

## La costante di dissociazione acida, $K_a$

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

**Il valore di  $K_a$  è una misura della forza dell'acido.**

**Acido più forte → Maggiore  $[H_3O^+]$  → Maggiore  $K_a$**

**Acido più debole → Minore % di dissociazione di HA → Minore  $K_a$**

# Valori di $K_a$ per alcuni acidi monoprotici a 298 K

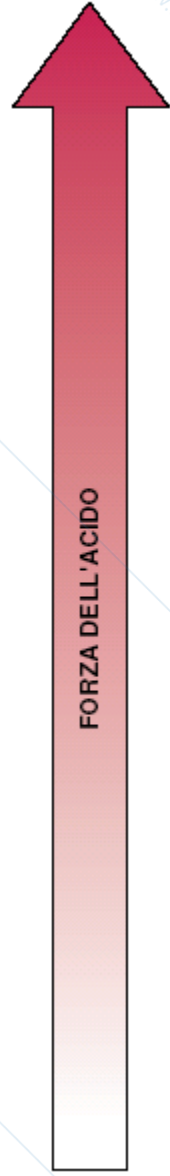
Nome (formula)	Struttura di Lewis*	$K_a$
Acido iodico ( $\text{HIO}_3$ )		$1,6 \times 10^{-1}$
Acido cloroso ( $\text{HClO}_2$ )		$1,12 \times 10^{-2}$
Acido nitroso ( $\text{HNO}_2$ )		$7,1 \times 10^{-4}$
Acido fluoridrico ( $\text{HF}$ )		$6,8 \times 10^{-4}$
Acido formico ( $\text{HCOOH}$ )		$1,8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



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

# Valori di $K_a$ successivi per alcuni acidi poliprotici a 298 K

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 ( $H_3PO_3$ )		$3 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-7}$	
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 ( $H_3AsO_4$ )		$6 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-12}$
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 ( $H_2S$ )		$9 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-17}$	



\* Il carattere rosso indica i protoni ionizzabili.

# Classificazione delle forze relative di acidi e basi

- Sono **acidi forti**:

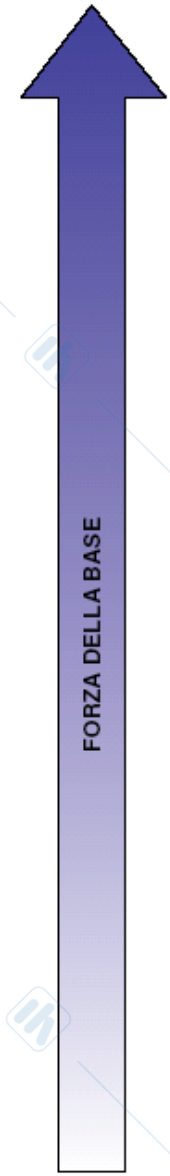
- **gli acidi alogenidrici (HCl, HBr, HI);**
- **gli ossiacidi in cui il numero di atomi di O supera di due o più il numero di protoni ionizzabili (ad es. HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>).**

- 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<sub>2</sub>);**
- **gli acidi carbossilici (formula generale RCOOH; ad es. CH<sub>3</sub>COOH and C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH).**

# Valori di $K_b$ per alcune basi molecolari a 298 K

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



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

# Classificazione delle forze relative di acidi e 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 1 (Li, Na, K, Rb, Cs);
- $MO$  o  $M(OH)_2$ , in cui  $M$  = metallo del Gruppo 2 (Ca, Sr, Ba).

