

Nella prima reazione abbiamo un acido che reagisce con acqua, per dare la sua base coniugata.

A questa reazione è associata una  $K_a$ = costante di ionizzazione acida (vedi formula).

La base coniugata dell'acido reagirebbe in soluzione acquosa per riformare l'acido originale, come indicato nella seconda reazione. La base coniugata dell'acido, che una volta che si è liberata, può reagire con l'acqua (che a questo punto si comporta da acido, visto che appunto è un'una molecola anfotera, che quindi può comportarsi sia da acido che da base). Quindi la base coniugata reagisce con l'acqua che porta alla formazione di  $\text{OH}^-$  e di  $\text{HA}$ , che è l'acido originale che ha dato origine alla base coniugata.

A questa reazione possiamo associare una  $K_b$ = costante di ionizzazione basica (vedi formula).

Vediamo, infine, che se facciamo il prodotto tra queste due costanti,  $K_a$  e  $K_b$ , otteniamo il prodotto delle concentrazioni molari degli ioni  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  e  $[\text{OH}^-]$ , che è esattamente quello che abbiamo identificato come il prodotto ionico dell'acqua come  $K_w$ .

Quindi abbiamo che  $K_a$  per  $K_b$  deve essere uguale a  $K_w$

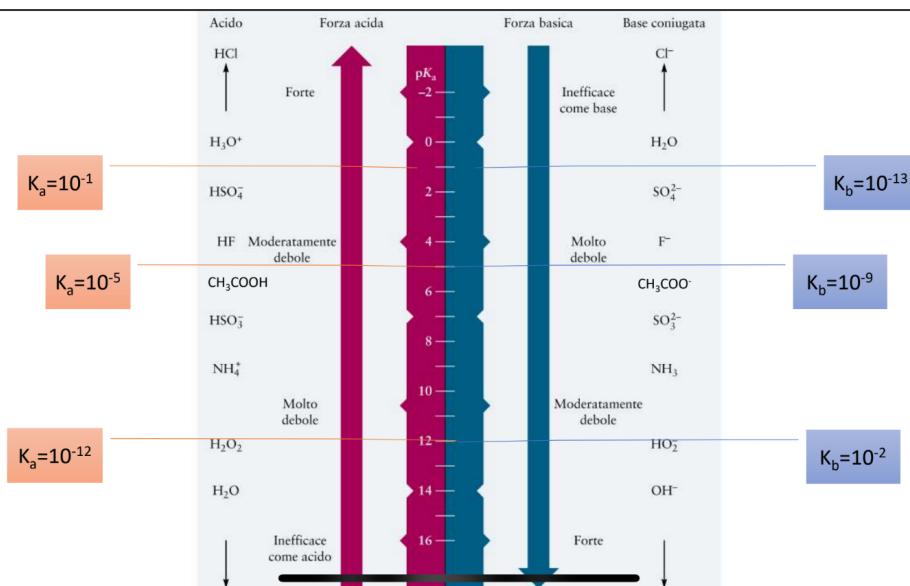
$$K_a K_b = K_w$$

Esiste quindi una relazione per acidi e basi coniugate



Se il prodotto tra  $K_a$  e  $K_b$  deve essere costante ( $K_w$ ), è chiaro che se abbiamo una  $K_a$  molto grande, ovvero una presenza di acidi forti, allora la  $K_b$  deve essere molto molto piccola, e viceversa. Infatti possiamo dire che ad acidi forti corrispondono basi coniugate inefficaci, e viceversa. Ci sono però anche delle  $K_a$  e  $K_b$  che possiamo chiamare intermedie. Allora un acido debole, con una  $K_a$  intermedia, formerà una base debole, con  $K_b$  intermedia.

Guardiamo questo schema per capire la relazione:



Abbiamo un elenco di acidi (sinistra) in cui la forza dell'acido è crescente dal basso verso l'alto e le loro basi coniugate (destra), le cui forze sono crescenti dall'alto al basso.

**La forza della base coniugata è inversamente proporzionale alla forza dell'acido,** quindi più forte è l'acido meno forte sarà la sua base coniugata, se non inefficace.

**Il prodotto tra la  $K_a$  dell'acido e la  $K_b$  della base deve sempre dare il prodotto ionico dell'acqua. ( $10^{-14}$ ).**

Esempio: se andiamo ad acidi un pochino deboli, tipo con una  $K_a 10^{-1}$ , dove l'acido è debole, ma tuttavia tra i più deboli è uno dei più forti, la sua base coniugata invece sarà una base debolissima ( $10^{-13}$ ) perché  $K_a \times K_b = K_w$  ( $10^{-1} \times 10^{-13} = 10^{-14}$ ).

