

GLI ACIDI E LE BASI nel quotidiano

L'acido acetico: è presente nell'aceto;

L'acido formico: a questo composto si deve il bruciore che si avverte dopo il morso di una formica;

L'acido citrico: è contenuto nei limoni ed è responsabile del loro sapore aspro;

L'acido ascorbico: è contenuto negli agrumi ed è quel composto che conosciamo con il nome di vitamina C;

Gli esteri: ad essi sono dovuti i piacevoli odori e sapori della frutta matura, e si ottengono a partire dagli acidi carbossilici;

Gli amminoacidi: sono i mattoni costitutivi della proteine, sono acidi carbossilici che contengono anche gruppi basici;

Il succo gastrico: prodotto nello stomaco, contiene 0.10 moli di HCl per litro;

Il sangue umano: è leggermente basico;

Il mare: è una soluzione basica, pH = 8.3.

GLI ACIDI E LE BASI nell'industria chimica

TABELLA 6-10 *Produzione di acidi, basi e sali inorganici negli Stati Uniti nel 2006*

Formula	Nome	Miliardi di Kg	Maggiori usi
H ₂ SO ₄	acido solforico	35.96	Produzione di fertilizzanti e altri prodotti chimici
CaO, Ca(OH) ₂	calce (ossido di calcio e idrossido di calcio)	21.21	Produzione di altre sostanze chimiche, fabbricazione dell'acciaio, trattamento dell'acqua
NH ₃	ammoniaca	10.36	Fertilizzante; produzione di fertilizzanti ed altre sostanze chimiche
H ₃ PO ₄	acido fosforico	10.70	Produzione di fertilizzanti
Na ₂ CO ₃	carbonato di sodio (soda)	10.90	Produzione di vetro, altre sostanze chimiche, detergenti, materiale celluloso, e carta
NaOH	idrossido di sodio	7.99	Produzione di altre sostanze chimiche, materiale celluloso e carta, sapone e detergenti, alluminio, tessuti
HNO ₃	acido nitrico	6.64	Produzione di fertilizzanti, esplosivi, materie plastiche e vernici alla cellulosa
NH ₄ NO ₃	nitrato di ammonio	6.30	Fertilizzanti ed esplosivi
HCl	acido cloridrico	4.11	Produzione di altre sostanze chimiche e gomma, pulizia di metalli
(NH ₄) ₂ SO ₄	solfo di ammonio	2.60	Fertilizzante
KOH, K ₂ CO ₃	idrossido di potassio e carbonato di potassio	1.20	Produzione di fertilizzanti
Al ₂ (SO ₄) ₃	solfo di alluminio	0.90	Trattamento dell'acqua, coloranti tessili
NaClO ₃	clorato di sodio	0.56	Produzione di altre sostanze chimiche, esplosivi, materie plastiche
Na ₂ SO ₄	solfo di sodio	0.44	Produzione di carta, vetro e detergenti

GLI ACIDI E LE BASI: proprietà

*Gli **acidi**: hanno sapore aspro; reagiscono (neutralizzano) con gli ossidi e gli idrossidi per formare sali e acqua.*

*Le **basi**: hanno sapore amaro; reagiscono (neutralizzano) con gli acidi per formare sali e acqua; sono scivolose al tatto.*

*Acidi e basi: cambiano il colore degli indicatori; le loro soluzioni acquose conducono la corrente elettrica perchè loro sono parzialmente o totalmente ionizzati, cioè sono **elettroliti deboli** o **elettroliti forti**.*

GLI ACIDI E LE BASI secondo Arrhenius (1884)

***Acido** è un composto che in **acqua** genera ioni idrogeno, **H⁺**.*

***Base** è un composto che in **acqua** genera ioni idrossido, **OH⁻**.*

L'AUTOPROTOLISI DELL'ACQUA



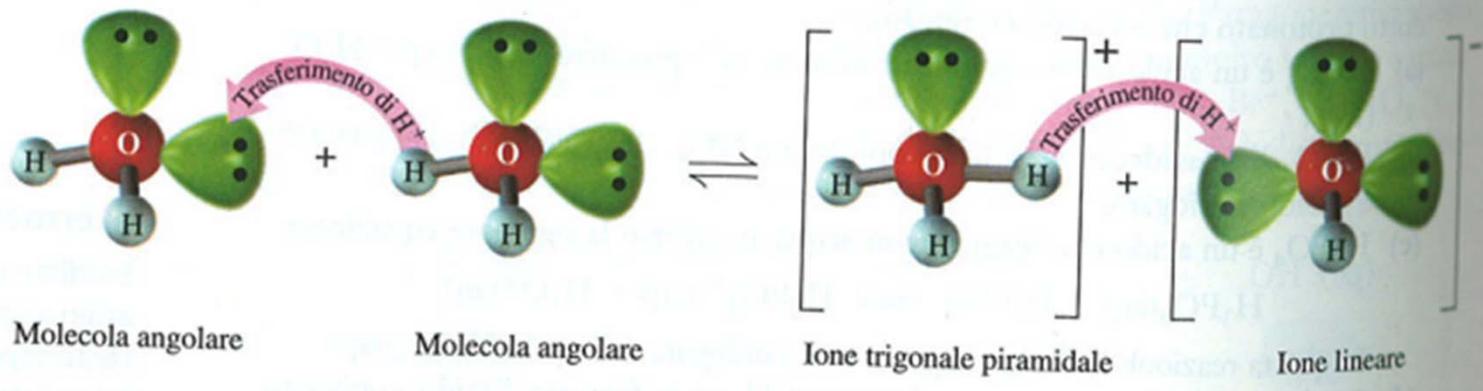
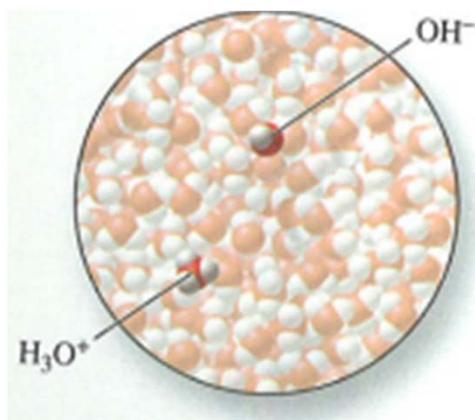
Riflettiamo sui numeri

$$K_w = 1.00 \cdot 10^{-14} \quad \text{a } T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

Costante di ionizzazione dell'acqua

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 7$$



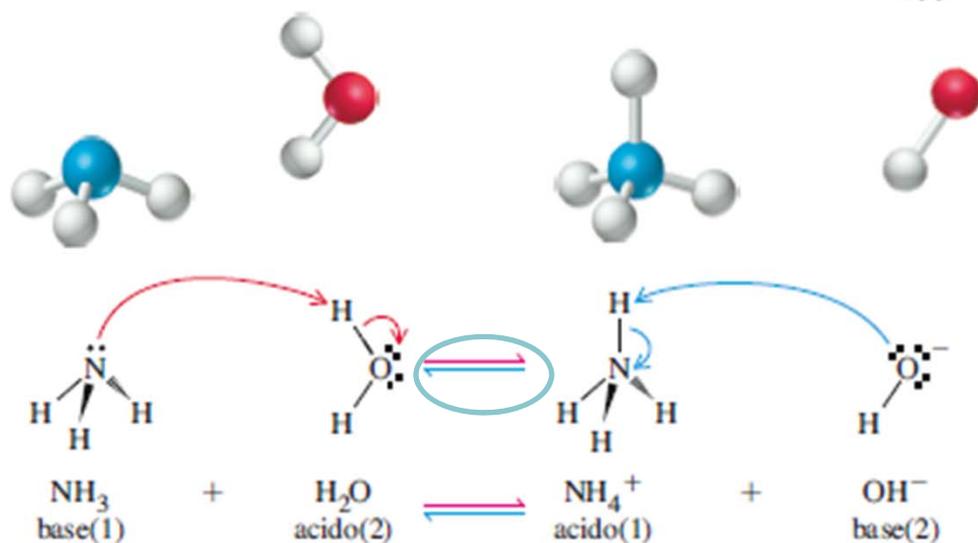
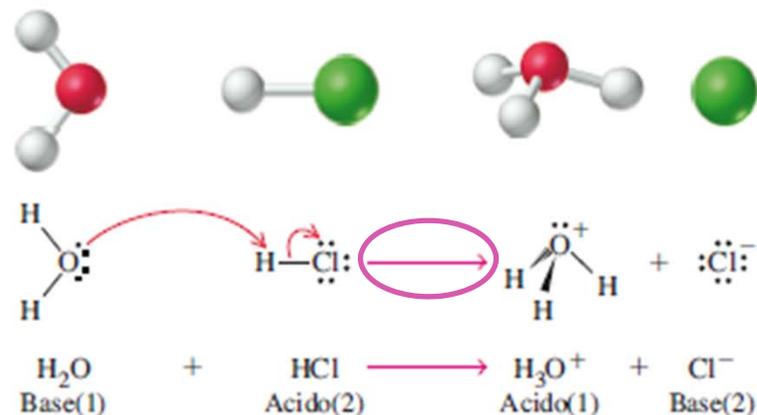
GLI ACIDI E LE BASI secondo Brønsted e Lowry (1923)

Acido è una qualsiasi sostanza in grado di **donare protoni** (ioni H^+).

Base è una qualsiasi sostanza in grado di **accettare protoni** (ioni H^+).

In una **reazione acido-base**, un **protone** si trasferisce da un acido a una base.

La ionizzazione di **HCl** in acqua

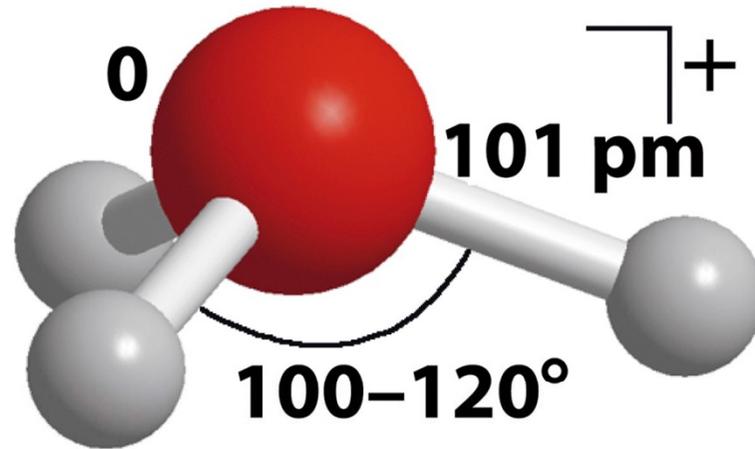


La ionizzazione di **NH₃** in acqua

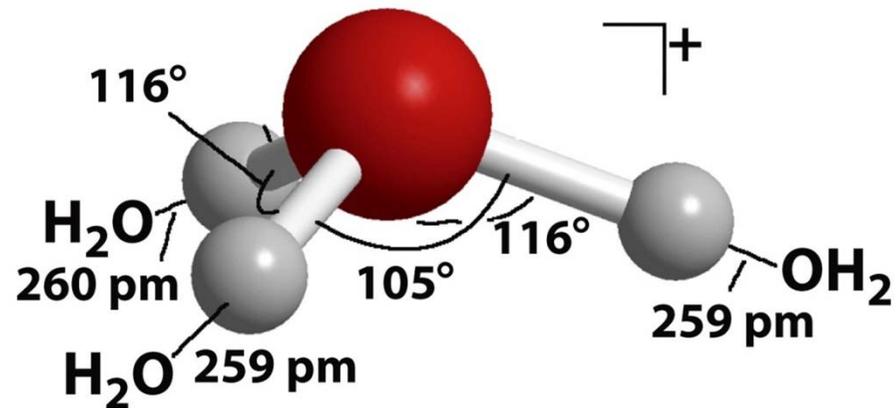
L'acqua e lo ione idronio

L'acqua è una sostanza in grado di comportarsi sia da acido di Brønsted che da base di Brønsted: è una sostanza **anfiprotica**.

