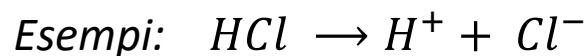
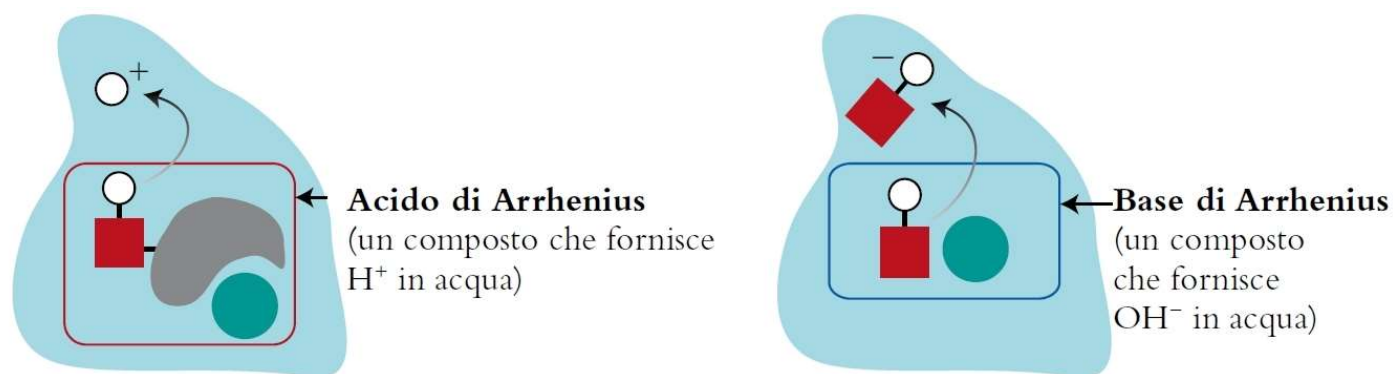


# Acidi e basi

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 rilasciare ioni  $H^+$  in una soluzione. Una base è una sostanza in grado di rilasciare ioni  $OH^-$ .

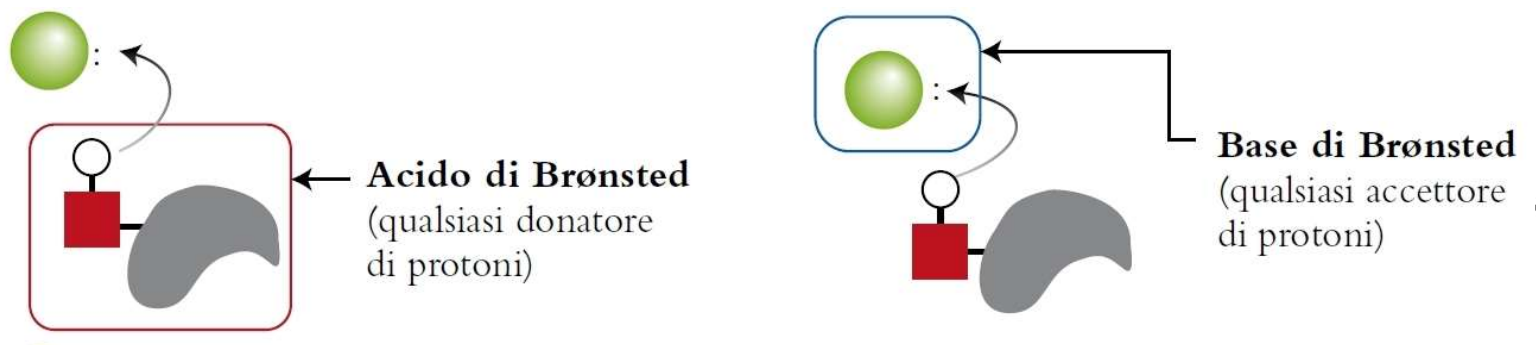


Nella teoria di Arrhenius, gli acidi e le basi sono forti o deboli a seconda di quanto sono in grado di aumentare la concentrazione di ioni  $H^+$ , per gli acidi, oppure  $OH^-$  per le basi.

La teoria di Arrhenius:      (1) vale solo in acqua  
                                         (2) non considera come basi sostanze come  $NH_3$

### 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.

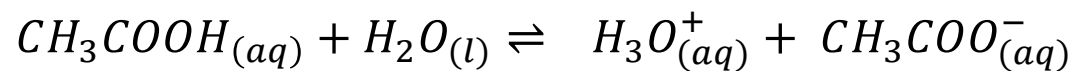


Per comportarsi da acido una sostanza deve avere un idrogeno che può essere donato ad una base.

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:*



acido

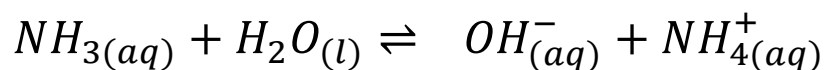
base

acido

base

coniugato

coniugata



base

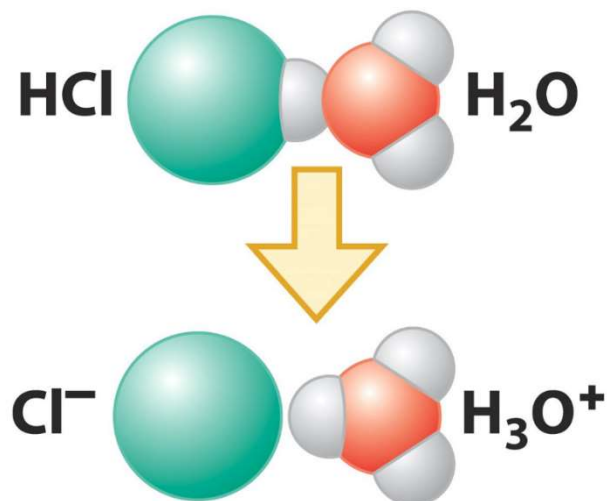
acido

base

acido

coniugata

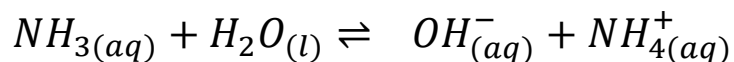
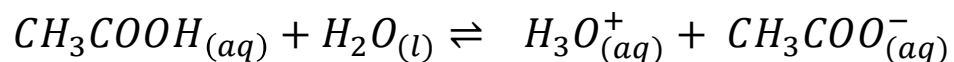
coniugato



**Un acido può essere classificato come tale in base alla sua capacità di donare un protone, ma può comportarsi come tale solo quando si trova in presenza di una sostanza che si comporta da base.**

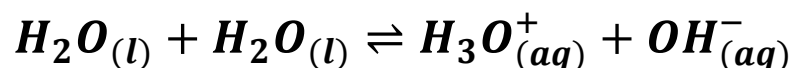
# Equilibrio di autoprotolisi dell'acqua

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**.