- Sono **basi deboli**:

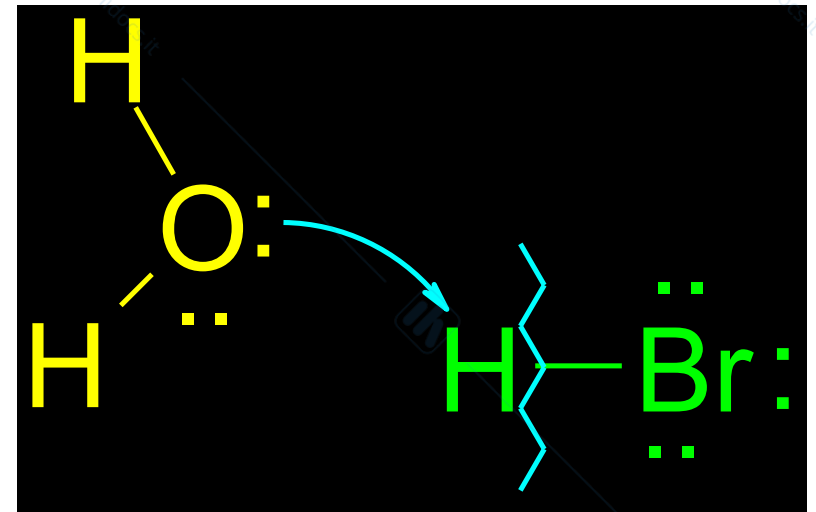
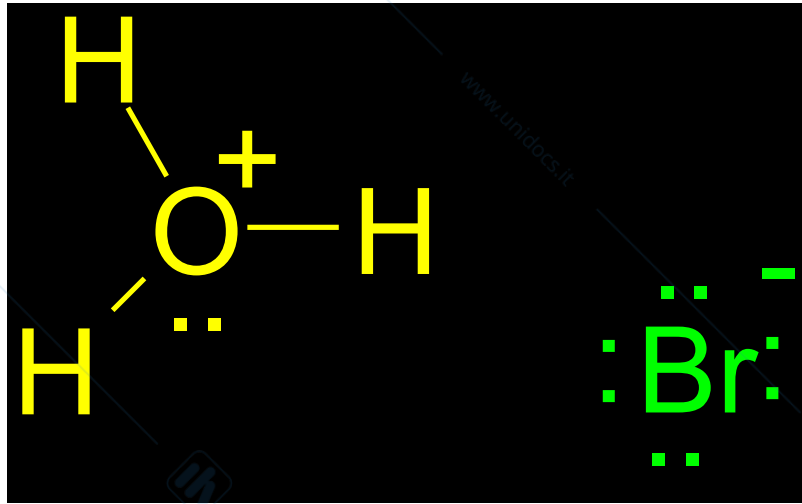
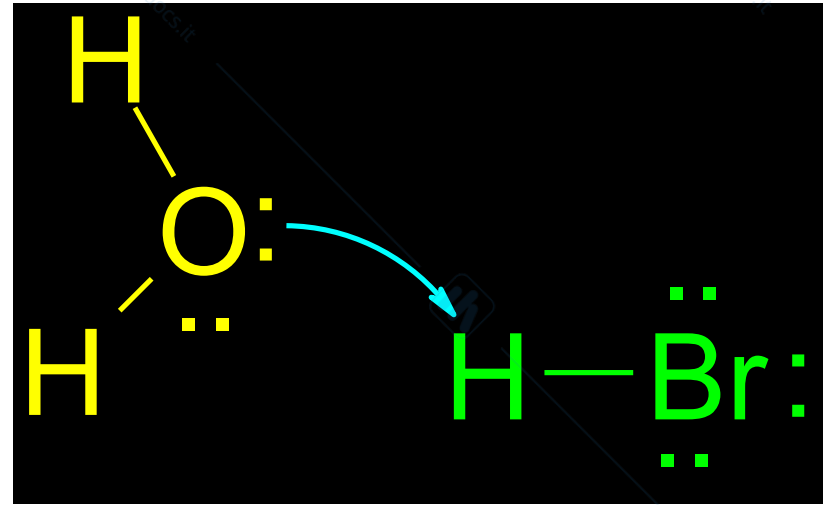
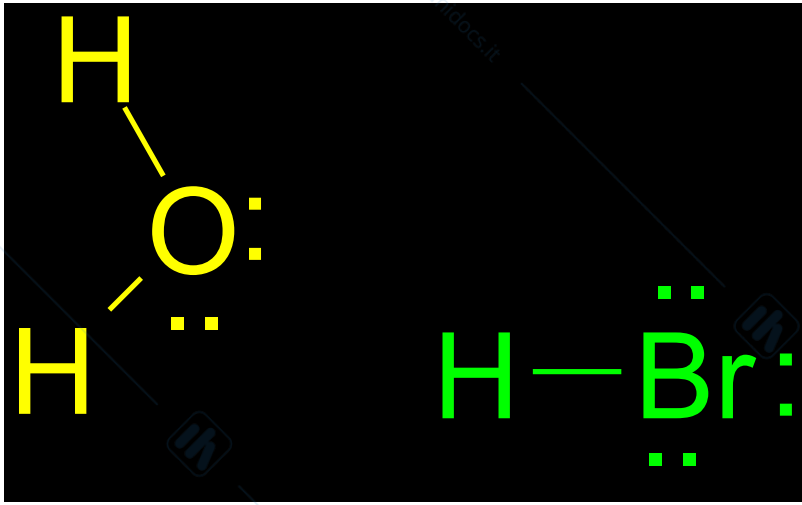
- l'ammoniaca ( $NH_3$ );
- le ammine;
- La caratteristica strutturale comune è un atomo di N con un lone pair.

