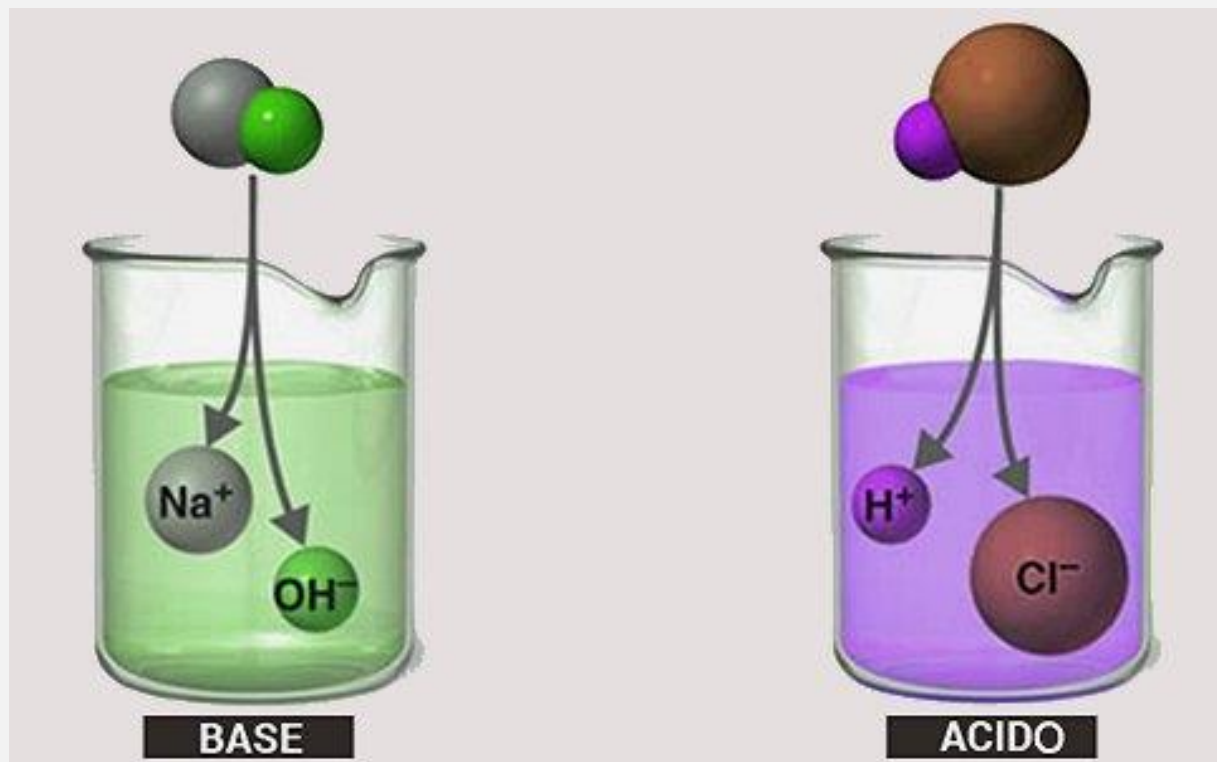


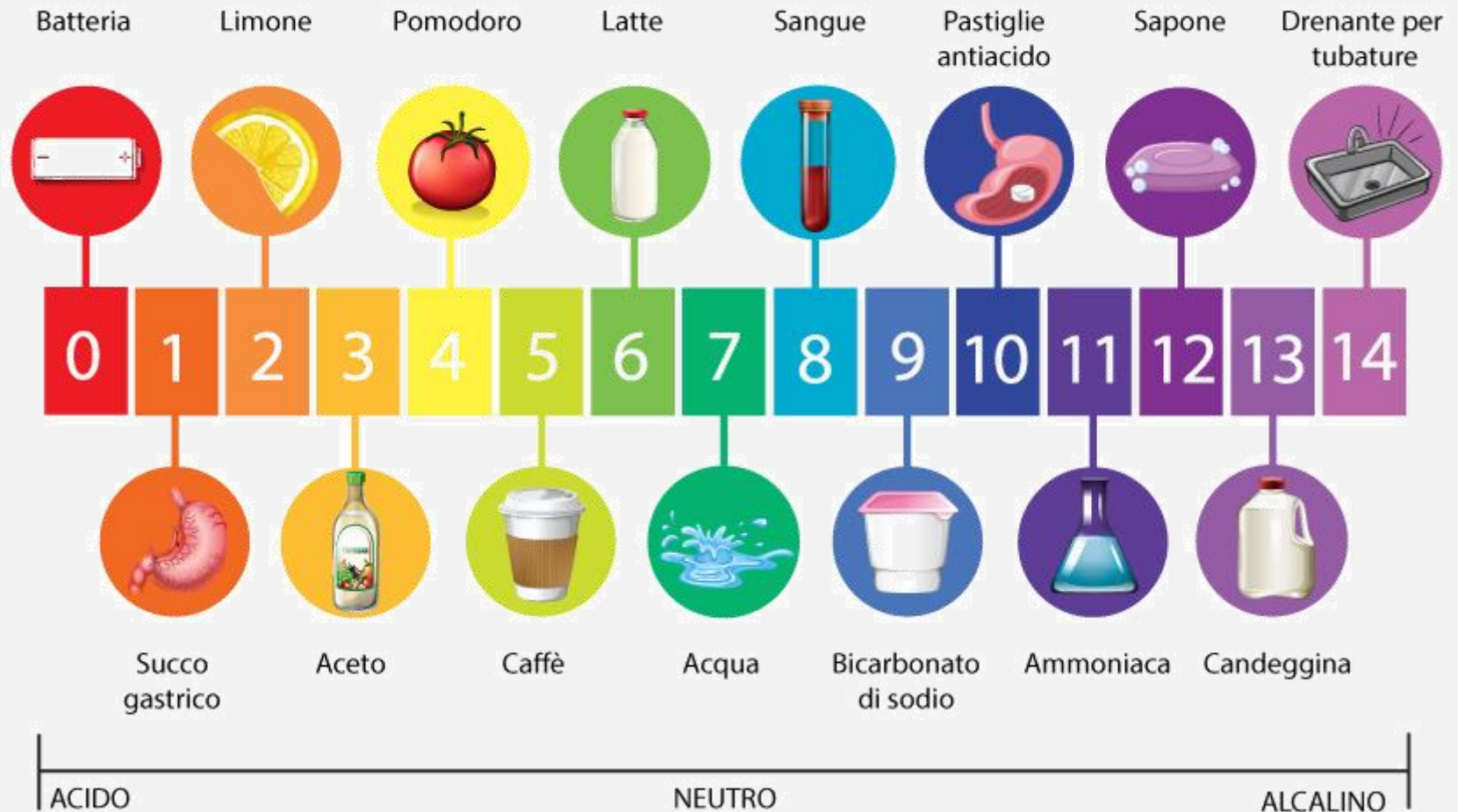
Acidi e Basi

- ✓ Calcolo del pH
- ✓ Proprietà acido-base dei sali



Calcolo del pH

Scala PH





Il pH dell'acqua piovana raccolta in una certa regione del nord est dell'Italia in un determinato giorno è 4.82. Qual è la concentrazione di ioni H^+ dell'acqua piovana?

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

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4.82} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

