

# Acidi e basi

Alcuni acidi e basi vanno ricordati a memoria...

Definizione di acidi e basi:

## **Arrenius:**

acido è un composto che contiene H e che reagisce con l'acqua per dare ioni  $H^+$  (protoni)

Base: composto che in acqua produce ioni ossidrile ( $OH^-$ ) .

Definizione più corretta

## **Bronsted – Lowry:**

Acido: sostanza che dona protoni ( $H^+$ )

Base: sostanza che accetta protoni.

Da qui nasce la teoria **Bronsted – Lowry** delle basi e degli acidi.

Ulteriore definizione (usata in chimica organica)

Acido di Lewis: sostanza che accetta una coppia di elettroni

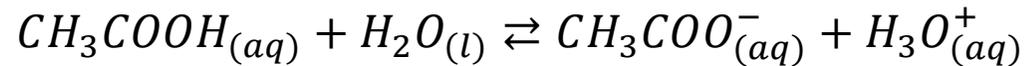
Base di Lewis: sostanza che cede una coppia di elettroni non condivisi

Sulla base della definizione di Bronsted – Lowry, l'HCl (acido cloridrico) è un acido. In acqua si dissocia, donando un protone all'acqua e deprotonandosi



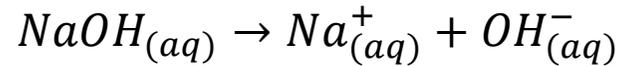
In questo caso, tutto l'HCl si è dissociato ed è quindi definito **acido forte**. La reazione di cessione del protone è andata a compimento. Lo ione  $H_3O^+$  si definisce ione idronio (si scrive anche  $H^+$  anche se bisogna ricordare che è fortemente idratato).

Prendiamo un altro esempio di acido: la dissociazione dell'acido acetico in acqua

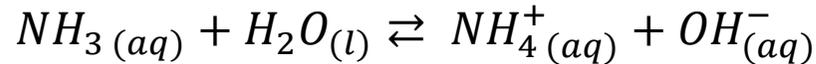


In questo caso non tutti i protoni sono ceduti, si stabilisce un equilibrio dinamico e l'acido viene definito **acido debole**. Solo una parte dell'acido acetico è dissociata. L'**equilibrio è dinamico** e c'è una concentrazione costante di  $H_3O^+$ ,  $CH_3COOH$  (acido acetico) e  $CH_3COO^-$  (ione acetato)

Se passiamo alle basi, possiamo definire NaOH una **base forte** perché si dissocia completamente dando origine allo ione OH<sup>-</sup> (ione ossidrile o ione idrossido).



Un esempio di base debole è invece l'ammoniaca. Questa in presenza di acqua accetta un protone portando alla formazione dello ione NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (ione ammonio) e OH<sup>-</sup>.

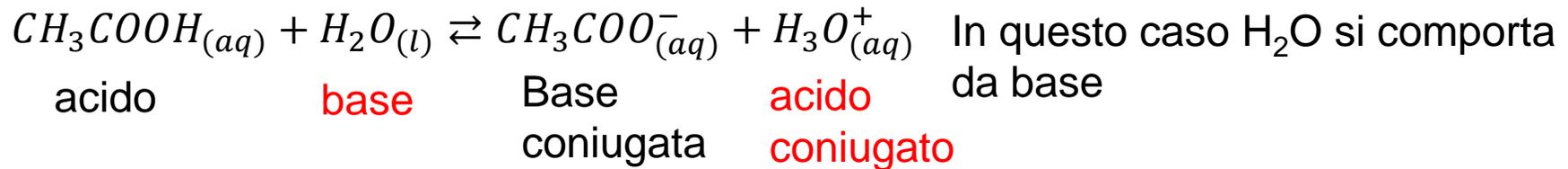
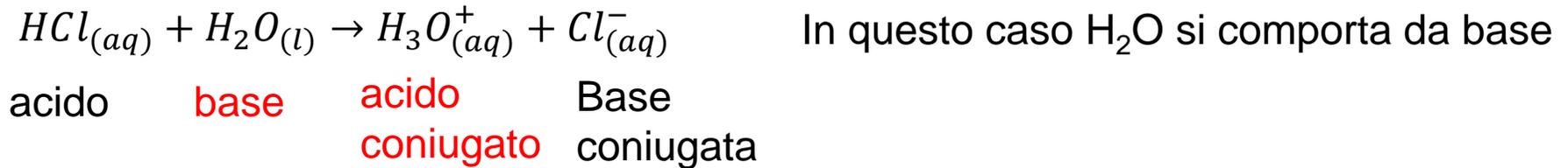


Nel caso dell'ammoniaca, l'azoto prende un protone (H<sup>+</sup>) perché possiede una coppia elettronica non condivisa.