- **Acidi deboli hanno basi coniugate forti**

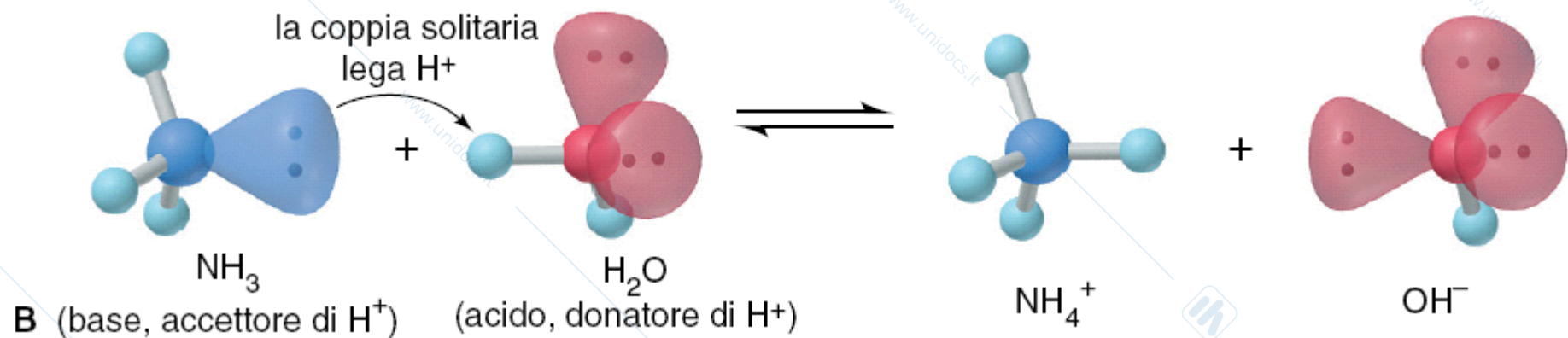
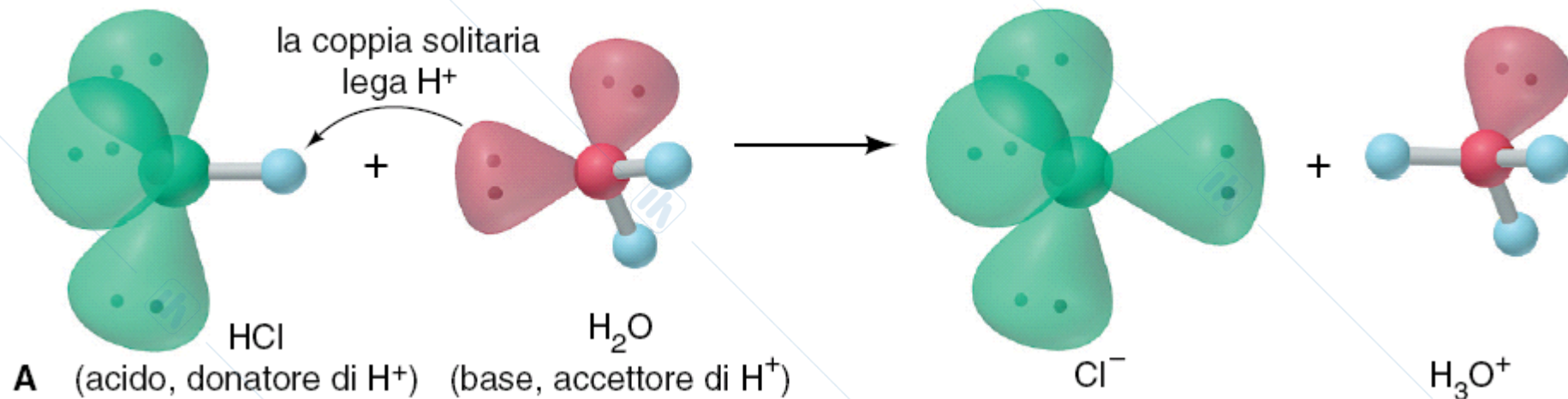
**Quanto più un acido è debole tanto più è forte la sua base coniugata**

