

Acidi e basi  
si scambiano  
protoni

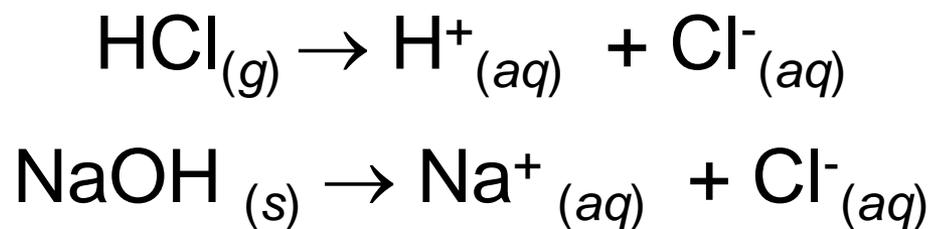
# Sommario

1. Le teorie sugli acidi e sulle basi
2. La ionizzazione dell'acqua
3. La forza degli acidi e delle basi
4. Come calcolare il pH di soluzioni acide e basiche
5. Come misurare il pH
6. La neutralizzazione: una reazione tra acidi e basi
7. La titolazione acido-base
8. L'idrolisi: anche i sali cambiano il pH dell'acqua
9. La soluzione tampone

# Le teorie sugli acidi e sulle basi (I)

Secondo **Arrhenius**, gli acidi sono sostanze che, sciolte in acqua, liberano ioni  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ )

Le basi sono sostanze che, sciolte in acqua liberano ioni  $\text{OH}^-$ .



# Le teorie sugli acidi e sulle basi (II)

Gli acidi si distinguono in:

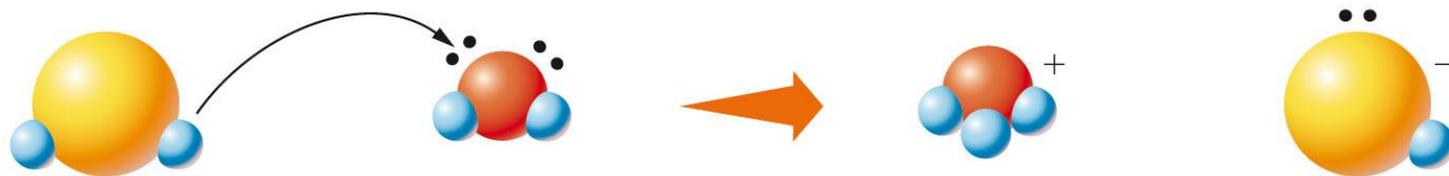
- acidi **monoprotici** se sono in grado di liberare un solo  $H^+$ ;
- acidi **poliprotici** se liberano più ioni  $H^+$ .

Il limite della teoria di Arrhenius risiede nel fatto che è applicabile solo alle soluzioni acquose.

# Le teorie sugli acidi e sulle basi (III)

Secondo la teoria di **Brönsted e Lowry**, un acido è una qualsiasi molecola o ione in grado di donare protoni.

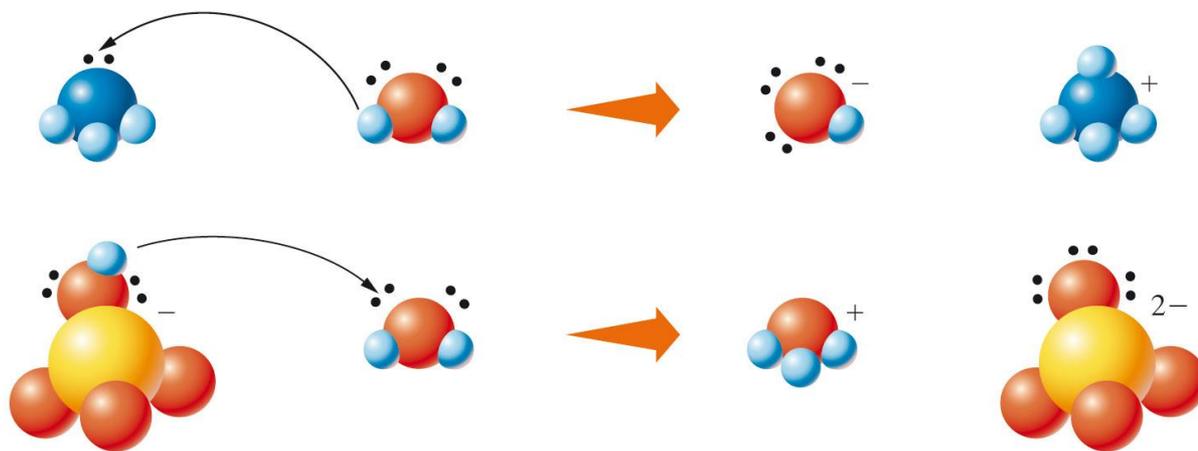
Una base è una qualsiasi molecola o ione che può accettare un protone.