Lo ione idronio

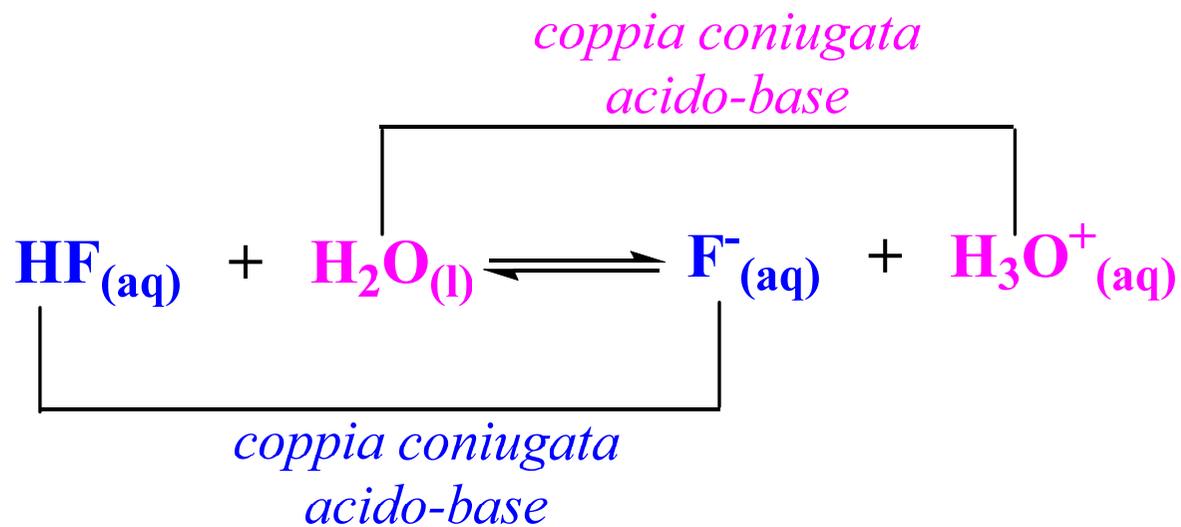
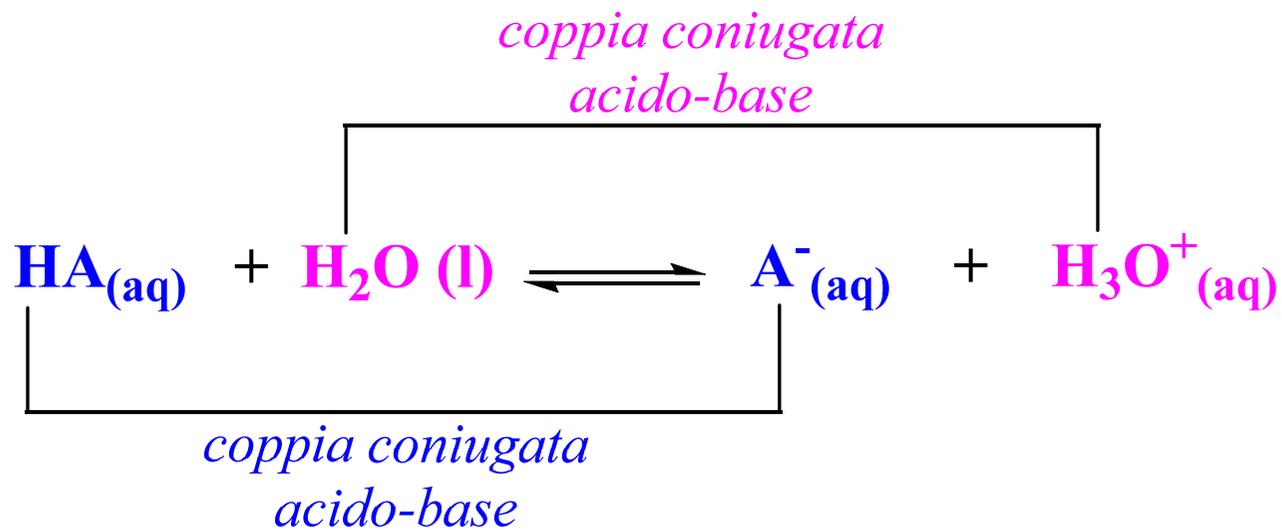


Lo ione H_9O_4^+



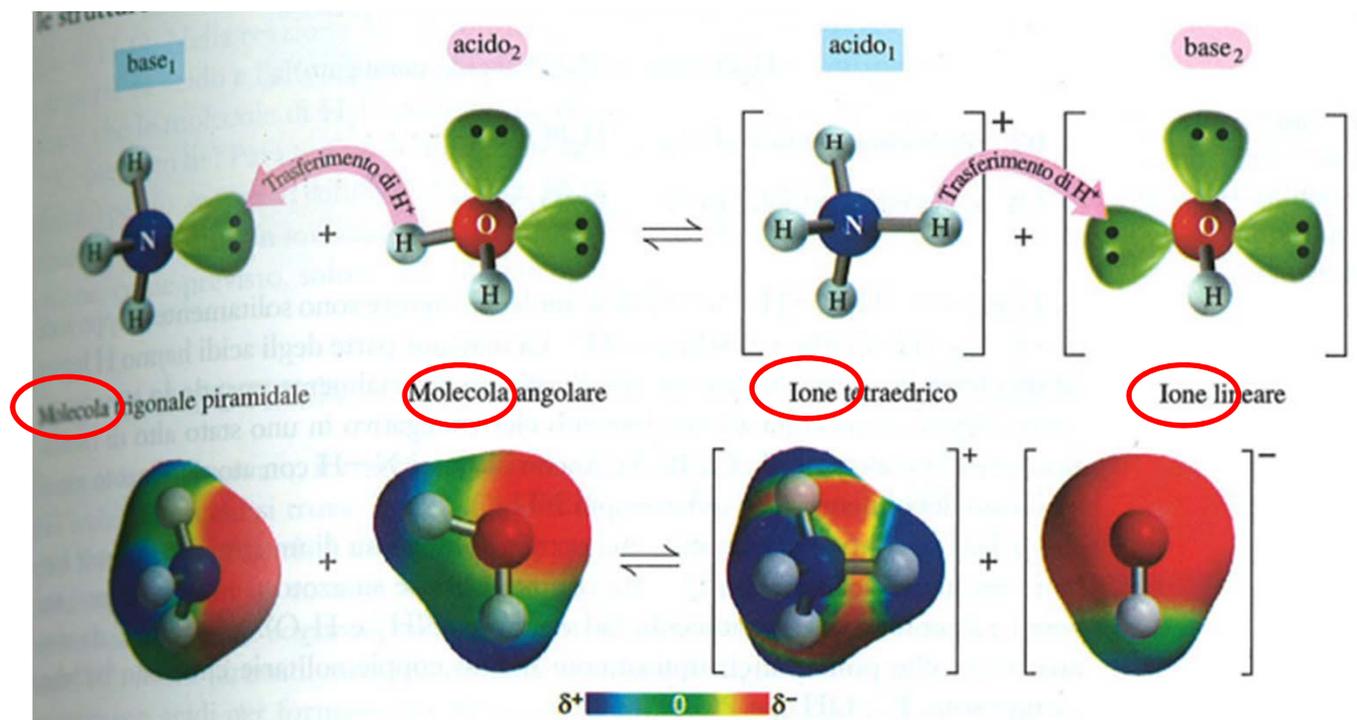
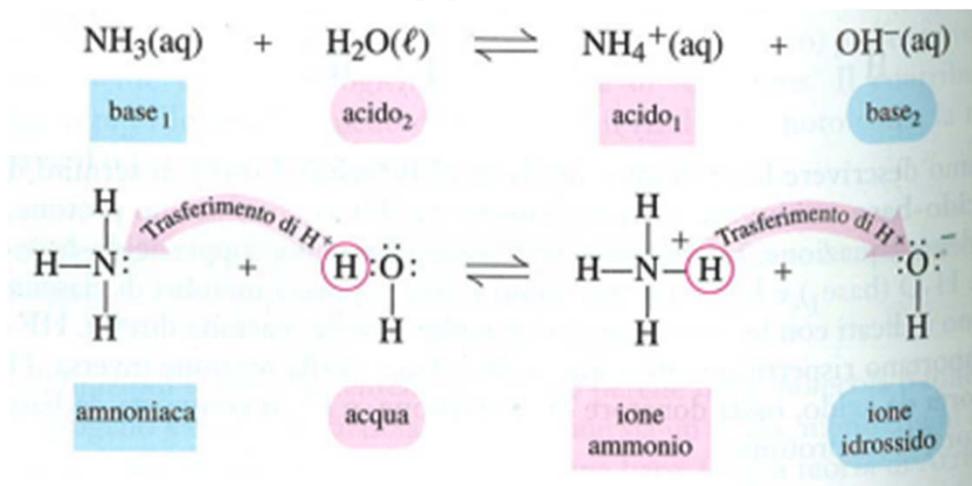
GLI ACIDI E LE BASI secondo Brønsted e Lowry:

Il concetto di coppia coniugata acido-base



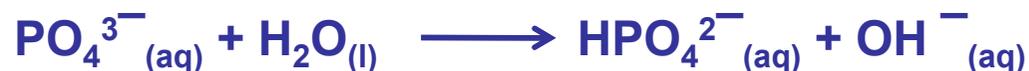
GLI ACIDI E LE BASI secondo Brønsted e Lowry:

Il concetto di coppia coniugata acido-base



**Il concetto di *coppia coniugata acido-base:*
*esercizi***

1. Individuare l'acido di Brønsted e la sua base coniugata nelle seguenti reazioni:



2. Secondo la teoria di Brønsted e Lowry, quali delle seguenti specie si comportano da acidi? E quali da basi?



IL pH

Il pH è il logaritmo negativo della concentrazione degli ioni H_3O^+ .

