

## Equilibri ionici in soluzione

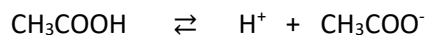
### Definizione di acido e base secondo Arrhenius.

La definizione di acido e base secondo Arrhenius è stata la prima vera e propria definizione di una certa rilevanza nel campo della chimica. Col tempo, però, ha subito profonde modificazioni, giacché oggi sappiamo che le proprietà acide di una specie chimica non sono necessariamente legate alla possibilità di dare ioni idrogeno, né quelle basiche alla possibilità di dare ioni idrossido. Infatti vi sono sostanze che pur non liberando ioni  $H^+$  o ioni  $OH^-$  o essendone prive, assumono un comportamento acido o basico. Inoltre questa definizione è valida esclusivamente per soluzioni acquose.

### Teoria di Arrhenius

**Arrhenius definisce acido** quella sostanza che in soluzione acquosa si dissocia liberando ioni  $H^+$ . Se questa specie chimica libera un solo ione  $H^+$  si dice *monoprotica*, se libera più di uno ione  $H^+$  si dice *poliprotica*.

Ad esempio, l'acido acetico è una specie monoprotica che si dissocia in:



Sono poliprotici ad esempio l'acido solforico  $H_2SO_4$  e l'acido ortofosforico  $H_3PO_4$

Questi acidi non liberano in unico atto tutti gli idrogeni contenuti, ma si stabiliscono degli equilibri detti di coesistenza (vedi in seguito).

Ad esempio l'acido solforico risulta essere forte in prima dissociazione, mentre in seconda dissociazione è un acido di media forza.

**Arrhenius definisce base** quella sostanza, che sempre in soluzione acquosa, libera uno o più ioni  $OH^-$ . In questo caso la base si dice monossidrilica.

Ad esempio l'idrossido di sodio si dissocia in:



Allo stesso modo degli acidi, le basi non liberano in unico atto tutti gli ioni ossidrili  $OH^-$ , ma si stabiliscono, anche in questo caso, degli equilibri detti di coesistenza (vedi in seguito).

Sono sostanze poliossidriliche l'idrossido di bario  $Ba(OH)_2$  e l'idrossido di calcio  $Ca(OH)_2$

### Teoria di Brönsted e Lowry

La teoria di Arrhenius, venne superata e modificata da quella di Bronsted-Lowry (indipendentemente uno dall'altro), in quanto non si parla più di un acido o di base visti separatamente, ma di un sistema **acido-base** (analogamente ai sistemi redox).

Mentre Arrhenius considera esclusivamente le soluzioni acquose, Bronsted e Lowry estendono tale principio a tutti i solventi, anche diversi dall'acqua.

Essi partirono da un diverso presupposto.

Data l'elevata reattività dei protoni rilasciati in soluzione, questi, non possono essere svincolati e liberi di muoversi nel mezzo ma devono necessariamente legarsi a qualche specie chimica: la base appunto. Lo ione  $H^+$  genera un intenso campo elettrico a cui corrisponde una elevata capacità polarizzatrice nei confronti di altre molecole

Tale teoria definisce **acida** quella sostanza in grado di rilasciare uno o più ioni  $H^+$  (protoni) e **base** quella specie chimica in grado di acquistare uno o più ioni  $H^+$ .

## Equilibri ionici in soluzione

Affinché la base possa addizionare uno ione  $H^+$  deve necessariamente contenere una coppia di elettroni (lone pair) capaci di dare origine ad un legame di coordinazione (legame dativo) col protone liberato.

Poiché lo ione  $H^+$ , non può rimanere isolato, esso manifesterà le sue proprietà acide solamente se esiste una sostanza in grado di ricevere questo ione. I

Considerando una soluzione tra acido acetico ed acqua avremo:



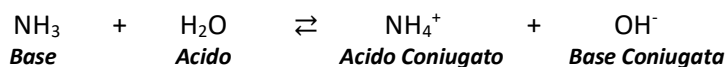
In questo caso l'acido acetico rilascia ioni  $H^+$  che viene accettato dall'acqua che, in questo caso, funge da base.

