

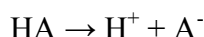
ACIDI E BASI

Nella classificazione dei composti inorganici è stata data una definizione di acido e di base limitata al loro modo di reagire, senza tenere conto delle loro caratteristiche elettrolitiche. Da questo punto di vista, la definizione di **acido** e di **base** ha subito una certa evoluzione che ha permesso di generalizzare sempre più i concetti relativi.

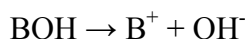
Teoria di Arrhenius (1886)

Secondo Arrhenius si definisce:

- **acido** un composto che in soluzione acquosa è capace di dissociare lo ione idrogeno H^+



- **base** un composto che in soluzione acquosa è capace di dissociare lo ione ossidrile OH^-



Tali definizioni però non sono sufficientemente estensive, in quanto sono limitate alle soluzioni acquose e non evidenziano neppure il ruolo dell'acqua (come solvente) nel partecipare alla dissociazione.

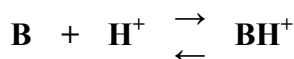
Teoria di Brønsted – Lawry (1923)

Secondo Brønsted – Lawry si definisce che:

- **acido** è una sostanza capace di cedere protoni H^+ ;



- **base** è una sostanza capace di fissare protoni H^+ ;

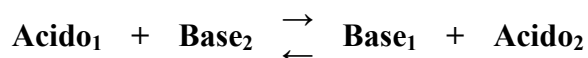


E' implicito, nella definizione data, che **ad ogni acido corrisponde una base coniugata** e, viceversa, **ad ogni base corrisponde un acido coniugato**.

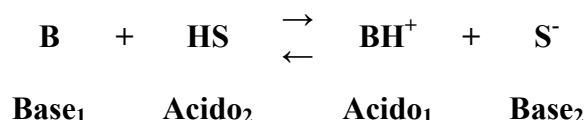
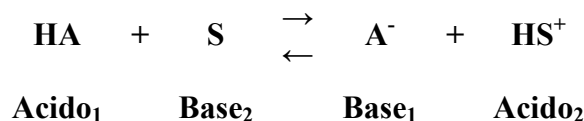
Negli equilibri rappresentati qui sopra si individuano perciò **due coppie coniugate acido/base**: HA/A^- e BH^+/B .

L'esistenza dei protoni liberi in soluzione è poco probabile, per cui, affinché un acido ed una base possano comportarsi come tali, devono essere in presenza di sostanze capaci di fissare o fornire protoni, cioè di un altro sistema acido/base.

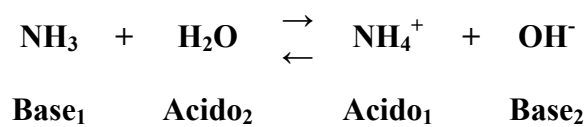
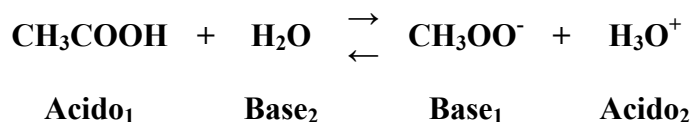
Le **reazioni acido/base** sono **sempre** delle **reazioni fra coppie coniugate** e, all'equilibrio, possono essere rappresentate in maniera del tutto generale, nel seguente modo:



In molti casi è il **solvente** stesso (**S**) ad avere caratteristiche acide o basiche e può partecipare anch'esso agli equilibri, secondo lo scambio protonico:



Alcuni solventi, come l'acqua, possono agire sia da acido, sia da base:



La specie H_3O^+ è l'acido coniugato della base H_2O e, a sua volta, H_2O è l'acido coniugato della base OH^- : l'**acqua** è dunque un **solvente anfiprotico**.

Teoria di Lewis

Lewis estende ulteriormente i concetti di acido e di base, ma il significato ne risulta profondamente mutato rispetto alle teorie precedenti: per questo è opportuno parlare di **acido di Lewis** o di **base di Lewis**.

L'acido di Lewis è una specie chimica che è in grado di accettare una o più coppie di elettroni.

Una coppia di elettroni esterni di un atomo, situati in un orbitale completo e quindi non impegnato in un legame covalente classico sono definiti come **lone pairs** (coppia solitaria) che interessa ad esempio la formazione del legame dativo.

