

Calcolo del pH

Acido forte monoprotico

Abbiamo visto che un **acido forte** è caratterizzato dal fatto che in soluzione acquosa esso cede completamente il protone all'acqua, cioè:



Consideriamo ad esempio una soluzione 0,10 M di HCl. Poiché HCl si dissocia completamente avremo:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,10 \text{ M}$$



$$\text{pH} = -\log(0,1) = -\log(1 \times 10^{-1}) = 1 \quad \text{pOH} = 14 - 1 = 13$$

• A rigore dovremmo considerare un ulteriore contributo alla concentrazione di H_3O^+ dovuto all'autoionizzazione dell'acqua.

• Questo contributo è però di solo 10^{-7} mol/L per l'acqua pura e sarà ancora minore in presenza di ulteriori ioni H_3O^+ in soluzione per il principio di Le Chatelier.

• Il contributo dell'autoionizzazione dell'acqua può quindi essere tranquillamente trascurato.

(Questa considerazione vale solo per soluzioni abbastanza concentrate, con concentrazioni $\geq 10^{-5}$ - 10^{-6} di acidi forti; in soluzioni molto diluite gli ioni H_3O^+ provenienti dall'autoionizzazione dell'acqua non sono più trascurabili).

L'autoionizzazione dell'acqua è comunque sempre presente l'unica responsabile della presenza di ioni OH^- in soluzione, la concentrazione può essere calcolata dall'espressione per la costante del prodotto ionico dell'acqua.

Infatti dall'espressione:

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

sapendo che $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,10 \text{ M}$ si può ricavare $[\text{OH}^-]$

$$1 \times 10^{-14} = 0,1 \cdot [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-13}$$

Calcolo del pH – BASI FORTI

Una **base forte** è caratterizzato dal fatto che in soluzione acquosa si dissocia completamente in ioni OH^- cioè:



Consideriamo ad esempio una soluzione 0,10 M di NaOH. Poiché NaOH si dissocia completamente avremo: $[\text{OH}^-]=0,10 \text{ M}$

Il contributo dell'autoionizzazione dell'acqua è ancora trascurabile (mol/L) per quanto riguarda la concentrazione di OH^- ; è però l'unica fonte di ioni H_3O^+ , la cui concentrazione si calcola quindi dal K_w :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w / 0,1 = 1 \times 10^{-13}$$



$$\text{pH} = -\log(1 \times 10^{-13}) = 13$$

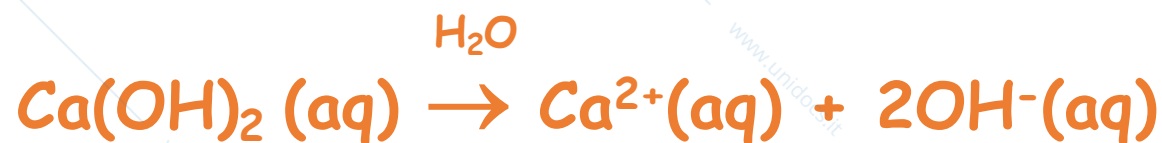
$$\text{pOH} = 14 - 13 = 1$$

Calcolo del pH – BASI FORTI

Se la base contiene due funzioni idrossido come:



Consideriamo ad esempio una soluzione 0,10 M di idrossido di Calcio. Poiché dissocia completamente avremo:



$$[\text{OH}^-] = 2 \times [\text{Ca(OH)}_2] = 2 \times 0,10 \text{ M} = 0,2 \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w / 0,2 = 5 \times 10^{-14}$$

$$\text{pH} = -\log(10^{-13}) = 13,3$$

$$\text{pOH} = 14 - 13,3 = 0,7$$

Definizione di acidi e basi di Lewis

Una *base di Lewis* è una specie che *dona una coppia di elettroni* per formare un legame.

Un *acido di Lewis* è una specie che *accetta una coppia di elettroni* per formare un legame.



La definizione di Lewis vede una reazione acido-base come la *donazione* *l'accettazione* di una coppia di elettroni per formare un legame covalente un addotto.

Acidi e basi di Lewis

La caratteristica essenziale di una *base di Lewis* è una *coppia solitaria di elettroni da donare*.

Tutte le basi di Brønsted-Lowry sono anche basi di Lewis.