L'acqua contiene un doppietto solitario capace di coordinarsi col protone  $H^+$ . Lo ione acetato viene definito come base coniugata dell'acido in quanto capace di riaccettare protoni, mentre lo ione idronio è definito come acido coniugato della base in quanto capace di rilasciare ioni  $H^+$ . Poiché la reazione è all'equilibrio, nella reazione diretta l'acido acetico si comporta da acido e l'acqua da base, nella reazione inversa lo ione acetato si comporta da base e lo ione idronio da acido.

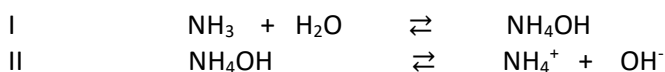
Nei sistemi all'equilibrio acido-base, vengono indicati col nome coniugate le coppie delle specie chimiche che differiscono per uno o più protoni  $H^+$ .

Se l'acido viene sciolto in un solvente che non manifesta proprietà acido-base (aprotica), anche l'acido non manifesterà un comportamento acido-basico.

Vediamo un altro esempio:

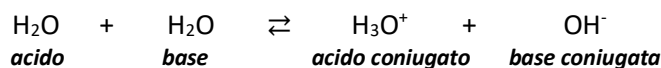


La reazione in oggetto avviene in realtà attraverso due passaggi:



In questo caso l'acqua, funge da acido e rilascia ioni  $H^+$  che vengono accettati dall'ammoniaca che, è la base. L'ammoniaca contiene un doppietto solitario capace di coordinarsi col protone  $H^+$ . Lo ione ossidrile viene definito come base coniugata dell'acido in quanto capace di riaccettare protoni, mentre lo ione ammonio è definito come acido coniugato della base in quanto capace di rilasciare ioni  $H^+$ .

Come è possibile notare dai due esempi, l'acqua funge sia da base che da acido. Infatti se consideriamo l'acqua, pur dissociandosi molto poco, realizza, comunque, un sistema acido basico:



Le specie chimiche che presentano tale proprietà vengono definiti **anfotiti o anfotere**. Altri esempi di sostanze anfotere sono quelle relative al benzene o al tetracloruro di carbonio.

## Equilibri ionici in soluzione

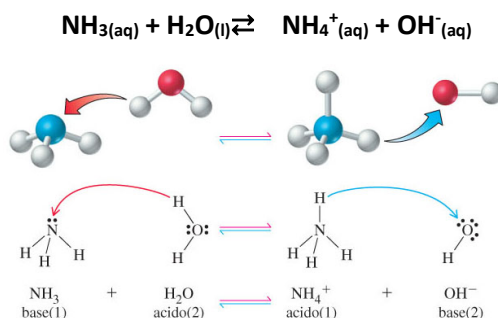
### Teoria di Lewis

Tale teoria estende ulteriormente il concetto di acidi e basi rispetto alle teorie viste in precedenza. Essa però, trova scarsa applicazione nelle comuni reazioni acido basiche.

La teoria di Lewis, lega le proprietà acide e basiche di un composto alla sua capacità di accettare o donare un doppietto elettronico, non considerando la presenza di ioni  $\text{H}^+$  o ioni  $\text{OH}^-$ .

Lewis definisce **acida** quella sostanza in grado di accettare un doppietto elettronico, pertanto viene definito come **elettrofilo**. Mentre una **base** è la sostanza che cede doppietti elettronici e viene definito **nucleofilo**.

Pertanto nella reazione tra un acido e una base di Lewis, di andranno a generare dei legami dativi. L'esempio in figura chiarisce meglio il concetto:



Vediamo se esistono coincidenze tra gli acidi e le basi di Bronsted e quelle di Lewis.

Le basi di Bronsted rientrano in quelle di Lewis in quanto la base lo fa legando un protone attraverso un doppietto che è anche una base di Lewis.

Vediamo l'esempio in cui consideriamo l'ammoniaca e un protone.



In questo caso l'ammoniaca lega un protone mediante un doppietto elettronico formando lo ione ammonio  $\text{NH}_4^+$ .

Meno facilmente gli acidi di Bronsted possono inquadrarsi con quelli di Lewis. Infatti gli acidi come il solforico e perclorico cloridrico, ad esempio, sono molecole che non hanno la possibilità di generare un legame dativo; essi possono solo rilasciare ioni  $\text{H}^+$ .

