

Acidi forti e deboli

Un **acido forte** in acqua si dissocia **completamente** in ioni:



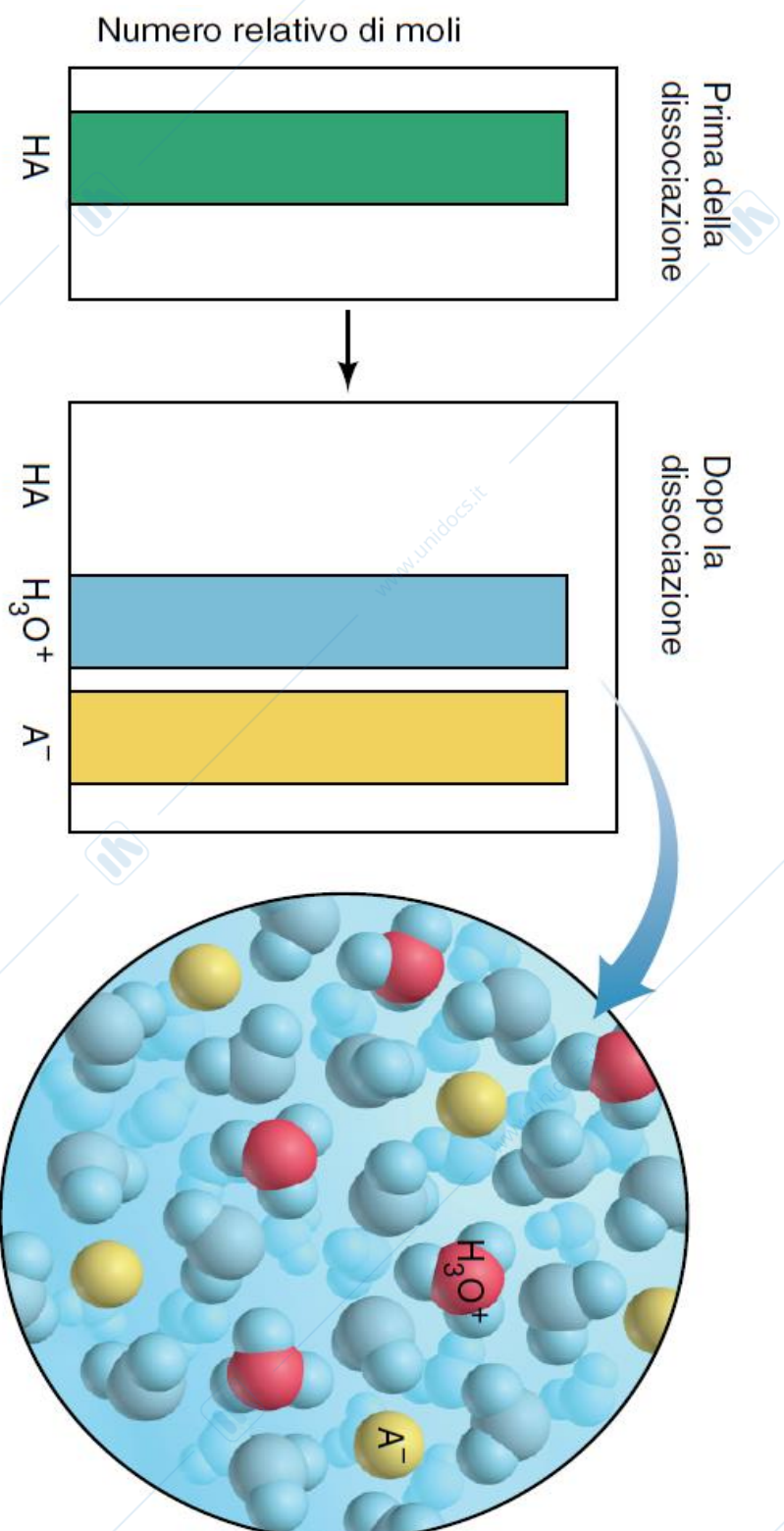
Una soluzione diluita di un acido **forte non** contiene molecole di **HA**.

Un **acido debole** in acqua si **dissocia parzialmente** in ioni:



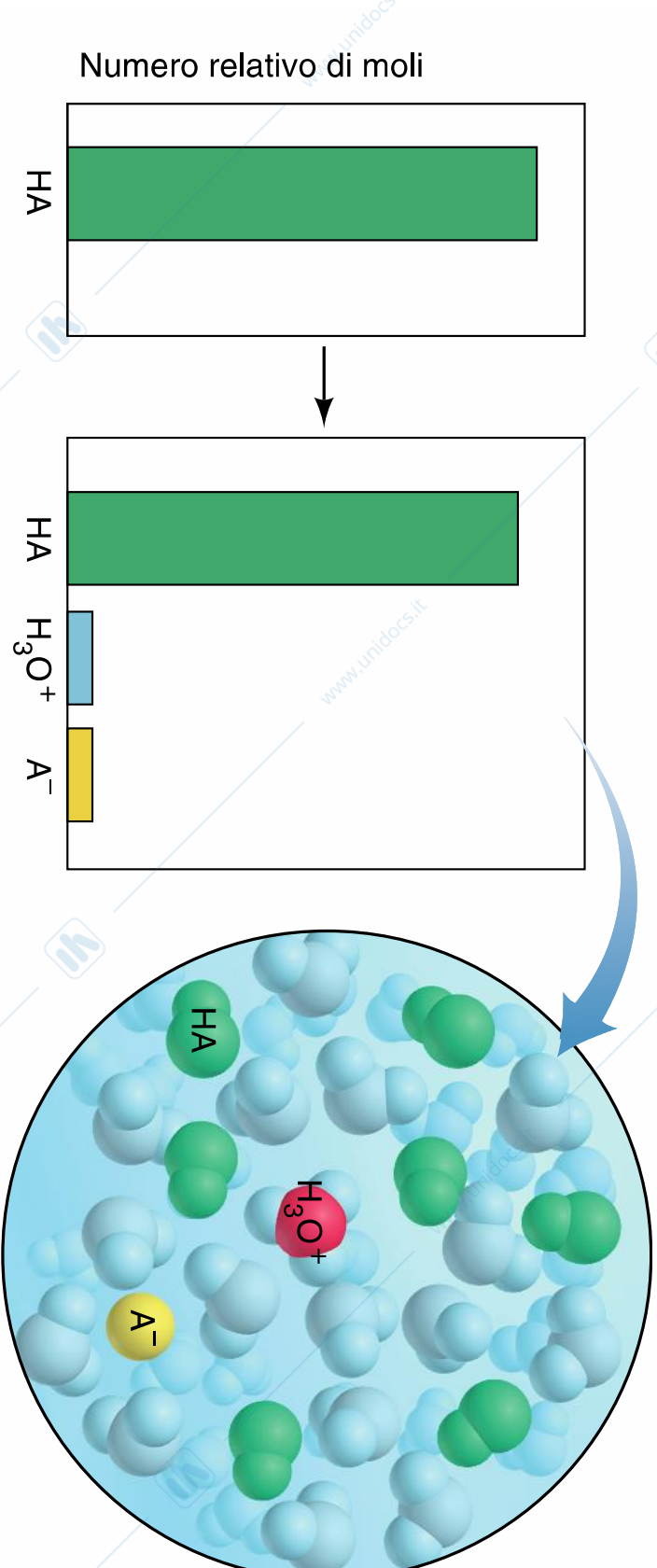
In una soluzione diluita di un **acido debole, la maggior parte delle molecole di HA è indissociata.**

L'entità della dissociazione per gli acidi forti



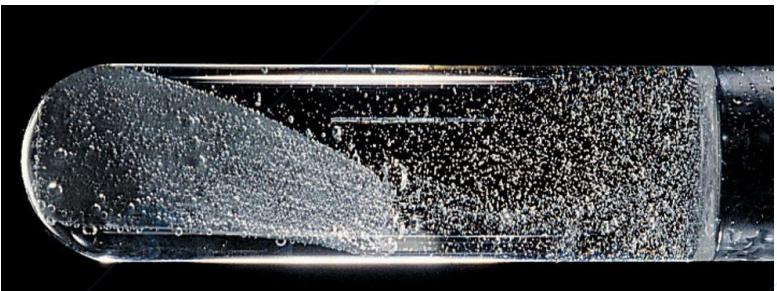
Non ci sono molecole di HA in soluzione.