Una base di Lewis è una specie chimica in grado di fornire uno o più coppie di elettroni (lone pairs).

Una reazione tra un acido di Lewis e una base di Lewis consiste essenzialmente nella formazione di legami dativi o di coordinazione.

Facendo reagire, per esempio, trifluoruro di boro (BF_3) con ammoniaca (NH_3) si osserva quanto segue:

- il **trifluoruro di boro** è un **acido di Lewis**: accetta un lone pairs (orbitale $2s^2$ dell'azoto); il boro subisce una ibridazione sp^2 (triangolare, planare) e dispone di 3 elettroni di valenza; il fluoro ha 7 elettroni di valenza;

- l'**ammoniaca** è una **base di Lewis** e fornisce un lone pairs (orbitale $2s^2$ dell'azoto); l'azoto ha 5 elettroni di valenza e l'idrogeno ha un elettrone di valenza.

E' da notare che le **basi di Brönsted – Lawry sono anche basi di Lewis**.

Infatti la specie chimica che addiziona un protone (che è una base secondo Brönsted – Lawry) lo fa appunto legandolo per mezzo di un lone pairs (comportamento tipico di una base di Lewis).

Ad esempio l'ammoniaca NH_3 lega a sé un protone, coordinandolo, per formare lo ione ammonio NH_4^+ .

Meno immediatamente si inquadrano gli **acidi di Brönsted – Lawry** fra quelli di Lewis.

Infatti acidi quali l'acido cloridrico (HCl), l'acido solforico (H_2SO_4) o l'acido acetico (CH_3COOH) sono delle molecole sature di elettroni e non hanno la possibilità di accettare dei lone pairs: quindi non sono acidi di Lewis.

Essi possono però fornire protoni H^+ : ma poiché il protone H^+ è un acido di Lewis, perché può accettare un lone pairs, **gli acidi di Brönsted – Lawry possono essere fatti rientrare indirettamente fra quelli di Lewis**.

Forze relative degli acidi e delle basi

Un acido è tanto più forte, quanto maggiore è la sua tendenza a cedere i protoni e, analogamente, una base è tanto più forte quanto maggiore è la sua tendenza a fissare protoni.

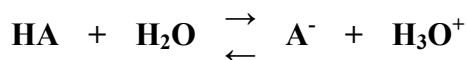
E' però importante osservare che un acido si comporta da acido tanto più forte quanto più è forte la base con cui viene a contatto.

Non si può quindi parlare di forza di un acido o di forza di una base in senso assoluto, ma lo si farà sempre e solo in relazione ad un altro sistema acido/base.

In generale, si confrontano le tendenze dei diversi acidi a donare protoni rispetto ad una stessa base, (scelta come riferimento); analogamente, per le basi il confronto viene fatto rispetto ad uno stesso acido.

Comunemente si fa riferimento al sistema acido/base dell'acqua e si assumono, a misura della forza dell'acido o della base, le costanti degli equilibri seguenti:

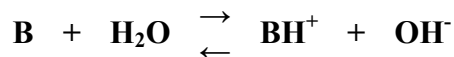
- per gli acidi (1)



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

dove K_a è detta **costante di acidità**

- per le basi (2)



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

dove K_b è detta **costante di basicità**

In entrambi i casi, la concentrazione dell'acqua può essere considerata costante e essere conglobata nella costante di equilibrio.

Si può costruire in tal modo una scala relativa della forza degli acidi o delle basi, stabilita dai valori delle corrispondenti K_a e K_b .

Un **acido** è tanto più forte, quanto più grande è il valore di K_a e quindi quanto più è spostato a destra l'equilibrio (1).

Una **base** è tanto più forte quanto maggiore è il valore di K_b e quindi quanto più è spostato a destra l'equilibrio (2).

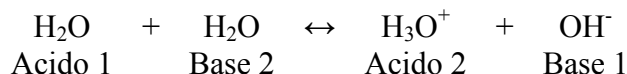
Per gli acidi molto forti, l'equilibrio (1) è praticamente spostato tutto verso destra: l'acido è tutto dissociato e, di conseguenza, le soluzioni acquose di questi acidi contengono essenzialmente l'acido H_3O^+ .

Analoghe considerazioni valgono per le basi forti che vengono rilevate dalla forza dello ione OH^- .