Se considero un acido debole, ad esempio  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , in acqua si dissocia e da origine allo ione  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . All'equilibrio, questo ione può prendere un protone e portare nuovamente alla formazione di  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Quindi  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  si comporta da base. Allo stesso modo, mentre  $\text{NH}_3$  si comporta da base,  $\text{NH}_4^+$  si comporta da acido.

La specie che si forma quando un acido perde un protone è la sua **base coniugata**, quando una base prende un protone si forma il suo **acido coniugato**. Queste sono quindi **specie coniugate**.

In un equilibrio acido base, un acido reagisce con una base per dar luogo alla sua base coniugata





La costante di autoprotolisi nell'acqua pura a 25 °C vale  $K_W = 1 \cdot 10^{-14}$ , quindi piccola. Posso considerare che l'attività della specie  $H_2O(l)$  sia praticamente unitaria, quindi la costante di autoprotolisi diventa:

$$K_W = a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}$$

Che posso scrivere in termini di concentrazione (con approssimazione più che accettabile) come:

$$K_W = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

Dato il valore della costante, posso concludere che nell'acqua pura a 25 °C ho che:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$$

Dal momento che la  $K_W$  è una costante (a temperatura costante), il prodotto della concentrazione di  $H_3O^+$  e di quella di  $OH^-$  sarà sempre uguale a  $1 \cdot 10^{-14}$ : se all'acqua aggiungo una sostanza acida,  $[H_3O^+]$  aumenta, di conseguenza deve diminuire  $[OH^-]$ .

Possiamo ora definire una scala basata sulla quantità di ione  $H_3O^+$  in soluzione, **la scala del pH**, come:

$$pH = -\text{Log}(a_{H_3O^+})$$

Posso considerare (praticamente sempre) che l'attività non sia sostanzialmente diversa dalla concentrazione e quindi il pH diventa:

$$pH = -\text{Log}([H_3O^+])$$

In acqua pura a 25 °C,  $[H_3O^+] = 1 \cdot 10^{-7}$ , quindi:

$$pH = -\text{Log}(1 \cdot 10^{-7}) = 7$$

In base a questa scala,  $pH = 7$  vuol dire che siamo alla neutralità.  $pH < 7$  vuol dire che abbiamo a che fare con una **soluzione acida**.  $pH > 7$  vuol dire che abbiamo a che fare con una **soluzione basica**.

Il pH può essere valutato con indicatori o cartine tornasole o misurato direttamente con un pH-metro che si basa sull'utilizzo di un elettrodo a vetro.

Posso anche definire il pOH come:

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

Il prefisso p indica che si fa una operazione di logaritmo in base 10 e si cambia di segno. Posso ora scrivere:

$$K_W = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

Facendone il logaritmo un base 10 diventa:

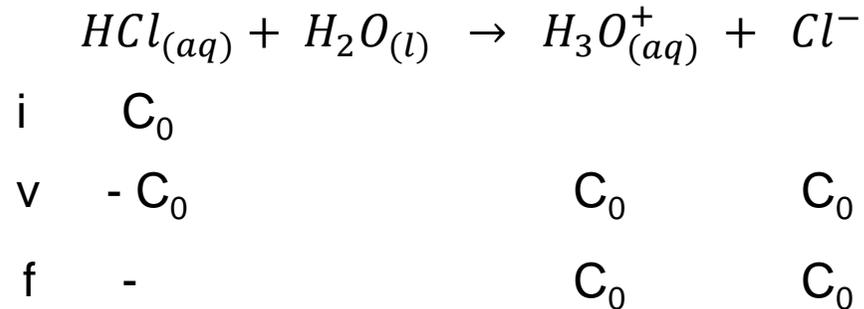
$$-\text{Log}(K_W) = -\text{Log}([H_3O^+] \cdot [OH^-]) = (-\text{Log}([H_3O^+])) + (-\text{Log}([OH^-]))$$

$$pK_W = pH + pOH = 14$$

Questa è la relazione tra pH e pOH.

# Acidi e Basi forti

Se considero un acido forte in acqua, ad esempio HCl, questo è completamente dissociato. Quindi, se la concentrazione iniziale dell'acido è  $C_0$ , all'equilibrio ho che



La concentrazione di  $H_3O^+$  sarà quindi  $C_0$ . Posso quindi calcolare facilmente il pH

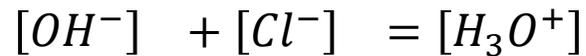
Allo stesso modo, se ho una base forte di concentrazione  $C_0$ , a seguito della completa dissociazione, all'equilibrio avrò una concentrazione di  $OH^-$  pari a  $C_0$ . Posso facilmente calcolare il pOH e, per differenza a 14, il pH.

Il trattamento completo delle soluzioni di un acido forte deve essere basato sul bilanciamento delle cariche e delle masse. Questo trattamento completo permette di calcolare il pH anche di soluzioni molto diluite.