L'entità della dissociazione per gli acidi deboli

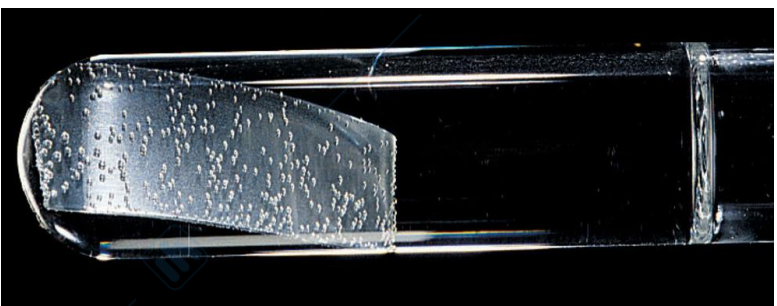


La maggior parte delle molecole di HA non è dissociata.

Reazione dello zinco con un acido forte e uno debole



1 M
HCl(aq)



1 M
CH₃COOH(aq)

Lo zinco reagisce molto più rapidamente con HCl perché $[H_3O^+]$ è molto maggiore.



$$K^o = \frac{\alpha_{H_3O^+} \alpha_{A^-}}{\alpha_{HA} \alpha_{H_2O}} \quad e \quad \alpha_{H_2O} \cong 1 \quad K^o = \frac{\alpha_{H_3O^+} \alpha_{A^-}}{\alpha_{HA}}$$

Assumendo un comportamento ideale

$$K^o = \frac{(c_{H_3O^+}/c_o)(c_{A^-}/c_o)}{c_{HA}/c_o} = \frac{([H_3O^+]/c_o)([A^-]/c_o)}{[HA]/c_o}$$

Nel caso di una soluzione acquosa la concentrazione di riferimento per le specie in soluzione è $c_o = 1 \text{ mol L}^{-1}$

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



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

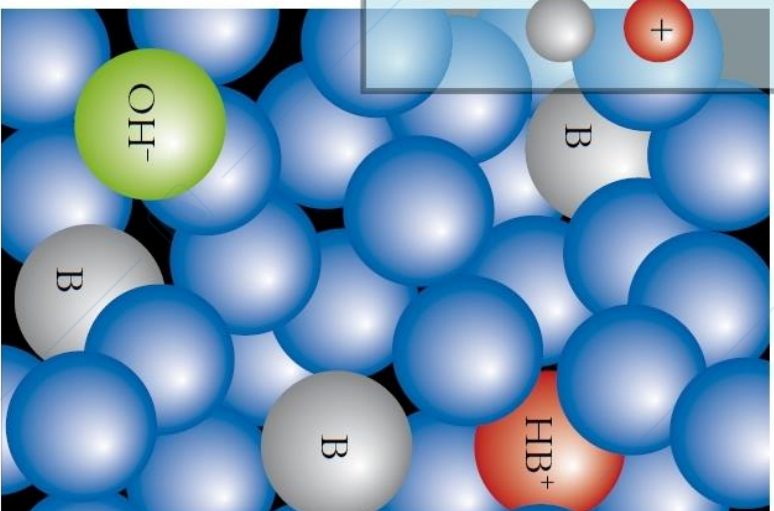
Maggiore è il valore di K_a



Maggiore è la dissociazione



Più forte è l'acido



Basi deboli



$$K^o = \frac{\alpha_{BH^+} \alpha_{OH^-}}{\alpha_B \alpha_{H_2O}} \quad e \quad \alpha_{H_2O} \approx 1 \quad K^o = \frac{\alpha_{BH^+} \alpha_{OH^-}}{\alpha_B}$$

$$K_b = \frac{([BH^+]/c_o)([OH^-]/c_o)}{[B]/c_o}$$

$$c_o = 1 \text{ mol L}^{-1} \quad \Rightarrow \quad K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

L'attitudine di un acido a cedere protoni è fornita dalla sua costante di acidità K_a , mentre l'attitudine di una base ad accettare protoni è espressa dalla sua costante di basicità K_b .

Le costanti di acidità e basicità si riportano spesso sotto forma del loro logaritmo decimale negativo.

$$pK_a = -\log_{10} K_a \quad pK_b = -\log_{10} K_b$$

Più debole è un acido, minore è il valore della costante acida K_a e maggiore è il valore del pK_a .

Più debole è una base, minore è il valore della costante basica K_b e maggiore è il valore del pK_b .

Relazione tra K_a e pK_a

$$pK_a = -\log_{10} K_a$$

Nome dell'acido (formula)	K_a a 25 °C	pK_a
Ione idrogenosolfato (HSO_4^-)	$1,02 \times 10^{-2}$	1,991
Acido nitroso (HNO_2)	$7,1 \times 10^{-4}$	3,15
Acido acetico (CH_3COOH)	$1,8 \times 10^{-5}$	4,74
Acido ipobromoso (HBrO)	$2,3 \times 10^{-9}$	8,64
Fenolo ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)	$1,0 \times 10^{-10}$	10,00

Un basso valore di pK_a corrisponde a un'elevata K_a .

Coppie coniugate acido-base

Più un acido è forte, più la sua base coniugata sarà debole.

Acido forte

base coniugata debole



Più una base è forte, più l'acido coniugato sarà debole.

Base debole

acido coniugato forte



La forza relativa tra le coppie coniugate è esprimibile confrontando le costanti di acidità e di basicità.

Il loro prodotto è uguale alla costante di autoprotolisi dell'acqua

$$K_a K_b = K_w$$

$$c_0 \approx 1 \text{ mol L}^{-1}$$

acido

base coniugata



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

base

acido coniugato



$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

$$\frac{[H_3O^+][\cancel{A^-}][\cancel{HA}][OH^-]}{[\cancel{HA}][\cancel{A^-}]} = [H_3O^+][OH^-]$$

$$K_a K_b = K_w$$

$$pK_a + pK_b = pK_w$$

Più un acido è forte, più debole è la sua base coniugata.
Più forte è una base, più è debole il suo acido coniugato.

	pK_a	pK_b
Acido cloroso	2,00	12,00
Acido acetico	4,75	9,25
Acido ipocloroso	7,53	6,47
Ammoniaca	9,25	4,75
Metilammia	10,56	3,44