Poiché il protone  $\text{H}^+$  è una base di Lewis, perché in grado di accettare un doppietto elettronico, gli acidi di Bronsted-Lowry possono rientrare *indirettamente* tra quelli di Lewis. Egli definì questi tipi di acidi come secondari, mentre definì primari quelli che erano in grado di accettare direttamente una coppia di elettroni.

Nei corsi di chimica di base viene considerato il sistema acido-base secondo Bronsted, in quanto quello di Lewis comporta elevate difficoltà.

### Forza degli acidi e delle basi. Effetto livellante dell'acqua.

Nel capitolo relativo alle soluzioni avevamo definito come elettroliti le specie chimiche in grado di dissociarsi nei loro ioni e abbiamo considerato altresì che tali sostanze venivano sciolte in soluzione acquosa, in quanto l'acqua è in grado di accettare un protone.

## Equilibri ionici in soluzione

Anche gli acidi e le basi hanno questa peculiarità e, pertanto, possono essere definiti come forti o deboli.

Si definiscono **acidi forti e basi forti** quegli elettroliti in grado di dissociarsi completamente in soluzione acquosa. Mentre sono definiti **acidi e basi e basi deboli** quelle specie chimiche che sono poco dissociate.

Gli acidi e le basi forti sono poco rappresentati in natura e la maggior parte di essi sono deboli.

Tra gli **acidi forti e acidi deboli** annoveriamo:

<b>Acidi forti</b>	<b>Formula</b>	<b>Acidi deboli</b>	<b>Formula</b>
acido nitrico	HNO <sub>3</sub>	Acido nitroso	HNO <sub>2</sub>
acido perclorico	HClO <sub>4</sub>	Acido carbonico	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
acido solforico( K <sub>a1</sub> )	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Acido ortofosforico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
acido cloridrico	HCl	Ione idronio	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
acido bromidrico	HBr	Acido acetico	CH <sub>3</sub> COOH
acido iodidrico	HI	Acido formico	HCOOH

Tra le **basi forti e deboli** annoveriamo

<b>Basi forti</b>	<b>Formula</b>	<b>Basi deboli</b>	<b>Formula</b>
Idrossido di sodio	NaOH	Ammoniaca	NH <sub>3</sub>
Idrossido di potassio	KOH	Ione perclorato	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Idrossido di bario	Ba(OH) <sub>2</sub>	Ione nitrato	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Ione carbonato	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ione cloro	Cl <sup>-</sup>
Ione idruro	H <sup>-</sup>		
Idrossido di calcio	Ca(OH) <sub>2</sub>		

Tra gli idrossidi sono solubili quelli dei metalli alcalini, sono elettroliti forti, mentre quelli degli alcalini terrosi presentano eccezioni: Mg(OH)<sub>2</sub> e Be(OH)<sub>2</sub> sono insolubili, Ca(OH)<sub>2</sub> parzialmente solubile, Ba(OH)<sub>2</sub> è solubile.

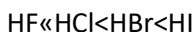
La forza di un acido o di una base dipende da molteplici fattori quali temperatura, concentrazione, proprietà del solvente. In ogni caso l'elemento che influisce in modo più o meno marcato, è la struttura molecolare della specie chimica considerata. Come abbiamo visto nel capitolo dei legami i fattori che influenzano la dissociazione della molecola sono:

- a) le forze di legame intramolecolari
- b) la polarità della molecola.

Più forti sono i legami che tengono uniti gli atomi, più difficilmente la molecola può dissociarsi, mentre una molecola con legame fortemente polarizzato può determinarne una maggiore facilità di ionizzazione.

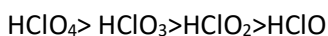
Considerando un idracido del tipo H<sup>σ+</sup>-X<sup>σ-</sup>, la tendenza con cui la molecola si dissocerà, sarà tanto maggiore quanto più essa è polarizzata.

Per gli idracidi la forza degli acidi segue la seguente scala:



Per quanto gli ossiacidi la loro forza dipende dall'atomo centrale. Ad esempio acido clorico HClO<sub>3</sub> è più forte dell'acido bromico HBrO<sub>3</sub> in quanto pur avendo stesso n.o. il cloro è più elettronegativo del bromo.