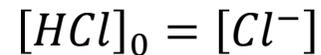
**Equilibrio delle cariche:** la soluzione deve rimanere elettricamente neutra;

**Equilibrio delle masse:** le masse di tutti i componenti devono essere bilanciate.

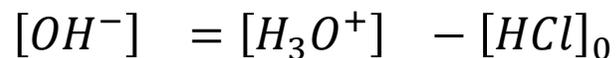
Se considero la dissociazione completa dell'acido cloridrico, posso scrivere il seguente equilibrio tra le cariche:



Consideriamo l'equilibrio delle masse. La concentrazione iniziale di acido cloridrico è  $[HCl]_0$  con:



Combinando le due espressioni si ottiene:



Riscriviamo ora la stessa espressione

$$\frac{K_W}{[H_3O^+]} = [H_3O^+] - [HCl]_0$$

$$K_W = [H_3O^+]^2 - [H_3O^+] \cdot [HCl]_0$$

$$[H_3O^+]^2 - [H_3O^+] \cdot [HCl]_0 - K_W = 0$$

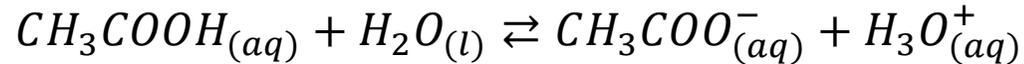
Questa è l'espressione completa per il calcolo del pH per un acido forte. Se l'acido non è estremamente diluito, posso fare delle approssimazioni. Posso cioè dire che  $K_W$  è molto più piccolo degli altri termini. L'espressione ora diventa:

$$[H_3O^+]^2 - [H_3O^+] \cdot [HCl]_0 \cong 0 \quad \Rightarrow \quad [H_3O^+] \cong [HCl]_0$$

Quindi se l'acido forte non è estremamente diluito ( $[HA] < 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ )

# Acidi e basi deboli

Alcuni acidi e basi sono definiti deboli. Questo vuol dire che in acqua si dissociano solo parzialmente. Se considero un acido debole, ad esempio l'acido acetico, in soluzione acquosa ho la formazione del seguente equilibrio.



Essendo una dissociazione di un acido debole, all'equilibrio avrò presenti le specie  $CH_3COOH$ ,  $CH_3COO^-$  e  $H_3O^+$ . Quest'ultima, proviene sia dall'acido acetico che dall'autoprotolisi dell'acqua, ma a meno di non essere a elevata diluizione, posso trascurare il contributo dell'autoprotolisi dell'acqua.

Per l'equilibrio di dissociazione acida dell'acido acetico posso scrivere la seguente costante di equilibrio.

$$K_a = \frac{a_{CH_3COO^-} \cdot a_{H_3O^+}}{a_{CH_3COOH} \cdot a_{H_2O}}$$

$K_a$  indica che si tratta della costante di dissociazione acida

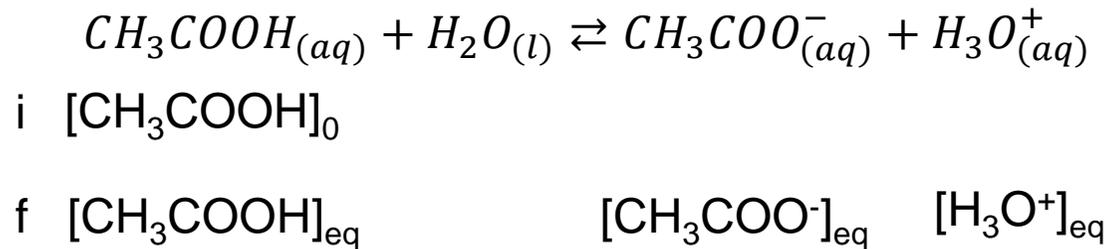
Consideriamo ora che la soluzione di acido acetico sia diluita. L'attività dell'acqua risulta unitaria.

Assumiamo ora (per noi sarà sempre valido) che l'attività delle specie in soluzione sia equivalente alla loro concentrazione molare. La **costante di dissociazione acida**  $K_a$  diventa quindi:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Per l'acido acetico a 25 °C,  $K_a = 1.85 \cdot 10^{-5}$ .

