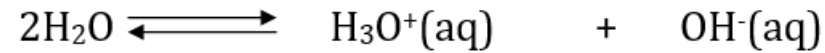
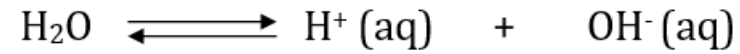


EQUILIBRI IN SOLUZIONE ACQUOSA

Autoprotolisi dell'acqua



H^+ = ione idrogeno (H_3O^+ = ione idrossonio)

OH^- = ione ossidrile

$$K_w = 10^{-14}$$

a 25 °C in H_2O pura

- $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.00 \cdot 10^{-7} \text{ M} = \sqrt{K_w}$

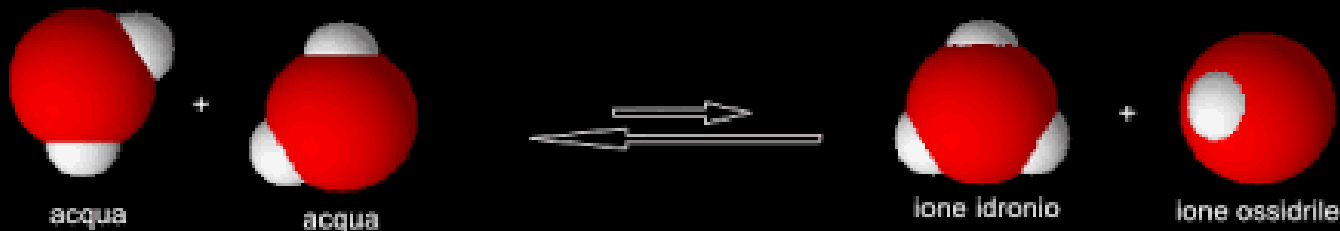
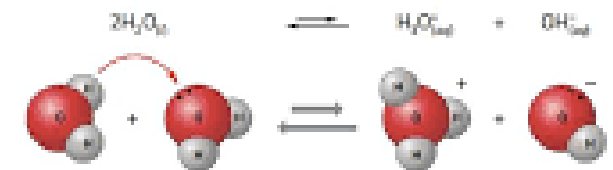
$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}] = K_w$$

2. L'acqua pura è poco ionizzata

L'acqua pura va incontro ad **autoprotolisi**, mediante una reazione reversibile che produce ioni idronio e ioni ossidrile. La costante di equilibrio della reazione è il **prodotto ionico dell'acqua**. A 25 °C si esprime con questa formula:

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



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

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

in H_2O pura:

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

$$\text{pH} = \text{pOH} = 7 \quad \text{in } \underline{\text{H}_2\text{O}} \text{ pura}$$

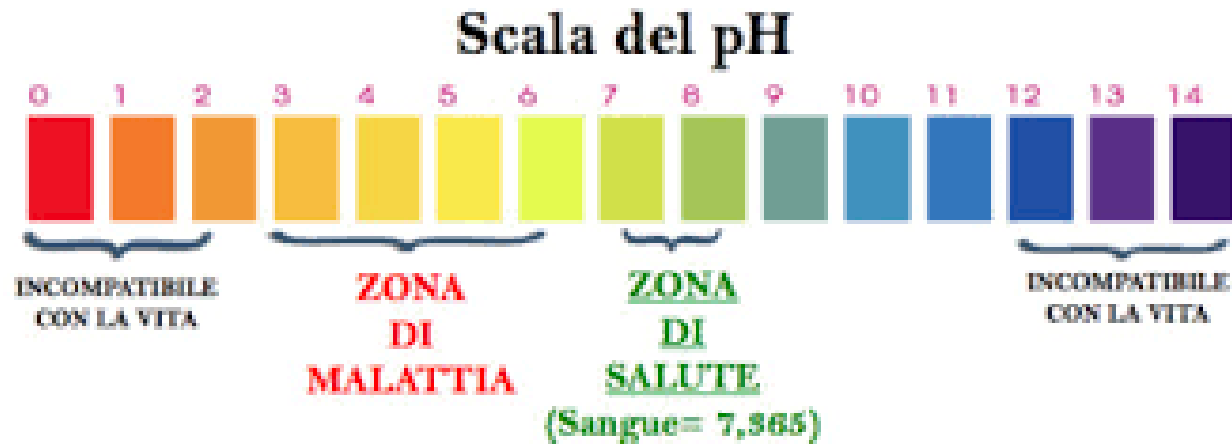
(non è così se aggiungiamo Acidi o Basi)

ma SEMPRE se ci troviamo in H_2O : $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14}$

$$\longrightarrow \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

- Definiamo così il parametro pH che in H_2O varia tra 0 e 14 mentre il pOH tra 14 e 0.

