

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 proteina, 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, detersivi, materiale celluloso, e carta |
| NaOH | idrossido di sodio | 7.99 | Produzione di altre sostanze chimiche, materiale celluloso e carta, sapone e detersivi, 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 | solfato 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) ₂ | solfato 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 | solfato di sodio | 0.44 | Produzione di carta, vetro e detersivi |

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)

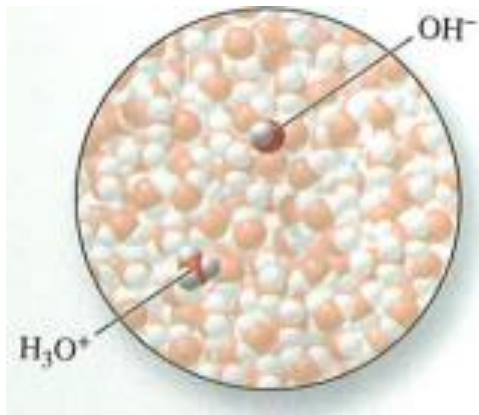
Acido è un composto che in **acqua** genera ioni idrogeno, H^+ .

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

L'AUTOPROTOLISI DELL'ACQUA



Riflettiamo sui numeri



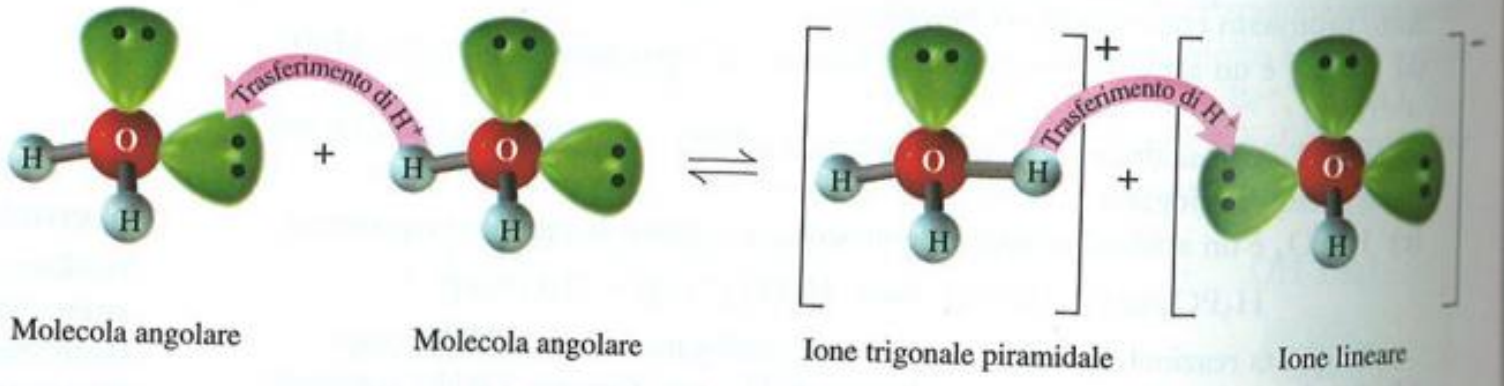
$$K_w = 1.00 \cdot 10^{-14} \quad \text{a } T = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Costante di ionizzazione dell'acqua

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

↓

$$\text{pH} = 7$$



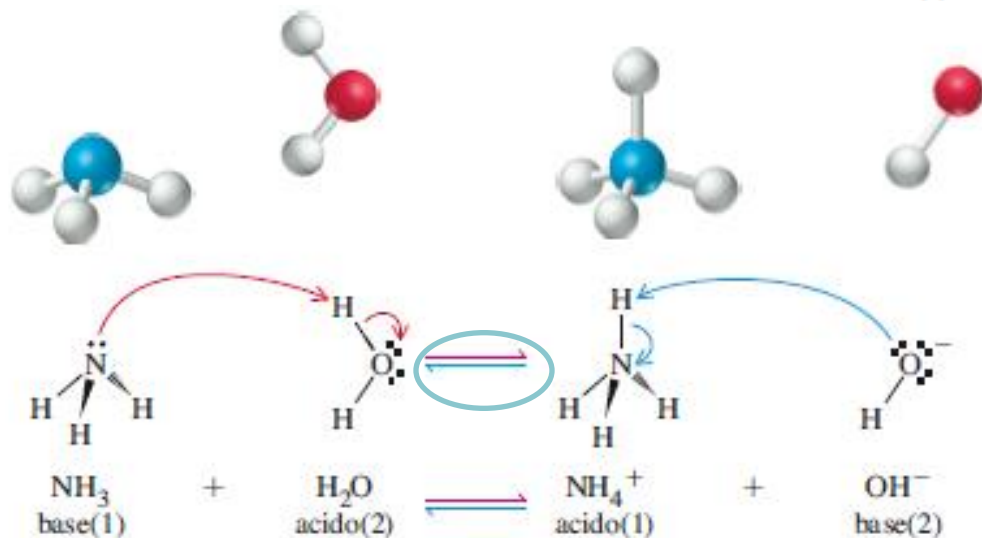
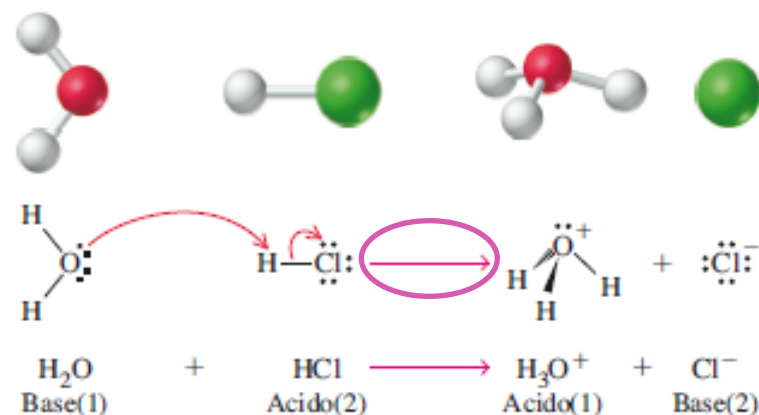
GLI ACIDI E LE BASI secondo Brønsted e Lowry (1923)

