

Acidi e basi

Definizioni di acidi e basi

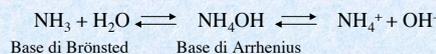
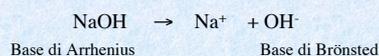
Definizione di Arrhenius

- **Acido**: sostanza che rilascia ioni H^+
(es. $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$)
- **Base**: sostanza che rilascia ioni OH^-
(es. $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$)

Definizione di Brønsted

- **Acido**: sostanza che rilascia ioni H^+
- **Base**: sostanza che lega ioni H^+
(es. $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$)

In acqua qualsiasi composto che libera OH^- lega H^+ (e viceversa) e quindi le due definizioni di base di Arrhenius e di Brønsted coincidono:

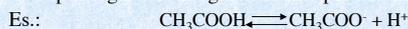


Acidi e basi coniugate

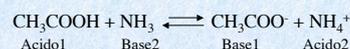
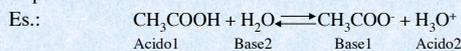
- Un acido BH si dissocia in un protone H^+ e in una base B^- secondo la reazione reversibile:



- BH e B^- formano una coppia acido-base coniugata perché la base B^- può legare H^+ in ogni momento per riformare l'acido BH :



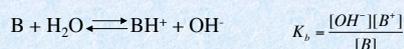
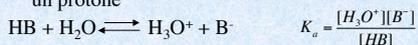
- Per la definizione di acido e base di Brønsted un acido può agire da donatore di protoni solo in presenza di un adatto accettore di protoni:



Forza relativa degli acidi e delle basi

Nel caso di soluzioni acquose di acidi e di basi:

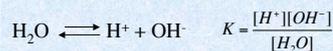
- La forza di un acido è misurata dalla tendenza a donare un protone
- La forza di una base è misurata dalla tendenza ad accettare un protone



Tanto maggiore è il valore di K_a (o K_b), tanto maggiore sarà la forza (relativamente all'acqua) dell'acido (o della base)

Prodotto ionico dell'acqua

L'acqua si comporta sia da acido che da base:

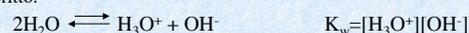


ma $[H_2O]$ praticamente non cambia $\Rightarrow K_w = [H^+][OH^-]$

a $T=25^\circ C$ la costante misurata è $K_w = 10^{-14} M^2$

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} M$$

Sperimentalmente H^+ non si trova libero in soluzione per la sua alta reattività dovuta all'alta densità di carica, perciò il prodotto ionico dell'acqua va riscritto:



Definizione di pH

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} M^2$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \quad [OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

Se aggiungiamo una base all'acqua $\Rightarrow [OH^-] > 10^{-7} M$,
 ma K_w è costante $\Rightarrow [H_3O^+]$ deve diminuire

Quando:

$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} M \Rightarrow$ la soluzione è neutra

$[H_3O^+] > [OH^-] (> 10^{-7} M) \Rightarrow$ la soluzione è acida

$[H_3O^+] < [OH^-] (< 10^{-7} M) \Rightarrow$ la soluzione è basica

Definizione di pH

$$pH = \log \frac{1}{[H_3O^+]} = -\log[H_3O^+] \quad \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

$$pOH = \log \frac{1}{[OH^-]} = -\log[OH^-]$$

Da queste definizioni $\Rightarrow pH + pOH = pK_w$

una soluzione 1N di **acido forte**

$$\Rightarrow pH = -\log 1 = 0$$

una soluzione 1N di **base forte**

$$\Rightarrow pH = -\log(10^{-14}/1) = 14$$

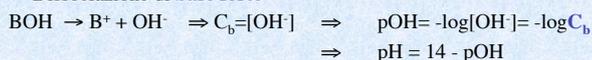
una soluzione neutra ($[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} M$)

$$\Rightarrow pH = -\log 10^{-7} = 7$$

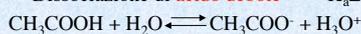
- Dissociazione di **acido forte**



- Dissociazione di **base forte**



- Dissociazione di **acido debole** $K_a \leq 10^{-4}$



$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \quad \text{ma } [CH_3COO^-] = [H_3O^+] \Rightarrow K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a}$$