C'è, quindi un'**inversione di comportamento tra l'acido e la sua base coniugata**, quindi:

- acidi forti, o comunque moderatamente forti, danno origine a basi coniugate fortemente deboli, se non inefficaci,
- acidi moderatamente deboli danno origine a basi moderatamente deboli
- acidi molto deboli danno origine a basi abbastanza deboli (non troppo deboli).

Nel grafico è espressa anche la scala del  $pK_a$  (NB! fare il p di qualcosa, vuol dire calcolare il -log). Se a sinistra e a destra dell'uguale faccio il -log, vedo che:

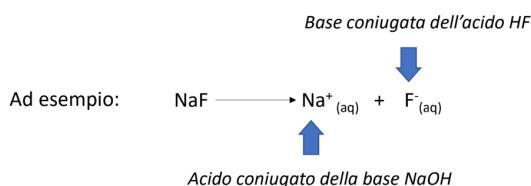
$$-\log(K_a K_b) = -\log K_w$$

$$-\log K_a - \log K_b = -\log K_w$$

$$pK_a + pK_b = pK_w = 14$$

## PROPRIETA' ACIDO-BASE DI IONI E SALI

Quando queste basi coniugate o acidi coniugati non derivano dalla dissociazione o ionizzazione di un acido in acqua, ma, invece, derivano dalla dissociazione o ionizzazione di un sale sciolto in acqua cosa succede?



Per valutare le proprietà acido-base del sale dobbiamo valutare individualmente le proprietà Acido/Base degli ioni in cui si dissocia.

**Un sale è composto da un catione e da un anione.** Questi in acqua dissociano nei loro ioni costituenti, che possono a loro volta avere un comportamento acido o basico, quindi la **soluzione acquosa di un sale può avere un pH acido, basico o neutro in funzione di quali sono gli ioni coinvolti e dispersi nella soluzione acquosa.**

Vediamo l'esempio di NaF che dissocià in  $\text{Na}^+$  e  $\text{F}^-$  in soluzione acquosa.

$\text{Na}^+$  è l'acido coniugato della base forte NaOH, la quale in soluzione acquosa forma  $\text{Na}^+$  e  $\text{OH}^-$ .

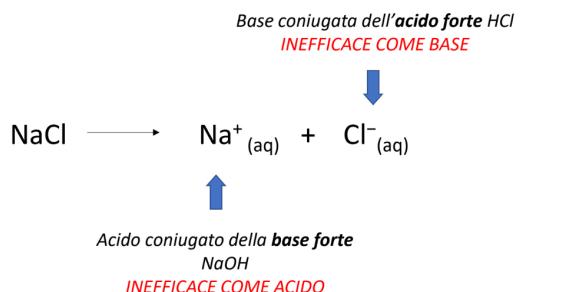
$\text{F}^-$  è la base coniugata dell'acido debole HF (acido fluoridrico), quindi ci aspettiamo che abbia un comportamento a sua volta debole.

$\text{Na}^+$  è l'acido coniugato di una base forte, quindi ci aspettiamo che abbia un comportamento acido inefficiente, ovvero non è in grado di reagire con l'acqua per forzare la formazione di  $\text{NaOH}$ . Mentre  $\text{F}^-$  può reagire con un acido, come l'acqua, per portare alla formazione dell'acido da cui ha avuto origine ( $\text{HF}$ ).

**Per valutare le proprietà acido/base del sale (e quindi della soluzione) dobbiamo valutare individualmente le proprietà acido/base dei singoli ioni in cui si dissocia.**

Qui mi aspetto che  $\text{F}^-$  dia un carattere basico alla mia soluzione acquosa.

## SALI CHE PROVENGONO DA ACIDI E BASI FORTI



ACIDI E BASI CONIUGATI DI BASI E ACIDI FORTI NON REAGISCONO CON  $\text{H}_2\text{O}!!$

Il pH della soluzione salina corrisponderà al pH dell'acqua  $\rightarrow$  pH 7

$\text{NaCl}$ , dalla quotidianità, sappiamo che origina una soluzione neutra. Il sale  $\text{NaCl}$ , infatti, si dissocia negli ioni  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ .

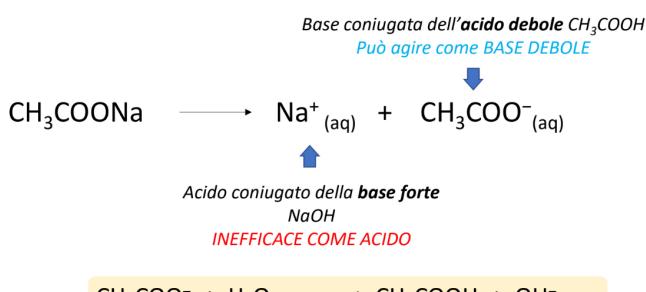
$\text{Na}^+$  è acido coniugato della base  $\text{NaOH}$  (base forte)  $\rightarrow$   $\text{Na}^+$  è un acido inefficiente.

$\text{Cl}^-$  è la base coniugata dell'acido  $\text{HCl}$  (acido forte)  $\rightarrow$   $\text{Cl}^-$  è base inefficiente.

Essendo entrambi i ioni inefficienti non reagiranno con l'acqua nella formazione di  $\text{NaCl}$ , e quindi saranno solo ioni spettatori.

Il pH di questa soluzione sarà il pH dell'acqua, ovvero 7 (neutro).

## SALI CON ANIONI CHE PROVENGONO DA ACIDI DEBOLI



Il pH della soluzione sarà basico ( $\text{pH} > 7$ ) !!

In presenza di sali che liberano anioni di acidi deboli, come l'acetato di sodio (esempio sopra), vediamo che in soluzione porta alla formazione di:

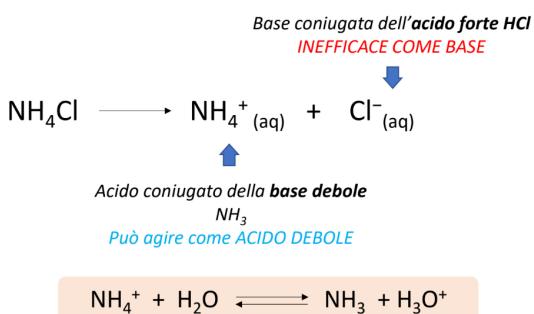
- $\text{Na}^+$  è acido coniugato della base  $\text{NaOH}$  (base forte)  $\rightarrow$   $\text{Na}^+$  è un acido inefficiente
- $\text{CH}_3\text{COO}^-$  è la base coniugata dell'acido  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (acido debole)  $\rightarrow$   $\text{CH}_3\text{COO}^-$  è base debole

$\text{Na}^+$  rimane quindi spettatore e non contribuisce al pH soluzione, ma  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  in soluzione aquosa può reagire. Quindi la base coniugata di un acido debole ci aspettiamo che abbia un comportamento basico debole e che insieme all'acqua (che a questo punto si comporta da acido) possa formare l'acido originale da cui ha avuto origine.

Ci aspettiamo, inoltre, che questa reazione abbia un **pH basico**, dato che è presente una **base debole tra gli ioni in cui dissocia questo sale**.

Gli ioni  $\text{OH}^-$  che si formano alla fine meno vanno ad aumentare la concentrazione nella mia soluzione, questo porta al cambiamento del  $\text{pOH}$ , dal quale poi possiamo calcolare il pH, che a questo punto, sappiamo che risulterà basico.

## SALI CON CATIONI CHE PROVENGONO DA BASI DEBOLI



Il pH della soluzione sarà acido ( $\text{pH} < 7$ ) !!

In questo caso, invece, il cloruro di ammonio in soluzione porta alla formazione di:

- $\text{NH}_4^+$  è l'acido coniugato della base  $\text{NH}_3$  (base debole)  $\rightarrow \text{NH}_4^+$  è acido debole
- $\text{Cl}^-$  è la base coniugata dell'acido  $\text{HCl}$  (acido forte)  $\rightarrow \text{Cl}^-$  è base inefficace

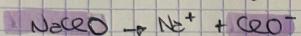
$\text{Cl}^-$  rimane quindi spettatore e non contribuisce al pH soluzione, mentre  $\text{NH}_4^+$  è un acido debole. Tale acido debole può contribuire al pH della soluzione, perché può reagire con l'acqua (che si comporta da base) della mia soluzione per portare alla formazione della base che ha dato origine al mio acido coniugato e a  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Lo sviluppo di cationi idrossonio mi andrà a contribuire al pH della mia soluzione.