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

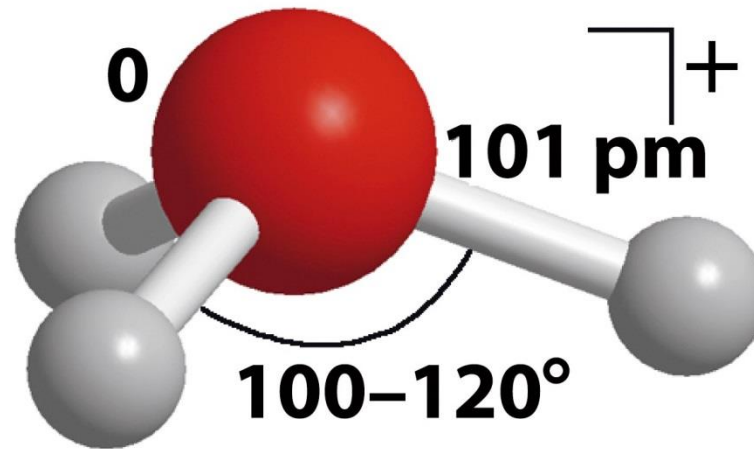


La ionizzazione di **NH₃** in acqua

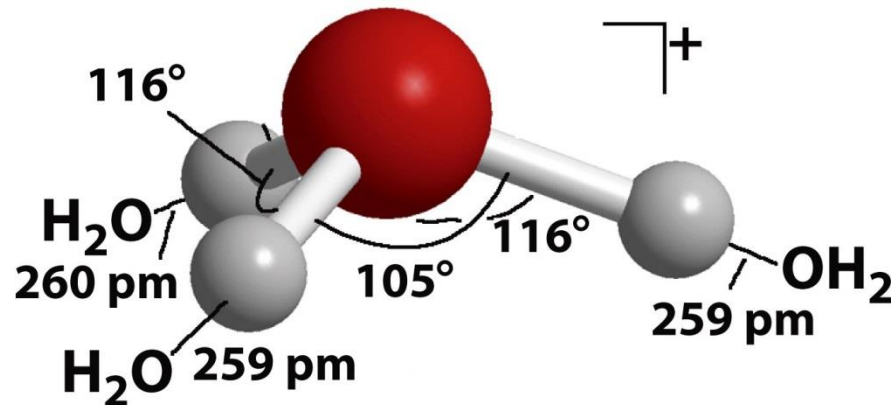
L'acqua e lo ione idronio

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**

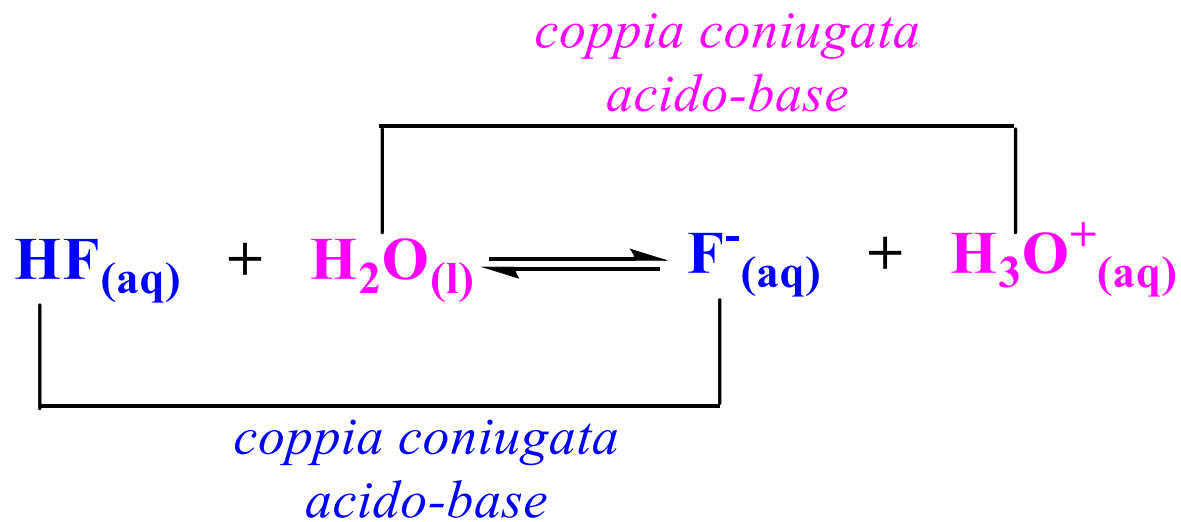
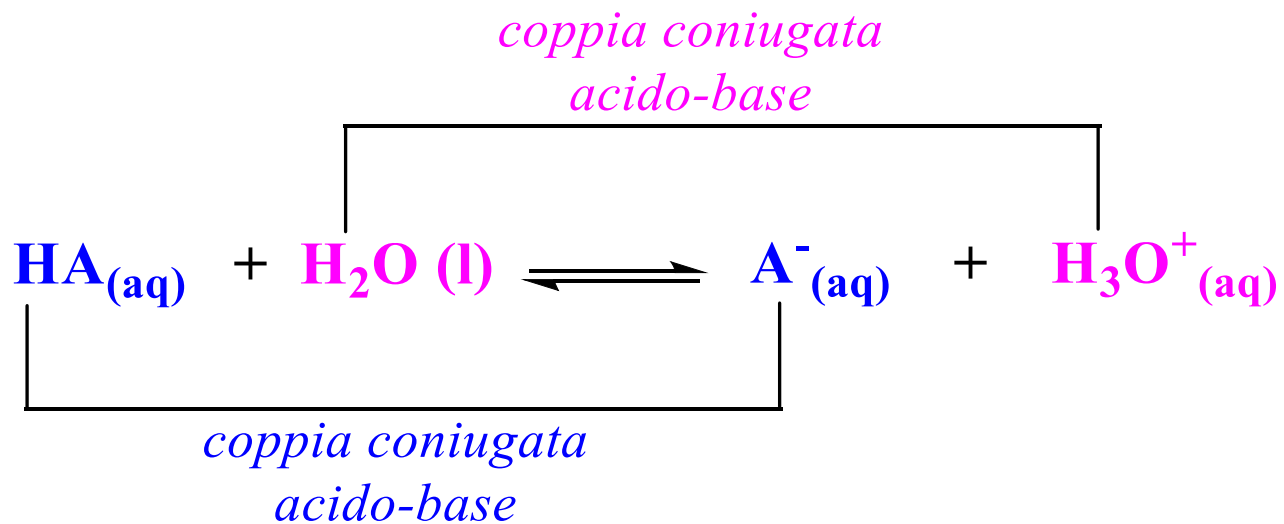


Lo ione **H₉O₄⁺**



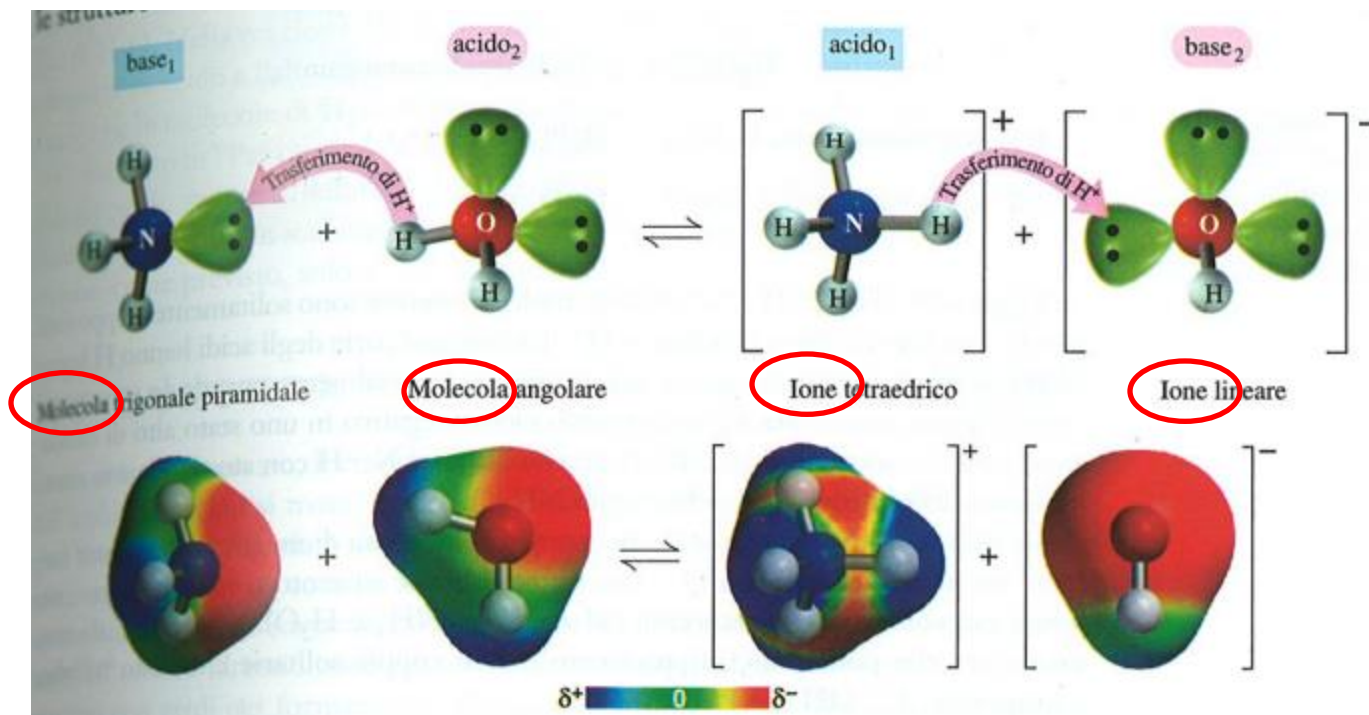
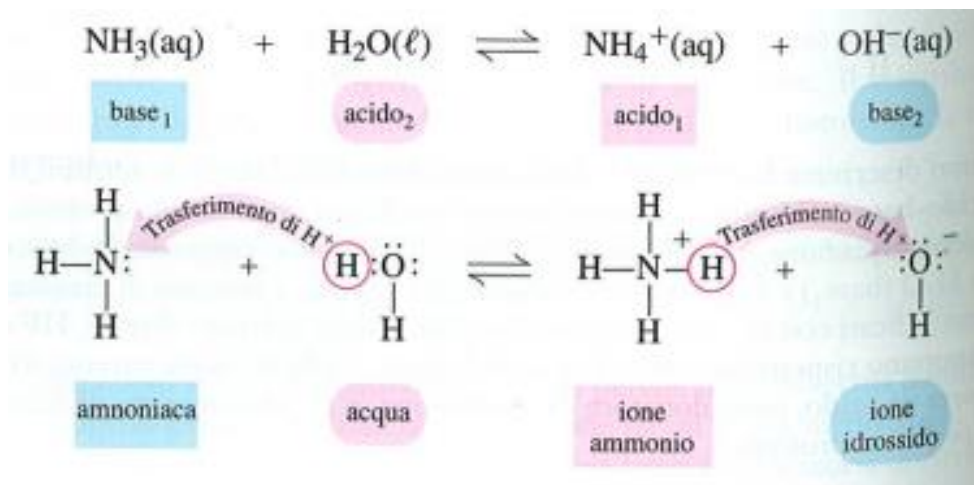
GLI ACIDI E LE BASI secondo Brønsted e Lowry:

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^+ .

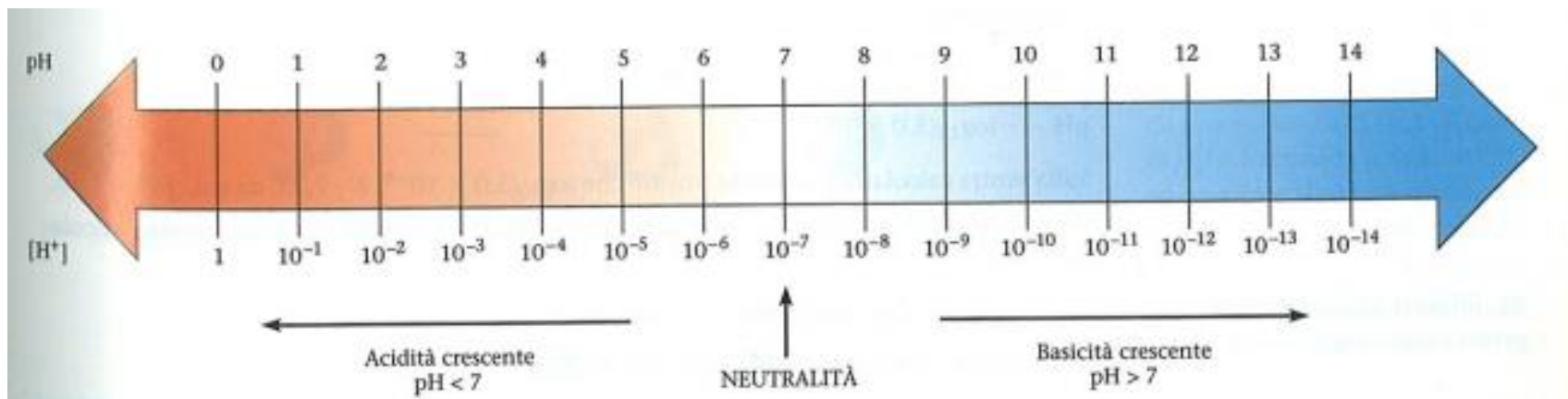
$$pH = - \log [H_3O^+]$$

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 $[H_3O^+]$



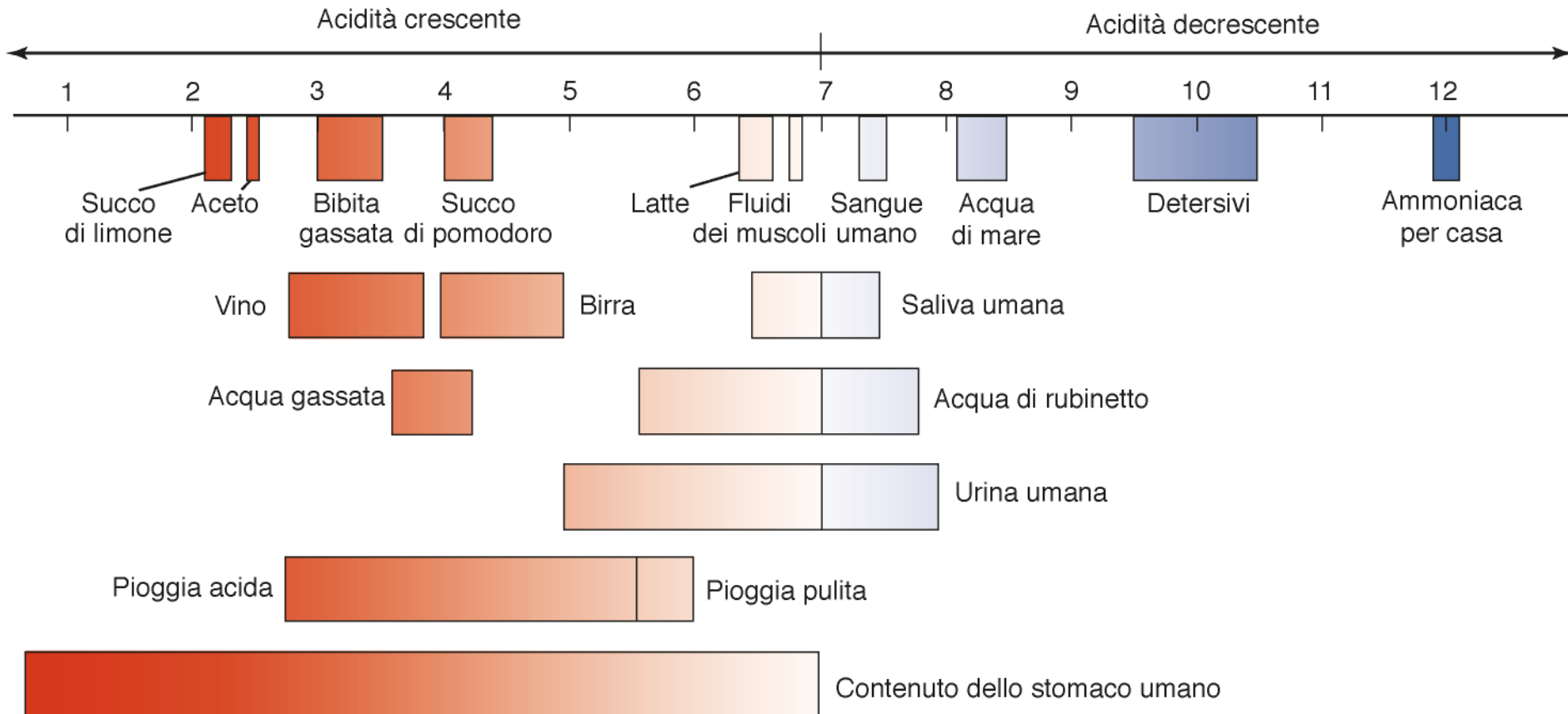
IL pH

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

pH tra 5.5 e 6.5



Michael Dalton/Fundamental Photographs