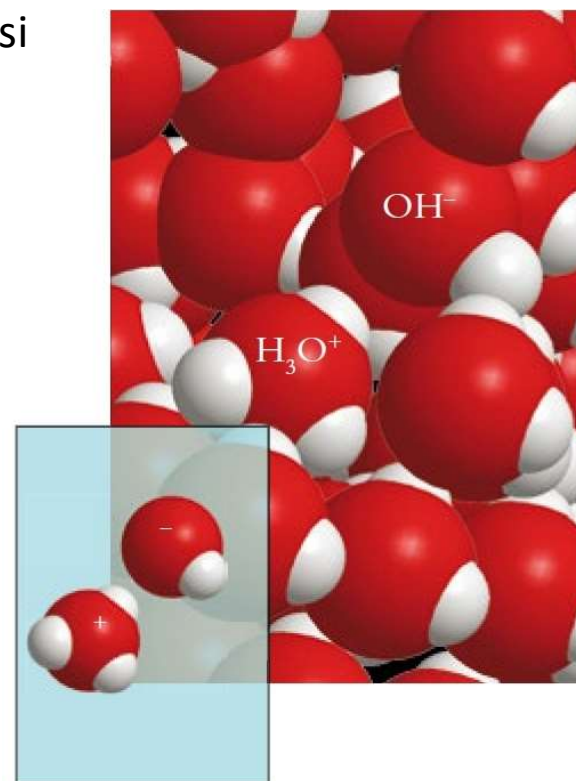
L'acqua può comportarsi in questo modo anche quando si trova da sola:



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:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-14}$$

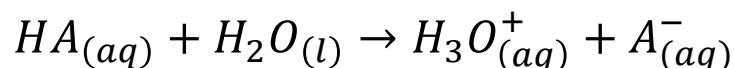
*(La concentrazione dell'acqua nello stato liquido è costante e viene inclusa nella costante di autoprotolisi.)*



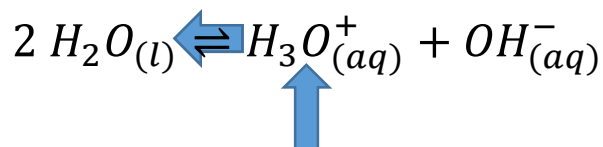
- In base alla reazione d'equilibrio di autoprotolisi, in acqua pura, le concentrazioni di **ioni idrossonio** ( $H_3O^+$ ) e di **ioni idrossido** ( $OH^-$ ) devono essere pari, considerando che il rapporto stechiometrico tra queste specie è 1 : 1.

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

- Quando un acido viene aggiunto all'acqua pura, la **reazione di ionizzazione acida** aumenta la concentrazione degli ioni idrossonio:

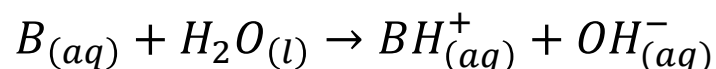


L'aumento degli ioni idrossonio causano a loro volta una variazione nell'equilibrio di autoprotolisi dell'acqua:



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

- Quando una base viene aggiunta all'acqua, la **reazione di ionizzazione basica** aumenta la concentrazione di ioni idrossido:



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

# Scala di pH e pOH

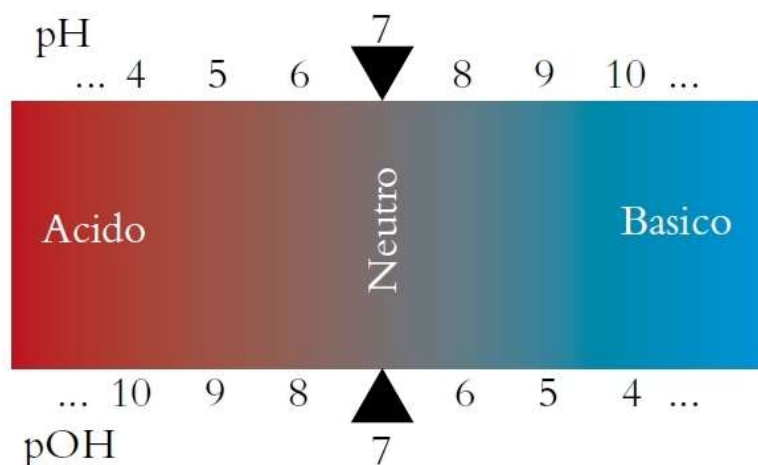
Per indicare la concentrazione degli ioni idrossonio e degli ioni idrossido, è comodo utilizzare i valori di pH e pOH rispettivamente.

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.

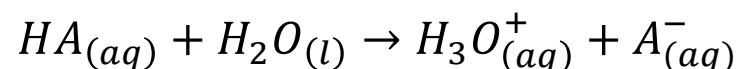
Una soluzione con pH pari a 7 è detta neutra; se il pH è inferiore a 7 la soluzione è acida, mentre se è superiore la soluzione è detta basica.

# Reazioni di dissociazione di acidi e basi in acqua

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

## REAZIONE DI DISSOCIAZIONE DI UN ACIDO

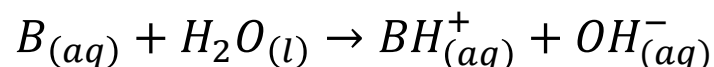
Abbiamo visto che l'aggiunta di un acido in una soluzione acquosa incrementa il numero degli ioni  $H_3O^+$ :



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

## REAZIONE DI DISSOCIAZIONE DI UNA BASE

L'aggiunta di una base in una soluzione acquosa incrementa il numero degli ioni idrossido  $OH^-$ :



All'aumentare degli ioni idrossido, 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 dissociazione 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 dissociazione 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*

*dissociato:*  $HCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

*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 dissociazione completa, la concentrazione degli ioni idrossido è pari alla concentrazione iniziale della base.

