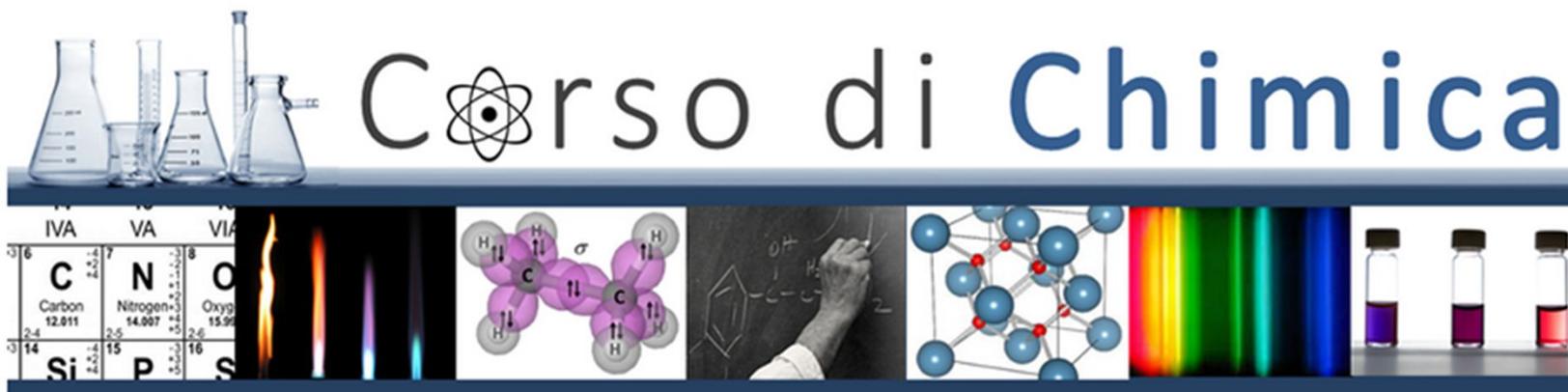




UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI DI TRIESTE

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

Dipartimento di Ingegneria ed Architettura



docente

Alois Bonifacio

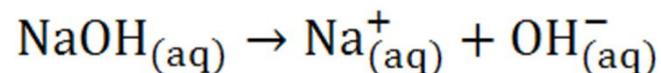
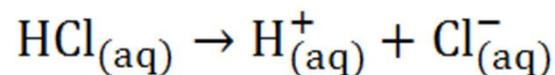
(abonifacio@units.it)

Università di Trieste
2020-21
A. A.

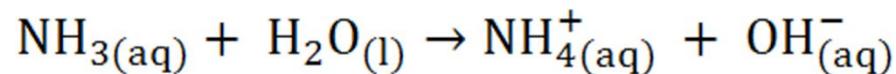
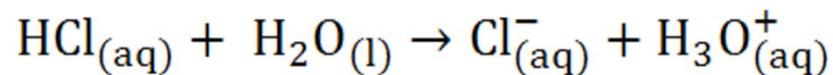
Equilibri acido-base

acidi e basi: definizioni

Arrhenius (1887) un **acido** è una sostanza che contiene H ed in acqua si dissocia producendo ioni H^+ ed anioni;
una **base** è una sostanza che contiene ioni OH^- ed in acqua si dissocia producendo ioni OH^- e cationi;

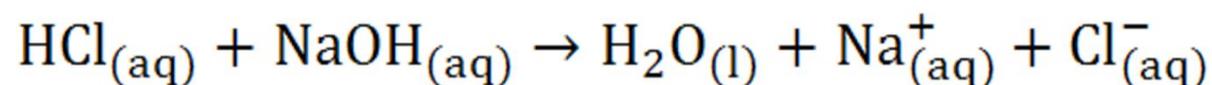
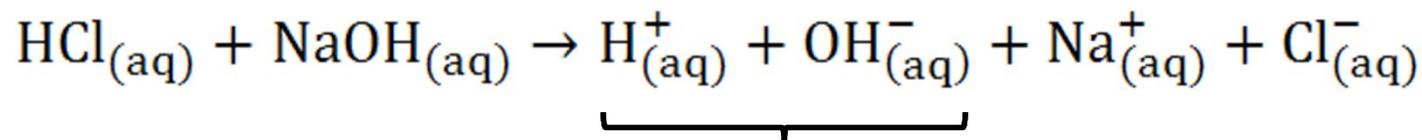


Brønsted-Lowry (1923) un **acido** è una sostanza capace di donare ioni H^+ ad un altro ione/molecola;
una **base** è una sostanza capace di accettare ioni H^+ ad un altro ione/molecola;



acidi e basi: definizioni

per Arrhenius reazione acido-base = “neutralizzazione”
con formazione di **un sale** e acqua