pH tra 7.0 e 7.5



pH e pOH

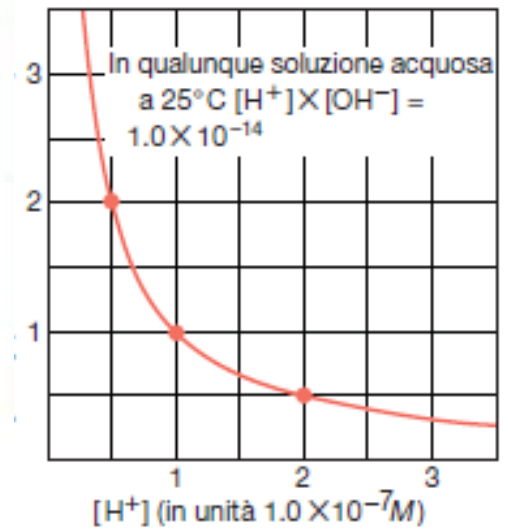
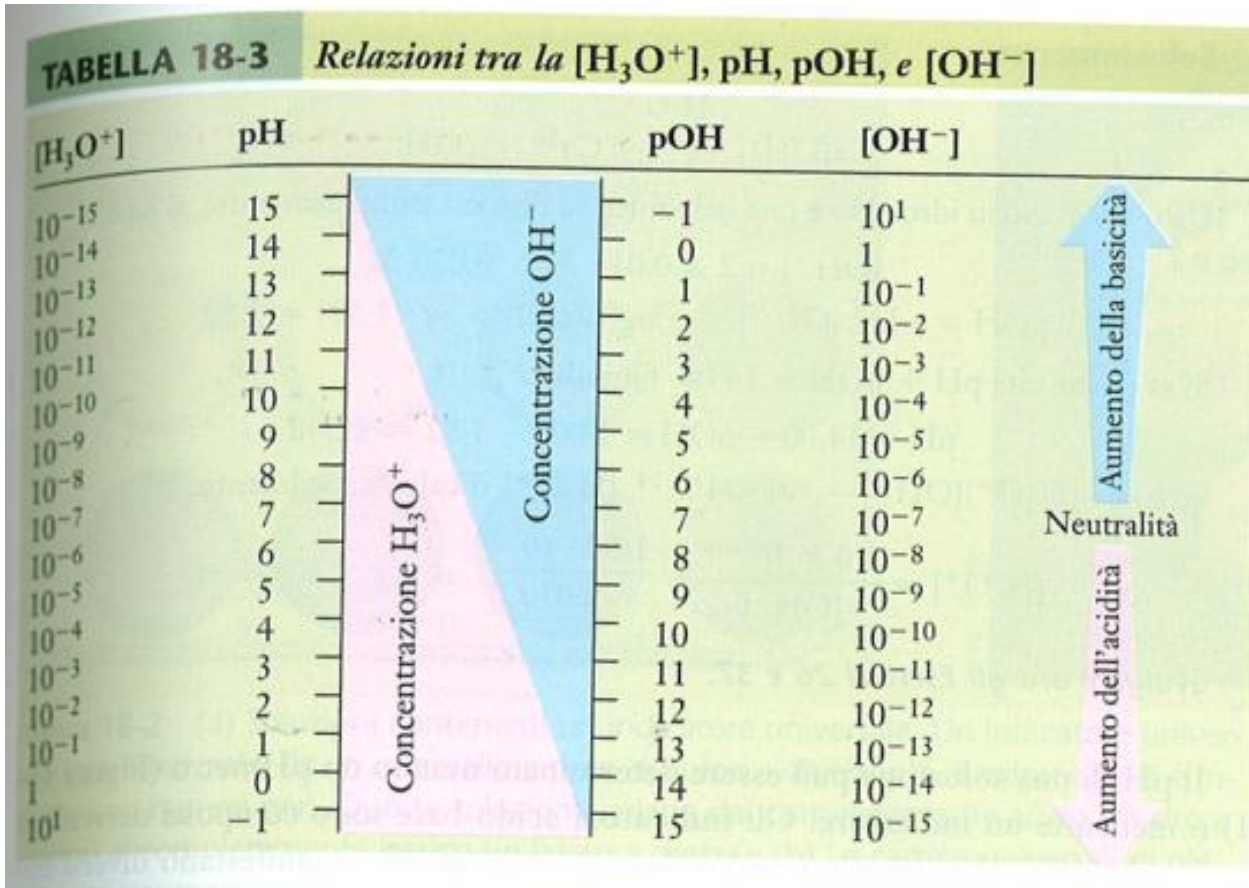
Il prodotto ionico dell'acqua mette in relazione la $[H_3O^+]$ con la $[OH^-]$.

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

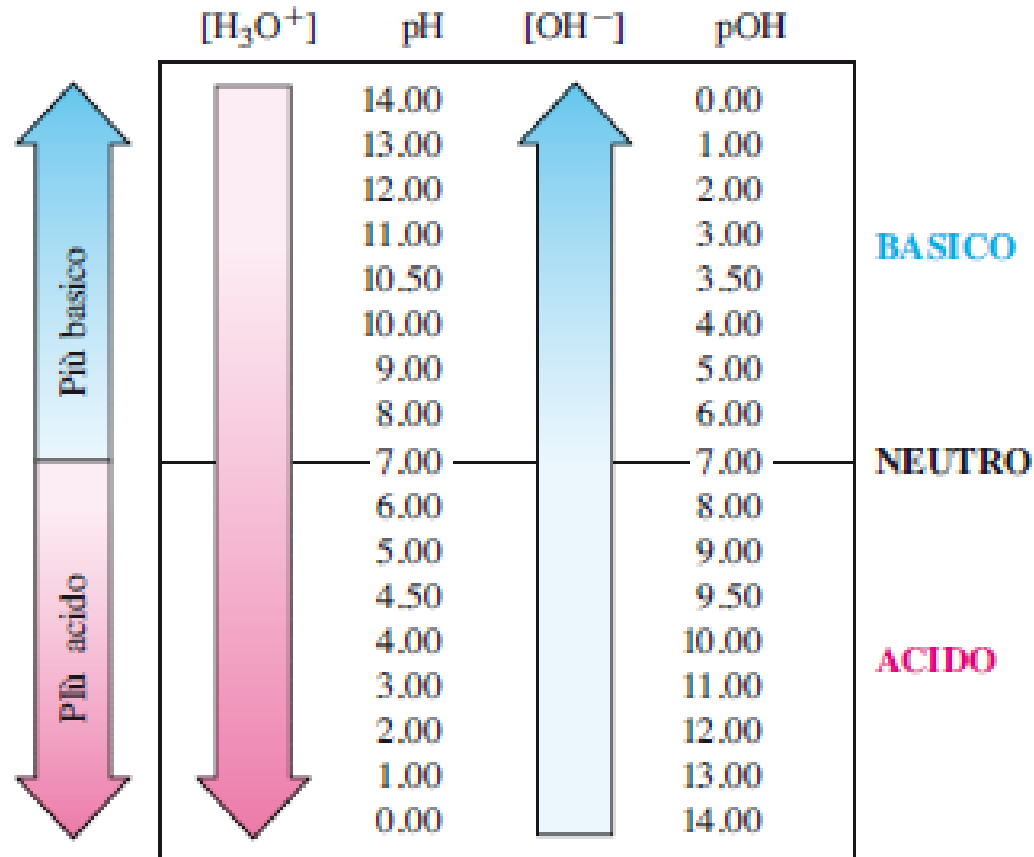
$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$pH + pOH = 14$$