# Le teorie sugli acidi e sulle basi (IV)

La teoria di Brønsted e Lowry amplia la classificazione degli acidi e delle basi, poiché non è indispensabile la presenza di acqua.

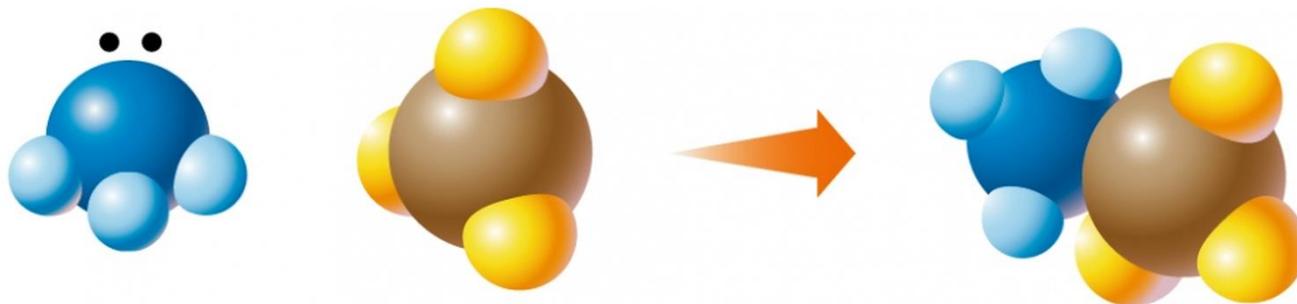
Sono **anfiprotiche** le sostanze che, come l'acqua, possono sia accettare che donare protoni.



# Le teorie sugli acidi e sulle basi (V)

Secondo **Lewis**, un acido è una molecola o ione che può accettare una coppia di elettroni.

Una base è una molecola o ione capace di donare una coppia di elettroni liberi da legami.

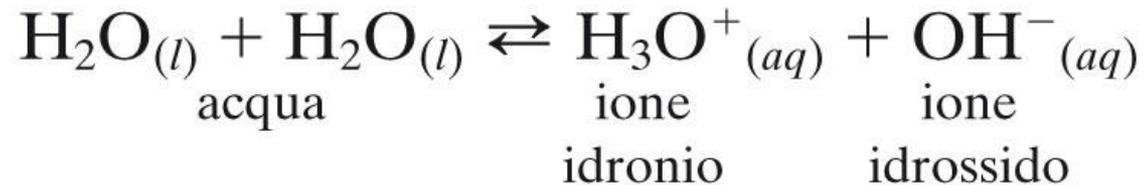


# Le teorie sugli acidi e sulle basi (VI)

	Boyle (1680)	Arrhenius (1887)	Brønsted-Lowry (1922)	Lewis (1923)
Acido	Sostanza di sapore aspro, corrode i metalli e colora in rosso il tornasole.	Sostanza che libera ioni $H^+$ in soluzione acquosa: $HCl$ , $H_2SO_4$ , $HNO_3$ ...	Specie (molecola o ione) che cede un protone a una base: $HCl$ , $H_2O$ , $HSO_4^-$ , $NH_4^+$ ...	Specie (molecola o ione) capace di accettare un doppietto elettronico: $H^+$ , $AlCl_3$ , $Fe^{3+}$ ...
Base	Sostanza scivolosa al tatto, neutralizza gli acidi e colora di blu il tornasole.	Sostanza che libera ioni $OH^-$ in soluzione acquosa: $NaOH$ , $Ca(OH)_2$ ...	Specie (molecola o ione) che acquista un protone da un acido: $Cl^-$ , $H_2O$ , $OH^-$ , $NH_3$ ...	Specie (molecola o ione) capace di donare un doppietto elettronico: $NH_3$ , $OH^-$ , $H_2O$ ...