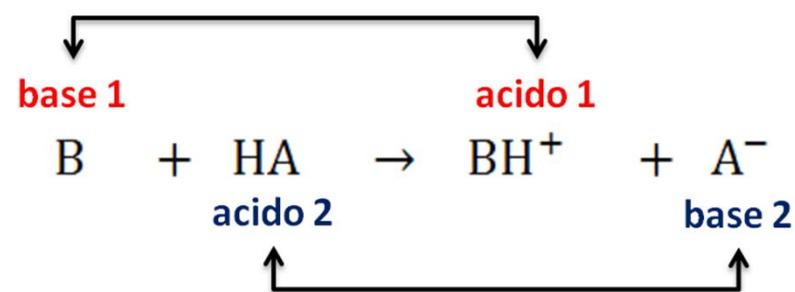
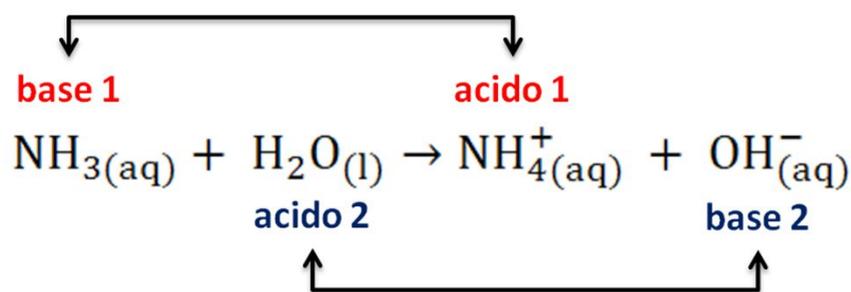
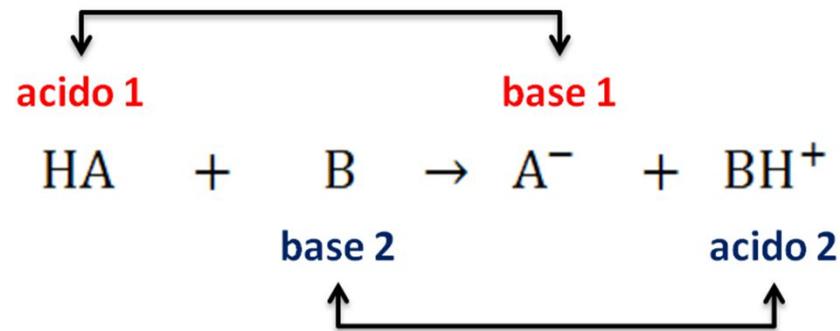
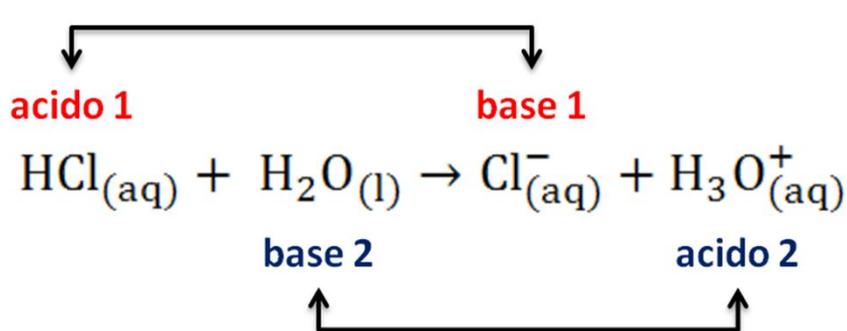
problemi con la definizione di Arrhenius:

- *definizione non si applica a basi come NH_3*
- *si applica soltanto a sistemi acquosi (i.e. in cui il solvente è l'acqua)*

acidi e basi: definizioni

per Brønsted-Lowry reazione acido-base = trasferimento H^+

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



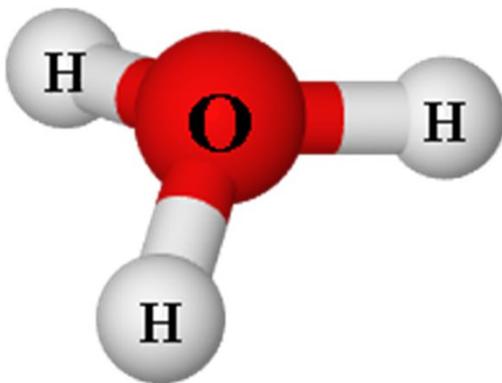
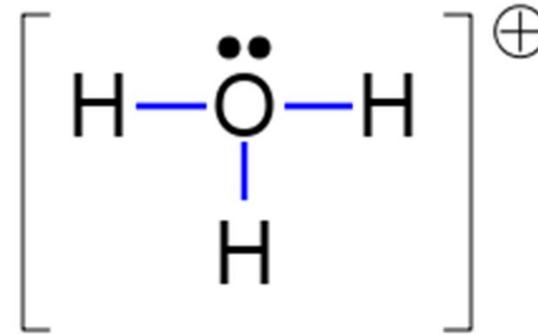
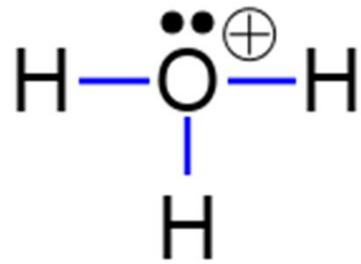
concetto coppia coniugata acido-base

vantaggio: H^+ può essere scambiato anche in ambiente non acquosi

A. A.
2020-21
Università Trieste

struttura di H^+ in H_2O

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



Catione ossonio
o
Ione idrossonio

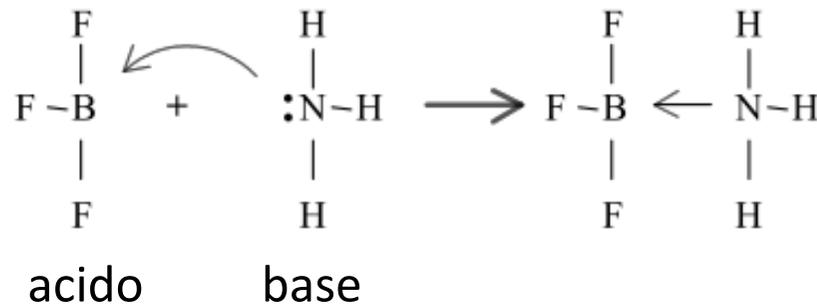
A. A.
2020-21
Università di Trieste

acidi e basi secondo Lewis

Lewis (1923) una **base** è una sostanza capace di donare una coppia solitaria di elettroni;
un **acido** è una sostanza capace di accettare una coppia solitaria di elettroni;

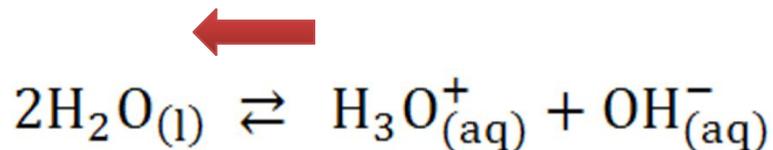
Anche NH_3 e H_2O sono basi di Lewis,
mentre H^+ è un acido di Lewis

Esempio:



auto-protolisi (o auto-ionizzazione) dell'H₂O

slides
delle lezioni
BONIFACIO



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

“prodotto ionico”
dell’acqua



valore della costante di
equilibrio molto basso

esempio: se $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{-11}$

$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ soluzione **acida** (*per aggiunta acido*)