Volendo costruire una scala per misurare l'acidità degli acidi forti bisogna scegliere un solvente avente caratteristiche basiche inferiori a quelle dell'acqua (per esempio, l'acido acetico CH_3COOH , che è forse l'acido debole più usato in laboratorio).
Per le basi forti, invece, si può usare un solvente a bassa acidità, come la base debole ammoniacca (NH_3).

Il prodotto ionico dell'acqua

L'acqua è un composto anfiprotico e può funzionare sia da acido (in presenza di una base) sia da base (in presenza di un acido). In acqua pura ed in ogni soluzione acquosa, la costante di equilibrio si può calcolare nel modo seguente:



perché, applicando la legge dell'azione di massa, si ha:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Sapendo che la soluzione è molto diluita e che l'acqua mantiene la sua composizione praticamente costante, la $[\text{H}_2\text{O}] = (1000 \text{ g/litro}) / (18,02 \text{ g/mole}) = 55,5 \text{ M}$.

Il **prodotto ionico dell'acqua** K_w è definito nel seguente modo:

$$K_w = K_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

in **condizioni standard STP**, cioè alla pressione di un'atmosfera e alla temperatura di 25°C ($= 298,15^\circ\text{K}$).

Relazione tra la forza di un acido e la forza della sua base coniugata

E' implicito dalla definizione di acido che:

- **se un acido è forte la sua base coniugata deve essere debole**

e viceversa

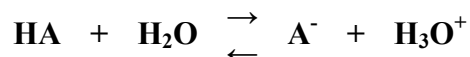
- **se una base è forte il suo acido coniugato deve essere debole.**

Infatti se HA è forte, esso ha una elevata tendenza a cedere protoni H^+ per dare A^- e, di conseguenza, A^- è una base debole, poiché essa ha poca tendenza a fissare di nuovo gli ioni H^+ che se ne sono andati molto facilmente e non ricostituisce quindi la struttura HA stabile.

Vediamo, in termini quantitativi, la relazione esistente tra K_a e K_b .

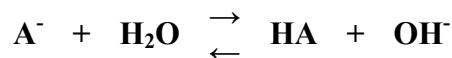
In soluzione si realizzano i due equilibri:

- (1)



$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

- (2)



$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

Moltiplicando tra loro le due relazioni, si ottengono:

$$K_a * K_b = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} * \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

semplificando, in modo consueto, si ricava:

$$K_a * K_b = [H_3O^+][OH^-] = K_w = 10^{-14}$$

in condizioni STP.

La relazione quantitativa mostra che:

- **ad acidi forti (K_a grande) corrispondono basi deboli (K_b piccola)**

e viceversa

- **a basi forti (K_b grande) corrispondono acidi deboli (K_a piccola).**

I logaritmi ed il calcolo del pH

Sia data la seguente condizione: $a^x = b$.

Si ricava che $\log_a b = x$.

La scrittura viene letta come «**logaritmo in base a di b è uguale ad x**».

Possiamo dire che «**x è l'esponente a cui dobbiamo elevare la base a per ottenere il numero b**».

Vediamo alcuni esempi utilizzando la **base 10 (logaritmi decimali)**.

I **logaritmi in base 10** vengono scritti $\log_{10} b = x$ oppure $\text{Log } b = x$.

Sono **normalmente utilizzati per calcolare il pH delle soluzioni**.

	perché
$\log_{10} 1000 = 3$	$10^3 = 1000$
$\log_{10} 100 = 2$	$10^2 = 100$
$\log_{10} 10 = 1$	$10^1 = 10$
$\log_{10} 1 = 0$	$10^0 = 1$
$\log_{10} 0,1 = -1$	$10^{-1} = 0,1 = 1/10$
$\log_{10} 0,01 = -2$	$10^{-2} = 0,01 = 1/100$
$\log_{10} 0,001 = -3$	$10^{-3} = 0,001 = 1/1000$

In generale, si vede che $\log_{10} 10^n = n * \log_{10} 10 = n * 1 = n$

Si possono comunque calcolare i logaritmi di tutti i numeri positivi.

Viene quindi escluso, assieme a tutti i numeri negativi, anche lo zero.

Si consideri l'espressione vista per l'**autoprotolisi dell'acqua**, misurata in condizioni standard (STP), cioè alla pressione di un'atmosfera e alla temperatura di 25° C (pari a 298,15° K).