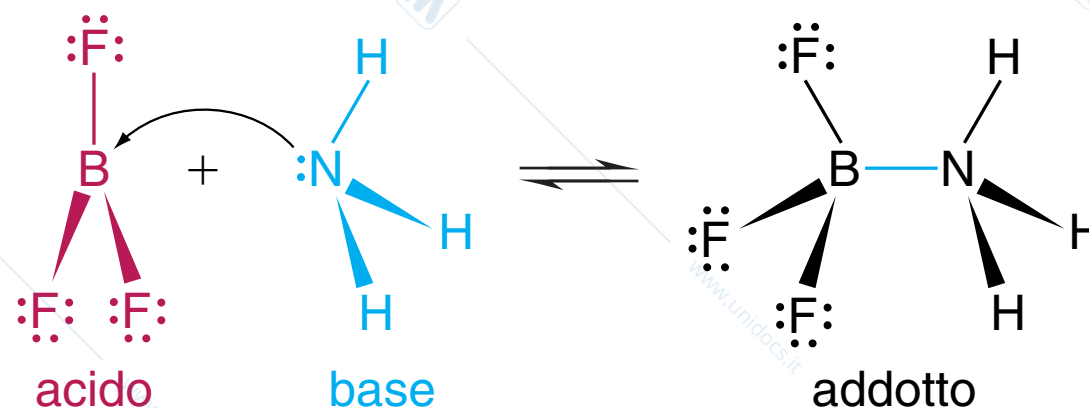
La caratteristica essenziale di un *acido di Lewis* è un *orbitale vuoto* (o la capacità di riorganizzare i suoi legami per formarne uno) *per accettare una coppia solitaria* e formare un nuovo legame.

Molte sostanze che non sono acidi di Brønsted-Lowry sono acidi di Lewis.

La definizione di Lewis espande la classe degli *acidi*.

Molecole elettronedeficienti come acidi di Lewis

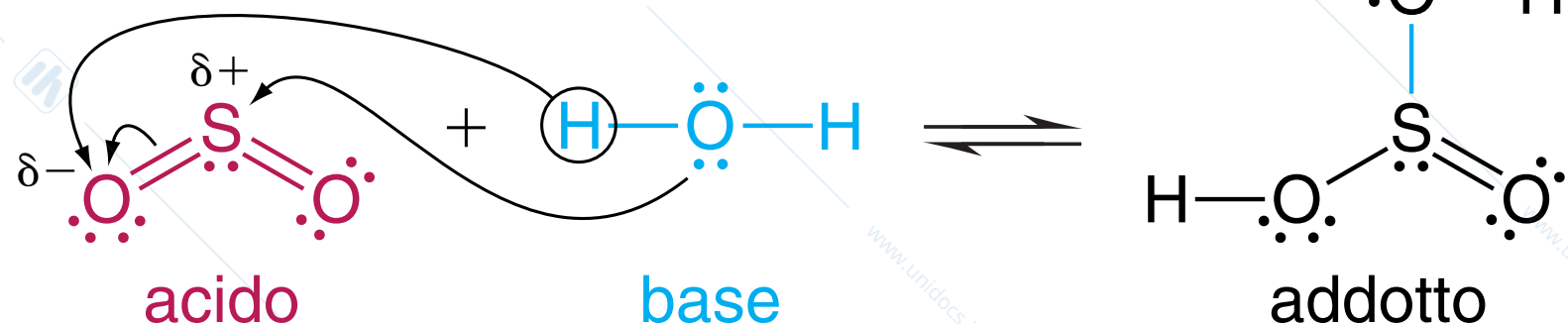
Boro e Alluminio formano spesso molecole elettronedeficienti, in cui un orbitale p non occupato può accettare una coppia di elettroni:



BF_3 accetta una coppia di elettroni dall'ammoniaca per formare un legame covalente.

Acidi di Lewis con legami multipli polari

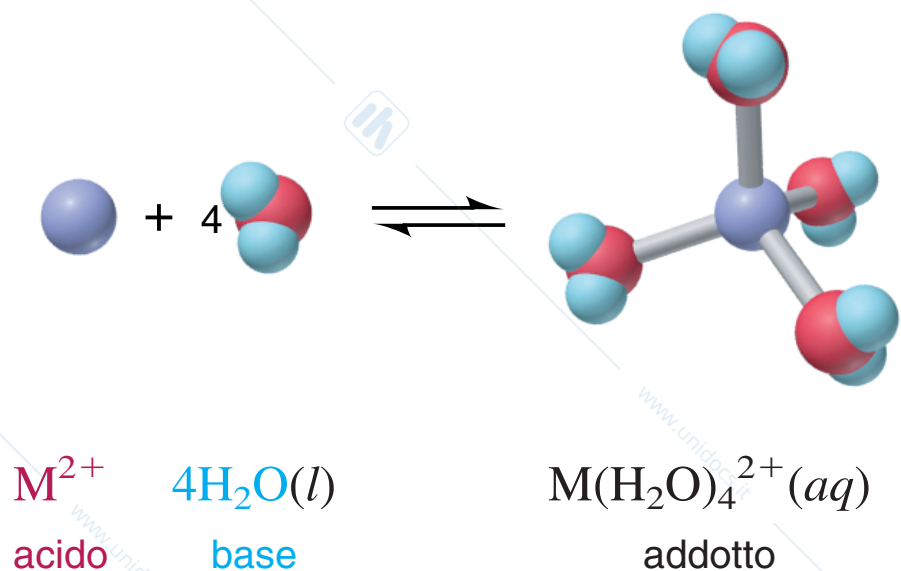
Le molecole che contengono legami multipli polari si comportano spesso come acidi di Lewis:



L'atomo di O di una molecola di H₂O dona una coppia di elettroni allo S di SO₂, formando un nuovo legame σ S–O e rompendo uno dei legami π S–O.

Cationi metallici come acidi di Lewis

Il processo di idratazione di un catione metallico in acqua è una reazione acido-base di Lewis:



L'atomo di O di ogni molecola di H_2O dona una coppia di elettroni a un orbitale disponibile del catione metallico.

Acidi e basi deboli

A differenza degli acidi e delle basi forti, gli acidi e le basi deboli sono solo parzialmente dissociati in soluzione acquosa e stabiliscono un equilibrio

Acidi deboli



costante di ionizzazione acida:

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

A partire da una soluzione a concentrazione nota di HA, è possibile calcolare facilmente le concentrazioni all'equilibrio di HA, H₃O⁺ e A⁻ dal valore di Ka utilizzando i metodi generali visti per gli equilibri.

Esempio - Calcolare le concentrazioni di HA, H₃O⁺ e A⁻ e il pH di una soluzione di un acido debole con Ka=1,4×10⁻⁵

	HA(aq)	H ₃ O ⁺ (aq)	A ⁻ (aq)
Conc. iniziali	0,10	~ 0	0
Variazioni	-x	+x	+x
Concentrazioni all'equilibrio	0,10-x	x	x

Dall'equazione della costante di equilibrio si ha:

$$1,4 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,10 - x}$$

Questa è un'equazione di secondo grado da risolvere rispetto ad x ; essa però è notevolmente semplificata notando che poiché K_a è molto piccola la reazione è molto poco spostata verso destra e di conseguenza x sarà molto piccolo e trascurabile rispetto alla concentrazione iniziale:

$$x \ll 0,10 \Rightarrow 0,10 - x \approx 0,10$$



$$1,4 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,10 - x}$$

$$1,4 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,10}$$

$$x^2 = 1,4 \times 10^{-5} \times 0,10 = 1,4 \times 10^{-6}$$

$$x = \sqrt{1,4 \times 10^{-6}} = 1,2 \times 10^{-3}$$

Verifichiamo innanzitutto l'approssimazione fatta:

$$x = 0,0012 \ll 0,10 \quad 0,10 - x = 0,10 - 0,0012 = 0,0998 \approx 0,10$$

Le concentrazioni all'equilibrio sono quindi:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 1,2 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log(1,2 \times 10^{-3}) = 2,92$$

$$[\text{A}^-] = x = 1,2 \times 10^{-3}$$

$$[\text{HA}] = 0,10 - x = 0,0998 \approx 0,10$$

Grado di ionizzazione

Il grado di ionizzazione di un acido (o base) è definito come il rapporto concentrazione di acido (base) che è ionizzato all'equilibrio e la concentrazione totale presente inizialmente. Moltiplicato per 100 corrisponde alla percentuale di acido (base) che è ionizzato all'equilibrio.

Nel caso precedente si ha:

$$\text{grado di ionizzazione} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HA}]_0} = \frac{1,2 \times 10^{-3}}{0,10} = 1,2 \times 10^{-2}$$

$$\% \text{ ionizzazione} = 1,2 \times 10^{-2} \times 100 = 1,2\%$$

In generale per un acido debole l'approssimazione $x \ll [HA]_0$ che permette di evitare di risolvere l'equazione di secondo grado vale se si ha:

$$K_a \ll [HA]_0 \quad \text{almeno di un fattore } 10^2 - 10^3$$

In questi casi la concentrazione di ioni H_3O^+ può essere calcolata direttamente con la formula:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \times [HA]_0}$$

come in pratica fatto nell'esercizio precedente.