Altro esempio riguarda per un ossiacido, il numero di ossigeni legati all'atomo centrale. Considerando gli ossiacidi del cloro esiste questa scala:



## Equilibri ionici in soluzione

L'aumentare del numero di ossigeni polarizza sempre di più il legame O-H, pertanto è la facilità con cui viene rilasciato il protone  $H^+$ .

Ricordiamo che per confrontare la forza degli acidi e delle basi si utilizza l'acqua come solvente perché presenta quei requisiti chimico-fisici più adeguati. Infatti l'acqua è in grado sia di accettare protoni, sia di rilasciare ioni  $H^+$  ed, inoltre, ci permette di determinare una scala di valori.

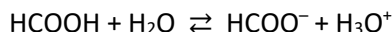
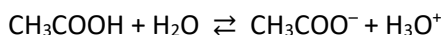
Appare opportuno soffermarsi su quello che viene definito effetto **livellante dell'acqua**.

Quando parliamo di acidi forti in soluzioni acquose diluite non è possibile determinare la forza di un acido rispetto all'altro. Infatti essi sono totalmente dissociati e quindi tutti sono di eguale forza: l'acqua, appunto, livella la loro forza.

Per determinare la forza di un acido forte rispetto ad un altro si deve utilizzare una base più debole dell'acqua come può essere l'acido acetico. In tal caso ad esempio, la scala di forza è la seguente:  $HClO_4 > HI > HBr > HNO_3 > HCl$ . *Ricordiamo che si parla sempre di soluzioni diluite in quanto se si considerano quelle concentrate, a causa di fenomeni elettrostatici e delle coppie ioniche, la dissociazione dell'acido non sarà mai completa.*

Ad esempio l'acido nitrico in soluzione diluita è totalmente dissociato; se abbiamo una soluzione concentrata appariranno delle molecole indissociate.

Consideriamo due acidi deboli: l'acido acetico e l'acido formico:



Se gli acidi sono sufficientemente diluiti si può ammettere che il coefficiente di attività sia unitario e quindi possiamo esprimere gli equilibri attraverso le concentrazioni:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = 1,85 \cdot 10^{-5}$$

$$K_a = \frac{[HCOO^-][H_3O^+]}{[HCOOH]} = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

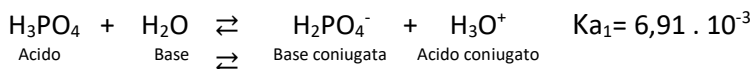
Si può notare che il valore della costante di dissociazione dell'acido formico è maggiore di quello dell'acido acetico e ciò indica che l'equilibrio di dissociazione dell'acido formico è più spostato a destra e che quindi, esso è più forte dell'acido acetico.

Le costanti di dissociazioni vengono reperite in opportune tabelle.

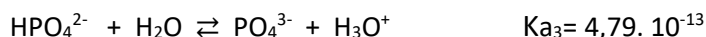
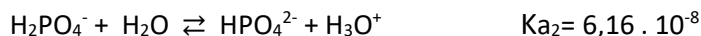
Lo stesso discorso può essere applicato sia a basi forti che deboli. E anche per essi vale l'effetto livellante dell'acqua.

### Acidi poliprotici

Sono definiti poliprotici quegli acidi che possono cedere più di un protone. Ne sono un esempio acido solforico, l'acido carbonico, l'acido ortofosforico. Questi acidi, non perdono in unica soluzione tutti i protoni, ma vengono rilasciati in modo "graduale". Un esempio chiarirà immediatamente il concetto. Prendiamo in considerazione l'acido ortofosforico, che è un acido debole:



## Equilibri ionici in soluzione



In soluzione acquosa si crea un equilibrio (*multiplo*) in cui sono presenti tutti gli ioni scritti nella relazione.

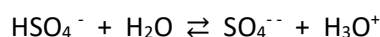
Possiamo considerare per ogni dissociazione il rispettivo equilibrio. Si osserva che la base coniugata del primo equilibrio funge da acido nel secondo equilibrio e così facendo per tutti gli altri equilibri.