Ciò che *in qualche modo* influenza tale parametro, si dice che ha proprietà ACIDE O BASICHE.





Examples of pH Conditions:



Succhi gastrici pomodoro urina acqua sangue sapone mani candeggina

Indicatore universale al tornasole



ACIDI E BASI

DEFINIZIONE DI ARRHENIUS

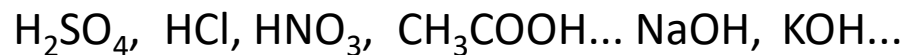
ACIDO = sostanza che, dissociandosi, *forma ioni H⁺* :



BASE = sostanza che, dissociandosi, *forma ioni OH⁻*:

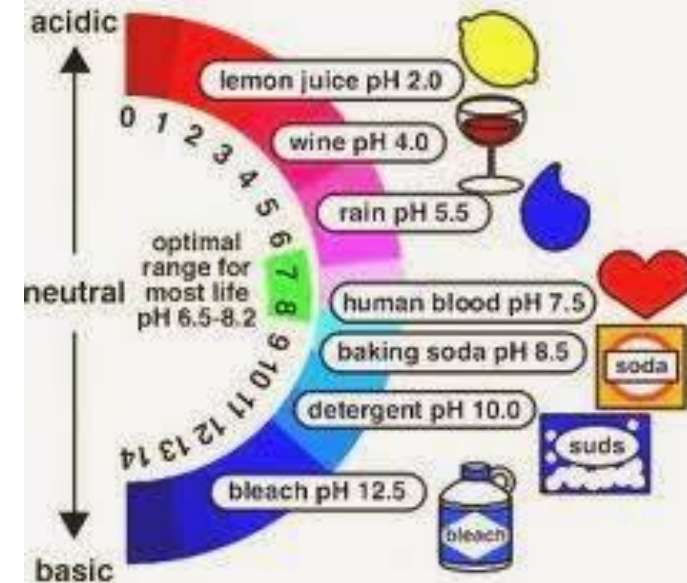
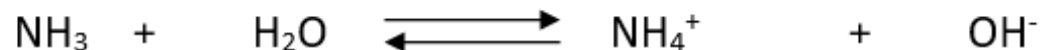
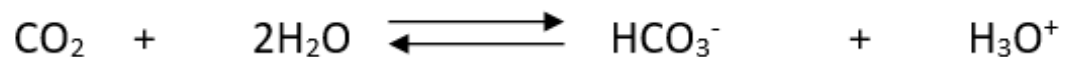


Bene per molti acidi/basi, quelli che **CONTENGONO** gli ioni H⁺ o OH⁻:



MA non per altre sostanze

Esempio: H₂CO₃



Inoltre in questi casi si faceva riferimento agli ioni H⁺ CHE NON ESISTONO COME TALI IN H₂O!

DEFINIZIONE DI BRÖNSTED – LOWRY

ACIDO=sostanza che tende a donare ioni H^+ (*proton-donatore*)

BASE =sostanza che tende a prendere ioni H^+ (*proton – accettore*)

OK per basi come NH_3 ; CO_3^{2-} ; S^{2-}

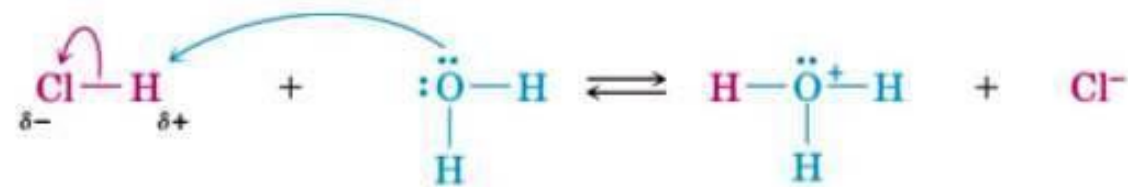
OK per acidi come CO_2 ; NH_4^+ ; $Al(H_2O)_6^{3+}$

Oltre a quelli più facilmente riconoscibili

Sostanze che possono SIA PRENDERE SIA DARE UN PROTONE sono dette

ANFIPROTICHE o ANFOTERE.

