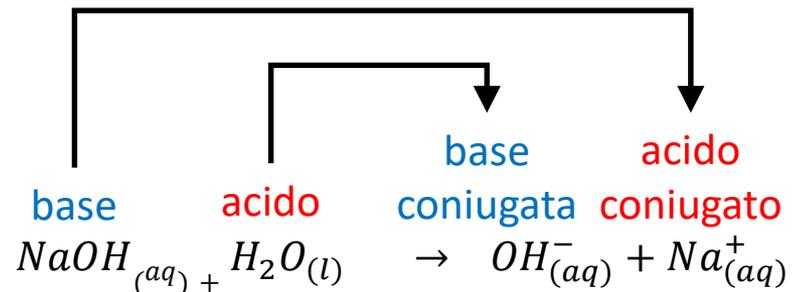
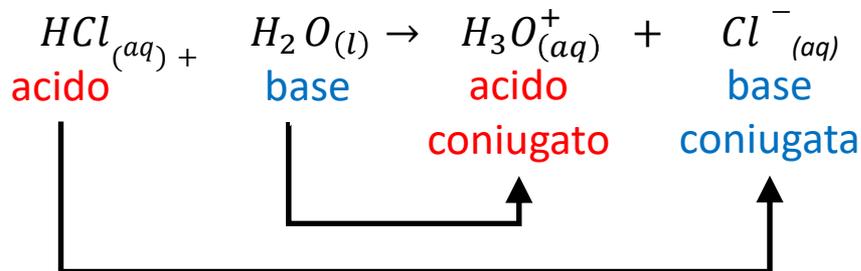


Definizione di acidi e basi secondo Brønsted-Lowry:

Secondo la teoria di Brønsted-Lowry, un acido è una sostanza in grado di donare un protone (H^+) ad un'altra sostanza che, comportandosi da base, lo accetta.



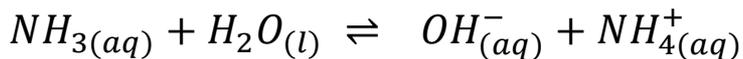
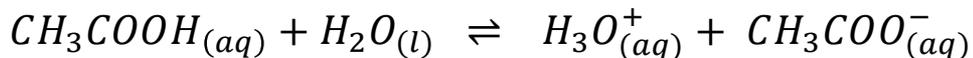
Per comportarsi da base, una sostanza deve possedere una coppia solitaria in grado di legare un protone. In base a questa teoria si creano coppie di composti che differiscono per la presenza o meno di un protone (H^+) e che vengono chiamate **coppie coniugate acido-base**.



HCl è un acido forte in soluzione acquosa, ma è praticamente indissociato in benzene, un solvente organico. Questo perché l'acqua può comportarsi da base ed acquistare il protone ceduto da HCl, il benzene non ha nessuna proprietà basica e non c'è cessione di protone

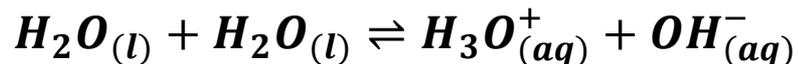
Equilibrio di autoprotolisi dell'acqua

L'acqua si comporta sia da accettore di protoni (base, nella prima reazione) che da donatore di protoni (acido, nella seconda reazione):



Specie che come l'acqua possono comportarsi sia da acidi che da base vengono definite **anfiprotiche**.

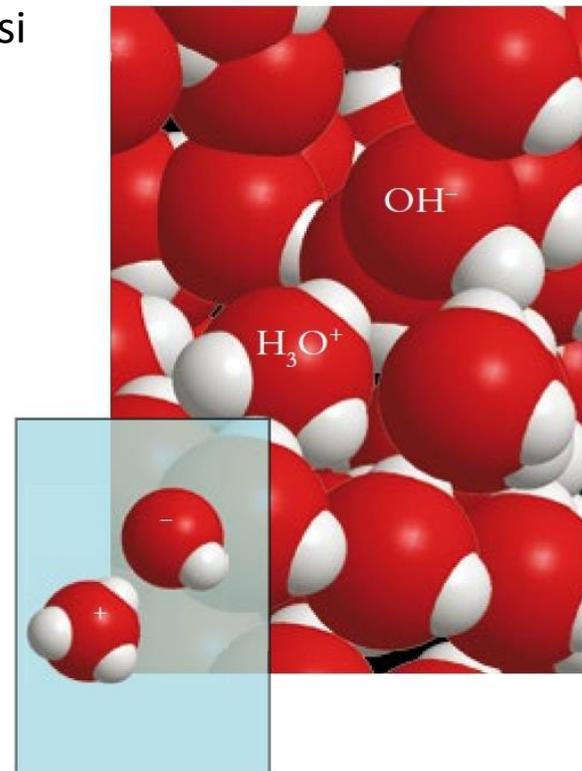
L'acqua può comportarsi in questo modo anche quando si trova da sola:



La **reazione di autoprotolisi dell'acqua** è una reazione con una costante bassa, ovvero molto spostata verso i reagenti. La costante di questa reazione (o **prodotto ionico dell'acqua**) alla temperatura di 25°C è pari a:

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

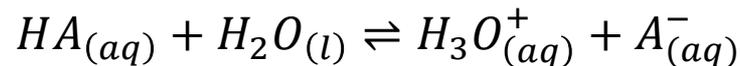
(La concentrazione dell'acqua nello stato liquido è costante e viene inclusa nella costante di autoprotolisi.)



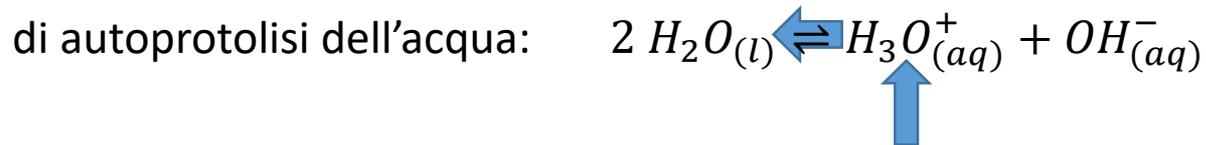
- In base alla reazione d'equilibrio di autoprotolisi, in una soluzione di acqua pura, le concentrazioni di **ioni idrossonio** (H_3O^+) e di **ioni ossidrilici** (OH^-) devono essere pari, considerando che il rapporto stechiometrico tra queste specie è 1 : 1.

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

- Quando un acido viene aggiunto ad una soluzione acquosa, la **reazione di ionizzazione acida** aumenta la concentrazione degli ioni idrossonio:

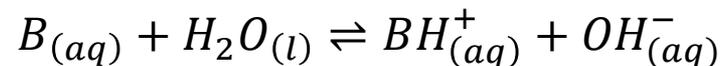


L'aumento degli ioni idrossonio causano a loro volta una variazione nell'equilibrio di autoprotolisi dell'acqua:



A causa di questa variazione, accanto all'aumento di ioni idrossonio si ha una diminuzione degli ioni ossidrilici, in modo tale da mantenere invariato il prodotto ionico dell'acqua.

- Quando una base viene aggiunta alla soluzione acquosa, la **reazione di ionizzazione basica** aumenta la concentrazione di ioni ossidrilici:



Come sopra, l'aumento degli ioni ossidrilici causa uno spostamento della reazione di autoprotolisi e una diminuzione degli ioni idrossonio in soluzione.

Scala di pH e pOH

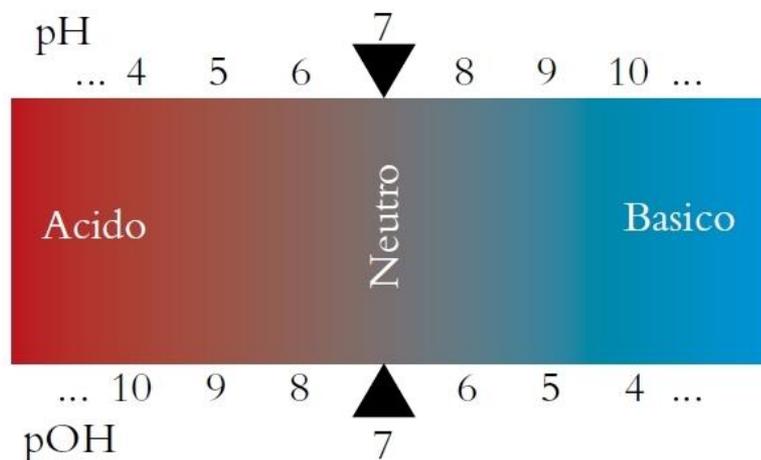
Per indicare la concentrazione degli ioni idrossonio e degli ioni ossidrili, è comodo utilizzare i valori di pH e pOH rispettivamente.