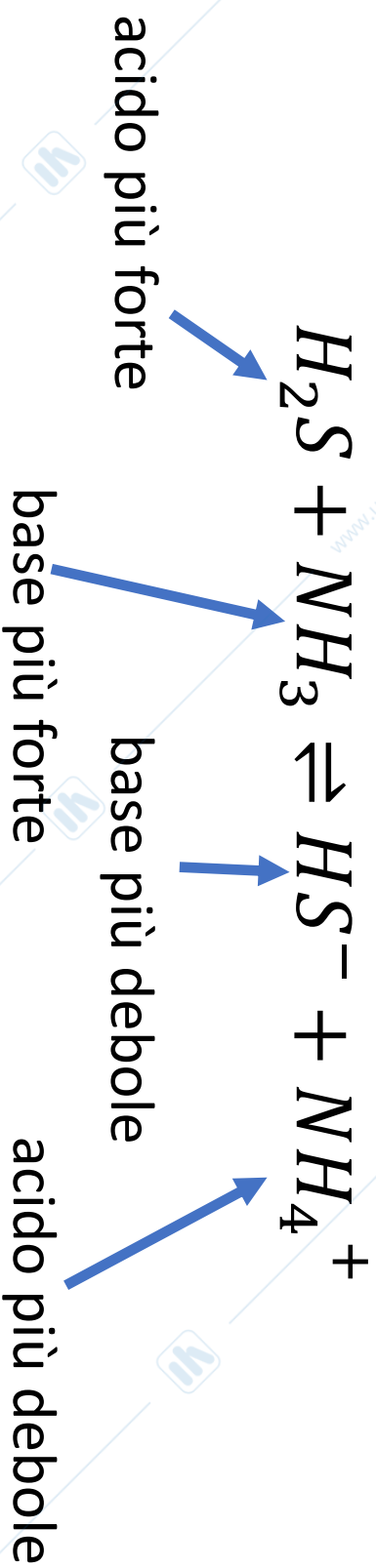
$$K_a K_b = K_w$$

$$pK_a + pK_b = 14$$

$$pK_a = 14 - pK_b$$

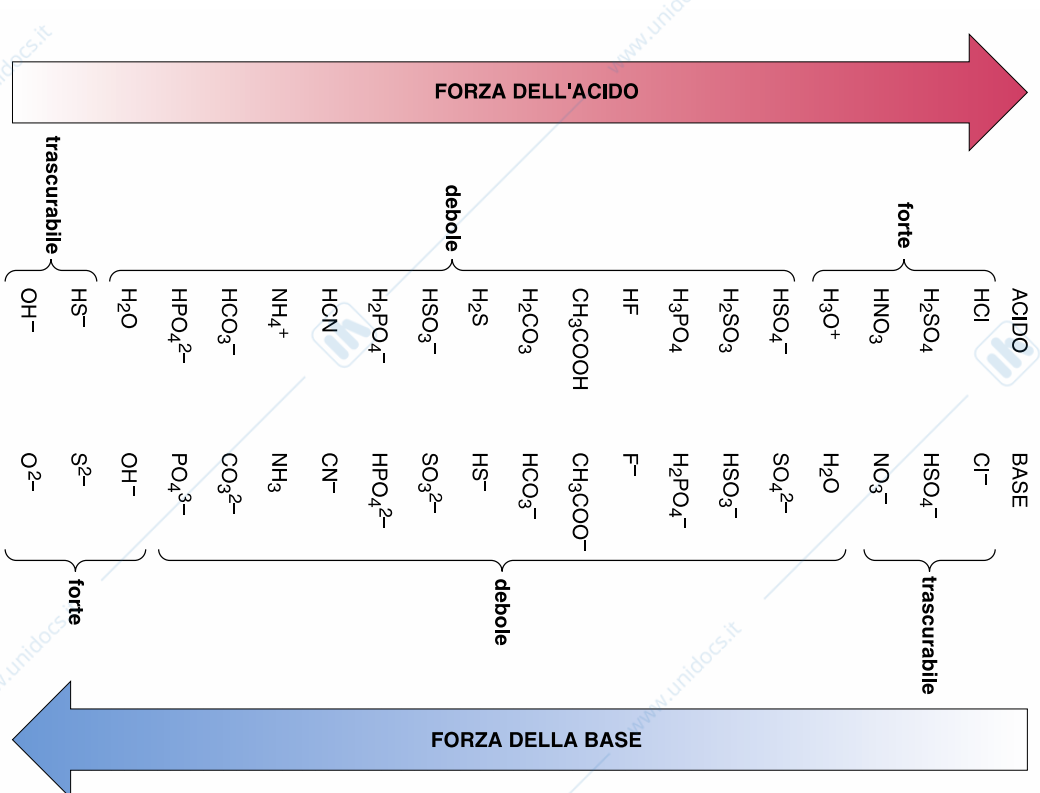
La **direzione netta** di una reazione acido-base dipende dalle **forze relative** degli acidi e delle basi che partecipano alla reazione.

Una reazione procede in prevalenza nel verso in cui si forma la specie **più debole**.



Questa reazione favorisce la formazione dei **prodotti**.

Forze di coppie coniugate acido-base



Più forte è l'acido, più debole è la base coniugata.

L'acido più forte compare in alto a sinistra e la base più forte in basso a destra.

Quando un acido reagisce con una base situata più in basso lungo l'elenco, la reazione procede verso destra.

Forza acida e elettronegatività

Maggiore è l'elettronegatività dell'alogeno, tanto più è forte l'acido

			E	pK_a
Acido ipocloroso	$HClO$	$Cl - O - H$	3,2	7,53
Acido ipobromoso	$HBrO$	$Br - O - H$	3,0	8,69
Acido ipoiodoso	HIO	$I - O - H$	2,7	10,64

Maggiore è il numero di atomi di ossigeno legati all'atomo centrale, più forte è l'acido

n. o. pK_a

Acido ipocloroso



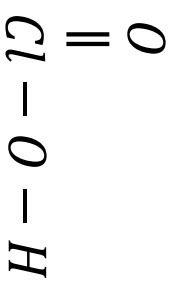
+1 7,53

Acido cloroso



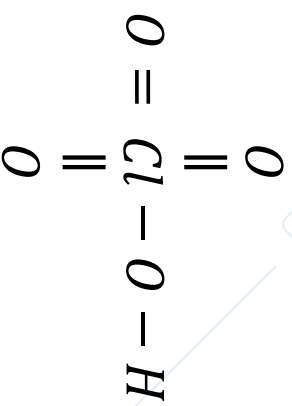
+3 2,00

Acido clorico



+5 Forte

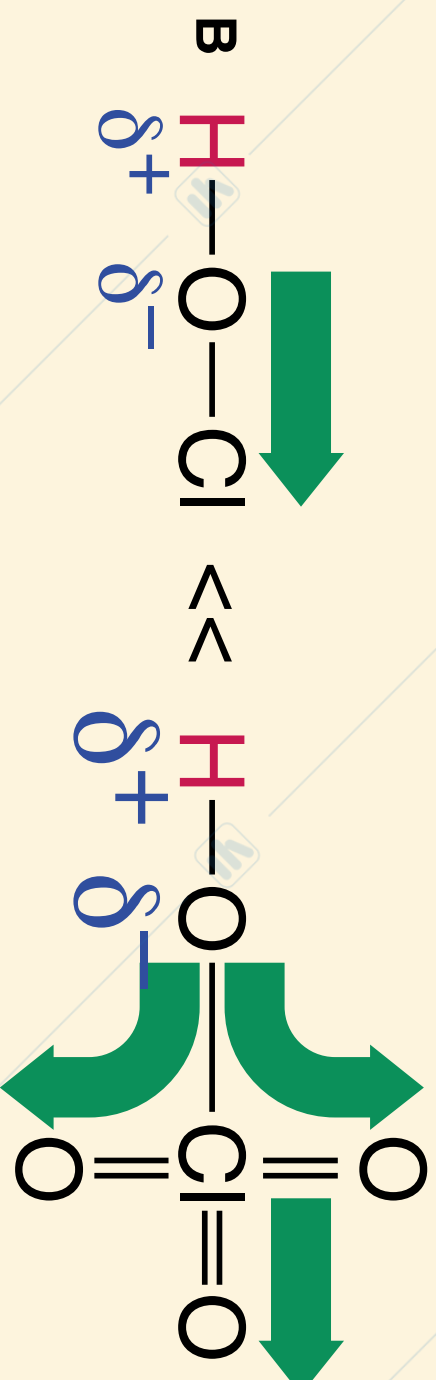
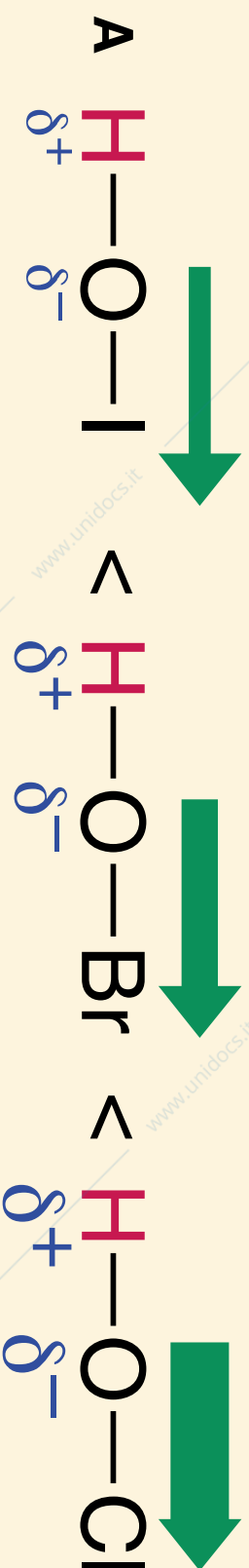
Acido perclorico