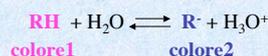
$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a} \Rightarrow pH = -\log(K_a C_a)^{1/2}$$

- Dissociazione di **base debole** $K_b \leq 10^{-4}$



$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b} \quad [H_3O^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_b C_b}}$$

Indicatori di pH



$$K = \frac{[H_3O^+][R^-]}{[RH]} \Rightarrow [H_3O^+] = K \frac{[RH]}{[R^-]} \Rightarrow pH = pK + \log \frac{[R^-]}{[RH]}$$

- Aggiungo acido:

- aumenta H_3O^+

- l'equilibrio si sposta a sinistra

- aumenta **colore1**

- Aggiungo base:

- diminuisce H_3O^+

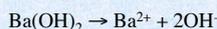
- l'equilibrio si sposta a destra

- aumenta **colore2**

Quando $[R^-] = [RH]$ ci troviamo al punto di viraggio e quindi la colorazione assume un colore intermedio tra 1 e 2

Esercizio 1

Calcolare il pH di una soluzione 0.02M di $Ba(OH)_2$



0.02 moli di $Ba(OH)_2$ generano un totale di moli di ossidrile:

$$OH^- = 2 \cdot 0.02 = 0.04 \text{ moli}$$

quindi $[OH^-] = 0.04 M$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log 0.04 = 1.4$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 1.4 = 12.6$$

Esercizio 2

Calcolare la K_a di un acido debole la cui soluzione 0.1M ha un $pH=4$

Equilibrio di un acido debole generico: $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

$$K = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA][H_2O]} \Rightarrow K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \quad \text{dai coefficienti stechiometrici: } [A^-] = [H_3O^+]$$

$$\Rightarrow K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{[HA]} \quad \text{ma per un acido debole } [HA] \text{ all'equilibrio} = C_a \text{ iniziale}$$

$$\Rightarrow K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a} \quad pH = -\log[H_3O^+] \text{ e quindi } [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

$$\Rightarrow K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a} = \frac{(10^{-4})^2}{0.1} = 10^{-7} M$$

Esercizio 3

Calcolare il pH di una soluzione di NH_3 sapendo che in 100ml di soluzione ci sono 10^{-4} moli e che la sua costante $K_b=1.8 \cdot 10^{-5}$



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

$$\text{Per una base debole } [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_b}$$

$$C_b = [\text{NH}_3] = 10^{-4} / 0.1 = 10^{-3} \text{M}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_b} = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-3}} = 1.34 \cdot 10^{-4} \text{M}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(1.34 \cdot 10^{-4}) = 3.87$$

$$\text{pH} = 14 - 3.87 = 10.13$$

Esercizio 4

Dato un indicatore RH con $K_{\text{ind}} = 10^{-6} \text{M}$, di colore rosso nella forma indissociata e giallo in quella dissociata, dire che colorazione assume in una soluzione 0.1M di CH_3COOH ($K_a = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{M}$)



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_a} = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-5} \cdot 0.1} = 1.34 \cdot 10^{-3} \text{M}$$

$$\text{pH} = -\log 1.34 \cdot 10^{-3} = 2.87$$

$$\text{p}K_{\text{ind}} = -\log K_{\text{ind}} = -\log 10^{-6} = 6 \quad \Rightarrow \text{pH} < \text{p}K_{\text{ind}}$$

$$K_{\text{ind}} = \frac{[\text{R}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RH}]} \Rightarrow \frac{[\text{RH}]}{[\text{R}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{ind}}} = \frac{1.34 \cdot 10^{-3}}{10^{-6}} = 1340$$

\Rightarrow specie indissociata RH (rossa) è \gg specie dissociata R⁻ (gialla).
 \Rightarrow La soluzione avrà colore rosso.