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ M}$$

Questo ci dice che **la molecola dell'acqua è estremamente stabile** e che solo una molecola, su dieci milioni di molecole disponibili, si trova in forma dissociata.

Applichiamo, a sinistra e a destra dell'uguale lo stesso operatore, in questo caso il logaritmo in base dieci.

$$\begin{aligned}\log_{10} [\text{H}^+] &= \log_{10} 10^{-7} \\ \log_{10} [\text{H}^+] &= -7 * \log_{10} 10 \\ \log_{10} [\text{H}^+] &= -7 * 1 \\ \log_{10} [\text{H}^+] &= -7 \\ \text{cambiamo il segno a sinistra e a destra dell'uguale} \\ -\log_{10} [\text{H}^+] &= 7 \\ \text{sostituiamo il simbolo opportuno e definiamo} \\ \text{pH} &= 7 \\ \text{pH neutro}\end{aligned}$$

Per il prodotto ionico dell'acqua, chiaro che $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$ e, con un ragionamento analogo a quanto appena visto ricaveremo, sempre nelle condizioni di neutralità dell'acqua, **pOH = 7**.

Nel prodotto ionico dell'acqua abbiamo infatti:

$$K_w = [H^+] [OH^-] = 10^{-14}$$

Considerando la seguente regola dei logaritmi:

$$\log_{10} (a * b) = \log_{10} a + \log_{10} b$$

e applicandola al prodotto ionico dell'acqua, si ricava:

$$[H^+] [OH^-] = 10^{-14}$$

$$\log_{10} ([H^+] [OH^-]) = \log_{10} 10^{-14}$$

$$\log_{10} [H^+] + \log_{10} [OH^-] = - 14 * \log_{10} 10$$

$$\log_{10} [H^+] + \log_{10} [OH^-] = - 14 * 1$$

$$\log_{10} [H^+] + \log_{10} [OH^-] = - 14$$

cambiando il segno a sinistra e a destra dell'uguale

$$- \log_{10} [H^+] - \log_{10} [OH^-] = 14$$

sostituiamo il simbolo opportuno e definiamo

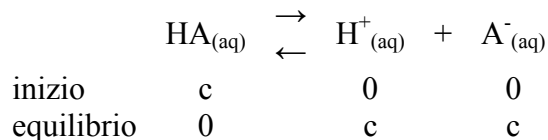
$$\mathbf{pH + pOH = 14}$$

da cui

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

Calcolo del pH di acidi forti o fortissimi

1. Calcolo del **pH di un acido forte monoprotico**, cioè di un acido che ha un solo idrogeno nella sua molecola.



Esempio

Si abbia una soluzione 0,2 M di acido nitrico (HNO₃). Calcolare il suo pH.

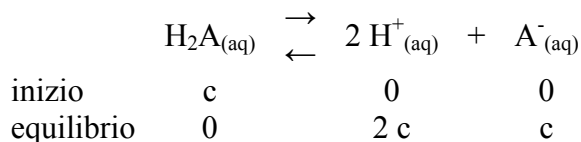
Risoluzione

$$[\text{HNO}_3]_{\text{iniziale}} = [\text{H}^+]_{\text{equilibrio}} = 0,2 \text{ M} = 2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]_{\text{equilibrio}} = -\log_{10} 0,2 = -(-0,699) = 0,699 \approx 0,7$$

Poiché il valore ottenuto è 0,7 il pH è acido (pH < 7).

2. Calcolo del **pH di un acido forte biprotico**, cioè di un acido che ha due idrogeni nella sua molecola.



Esempio

Si abbia una soluzione 0,05 M di acido solforico (H₂SO₄). Calcolare il suo pH.

Risoluzione

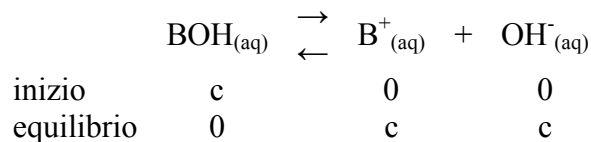
$$[\text{H}^+]_{\text{equilibrio}} = 2 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{iniziale}} = 2 \cdot 0,05 \text{ M} = 0,1 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]_{\text{equilibrio}} = -\log_{10} 0,1 = -\log_{10} 10^{-1} = -(-1) = 1$$

Poiché il valore ottenuto è 1 il pH è acido (pH < 7).