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

*dissociato:*  $NaOH_{(aq)} \rightarrow Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$

*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  $pH = 14 - pOH = 12$

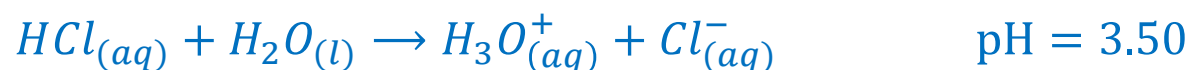
*Esempio: Calcolare il pH di una soluzione di acido nitrico (acido forte) di concentrazione 0.0015 mol/L.*



$$[H_3O^+] = [HNO_3]_i = 0.0015 \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(0.0015) = 2.82$$

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



$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3.50} = 3.16 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[HCl]_i = [H_3O^+] = 3.16 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

*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?*



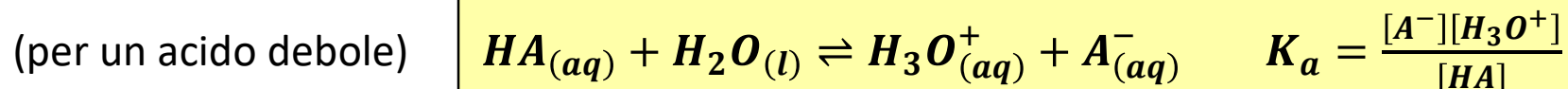
$$[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-1.5} = 3.16 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \quad [NaOH]_i = 3.16 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$V_{\text{soluzione}} = 1.00 \text{ L} \quad n_{NaOH} = [NaOH] \cdot V = 3.16 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$MM_{NaOH} = 40.00 \text{ g/mol} \quad m_{NaOH} = n \cdot MM = 1.26 \text{ g}$$

# Acidi e basi deboli

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



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

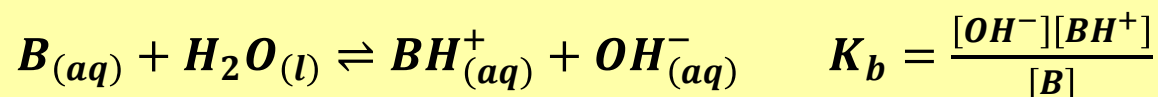
| Acid              |                                                                 |  | $K_a =$               | $pK_a =$ |  |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------|--|-----------------------|----------|--------------------------------------------------------------------------------------|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

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

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

# Acidi e basi deboli

(per una base debole)



**TABLE 10.2** Basicity Constants at 25°C\*

| Base                         | $K_b$                 | $pK_b$ |
|------------------------------|-----------------------|--------|
| urea, $CO(NH_2)_2$           | $1.3 \times 10^{-14}$ | 13.90  |
| aniline, $C_6H_5NH_2$        | $4.3 \times 10^{-10}$ | 9.37   |
| pyridine, $C_5H_5N$          | $1.8 \times 10^{-9}$  | 8.75   |
| hydroxylamine, $NH_2OH$      | $1.1 \times 10^{-8}$  | 7.97   |
| nicotine, $C_{10}H_{14}N_2$  | $1.0 \times 10^{-6}$  | 5.98   |
| morphine, $C_{17}H_{19}O_3N$ | $1.6 \times 10^{-6}$  | 5.79   |
| hydrazine, $NH_2NH_2$        | $1.7 \times 10^{-6}$  | 5.77   |
| ammonia, $NH_3$              | $1.8 \times 10^{-5}$  | 4.75   |
| trimethylamine, $(CH_3)_3N$  | $6.5 \times 10^{-5}$  | 4.19   |
| methylamine, $CH_3NH_2$      | $3.6 \times 10^{-4}$  | 3.44   |
| dimethylamine, $(CH_3)_2NH$  | $5.4 \times 10^{-4}$  | 3.27   |
| ethylamine, $C_2H_5NH_2$     | $6.5 \times 10^{-4}$  | 3.19   |
| triethylamine, $(C_2H_5)_3N$ | $1.0 \times 10^{-3}$  | 2.99   |
| hydrazine, $NH_2NH_2$        | $1.7 \times 10^{-6}$  | 5.77   |

\*\* Il  $pK_b$  è definito come:

$$pK_b = -\log(K_b)$$

Per un acido debole, la concentrazione di ioni idrossonio in soluzione può essere calcolata analizzando l'equilibrio di dissociazione 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 idrossido in soluzione dall'equilibrio di dissociazione 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 idrossido 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:

$2 H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$  facendo diminuire il valore di  $[OH^-]_w$  all'equilibrio.

Possiamo trascurare il valore di concentrazione di ioni idrossido 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 ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ), una base debole con  $pK_b$  pari a 3.30, con concentrazione pari a 1.10 mol/L.



| [ ] | $\text{CH}_3\text{NH}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_3^+_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$ |  |    |                   |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|----|-------------------|
| I   | 1.10 mol/L                                                                                                                        |  | -  | $[\text{OH}^-]_w$ |
| C   | -x                                                                                                                                |  | +x | +x                |
| E   | $1.10 - x \approx 1.10$                                                                                                           |  | x  | $\approx x$       |

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]}$$

Approssimazione:  $x \ll 1.10 \text{ mol/L} \Rightarrow 1.10 - x \approx 1.10$

$$K_b \approx \frac{x^2}{1.10} = 10^{-3.30} = 5.01 \cdot 10^{-4}$$

$$x = \sqrt{5.01 \cdot 10^{-4} \cdot 1.10} = 2.4 \cdot 10^{-2}$$

$$[\text{OH}^-] = 2.4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$pOH = -\log[\text{OH}^-] = 1.63$$

$$pH = 14 - pOH = 12.37$$

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



| [ ] | $CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$ |  |      |              |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------|--|------|--------------|
| I   | $C_a$                                                                              |  | -    | $[H_3O^+]_w$ |
| C   | $-x$                                                                               |  | $+x$ | $+x$         |
| E   | $C_a - x$                                                                          |  | $x$  | $\approx x$  |

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$pH = 3.0 \quad [H_3O^+] = 10^{-3.0} = x$$

$$K_a = \frac{x^2}{C_a - x} = \frac{(10^{-3})^2}{C_a - 10^{-3}} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