# La ionizzazione dell'acqua (I)

La reazione di autoionizzazione dell'acqua o **autoprotolisi**, è una reazione acido-base in cui la formazione degli ioni avviene per scambio di un protone fra due molecole d'acqua.



# La ionizzazione dell'acqua (II)

Poiché  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$  si può considerare un liquido puro, la costante di equilibrio ( $K_{eq}/K_w$ ) alla temperatura di  $25^\circ\text{C}$  è:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-14} \text{ mol/L}$$

poiché

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

# La costante di equilibrio

Data la generica reazione



Il valore di questo rapporto prende il nome di **costante di equilibrio** ( $K_{eq}/K_w$ ) ed è espressa dalla relazione:

$$K_{eq} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Se  $K_{eq} > 1$  la reazione è spostata verso i prodotti.

Se  $K_{eq} = 1$  la reazione è all'equilibrio.

Se  $K_{eq} < 1$  la reazione è spostata verso i reagenti.

# La costante di equilibrio

Se  $K_{eq} > 1$  la reazione è spostata verso i prodotti.

Se  $K_{eq} = 1$  la reazione è all'equilibrio.

Se  $K_{eq} < 1$  la reazione è spostata verso i reagenti.

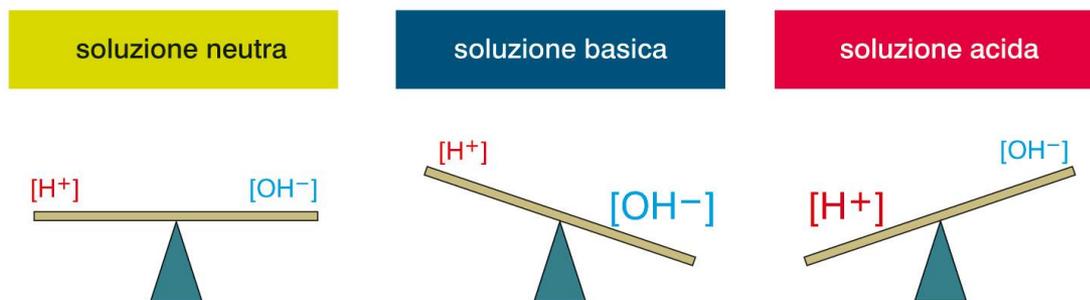
- Tutte le reazioni con  $K > 1$  sono reazioni ESOERGONICHE o favorite (liberano energia)
- Dove c'è  $K < 1$  la reazione è detta ENDOERGONICA e i reagenti tendono a riformare i prodotti (richiedono apporto energetico)

# La ionizzazione dell'acqua (III)

La  $K_w$ , come tutte le costanti di equilibrio, varia con la temperatura e si chiama **prodotto ionico dell'acqua**.

$t$ (°C)	$K_w$
0	$1,14 \cdot 10^{-15}$
10	$2,92 \cdot 10^{-15}$
25	$1,00 \cdot 10^{-14}$
50	$5,47 \cdot 10^{-14}$
60	$9,61 \cdot 10^{-14}$

- Se  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$  M l'ambiente è acido;
- Se  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$  M l'ambiente è neutro;
- Se  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$  M l'ambiente è basico.



# La ionizzazione dell'acqua (IV)

Il **pH** misura il grado di acidità di una sostanza e si definisce come il logaritmo negativo in base 10 della concentrazione molare degli ioni  $H^+$ .