Calcolo del pH di basi forti o fortissime

1. Calcolo del **pH di una base forte** che ha **un solo ossidril**e nella sua molecola.



Esempio

Si abbia una soluzione 0,05 M di idrossido di sodio (NaOH). Calcolare il suo pH.

Risoluzione

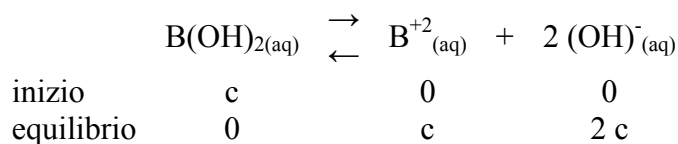
$$[\text{BOH}]_{\text{iniziale}} = [\text{OH}^-]_{\text{equilibrio}} = 0,05 \text{ M} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log_{10} [\text{OH}^-]_{\text{equilibrio}} = -\log_{10} 0,05$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log_{10} [\text{OH}^-]_{\text{equilibrio}} = 14 - 1,301 = 12,699 \approx 12,7$$

Poiché il valore ottenuto è 12,7 il pH è basico o alcalino ($\text{pH} > 7$).

2. Calcolo del **pH di una base forte** che ha **due ossidrili** nella sua molecola.



Esempio

Si abbia una soluzione 0,05 M di idrossido di calcio, Ca(OH)_2 . Calcolare il suo pH.

Risoluzione

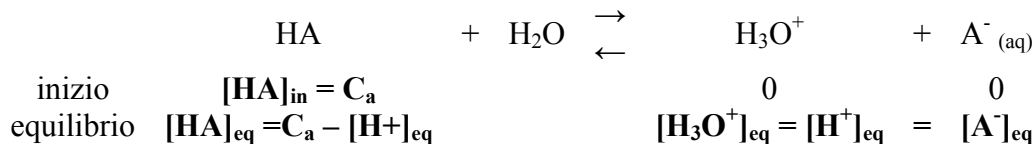
$$[\text{OH}^-]_{\text{equilibrio}} = 2 \cdot [\text{Ca(OH)}_2]_{\text{iniziale}} = 2 \cdot 0,05 \text{ M} = 0,1 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log_{10} [\text{OH}^-]_{\text{equilibrio}} = 14 - 1 = 13$$

Poiché il valore ottenuto è 13 il pH è basico o alcalino ($\text{pH} > 7$).

Calcolo del pH di acidi deboli

Sia dato, come esempio, un acido debole monoprotico che, in soluzione acquosa, si dissocia nel seguente modo:



La costante di equilibrio sarà: $K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$

Sapendo che la soluzione è molto diluita e che l'acqua mantiene la sua composizione praticamente costante, la $[\text{H}_2\text{O}] = (1000 \text{ g/litro}) / (18,02 \text{ g/mole}) = 55,5 \text{ M}$.

Definiamo quindi: $K_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}] = K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$

La **costante K_a** è detta **costante di acidità** e ci fornisce una misura della forza dell'acido.

Abbiamo, poc' anzi, definito queste condizioni:

- $[\text{HA}]_{\text{eq}} = C_a - [\text{H}^+]_{\text{eq}}$
- $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{H}^+]_{\text{eq}} = [\text{A}^-]_{\text{eq}}$

Seguono i seguenti calcoli: $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_a - [\text{H}^+]_{\text{eq}}}$

$$\begin{aligned}
 [\text{H}^+]_{\text{eq}}^2 &= K_a (C_a - [\text{H}^+]_{\text{eq}}) \\
 [\text{H}^+]_{\text{eq}}^2 + [\text{H}^+]_{\text{eq}} K_a - C_a K_a &= 0
 \end{aligned}$$

Risolvendo l'equazione di secondo grado, per $[\text{H}^+]_{\text{eq}} = x$, si ottiene:

$$x^2 + x K_a - C_a K_a = 0$$

$$x_{\text{accettabile}} = [\text{H}^+]_{\text{accettabile}} = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4C_a K_a}}{2}$$

e quindi **pH = - log₁₀ [H⁺]**

Se $K_a < 10^{-4}$ si possono anche **arrotondare i calcoli** in questo modo: $C_a - [\text{H}^+]_{\text{eq}} \approx C_a$

Quindi:

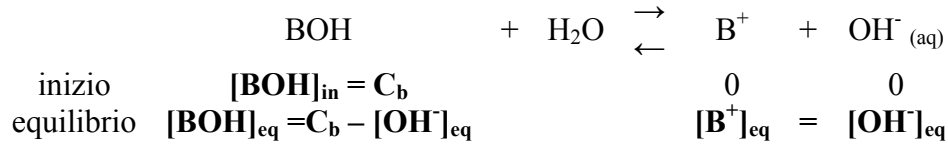
$$[\text{H}^+]_{\text{eq}}^2 = K_a C_a$$

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

da cui **pH = -log₁₀ √K_a C_a**

Calcolo del pH di basi deboli

Sia dato, come esempio, una base debole che, in soluzione acquosa, si dissocia nel seguente modo:



La costante di equilibrio sarà: $K_{\text{eq}} = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}][\text{H}_2\text{O}]}$

Sapendo che la soluzione è molto diluita e che l'acqua mantiene la sua composizione praticamente costante, la $[\text{H}_2\text{O}] = (1000 \text{ g/litro}) / (18,02 \text{ g/mole}) = 55,5 \text{ M}$.

Definiamo quindi: $K_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}] = K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}$

La costante K_b è detta **costante di basicità** e ci fornisce una misura della forza della base.

Abbiamo, poc' anzi, definito queste condizioni:

- $[\text{BOH}]_{\text{eq}} = C_b - [\text{OH}^-]_{\text{eq}}$
- $[\text{B}^+]_{\text{eq}} = [\text{OH}^-]_{\text{eq}}$

Seguono i seguenti calcoli: $K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_b - [\text{OH}^-]_{\text{eq}}}$

$$\begin{aligned}
 [\text{OH}^-]_{\text{eq}}^2 &= K_b (C_b - [\text{OH}^-]_{\text{eq}}) \\
 [\text{OH}^-]_{\text{eq}}^2 + [\text{OH}^-]_{\text{eq}} K_b - C_b K_b &= 0
 \end{aligned}$$

Risolvendo l'equazione di secondo grado, per $[\text{OH}^-]_{\text{eq}} = x$, si ottiene:

$$x^2 + x K_b - C_b K_b = 0$$

$$x_{\text{accettabile}} = [\text{OH}^-]_{\text{accettabile}} = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4C_b K_b}}{2}$$

e quindi **pOH = - log₁₀ [OH⁻]**

Se $K_b < 10^{-4}$ si possono anche **arrotondare i calcoli** in questo modo: $C_b - [\text{OH}^-]_{\text{eq}} \approx C_b$

Quindi:

$$[\text{OH}^-]_{\text{eq}}^2 = K_b C_b$$

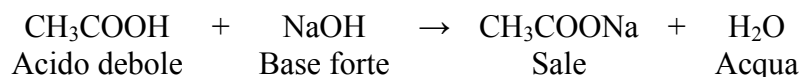
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_b}$$

da cui **pOH = -log₁₀ √(K_b C_b)**

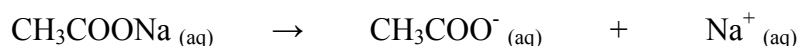
e **pH = 14 - pOH**

Calcolo del pH nelle soluzioni saline

Si abbia, per esempio, **una soluzione acquosa di un sale** (acetato di sodio, CH_3COONa) **proveniente da un acido debole** (acido acetico, CH_3COOH) **e da una base forte** (idrossido di sodio, NaOH).



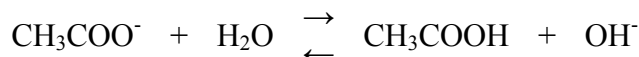
In soluzione acquosa, il sale (acetato sodico) sarà completamente dissociato:



Lo ione Na^+ , in soluzione acquosa, non reagisce con l'acqua, ma viene circondato da una pellicola di molecole d'acqua, per instaurare con esse dei deboli, ma significativi, legami ione – dipolo.

Lo ione acetato CH_3COO^-

- è base coniugata dell'acido debole CH_3COOH ;
- reagirà chimicamente con l'acqua per strapparle un protone H^+ ;
- si riformerà l'acido debole CH_3COOH (equilibrio secondo Brønsted - Lawry)



In seguito al processo di idrolisi:

- si formano ioni OH^- nella soluzione;
- il pH della soluzione sarà basico ($\text{pH} > 7$).