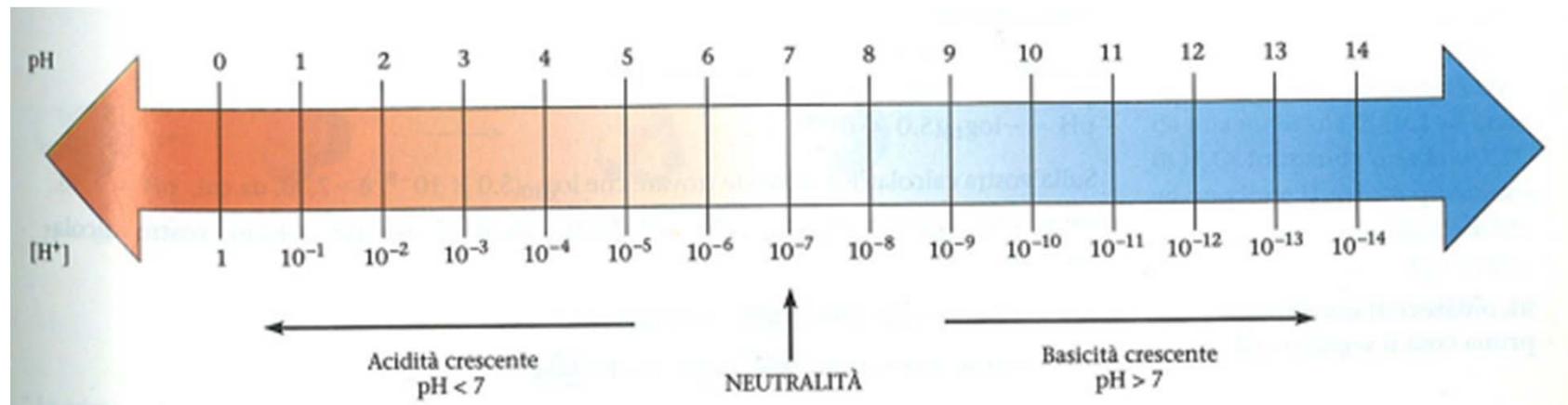
$$pH = -\log [H_3O^+]$$

Il termine **pH** è stato introdotto nel 1909 da Sørensen per indicare l'acidità di una soluzione. Infatti prima l'acidità di una soluzione veniva descritta come concentrazione degli ioni H^+ , $[H^+]$.

Quindi si passa da un'espressione esponenziale $[H^+] = 10^{-4} M$

Ad un'espressione con numeri semplici **pH = 4.**

Correlazione tra pH e $[H_3O^+]$



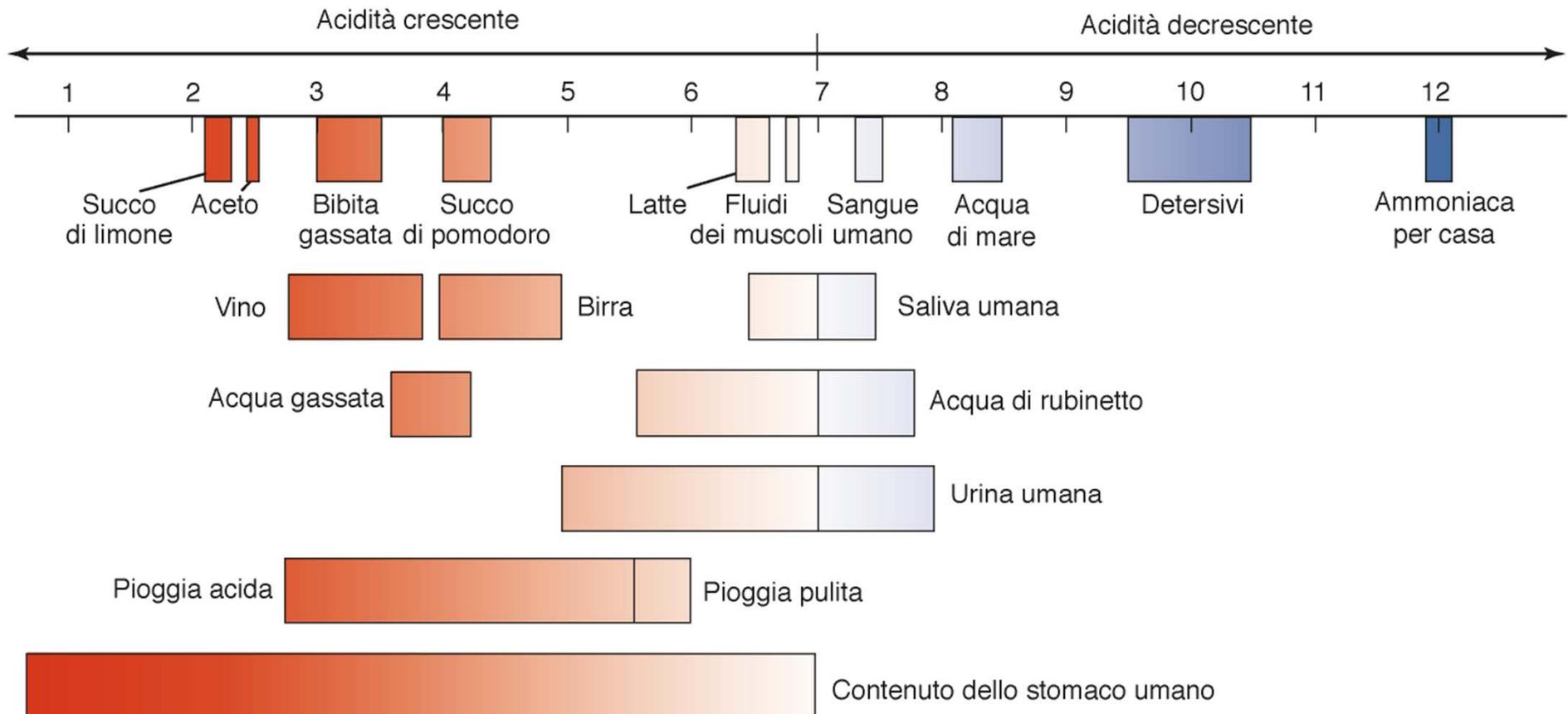
IL pH

pH < 7.0 la soluzione è **acida**

pH = 7.0 la soluzione è **neutra**

pH > 7.0 la soluzione è **basica**

pH di sostanze comuni



Il pH

Le piogge acide



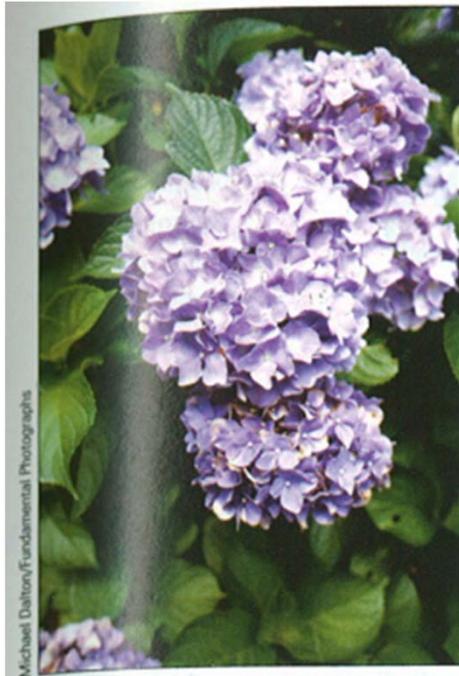
Frederica Georgia/Photo Researchers, Inc.

Negli anni '30



Negli anni '90

Il colore di alcuni fiori



Michael Dalton/Fundamental Photographs

pH tra 5.5 e 6.5

pH tra 7.0 e 7.5



pH e pOH

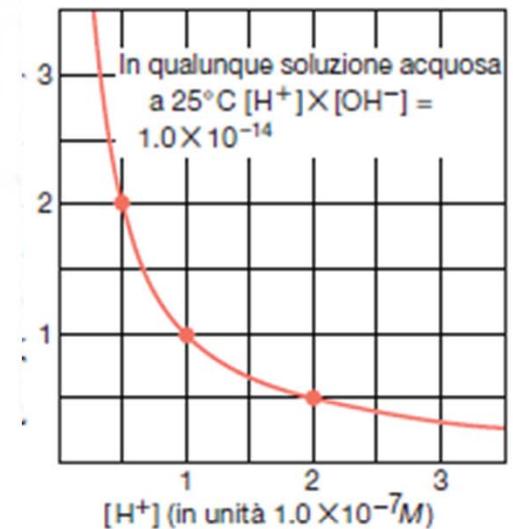
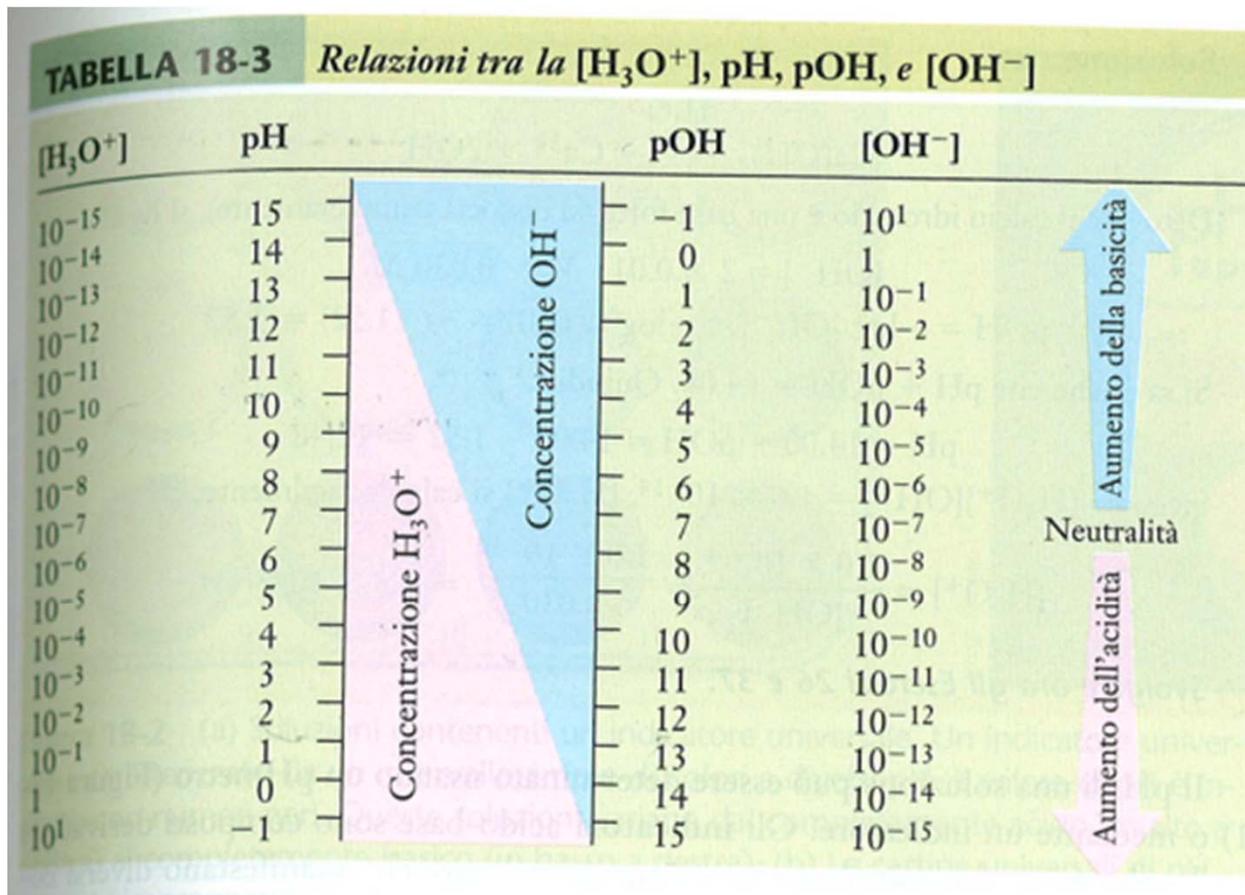
Il prodotto ionico dell'acqua mette in relazione la $[H_3O^+]$ con la $[OH^-]$.