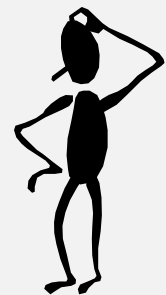


La concentrazione di ioni OH^- di un campione di sangue è $2.5 \times 10^{-7} \text{ M}$. Qual è il pH del sangue?

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.00$$

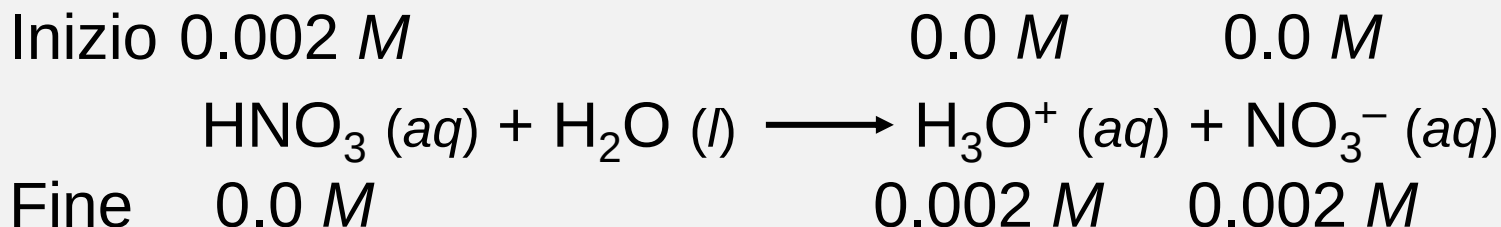
$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (2.5 \times 10^{-7}) = 6.60$$

$$\text{pH} = 14.00 - \text{pOH} = 14.00 - 6.60 = 7.40$$



Qual è il pH di una soluzione $2 \times 10^{-3} M$ di HNO_3 ?

HNO_3 è un acido forte: 100% di dissociazione.