La forza dell'acido ortofosforico è piccola in prima dissociazione e diminuisce di 5 ordini di grandezza nella seconda dissociazione e altri cinque nella terza dissociazione.

È possibile generalizzare dicendo che per un acido poliprotico la forza di un acido diminuisce di un fattore di  $10^4$ - $10^5$  (anche superiore), per ogni dissociazione successiva.

In virtù di quanto affermato possiamo dire che un acido debole poliprotico può essere trattato come un monoprotico considerando solo la prima dissociazione, PURCHE' LA SOLUZIONE NON SIA FORTEMENTE DILUITA!

Discorso a parte riguarda l'acido solforico. Esso è l'unico acido poliprotico forte in prima dissociazione e di media forza in seconda dissociazione:



$$K_a = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]} = 1,05 \cdot 10^{-2}$$

quando la concentrazione dell'acido è compresa tra  $6 \cdot 10^{-4}$  e  $0,15$  M dobbiamo considerare l'equilibrio chimico della seconda dissociazione.

Se superiore a  $0,15$  M possiamo considerarlo come monoprotico.

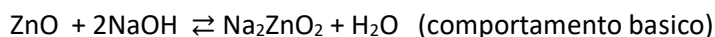
### Specie anfotere e specie anfiprotiche

Vi sono alcune specie chimiche che in opportune condizioni si comportano da acidi e in altre condizioni da basi.

Le sostanze che hanno questa peculiarità vengono dette **anfotere**. Ad esempio l'ossido di zinco si può comportare da base se reagisce con acidi formando dei sali:



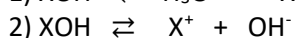
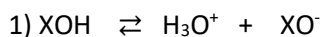
oppure da acido se reagisce con delle basi come nella formazione di zincati.



Nel caso in cui una sostanza può accettare che donare protoni, viene indicata col termine di **anfiprotica** (anfiprotiche: dal Greco tutti e due). L'acqua ne è un tipico esempio. Una specie anfiprotica è anche anfotera ma non viceversa.

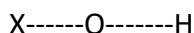
Il comportamento delle sostanze anfotere viene spiegato attraverso uno schema generale prendendo in considerazione una generica molecola  $\text{XOH}$ .

Abbiamo due casi:



## Equilibri ionici in soluzione

Poiché l'ossigeno è sempre più elettronegativo sia dell'idrogeno che dell'elemento generico X, la possibilità che la sostanza possa avere comportamento acido o basico, dipende dall'interazione tra la specie chimica X e l'H. Consideriamo la molecola generica:



Possiamo considerare 3 casi:

1) L'atomo X molto più elettronegativo di H. In questo caso lo spostamento della carica elettrica da X a O è trascurabile, e quindi viene protonato l'idrogeno, comportandosi da acido.



2) L'atomo X molto meno elettronegativo di H. In questo caso lo spostamento della carica elettrica da X a O è maggiore rispetto a quella tra l'ossigeno l'idrogeno, comportandosi da base.



3) L'atomo X ha elettronegatività molto vicina a quella dell'idrogeno. In questo caso la sostanza può comportarsi da acido o base a seconda del partner con cui reagisce e si dirà *anfiprotica*. Esempio classico è l'acqua.

Nella tabella che segue osserviamo il comportamento degli ossidi in generale.

Ossido	Reazione con acqua	Comportamento acido-base
Cs <sub>2</sub> O	CsOH	Base fortissima
BaO	Ba(OH) <sub>2</sub>	Base forte
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	anfotero
ZnO	Zn(OH) <sub>2</sub>	anfotero
CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Acido debole
SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Acido forte
Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	HClO <sub>4</sub>	Acido fortissimo

### Prodotto ionico dell'acqua.

Come detto in precedenza, l'acqua è una specie chimica in grado di fungere sia da acido che da base. Anche se essa viene considerata un non elettrolita, l'acqua è in grado di condurre corrente elettrica in misura estremamente ridotta, quindi, può essere definita come un elettrolita debolissimo. Come altre specie chimiche l'acqua è considerata come un elettrolita, molto debole:



È possibile considerare la dissociazione dell'acqua come un sistema acido-basico di coppie coniugate e scrivere la sua costante di equilibrio:

$$K_c = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

Il valore della costante di equilibrio è molto piccolo e vale a 25°C circa  $3,2 \times 10^{-18}$ . Si può ritenere il valore del denominatore trascurabile e quindi conglobarlo nella costante di equilibrio. Pertanto potremo scrivere:

$$K_c [H_2O]^2 = [H_3O^+][OH^-]$$

Poiché trattasi dell'acqua la costante di equilibrio viene indicata con  $K_w$ . La relazione diventerà:

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

$K_w$  viene definito come prodotto ionico dell'acqua e il suo valore è pari a  $1,0 \times 10^{-14}$

Poiché i rapporti molari sono identici 1:1, la relazione diventa:

## Equilibri ionici in soluzione

$$K_w = [H_3O^+]^2 \text{ oppure } K_w = [OH^-]^2$$

da cui

$$[H_3O^+]^2 = [OH^-]^2 = 1,0 \times 10^{-14}$$

risolvendo avremo che:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1,0 \times 10^{-7}$$

Il valore ottenuto è valido a 25°C.

Ora vediamo di interpretare le possibili relazioni.

Se:

**1)  $[H_3O^+] = [OH^-]$  la soluzione si dice neutra;**

**2)  $[H_3O^+] > [OH^-]$  la soluzione è acida;**

**3)  $[H_3O^+] < [OH^-]$  la soluzione è basica.**

Noti i valori delle concentrazioni di  **$[H_3O^+]$  o di  $[OH^-]$**  dalla relazione:

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

è possibile ottenere:

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

L'aggiunta di un acido e di una base in soluzione acquosa, provoca una notevole variazione della concentrazione degli ioni  $H_3O^+$  e  $OH^-$  (l'aggiunta di 0,40 grammi di una base, ad esempio, determinerebbe un aumento della concentrazione di  $OH^-$  di 100.000 volte). Se si volesse descrivere graficamente tale variazione avremmo delle grosse difficoltà. Pertanto si preferisce usare una scala logaritmica in base 10 anziché quella lineare; il logaritmo decimale riduce ogni fattore 10 in addendo 1. Per fare ciò si usa un operatore matematico, indicato con la lettera **p**, che rappresenta il colog decimale (-log) della grandezza ad esso associata.

L'acidità o la basicità di una soluzione a 25 °C, viene espressa come il -log della concentrazione degli ioni  $H^+$ .

$$\mathbf{pH = - \log[H_3O^+]}$$

oppure l'equivalente

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

e mediante il meno logaritmo della concentrazione degli ioni idrossido.

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

Dalla relazione che lega la concentrazione degli ioni  $H^+$  ed  $OH^-$

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

determinando il  $pK_w$  otterremo:

$$-\log K_w = -\log[H^+] + (-\log[OH^-]) = -\log 1,0 \cdot 10^{-14}$$

e quindi:

$$\mathbf{pK_w = p[H^+] + p[OH^-] = 14}$$

da cui avremo la relazione fondamentale:

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



## Equilibri ionici in soluzione

Il valore ottenuto mi permette di definire una soluzione:

Soluzioni a carattere ideale (diluite)				
Neutra	$[H^+] = 1,0 \cdot 10^{-7}$	$[OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-7}$	pH = 7	pOH = 7
Acida	$[H^+] > 1,0 \cdot 10^{-7}$	$[OH^-] < 1,0 \cdot 10^{-7}$	pH < 7	pOH > 7
Basica	$[H^+] < 1,0 \cdot 10^{-7}$	$[OH^-] > 1,0 \cdot 10^{-7}$	pH > 7	pOH < 7

### Determinazione del pH.

Quando dobbiamo determinare il pH di una soluzione, dobbiamo considerare se la soluzione sia:  
a) **diluitissima** ( $< 10^{-6} M$ ) e in questo caso dobbiamo considerare il contributo degli ioni  $H^+$  rilasciati dall'  $H_2O$ .