Le scale del pH
e del pOH



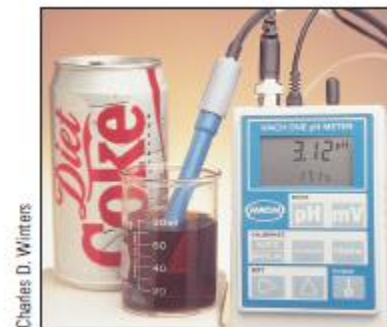
Le scale del pH e del pOH



LA MISURA DEL pH

per via POTENZIOMETRICA: con il pH-metro

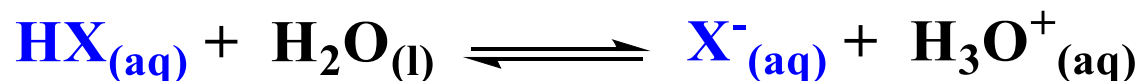
per via COLORIMETRICA: con gli indicatori



GLI ACIDI E LE BASI secondo Brønsted e Lowry:

La forza di acidi e basi

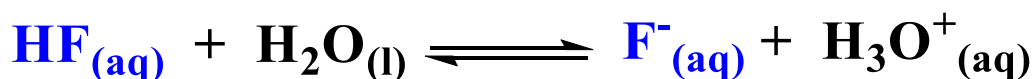
La forza di un acido in **soluzione acquosa**



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

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

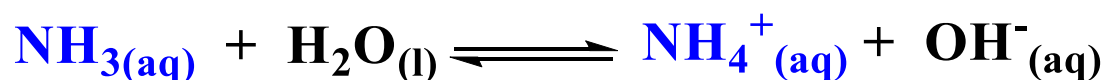
La forza di una base in **soluzione acquosa**



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

La costante di basicità

Un esempio



$$K_b = \frac{[\mathbf{NH_4^+}][\mathbf{OH^-}]}{[\mathbf{NH_3}]}$$

Riflettiamo sui numeri

$$K_b = 1.8 \cdot 10^{-5} \longrightarrow K_b \ll 1 \longrightarrow [\mathbf{NH_3}] \gg [\mathbf{NH_4^+}] \longrightarrow$$

—————> Solo una piccola parte di molecole di $\mathbf{NH_3}$ è **protonata!**

LA FORZA DEGLI ACIDI

Le costanti di acidità in soluzione acquosa a 25 °C

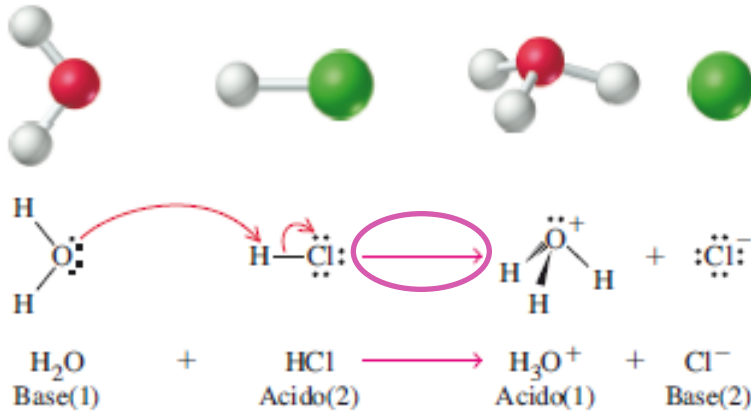
Tabella 4.1 Costanti di acidità per alcune specie in soluzione acquosa a 25 °C.

| 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 ⁻¹⁶ | 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).