Il **pH** è definito come il **logaritmo negativo della concentrazione degli ioni H_3O^+** :

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

Il **pOH** è definito come il **logaritmo negativo della concentrazione degli ioni OH^-** :

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



In base all'equazione del prodotto ionico dell'acqua:

$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

$$-\log(10^{-14}) = -\log[H_3O^+] - \log[OH^-]$$

$$14 = pH + pOH \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

Per una soluzione, i valori di pH e pOH sono generalmente compresi tra 0 e 14, ma possono anche assumere valori maggiori di 14 o minori di 0.

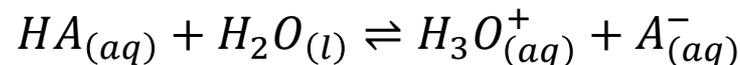
Una soluzione con pH pari a 7 è detta neutra; se il pH è inferiore a 7 la soluzione è acida, mentre se è superiore la soluzione è detta basica.

Reazioni di ionizzazione di acidi e basi in acqua

$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 1.0 \cdot 10^{-14} \quad pH + pOH = 14$$

REAZIONE DI IONIZZAZIONE DI UN ACIDO

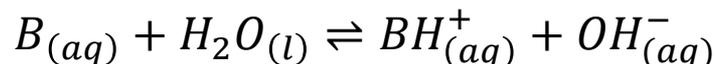
Abbiamo visto che l'aggiunta di un acido ad una soluzione acquosa incrementa il numero degli ioni H_3O^+ :



All'aumentare degli ioni idrossonio, diminuisce il logaritmo negativo della loro concentrazione (il pH): $[H_3O^+] > [OH^-]$ e $pH < 7$; $pOH > 7$

REAZIONE DI IONIZZAZIONE DI UNA BASE

L'aggiunta di una base ad una soluzione acquosa incrementa il numero degli ioni ossidrile OH^- :



All'aumentare degli ioni ossidrile, diminuisce il logaritmo negativo della loro concentrazione (il pOH): $[OH^-] > [H_3O^+]$ e $pH > 7$; $pOH < 7$

Acidi e basi forti

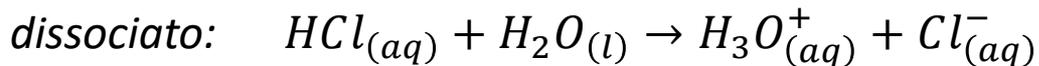
Acidi e basi possono essere classificati come forti o deboli, a seconda del grado di ionizzazione che producono in una soluzione acquosa.

Gli **acidi e basi forti** sono elettroliti forti, completamente dissociati in soluzione.

- Per un generico acido forte HA : $HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H_3O^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$

Essendo la reazione di ionizzazione completa, la concentrazione degli ioni idrossonio è pari alla concentrazione iniziale dell'acido.

Un esempio di acido forte è l'acido cloridrico che in soluzione è totalmente

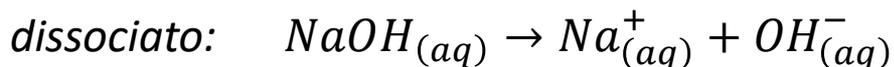


Per una soluzione 0.01 M: $[H_3O^+] = 0.01 \text{ mol/L}$ e $pH = -\log[H_3O^+] = 2$

- Per una generica base forte B : $B_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow OH^-_{(aq)} + BH^+_{(aq)}$

Essendo la reazione di ionizzazione completa, la concentrazione degli ioni ossidrilici è pari alla concentrazione iniziale della base.

Un esempio di base forte è l'idrossido di sodio che in soluzione è totalmente



Per una soluzione 0.01 M: $[OH^-] = 0.01 \text{ mol/L}$ e $pOH = -\log[OH^-] = 2$

Quindi: $[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{0.01} = 10^{-12}$ e $pH = 14 - pOH = 12$