- **Basi deboli hanno acidi coniugati forti**

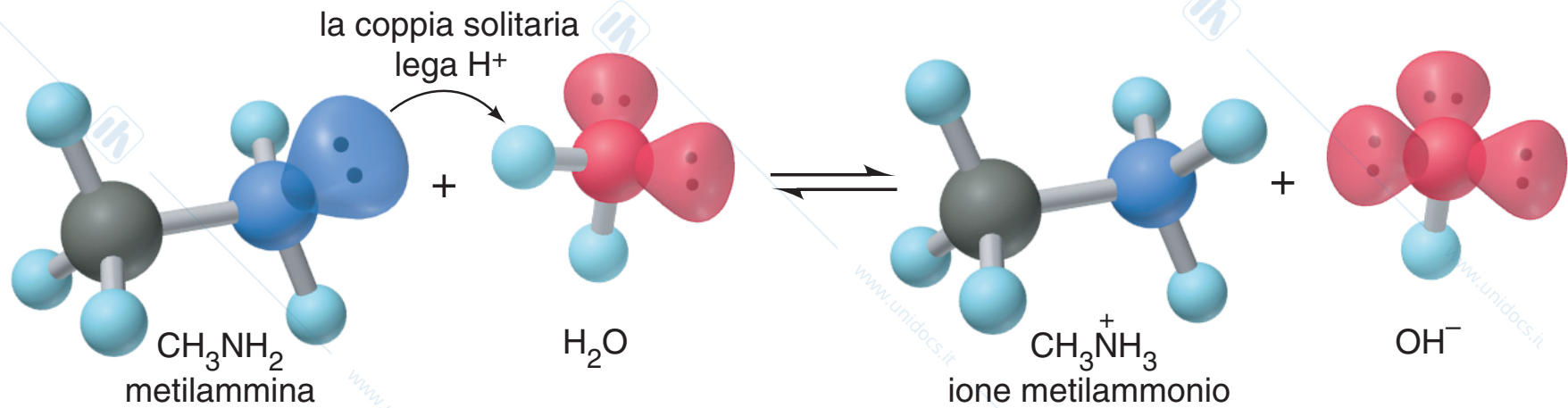
**Quanto più una base è debole tanto più è forte il suo acido coniugato**