Quindi abbiamo un eccesso di ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$ , per cui mi aspetto che il mio **pH sia acido**.

Esercizio:

Esercizi:

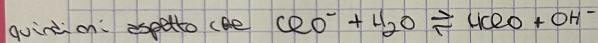
Svolge il pH di sol. ag. 0,1 molare di NaClO, sapendo che  $K_a \text{ di HClO} \approx 2,0 \cdot 10^{-8}$



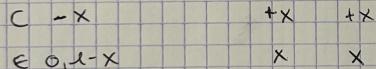
ipoclorito  
di sodio

acido  
mettitrile,  
perché è  
l'acido  
coniugato d'  
una base forte

basse coniugata  
del cloro debole  
 $\text{HClO} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  comportamento  
basico debole,  
può quindi regnare



I 0,1



Il coefficiente sterchiometrico d'NaClO e ClO<sup>-</sup> è uguale (=1),  
per cui la concentrazione molare è lo stesso

$$K_b = \frac{[\text{HClO}][\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]} = \frac{x^2}{0,1-x} = \frac{x^2}{0,1} \quad \left[ \begin{array}{l} c > 0,1 \text{ M} \\ K_b < 10^{-4} \end{array} \right] \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{L} \times \text{si può} \\ \text{tralasciare} \end{array} \right.$$

$$K_b \text{ HClO} = 2,0 \cdot 10^{-8} \Rightarrow K_b \cdot K_b = K_w \text{ per cui } K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{2,0 \cdot 10^{-8}} =$$

$$K_b = \frac{x^2}{0,1} \Rightarrow x = \sqrt{0,1 \cdot K_b} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad \left\{ \begin{array}{l} x = [\text{OH}^-] \\ = 3,4 \cdot 10^{-7} \end{array} \right.$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 3,73$$

$$\text{pH} = 14 - 3,73 = 10,26 = \text{è basica}$$

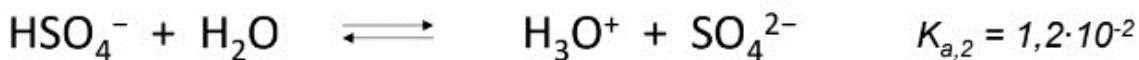
## ACIDI POLIPROTICI

Si chiamano poliprotici gli acidi in grado di dare equilibri di ionizzazione successivi dovuti alla presenza di due idrogeni all'interno della nostra molecola (quindi i protoni o gli ioni H<sup>+</sup> che questo acido è in grado di donare sono due). Un esempio è l'acido solforico H<sub>2</sub>SO<sup>4</sup>, un acido forte:

*Prima ionizzazione:*



*Seconda ionizzazione:*



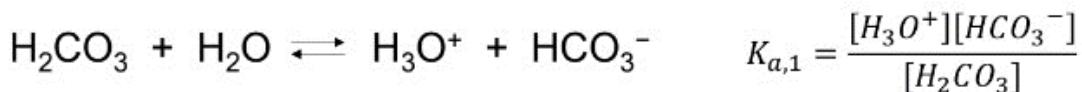
→ Nella prima ionizzazione l'acido solforico reagisce con l'acqua, che si comporta da base e accetta un protone trasformandosi in H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, mentre l'acido solforico, che cede uno ione H<sup>+</sup>, si trasforma nell'idrogeno sulfato HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

→ Nella seconda ionizzazione abbiamo HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> che possiede ancora un H che può essere ceduto all'acqua, che anche in questo caso si comporta da base e otterrà SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, un anione carico negativamente. A questa seconda ionizzazione è associata una  $K_a = 1,2 \cdot 10^{-2}$ , che ci sta ad indicare che SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> è un acido debole.

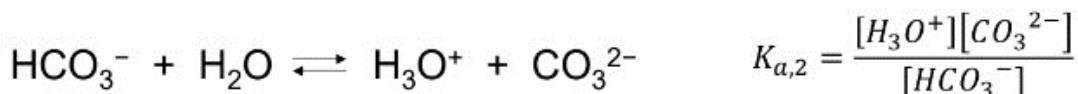
Nella prima ionizzazione acido solforico è un acido forte, quindi la reazione è a completamento, cioè un protone viene completamente trasferito all'acqua (andrebbe solo una freccia, verso destra); nella seconda si comporta come acido debole.