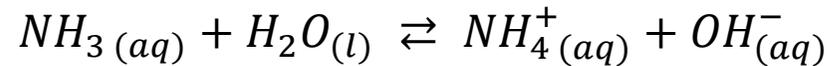
Descriviamo ora l'equilibrio



Una parte dell'acido acetico iniziale ( $[CH_3COOH]$ ) si dissocia. La sua concentrazione all'equilibrio sarà  $[CH_3COOH]_{eq}$ . Contemporaneamente, all'equilibrio si formerà una certa concentrazione di ioni idronio  $[H_3O^+]_{eq}$ . La costante propriamente è quindi:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}}$$

Consideriamo ora la dissociazione di una base debole, ad esempio l'ammoniaca



In questo caso, dal momento che si tratta di una dissociazione basica, la costante sarà la **costante di dissociazione basica**,  $K_b$ :

$$K_b = \frac{[NH_4^+]_{eq} \cdot [OH^-]_{eq}}{[NH_3]_{eq}}$$

Per l'ammoniaca a 25 °C,  $K_b = 1.85 \cdot 10^{-5}$ .

La specie  $NH_4^+$  si chiama ione ammonio.

Le costanti di dissociazione possono anche essere espresse come logaritmi in base 10 cambiati di segno:

$$pK_a = -\text{Log}(K_a)$$

$$pK_b = -\text{Log}(K_b)$$

Le costanti di dissociazione misurano l'attitudine di una sostanza a cedere o acquisire protoni.

## **Coppie coniugate**

Se considero un acido e la sua base coniugata, mi accorgo che la loro forza come acido e base è coniugata, cioè tanto più forte è un acido, tanto più debole sarà la sua base coniugata. Stessa cosa accade per una base: tanto più forte è una base, tanto più debole sarà il suo acido coniugato.

Esempio:

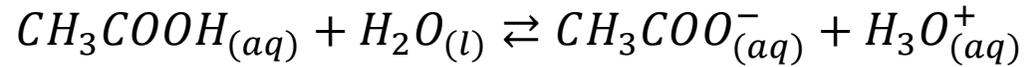
HCl è un acido molto forte (completamente dissociato), la sua base coniugata è lo ione Cl<sup>-</sup> che quindi sarà una base debolissima (insignificante, non altera il pH della soluzione).

NaOH è una base molto forte (completamente dissociata), il suo acido coniugato è lo ione Na<sup>+</sup> che quindi sarà una base debolissima (insignificante, non altera il pH della soluzione).

CH<sub>3</sub>COOH è un acido debole (parzialmente dissociato), la sua base coniugata è lo ione CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> (ione acetato) che quindi è una base debole, ma non debolissima, altera il pH.

NH<sub>3</sub> è una base debole, il suo acido coniugato è lo ione NH<sub>4</sub><sup>+</sup> che quindi è un acido debole, ma non debolissimo, altera il pH.

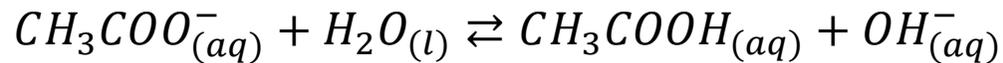
Approfondiamo il concetto di coppie coniugate. Consideriamo la dissociazione dell'acido debole acido acetico.



La costante sarà:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}}$$

Consideriamo ora lo ione acetato. E' la base coniugata dell'acido acetico, ed è una base debole ma non debolissimi. Quindi lo ione acetato in acqua si comporta da base e da origine a questo equilibrio:



Posso scrivere la costante di dissociazione basica dell'equilibrio di dissociazione dello ione acetato come:

$$K_b = \frac{[CH_3COOH]_{eq} \cdot [OH^-]_{eq}}{[CH_3COO^-]_{eq}}$$

Se ora moltiplico le due costanti tra loro ottengo:

$$K_a \cdot K_b = \frac{[CH_3COO^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}} \cdot \frac{[CH_3COOH]_{eq} \cdot [OH^-]_{eq}}{[CH_3COO^-]_{eq}} = [H_3O^+]_{eq} \cdot [OH^-]_{eq} = K_w$$

Questa relazione mostra che per le coppie coniugate la forza dell'acido è correlata alla forza della base coniugata. Infatti, il prodotto delle due costanti è a sua volta una costante, cioè la costante di autoprotolisi dell'acqua. Quanto più forte è un acido, tanto più debole sarà la sua base coniugata.

La stessa relazione può essere espressa in forma logaritmica come:

$$K_w = K_a \cdot K_b$$

$$-\text{Log}(K_w) = -\text{Log}(K_a \cdot K_b) = (-\text{Log}(K_a)) + (-\text{Log}(K_b))$$

$$pK_w = pK_a + pK_b = 14$$

Per l'acido acetico, il  $K_a$  è  $1.85 \cdot 10^{-5}$ ; per l'acetato  $K_b$  è  $5.4 \cdot 10^{-10}$ .