# Trasferimento protonico come caratteristica essenziale di una reazione acido-base di Brønsted-Lowry

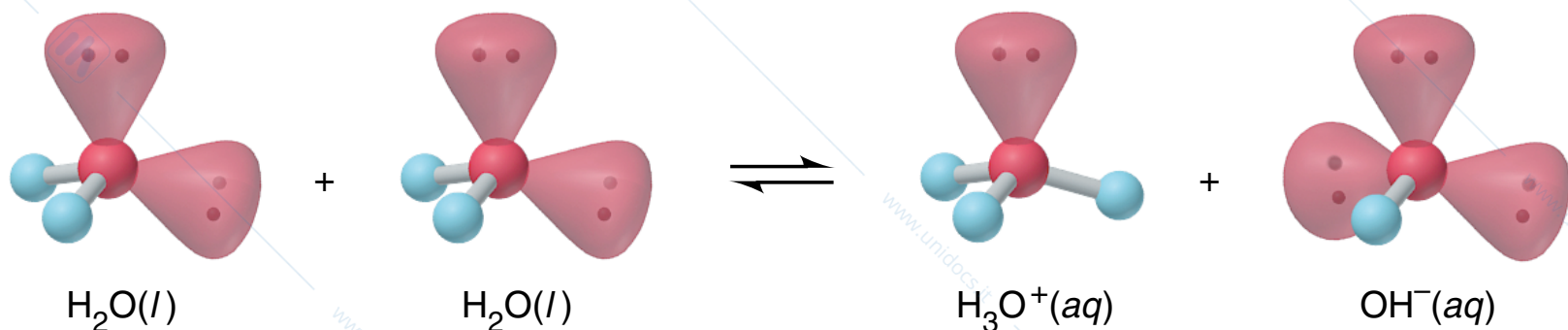


## Estrazione di un protone dall'acqua per opera della metilammina



- Nella teoria di Brønsted-Lowry l'acqua può essere sia un acido sia una base
- **anfotere** - specie che possono essere sia acidi sia basi
- **anfiprotiche** – reazioni di trasferimento protonico che coinvolgono specie che si comportano sia da acidi sia da basi

## Autoionizzazione dell'acqua



L'acqua si dissocia lievissimamente in ioni in un processo di equilibrio noto come **autoionizzazione**:



# Il prodotto ionico dell'acqua ( $K_w$ )



$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$K_c [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1,0 \times 10^{-14} \quad (\text{T} = 298 \text{ K})$$

**In acqua pura**

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{1,0 \times 10^{-14}} = 1,0 \times 10^{-7} \quad (\text{T} = 298 \text{ K})$$

***Entrambi gli ioni* sono presenti in tutti i sistemi acquosi.**

# La scala di pH

Una variazione in  $[H_3O^+]$  determina una variazione inversa in  $[OH^-]$ , e viceversa.