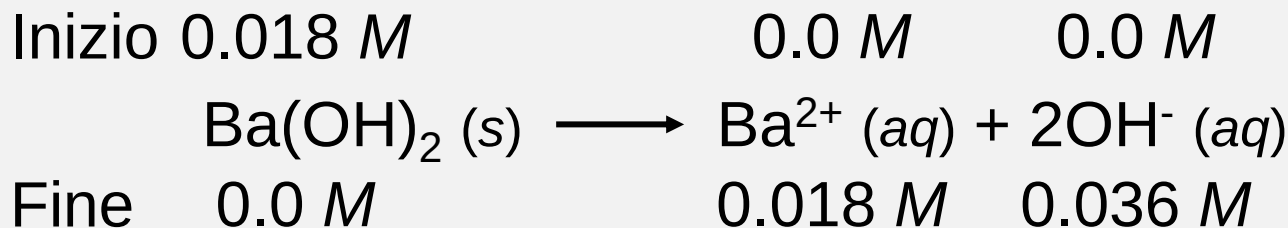


$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0.002) = 2.7$$



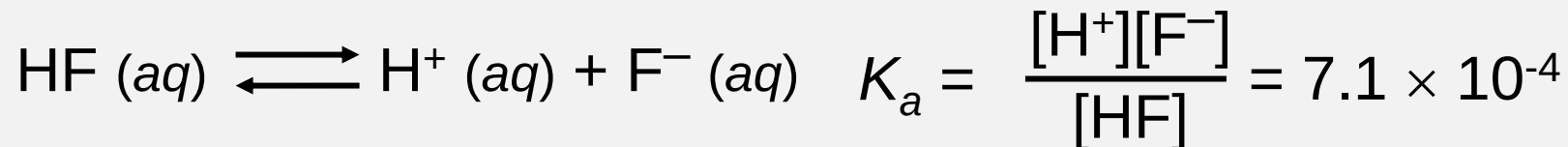
Qual è il pH di una soluzione $1.8 \times 10^{-2} M$ di $\text{Ba}(\text{OH})_2$?

$\text{Ba}(\text{OH})_2$ è una base forte: 100% di dissociazione.



$$\text{pH} = 14.00 - \text{pOH} = 14.00 + \log(0.036) = 12.6$$

Qual è il pH di una soluzione 0.5 M di HF (a 25 °C)?



Iniziale (M)	0.50	0.00	0.00
--------------	------	------	------

Variazione (M)	-x	+x	+x
----------------	----	----	----

(moli che reagiscono)

Equilibrio (M)	0.50 - x	x	x
----------------	----------	---	---

$$K_a = \frac{x^2}{0.50 - x} = 7.1 \times 10^{-4}$$

Qual è il pH di una soluzione 0.5 M di HF (a 25 °C)?

$$K_a = \frac{x^2}{0.50 - x} = 7.1 \times 10^{-4} \quad K_a \ll 1 \quad 0.50 - x \approx 0.50$$

$$K_a \approx \frac{x^2}{0.50} = 7.1 \times 10^{-4} \quad x^2 = 3.55 \times 10^{-4} \quad x = 0.019 \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{F}^-] = 0.019 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 1.72$$

$$[\text{HF}] = 0.50 - x = 0.48 \text{ M}$$

Equilibrio (M)

Quando posso usare le approssimazioni?

$$K_a \ll 1 \quad 0.50 - x \approx 0.50$$

Quando x è minore del 5% del valore del termine da cui è sottratta.

$$x = 0.019 \quad \frac{0.019 M}{0.50 M} \times 100\% = 3.8\%$$



Meno del 5% l'approssimazione è corretta

Quando posso usare le approssimazioni?

Qual è il pH di una soluzione 0.05 M di HF (a 25 °C)?

$$K_a \approx \frac{x^2}{0.05} = 7.1 \times 10^{-4} \quad x = 0.006 \text{ M}$$

$$\frac{0.006 \text{ M}}{0.05 \text{ M}} \times 100\% = 12\%$$



Più del 5% l'approssimazione **non** è corretta.

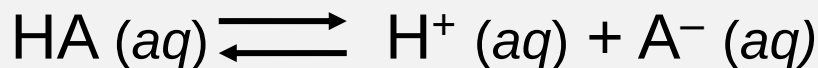
Bisogna trovare la x in maniera esatta usando l'equazione quadratica o metodi basati su successive approssimazioni.

Risoluzione dei problemi sulla ionizzazione di acidi deboli:

1. Identifica le principali specie che possono avere effetto sul pH.
 - Nella maggior parte dei casi, si può trascurare l'autoionizzazione dell'acqua.
 - Trascura $[\text{OH}^-]$ perché è determinato da $[\text{H}^+]$.
2. Usa IVE per esprimere le concentrazioni all'equilibrio in funzione della singola incognita x .
3. Scrivi la K_a in funzione delle concentrazioni all'equilibrio. Trova la x con il metodo delle approssimazioni ($x = \sqrt{K_a C_i}$). Se le approssimazioni non sono valide, trova la x esattamente (**formula quadratica**) .
4. Calcola le concentrazioni di tutte le specie e/o il pH della soluzione.



Qual è il pH di un acido monoprotico 0.122 M la cui K_a è 5.7×10^{-4} ?