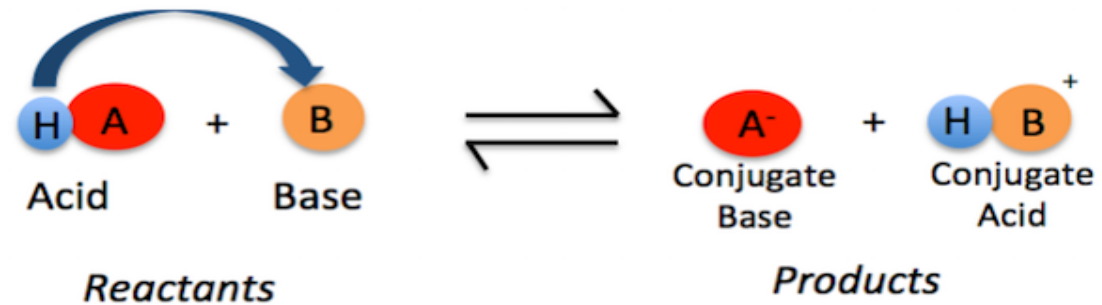
Es.: H_2O ; HCO_3^- ; HS^- ...



Acido cloridrico

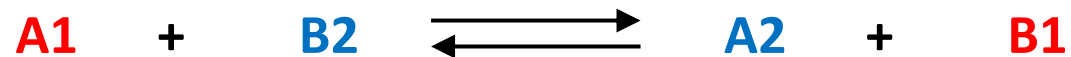
Acqua

Ione idronio



Bronsted-Lowry Acid-Base Reaction

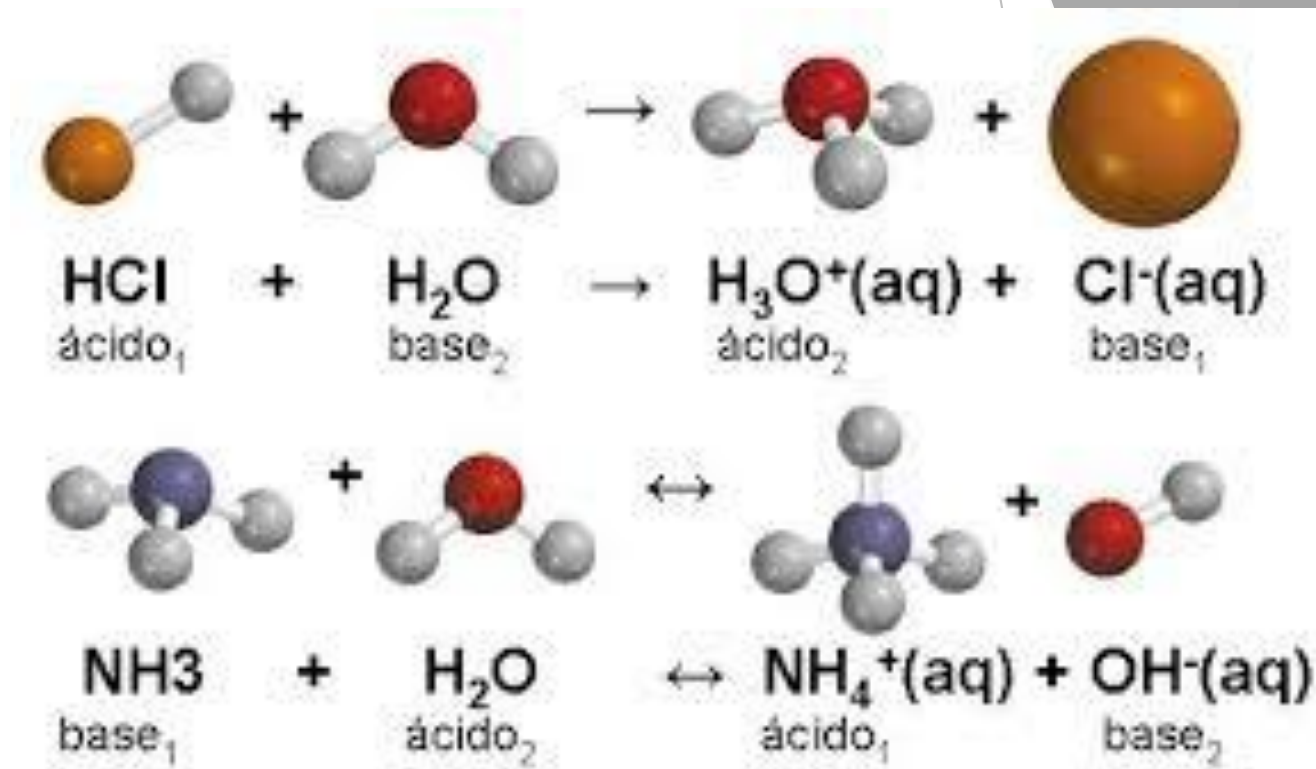
CONCETTO DI COPPIA CONIUGATA:



Tutte queste reazioni di **SCAMBIO DEL PROTONE** vengono sempre viste come reazioni tra un proton-donatore e un proton-accettore.

Quando un ACIDO o una BASE da soli si dissociano in H_2O → è l' H_2O a fare da BASE o da ACIDO, rispettivamente. Ma ciò è valido **QUALSIASI SIA LA COPPIA** → IL CONCETTO DI ACIDITA' O BASICITA' E' RELATIVO ALL' AMBIENTE DI REAZIONE.

Esempi:



N.B. OGNI ACIDO DA' LA SUA BASE CONIUGATA E OGNI BASE DA IL SUO ACIDO CONIUGATO.

Valuteremo come la **“forza”** di una BASE CONIUGATA dipenda dalla “forza” del suo ACIDO e viceversa.

DEFINIZIONE DI LEWIS

Ancor più generale:

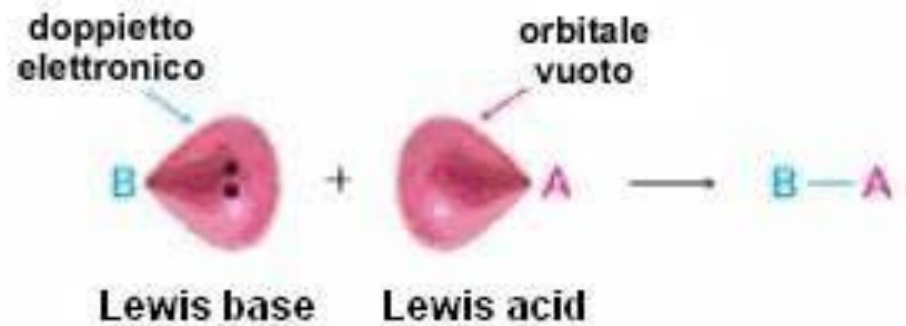
ACIDO: sostanza che può accettare una coppia di e⁻ (*e⁻ - **accettore***)

BASE: sostanza che può cedere una coppia di e⁻ (*e⁻ - **donatore***)

Esempi tipici:

BeCl₂; BF₃; AlCl₃ (e⁻ deficienti)

:NH₃; :PR₃ (coppia solitaria disponibile)