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

ovvero

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

# La ionizzazione dell'acqua (V)

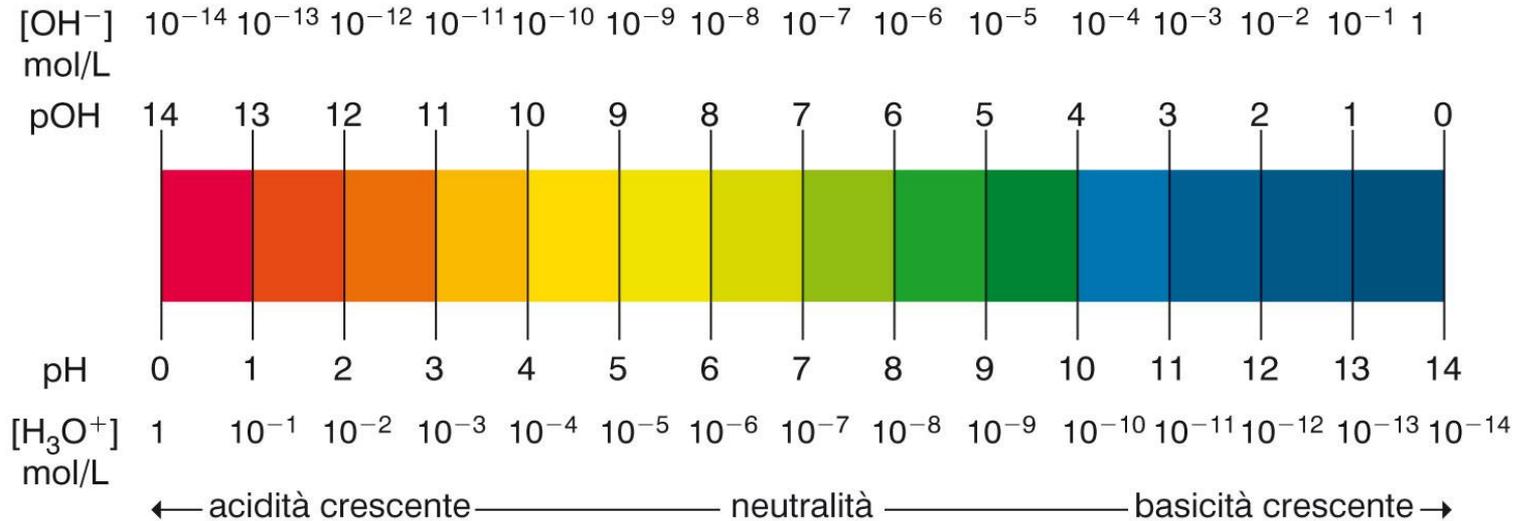
Analogamente il **pOH** misura il grado di basicità di una sostanza e si definisce come il logaritmo negativo in base 10 della concentrazione molare degli ioni  $\text{OH}^-$ .

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

ovvero

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

# La ionizzazione dell'acqua (VI)



Scala di correlazione dei valori di pH e pOH: la scala cromatica si riferisce alle diverse colorazioni assunte dall'indicatore universale.

# La forza degli acidi e delle basi (I)

Secondo la teoria di Brønsted e Lowry, una specie è acida se può protonare l'acqua secondo la reazione:



La costante di equilibrio di questo tipo di reazioni è detta **costante di ionizzazione acida** ( $K_a$ ):

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

# La forza degli acidi e delle basi (II)

Gli acidi si dicono:

- **forti** se hanno la  $K_a$  molto grande e si ionizzano completamente;
- **deboli** se hanno  $K_a$  piccola e non si ionizzano completamente.

Nome	Reazione di ionizzazione	$K_a$ a 298 K
acido perclorico	$\text{HClO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}_4^-$	molto grande
acido iodidrico	$\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{I}^-$	molto grande
acido bromidrico	$\text{HBr} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Br}^-$	molto grande
acido cloridrico	$\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	molto grande
acido solforico	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$	molto grande
acido nitrico	$\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	molto grande
ione idronio	$\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	55

# La forza degli acidi e delle basi (III)

Secondo la teoria di Brönsted e Lowry, una specie è basica se può acquistare un protone dall'acqua secondo la reazione:



La costante di equilibrio di questo tipo di reazioni, detta **costante di ionizzazione basica** ( $K_b$ ), è

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

# La forza degli acidi e delle basi (IV)

Le basi si dicono

- **forti** se hanno la  $K_b$  molto grande e si ionizzano completamente;
- **deboli** se hanno  $K_b$  piccola e non si ionizzano completamente.

Nome	Formula	Ioni in soluzione acquosa
idrossido di sodio	$\text{NaOH}_{(s)}$	$\text{OH}^-_{(aq)} + \text{Na}^+_{(aq)}$
idrossido di litio	$\text{LiOH}_{(s)}$	$\text{OH}^-_{(aq)} + \text{Li}^+_{(aq)}$
idrossido di potassio	$\text{KOH}_{(s)}$	$\text{OH}^-_{(aq)} + \text{K}^+_{(aq)}$
idrossido di magnesio	* $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$	$2\text{OH}^-_{(aq)} + \text{Mg}^{2+}_{(aq)}$
idrossido di calcio	* $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$	$2\text{OH}^-_{(aq)} + \text{Ca}^{2+}_{(aq)}$
idrossido di bario	$\text{Ba}(\text{OH})_{2(s)}$	$2\text{OH}^-_{(aq)} + \text{Ba}^{2+}_{(aq)}$

# La forza degli acidi e delle basi (V)

Poiché a ciascuna specie acida corrisponde una base coniugata, e viceversa, si può dire che

$$K_b \cdot K_a = K_w$$

Da cui si deduce che, all'aumentare della forza di una specie, diminuisce la forza della specie coniugata.