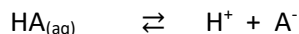
b) **diluata** ( $10^{-5} - 10^{-3} M$ ) in cui possiamo trascurare la quantità degli ioni  $H^+$  rilasciati dall'acqua.

c) **concentrata** ( $10^{-1} - 2 M$ ) e in questo caso oltre a conoscere la concentrazione analitica dell'acido, anche quello del coefficiente di  $a$  (attività).

### Acidi forti e basi forti monovalenti in soluzione diluita.

Il calcolo del pH di acidi forti monoprotici (cioè quegli acidi che liberano un solo ione  $H^+$ ) e basi forti monovalenti (cioè quelle basi che liberano un solo ione  $OH^-$ ) in soluzione diluita è piuttosto semplice e rapido da calcolare, in quanto si ha la totale dissociazione dell'acido e/o della base. Gli acidi monoprotici fortissimi sono: HCl,  $HClO_4$ ,  $HNO_3$ .

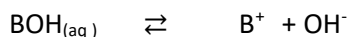
Considerando un generico acido avremo:



e quindi:

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

Le basi monovalenti forti sono l'NaOH, LiOH, KOH. Considerando una generica base avremo:



e quindi

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

Una volta determinato il pOH, attraverso la relazione,

$$pH + pOH = 14$$

ci determiniamo il pH.

Una importantissima relazione è la seguente. Noto il valore del pH e/o del pOH possiamo determinare la concentrazione degli ioni  $H^+$  ed  $OH^-$ , applicando le seguenti relazioni:

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

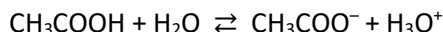
$$[OH^-] = 10^{-pOH}$$

### Acidi deboli e basi deboli monovalenti in soluzione diluita.

Quando dobbiamo calcolare il pH di un acido debole o di una base debole, cioè parzialmente dissociati in soluzione, dobbiamo ricorrere alla costante di equilibrio.

## Equilibri ionici in soluzione

Consideriamo la dissociazione dell'acido acetico:



Ora scriviamo l'equilibrio chimico nel seguente modo:

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$				
<b>I</b> <sub>niziali</sub>	$C_0$	0	-	-
<b>F</b> <sub>ormate</sub>	-	-	x	x
<b>C</b> <sub>onsumate</sub>	x	-		
<b>E</b> <sub>quilibrio</sub>	$C_0 - x$	-	x	x

Trascurando la concentrazione dell'acqua, in quanto conglobata nella costante acida, scriveremo:

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

Per la determinazione della concentrazione degli ioni  $\text{H}^+$  di acidi o basi deboli uni-univalenti, dobbiamo ricorrere alla legge di diluizione di Ostwald, la quale ci indica che più è diluita la soluzione, maggiore è il grado di dissociazione dell'acido:

$$K_a = C_0 \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)} \quad \frac{C_0}{K} = \frac{(1 - \alpha)}{\alpha^2}$$

Alfa può variare da 0 a 1.

Se consideriamo per un elettrolita debole con un grado di dissociazione 0,05 (praticamente indissociato), il rapporto darà un valore pari a 380.

$$\frac{C_0}{K} = \frac{(1 - 0,05)}{0,05^2} = 380$$

Se consideriamo un grado di dissociazione pari al 95% (praticamente totalmente dissociato), otterremo:

$$\frac{C_0}{K} = \frac{(1 - 0,95)}{0,95^2} = 5,54 \cdot 10^{-2}$$

In virtù dei dati ottenuti, possiamo dire che:

**a)** Se il rapporto  $\frac{C_0}{K} > 380$  il grado di dissociazione è < 5%, quindi si può ritenere l'elettrolita completamente indissociato e quindi la concentrazione dell'acido o della base è pari a quella analitica. Quindi per la determinazione degli ioni  $\text{H}^+$  possiamo utilizzare la seguente formula:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b}$$

**b)** Se il rapporto  $\frac{C_0}{K} < 380$ . Quindi in questo caso maggiore del 95%, possiamo considerare l'elettrolita totalmente dissociato e calcolare il pH come se fosse un acido forte.

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

## Equilibri ionici in soluzione

C) Se il rapporto  $5,54 \cdot 10^{-2} \leq \frac{C^o}{K} \leq 5,54 \cdot 10^{-2}$ . In questo  $0,95 \geq \alpha \geq 0,05$  e pertanto dobbiamo considerare la dissociazione dell'elettrolita e ricorrere alla costante di equilibrio utilizzando la  $K_a$ , procedendo nel seguente modo.