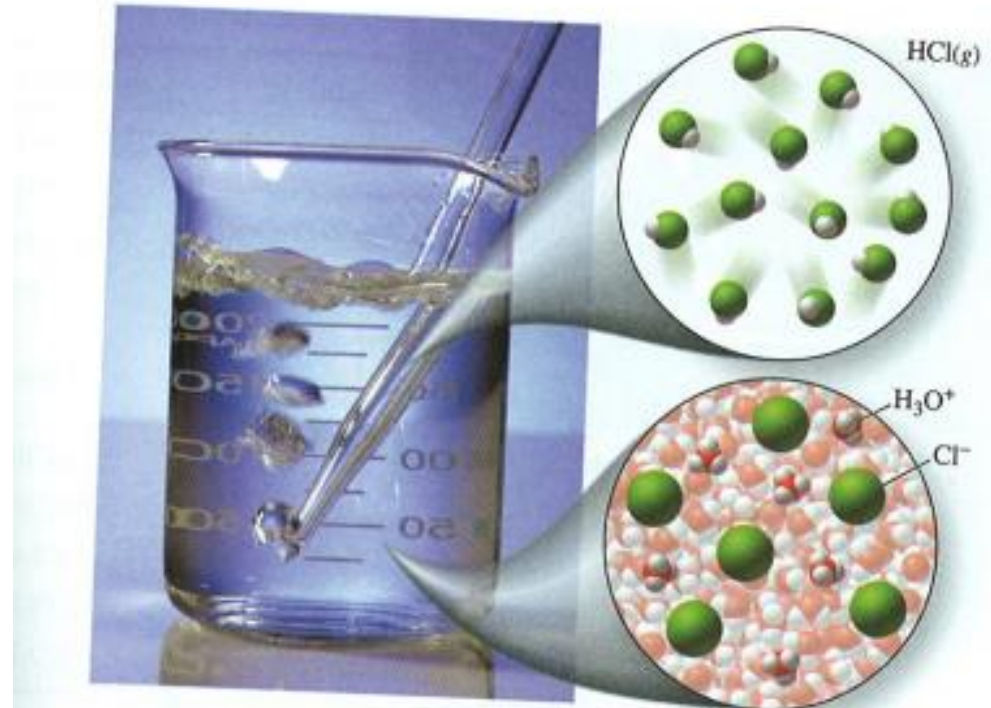
LA FORZA DEGLI ACIDI

L'HCl: un esempio di acido forte



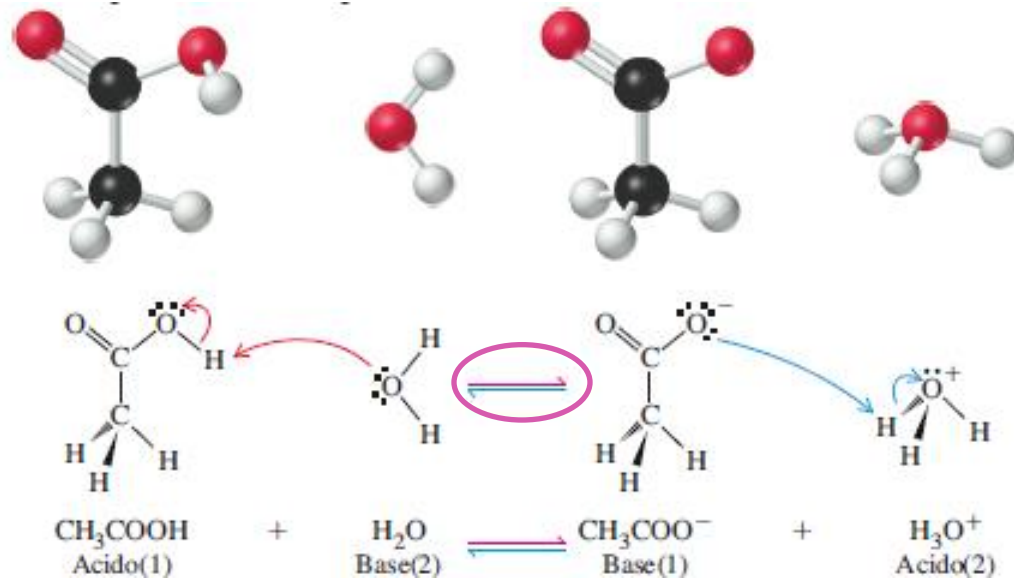
$$K_a = 10^7$$

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



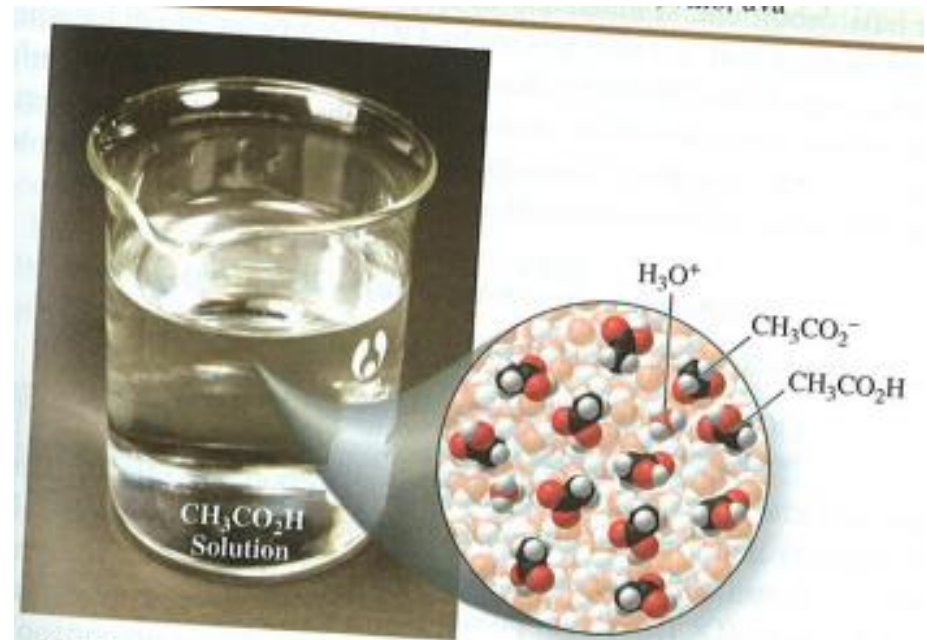
LA FORZA DEGLI ACIDI

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



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

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

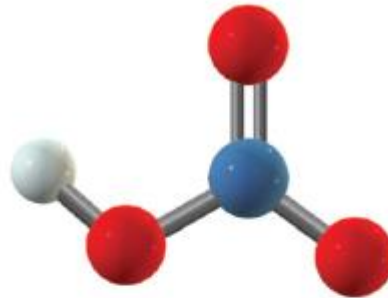


GLI OSSIACIDI

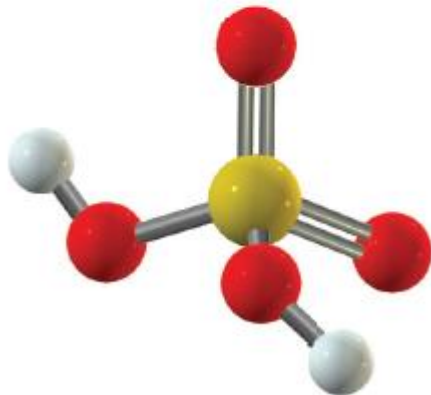
*Sono tipici di atomi centrali che si trovano nella parte **destra** del blocco **p**, prevalentemente **non metalli**, o con elementi in **alto stato di ossidazione**.*



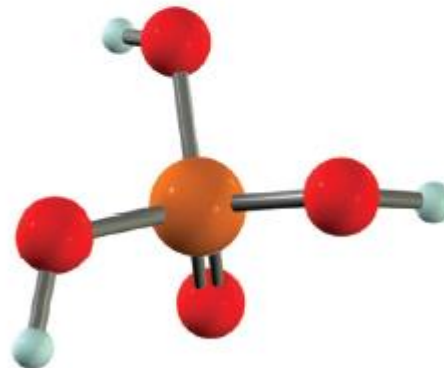
H_2SO_3 , acido solforoso



HNO_3 , Acido nitrico



H_2SO_4 , acido solforico



H_3PO_4 , Acido fosforico

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

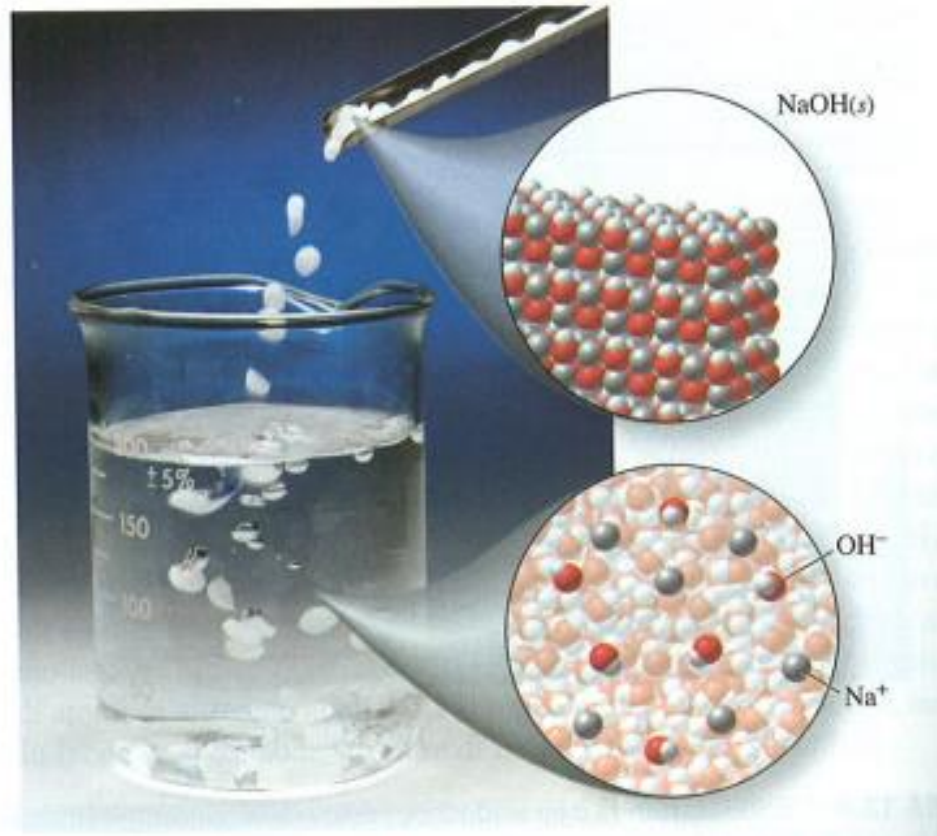
| Basi | | $K_b =$ | $pK_b =$ |
|----------------|--|-----------------------|----------|
| Dietilammina | $(C_2H_5)_2NH + H_2O \rightleftharpoons (C_2H_5)_2NH_2^+ + OH^-$ | 6.9×10^{-4} | 3.16 |
| Etilammina | $C_2H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5NH_3^+ + OH^-$ | 4.3×10^{-4} | 3.37 |
| Ammoniaca | $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ | 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