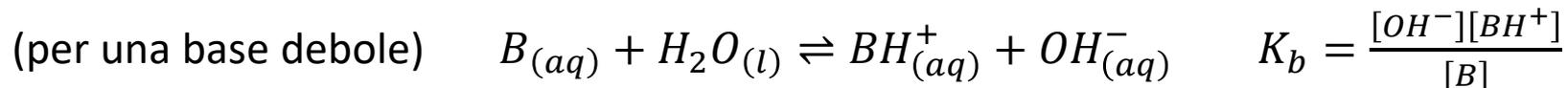
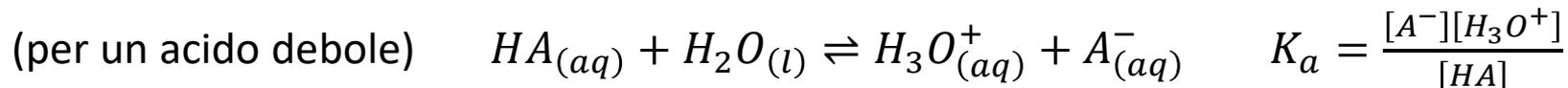
Esempio: Calcolare il pH di una soluzione di acido nitrico (acido forte) di concentrazione 0.0015 mol/L.

Esempio: Calcolare la concentrazione di acido cloridrico (forte) necessaria per ottenere una soluzione con un pH pari a 3.50.

Esempio: Che massa di idrossido di sodio è necessario sciogliere in 1.00 L di soluzione acquosa per ottenere una soluzione con un pH di 12.5?

Acidi e basi deboli

Gli acidi e basi deboli sono solo parzialmente ionizzati in soluzione. La reazione di ionizzazione è una reazione all'equilibrio, di cui la costante di equilibrio è:



Per le specie deboli, le costanti di ionizzazione K_a o K_b sono minori di 1.

Acid		$K_a =$	$pK_a =$	
Iodic acid	$HIO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + IO_3^-$	1.6×10^{-1}	0.80	
Chlorous acid	$HClO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + ClO_2^-$	1.1×10^{-2}	1.96	
Chloroacetic acid	$HC_2H_2ClO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2H_2ClO_2^-$	1.4×10^{-3}	2.85	
Nitrous acid	$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^-$	7.2×10^{-4}	3.14	
Hydrofluoric acid	$HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$	6.6×10^{-4}	3.18	
Formic acid	$HCHO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CHO_2^-$	1.8×10^{-4}	3.74	
Benzoic acid	$HC_7H_5O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_7H_5O_2^-$	6.3×10^{-5}	4.20	
Hydrazoic acid	$HN_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + N_3^-$	1.9×10^{-5}	4.72	
Acetic acid	$HC_2H_3O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2H_3O_2^-$	1.8×10^{-5}	4.74	
Hypochlorous acid	$HOCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OCl^-$	2.9×10^{-8}	7.54	
Hydrocyanic acid	$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$	6.2×10^{-10}	9.21	
Phenol	$HOC_6H_5 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_6H_5O^-$	1.0×10^{-10}	10.00	
Hydrogen peroxide	$H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO_2^-$	1.8×10^{-12}	11.74	

* Acidi e basi forti hanno costanti di equilibrio con un valore molto alto.

** Il pK_a è definito come: $pK_a = -\log(K_a)$

Per un acido debole, la concentrazione di ioni idrossonio in soluzione può essere calcolata analizzando l'equilibrio di ionizzazione dell'acido.

Ad esempio: per una soluzione 0.1 M di acido fluoridrico, un acido debole con costante $K_a = 6.6 \cdot 10^{-4}$, il pH può essere calcolato da:

[]	$HF_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + F^-_{(aq)}$			
I	0.1 mol/L		$[H_3O^+]_w$	-
C	-x		+x	+x
E	(0.1 - x)		$x + [H_3O^+]_w$	x

$[H_3O^+]_w$ è la concentrazione di ioni idrossonio che derivano dalla reazione di autoprotolisi dell'acqua, pari a 10^{-7} mol/L in acqua pura.

Come visto in precedenza, l'aggiunta di un acido sposta la reazione di autoprotolisi dell'acqua verso i reagenti: $2 H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$ facendo diminuire il valore di $[H_3O^+]_w$ all'equilibrio.

Possiamo trascurare il valore di concentrazione di ioni idrossonio che derivano dall'acqua, approssimando i valori:

[]	$HF_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + F^-_{(aq)}$			
I	0.1 mol/L		$[H_3O^+]_w$	-
C	-x		+x	+x
E	(0.1 - x)		$\approx x$	x

$$K_a = \frac{[F^-][H_3O^+]}{[HF]} = \frac{x^2}{(0.1 - x)}$$

$$[H_3O^+] = x$$

Allo stesso modo, per una base debole, possiamo calcolare la concentrazione di ioni ossidrilici in soluzione dall'equilibrio di ionizzazione della base e, da questa, calcolare la concentrazione di ioni idrossonio.