**Il prodotto delle costanti di ionizzazione** di una coppia acido-base coniugata corrisponde al prodotto ionico dell'acqua.

# Come calcolare il pH di soluzioni acide e basiche

Gli acidi forti in soluzione acquosa sono completamente ionizzati: per calcolare il pH di tali soluzioni basta conoscere la concentrazione dell'acido:

$$\text{pH} = -\log M_{\text{HA}}$$

Il pH di una soluzione di acido debole è:

$$\text{pH} = -\log \sqrt{K_a \cdot [\text{acido}]}$$

Il pH di una soluzione di base debole è

$$\text{pOH} = -\log \sqrt{K_b \cdot [\text{base}]}$$

# Come misurare il pH

Il pH di una soluzione si misura tramite gli indicatori.

Gli **indicatori** sono sostanze che assumono colorazioni diverse a seconda del pH della soluzione in cui si trovano. Il punto di passaggio da un colore a un altro è detto **punto di viraggio**.



# La neutralizzazione: una reazione tra acidi e basi (I)

La **neutralizzazione** è una reazione fra un acido e una base in quantità equivalenti (dal punto di vista stechiometrico) che porta alla formazione di sale e di acqua, con liberazione di calore.

Nelle reazioni acido-base di neutralizzazione in cui gli ioni  $H^+$  devono uguagliare gli ioni  $OH^-$ , è più corretto esprimere la concentrazione in normalità e non in molarità.

# La neutralizzazione: una reazione tra acidi e basi (II)

La **normalità** ( $N$ ) di una soluzione è il rapporto fra il numero di equivalenti e il volume, espresso in litri, di soluzione

$$\text{normalità} = N = \frac{\text{eq}_{\text{soluto}} \text{ (eq)}}{V_{\text{soluzione}} \text{ (L)}}$$

L'**equivalente** dipende dalla specie presa in considerazione ed è definito come la quantità di composto a cui corrisponde una mole di unità reattive.

# La neutralizzazione: una reazione tra acidi e basi (III)

Formula	H <sup>+</sup> (OH <sup>-</sup> ) liberati	Relazione mole-equivalente	Massa molare <i>M</i> (g/mol)	Massa equivalente <i>m<sub>eq</sub></i> (g/eq)	Relazione tra N e M
HCl	1	1 mol ↔ 1 eq	36,5	36,5	N = M
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	1 mol ↔ 2 eq	98,1	49,0	N = 2 M
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3	1 mol ↔ 3 eq	97,0	32,3	N = 3 M
Ba(OH) <sub>2</sub>	2	1 mol ↔ 2 eq	171,4	85,7	N = 2 M

# La titolazione acido-base (I)

La neutralizzazione è alla base della **titolazione**, cioè la tecnica che permette di determinare la concentrazione incognita di una soluzione acida (o basica), aggiungendo una soluzione basica (o acida) a concentrazione nota misurandone il volume.

La relazione per risalire al titolo di soluzione incognita in una titolazione acido-base è:

$$N_{\text{acido}} \cdot V_{\text{acido}} = N_{\text{base}} \cdot V_{\text{base}}$$

# La titolazione acido-base (II)

base forte

acido forte

Prima del punto equivalente la soluzione è acida perché gli ioni  $H^+$  sono in eccesso ( $[H^+] > 10^{-7} \text{ mol/L}$ ).