Iniziale (M)	0.122	0.00	0.00
--------------	-------	------	------

Variazione (M)	-x	+x	+x
----------------	----	----	----

Equilibrio (M)	$0.122 - x$	x	x
----------------	-------------	---	---

$$K_a = \frac{x^2}{0.122 - x} = 5.7 \times 10^{-4} \quad K_a \ll 1 \quad 0.122 - x \approx 0.122$$

$$K_a \approx \frac{x^2}{0.122} = 5.7 \times 10^{-4} \quad x^2 = 6.95 \times 10^{-5} \quad x = 0.0083 \text{ M}$$

$$\frac{0.0083 \text{ M}}{0.122 \text{ M}} \times 100\% = 6.8\%$$

Più del 5% l'approssimazione **non** è valida

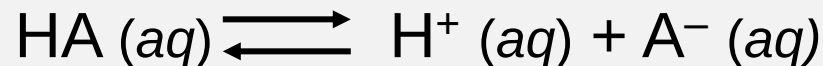
$$K_a = \frac{x^2}{0.122 - x} = 5.7 \times 10^{-4} \quad x^2 + 0.00057x - 6.95 \times 10^{-5} = 0$$

$$ax^2 + bx + c = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$x = 0.0081$$

~~$$x = -0.0081$$~~



Iniziale (M)	0.122	0.00	0.00
--------------	-------	------	------

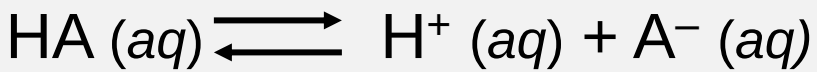
Variazione (M)	-x	+x	+x
----------------	----	----	----

Equilibrio (M)	0.122 - x	x	x
----------------	-----------	---	---

$$[\text{H}^+] = x = 0.0081 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 2.09$$

Acidi deboli



Iniziale (M)	Ca	0.00	0.00
Variazione (M)	-x	+x	+x
Equilibrio (M)	Ca - x	x	x

$$K_a = \frac{x^2}{Ca - x}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{Ca}}$$

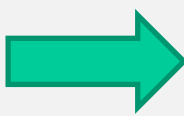
$$0 < \alpha < 1$$

$$Ca - x \approx Ca$$

$$\alpha < 0,05$$



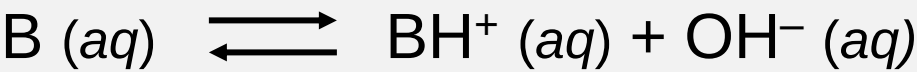
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a Ca}$$

 **pH**

*altrimenti risolvere
l'equazione quadratica*

$$\frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Basi deboli



Iniziale (M)	Cb	0.00	0.00
Variazione (M)	-x	+x	+x
Equilibrio (M)	Cb - x	x	x

$$K_b = \frac{x^2}{Cb - x}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{Cb}}$$

$$0 < \alpha < 1$$

$$Cb - x = Cb$$

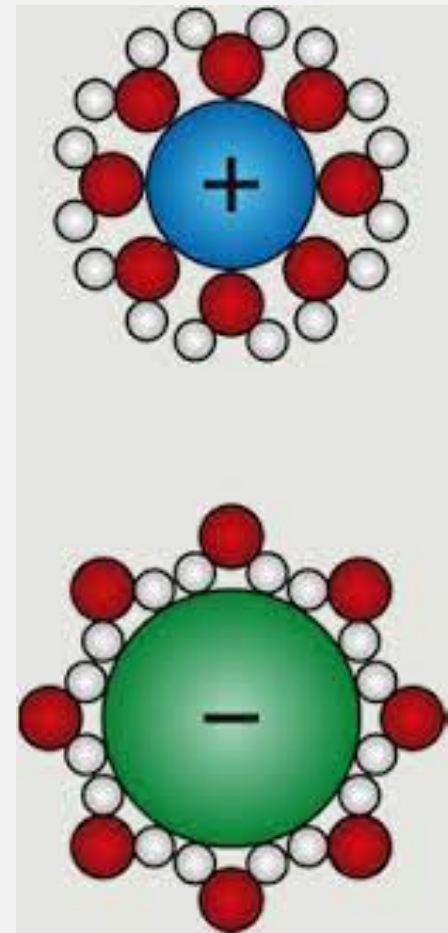
$$\alpha < 0,05$$

*altrimenti risolvere
l'equazione quadratica*

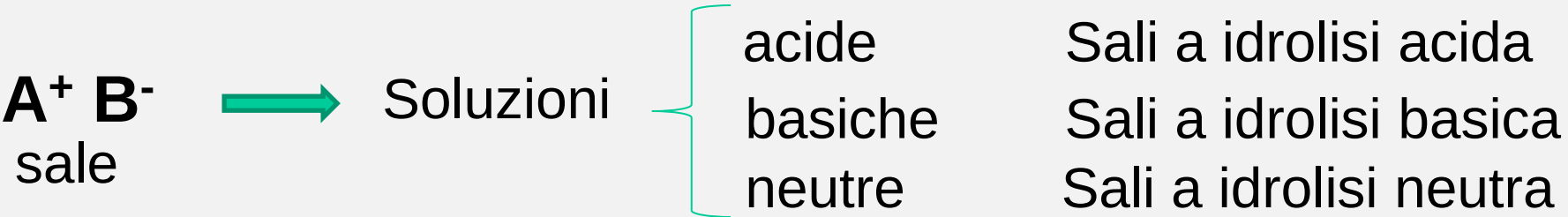
$$\frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$