$[H_3O^+]$  più alta  $\longrightarrow$   $[OH^-]$  più bassa

$[OH^-]$  più alta  $\longrightarrow$   $[H_3O^+]$  più bassa

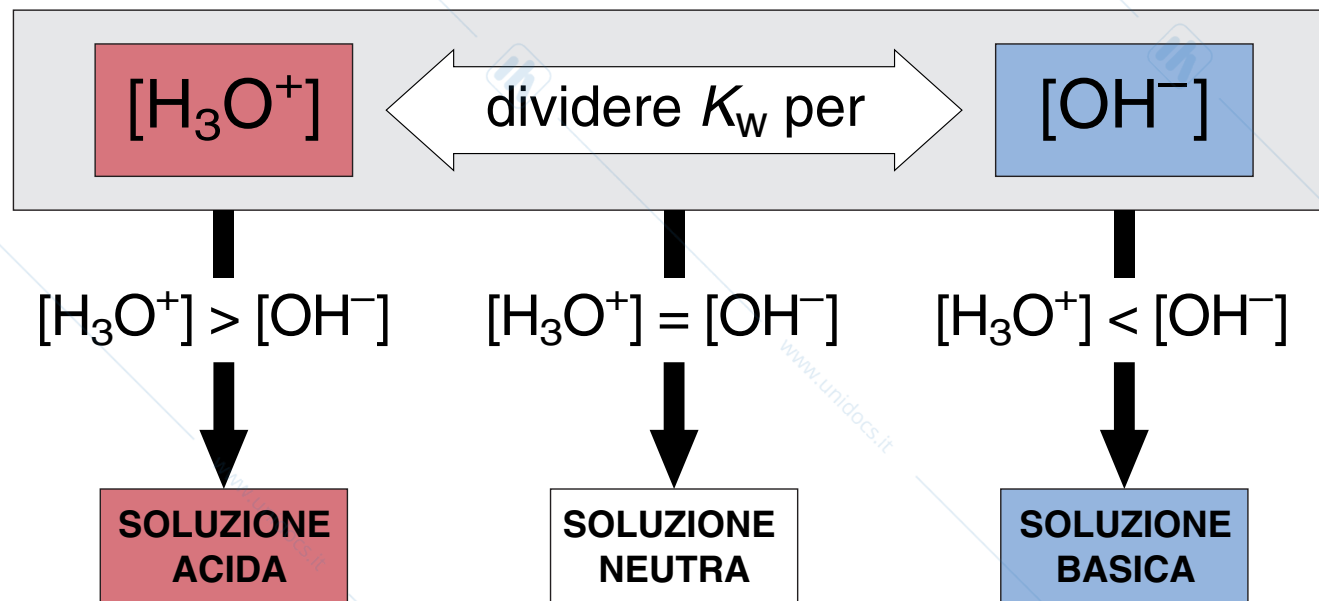
Possiamo definire le soluzioni come “acide” o “basiche” in termini dei valori relativi delle concentrazioni degli ioni  $H_3O^+$  e  $OH^-$ :

In soluzione acida,  $[H_3O^+] > [OH^-]$

In soluzione neutra,  $[H_3O^+] = [OH^-]$

In soluzione basica,  $[H_3O^+] < [OH^-]$

## La relazione tra $[H_3O^+]$ and $[OH^-]$ e l'acidità relativa delle soluzioni



# La scala di pH

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{pOH} = -\log_{10} [\text{OH}^-]$$

**Il pH di una soluzione è una misura della sua acidità:**

<b>In soluzione acida,</b>	<b>pH &lt; 7,00</b>
<b>In soluzione neutra,</b>	<b>pH = 7,00</b>
<b>In soluzione basica,</b>	<b>pH &gt; 7,00</b>

***Maggiore il pH, minore  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  e meno acida (più basica) la soluzione.***

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w = 14.00$$

## Il pH di alcuni liquidi comuni

Campione	Valore pH
Succo gastrico nello stomaco	1,0-2,0
Succo di limone	2,4
Aceto	3,0
Succo di pompelmo	3,2
Succo di arancia	3,5
Urina	4,8-7,5
Acqua esposta all'aria*	5,5
Saliva	6,4-6,9
Latte	6,5
Acqua pura	7,0
Sangue	7,35-7,45
Lacrime	7,4
Latte di magnesia	10,6
Ammoniaca per uso domestico	11,5

\* L'acqua esposta all'aria per un lungo periodo di tempo assorbe  $\text{CO}_2$  atmosferica per formare acido carbonico,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

$$\text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}_3\text{O}^+}$$
$$\text{pH} \cong -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pOH} = -\log_{10} a_{\text{OH}^-}$$
$$\text{pOH} \cong -\log_{10} [\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14,00$$



## La 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 ( $\text{HSO}_4^-$ )	$1,02 \times 10^{-2}$	1,991
Acido nitroso ( $\text{HNO}_2$ )	$7,1 \times 10^{-4}$	3,15
Acido acetico ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )	$1,8 \times 10^{-5}$	4,74
Acido ipobromoso ( $\text{HBrO}$ )	$2,3 \times 10^{-9}$	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  $K_a$**

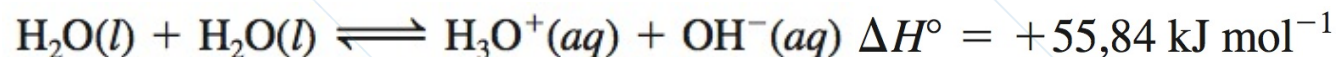
## Le relazioni tra $[H_3O^+]$ , pH, $[OH^-]$ e pOH