+7 Forte

Le forze relative degli ossiacidi

L'elettronegatività aumenta, l'acidità aumenta



Il numero di atomi di O aumenta, l'acidità aumenta

Forza acida negli ossiacidi

In tutti gli ossiacidi H è legato a un atomo di O.

La forza acida degli ossiacidi dipende da:

- l'elettronegatività del non metallo centrale, e
- il numero di atomi di O attorno all'atomo centrale.

Per gli ossiacidi con lo **stesso numero di atomi di ossigeno** attorno all'atomo centrale, la **forza acida aumenta all'aumentare dell'elettronegatività dell'atomo centrale**.

Per gli ossiacidi con **differenti numeri di atomi di ossigeno** attorno a un dato atomo centrale, la **forza acida aumenta all'aumentare del numero di atomi di O**.

Classificazione delle forze relative di acidi

- Sono **acidi forti**:
 - gli acidi alogenidrici (HCl, HBr, HI);
 - gli ossiacidi in cui il **numero di atomi di O supera di due o più il numero di protoni ionizzabili** (ad es. HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4).
- Sono **acidi deboli**:
 - **l'acido alogenidrico HF**;
 - gli acidi in cui **H non è legato a O o a un alogeno** (ad es. HCN);
 - gli ossiacidi in cui **il numero di atomi di O è uguale a, o supera di uno, il numero di protoni ionizzabili** (ad es. HClO , HNO_2);
 - gli acidi carbossilici (formula generale RCOOH ; ad es. CH_3COOH and $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$).

Valori di K_a per alcuni acidi monoprotici

Nome (formula)	Struttura di Lewis*	K_a
Acido iodico (HIO_3)		$1,6 \times 10^{-1}$
Acido cloroso (HClO_2)		$1,12 \times 10^{-2}$
Acido nitroso (HNO_2)		$7,1 \times 10^{-4}$
Acido fluoridrico (HF)		$6,8 \times 10^{-4}$
Acido formico (HCOOH)		$1,8 \times 10^{-4}$
Acido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$)		$6,3 \times 10^{-5}$
Acido acetico (CH_3COOH)		$1,8 \times 10^{-5}$
Acido propanoico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$)		$1,3 \times 10^{-5}$
Acido ipocloroso (HClO)		$2,9 \times 10^{-8}$
Acido ipobromoso (HBrO)		$2,3 \times 10^{-9}$
Acido cianidrico (HCN)		$6,2 \times 10^{-10}$
Fenolo ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)		$1,0 \times 10^{-10}$
Acido ipoiodoso (HIO)		$2,3 \times 10^{-11}$

* Il carattere rosso indica il protone ionizzabile; le strutture hanno carica formale zero.



Forza acida degli idruri dei non metalli

La forza acida degli idruri dei non metalli dipende da:

- l'elettronegatività del non metallo centrale;
- la forza del legame A-H.

La forza acida **aumenta** lungo un **periodo**.

L'acidità aumenta perché aumenta l'elettronegatività di A.

La forza acida **aumenta** lungo un **gruppo**.

La lunghezza del legame A-H aumenta lungo un gruppo e parallelamente diminuisce la forza del legame.

L'effetto delle proprietà atomiche e molecolari sull'acidità degli idruri non metallici

La forza del legame diminuisce, l'acidità aumenta

6A(16)	7A(17)
H ₂ O	HF
H ₂ S	HCl
H ₂ Se	HBr
H ₂ Te	HI

L'elettronegatività aumenta, l'acidità aumenta

Ioni metallici idrati

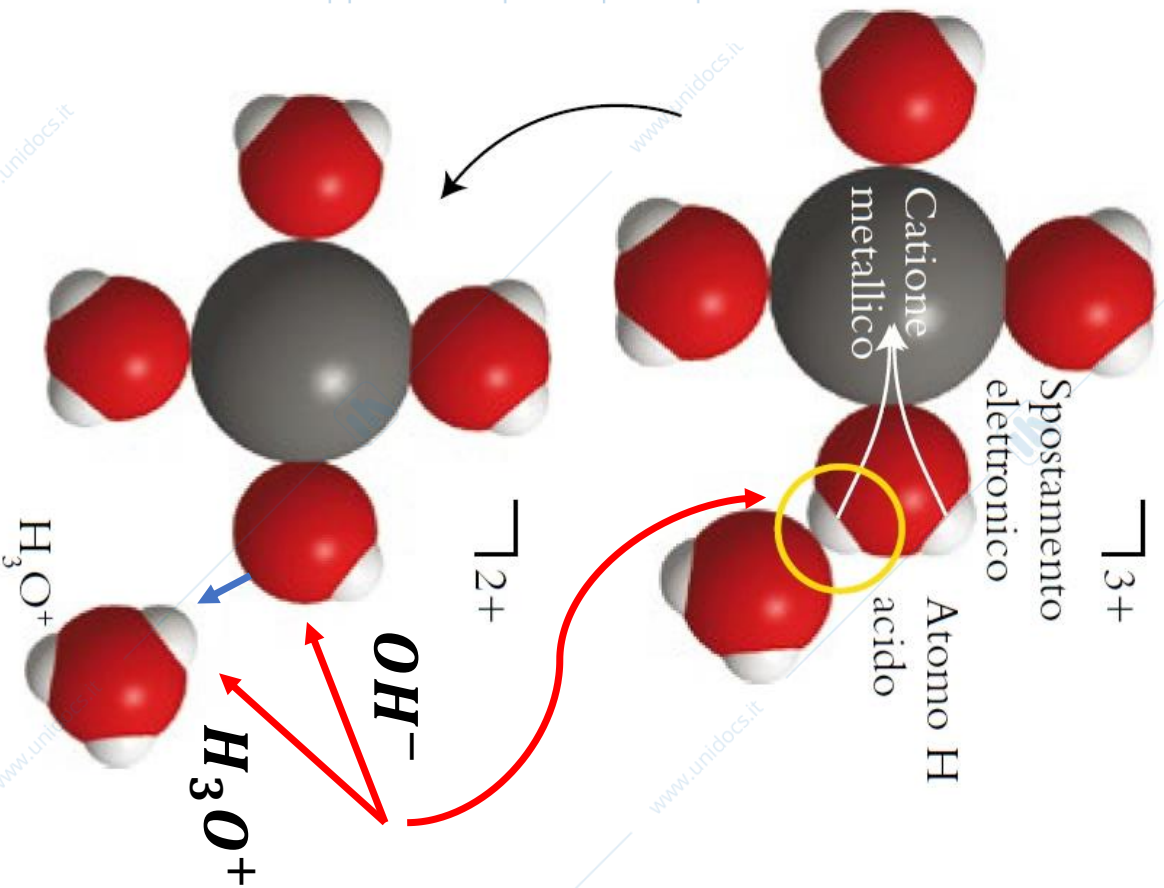
Alcuni ioni metallici **idrati** possono trasferire un H^+ a H_2O . Le soluzioni di questi ioni metallici sono **acide**.