$$[OH^-] = \sqrt{K_b C_b} \Rightarrow pOH \Rightarrow pH = 14 - pOH$$

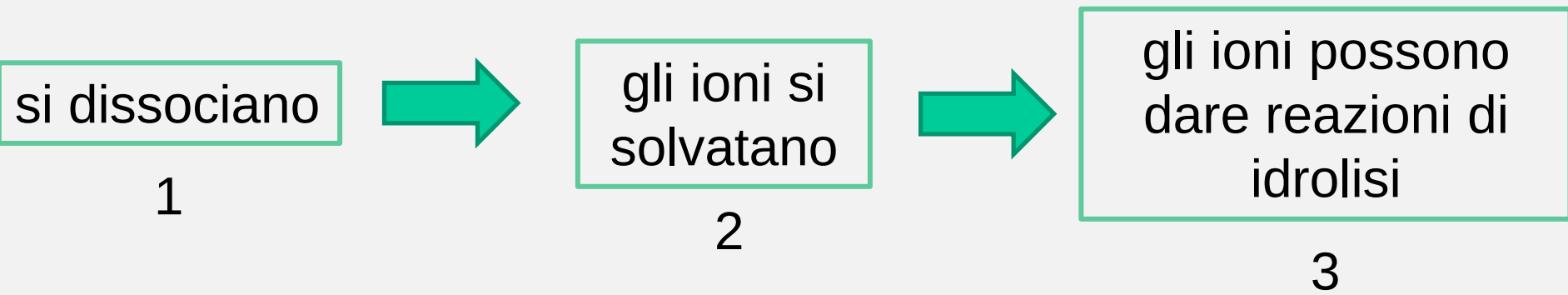
Proprietà Acido-Base dei sali



Proprietà Acido-Base dei sali



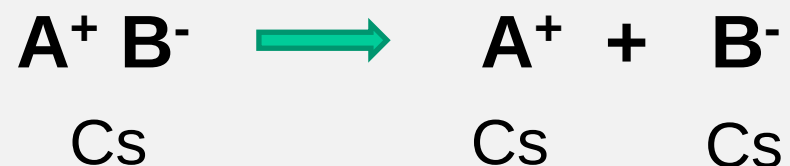
Tutti i Sali in acqua subiscono il seguente processo:



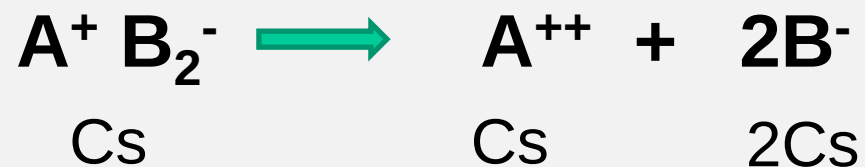
Proprietà Acido-Base dei sali

1

Dissociazione

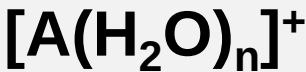
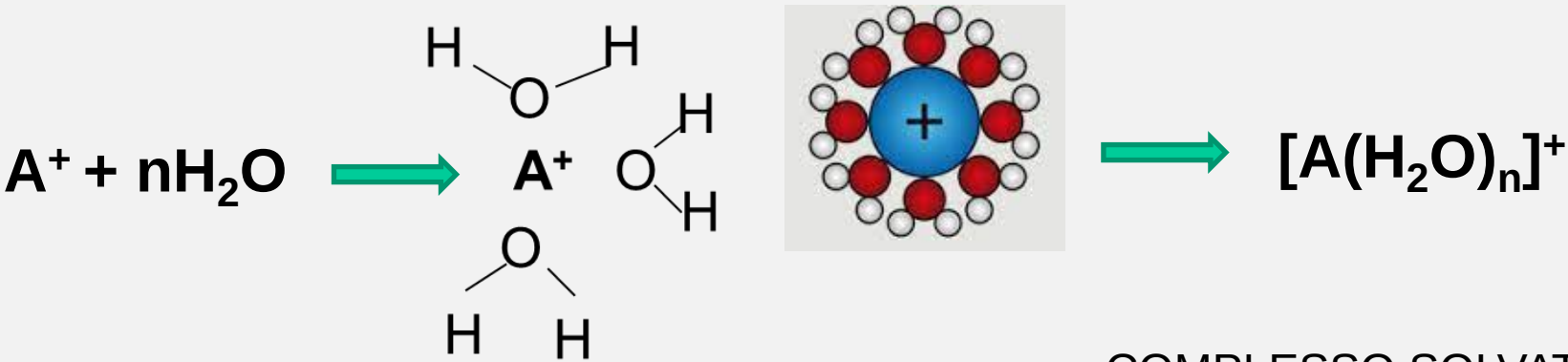
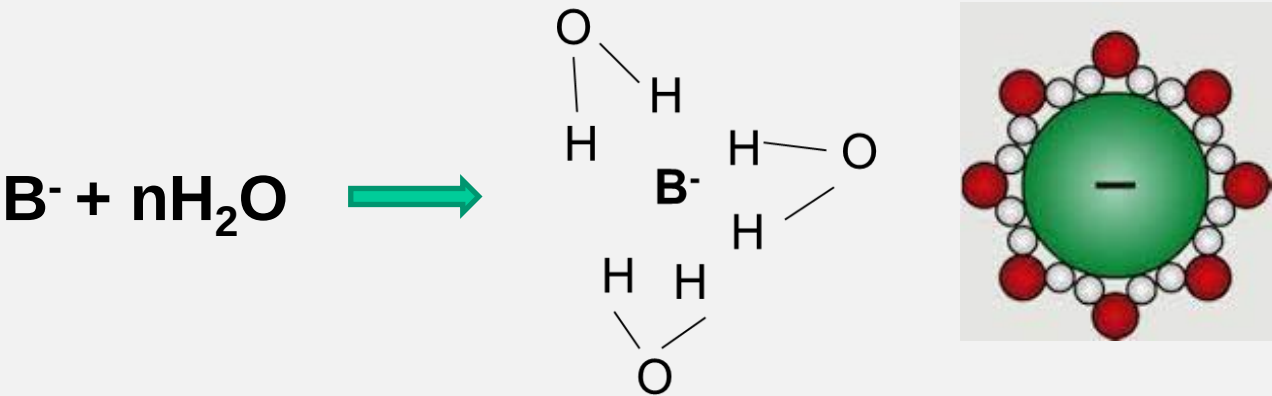


Cs= concentrazione del sale



Proprietà Acido-Base dei sali

2 Solvatazione

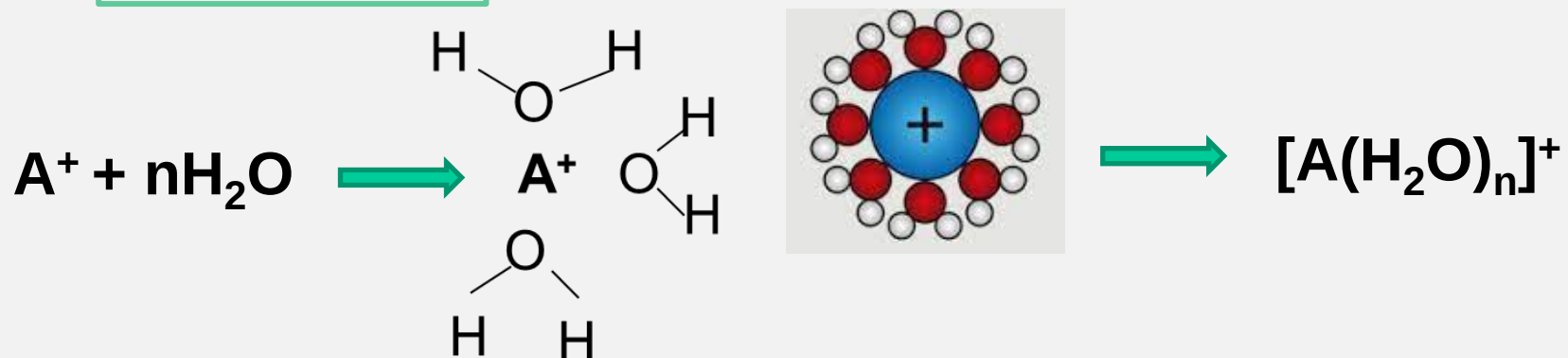


COMPLESSO SOLVATATO

Proprietà Acido-Base dei sali

2

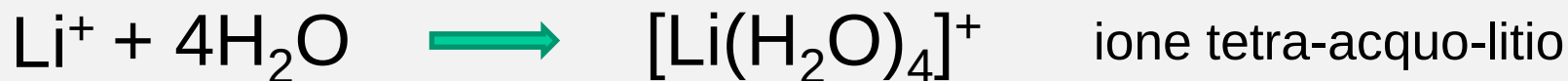
Solvatazione



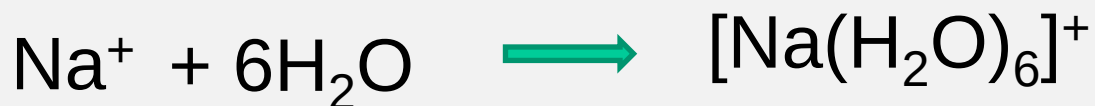
Nel caso degli ioni metallici, le molecole di H_2O non solo si orientano attorno al catione ma si forma anche un **legame dativo**, dato che l' H_2O si comporta da **base di Lewis** e il catione avendo orbitali vuoti, da **acido di Lewis**.