	$[H_3O^+]$	pH	$[OH^-]$	pOH
<b>BASICO</b>	$1,0 \times 10^{-15}$	15,00	$1,0 \times 10^1$	-1,00
	$1,0 \times 10^{-14}$	14,00	$1,0 \times 10^0$	0,00
	$1,0 \times 10^{-13}$	13,00	$1,0 \times 10^{-1}$	1,00
	$1,0 \times 10^{-12}$	12,00	$1,0 \times 10^{-2}$	2,00
	$1,0 \times 10^{-11}$	11,00	$1,0 \times 10^{-3}$	3,00
	$1,0 \times 10^{-10}$	10,00	$1,0 \times 10^{-4}$	4,00
	$1,0 \times 10^{-9}$	9,00	$1,0 \times 10^{-5}$	5,00
	$1,0 \times 10^{-8}$	8,00	$1,0 \times 10^{-6}$	6,00
<b>NEUTRO</b>	$1,0 \times 10^{-7}$	7,00	$1,0 \times 10^{-7}$	7,00
<b>ACIDO</b>	$1,0 \times 10^{-6}$	6,00	$1,0 \times 10^{-8}$	8,00
	$1,0 \times 10^{-5}$	5,00	$1,0 \times 10^{-9}$	9,00
	$1,0 \times 10^{-4}$	4,00	$1,0 \times 10^{-10}$	10,00
	$1,0 \times 10^{-3}$	3,00	$1,0 \times 10^{-11}$	11,00
	$1,0 \times 10^{-2}$	2,00	$1,0 \times 10^{-12}$	12,00
	$1,0 \times 10^{-1}$	1,00	$1,0 \times 10^{-13}$	13,00
	$1,0 \times 10^0$	0,00	$1,0 \times 10^{-14}$	14,00
	$1,0 \times 10^1$	-1,00	$1,0 \times 10^{-15}$	15,00

PIÙ BASICO

PIÙ ACIDO

## Dipendenza dalla temperatura di $K_w$ e del pH



Secondo il principio di Le Châtelier, l'equilibrio di un processo endotermico si sposterà nella direzione dei prodotti all'aumentare della temperatura, con un corrispondente incremento della costante di equilibrio.

### Dipendenza dalla temperatura del prodotto ionico dell'acqua ( $K_w$ ) e del pH dell'acqua pura

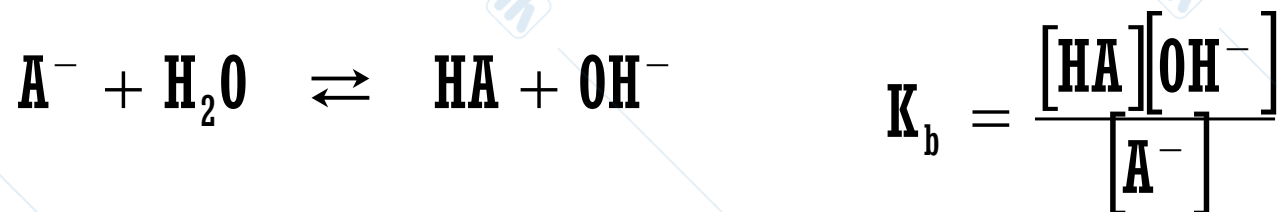
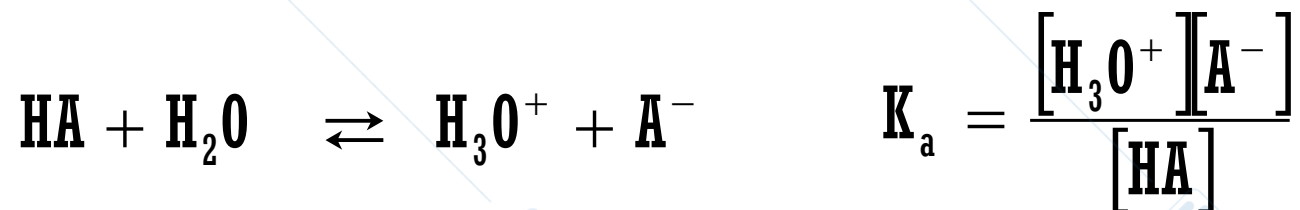
Temperatura (K)	$K_w$	pH dell'acqua neutra
273	$1,14 \times 10^{-15}$	7,47
298	$1,00 \times 10^{-14}$	7,00
313	$2,92 \times 10^{-14}$	6,77
333	$9,61 \times 10^{-14}$	6,51
373	$5,40 \times 10^{-13}$	6,13