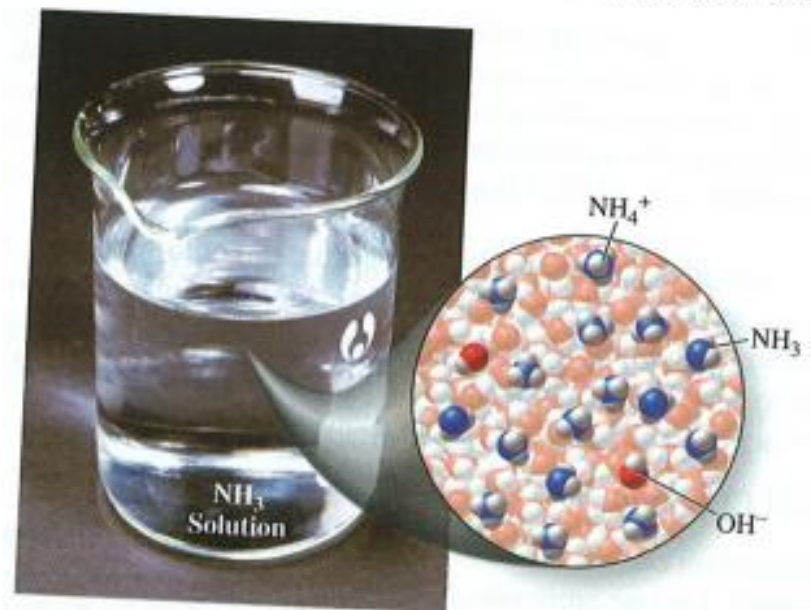
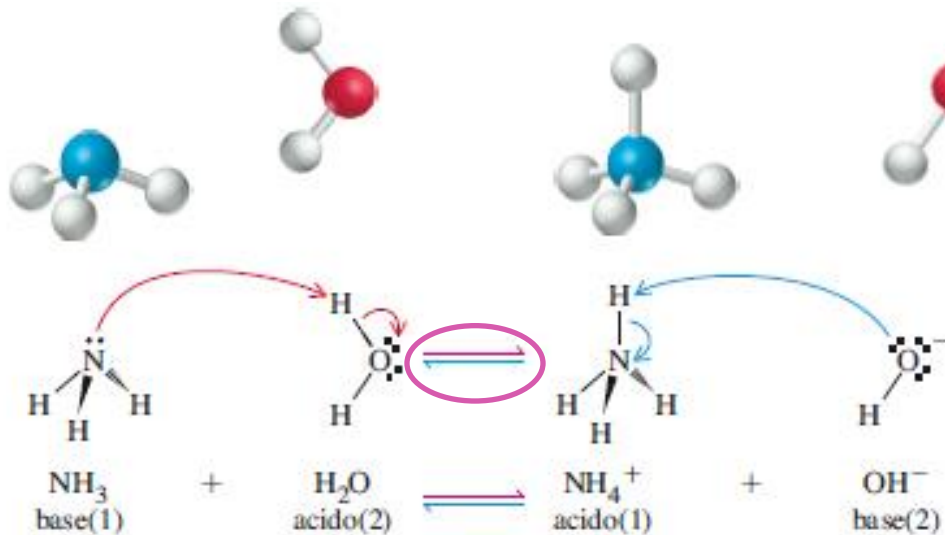
LA FORZA DELLE BASI

NaOH: un esempio di **base forte**



LA FORZA DELLE BASI

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



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?

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

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

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?

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

$$\text{pH} = 1.82$$

*La soluzione è **acida!***

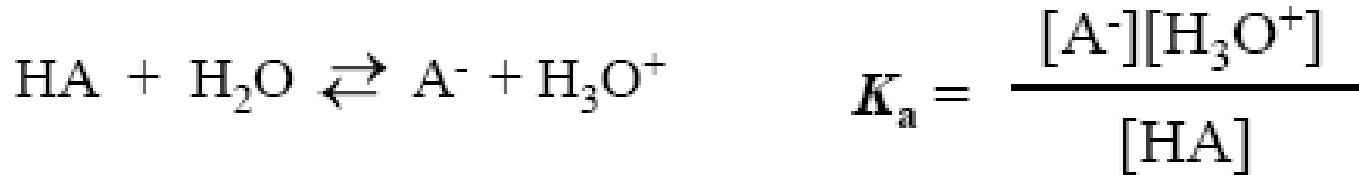
$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \implies [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$$

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

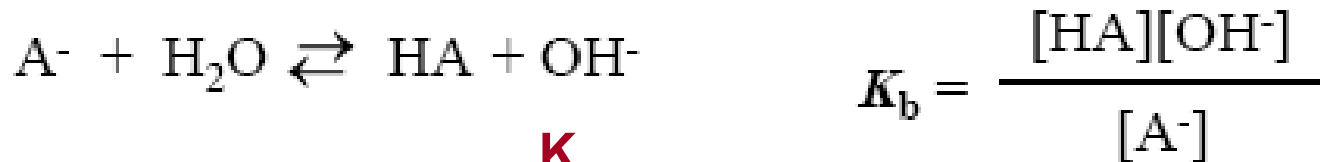
*E' un valore **molto piccolo!***

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
↓

$1/K_b$
↑

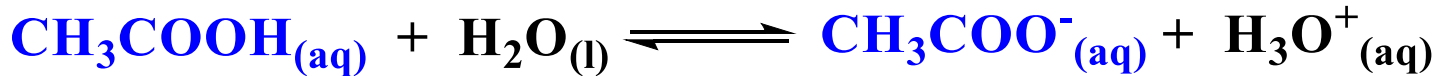
$$K_a = \frac{K_w}{K_b}$$

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

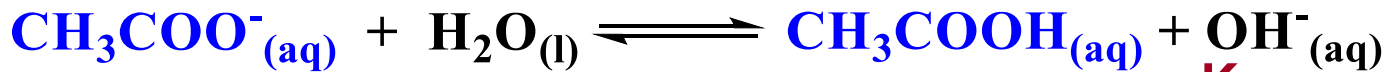
LA FORZA DI COPPIE CONIUGATE ACIDO-BASE

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 red arrow labeled K_w points to it. A purple oval highlights the fraction $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ and a purple arrow labeled $1/K_b$ points to it.

$1/K_b$

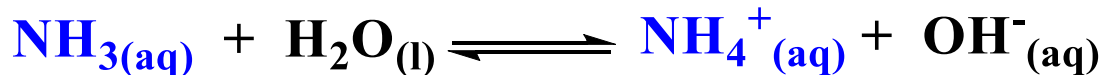
$$K_a = \frac{K_w}{K_b}$$

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

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

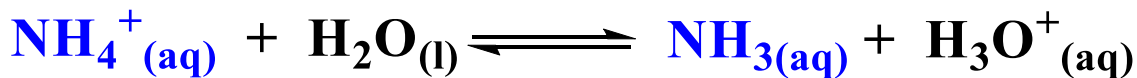
LA FORZA DI COPPIE CONIUGATE ACIDO-BASE

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**



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

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

K_w ↓

↑ $1/K_a$

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

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 perclorato |
| | | | ClO_4^- |
| | | | I^- |
| | | | Br^- |
| | | | Cl^- |
| | | | HSO_4^- |
| | | | NO_3^- |
| | | | H_2O |
| | | | SO_4^{2-} |
| | | | NO_2^- |
| | | | CH_3COO^- |
| | | | HCO_3^- |
| | | | NH_3 |
| | | | CO_3^{2-} |
| | | | OH^- |
| | | | CH_3O^- |
| | | | NH_2^- |

^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 |

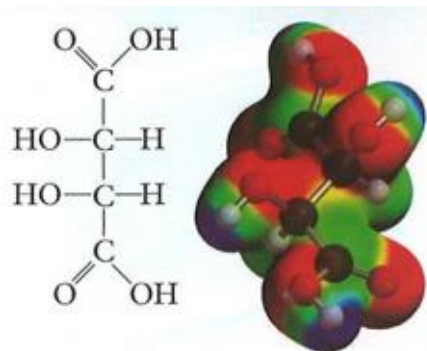
GLI ACIDI POLIPROTICI

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

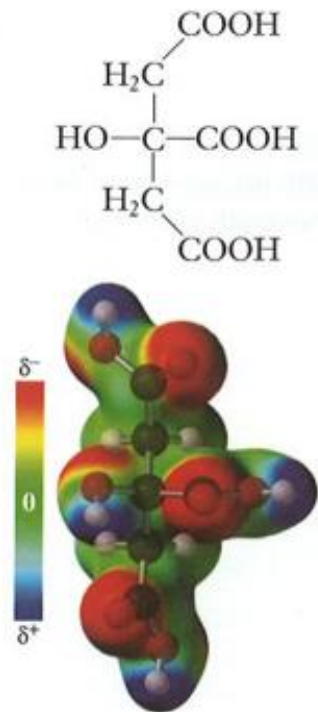
Le ionizzazioni avvengono **per stadi**, cioè un protone per volta.