n (numero di molecole di H_2O che può legare) dipende dalle dimensioni del catione e dalla presenza o meno di orbitali di valenza «d» vuoti.

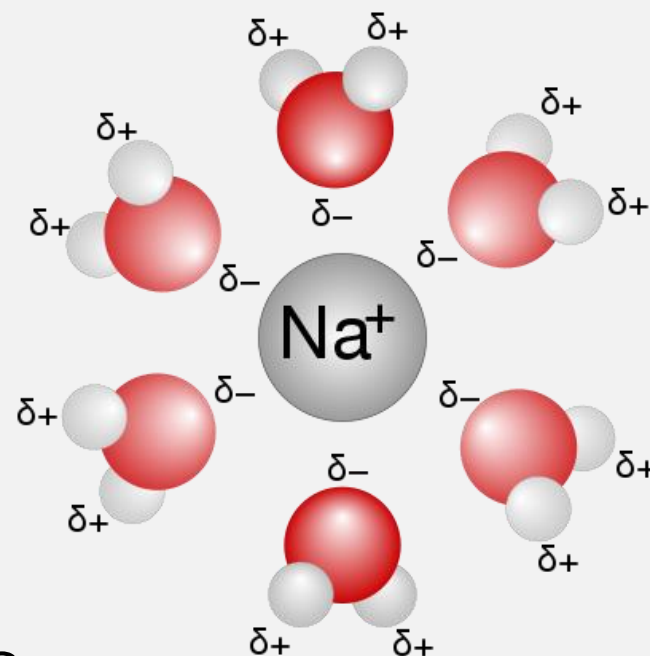
ESEMPI



Ha solo 4 orbitali di valenza a disposizione



È più grande, è sul 3^o periodo

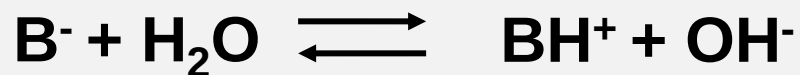


OTTAEDRO

Proprietà Acido-Base dei sali

3

Idrolisi



Idrolisi basica

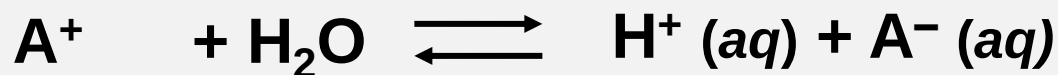
Una delle molecole di H_2O attorno all'anione può cedere un protone e dare questa reazione, con rilascio di OH^- e quindi rendere basico il pH della soluzione.

Proprietà Acido-Base dei sali

3

Idrolisi

Idrolisi acida



acido di Lewis



acido di Brønsted (o addotto di Lewis)

Proprietà Acido-Base dei sali

- K_b dell'anione $> K_a$ del catione, la soluzione sarà basica
- K_b dell'anione $< K_a$ del catione, la soluzione sarà acida
- K_b dell'anione $\approx K_a$ del catione, la soluzione sarà neutra

Per prevedere il comportamento di un sale possiamo considerare la sua provenienza.

Proprietà Acido-Base dei sali

Acido forte + Base forte  Sale



NaOH Na ⁺		HCl Cl ⁻	
base	acido	acido	base
forte	debole	forte	debole

Proprietà Acido-Base dei sali

idrolisi neutra



base acido
forte debole



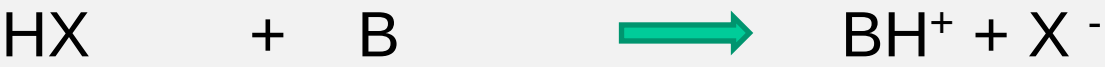
acido base
forte debole

Tutti i Sali che derivano da una base forte ed un acido forte saranno costituiti da un catione che si comporterà da acido debole e da un anione che si comporterà da base debole, per cui entrambi non avranno la forza di modificare il pH dell'acqua che rimarrà neutro (pH7).