$$[H_3O^+] \cdot [OH^-] = 1.0 \cdot 10^{-14} \text{ M}$$

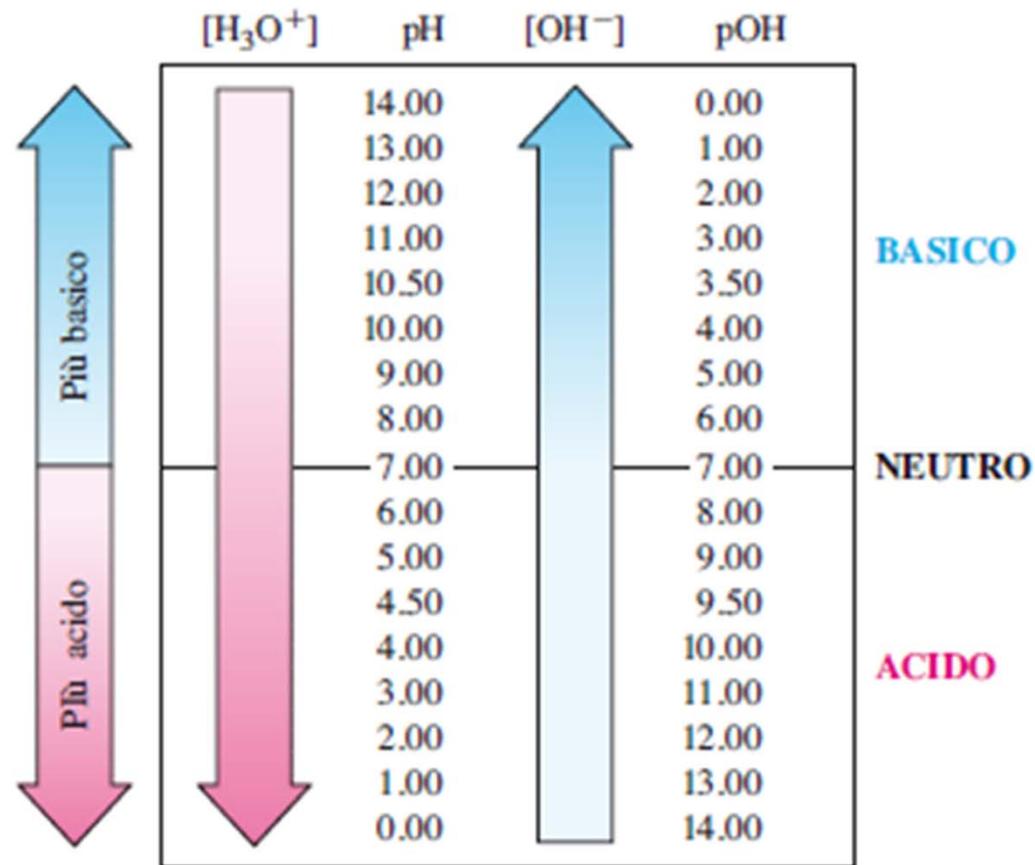
$$pOH = -\log [OH^-]$$

Le scale del pH
e del pOH

$$pH + pOH = 14$$



Le scale del pH e del pOH



LA MISURA DEL pH

per via POTENZIOMETRICA: con il pH-metro

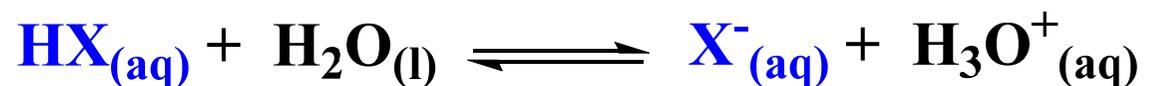
per via COLORIMETRICA: con gli indicatori



GLI ACIDI E LE BASI secondo Brønsted e Lowry:

La forza di acidi e basi

La forza di un acido in **soluzione acquosa**



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

La **costante** di **ionizzazione acida**

Un esempio



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

Riflettiamo sui numeri

$$K_a = 3.5 \cdot 10^{-4} \longrightarrow K_a \ll 1 \longrightarrow [\text{HF}] \gg [\text{F}^{-}] \longrightarrow$$

→ Solo una piccola parte di molecole di HF è deprotonata!

GLI ACIDI E LE BASI secondo Brønsted e Lowry:

La forza di acidi e basi

La forza di una base in **soluzione acquosa**



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

La costante di basicità

Un esempio



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

Riflettiamo sui numeri

$$K_b = 1.8 \cdot 10^{-5} \longrightarrow K_a \ll 1 \longrightarrow [\text{NH}_3] \gg [\text{NH}_4^+] \longrightarrow$$

→ Solo una piccola parte di molecole di NH_3 è protonata!

LA FORZA DEGLI ACIDI

Le costanti di acidità in soluzione acquosa a 25 °C

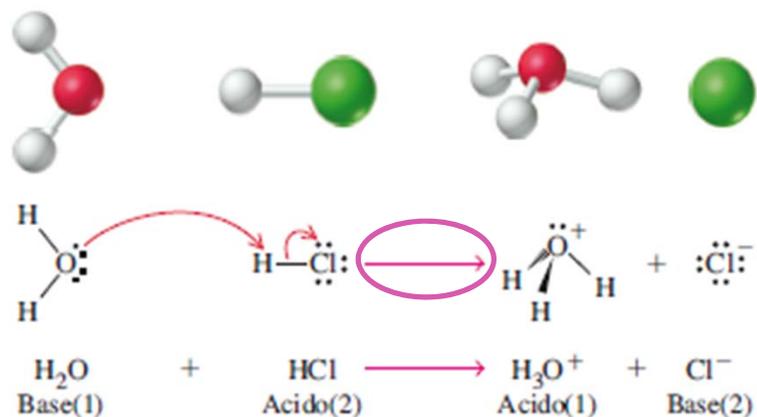
Tabella 4.1 Costanti di acidità per alcune specie in soluzione acquosa a 25 °C.

Acido	HA	A ⁻	K _a	pK _a	Acido	HA	A ⁻	K _a	pK _a
Iodidrico	HI	I ⁻	10 ¹¹	-11	Acetico (etanoico)	CH ₃ COOH	CH ₃ CO ₂ ⁻	1,74 × 10 ⁻⁵	4,76
Perclorico	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	10 ¹⁰	-10	Ione piridinio	HC ₅ H ₅ N ⁺	C ₅ H ₅ N	5,6 × 10 ⁻⁶	5,25
Bromidrico	HBr	Br ⁻	10 ⁹	-9	Carbonico	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	4,3 × 10 ⁻⁷	6,37
Cloridrico	HCl	Cl ⁻	10 ⁷	-7	Solfidrico	H ₂ S	HS ⁻	9,1 × 10 ⁻⁸	7,04
Solfonico	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	10 ²	-2	Borico*	B(OH) ₃	B(OH) ₄ ⁻	7,2 × 10 ⁻¹⁰	9,14
Nitrico	HNO ₃	NO ₃ ⁻	10 ²	-2	Ione ammonio	NH ₄ ⁺	NH ₃	5,6 × 10 ⁻¹⁰	9,25
Ione idronio	H ₃ O ⁺	H ₂ O	1	0,0	Cianidrico	HCN	CN ⁻	4,9 × 10 ⁻¹⁰	9,31
Clorico	HClO ₃	ClO ₃ ⁻	10 ⁻¹	1	Ione idrogenocarbonato	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	4,8 × 10 ⁻¹¹	10,32
Solforoso	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	1,5 × 10 ⁻²	1,81	Ione idrogenoarsenato	HAsO ₄ ²⁻	AsO ₄ ³⁻	3,0 × 10 ⁻¹²	11,53
Ione idrogenosolfato	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	1,2 × 10 ⁻²	1,92	Ione idrogenosolfuro	HS ⁻	S ²⁻	1,1 × 10 ⁻¹⁹	19
Fosforico	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	7,5 × 10 ⁻³	2,12	Ione idrogenofosfato	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	2,2 × 10 ⁻¹³	12,67
Fluoridrico	HF	F ⁻	3,5 × 10 ⁻⁴	3,45	Ione diidrogenofosfato	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	6,2 × 10 ⁻⁸	7,21
Formico	HCOOH	HCO ₂ ⁻	1,8 × 10 ⁻⁴	3,75					

* L'equilibrio di trasferimento di protone è B(OH)₃(aq) + 2H₂O(l) ⇌ H₃O⁺(aq) + B(OH)₄⁻(aq).