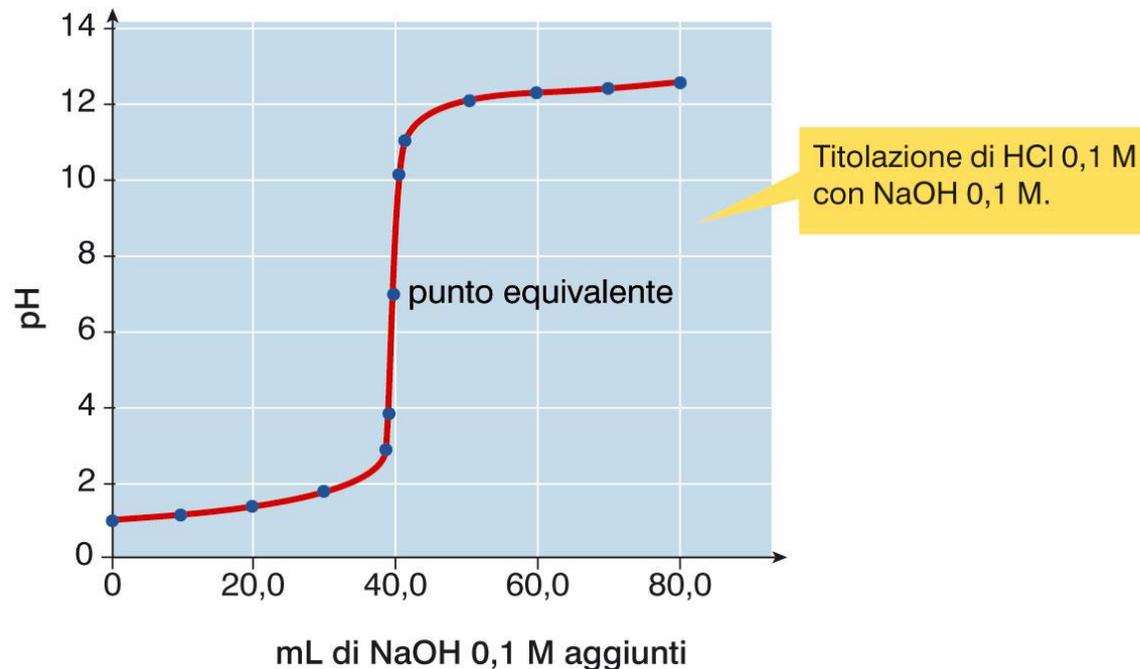
Vicino al punto equivalente il numero di ioni  $H^+$  presenti è piccolissimo.

Il punto equivalente è segnalato dal viraggio dell'indicatore (BTB).

Se si aggiunge altro titolante la soluzione diventa basica perché si ha un eccesso di ioni  $OH^-$ .

# La titolazione acido-base (III)

Riportando in grafico il pH della soluzione in funzione dell'aggiunta di titolante, si ottiene la curva di titolazione.



# L'idrolisi: anche i sali cambiano il pH dell'acqua (I)

L'**idrolisi** è la reazione fra gli ioni del sale disciolto e le molecole d'acqua.

Tutti gli anioni e i cationi provenienti da acidi o da basi forti, quando vengono disciolti in acqua, non fanno variare il pH.

Se il sale contiene un anione che è la base coniugata di un acido debole, forma soluzioni basiche.

# L'idrolisi: anche i sali cambiano il pH dell'acqua (II)

Se il sale contiene un catione che è l'acido coniugato di una base debole, forma soluzioni acide.

La soluzione di KCl è neutra.



La soluzione di  $\text{KNO}_2$  è basica.



La soluzione di  $\text{NH}_4\text{Cl}$  è acida.



# Le soluzioni tampone (I)

Le **soluzioni tampone** contengono una coppia acido-base coniugata in cui le concentrazioni di acido e di base, entrambi non forti, sono circa dello stesso ordine di grandezza.

Le soluzioni tampone sono soluzioni che resistono al cambiamento del pH per moderate aggiunte di acido o di base.



# Le soluzioni tampone (II)

Aggiunte acido o base	pH acqua (1 L)	Variazione pH acqua	pH tampone (1 L)	Variazione pH tampone
0	7		4,74	
$10^{-3}$ mol HCl	3	-4	4,74	0
$10^{-2}$ mol HCl	2	-5	4,66	-0,08
$10^{-3}$ mol NaOH	11	+4	4,75	+0,01
$10^{-2}$ mol NaOH	12	+5	4,83	+0,09

Il pH di una soluzione tampone si calcola con la relazione

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_s}{C_a}$$

dove

$C_a$  = concentrazione iniziale di acido

$C_s$  = concentrazione del sale disciolto