$K_b \text{ dell'anione} \approx K_a \text{ del catione}$, la soluzione sarà neutra

Proprietà Acido-Base dei sali

Acido forte + Base debole  Sale



$\text{HX} \mid \text{X}^-$ Acido forte $\mid$ Base coniugata debole

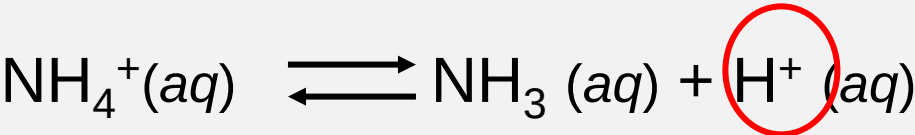
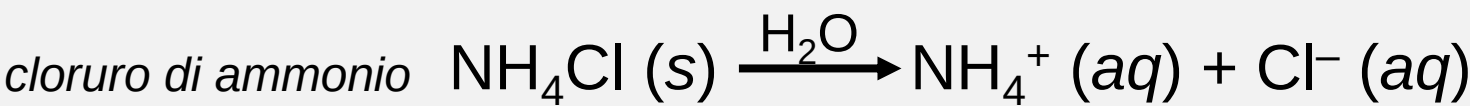
$\text{B} \mid \text{BH}^+$ Base debole $\mid$ Acido coniugato forte

Proprietà Acido-Base dei sali

$HX \mid X^-$ Acido forte $\mid$ Base coniugata debole idrolisi acida

$B \mid BH^+$ Base debole $\mid$ Acido coniugato forte

K_b dell'anione $<$ K_a del catione, la soluzione sarà acida



$K_a = 5,6 \times 10^{-10}$ NH_4^+

$K_b = 1 \times 10^{-20}$ Cl^-

Proprietà Acido-Base dei sali

Acido debole + Base forte  Sale



HA | A⁻ Acido debole | Base coniugata forte

MeOH | Me⁺ Base forte | Acido coniugato debole

Proprietà Acido-Base dei sali

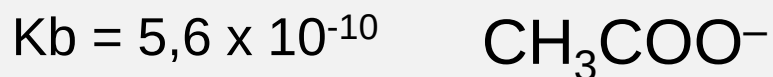
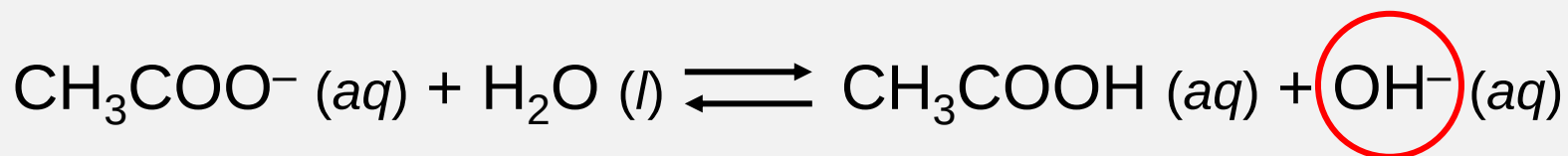
HA | A⁻ Acido debole | Base coniugata forte

idrolisi basica

MeOH | Me⁺ Base forte | Acido coniugato debole

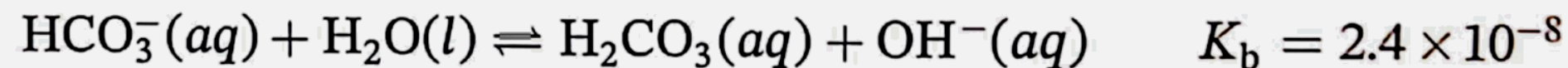
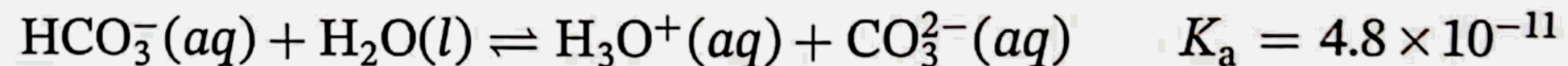
K_b dell'anione > K_a del catione, la soluzione sarà basica

Acetato di sodio



Sali di acidi poliprotici

I Sali intermedi degli acidi poliprotici hanno carattere anfotero. Quando questi sali si sciolgono in H_2O danno origine a due equilibri, corrispondenti ai due caratteri della specie. Ad esempio il sale NaHCO_3 in soluzione darà lo ione HCO_3^- che è coinvolto in questi due equilibri:



Il pH della soluzione risultante dipenderà dalla posizione di questi due equilibri. Dal momento che $K_b > K_a$ possiamo dire che l'idrolisi basica avrà il sopravvento per cui la soluzione di NaHCO_3 in acqua sarà basica.

Proprietà Acido-Base dei sali

Calcolo del pH

1. Per calcolare il pH dobbiamo conoscere la concentrazione molare del sale (C_s)
2. Dobbiamo conoscere la forza dello ione basico che si forma o del catione acido che si forma (quindi stabilire se si tratta di idrolisi acida o basica).
3. Applicare il procedimento visto per le soluzioni acide o basiche ($[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_s}$ e $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a C_s}$ in caso di approssimazione valida).