# Acidi a confronto

È importante razionalizzare i pKa dei diversi composti a carattere acido. Non è necessario ricordarne a memoria i valori: se conosciamo i fattori che influenzano l'acidità non sarà difficile prevedere approssimativamente il pKa di un dato acido o, almeno, comprendere perché quell'acido ha proprio quel valore di pKa. Consideriamo l'equilibrio di dissociazione acido:



I principali fattori che determinano la forza di un acido AH sono i seguenti:

1. La stabilità della base coniugata  $A^-$

La stabilità aumenta se la carica negativa si trova su un atomo elettronegativo, oppure se la carica è dispersa su più di un atomo. In generale, quanto più stabile è la base coniugata  $A^-$  tanto meno essa risulterà basica e, di conseguenza, tanto più forte sarà l'acido AH.

2. L'energia (o forza) del legame H-A.

Quanto più facile è rompere questo legame, tanto più forte sarà l'acido.

3. La natura del solvente.

Quanto più un solvente è capace di stabilizzare per solvatazione gli ioni prodotti dalla dissociazione, tanto più facilmente potrà avvenire la reazione di dissociazione

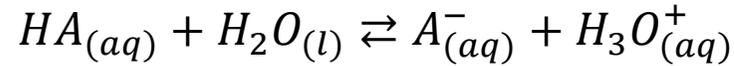
La carica negativa su un elemento elettronegativo stabilizza la base coniugata dell'acido. I pKa degli idruri degli elementi del secondo periodo della tavola periodica sono:  $\text{CH}_4$  (48);  $\text{NH}_3$  (33);  $\text{H}_2\text{O}$  (16);  $\text{HF}$  (3). Il variare dell'acidità è dovuto all'aumento dell'elettronegatività degli elementi quando si passa da sinistra a destra lungo lo stesso periodo.  $\text{F}^-$  è una base coniugata molto più stabile di  $\text{CH}_3^-$  perché il fluoro è molto più elettronegativo del carbonio

I legami H-A deboli rendono gli acidi più forti. Scendendo lungo il settimo gruppo della tavola periodica troviamo che i pKa degli acidi alogenidrici sono:  $\text{HF}$  (3);  $\text{HCl}$  (-7);  $\text{HBr}$  (-9);  $\text{HI}$  (-10). Dato che l'elettronegatività diminuisce quando si scende lungo lo stesso gruppo, ci saremmo dovuti attendere un aumento di pKa. Al contrario, l'acidità aumenta dipende dalla diminuzione dell'energia di legame lungo il gruppo e, in pratica, dal modo in cui la carica negativa della base coniugata possa distribuirsi su anioni via via più grandi. La differenza di energia di legame è anche il fattore principale a cui va ascritta la maggiore acidità dei tioli ( $\text{RSH}$ ) rispetto a quella degli alcoli ( $\text{ROH}$ ).

La delocalizzazione della carica negativa stabilizza la base coniugata.

# Grado di dissociazione, $\alpha$

Consideriamo un acido debole, HA.



Supponiamo che la concentrazione iniziale dell'acido sia  $[HA]_0$ . All'equilibrio, una parte di questo acido debole sarà dissociato e la concentrazione di acido indissociato presente sarà  $[HA]_{eq}$  con  $[HA]_{eq} < [HA]_0$ . Come conseguenza della dissociazione, all'equilibrio ci sarà una certa concentrazione di ciascuno dei prodotti, con  $[A^-]_{eq} = [H_3O^+]_{eq}$ . Ovviamente,

$$[HA]_{eq} + [A^-]_{eq} = [HA]_0$$

Attraverso la costante di dissociazione posso trovare le concentrazioni delle varie specie e il pH.

$$K_a = \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[HA]_{eq}} \quad pH = -\text{Log}([H_3O^+])$$

Posso definire il grado di dissociazione,  $\alpha$ . Questo rappresenta, se moltiplicato per 100, la percentuale di acido dissociato ed è definito come la concentrazione di acido nella forma dissociata diviso la concentrazione di acido iniziale.

$$\alpha = \frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_0} = \frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq} + [A^-]_{eq}}$$

Posso ora riscrivere la costante di equilibrio come:

$$K_a = \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[HA]_{eq}}$$

$$[H_3O^+]_{eq} = K_a \cdot \frac{[HA]_{eq}}{[A^-]_{eq}}$$

$$pH = pK_a + \text{Log} \left( \frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}} \right) = pK_a + \text{Log} \left( \frac{\frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_0}}{\frac{[HA]_{eq}}{[HA]_0}} \right) = pK_a + \text{Log} \left( \frac{\frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_0}}{\frac{[HA]_0 - [A^-]_{eq}}{[HA]_0}} \right)$$

$$pH = pK_a + \text{Log} \left( \frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}} \right) = pK_a + \text{Log} \left( \frac{\frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_0}}{\frac{[HA]_{eq}}{[HA]_0}} \right) = pK_a + \text{Log} \left( \frac{\frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_0}}{1 - \frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_0}} \right)$$

con  $\alpha = \frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_0}$

$$pH = pK_a + \text{Log} \left( \frac{\alpha}{1 - \alpha} \right)$$

Se considero una base debole, posso fare le stesse considerazioni



Se la concentrazione iniziale della base è  $[B:]_0$ , all'equilibrio una parte si è protonata, ha preso un protone e la concentrazione residua di base all'equilibrio è  $[B:]_{eq}$  con  $[B:]_{eq} < [B:]_0$ . Come conseguenza della parziale protonazione della base, all'equilibrio si forma una certa quantità di entrambi i prodotti, con  $[BH^+]_{eq} = [OH^-]_{eq}$ . Ovviamente:

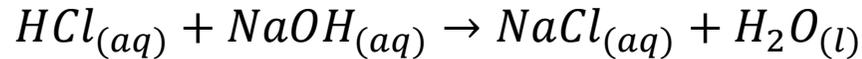
$$[B:]_{eq} + [BH^+]_{eq} = [B:]_0$$

Attraverso l'utilizzo della costante di dissociazione posso calcolare la concentrazione delle varie specie e quindi il pH.

$$K_b = \frac{[BH^+]_{eq} \cdot [OH^-]_{eq}}{[B:]_{eq}} \quad pOH = -\text{Log}([OH^-]) \quad pH = 14 - pOH$$

# pH di soluzioni saline

I Sali in soluzione li posso pensare formati per reazione di un acido e di un base. Per esempio, il sodio cloruro posso pensare di formarlo in soluzione per reazione tra HCl e NaOH.



Se mescolo quantità equimolari di HCl e NaOH ottengo solo NaCl come risultato e niente acido o base residua. La freccia della reazione è solo verso destra: in presenza di una reazione con specie forti (acidi o basi) la reazione è tutta spostata a destra.

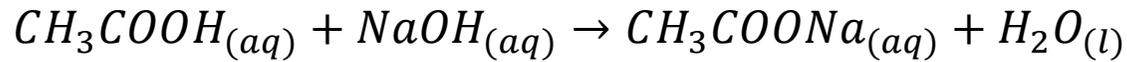
Se disciolo NaCl in acqua pura, come cambierà il pH di quest'ultima? Per scoprirlo devo vedere la dissociazione del sale e il contributo di ciascuna specie ionica al pH. NaCl in acqua si dissocerà in questa maniera:



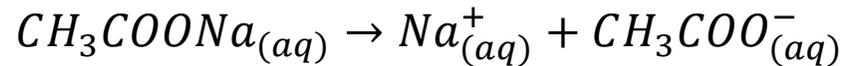
Vediamo ora il contributo degli ioni al pH.  $Na^+$  può essere visto come l'acido coniugato della base fortissima NaOH, quindi è un acido debolissimo e non cambia il pH.  $Cl^-$  può essere visto come la base coniugata dell'acido fortissimo HCl, quindi è una base debolissima e non cambia il pH dell'acqua. Il pH finale è invariato: pH = 7

**I Sali formati da acidi forti e basi forti non portano a variazioni del pH di una soluzione.**

Consideriamo ora un sale formato da un acido debole e una base forte, ad esempio  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Questo posso pensarlo formato dalla reazione tra  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e  $\text{NaOH}$ .

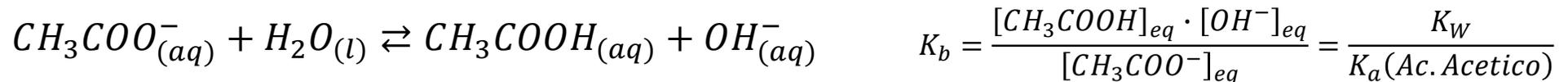


La freccia va solo a destra perché si utilizza una base forte. Quale sarà l'effetto di  $\text{CH}_3\text{COONa}$  sul pH dell'acqua? Devo anzitutto considerare la dissociazione del sale che è completa:



Devo ora vedere il contributo degli ioni al pH. Nel caso dello ione  $\text{Na}^+$ , questo può essere considerato l'acido coniugato della base fortissima  $\text{NaOH}$ , quindi è un acido estremamente debole e non fa variare il pH della soluzione.

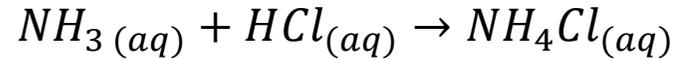
Discorso diverso per lo ione acetato. Questo è la base coniugata dell'acido debole acido acetico, quindi è una base debole e si comporta da base secondo il seguente equilibrio:



L'equilibrio porta alla formazione di  $\text{OH}^-$ , quindi il pH sarà basico.

**Quindi, un sale formato da un acido debole e una base forte porta ad un pH basico.**

Consideriamo ora un sale formato da una base debole e un acido forte, ad esempio  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Questo posso pensarlo formato dalla reazione tra  $\text{NH}_3$  e  $\text{HCl}$ .