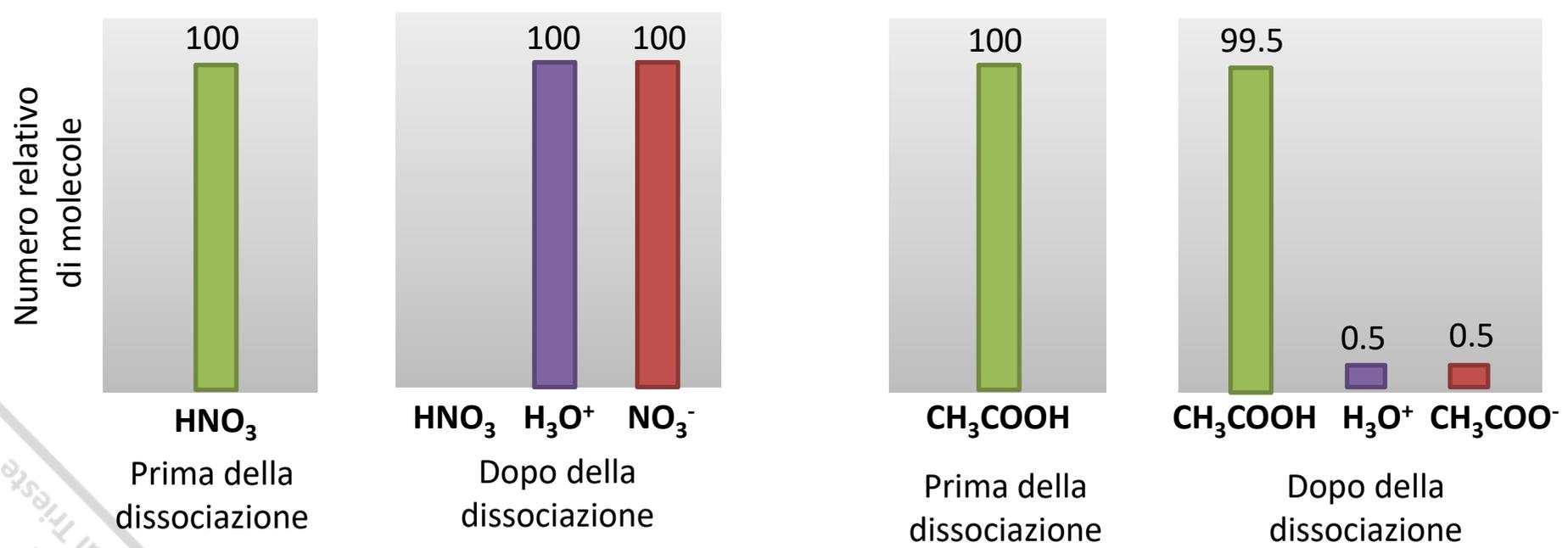
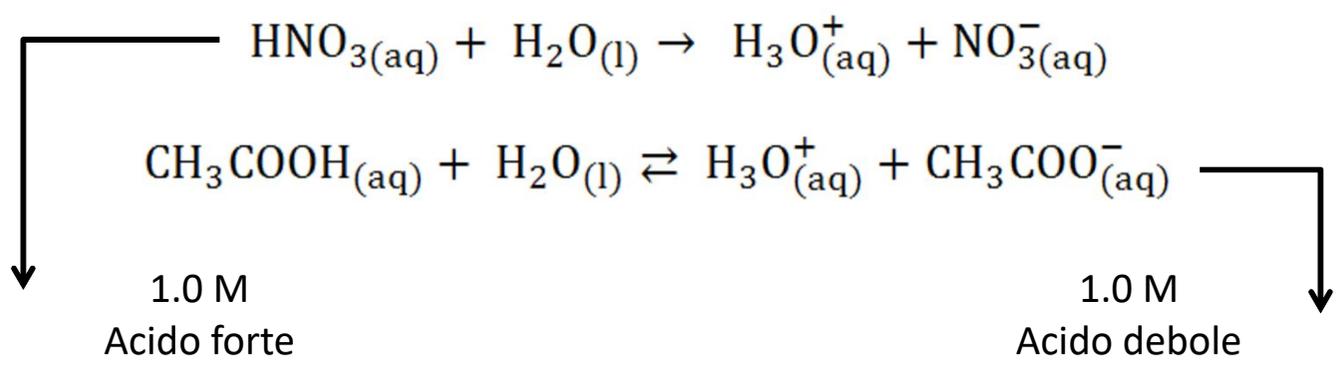
$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$ soluzione **basica** (*per aggiunta base*)

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

A.A.
2020-21
Università di Trieste

acidi e basi forti e deboli

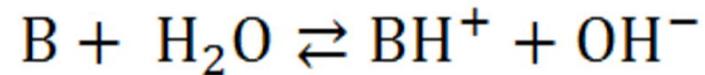
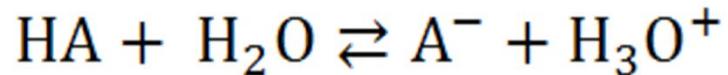
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



A.A. 2020-21
Università di Trieste

costanti acide (K_a) e basiche (K_b)

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



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

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

“costante acida”

costante di ionizzazione (o idrolisi) acida

“costante basica”

costante di ionizzazione (o idrolisi) basica



sono costanti di equilibrio:

danno una misura della “forza” di un acido o base
rispetto alla reazione con H_2O (concetto relativo)

A.A.
2020-21
Università di Trieste

costanti acide (K_a) e basiche (K_b)

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

Acidi forti

HCl, HBr, HI

HNO₃

H₂SO₄

HClO₄

Basi forti

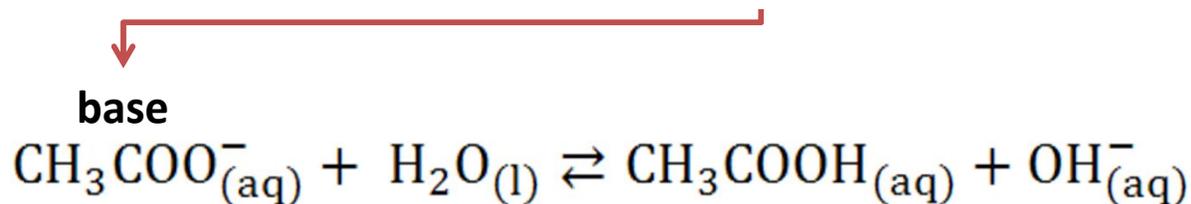
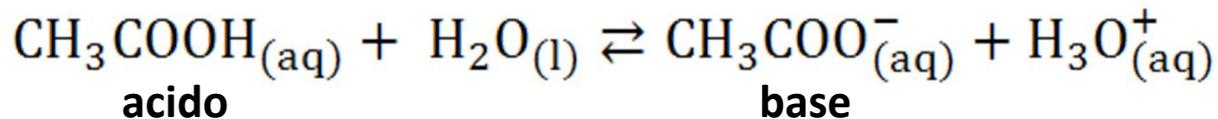
Idrossidi dei metalli
del Gruppo IA



acidi e basi forti
a memoria !!!