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

*L'acido tartarico:
un acido
diprotico
organico*

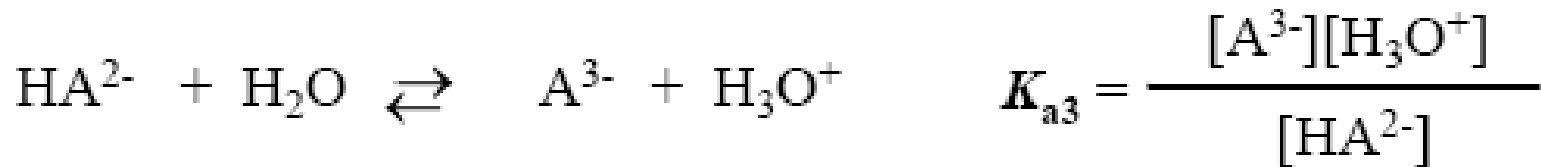
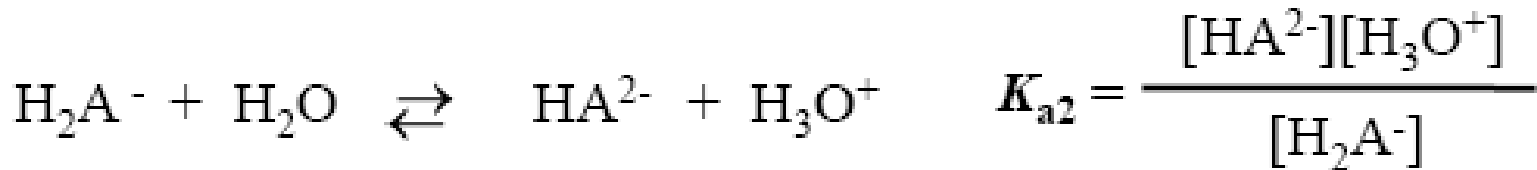
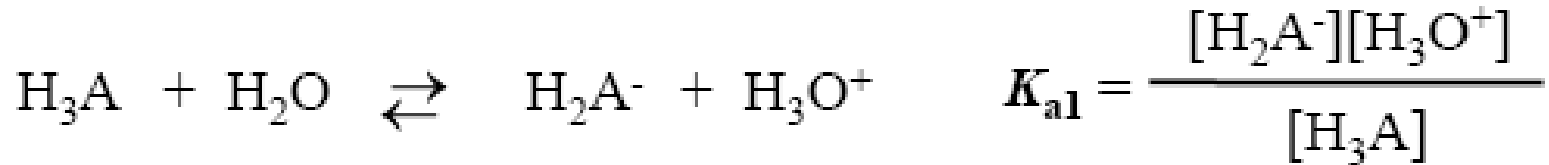


*L'acido citrico:
un acido
triprotico
organico*



GLI ACIDI POLIPROTICI

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



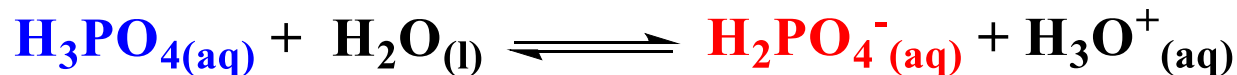
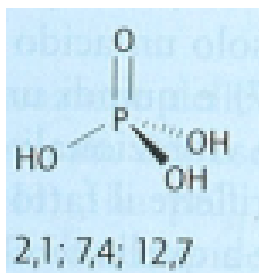
normalmente

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

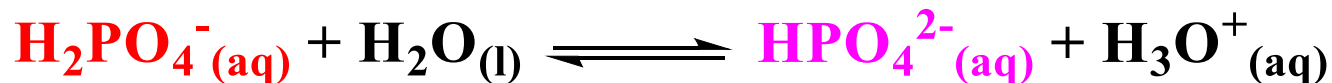
$$K_a = K_{a1} K_{a2} K_{a3}$$

GLI ACIDI POLIPROTICI

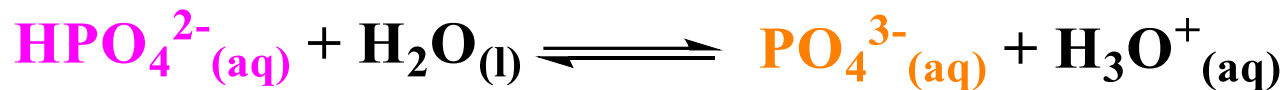
L'acido fosforico: un acido triprotico inorganico



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



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



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

GLI ACIDI POLIPROTICI

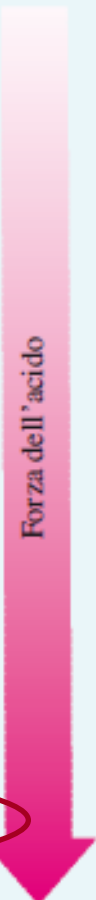
L'acido fosforico: un acido triprotico inorganico

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



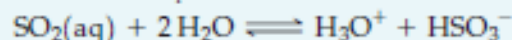
^aIl valore di K_{a_2} per H_2S che si trova di solito nella letteratura più vecchia è 1×10^{-14} , ma oggi si hanno prove che il valore autentico è considerevolmente più basso.

^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.

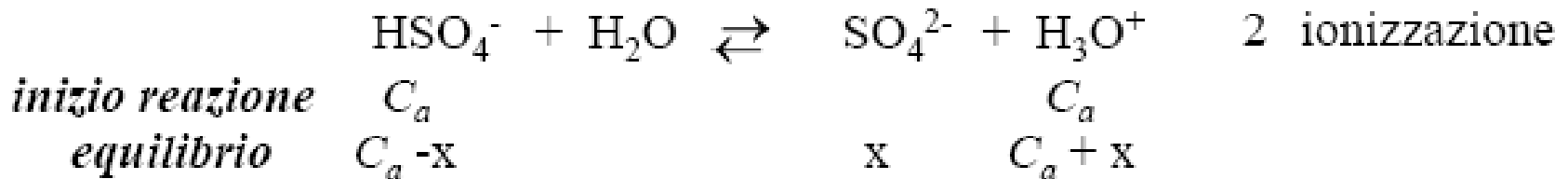
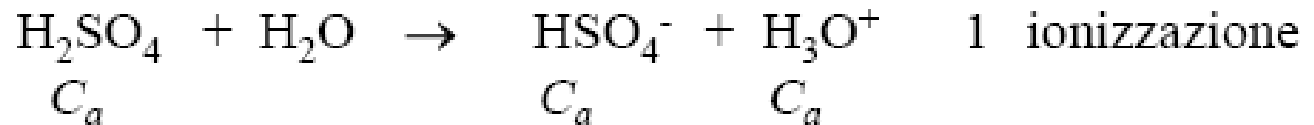
^c H_2SO_3 è una specie ipotetica, non isolabile. Il valore di K_{a_1} indicato si riferisce alla reazione



^d H_2SO_4 è completamente ionizzato nel primo stadio.

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

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.