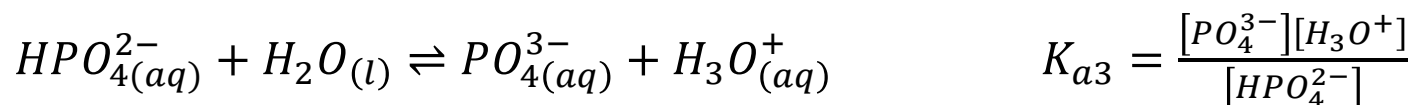
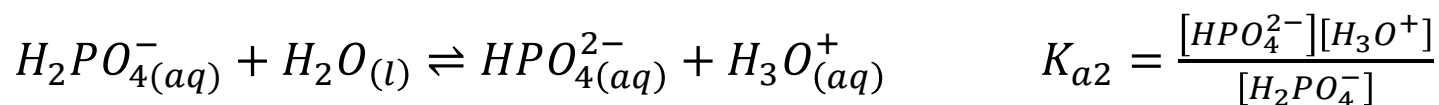
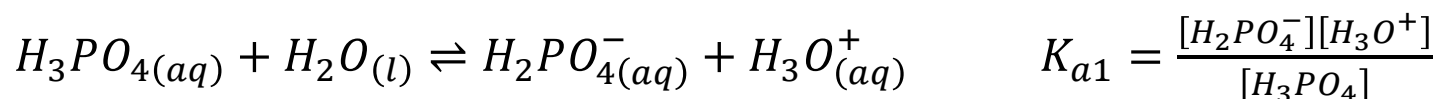
$$C_a = \frac{(10^{-3})^2}{1.8 \cdot 10^{-5}} + 10^{-3} = 5.7 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

## Acidi poliprotici

Gli acidi poliprotici sono acidi che possono subire più reazioni di dissociazione. 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 dissociazione acida, corrispondenti rispettivamente alla prima, alla seconda, alla terza reazione di dissociazione...

*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.

Gli idrossidi sono basi forti per tutte le dissociazioni, essendo elettroliti forti.

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

| [ ] | $H_3PO_{4(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2PO_4^-(aq) + H_3O^+(aq)$ |  |    |              |
|-----|----------------------------------------------------------------------------|--|----|--------------|
| I   | 0.8 M                                                                      |  | -  | $[H_3O^+]_w$ |
| C   | -x                                                                         |  | +x | +x           |
| E   | $0.8 - x \approx 0.8$                                                      |  | x  | $\approx x$  |

$$K_{a1} = \frac{[H_2PO_4^-][H_3O^+]}{[H_3PO_4]} = 7.1 \cdot 10^{-3}$$

$$\frac{x^2}{0.8} = 7.1 \cdot 10^{-3}$$

$$x = 7.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} = [H_2PO_4^-]$$

| [ ] | $H_2PO_4^-(aq) + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HPO_4^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$ |  |    |                         |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------|--|----|-------------------------|
| I   | $7.5 \cdot 10^{-2}$                                                         |  | -  | $7.5 \cdot 10^{-2}$     |
| C   | -x                                                                          |  | +x | +x                      |
| E   | $\approx 7.5 \cdot 10^{-2}$                                                 |  | x  | $7.5 \cdot 10^{-2} + x$ |

$$[H_3O^+] = 7.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

La seconda ionizzazione è  
TRASCURABILE  
(e anche la terza...)

Approssimazione:  $x \ll 7.5 \cdot 10^{-2}$

$$pH = -\log(7.5 \cdot 10^{-2}) = 1.1$$

*Esempio: 1.482 g di  $\text{Ca(OH)}_2$  sono solubilizzati in acqua e il volume della soluzione è aggiustato a 80 mL. Calcolare il pH della soluzione.*



$$m_{\text{Ca(OH)}_2} = 1.482 \text{ g}$$

$$MM_{\text{Ca(OH)}_2} = 74.10 \text{ g/mol}$$

$$V = 80 \text{ mL} = 0.080 \text{ L}$$

$$n_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{m}{MM} = \frac{1.482 \text{ g}}{74.10 \text{ g/mol}} = 2.000 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$[\text{Ca(OH)}_2]_i = \frac{n}{V} = \frac{2.000 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{0.080 \text{ L}} = 0.25 \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^{-}] = 2 \cdot [\text{Ca(OH)}_2]_i = 0.50 \text{ mol/L}$$

$$pOH = -\log[\text{OH}^{-}] = 0.30$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 0.30 = 13.70$$

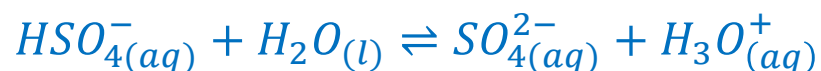
Esempio: Calcolare il pH di una soluzione di acido solforico di concentrazione 0.1 M.

L'acido solforico è forte per la prima ionizzazione e debole per la seconda, con

$$pK_{a2} = 1.96.$$



$$[H_2SO_4]_i = 0.1 \text{ M} \quad [H_3O^+] = [HSO_4^-] = 0.1 \text{ M}$$



$$K_{a2} = 10^{-pK_{a2}} = 1.1 \cdot 10^{-2}$$

| [ ] | $HSO_{4(aq)}^- + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons SO_{4(aq)}^{2-} + H_3O_{(aq)}^+$ |  |    |         |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------|--|----|---------|
| I   | 0.1                                                                             |  | -  | 0.1     |
| C   | -x                                                                              |  | +x | +x      |
| E   | 0.1 - x                                                                         |  | x  | 0.1 + x |

$$K_{a2} = \frac{[SO_4^{2-}][H_3O^+]}{[HSO_4^-]}$$

$$1.1 \cdot 10^{-2} = \frac{(0.1 + x)x}{(0.1 - x)}$$

$$x = 9.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \quad [H_3O^+] = (0.1 + 9.2 \cdot 10^{-3}) \text{ mol/L} = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

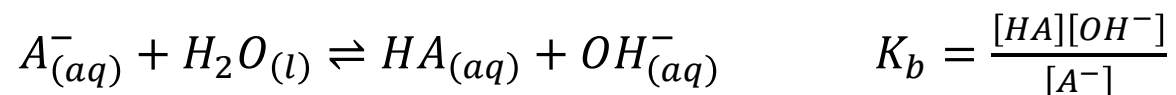
$$pH = -\log[H_3O^+] = 0.96$$

## Relazione tra forza dell'acido e della base coniugata

Per la definizione di acido e base di Brønsted-Lowry, nella reazione di ionizzazione, un acido si trasforma nella sua base coniugata. Se l'acido è debole, si può definire la sua costante di dissociazione. Come si comporta la sua base coniugata? Qual è la sua costante di dissociazione?