A. A.
2020-21
Università di Trieste

relazione tra K_a e K_b per coppie coniugate



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$K_a \cdot K_b = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \cdot \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

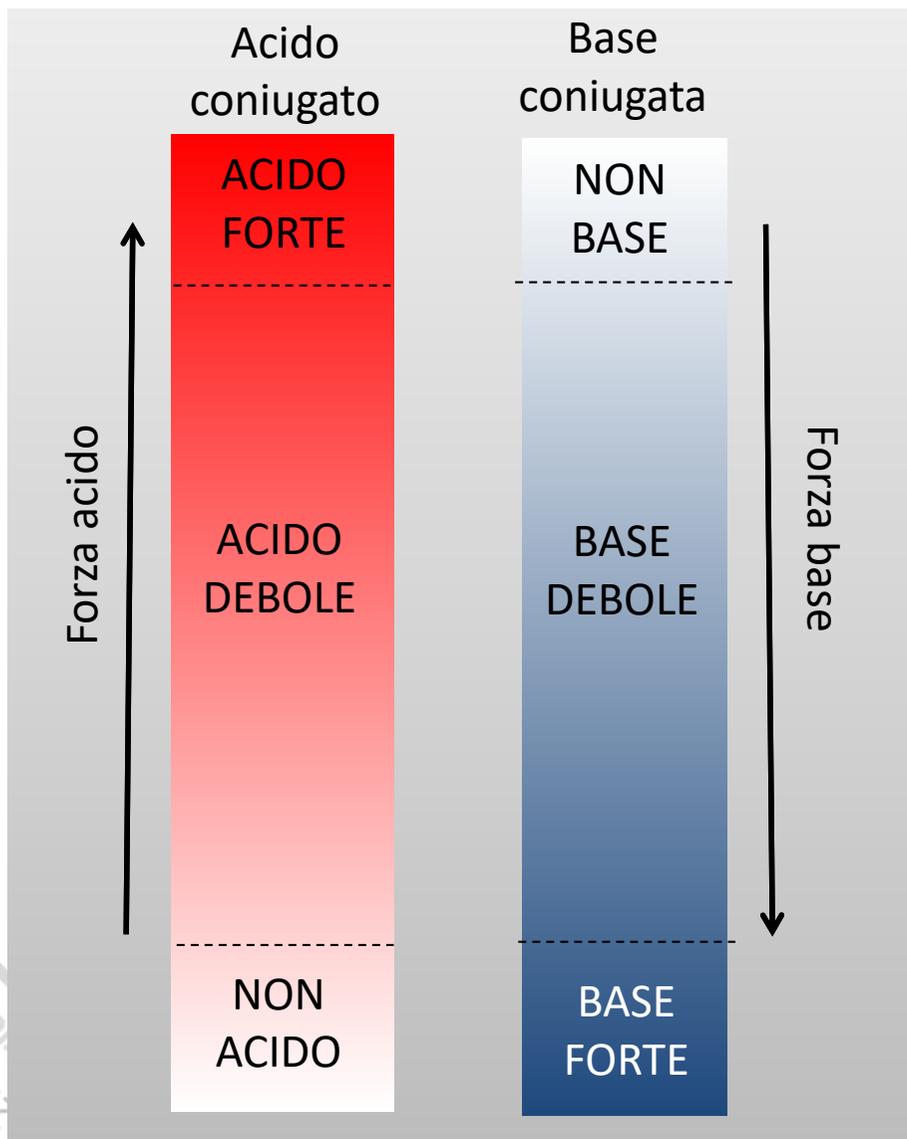
$$K_a \cdot K_b = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$$

(validità generale)

- tanto più forte l'acido,
tanto più debole la base
- tanto più forte la base,
tanto più debole l'acido