Un altro esempio è l'acido carbonico H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> che ha due H da poter cedere in due fasi

*Prima ionizzazione:*



*Seconda ionizzazione:*



→ Nella prima ionizzazione abbiamo la formazione dell'idrogeno carbonato, carico negativamente.

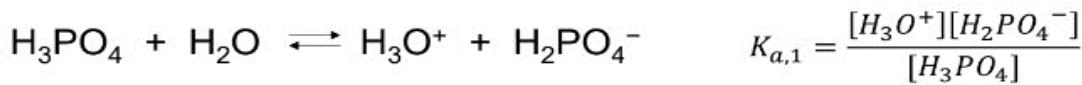
→ Nella seconda ionizzazione l'idrogeno carbonato perde il secondo idrogeno e porta alla formazione del carbonato CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

A ciascuna di queste ionizzazioni è associata una  $K_a$ , in particolare una  $K_{a,1}$  per la prima ionizzazione e una  $K_{a,2}$  per la seconda ionizzazione; le due  $K_a$  sono diverse, sia nella formula che numericamente, perché sono diverse le specie che entrano in gioco. Le due  $K_a$  ci daranno informazioni su quanto sia forte o debole l'acido che stiamo considerando, in ciascuna delle ionizzazioni successive.

Un altro esempio è l'acido fosforico  $H_3PO_4$  in cui abbiamo tre idrogeni, quindi, possiamo avere tre ionizzazioni a ciascuno dei quali sarà associata una K, che mi daranno informazioni sull'acido che sto considerando:

- $K_{a,1}$  da info sulla forza di  $H_2PO_4^-$
- $K_{a,2}$  da info sulla forza di  $HPO_4^{2-}$
- $K_{a,3}$  da info sulla forza del fosfato  $PO_4^{3-}$

*Prima ionizzazione:*



*Seconda ionizzazione:*



*Terza ionizzazione:*



Se mettiamo a confronto  $K_{a,1}$ ,  $K_{a,2}$ ,  $K_{a,3}$  vediamo che:

## Acidi Poliprotici e costanti di ionizzazione

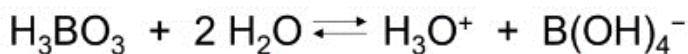
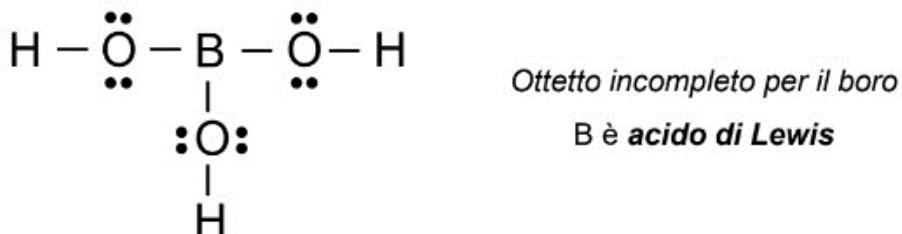
Nome (formula)	Struttura	Modello molecolare	$K_{a,1}$	$K_{a,2}$	$K_{a,3}$
Acido solforico ( $H_2SO_4$ )	$O=S(OH)_2$		Forte	$1.2 \times 10^{-2}$	
Acido ossalico ( $H_2C_2O_4$ )	$HO-C(=O)-C(=O)-OH$		$6.0 \times 10^{-2}$	$6.1 \times 10^{-5}$	
Acido solforoso ( $H_2SO_3$ )	$HO-S(OH)_2$		$1.6 \times 10^{-2}$	$6.4 \times 10^{-8}$	
Acido fosforico ( $H_3PO_4$ )	$HO-P(OH)_3$		$7.5 \times 10^{-3}$	$6.2 \times 10^{-8}$	$4.2 \times 10^{-13}$
Acido citrico ( $H_3C_6H_5O_7$ )	$HO-C(=O)-CH_2-C(OH)(C=O)-CH_2-C(=O)-OH$		$7.4 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-5}$	$4.0 \times 10^{-7}$