Per un generico acido:  $HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$   $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$

La base coniugata di questo acido,  $A^-$ , può subire una dissociazione basica:



Consideriamo il rapporto tra la concentrazione dell'acido e quella della sua base

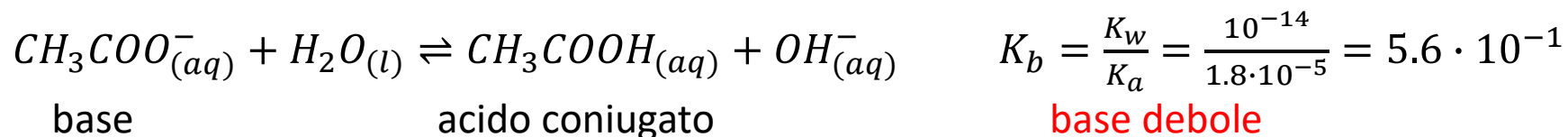
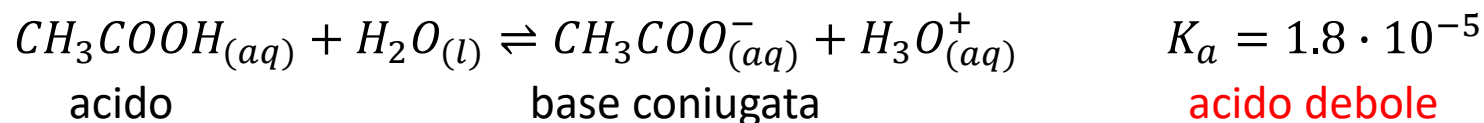
coniugata nelle due leggi di azione di massa scritte:  $\frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{K_a}{[H_3O^+]}$  e  $\frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{[OH^-]}{K_b}$ .

Uguagliando queste relazioni, si ottiene:  $K_a \cdot K_b = [H_3O^+][OH^-] = K_w$

**Il prodotto tra la costante di dissociazione acida di un acido debole e la costante di dissociazione basica della sua base coniugata è pari al prodotto ionico dell'acqua:**

$$K_a \cdot K_b = K_w = 10^{-14}$$

*Esempio: Sapendo che il valore della costante di ionizzazione acida dell'acido acetico è pari a  $1.8 \cdot 10^{-5}$ , calcolare la costante di ionizzazione basica dello ione acetato, la sua base coniugata.*



In base alla relazione individuata, più l'acido è forte, più la sua base coniugata è debole.

Bisogna ricordare però che, come dimostra l'esempio precedente:

**La base coniugata di un acido debole è una base debole.**

**L'acido coniugato di una base debole è un acido debole.**

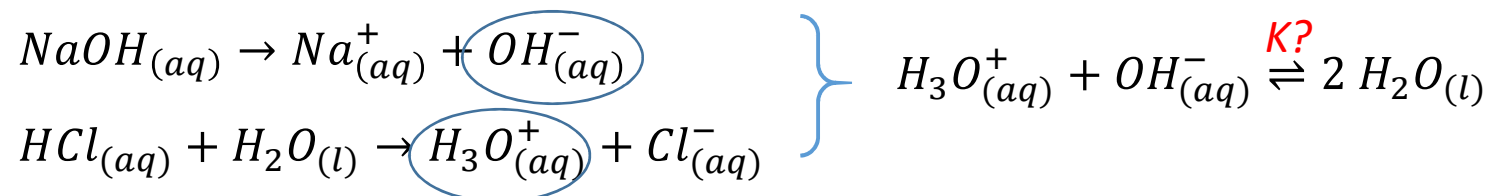
La base coniugata di un acido forte è estremamente debole. L'acido coniugato di una base forte è un acido estremamente debole.

# Reazioni tra acidi e basi

Reazione tra un acido forte e una base forte:

Quando un acido forte e una base forte vengono disciolte in una soluzione acquosa, avviene una reazione acido-base tra queste sostanze.

*Ad esempio: Si sciolgono in acqua uguali quantità di NaOH e di HCl.*



*Mentre gli ioni sodio e cloruro non reagiscono ulteriormente, gli ioni idrossido e idrossonio reagiscono per formare molecole di acqua.*

*Questa è la reazione inversa rispetto alla reazione di autoprotolisi dell'acqua e la sua costante di reazione è pari a:*

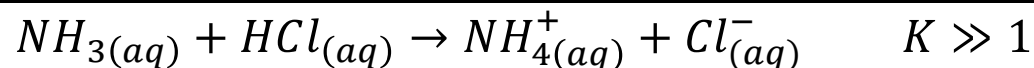
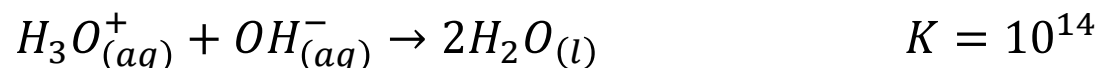
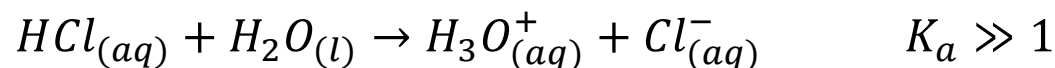
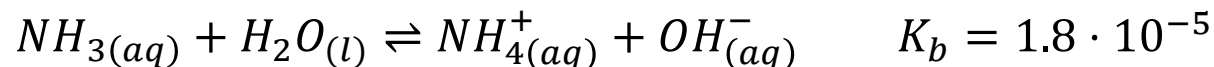
$$K = \frac{1}{K_w} = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14}$$

**La reazione tra un acido forte e una base forte è una reazione completa** che porta alla formazione di acqua. Considerando che gli ioni sodio e cloruro che si formano non hanno proprietà acide o basiche, il pH della soluzione risultante è neutro.

### Reazione tra un acido forte e una base debole:

Si considera la reazione acido-base che avviene tra un acido forte e una base debole.

*Ad esempio: Si sciolgono in acqua uguali quantità di  $NH_3$  e di  $HCl$ .*



**La reazione tra un acido forte e una base debole è una reazione completa** che porta alla formazione di acqua e un sale.