Consideriamo uno ione metallico in soluzione, M^{n+} :



Se M^{n+} è **piccolo** e con **carica elevata**, l'attrazione modifica in modo così intenso la densità elettronica molecole d'acqua di idratazione da **permettere la dissociazione di H^+** :



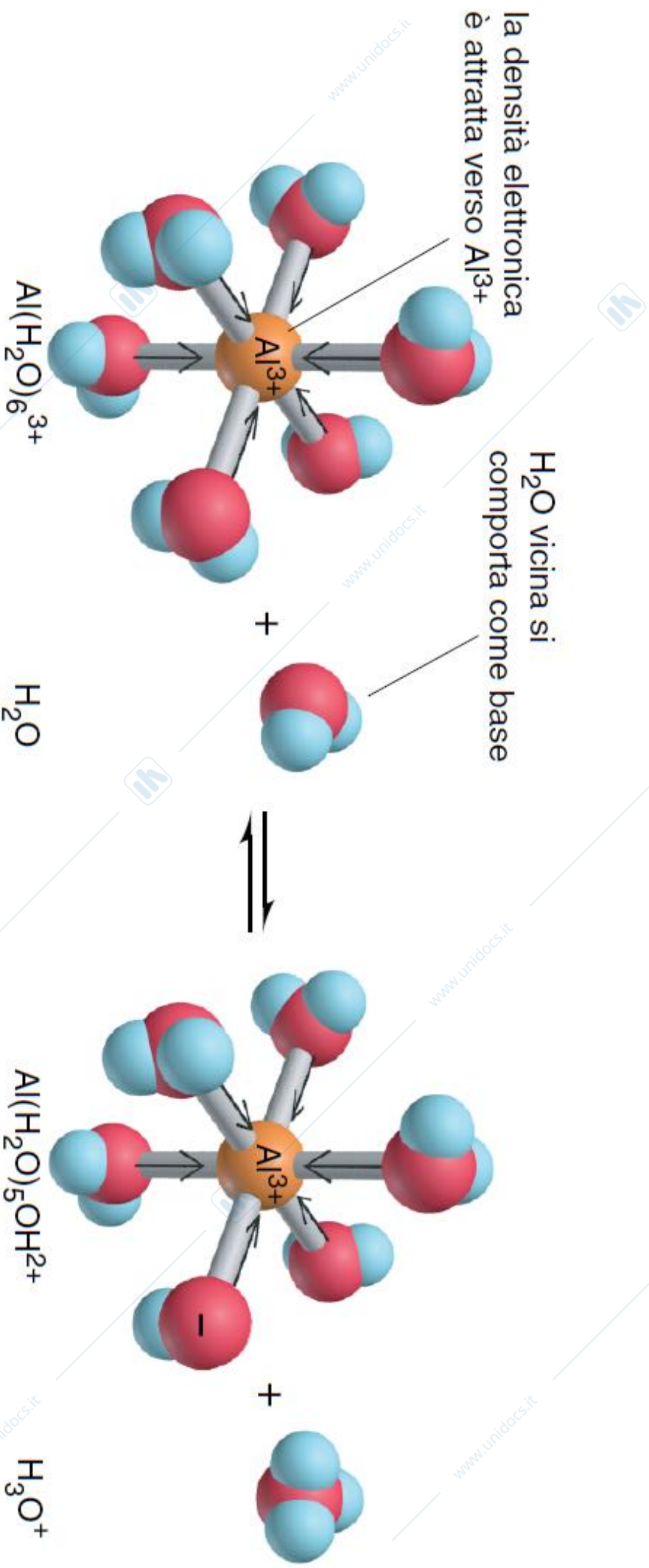


Nell'acqua i **cationi metallici** sono **idratati** da molecole d'acqua che possono agire da **acidi di Brønsted**.

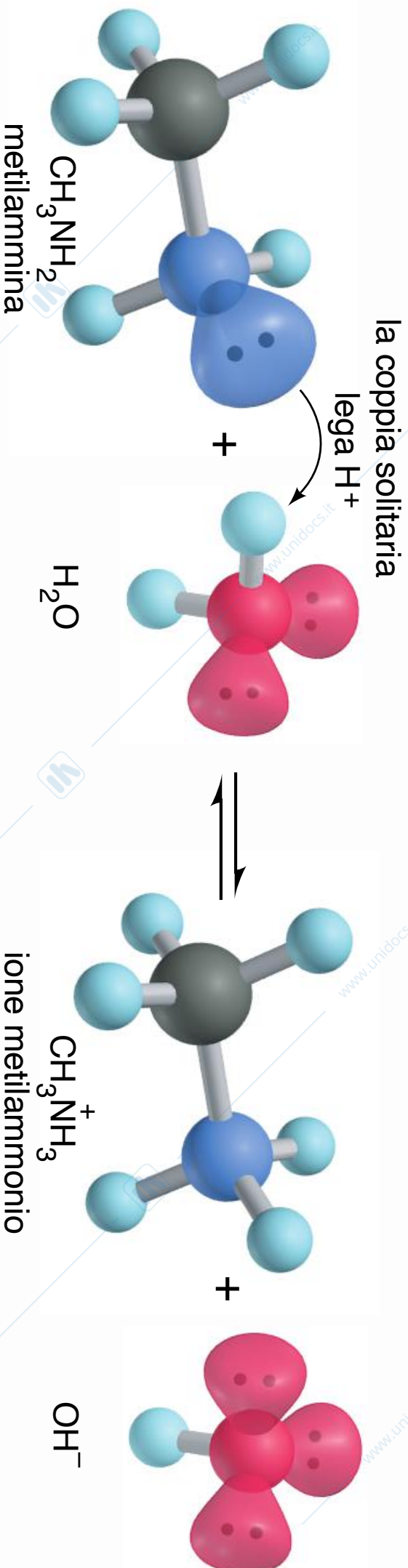
Un catione metallico lega sei molecole d'acqua (nello schema per semplicità sono quattro).

L'acidità degli ioni scaturisce dal **trasferimento di uno ione idrogeno da una molecola d'acqua di idratazione a una molecola di acqua in soluzione**.

Il comportamento acido dello ione Al^{3+} idrato



Estrazione di un protone dall'acqua per opera della metilammina



Valori di K_b per alcune basi molecolari (Ammine) a 25°C

Nome (formula)	Struttura di Lewis*	K_b
Dietilammina [(CH ₃ CH ₂) ₂ NH]		$8,6 \times 10^{-4}$
Dietilammina [(CH ₃) ₂ NH]		$5,9 \times 10^{-4}$
Trietilammina [(CH ₃ CH ₂) ₃ N]		$5,2 \times 10^{-4}$
Metilammina (CH ₃ NH ₂)		$4,4 \times 10^{-4}$
Etanolammina (HOCH ₂ CH ₂ NH ₂)		$3,2 \times 10^{-5}$
Ammoniacca (NH ₃)		$1,76 \times 10^{-5}$
Piridina (C ₅ H ₅ N)		$1,7 \times 10^{-9}$
Anilina (C ₆ H ₅ NH ₂)		$4,0 \times 10^{-10}$

* Il carattere blu indica l'atomo di azoto basico e la sua coppia solitaria.