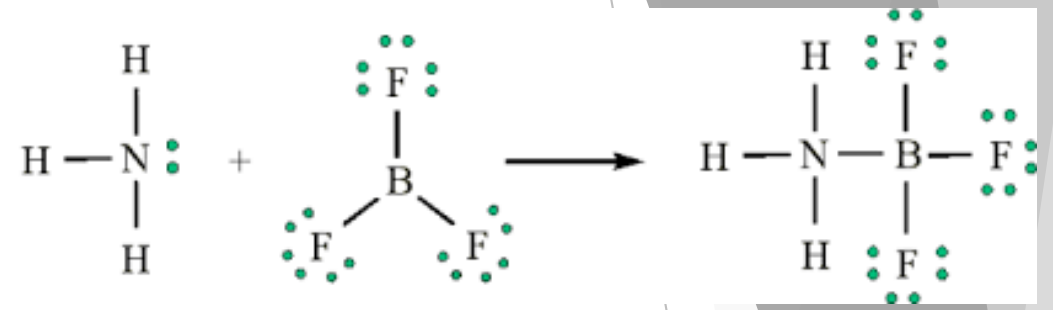
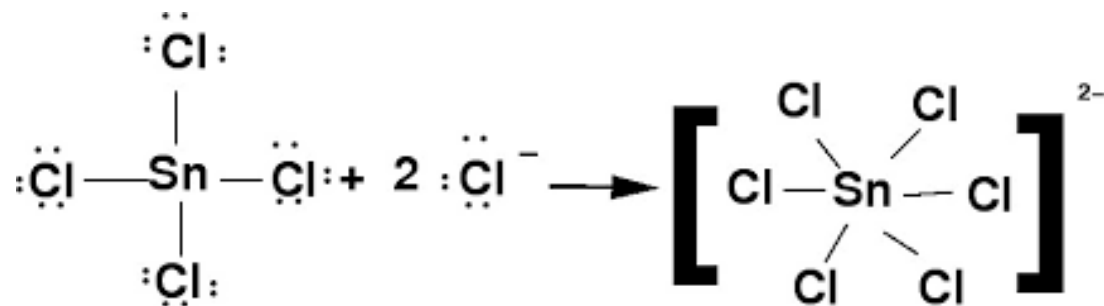


Questa definizione spiega, sulla base della proprietà Ac/B, le seguenti reazioni:



A B

SENZA H₂O!

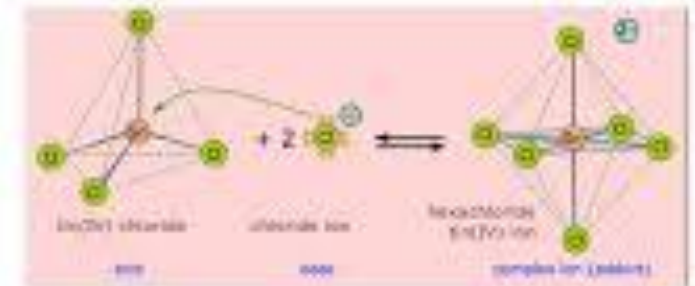


Acidi e basi di Lewis

23

Esempi di reazioni **acido-base secondo Lewis** sono i processi di formazione di **composti di coordinazione** tra ligandi donatori di elettroni e composti di metalli (specie di transizione)

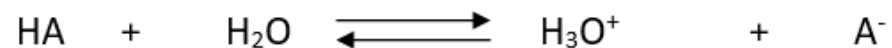
Sn (IV 6r):
[Kr]4d¹⁰5s²5p²



Lo stagno (Sn) nel composto SnCl₄ è ibridizzato sp³ ma può espandere la valenza (visto che ha orbitali d) cambiando ibridizzazione in sp³d². In questo modo ha orbitali ibridi vuoti a bassa energia (LUMO) per accettare una coppia elettronica presente in uno degli HOMO dalla base di Lewis Cl⁻.

FORZA DI ACIDI E BASI

SECONDO LA TEORIA DI BRÖNSTED - LOWRY (quella cui più comunemente si fa riferimento)
LA FORZA DI UN ACIDO E' LA SUA TENDENZA A CEDERE PROTONI AD UNA BASE (e viceversa).
In acqua, ciò corrisponde ad una valutazione di quanto "COMPLETA" sia la reazione:



Per misurare la forza di un acido, dunque, viene usato il valore della costante di equilibrio:

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

- $K_a \gg 1 \rightarrow$ reazione completa \rightarrow FORTE
- $K_a \leq 1 \rightarrow$ reazione di equilibrio \rightarrow DEBOLE



La costante di questo equilibrio si chiama costante di dissociazione acida o più semplicemente **COSTANTE ACIDA**.