relazione tra K_a e K_b per coppie coniugate

slides
delle lezioni
A. A. UNIFACIO

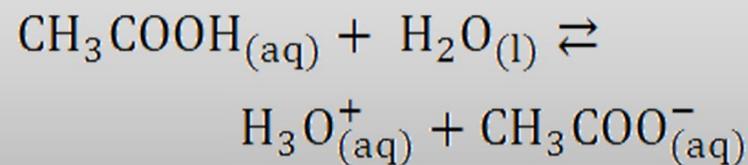


$$K_a \cdot K_b = K_w$$

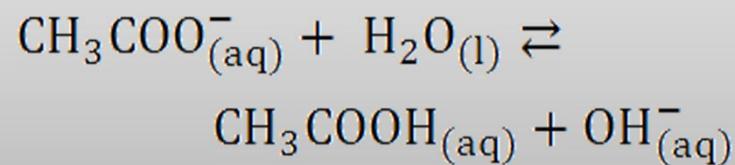
per la coppia



$$K_a = 1.75 \cdot 10^{-5}$$



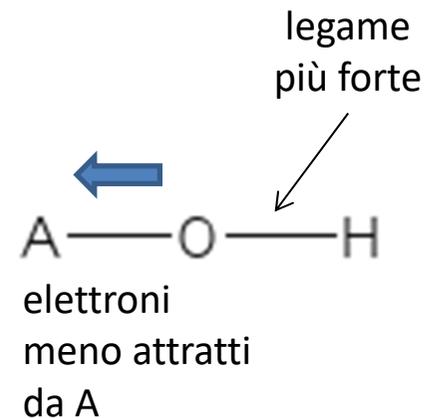
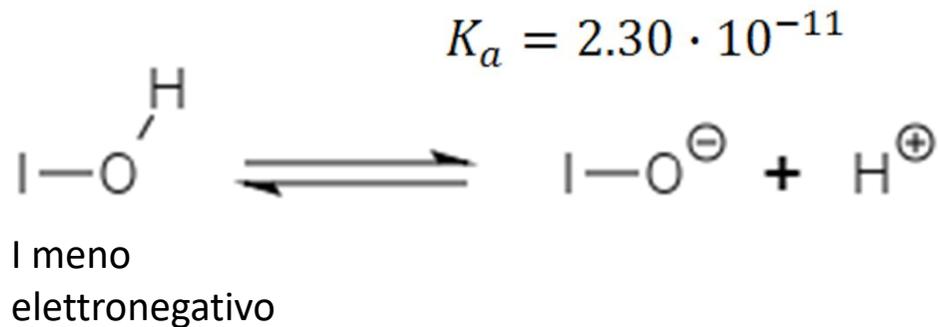
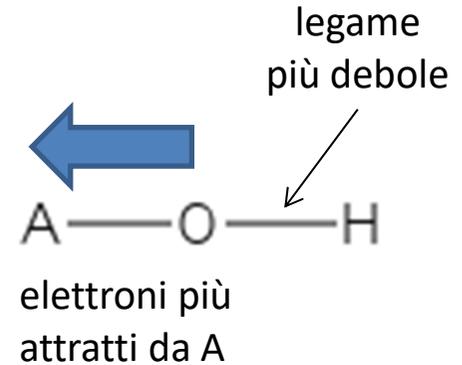
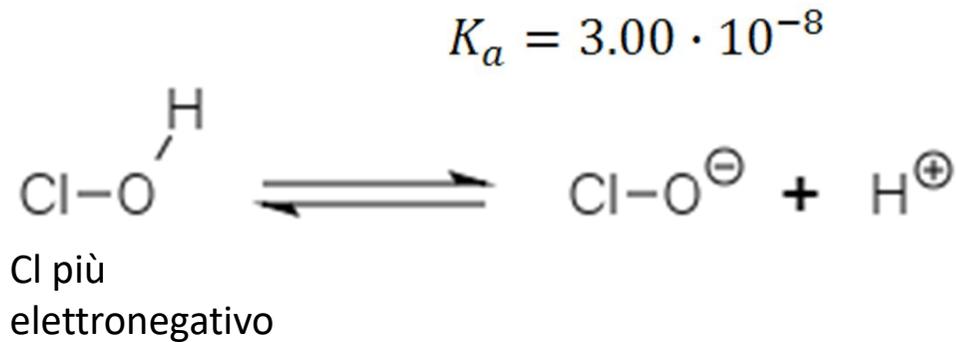
$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = 5.71 \cdot 10^{-10}$$



Univer
2020
A. A.

struttura e K_a

ossiacidi: effetto elettronegatività sulla K_a



pH o pOH

pH

il logaritmo in base 10, cambiato di segno, del numero che esprime la concentrazione molare degli ioni H_3O^+