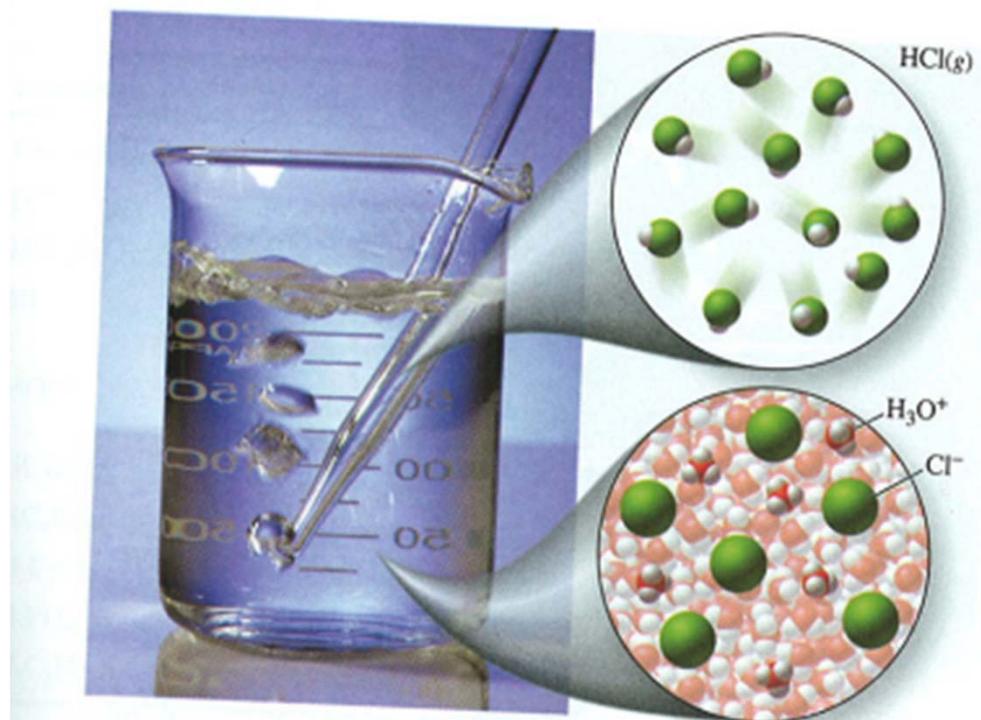
LA FORZA DEGLI ACIDI

L'HCl: un esempio di **acido forte**



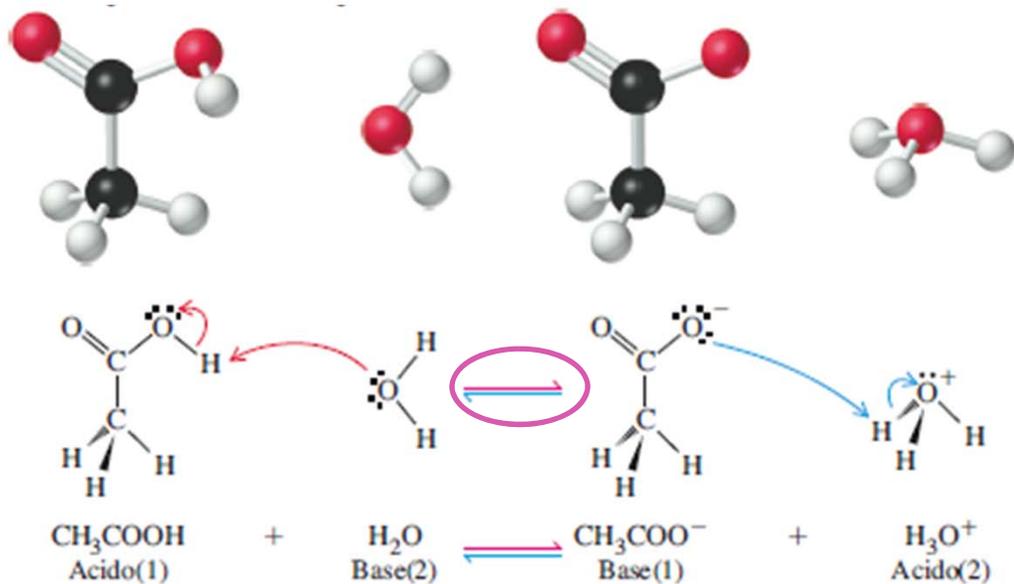
$$K_a = 10^7$$

$$\text{p}K_a = -7$$



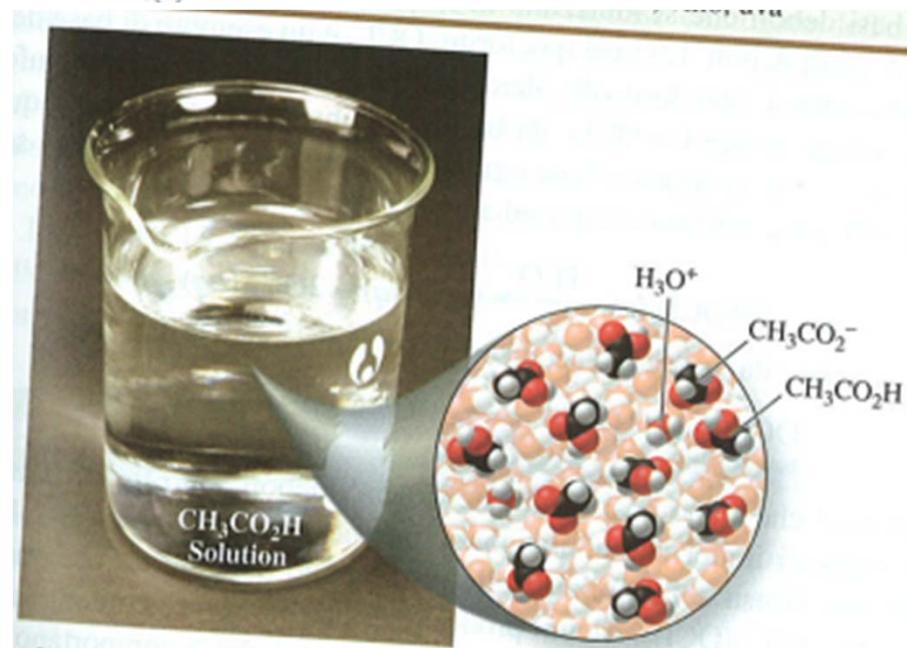
LA FORZA DEGLI ACIDI

L'acido acetico: un esempio di **acido debole**



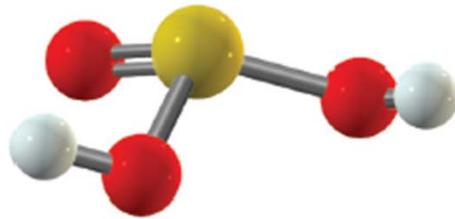
$$K_a = 1.74 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{p}K_a = 4.76$$

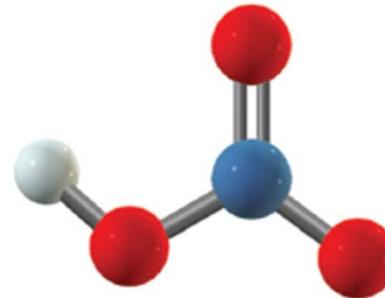


GLI OSSIACIDI

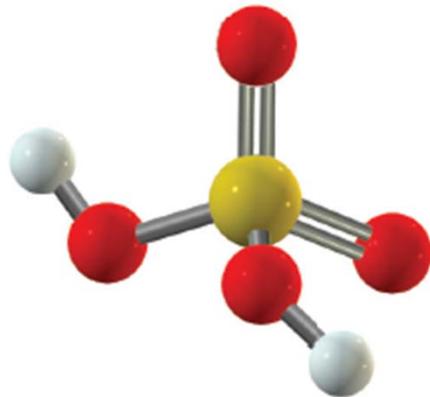
Sono tipici di atomi centrali che si trovano nella parte **destra** del blocco **p**, prevalentemente **non metalli**, o con elementi in **alto stato di ossidazione**.



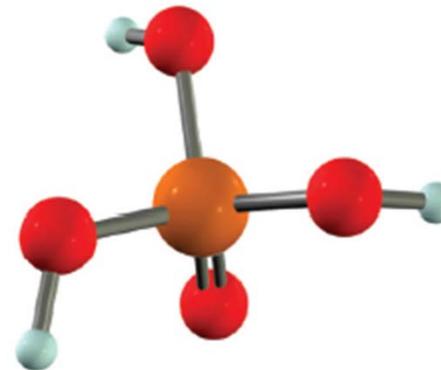
H_2SO_3 , acido solforoso



HNO_3 , Acido nitrico



H_2SO_4 , acido solforico



H_3PO_4 , Acido fosforico

GLI OSSIACIDI

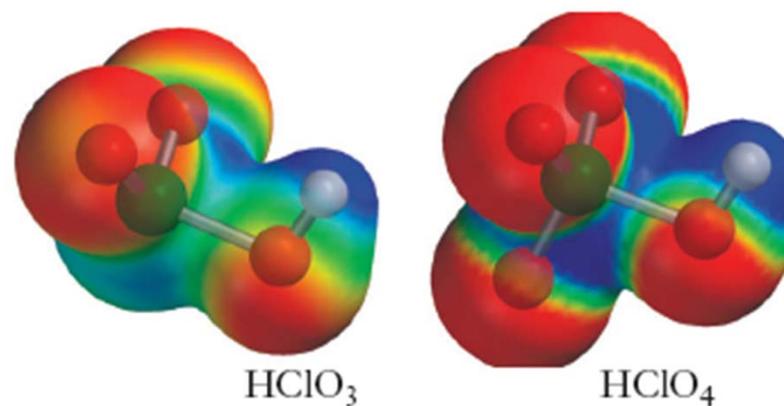
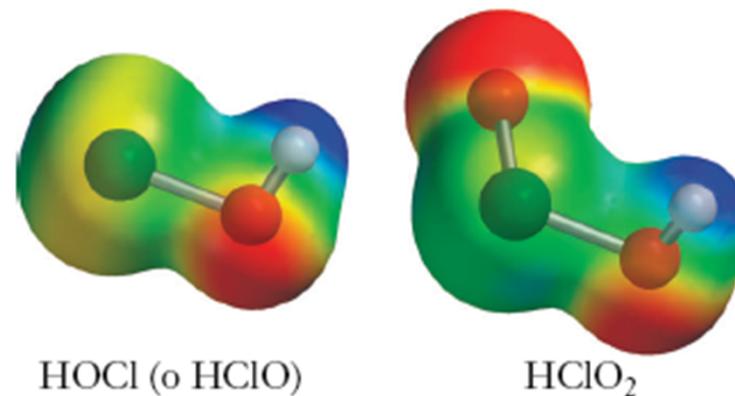
Sono tipici di atomi centrali che si trovano nella parte **destra** del blocco **p**, prevalentemente **non metalli**, o con elementi in **alto stato di ossidazione**.

Per una **serie di ossoacidi mononucleari** la **forza dell'acido aumenta all'aumentare del numero di atomi di ossigeno**:



TABELLA 17.7 Ossiacidi

Acido	pK _a
Ossiacidi contenenti Cl	
HOCl	7.46
HOClO (HClO ₂)	~ 2
HOClO ₂ (HClO ₃)	~ -3
HOClO ₃ (HClO ₄)	~ -8
Ossiacidi contenenti S	
(HO) ₂ SO [H ₂ SO ₃]	1.92, 7.21
(HO) ₂ SO ₂ [H ₂ SO ₄]	~ -3, 1.92

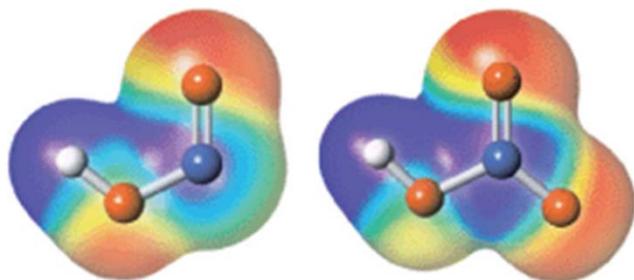


LA FORZA DEGLI OSSOACIDI

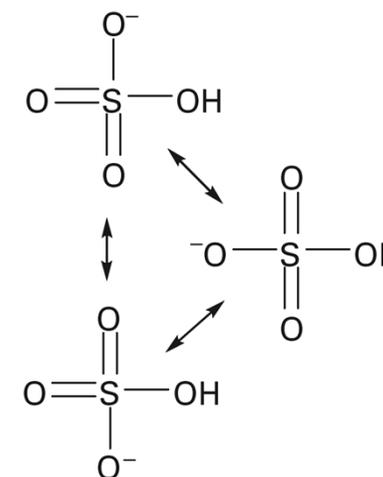
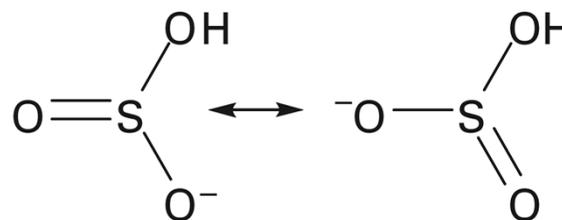
Per una serie di ossoacidi mononucleari la forza dell'acido aumenta all'aumentare del numero di atomi di ossigeno:

Per due motivi:

- 1. Gli atomi di ossigeno attraggono gli elettroni e quindi indeboliscono il legame O-H;*
- 2. La stabilità impartita dalla risonanza alla base coniugata dell'acido.*



Acido nitroso, HNO_2 Acido nitrico, HNO_3



LA FORZA DELLE BASI

Basi forti

TABELLA 6-3 *Basi forti comuni*

Gruppo 1A		Gruppo 2A	
LiOH	idrossido di litio		
NaOH	idrossido di sodio		
KOH	idrossido di potassio	Ca(OH) ₂	idrossido di calcio
RbOH	idrossido di rubidio	Sr(OH) ₂	idrossido di stronzio
CsOH	idrossido di cesio	Ba(OH) ₂	idrossido di bario