	<b>HA</b>	<b><math>\rightleftharpoons</math></b>	<b>A<sup>-</sup> +</b>	<b>H<sup>+</sup></b>
<b>I</b> niziali	$C_a$		0	0
<b>F</b> ormate	-		x	x
<b>C</b> onsumate	x		-	
<b>E</b> quilibrio	$C_a - x$		x	x

Ponendo  $X = H^+$  avremo:

$$[A^-] = [H^+]$$

$$[HA] = C_a - [H^+]$$

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{(C_a - [H^+])}$$

da cui avremo

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot (C_a - H^+)}$$

Lo stesso discorso viene fatto per le basi:

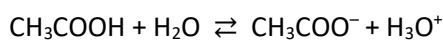
$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot (C_b - OH^-)}$$

<b>Determinazione ioni [H<sup>+</sup>]/[OH<sup>-</sup>]</b>		
$\frac{C^o}{K} > 380$	Si trascurano gli H <sup>+</sup> provenienti dall'acido : $\alpha < 5\%$	$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}$ $[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b}$
$5,54 \cdot 10^{-2} \leq \frac{C^o}{K} \leq 380$	Non si trascurano gli H <sup>+</sup> provenienti dall'acido	$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot (C_a - H^+)}$ $[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot (C_b - OH^-)}$
$\frac{C^o}{K} < 5,54 \cdot 10^{-2}$	Si considera si considera l'elettrolita completamente dissociato come un'acido forte. $\alpha > 95\%$	

### Relazione fondamentale tra le costanti di ionizzazione di acidi e basi coniugati

Una importante relazione tra la costante acida e la costante basica della base coniugata dell'acido, ci permette di stabilire la forza di un acido rispetto alla sua base coniugata.

Consideriamo l'equilibrio dell'acido acetico:

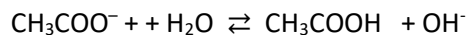


La  $K_a$  sarà la seguente

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

## Equilibri ionici in soluzione

Ora consideriamo la base coniugata che reagendo con l'acqua diventa l'acido:



possiamo scrivere:

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

Andando ad eseguire il prodotto di queste due costanti, otterremo:

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

e andando a semplificare otterremo:

$$K_a K_b = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

poiché  
avremo quindi

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

$$K_a K_b = K_w$$

Questo dato è estremamente importante in quanto ci permette di stabilire la forza di un acido rispetto alla sua base coniugata.

Dalla relazione possiamo ottenere:

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} \quad K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

Possiamo trarre questa conclusione:

Più forte è l'acido (maggiore  $K_a$ ), più debole sarà la sua base coniugata (più basso valore di  $K_b$ ) e viceversa.

### Determinazione del pH di soluzioni diluitissime

Se la concentrazione degli ioni  $\text{H}^+$  dovuti all'acido è  $< 10^{-6}$ , non può essere trascurato il contributo degli ioni  $\text{H}^+$  rilasciati dall'acqua e nel calcolo del pH dobbiamo considerare sia gli ioni liberati dall'acido che quelli liberati dall'acqua.

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_{\text{ac}} + [\text{H}^+]_{\text{aq}}$$

Poiché  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$  possiamo scrivere:

$$[\text{H}^+] = C_a + [\text{H}^+]_{\text{aq}} = C_a + [\text{OH}^-]_{\text{aq}}$$

e che:

$$[\text{OH}^-] = C_b + [\text{OH}^-]_{\text{aq}} = C_b + [\text{H}^+]_{\text{aq}}$$

Sapendo che:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = (C_a + [\text{H}^+]_{\text{aq}})[\text{OH}^-]_{\text{aq}}$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = (C_b + [\text{H}^+]_{\text{aq}})[\text{H}^+]_{\text{aq}}$$

I valori delle concentrazioni devono essere compresi tra:

$$0 \leq [\text{OH}^-] \leq 10^{-7} \quad 0 \leq [\text{H}^+] \leq 10^{-7}$$