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

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

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

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

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

proprietà
dei
logaritmi

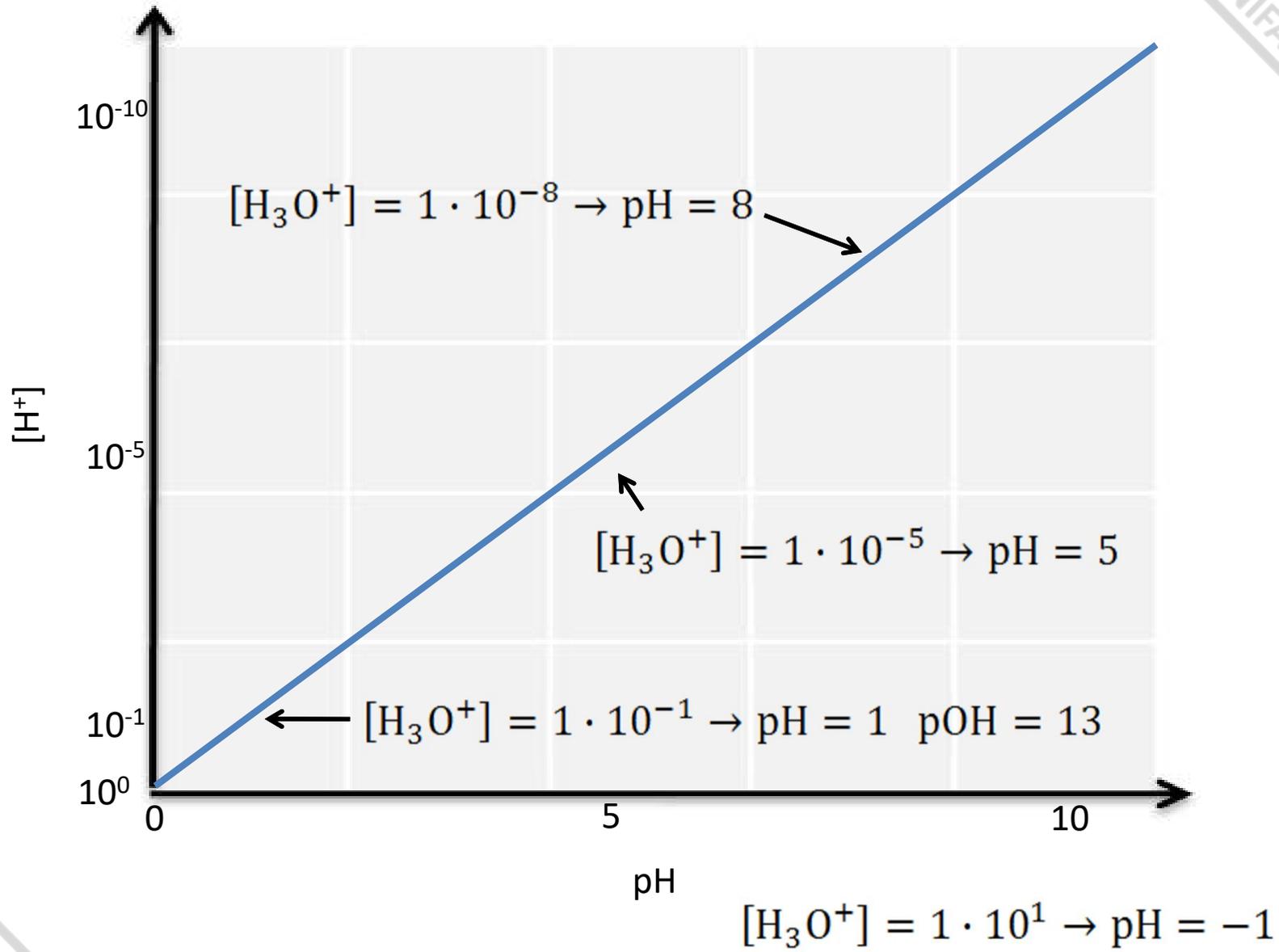


$$(-\log [\text{H}_3\text{O}^+]) + (-\log [\text{OH}^-]) = 14$$

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

pH o pOH

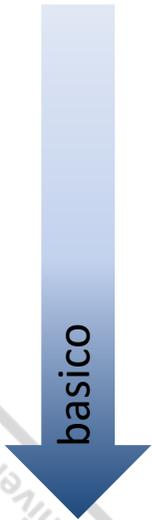
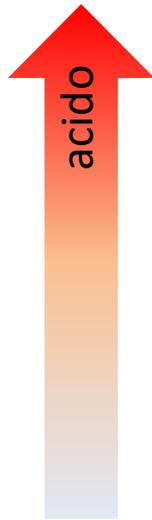
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



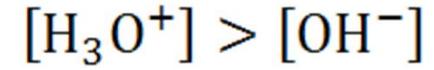
A.A.
2020-21
Università di Trieste

pH o pOH

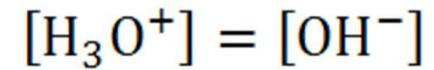
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



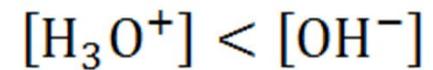
[H ⁺]	pH	pOH	[OH ⁻]
10 ⁻⁰	0	14	10 ⁻¹⁴
10 ⁻¹	1	13	10 ⁻¹³
10 ⁻²	2	12	10 ⁻¹²
10 ⁻³	3	11	10 ⁻¹¹
10 ⁻⁴	4	10	10 ⁻¹⁰
10 ⁻⁵	5	9	10 ⁻⁹
10 ⁻⁶	6	8	10 ⁻⁸
10 ⁻⁷	7	7	10 ⁻⁷
10 ⁻⁸	8	6	10 ⁻⁶
10 ⁻⁹	9	5	10 ⁻⁵
10 ⁻¹⁰	10	4	10 ⁻⁴
10 ⁻¹¹	11	3	10 ⁻³
10 ⁻¹²	12	2	10 ⁻²
10 ⁻¹³	13	1	10 ⁻¹
10 ⁻¹⁴	14	0	10 ⁻⁰



soluzione **acida**



soluzione **neutra**



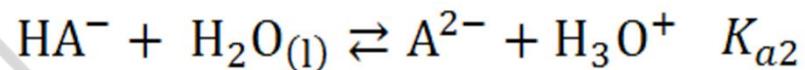
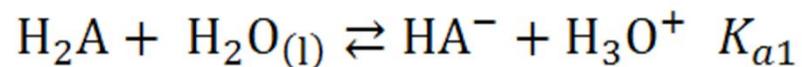
soluzione **basica**

A.A.
2020-21
Università di Trieste

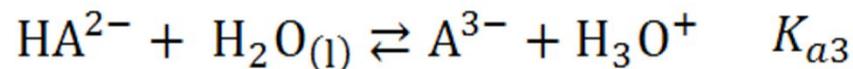
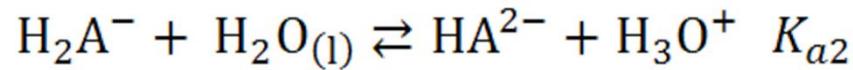
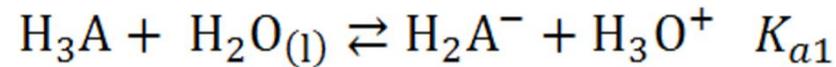
Acidi poliprotici

Acidi poliprotici importanti				
Formula	Nome	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
H ₃ PO ₄	Acido fosforico	$7.4 \cdot 10^{-3}$	$6.2 \cdot 10^{-8}$	$4.8 \cdot 10^{-13}$
H ₂ SO ₄	Acido solforico	> 1	$1.2 \cdot 10^{-2}$	
H ₂ CO ₃	Acido carbonico	$4.3 \cdot 10^{-7}$	$5.6 \cdot 10^{-11}$	
H ₂ S	Acido solfidrico	$1.0 \cdot 10^{-7}$	$1.0 \cdot 10^{-15}$	

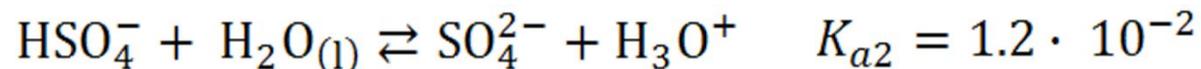
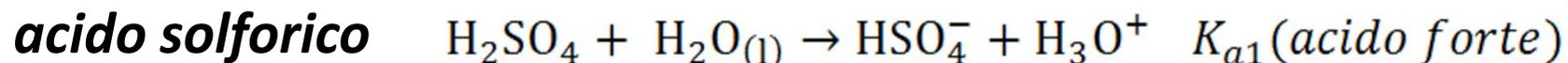
acidi diprotici



acidi triprotici



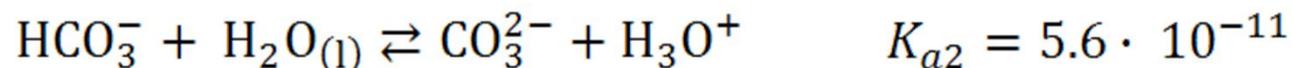
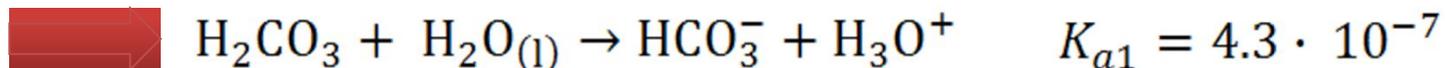
Acidi poliprotici



la maggior parte degli ioni H_3O^+ deriva dalla prima dissociazione

anche quando la prima dissociazione è debole,
il pH si calcola tenendo conto solo della prima dissociazione
(le K_a successive sono sempre più piccole)

acido carbonico



idrolisi salina: pH di soluzioni saline

le soluzioni acquose di sali possono avere pH basici, neutri o acidi
la dissoluzione di un sale può influenzare il pH della soluzione!!!