Classificazione delle forze relative di basi

- Sono ***basi forti***:
 - i composti solubili contenenti ioni O^{2-} o OH^- ;
 - i cationi sono di solito quelli della maggior parte dei metalli attivi:
 M_2O o MOH , in cui $M =$ metallo del Gruppo 1A(1) (Li, Na, K, Rb, Cs);
 MO o $M(OH)_2$, in cui $M =$ metallo del Gruppo 2A(2) (Ca, Sr, Ba).
 - Sono ***basi deboli***:
 - l'ammoniacca (NH_3);
 - le ammine (formula generale RNH_2 , R_2NH e R_3N);
- La caratteristica strutturale comune è un atomo di N con una coppia solitaria.

Acidi poliprotici

Un **acido poliprotico** è un acido con più di un protone ionizzabile.

In soluzione, ogni dissociazione ha una sua K_a :



$$K_{a1} = \frac{[H_2PO_4^-][H_3O^+]}{[H_3PO_4]} = 7,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$



$$K_{a2} = \frac{[HPO_4^{2-}][H_3O^+]}{[H_2PO_4^-]} = 6,3 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

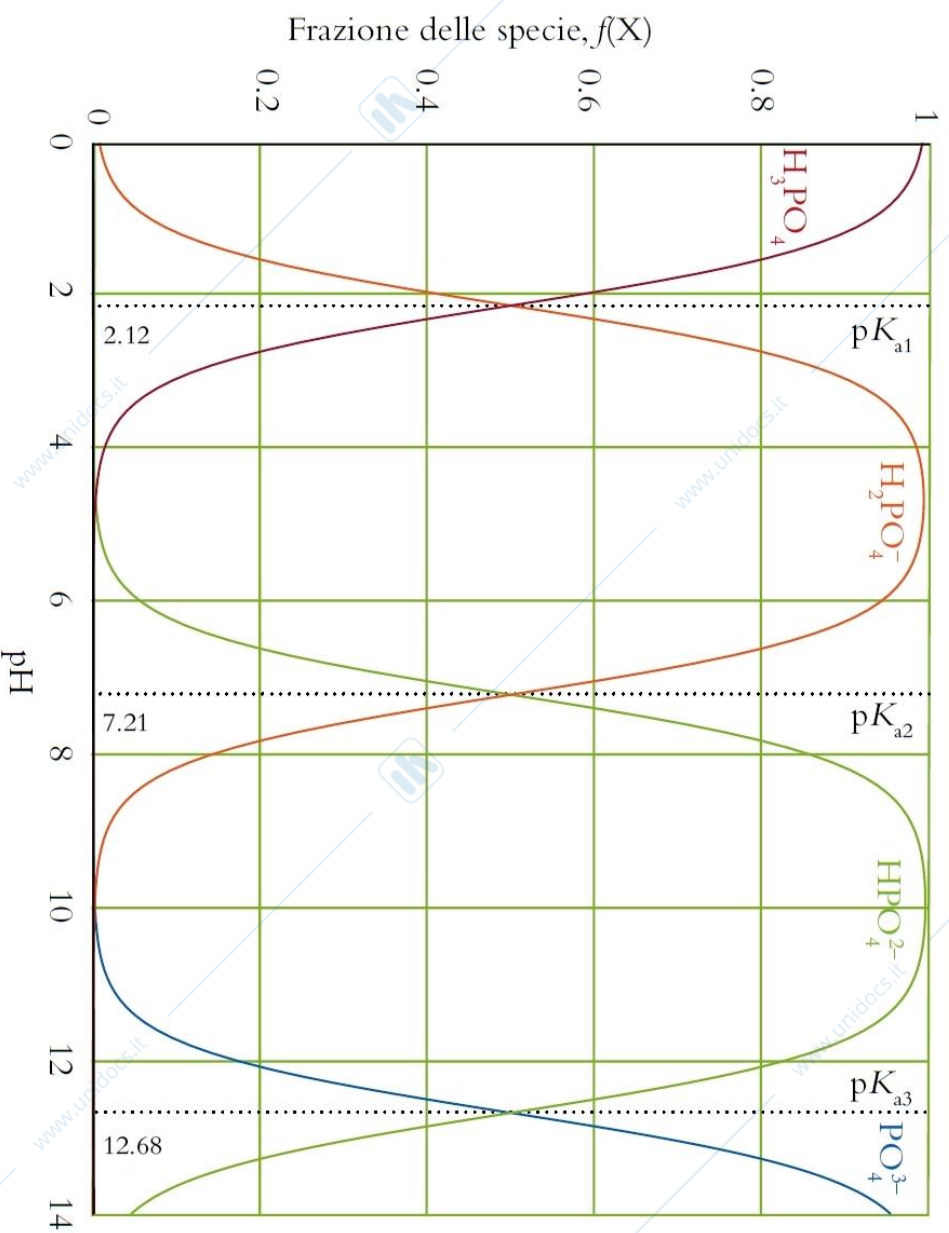


$$K_{a3} = \frac{[PO_4^{3-}][H_3O^+]}{[HPO_4^{2-}]} = 4,2 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$$

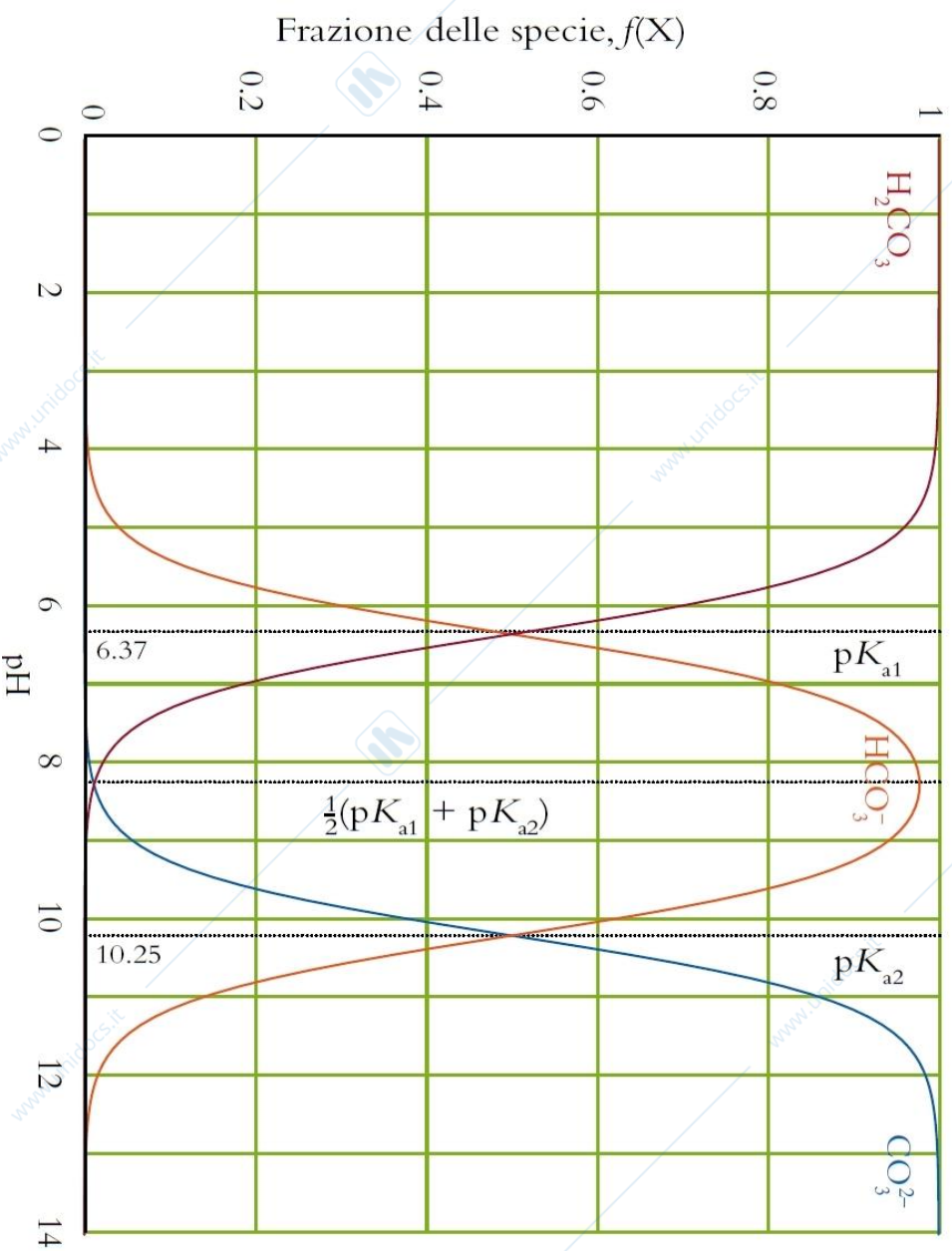
$$K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$$