All'equilibrio avremo: $K_{\text{eq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}$

Poiché $[\text{H}_2\text{O}] = \text{costante}$ si ottiene: $K_1 = K_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$

dove K_1 è detta **costante di idrolisi**.

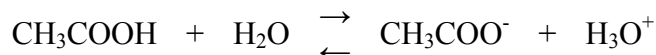
Ricordando che il prodotto ionico dell'acqua è: $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$

Si ricava: $[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$

Nell'espressione di K_1 , sostituendo opportunamente, si ottiene:

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

Dall'espressione dell'equilibrio di dissociazione dell'acido acetico



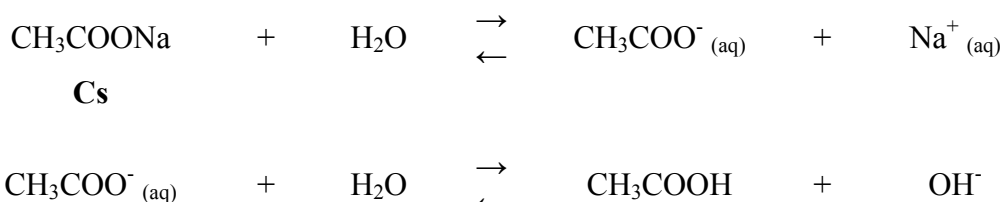
Si ricava: $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$

Invertendo, si ottiene: $\frac{1}{K_a} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}$

Sostituendo nell'espressione di K_i , si ottiene:

$$K_i = \frac{1}{K_a} K_w \quad \text{oppure} \quad K_i = \frac{K_w}{K_a} \quad \text{oppure} \quad K_w = K_i K_a$$

Per calcolare il pH di una soluzione di acetato sodico (CH_3COONa) si deve considerare anche la reazione di idrolisi:



dove \mathbf{Cs} è la concentrazione del sale.

Di tutto il sale iniziale, se ne idrolizza solo una parte, in una quantità pari alla concentrazione degli ossidrili $[\text{OH}^-]$.

All'equilibrio avremo:

$$\begin{array}{l} [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{OH}^-] \\ \text{e} \\ [\text{CH}_3\text{COOH}] = \mathbf{Cs} - [\text{OH}^-] \end{array}$$

Sostituendo i valori nella espressione della $K_i = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$

si ottiene: $K_i = \frac{[\text{OH}^-]^2}{\mathbf{Cs} - [\text{OH}^-]}$

Definita la concentrazione degli ossidrili $[\text{OH}^-] = x$, si ricava, con semplici passaggi, quanto segue:

$$\begin{array}{l} K_i = \frac{x^2}{\mathbf{Cs} - x} \\ x^2 = K_i (\mathbf{Cs} - x) \end{array}$$

$$x^2 + K_i x - K_i C_s = 0$$

e, risolvendo l'equazione di secondo grado:

$$x_{\text{accettabile}} = \frac{-K_i + \sqrt{K_i^2 + 4K_i C_s}}{2}$$

Si sa che $\text{pOH} = -\log_{10} x$ e quindi si ottiene $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$.

Nota: se $K_i < 10^{-4}$, si può trascurare la $[\text{OH}^-]$ come termine additivo rispetto a C_s e si possono operare delle semplificazioni:

$$C_s - [\text{OH}^-] \approx C_s$$

Quindi

$$K_i \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_s}$$

$$[\text{OH}^-] \approx \sqrt{K_i C_s}$$

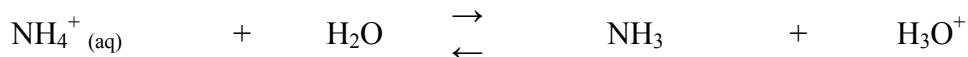
$$[\text{OH}^-] \approx \sqrt{\frac{K_w C_s}{K_a}}$$

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

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

Si procede in modo analogo quando si consideri l'**idrolisi di un sale** (esempio: cloruro d'ammonio, NH_4Cl) **proveniente da un acido forte** (esempio: acido cloridrico, HCl) e da una base debole (esempio: ammoniaca, NH_3).

All'equilibrio si ottiene una soluzione acida ($\text{pH} < 7$).