Considerando che la base è più debole, a livello qualitativo possiamo prevedere che la soluzione sia acida.

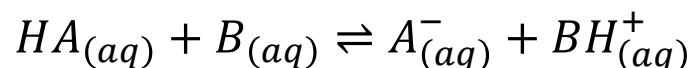
### Reazione tra un acido debole e una base forte:

In modo analogo al caso precedente, si può prevedere che **la reazione tra un acido debole e una base forte è una reazione completa** che porta alla formazione di un sale e di acqua.

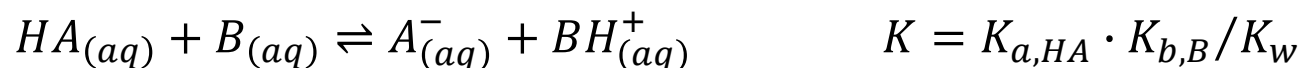
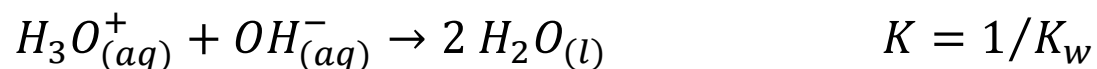
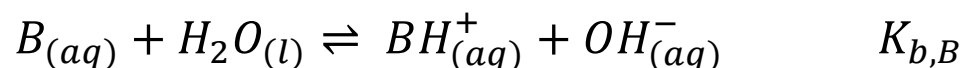
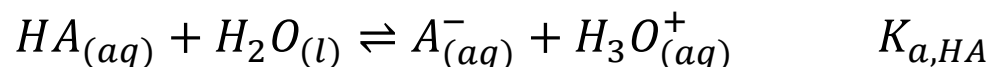
In questo caso, la soluzione risultante ha carattere basico.

### Reazione tra un acido debole e una base debole:

In questo caso è più complesso prevedere il risultato della reazione, che dipende dalla forza relativa di acido e base. L'equilibrio favorisce sempre le specie (acido e base) più deboli presenti nella soluzione:

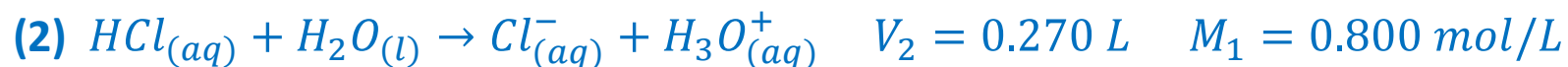


Anche in questo caso si considerano le reazioni di dissociazione delle singole specie:



Anche il pH della soluzione dipende dalla forza relativa di acido e base.

*Esempio: Calcolare il pH di una soluzione ottenuta aggiungendo 0.340 L di NaOH 0.700 M a 0.270 L di HCl 0.800 M. Si considerino i volumi additivi.*



$$n_{\text{OH}^{-}} = n_{\text{NaOH},1} = M_1 \cdot V_1 = 0.238 \text{ mol}$$

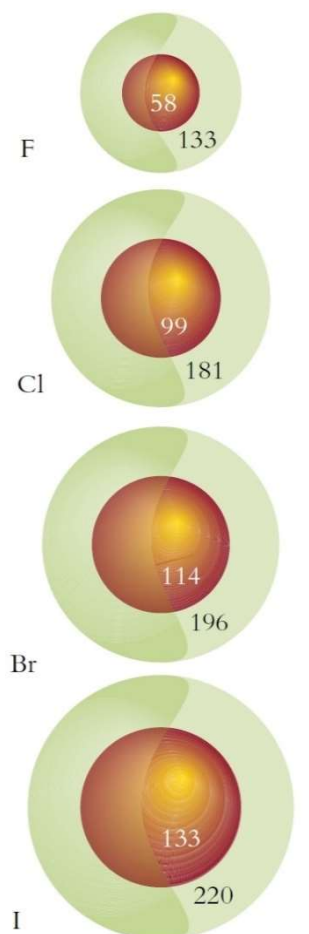
$$n_{\text{H}_3\text{O}^{+}} = n_{\text{HCl},2} = M_2 \cdot V_2 = 0.216 \text{ mol}$$

$$n_{\text{OH}^{-}\text{eccesso}} = n_{\text{OH}^{-}} - n_{\text{H}_3\text{O}^{+}} = 0.022 \text{ mol}$$

$$V_3 \approx V_1 + V_2 = 0.610 \text{ L} \quad [\text{OH}^{-}] = \frac{n_{\text{OH}^{-}\text{eccesso}}}{V_3} = 3.61 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$p\text{OH} = -\log[\text{OH}^{-}] = 1.44 \quad p\text{H} = 14 - p\text{OH} = 12.56$$

# Forza degli acidi e loro struttura molecolare

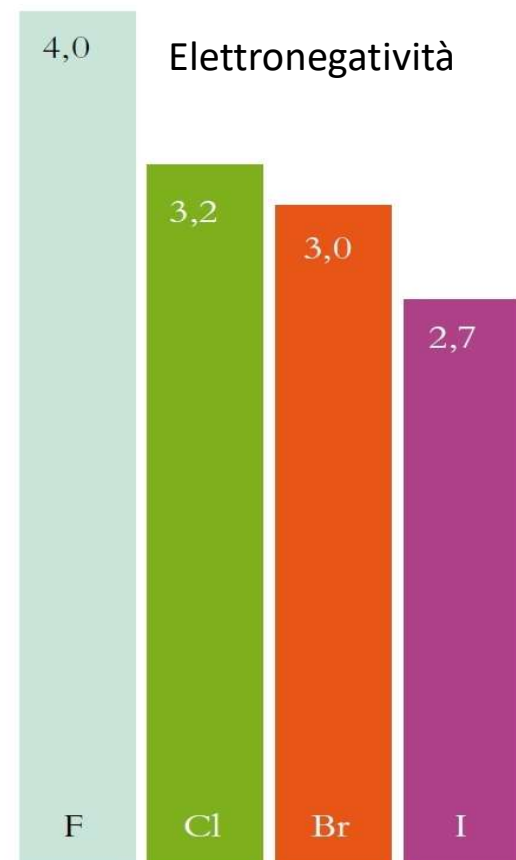


Raggio atomico e raggio ionico

## IDRACIDI DEGLI ALOGENURI

Quali fattori determinano l'acidità degli idracidi della serie HF, HCl, HBr, e HI?