In genere si trascura $[H_3O^+]$ prodotta dopo la prima dissociazione.

Composizione delle specie nell'acido fosforico in funzione del pH.
Le specie protonate prevalgono a bassi valori di pH.
Le specie deprotonate prevalgono ad alti valori di pH.



Composizione delle specie nell'**acido carbonico** in funzione del pH.
A **bassi valori di pH** dominano la **specie protonate**.
Ad **alti valori di pH** dominano le **specie deprotonate**.



Valori di K_a successivi per alcuni acidi poliprotici a 25 °C

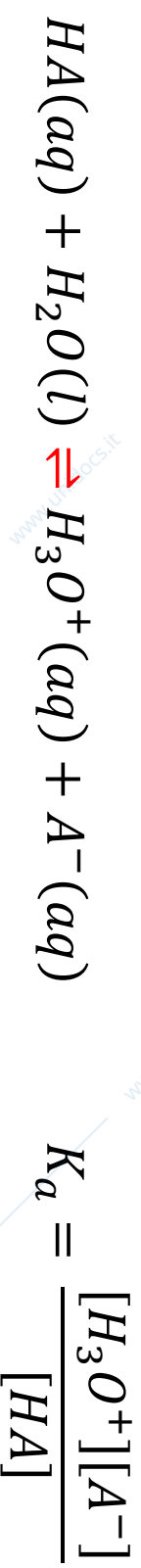
Nome (formula)	Struttura di Lewis*	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
Acido ossalico ($H_2C_2O_4$)		$5,6 \times 10^{-2}$	$5,4 \times 10^{-5}$	
Acido fosforoso (H_3PO_3)		3×10^{-2}	$1,7 \times 10^{-7}$	
Acido solforoso (H_2SO_3)		$1,4 \times 10^{-2}$	$6,5 \times 10^{-8}$	
Acido fosforico (H_3PO_4)		$7,2 \times 10^{-3}$	$6,3 \times 10^{-8}$	$4,2 \times 10^{-13}$
Acido arsenico (H_3AsO_4)		6×10^{-3}	$1,1 \times 10^{-7}$	3×10^{-12}
Acido citrico ($H_3C_6H_5O_7$)		$7,5 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-7}$
Acido carbonico (H_2CO_3)		$4,5 \times 10^{-7}$	$4,7 \times 10^{-11}$	
Acido solfidrico (H_2S)		9×10^{-8}	1×10^{-17}	

FORZA DELL'ACIDO

* Il carattere rosso indica i protoni ionizzabili.

Anioni di acidi deboli come basi deboli

Se la reazione di un acido con l'acqua è di **equilibrio**, anche la reazione inversa della sua base coniugata (anione) sarà di **equilibrio**.



Gli **anioni** degli **acidi deboli** si comportano da **basi deboli**.

Anioni di acidi deboli come basi deboli

Una soluzione di HF è **acida**, mentre una soluzione di F⁻ è **basica**.

HF in acqua -> soluzione acida



F⁻ in acqua da una sale (es. NaF) -> soluzione basica



Sali che producono soluzioni neutre

Un sale costituito dall'**anione** di un **acido forte** e dal **catione** di una **base forte** produce una **soluzione neutra**.



Na⁺ è il catione di NaOH, **NO₃⁻** è l'anione di HNO₃, un
una base forte. **acido forte.**

La soluzione di nitrato di sodio sarà neutra perché né Na⁺ né NO₃⁻ reagiranno con H₂O.

Sali che producono soluzioni basiche

Un sale costituito dall'**anione** di un **acido debole** e dal **catione** di una **base forte** produce una **soluzione basica**.



CH_3COO^- è l'anione di CH_3COOH , un acido debole.

Na^+ è il catione di NaOH , una base forte.

La soluzione di acetato di sodio sarà **basica**, perché CH_3COO^- reagirà con H_2O per produrre OH^- :



Sali che producono soluzioni acide

Un sale costituito dall'**anione** di un **acido forte** e dal **catione** di una **base debole** produce una **soluzione acida**.



NH₄⁺ è il catione di NH₃,
una base debole. **Cl⁻** è l'anione di HCl, un
acido forte.

La soluzione di cloruro d'ammonio sarà **acida**, perché NH₄⁺ reagirà con H₂O per produrre H₃O⁺:



Sali di cationi debolmente acidi e anioni debolmente basici

Se un sale è costituito dall'**anione** di un **acido debole** e dal **catione** di una **base debole**, il pH della soluzione dipenderà dalla forza acida o basica relativa degli ioni.



NH₄⁺ è il catione di una **base debole**, **NH₃**.

CN⁻ è l'anione di un **acido debole**, **HCN**.



La reazione più spostata verso destra avrà la maggiore influenza sul pH della soluzione, perciò si deve confrontare la K_a di NH_4^+ con la K_b di CN^- .

$$K_a \text{ di } \text{NH}_4^+ = \frac{K_w}{K_b \text{ di } \text{NH}_3} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,76 \times 10^{-5}} = 5,7 \times 10^{-10}$$

$$K_b \text{ di } \text{CN}^- = \frac{K_w}{K_a \text{ di } \text{HCN}} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{6,2 \times 10^{-10}} = 1,6 \times 10^{-5}$$

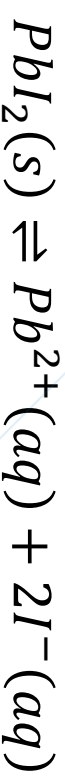
K_b di $\text{CN}^- > K_a$ di NH_4^+ , quindi CN^- è una base più forte di quanto non sia acido NH_4^+ . **Una soluzione di NH_4CN sarà basica.**

Comportamento acido-base dei sali in acqua

Soluzione salina (esempi)	pH	Natura degli ioni	Ione che reagisce con l'acqua
Neutra [NaCl, KBr, Ba(NO ₃) ₂]	7,0	Catione di base forte Anione di acido forte	Nessuno
Acida (NH ₄ Cl, NH ₄ NO ₃ , CH ₃ NH ₃ Br)	<7,0	Catione di base debole Anione di acido forte	Catione
Acida [Al(NO ₃) ₃ , CrCl ₃ , FeBr ₃]	<7,0	Catione piccolo, di carica elevata Anione di acido forte	Catione
Acida (NaH ₂ PO ₄ , KHSO ₄ , NaHSO ₃)	<7,0	Catione di base forte Primo anione di acido	Anione
Basica (CH ₃ COONa, KF, Na ₂ CO ₃)	>7,0	Catione di base forte Anione di base debole	Anione

Prodotto di solubilità

La costante di equilibrio di una reazione di dissoluzione è detta prodotto di solubilità K_{ps}