In generale:

$\text{pH} < \text{p}K_{\text{ind}} \rightarrow$ colore della specie indissociata (RH)

$\text{pH} > \text{p}K_{\text{ind}} \rightarrow$ colore della specie dissociata (R⁻)

Esercizio 5

Qual è il pH di una soluzione 0.01M di ammoniaca? ($K_b = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{M}$ a 25°C)

NH_3 è una base debole

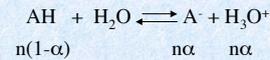
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_b} = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-5} \cdot 0.01} = 4.24 \cdot 10^{-4} \text{M}$$

$$\text{pOH} = -\log 4.24 \cdot 10^{-4} = 3.37$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3.37 = 10.63$$

Esercizio 6

Una soluzione 0.1M di acido debole monoprotico ha lo stesso pH di una soluzione 10^{-4}M di HCl. Calcolare il grado di dissociazione dell'acido debole.



$$n(1-\alpha) \qquad n\alpha \qquad n\alpha$$

\downarrow

$$\text{pH}_{\text{ac.debole}} = \text{pH}_{\text{sol.HCl}} = 4$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{ac.debole}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{sol.HCl}} = 10^{-4} \text{M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n}{V} \cdot \alpha = C_a \cdot \alpha \quad \Rightarrow \quad \alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_a} = \frac{10^{-4}}{0.1} = 10^{-3}$$

Esercizio per casa 1

Calcolare la K_a di un acido debole monoprotico la cui soluzione 0.1M ha $\text{pH}=3$.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3} \text{M}$$

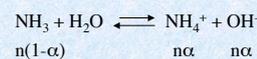
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_a} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a C_a$$

\downarrow

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_a} = \frac{(10^{-3})^2}{0.1} = 10^{-5} \text{M}$$

Esercizio per casa 2

Si ha una soluzione di ammoniaca ($K_b = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{M}$ a 25°C). Calcolare la molarità della soluzione e la concentrazione di OH^- sapendo che il grado di dissociazione $\alpha = 1.3 \cdot 10^{-2}$.



$$n(1-\alpha) \qquad n\alpha \qquad n\alpha$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{\frac{n\alpha}{V} \cdot \frac{n\alpha}{V}}{\frac{n(1-\alpha)}{V}} = \frac{n\alpha^2}{V(1-\alpha)} = \frac{C_b \alpha^2}{1-\alpha}$$

$$C_b = \frac{K_b(1-\alpha)}{\alpha^2} = \frac{1.8 \cdot 10^{-5}(1-0.013)}{(0.013)^2} = 0.105 \text{M}$$

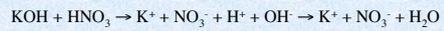
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_b} = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-5} \cdot 0.105} = 1.37 \cdot 10^{-3} \text{M}$$

oppure

$$[\text{OH}^-] = C_b \cdot \alpha = 0.105 \cdot 1.3 \cdot 10^{-2} = 1.37 \cdot 10^{-3} \text{M}$$

Esercizio per casa 3

Calcolare il pH di una soluzione ottenuta aggiungendo 25ml di KOH 0.01N a 75ml di HNO₃ 0.01N.



$$n_{\text{eq}}(\text{HNO}_3 \text{ iniziali}) = N \cdot V = 0.01 \cdot 0.075 = 7.5 \cdot 10^{-4}$$

$$n_{\text{eq}}(\text{KOH aggiunti}) = N \cdot V = 0.01 \cdot 0.025 = 2.5 \cdot 10^{-4}$$

$$\begin{aligned} n_{\text{eq}}(\text{HNO}_3 \text{ residui}) &= n_{\text{eq}}(\text{HNO}_3 \text{ iniziali}) - n_{\text{eq}}(\text{KOH aggiunti}) = \\ &= 7.5 \cdot 10^{-4} - 2.5 \cdot 10^{-4} = 5.0 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

$$V_{\text{finale}} = 0.075 + 0.025 = 0.1 \text{ l}$$

$$[\text{H}^+] = n_{\text{eq}} / V = 5.0 \cdot 10^{-4} / 0.1 = 5.0 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 5.0 \cdot 10^{-3} = 2.3$$