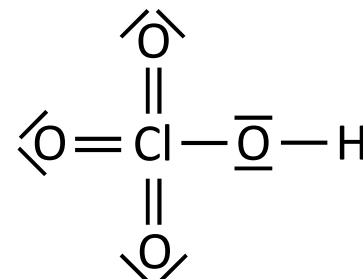
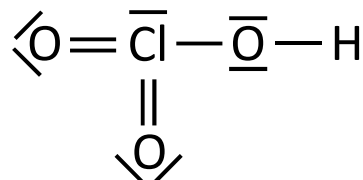
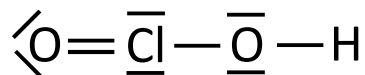
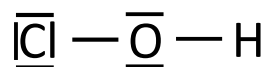
- La distanza di legame tra idrogeno e alogeno aumenta all'aumentare della dimensione dell'alogeno.
- Parallelamente, la forza del legame diminuisce all'aumentare della distanza.
- La polarità del legame H-X, al contrario, diminuisce lungo il gruppo perchè diminuisce la differenza di elettronegatività.



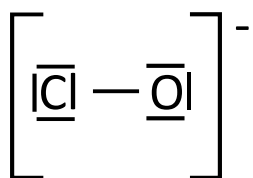
Nel caso degli idracidi i primi due effetti hanno un'influenza maggiore rispetto al terzo: **la forza dell'acido aumenta scendendo nel gruppo**,  $\text{H-I} > \text{H-Br} > \text{H-Cl} > \text{H-F}$ .

## OSSIACIDI DEL CLORO

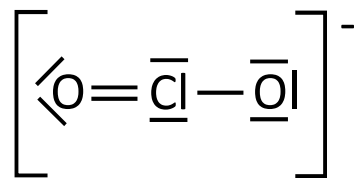
Quali fattori determinano l'acidità della serie di ossiacidi del cloro?



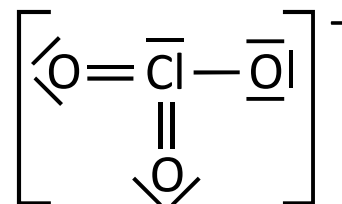
➤ Stabilità della base coniugata:



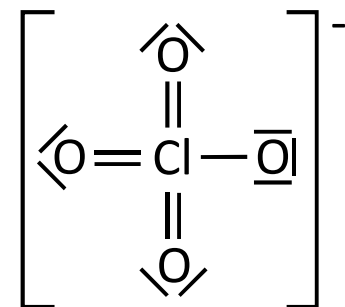
1 FORMA LIMITE  
DI RISONANZA



2 FORME LIMITE  
DI RISONANZA



3 FORME LIMITE  
DI RISONANZA



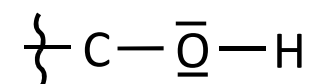
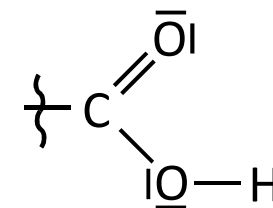
4 FORME LIMITE  
DI RISONANZA

All'aumentare del numero di ossigeni, aumenta la **stabilità della base coniugata**. La forza dell'acido è tanto maggiore quanto la sua base coniugata è più stabile.

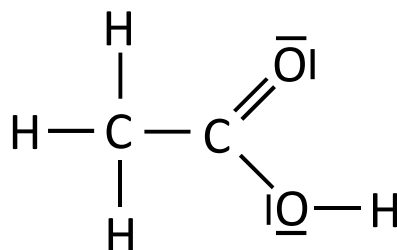
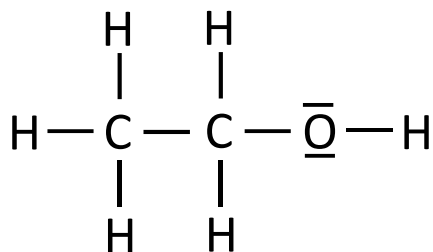
Per gli ossiacidi di uno stesso elemento, **la forza dell'acido aumenta all'aumentare del numero di atomi di ossigeno legati all'atomo centrale**.

## ACIDI ORGANICI

Solitamente, gli acidi organici contengono il gruppo  $\text{-COOH}$ , il cui idrogeno ha carattere acido. Anche gli alcoli, che contengono il gruppo  $\text{-OH}$ , ma senza un altro ossigeno con doppio legame, hanno un debole carattere acido.



1. Etanolo ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) vs acido acetico ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )?

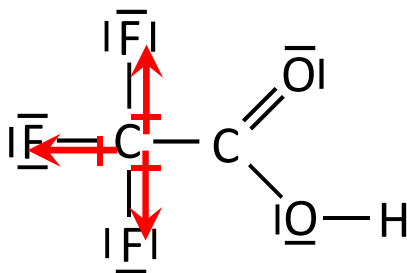
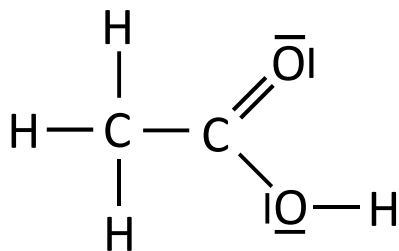


➤ Stabilità della base coniugata.

Etanolo:  $\text{pK}_a = 15.9$

Acido acetico:  $\text{pK}_a = 4.8$

2. Acido acetico ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) vs acido trifluoroacetico ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ )?



➤ Presenza di atomi elettronegativi.