Basi deboli

Le costanti di basicità in soluzione acquosa a 25 °C

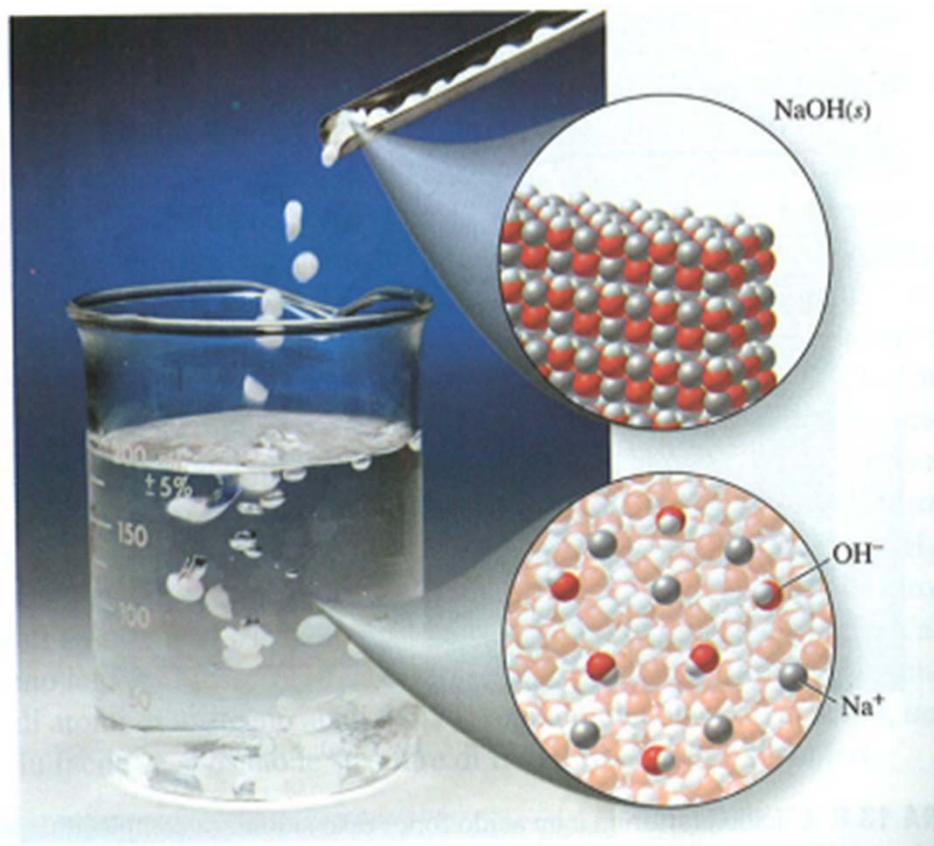
Basi		$K_b =$	$pK_b =$
Dietilammina	$(C_2H_5)_2NH + H_2O \rightleftharpoons (C_2H_5)_2NH_2^+ + OH^-$	6.9×10^{-4}	3.16
Etilammina	$C_2H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5NH_3^+ + OH^-$	4.3×10^{-4}	3.37
Ammoniaca	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	1.8×10^{-5}	4.74
Idrossilammina	$HONH_2 + H_2O \rightleftharpoons HONH_3^+ + OH^-$	9.1×10^{-9}	8.04
Piridina	$C_5H_5N + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH^+ + OH^-$	1.5×10^{-9}	8.82
Anilina	$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^-$	7.4×10^{-10}	9.13



Forza della base ↑

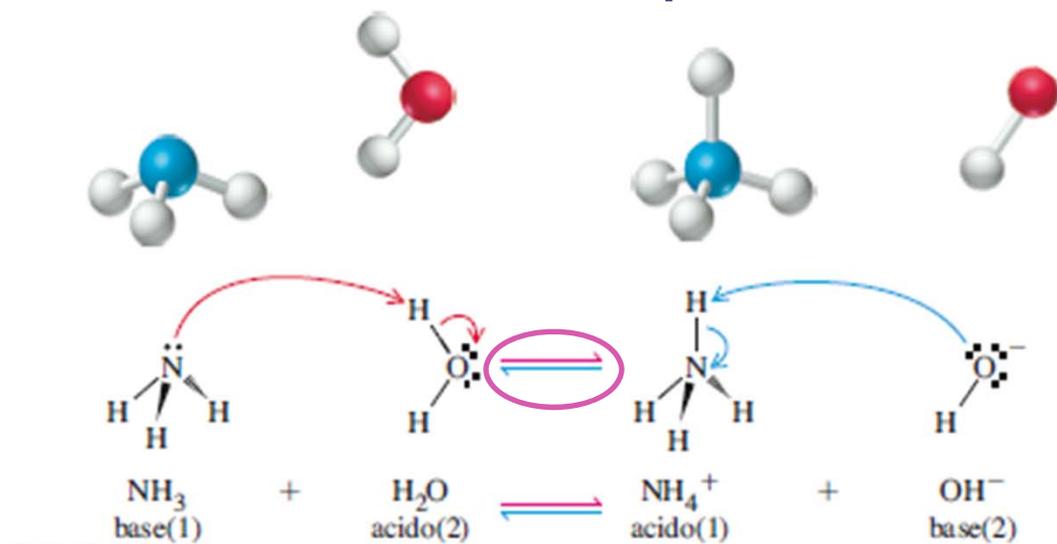
LA FORZA DELLE BASI

NaOH: un esempio di **base forte**



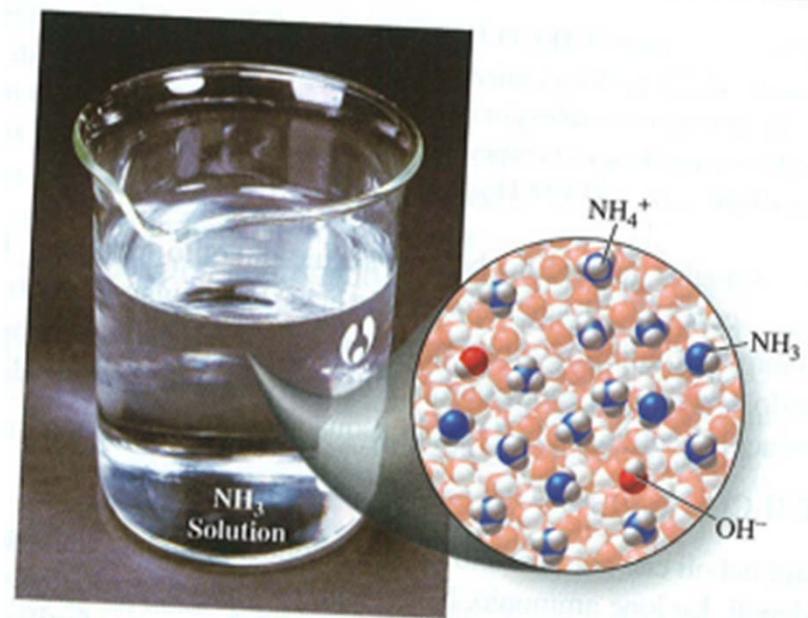
LA FORZA DELLE BASI

L'AMMONIACA: un esempio di base **debole**



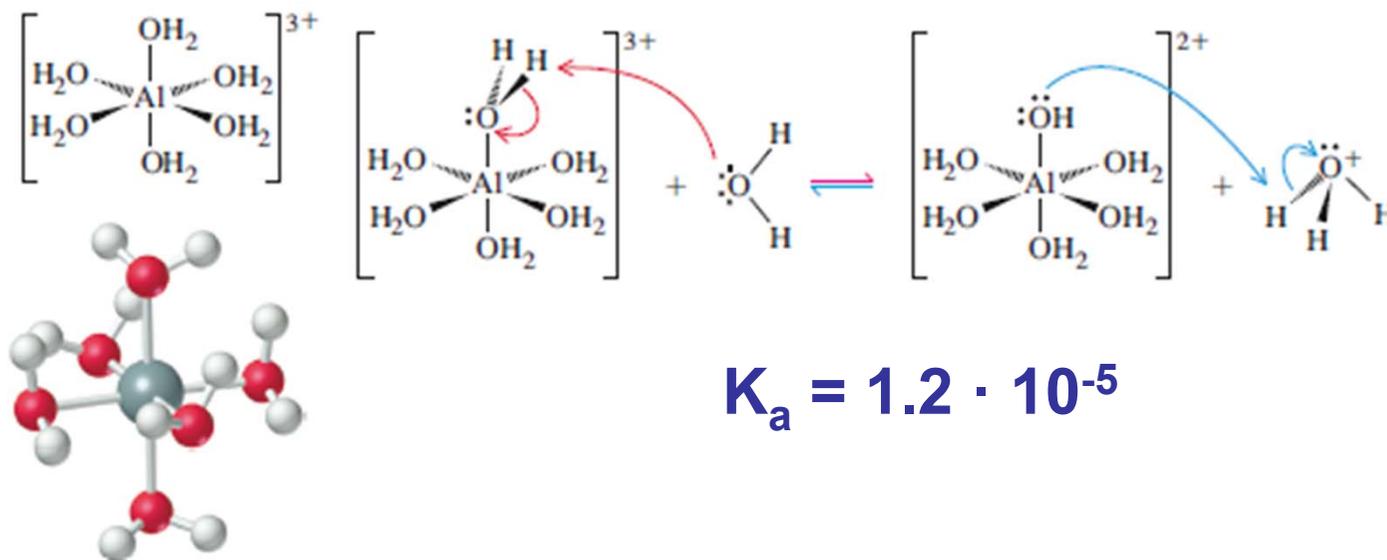
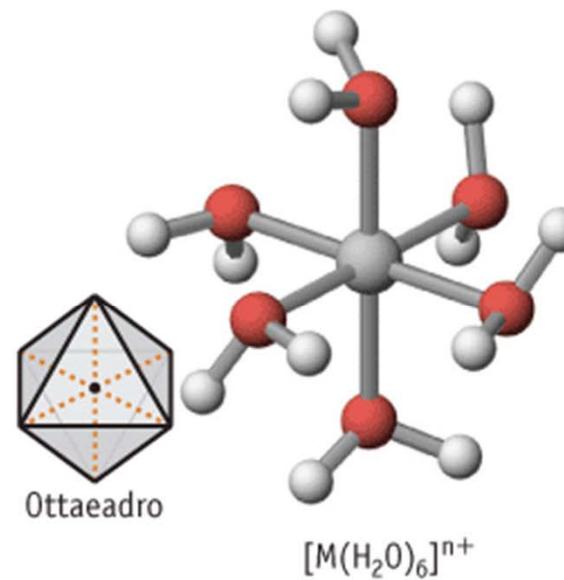
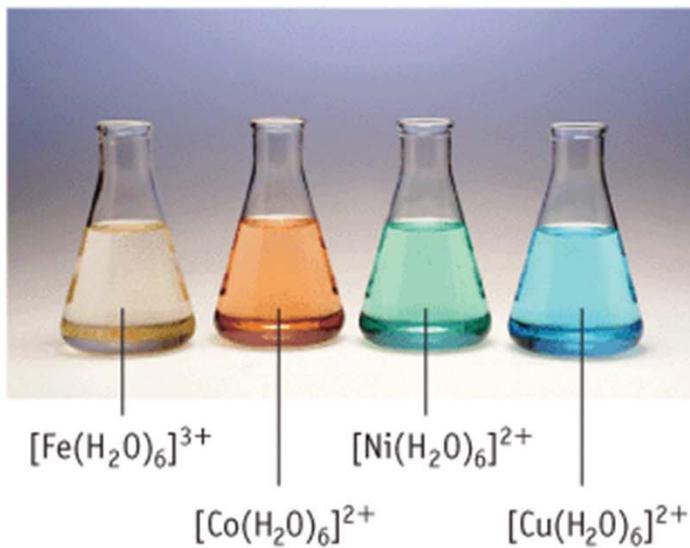
$$K_b = 1.74 \cdot 10^{-5}$$

$$pK_b = 4.76$$



L'ACIDITA' DEI CATIONI METALLICI

Charles D. Winters



La **FORZA** di acidi e basi e il **pH** delle loro soluzioni

*Il pH di soluzioni di **acidi forti** **monoprotici***

Calcolare il pH di una soluzione 0.15 M di HNO_3 .