Essendo lo ioduro di piombo solido la sua attività è unitaria, $a_{PbI_2} = 1$

$$K^0 = K_{ps} = \frac{a_{Pb^{2+}} a_{I^{-}}^2}{a_{PbI_2}} = a_{Pb^{2+}} a_{I^{-}}^2$$

Assumendo la soluzione ideale

$$K_{ps} = \left(\frac{c_{Pb^{2+}}}{c_0} \right) \left(\frac{c_{I^{-}}}{c_0} \right)^2 \quad c_0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$$

Prodotto di solubilità

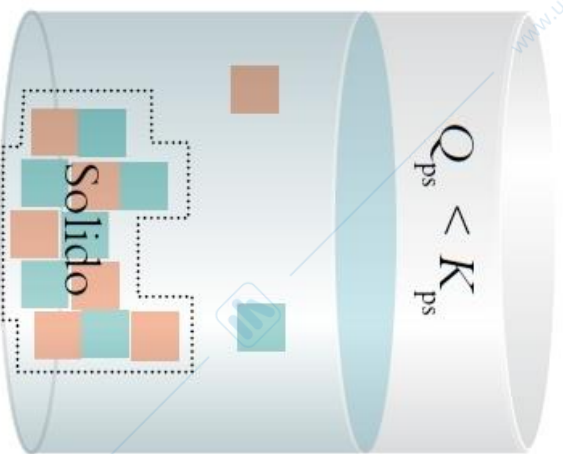
$$K_{ps} = a_{Pb^{2+}} a_{I^{-}}^2 \cong [Pb^{2+}][I^{-}]^2$$

In condizioni di non equilibrio, si ha il quoziente di reazione

$$Q_{ps} = a_{Pb^{2+}} a_{I^{-}}^2 \cong [Pb^{2+}][I^{-}]^2$$

Il solido si solubilizza

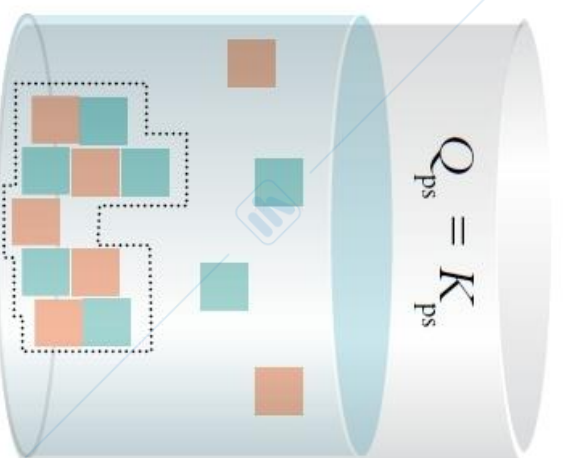
$$Q_{ps} < K_{ps}$$



Si scioglie

equilibrio solido-liquido

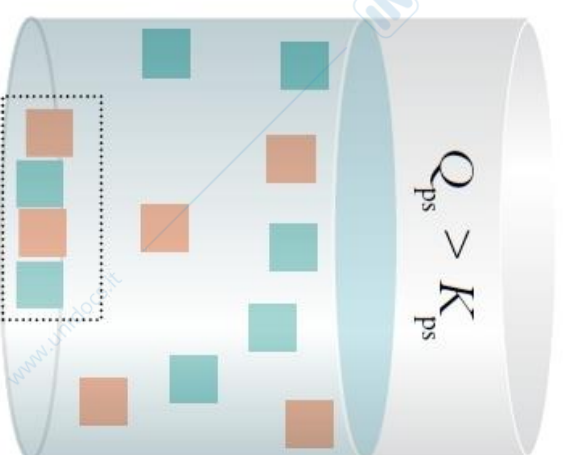
$$Q_{ps} = K_{ps}$$



Precipita

il soluto precipita

$$Q_{ps} > K_{ps}$$



In generale, consideriamo un solido ionico poco solubile con formula M_pX_q



$$K^o = \frac{(a_{M^{n+}})^p (a_{X^{z-}})^q}{a_{M_pX_q}} = (a_{M^{n+}})^p (a_{X^{z-}})^q$$

$$a_{M_pX_q} = 1 \quad \Rightarrow \quad K^o = K_{ps} = (a_{M^{n+}})^p (a_{X^{z-}})^q$$

$$\text{soluzione ideale } a_k = \frac{c_k}{c_o} \quad \Rightarrow \quad K_{ps} = \left(\frac{c_{M^{n+}}}{c_o} \right)^p \left(\frac{c_{X^{z-}}}{c_o} \right)^q$$

$$c_o = 1 \text{ mol L}^{-1} \quad [k] = c_k \text{ in mol L}^{-1} \quad \Rightarrow \quad K_{ps} = [M^{n+}]^p [X^{z-}]^q$$

Composti ionici parzialmente dissociati

In molti sali poco solubili, in particolare quelli dei metalli di transizione e degli elementi pesanti dei gruppi principali, c'è una **significativa componente covalente nel legame metallo-non metallo** e le loro soluzioni contengono spesso **specie solo parzialmente dissociate o non dissociate**.

Ad esempio, nel caso del **cloruro di piombo**, composto ionico poco solubile, si hanno in soluzione non solo gli ioni attesi $Pb^{2+}(aq)$ e $Cl^{-}(aq)$ ma anche **molecole non dissociate $PbCl_2(aq)$ e ioni $PbCl^{-}(aq)$** .

Nelle soluzioni di alcuni sali come il **solfato di calcio** non ci sono molecole ma **coppie ioniche**, quali Ca^{2+} $SO_4^{2-}(aq)$.

Queste specie aumentano la solubilità al di sopra del valore calcolato considerando una dissociazione completa.

Solfuri metallici insolubili

Lo **ione solfuro** (S^{2-}) è così **basico** che **reagisce completamente** con l'acqua **formando lo ione idrogenosolfuro** (HS^-) **e lo ione idrossido** (OH^-).



Ad esempio, nel caso del solfuro di manganese



$$K_{ps} = [Mn^{2+}][HS^-][OH^-]$$

Effetto di uno ione comune sulla solubilità

La presenza di uno ione comune diminuisce la solubilità di un composto ionico poco solubile.



Se si aggiunge un **sale molto solubile** con uno **ione in comune**



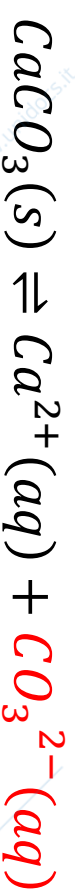
L'aumento della concentrazione di cromati sposta l'equilibrio di dissoluzione del cromato di piombo verso sinistra.



La concentrazione di Pb^{2+} , pari alla concentrazione di cromato di piombo disciolto, diminuisce.

Effetto dell'acidità sulla solubilità

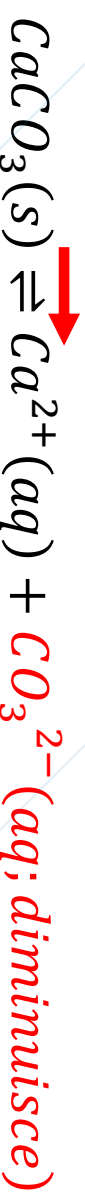
Se il composto contiene l'anione di un acido debole, l'aggiunta di un acido forte aumenta la sua solubilità.



L'aggiunta di un acido forte aumenta la concentrazione di ioni idronio.



La reazione riduce la concentrazione di carbonati, spostando la reazione di dissoluzione verso destra.



Se l'aggiunta di H_3O^+ è elevata, si ha la formazione di acido carbonico che si decompone in biossido di carbonio e acqua.



La formazione di CO_2 gassosa consente continua dissoluzione del carbonato di calcio.