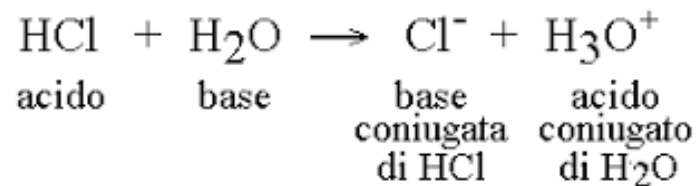
sono **acidi forti**, ad es.:

HCl; HBr; HI; HNO₃; H₂SO₄ (l); HClO₄;

Per questi acidi si scrive la dissociazione come COMPLETA (cioè quantitativa):

N.B. pH = - Log [H⁺] = - Log [HCl]!

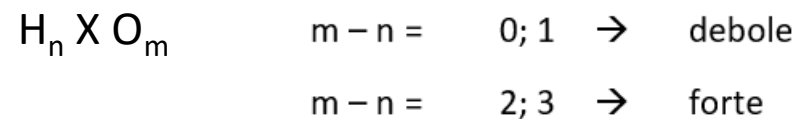
SENZA BISOGNO DI SCRIVERE LA k_a! Ovvero non la si considera una reazione di equilibrio.



Sono **acidi deboli**, ad esempio:

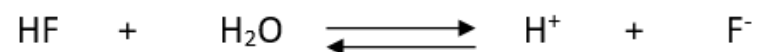
HF;	HCN;	CO ₂ (≡ H ₂ CO ₃);	H ₂ S;	HNO ₂ ;
HClO;	HClO ₂ ;	H ₃ PO ₄ ;	H ₃ SO ₃ ;	CH ₃ COOH,

Per gli acidi ossigenati si può ricavare una misura della loro forza da una regola empirica:



Ma è bene saper valutare anche dalla formula di struttura!!!!

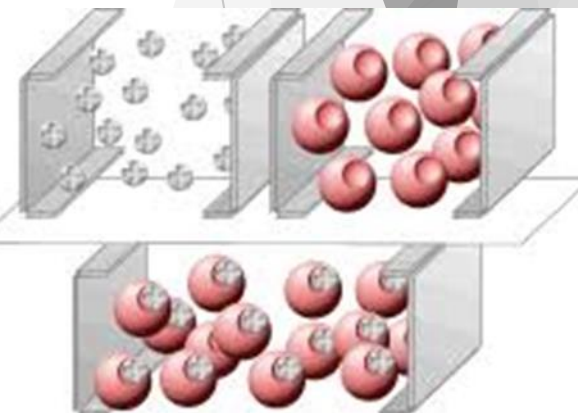
Per questi acidi la reazione:



E' UNA REAZIONE DI EQUILIBRIO E NE VA SCRITTA LA COSTANTE:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

$K_a =$



In questo caso il pH si trova ricavando x:



I) C^0

F) $C^0 - x$ x x

$$\frac{x^2}{C^0 - x} = K_a \rightarrow x \rightarrow \text{pH} = -\text{Log } x$$

II) $x = [\text{A}^+]$ **GRADO DI DISSOCIAZIONE: $\alpha = x / C^0$**

Analogamente per una base la sua forza
e' la tendenza ad acquistare protoni / cedere OH⁻

Il grado di dissociazione alfa

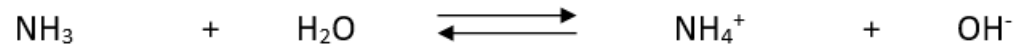
α

Corrisponde alla frazione di moli dissociate rispetto alle moli iniziali presenti nella soluzione



$\alpha = \text{moli dissociate} / \text{moli iniziali}$

Per NH_3 (Esempio di base debole):