esempio **idrolisi acida**

*il catione è un acido coniugato
di una base debole*

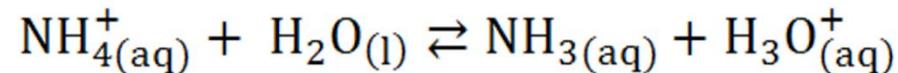
$$K_a = 5.59 \cdot 10^{-10}$$



acido

acido

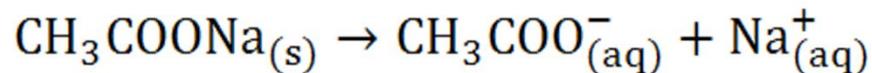
base



esempio **idrolisi basica**

*l'anione è una base coniugata
di un acido debole*

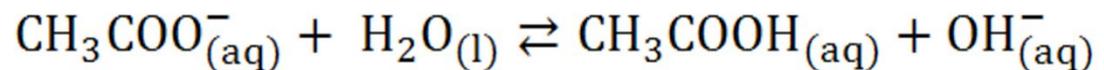
$$K_b = 5.71 \cdot 10^{-10}$$



base

base

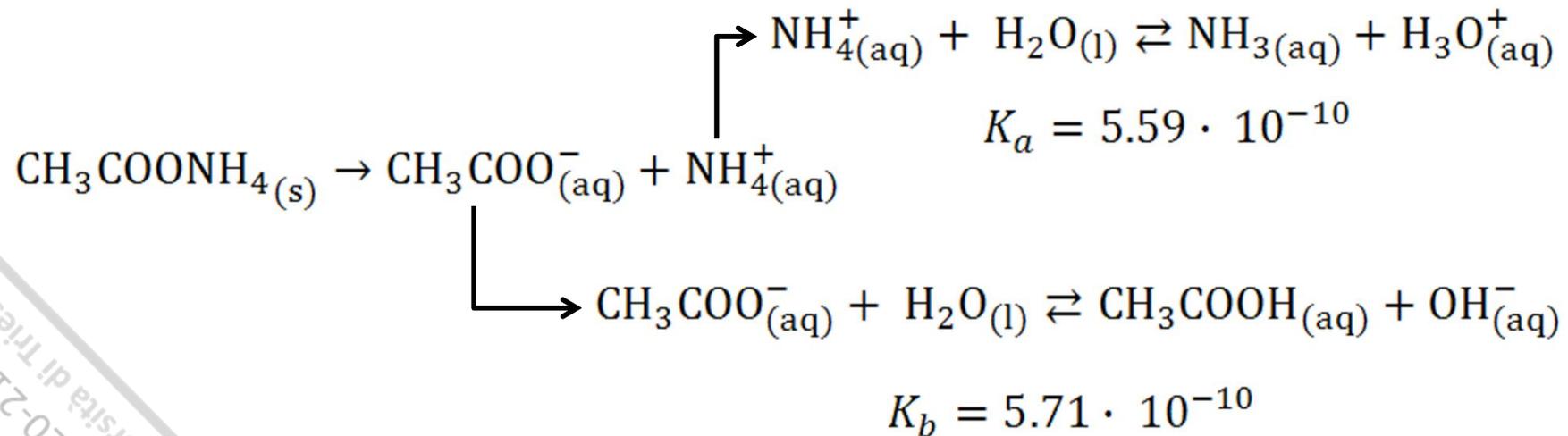
acido



idrolisi salina: pH di soluzioni saline

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

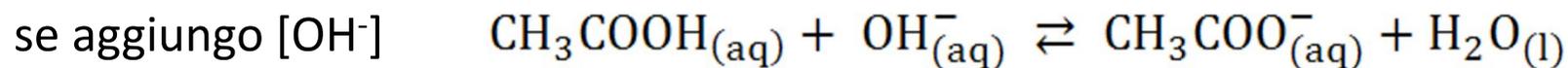
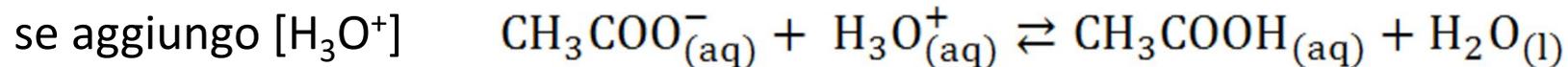
Effetto del catione e dell'anione di un sale sul pH			
Catione	Anione	Soluzione	Esempio
Acido	Neutro	Acida	NH_4NO_3
Neutro	Basico	Basica	Na_2CO_3
Neutro	Neutro	Neutra	NaCl
Acido	Basico	Dipende	$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COOH}$



A. A.
2020-21
Università di Trieste

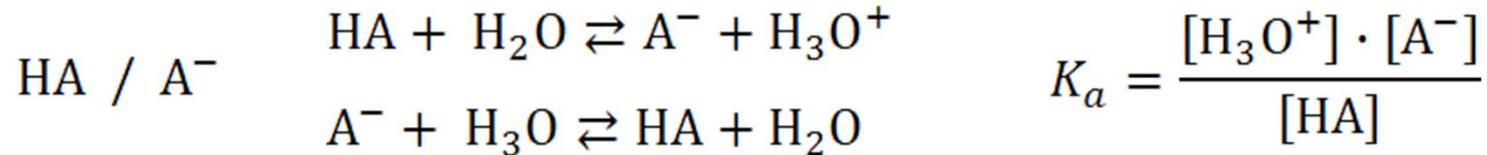
soluzioni tampone

- miscela di acido debole + base coniugata (oppure base debole + acido coniugato)
- hanno la caratteristica di mantenere il ***pH praticamente costante*** per piccole aggiunte di acidi o basi forti



soluzioni tampone

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \approx K_a \cdot \frac{[\text{HA}]_0}{[\text{A}^-]_0} \quad \text{approssimazione!}$$

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log\left(K_a \cdot \frac{[\text{HA}]_0}{[\text{A}^-]_0}\right) = -\log K_a + \log \frac{[\text{A}^-]_0}{[\text{HA}]_0}$$

equazione di
Henderson-Hasselbach
(calcolo pH di un tampone)

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]_0}{[\text{HA}]_0}$$

A. A.
2020-21
Università di Trieste

soluzioni tampone



1 mol CH₃COOH (pK_a = 4.76) + **2 mol** CH₃COONa in **800ml** soluzione. pH?