*Il pH di soluzioni di **basi forti***

1. Calcolare il pH di una soluzione 0.015 M di KOH.
 2. Calcolare il pH di una soluzione ottenuta sciogliendo 0.25 g di $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in una quantità di acqua sufficiente ad avere 0.655 L di soluzione.
-

*Il pH di soluzioni di **acidi deboli monoprotici***

La **FORZA** di acidi e basi e il **pH** delle loro soluzioni

*Il pH di soluzioni di **acidi deboli monoprotici***

1. L'acido urico, $\text{HC}_5\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_4$, si può accumulare nelle articolazioni. Questo accumulo provoca intenso dolore e la condizione patologica viene detta gotta. La sua K_a è $5.1 \cdot 10^{-6}$. Calcolare il pH di una soluzione 0.894 M di acido urico.

4. L'acido ascorbico, $\text{HC}_6\text{H}_7\text{O}_6$, conosciuto anche come vitamina C, è un acido debole; è una vitamina essenziale e un antiossidante. Una soluzione di acido ascorbico viene preparata sciogliendo 2.00 g di acido in una quantità di acqua sufficiente per ottenere 100 mL di soluzione. La soluzione risultante ha un pH di 2.54. Qual è la K_a dell'acido ascorbico?

La **FORZA** di acidi e basi e il **pH** delle loro soluzioni

*Il pH di soluzioni di **basi deboli***

3. L'ipoclorito di sodio, NaClO, è il componente principale della varechina. Lo ione ipoclorito, ClO⁻, ha una $K_b = 3.6 \cdot 10^{-7}$. Viene preparata una soluzione sciogliendo 12.0 g di NaClO (MM = 74.45) in acqua per fare 835 mL di soluzione. Qual è il pH di questa soluzione?

pH e pOH: *esercizi*

1. Un valore di **pH = -1** è possibile?

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \longrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$\text{pH} = -1 \longrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^1 \text{ M}$$

E' possibile! Per soluzioni di acidi forti, il pH può anche essere un numero **negativo, piccolo**.

2. Una soluzione che ha **pOH = 12.18**, è acida, basica o neutra?

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \longrightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} \longrightarrow \text{pH} = 14 - 12.18$$

$$\text{pH} = 1.82$$

*La soluzione è **acida!***

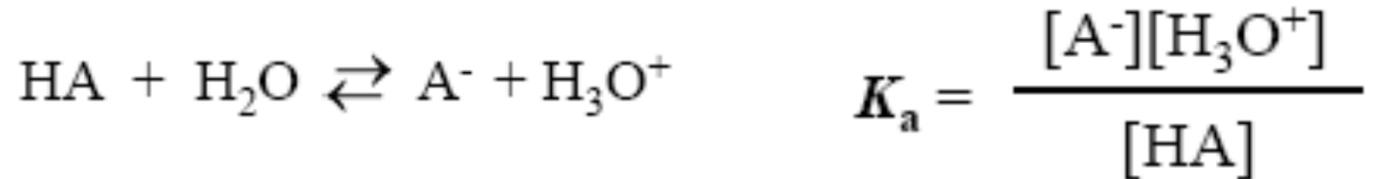
$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \longrightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$$

$$\text{pOH} = 12.8 \longrightarrow [\text{OH}^-] = 6.6 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

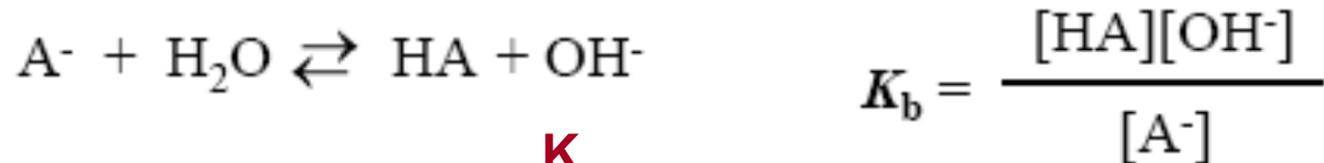
*E' un valore **molto piccolo!***

LA FORZA DI COPPIE CONIUGATE ACIDO-BASE

La ionizzazione di un acido debole in soluzione acquosa



La protonazione della sua base coniugata



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

K_w
↓

$1/K_b$
↑

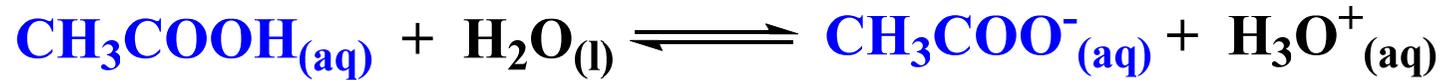
$$K_a = \frac{K_w}{K_b}$$

Per una coppia coniugata acido-base K_a e K_b sono inversamente proporzionali!

Quanto più un acido è forte tanto più la sua base coniugata è debole

LA FORZA DI COPPIE CONIUGATE ACIDO-BASE

La ionizzazione di un acido in soluzione acquosa



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

La protonazione della sua base coniugata



$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

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

Note: In the original image, a red box highlights the fraction $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]}$ and a purple oval highlights the fraction $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$. A red arrow labeled K_w points to the $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ term, and a purple arrow labeled $1/K_b$ points to the $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ term.

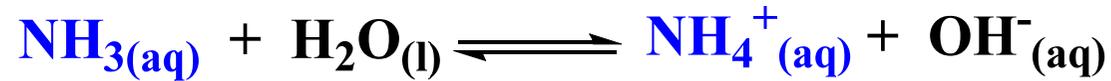
$$K_a = \frac{K_w}{K_b}$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

$$K_b = \frac{1.00 \cdot 10^{-14}}{1.76 \cdot 10^{-5}} = 5.68 \cdot 10^{-10}$$

LA FORZA DI COPPIE CONIUGATE ACIDO-BASE

La protonazione di una base in soluzione acquosa



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

La ionizzazione del suo acido coniugato



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

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

K_w (red arrow pointing to the top right term)

$1/K_a$ (purple arrow pointing to the bottom right term)

$$K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

Per una coppia base/acido coniugato K_b e K_a sono inversamente proporzionali!

LA FORZA DI COPPIE CONIUGATE ACIDO-BASE

TABELLA 16.1 Forze relative di alcuni comuni acidi e basi di Brønsted–Lowry

Acido		Base coniugata	
	Acido perclorico	HClO_4	Ione perclorato
	Acido iodidrico	HI	Ione ioduro
	Acido bromidrico	HBr	Ione bromuro
	Acido cloridrico	HCl	Ione cloruro
	Acido solforico	H_2SO_4	Ione idrogeno solfato
	Acido nitrico	HNO_3	Ione nitrato
	Ione idrossonio ^a	H_3O^+	Acqua ^a
	Ione idrogeno solfato	HSO_4^-	Ione solfato
	Acido nitroso	HNO_2	Ione nitrito
	Acido acetico	CH_3COOH	Ione acetato
	Acido carbonico	H_2CO_3	Ione idrogeno carbonato
	Ione ammonio	NH_4^+	Ammoniaca
	Ione idrogeno carbonato	HCO_3^-	Ione carbonato
	Acqua	H_2O	Ione idrossido
	Metanolo	CH_3OH	ione metossido
	Ammoniaca	NH_3	Ione ammido
			Ione ammine

Forza acida crescente

Forza basica crescente

^a La combinazione ione idrossido–acqua si riferisce al caso in cui il protone viene trasferito da una molecola d’acqua ad un’ altra; ovvero $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$.

LA FORZA DI COPPIE CONIUGATE ACIDO-BASE

Tabella 13.4 Forze relative degli acidi e delle basi di Brønsted–Lowry

K_a	Acido coniugato	Base coniugata	K_b
Molto grande	HClO_4	ClO_4^-	Molto piccolo
Molto grande	HCl	Cl^-	Molto piccolo
Molto grande	HNO_3	NO_3^-	Molto piccolo
	H_3O^+	H_2O	
6.9×10^{-4}	HF	F^-	1.4×10^{-11}
1.8×10^{-5}	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	5.6×10^{-10}
1.2×10^{-5}	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$	8.3×10^{-10}
4.4×10^{-7}	H_2CO_3	HCO_3^-	2.3×10^{-8}
2.8×10^{-8}	HClO	ClO^-	3.6×10^{-7}
5.6×10^{-10}	NH_4^+	NH_3	1.8×10^{-5}
4.7×10^{-11}	HCO_3^-	CO_3^{2-}	2.1×10^{-4}
	H_2O	OH^-	
Molto piccolo	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	Molto grande
Molto piccolo	OH^-	O^{2-}	Molto grande
Molto piccolo	H_2	H^-	Molto grande

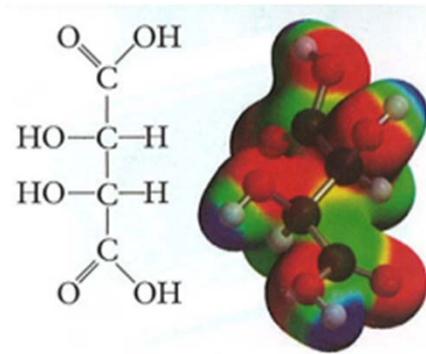
GLI ACIDI POLIPROTICI

Acidi che possono fornire **due o più protoni** per molecola sono detti **acidi poliprotici**.

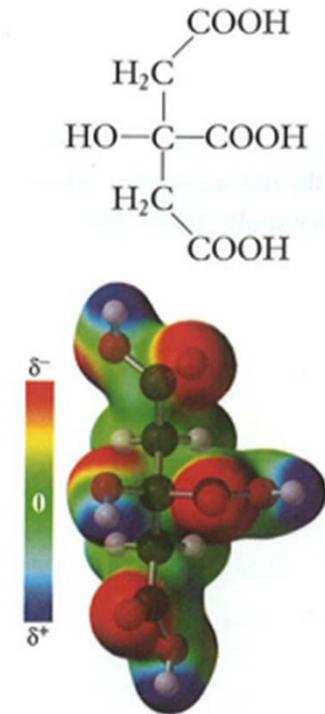
Le ionizzazioni avvengono **per stadi**, cioè un protone per volta.

Ogni equilibrio di ionizzazione è caratterizzato dalla **sua costante di ionizzazione**.