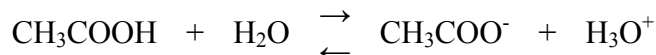
Quindi $[\text{H}^+] \approx \sqrt{\frac{K_w C_s}{K_b}}$ da cui si ricava che $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]$

Le soluzioni tampone e il calcolo del loro pH

Si abbia, come esempio, una **soluzione di acido acetico** (CH_3COOH) e del **suo sale acetato sodico** (CH_3COONa).

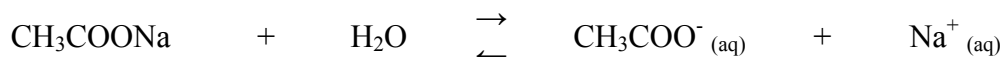
Si possono osservare due fenomeni:

1. la **dissociazione parziale dell'acido acetico** (che è un acido debole):



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

2. la **dissociazione totale dell'acetato sodico in acqua**:

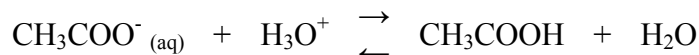


La conseguenza è che la presenza del sale fa aumentare il numero di ioni acetato:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{totali}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_1 + [\text{CH}_3\text{COO}^-]_2$$

Se a questa soluzione si aggiunge una certa quantità di acido forte (ad esempio: acido cloridrico, HCl) come avviene nello stomaco, si aumenta $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

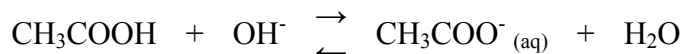
- l'acido forte reagisce con gli ioni acetato CH_3COO^- ;
- l'acido forte scompare dalla soluzione (**lo ione acetato reagisce con gli ioni H_3O^+ , lasciando inalterato il pH**



Nota: la stessa quantità di acido forte (ad es. HCl) aggiunta ad un ugual volume di acqua pura avrebbe provocato una forte diminuzione del valore di pH, con un aumento notevole dell'acidità.

Analogamente, se alla soluzione si aggiunge una certa quantità di base forte (ad esempio NaOH), si aumenta la $[\text{OH}^-]$:

- la base forte (il gruppo ossidrilico OH^-) reagisce con l'acido acetico;
- la base forte scompare dalla soluzione, lasciando inalterato il pH

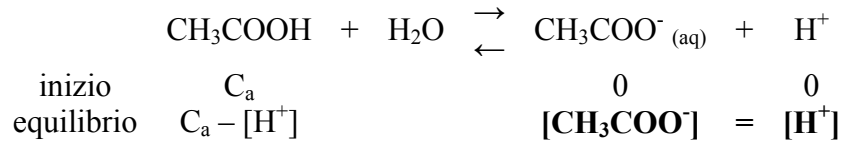


Per il **calcolo del pH di una soluzione tampone** del tipo acido acetico/acetato ci si riferisce all'equilibrio di dissociazione dell'acido acetico.

Siano:

- C_s la **concentrazione del sale**;
- C_a la **concentrazione iniziale dell'acido acetico**;

- $[\text{H}_3\text{O}^+]$ la concentrazione degli ioni $[\text{H}^+]$, che è uguale alla concentrazione degli ioni acetato $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ provenienti dalla dissociazione dell'acido acetico puro.



Considerando anche la **presenza del sale all'equilibrio**, si hanno:

$$\begin{array}{l}
 [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{totali}} = C_s + [\text{H}^+] \approx C_s \quad \text{con } C_s \gg [\text{H}^+] \\
 \text{CH}_3\text{COOH} = C_s - [\text{H}^+] \approx C_a \quad \text{con } C_a \gg [\text{H}^+]
 \end{array}$$

Sapendo che la costante di dissociazione dell'acido acetico, all'equilibrio, è:

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

si ha: $K_a = \frac{C_s [\text{H}^+]}{C_a}$

da cui: $[\text{H}^+] = \frac{K_a C_a}{C_s}$

e $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]$

Nota: in particolare, se $C_a = C_s$, si ricava che $K_a = [\text{H}^+]$ e $\text{pH} = -\log_{10} K_a = \text{p}K_a$.

Lo stesso ragionamento vale per il calcolo del pH di una soluzione tampone, costituita da una base debole (ad es.: ammoniaca, NH_3) in presenza del suo acido coniugato (sale).

Quindi si ha: $[\text{OH}^-] = \frac{K_b C_b}{C_s}$

da cui: $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$.

Nota: in particolare, se $C_b = C_s$, si ricava che $K_b = [\text{OH}^-]$ e

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

$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b$.