# Effetto livellante del solvente

Tutti gli acidi con  $K_a > 10$  avranno identiche concentrazioni di  $H_3O^+$  in acqua, indipendentemente dai valori delle loro  $K_a$

Tutte le basi con  $K_b > 10$  avranno identiche concentrazioni di  $OH^-$  in acqua, indipendentemente dai valori delle loro  $K_b$

## Relazione tra le costanti di ionizzazione degli acidi e delle loro basi coniugate



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

## Forza relativa di alcune coppie coniugate acido-base

Acido	$K_a$	$pK_a$	Base coniugata	$K_b$	$pK_b$
HI (acido iodidrico)*	$\sim 10^{10}$	-10	I <sup>-</sup> (ione ioduro)	$\sim 1 \times 10^{-24}$	24
HBr (acido bromidrico)	$\sim 10^9$	-9	Br <sup>-</sup> (ione bromuro)	$\sim 1 \times 10^{-23}$	23
HCl (acido cloridrico)*	$\sim 1 \times 10^6$	-6	Cl <sup>-</sup> (ione cloruro)	$\sim 1 \times 10^{-20}$	20
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (acido solforico)*	$\sim 1 \times 10^3$	-3	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (ione idrogenosolfuro)	$\sim 1 \times 10^{-17}$	17
HNO <sub>3</sub> (acido nitrico)*	$\sim 1 \times 10^2$	-2	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ione nitrato)	$\sim 1 \times 10^{-15}$	15
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (ione idrossonio)	1	0,00	H <sub>2</sub> O (acqua)	$1,0 \times 10^{-14}$	14,00
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (ione idrogenosolfato)	$1,3 \times 10^{-2}$	1,89	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (ione solfato)	$7,7 \times 10^{-13}$	12,11
HF (acido fluoridrico)	$7,1 \times 10^{-4}$	3,15	F <sup>-</sup> (ione fluoruro)	$1,4 \times 10^{-11}$	10,85
HNO <sub>2</sub> (acido nitroso)	$4,5 \times 10^{-4}$	3,35	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (ione nitrito)	$2,2 \times 10^{-11}$	10,65
HCOOH (acido formico)	$1,7 \times 10^{-4}$	3,77	HCOO <sup>-</sup> (ione formiato)	$5,9 \times 10^{-11}$	10,23
CH <sub>3</sub> COOH (acido acetico)	$1,8 \times 10^{-5}$	4,74	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> (ione acetato)	$5,6 \times 10^{-10}$	9,26
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (ione ammonio)	$5,6 \times 10^{-10}$	9,25	NH <sub>3</sub> (ammoniaca)	$1,8 \times 10^{-5}$	4,75
HCN (acido cianidrico)	$4,9 \times 10^{-10}$	9,31	CN <sup>-</sup> (ione cianuro)	$2,0 \times 10^{-5}$	4,69
H <sub>2</sub> O (acqua)	$1,0 \times 10^{-14}$	14,00	OH <sup>-</sup> (ione idrossido od ossidrilico)	1	0,00
NH <sub>3</sub> (ammoniaca)	$\sim 1,0 \times 10^{-34}$	34	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup> (ione ammidico)*	$\sim 1,0 \times 10^{20}$	-20