Acido acetico:  $\text{pK}_a = 4.8$

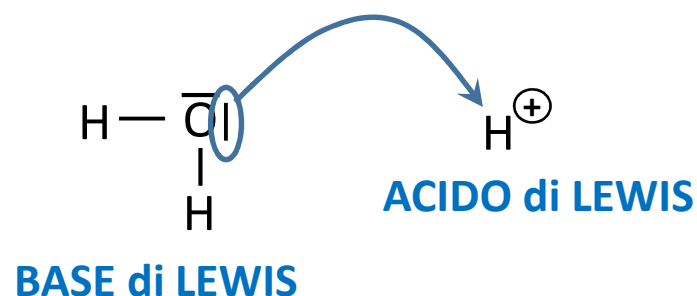
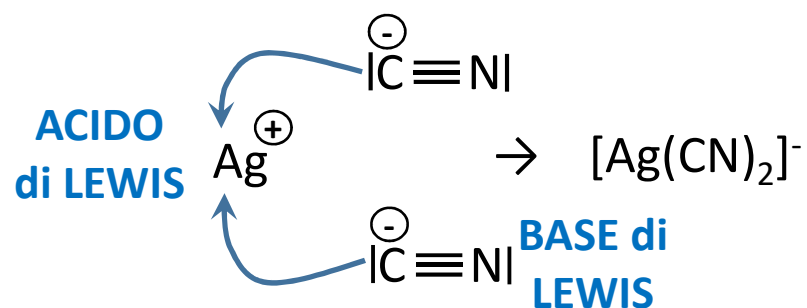
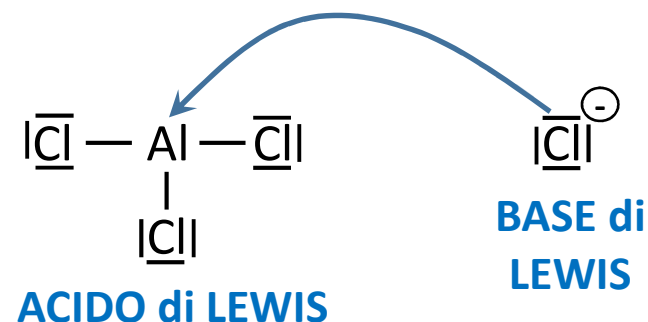
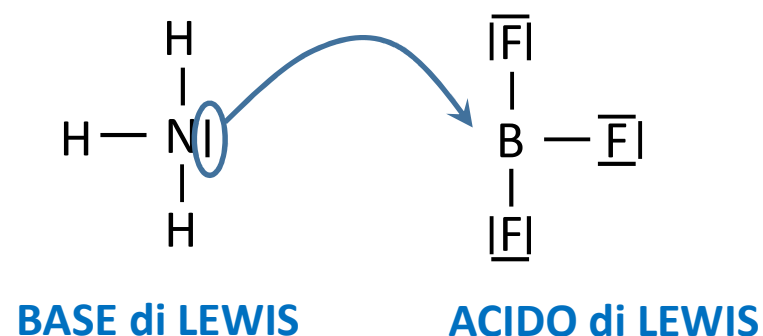
Acido trifluoroacetico:  $\text{pK}_a = -0.25$

# Acidi e basi di Lewis

La teoria di Lewis dà una definizione più generale di acidi e di basi, includendo anche reazioni che avvengono in ambienti non acquosi.

**Un acido di Lewis è una specie in grado di accettare una coppia di elettroni; una base di Lewis è una specie in grado di donare una coppia di elettroni.**

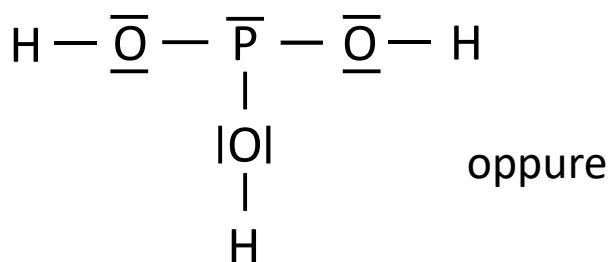
*Esempi:*



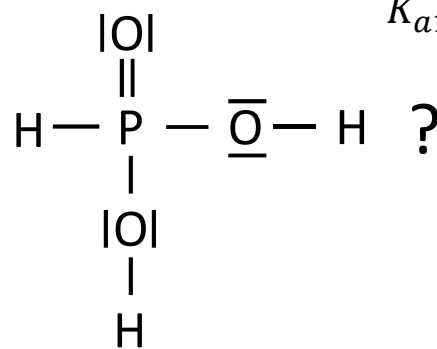
# Acidità e geometria molecolare

Acido fosforoso  $\text{H}_3\text{PO}_3$ :

$$Ne^- = 3 \times 1 + 5 + 3 \times 6 = 26 \rightarrow 13 \text{ coppie}$$

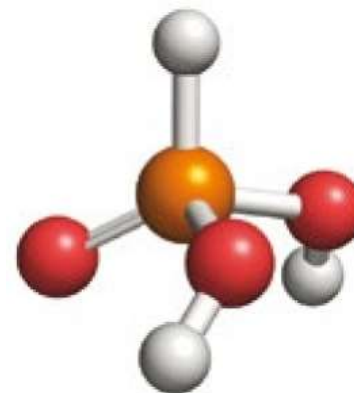


oppure



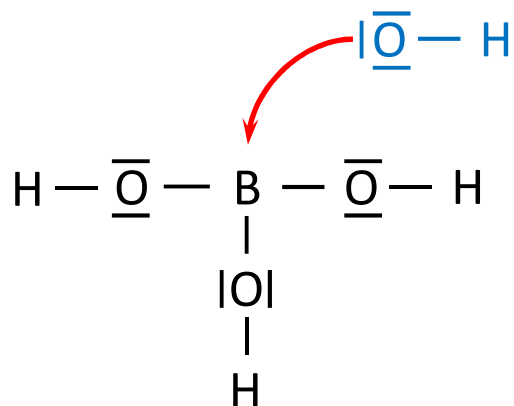
L'acido fosforoso è un acido **diprotico** con costanti:

$$K_{a1} = 1.00 \cdot 10^{-2}, \quad K_{a2} = 1.00 \cdot 10^{-7}$$



Acido borico  $\text{H}_3\text{BO}_3$ :

$$Ne^- = 3 \times 1 + 3 + 3 \times 6 = 24 \rightarrow 12 \text{ coppie}$$



L'acido borico si comporta da acido di Lewis, accettando un doppietto elettronico da uno ione idrossido (base). Gli idrogeni legati all'ossigeno non hanno carattere acido.

L'acido borico è un acido monoprotico.

# Composti anfoteri

Sono composti che possono reagire sia con acidi che con basi.

Tra i composti anfoteri, ossidi e idrossidi dei semi-metalli (elementi attorno alla diagonale, dal berillio al polonio) e di molti metalli di transizione.

*Esempio: idrossido di alluminio  $Al(OH)_3$*

*Può reagire come una base di Arrhenius:*



*Può reagire come un acido di Lewis:*