La freccia va solo a destra perché si utilizza un acido forte. Quale sarà l'effetto di  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sul pH dell'acqua? Devo anzitutto considerare la dissociazione del sale che è completa:



Devo ora vedere il contributo degli ioni al pH. Nel caso dello ione  $\text{Cl}^-$ , questo può essere considerato la base coniugata dell'acido fortissimo  $\text{HCl}$ , quindi è una base estremamente debole e non fa variare il pH della soluzione.

Discorso diverso per lo ione ammonio. Questo è l'acido coniugato della base debole ammoniacca, quindi è un acido debole e si comporta da acido secondo il seguente equilibrio:



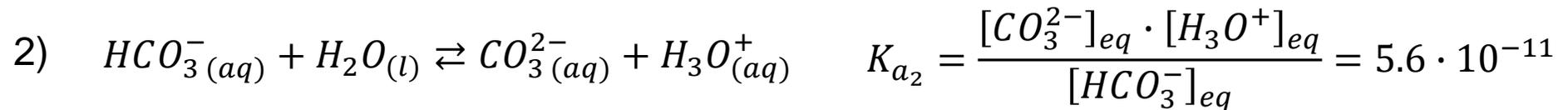
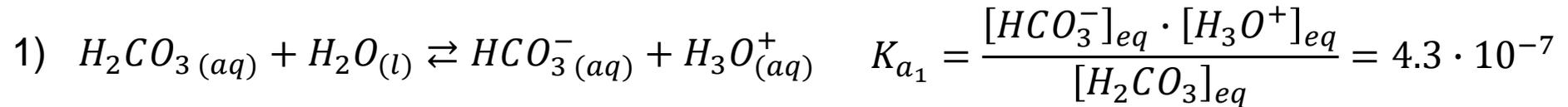
L'equilibrio porta alla formazione di  $\text{H}_3\text{O}^+$ , quindi il pH sarà acido.

**Quindi, un sale formato da una base debole e un acido forte porta ad un pH acido.**

# Acidi (e basi) poliprotici

Gli acidi poliprotici sono acidi che hanno più equilibri di dissociazione acida mentre le basi poliprotiche sono basi che hanno più equilibri di protonazione.

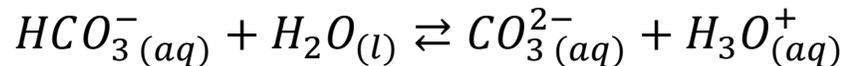
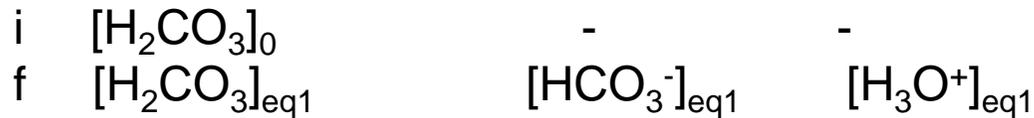
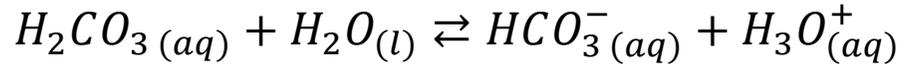
Prendiamo un acido diprotico come l'acido carbonico e vediamo i suoi due equilibri di dissociazione acida con le due rispettive costanti:



$HCO_3^-$  è lo ione idrogeno carbonato (o bicarbonato);  $CO_3^{2-}$  è lo ione carbonato

La costante di dissociazione acida diventa sempre più piccola ad ogni protone che viene tolto, quindi  $K_{a_1} \gg K_{a_2} \gg \dots$ . Tipicamente due costanti di dissociazione differiscono per 3-4 ordini di grandezza. Questo perché nella seconda dissociazione io vado a togliere un protone (carico +) da una specie carica negativamente e devo compiere più lavoro.

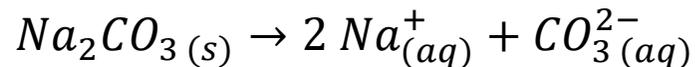
Il trattamento completo dell'equilibrio di un acido poliprotico è il seguente (espresso per l'acido carbonico con concentrazione iniziale  $[H_2CO_3]_0$ )