*L'acido tartarico:
un acido
diprotico
organico*

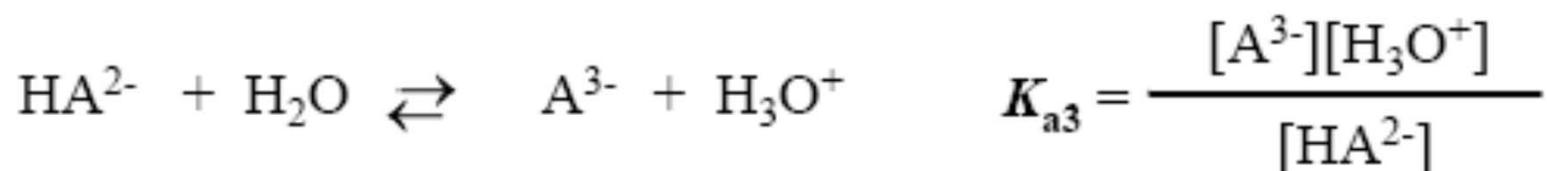
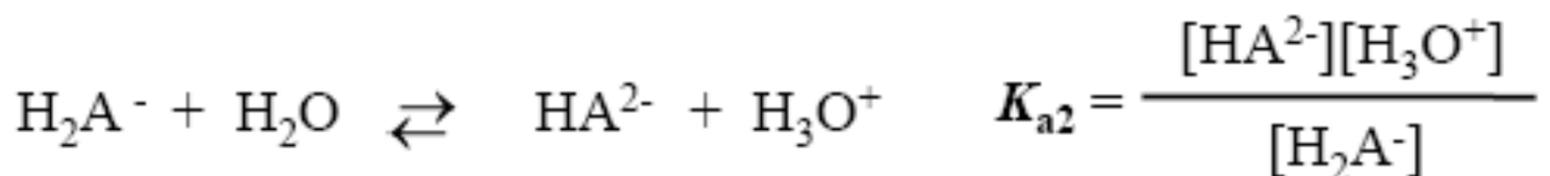
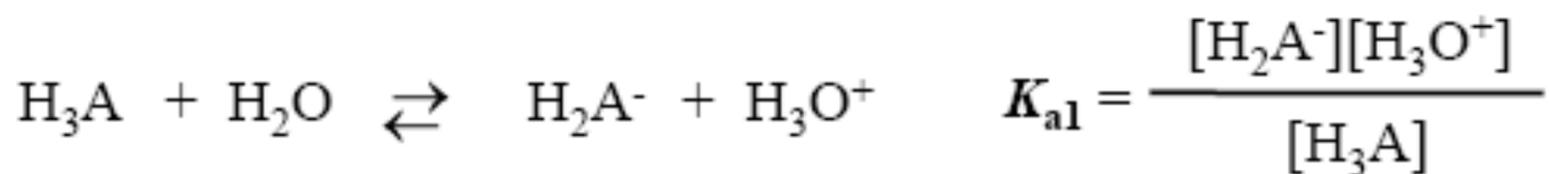


*L'acido citrico:
un acido
triprotico
organico*



GLI ACIDI POLIPROTICI

Acidi poliprotici = si ionizzano in acqua liberando due o più ioni H_3O^+



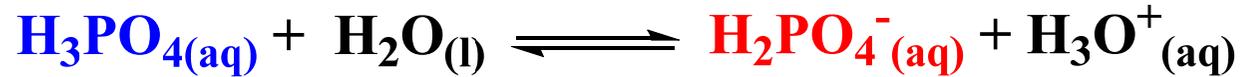
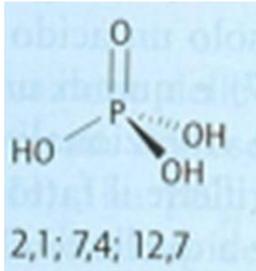
normalmente

$$K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$$

$$K_a = K_{a1} K_{a2} K_{a3}$$

GLI ACIDI POLIPROTICI

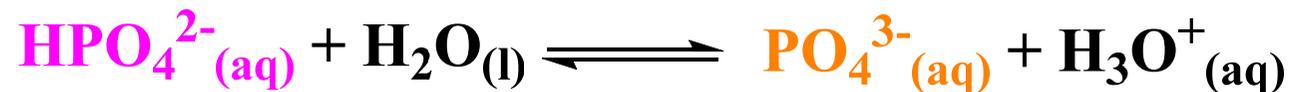
L'acido fosforico: un acido triprotico inorganico



$$K_{\text{a}1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}][\text{H}_2\text{PO}_4^{-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \quad K_{\text{a}1} = 7.5 \cdot 10^{-3}$$



$$K_{\text{a}2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^{-}]} \quad K_{\text{a}2} = 6.2 \cdot 10^{-8}$$



$$K_{\text{a}3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \quad K_{\text{a}3} = 3.6 \cdot 10^{-13}$$

GLI ACIDI POLIPROTICI

L'acido fosforico: un acido triprotico inorganico

Il modello elettrostatico dell'acido: nella seconda deprotonazione un protone, specie carica positivamente, si deve allontanare da una specie che ha una carica negativa in più rispetto alla precedente e quindi è richiesto un lavoro elettrostatico aggiuntivo.

TABELLA 16.4 Costanti di ionizzazione di alcuni acidi poliprotici

Acidi	Equilibri di ionizzazione	Costanti di ionizzazione, K	pK
Solfidrico ^a	$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^-$	$K_{a_1} = 1.0 \times 10^{-7}$	$pK_{a_1} = 7.00$
	$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-}$	$K_{a_2} = 1 \times 10^{-19}$	$pK_{a_2} = 19.0$
Carbonico ^b	$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-$	$K_{a_1} = 4.4 \times 10^{-7}$	$pK_{a_1} = 6.36$
	$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-}$	$K_{a_2} = 4.7 \times 10^{-11}$	$pK_{a_2} = 10.33$
Citrico	$H_3C_6H_5O_7 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2C_6H_5O_7^-$	$K_{a_1} = 7.5 \times 10^{-4}$	$pK_{a_1} = 3.12$
	$H_2C_6H_5O_7^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HC_6H_5O_7^{2-}$	$K_{a_2} = 1.7 \times 10^{-5}$	$pK_{a_2} = 4.77$
	$HC_6H_5O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_6H_5O_7^{3-}$	$K_{a_3} = 4.0 \times 10^{-7}$	$pK_{a_3} = 6.40$
Fosforico	$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^-$	$K_{a_1} = 7.1 \times 10^{-3}$	$pK_{a_1} = 2.15$
	$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-}$	$K_{a_2} = 6.3 \times 10^{-8}$	$pK_{a_2} = 7.20$
	$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-}$	$K_{a_3} = 4.2 \times 10^{-13}$	$pK_{a_3} = 12.38$
Ossalico	$H_2C_2O_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HC_2O_4^-$	$K_{a_1} = 5.6 \times 10^{-2}$	$pK_{a_1} = 1.25$
	$HC_2O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2O_4^{2-}$	$K_{a_2} = 5.4 \times 10^{-5}$	$pK_{a_2} = 4.27$
Solforoso ^c	$H_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_3^-$	$K_{a_1} = 1.3 \times 10^{-2}$	$pK_{a_1} = 1.89$
	$HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_3^{2-}$	$K_{a_2} = 6.2 \times 10^{-8}$	$pK_{a_2} = 7.21$
Solforico ^d	$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$	$K_{a_1} = \text{molto grande}$	$pK_{a_1} < 0$
	$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-}$	$K_{a_2} = 1.1 \times 10^{-2}$	$pK_{a_2} = 1.96$

Forza dell'acido

^aIl valore di K_{a_2} per H_2S che si trova di solito nella letteratura più vecchia è 1×10^{-14} , ma oggi si hanno prove che il valore autentico è considerevolmente più basso.

^b H_2CO_3 non si può isolare. È in equilibrio con H_2O e con CO_2 disciolto. Il valore di K_{a_1} indicato si riferisce alla reazione



In genere, le soluzioni acquose di CO_2 sono trattate come se $CO_2(aq)$ fosse prima convertita in H_2CO_3 , e poi questo si ionizzasse.

^c H_2SO_3 è una specie ipotetica, non isolabile. Il valore di K_{a_1} indicato si riferisce alla reazione



^d H_2SO_4 è completamente ionizzato nel primo stadio.

La **FORZA** di acidi e basi e il **pH** delle loro soluzioni

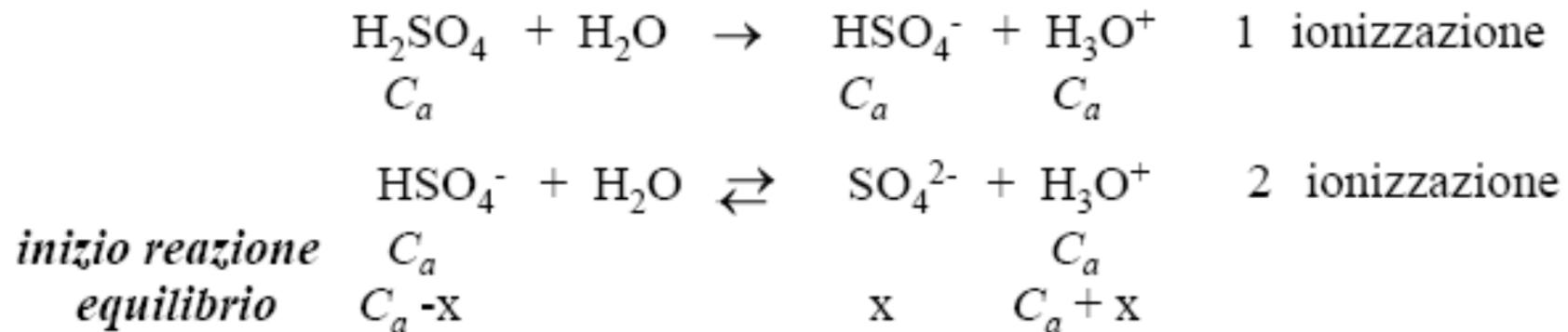
*Il **pH** delle soluzioni di **acidi poliprotici** è dominato dalla prima dissociazione.*

1. I calcoli renali sono cristalli depositati di ossalato di calcio, un sale dell'acido ossalico $(\text{COOH})_2$. Calcolare il pH di una soluzione 0.12 M di acido ossalico.

2. Calcolare il pH e il pOH di una bibita gassata che è una soluzione 0.0035 M di acido carbonico, assumendo che non vi siano altri componenti acidi o basici.

L'ACIDO SOLFORICO

Calcoliamo il pH degli acidi poliprotici applicando l'equilibrio alla prima deprotonazione supponendo che le ulteriori ionizzazioni non siano significative. Fa eccezione l'acido solforico, l'unico acido poliprotico che all'atto della prima ionizzazione si dimostra un acido forte



$$K_{a2} = 1.2 \times 10^{-2} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{x(C_a + x)}{C_a - x} = \frac{C_a x + x^2}{C_a - x}$$

$$1.2 \times 10^{-2} C_a - 1.2 \times 10^{-2} x = C_a x + x^2$$

$$x^2 + (C_a + 1.2 \times 10^{-2})x - 1.2 \times 10^{-2} C_a = 0$$

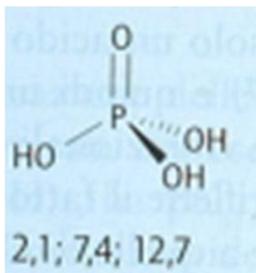
Si considerano tutte le deprotonazioni se si vogliono determinare le concentrazioni di tutte le specie all'equilibrio

GLI ACIDI POLIPROTICI

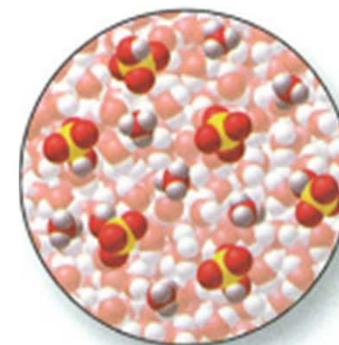
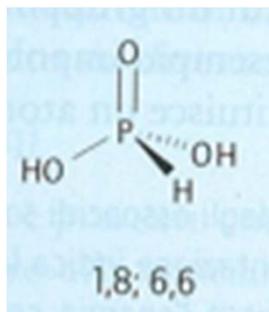
L'acido fosforico e l'acido solforico a confronto

TABELLA 18-8 *Confronto di soluzioni 0.10 M di due acidi poliprotici (Esempi 18-17, 18-18)*

	0.10 M H_3PO_4	0.10 M H_2SO_4
K_{a1}	7.5×10^{-3}	molto grande
K_{a2}	6.2×10^{-8}	1.2×10^{-2}
K_{a3}	3.6×10^{-13}	—
$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$2.4 \times 10^{-2} \text{ M}$	0.11 M
pH	1.62	0.96
[molecole nonionizzate]	$7.6 \times 10^{-2} \text{ M}$	$\approx 0 \text{ M}$



vs



$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$