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = \frac{1 \text{ mol}}{0.8 \text{ l}} = 1.25 \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 = \frac{2 \text{ mol}}{0.8 \text{ l}} = 2.5 \text{ M}$$

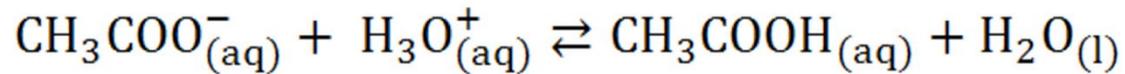
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0} = 4.76 + \log \frac{2.5 \text{ M}}{1.25 \text{ M}} = 5.06$$

(Henderson-Hasselbach)



soluzioni tampone

quanto aumenta il pH (che è di 5.06) per aggiunta di **0.4 mol** di HCl?



approssimando,
la reazione avviene
quantitativamente

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = \frac{1 \text{ mol} + 0.4 \text{ mol}}{0.8 \text{ l}} = 1.75 \text{ M}$$

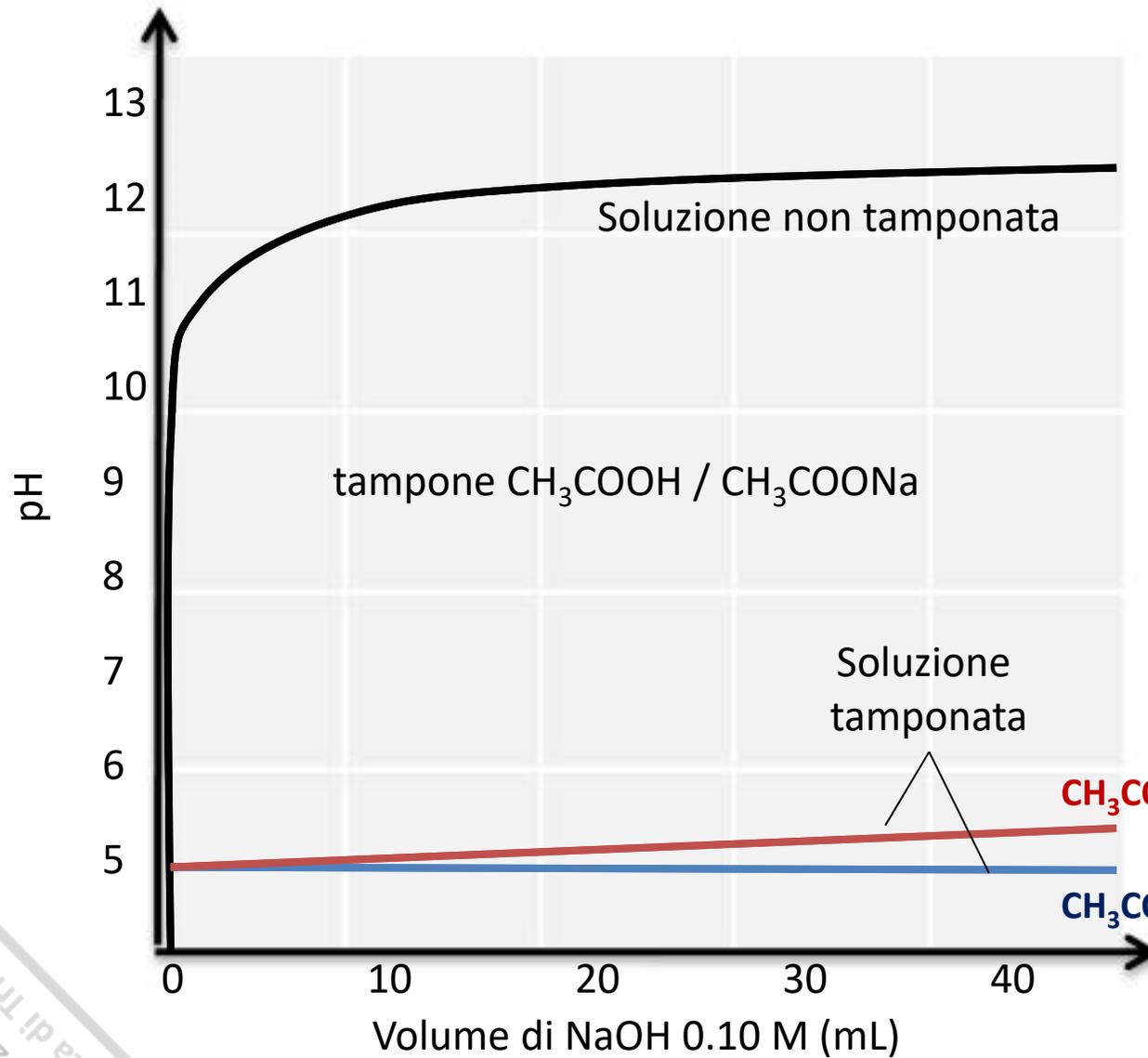
$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 = \frac{2 \text{ mol} - 0.4 \text{ mol}}{0.8 \text{ l}} = 2.00 \text{ M}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0} = 4.76 \cdot \log \frac{2.00 \text{ M}}{1.75 \text{ M}} = 4.82$$

0.4 mol di HCl in 800ml di acqua pura porterebbero il pH a 0.30!!!

potere tamponante

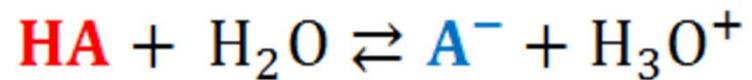
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



- **concentrazione** tampone
- **rapporto** acido/base = 1
- $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$

A.A.
2020-21
Università di Trieste

indicatori di pH



acidi o basi deboli le cui
coppia coniugate hanno
colori diversi