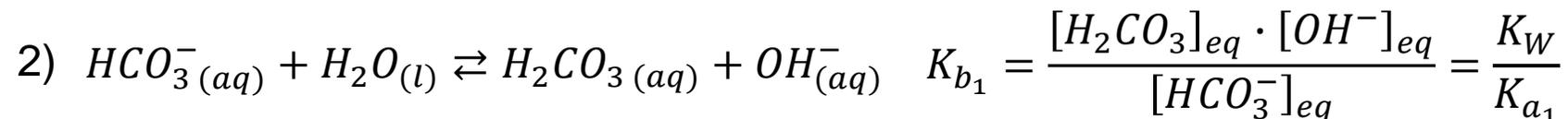
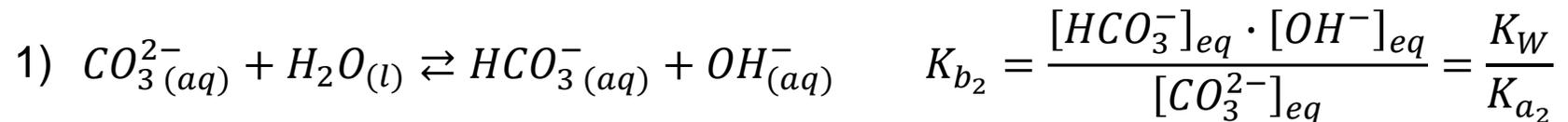
Il primo equilibrio di dissociazione è quello che contribuisce di più al pH. Nel secondo equilibrio di dissociazione, uno dei prodotti ( $H_3O^+$ ) è già presente perché prodotto nel primo equilibrio e quindi per il principio di Le Chatelier sposta la seconda dissociazione a sinistra.

Per il calcolo utilizzo solo la prima dissociazione (tranne che per l' $H_2SO_4$  dove la prima dissociazione è forte e la seconda è dell'ordine di  $10^{-2}$ )

Vediamo un equilibrio di dissociazione con una base poliprotica. Questa potrebbe derivare dal sale  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  che in acqua si dissocia completamente nella seguente maniera:



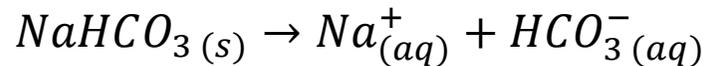
$\text{Na}^+$  non contribuisce al pH. Vediamo l'effetto dello ione carbonato sul pH



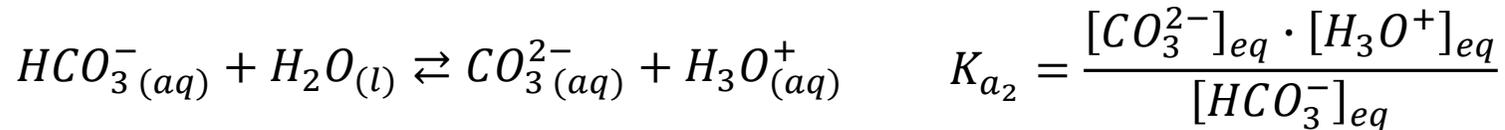
Anche in questo caso, per il calcolo del pH basta in pratica considerare solo il primo equilibrio, anche perché uno dei prodotti del secondo equilibrio ( $\text{OH}^-$ ) viene già prodotto nel primo e per il principio di Le Chatelier sposta l'equilibrio verso sinistra.

# Sali di acidi poliprotici

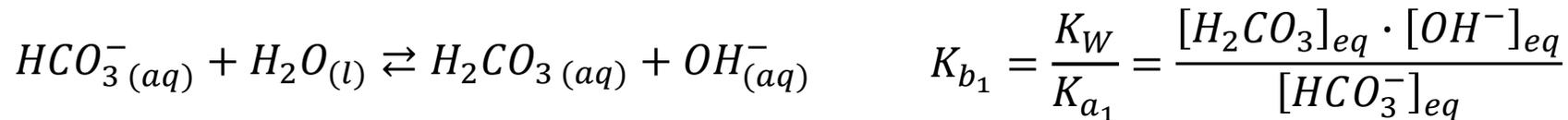
Consideriamo il comportamento di un sale (binario) come  $\text{NaHCO}_3$  in soluzione acquosa. Anzitutto consideriamo la dissociazione (completa) del sale in acqua.



Lo ione  $\text{Na}^+$  non ha effetto dal punto di vista del pH. Quale sarà l'effetto sul pH di  $\text{HCO}_3^-$ ? Per lo ione bicarbonato posso scrivere un equilibrio di dissociazione acida



Tuttavia, lo ione  $\text{HCO}_3^-$  è anche la base coniugata dell'acido debole  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , quindi è una base e può dare un equilibrio di dissociazione basica



Lo ione bicarbonato si comporta sia da acido che da base: ha carattere **anfiprotico**. Il pH si può calcolare facilmente come:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2})$$

Nel caso della dissociazione dell'acido carbonico ho la formazione di uno ione anfiprotico. Per l'acido fosforico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) ho 3 equilibri di dissociazione e la formazione di 2 ioni anfiprotici ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ ).

Utilizzando l'equilibrio chimico posso, sempre all'equilibrio, calcolare le composizioni di ogni specie coinvolta nell'equilibrio e anche, dato un pH, calcolare la composizione di una miscela.