Ad esempio: per una soluzione 0.1 M di ammoniaca, $K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$

[]	$NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH_4^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$			
I	0.1 mol/L		-	$[OH^-]_w$
C	-x		+x	+x
E	(0.1 - x)		x	$x + [OH^-]_w$

$[OH^-]_w$ è la concentrazione di ioni ossidrilici che derivano dalla reazione di autoprotolisi dell'acqua, pari a 10^{-7} mol/L in acqua pura.

L'aggiunta di una base sposta la reazione di autoprotolisi dell'acqua verso i reagenti:



Possiamo trascurare il valore di concentrazione di ioni ossidrilici all'equilibrio:

[]	$NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH_4^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$			
I	0.1 mol/L		-	$[OH^-]_w$
C	-x		+x	+x
E	(0.1 - x)		x	$\approx x$

$$K_b = \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3]} = \frac{x^2}{(0.1 - x)}$$

$$[OH^-] = x$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{x}$$

Esempio: Determinare il pH di una soluzione di metilamina (CH_3NH_2), una base debole con pK_b pari a 3.30, con concentrazione pari a 1.10 mol/L.

I				
C				
E				

Esempio: Calcolare la concentrazione di acido acetico (CH_3COOH , $K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$) necessaria per ottenere una soluzione con pH di 3.0.

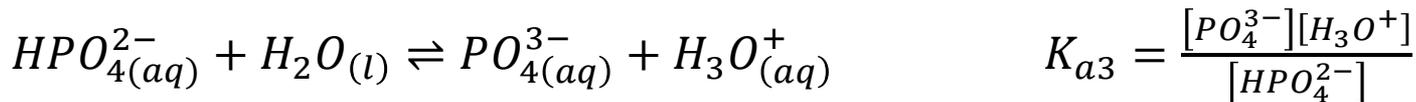
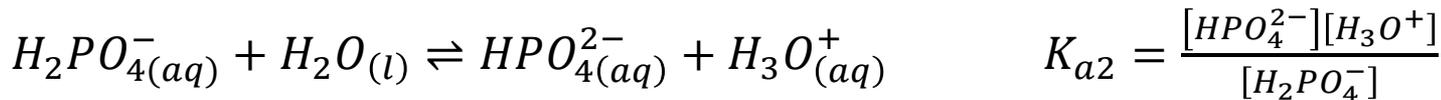
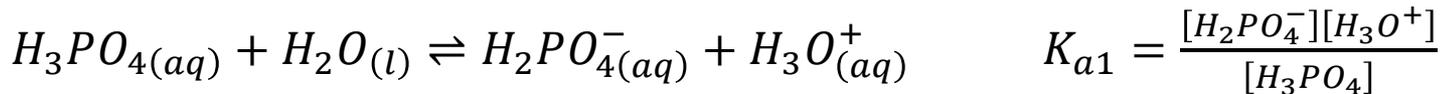
I				
C				
E				

Acidi poliprotici

Gli acidi poliprotici sono acidi che possono subire più reazioni di ionizzazione. Tra questi, H_2SO_4 è un acido biprotico, mentre H_3PO_4 è un acido triprotico.

Nel caso di acidi poliprotici, possiamo definire più di una costante di ionizzazione acida, corrispondenti rispettivamente alla prima, alla seconda, ed eventualmente alla terza reazione di ionizzazione.

Ad esempio, per l'acido fosforico:



Le costanti delle ionizzazioni successive sono sempre minori, in quanto la dissociazione di un protone da una specie con carica negativa è meno favorita della dissociazione da una specie neutra: $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$

Esistono anche basi che possono subire più dissociazioni basiche.

Esempio: Calcolare il pH di una soluzione di acido fosforico 0.8 M. Le costanti di dissociazione acida per l'acido fosforico sono: $K_{a1} = 7.1 \cdot 10^{-3}$; $K_{a2} = 6.3 \cdot 10^{-8}$; $K_{a3} = 4.2 \cdot 10^{-13}$.

I				
C				
E				

I				
C				
E				