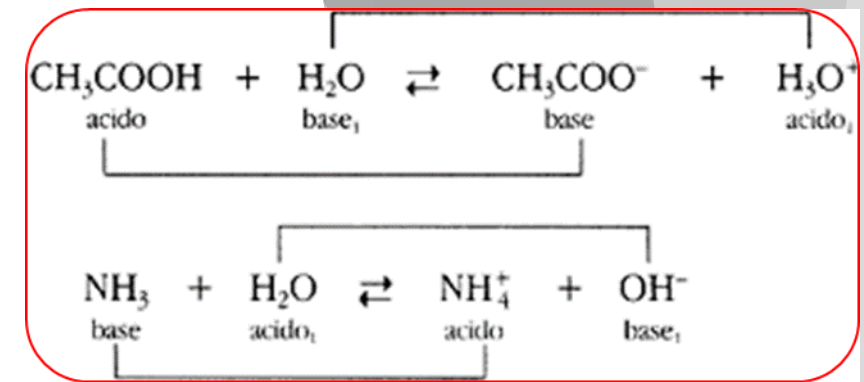
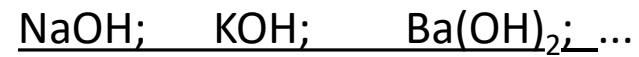
$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Per **BOH** \equiv idrossidi metalli alcalini e alcalino terrosi (tipicamente esempi di **base forte**)

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

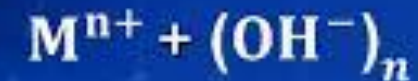
$K \gg 1 \rightarrow$ acidi o basi forti

- sono basi forti, ad es.



FORMULA DI UN IDROSSIDO

Tipica formula generale:



La formula degli idrossidi si costruisce ponendo accanto al simbolo del metallo tanti gruppi OH, quanti ne indica il numero di ossidazione (n.o.) del metallo.

Gli **idrossidi** si formano sommando una o più molecole d'acqua ad un'ossido:

Quindi nel caso degli ossidi basici che li facciamo reagire in acqua, ne osserviamo quello che succede...

QUALI SISTEMI CHIMICI POSSONO VENIRSI A CREARE METTENDO INSIEME UN ACIDO E UNA BASE FORTI?

Sempre \longrightarrow **ACIDO + BASE \rightarrow SALE (+ H₂O)**

Indipendentemente dalla “forza” dell’acido e della base.

Ma se essi sono forti, ignoreremo il prodotto, poiché esso non dà alcuna reazione, in acqua fa variare il pH.

1. Ac F +BF MONOVALENTI

Es.: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

a. Stechiometrici \rightarrow pH = 7

b. Ac in eccesso \rightarrow pH < 7

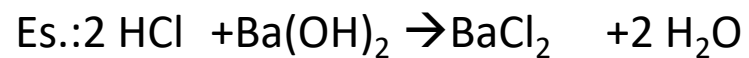
pH = -Log eccesso Ac

c. B in eccesso \rightarrow pH > 7

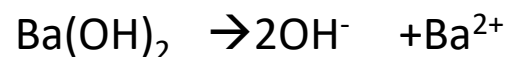
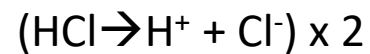
pOH = -Log eccesso B



2. Ac F + B F DI CUI UNO POLIVALENTE



Questa si può pure scrivere come somma di:



quindi si scrive la reazione tra ioni ossidrilici e ioni idrogeno:



Anche in questo caso si può dare:

- a. Stechiometrici (cioè nel rapporto di 2 : 1) $\rightarrow \text{pH} = 7$
- b. Ac. In eccesso $\rightarrow \text{pH} < 7$
 $\text{pH} = -\text{Log HCl eccesso}$
- a. B. in eccesso $\rightarrow \text{pH} > 7$
 $\text{pOH} = -\text{Log} (2 \cdot \text{Ba (OH)}_2) \text{ eccesso}$



**QUALI SISTEMI CHIMICI POSSONO VENIRSI A CREARE
METTENDO INSIEME UN ACIDO E UNA BASE DI CUI UNO
FORTE E L'ALTRO DEBOLE?**

Sempre \longrightarrow ACIDO + BASE \rightarrow SALE (+ H₂O)

Indipendentemente dalla "forza" dell'acido e della base.

Ma se uno di essi è debole non ignoreremo il prodotto, poiché esso dà reazione in acqua fa variare il pH.

N.B. AFFRONTEREMO QUESTA CASISTICA NELLE PROSSIME LEZIONI!

- a. SE IL COMPONENTE FORTE E' STECHIOMETRICO COL DEBOLE: \rightarrow IDROLISI
- b. SE IL FORTE E' IN DIFETTO SUL DEBOLE \rightarrow SISTEMA TAMPONE
- c. SE IL FORTE E' IN ECCESSO SUL DEBOLE \rightarrow IONE A COMUNE