- L'acido solforico è un acido diprotico, perché ha solo due protoni da cedere nelle ionizzazioni successive; nella sua prima ionizzazione va a completamento, quindi è un acido forte, mentre nella seconda è un acido debole, ma vista la sua  $K_a$  lo definiamo moderatamente debole.
- L'acido ossalico ha due H<sup>+</sup> da poter cedere in due ionizzazioni successive: alla prima ionizzazione è associata una  $K_a = 6,0 \cdot 10^{-2}$ , quindi avremo un acido moderatamente debole; mentre nella seconda ionizzazione avremo  $K_a = 6,0 \cdot 10^{-5}$ , quindi avremo un acido debole.
- L'acido solforoso ha due H<sup>+</sup> da poter cedere in due ionizzazioni successive: alla prima ionizzazione è associata una  $K_a = 1,6 \cdot 10^{-2}$ ; mentre nella seconda ionizzazione avremo  $K_a = 6,4 \cdot 10^{-8}$ , quindi avremo un acido debole.
- L'acido fosforico ha  $K_{a,1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_{a,2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_{a,3} = 4,2 \cdot 10^{-13}$  quindi l'idrogeno fosfato è un acido fortemente debole. Così come l'acido citrico.

Vediamo che c'è un andamento di queste costanti  $K_a$ , dove la prima costante va sempre diminuendo nelle ionizzazioni successive. L'intensità della forza del mio acido va diminuendo con il progredire delle ionizzazioni.

C'è **un'eccezione**: in questo caso il boro, essendo un acido di Lewis ha l'ottetto incompleto, per cui al boro si lega una quarta molecola d'acqua e il protone H<sup>+</sup> che viene ceduto è quello della molecola d'acqua che si va a legare al boro per completare il suo ottetto.

**Eccezione:** Acido borico H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> è acido *monoprotico*!



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}(\text{OH})_4^-]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]}$$

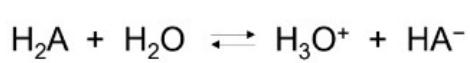
**NB** tutti gli acidi e basi di Lewis non li tratteremo nei nostri esercizi!

#### Calcolo del pH degli acidi poliprotici ed effetto della $K_a$

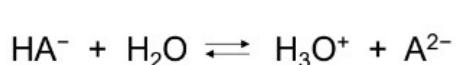
Negli acidi poliprotici la prima ionizzazione porta alla formazione di un anione e la carica negativa che si viene a formare su questa specie trattiene più fortemente l'idrogeno, che nella seconda ionizzazione l'acido potrebbe cedere. Il legame che c'è tra H e A<sup>-</sup> nell'anione è più forte del legame tra H<sub>2</sub>A, perché l'idrogeno è più fortemente trattenuto dalla carica negativa. Quindi, mentre il primo idrogeno viene ceduto con una certa facilità (Ka,1 corrispondono sempre ad acidi forti o acidi moderatamente deboli), il secondo idrogeno viene ceduto con più difficoltà perché appunto trattenuto dalla carica negativa (la Ka,2 corrisponde ad acidi deboli). Questo è il motivo per cui l'acido HA<sup>-</sup> è un acido sempre più debole rispetto all'acido originale. La seconda e la terza ionizzazione sono sempre più difficili perché abbiamo sempre più cariche negative (es. acido fosforico che abbiamo visto negli esempi sopra).

**NB** → la costante acida della seconda ionizzazione è sempre molto più piccola della prima perché appunto la prima ionizzazione è sempre più facile delle seguenti.

## pH DI ACIDI POLIPROTICI



$$K_{a,1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$



$$K_{a,2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

La carica negativa formatasi nella prima ionizzazione fa sì che il secondo idrogeno sia più fortemente legato e quindi la seconda ionizzazione più difficile.

$$K_{a,1} \gg K_{a,2}$$

Considero la prima ionizzazione

Nella prima ionizzazione  $\text{H}_2\text{A}$  cede un protone ad  $\text{H}_2\text{O}$ , che si trasforma in  $\text{H}_3\text{O}^+$ ; e  $\text{H}_2\text{A}$  rimane  $\text{HA}^-$ . È un equilibrio di ionizzazione, quindi costruiamo la tabella ICE/IVE. Abbiamo una certa concentrazione dell'acido all'inizio. Essendo un acido debole, una piccola quantità  $x$  (tanto più piccola quanto più debole è l'acido) dell'acido reagirà con l'acqua, per portare alla formazione di  $x \text{ H}_3\text{O}^+$  e  $x \text{ HA}^-$ . A questo equilibrio di ionizzazione

	$\text{H}_2\text{A}$	$+ \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}_3\text{O}^+$	$+ \text{HA}^-$
inizio)	$C_A$			/	/
variazione)	$-x$			$+x$	$+x$
equilibrio)	$C_A - x$			$x$	$x$

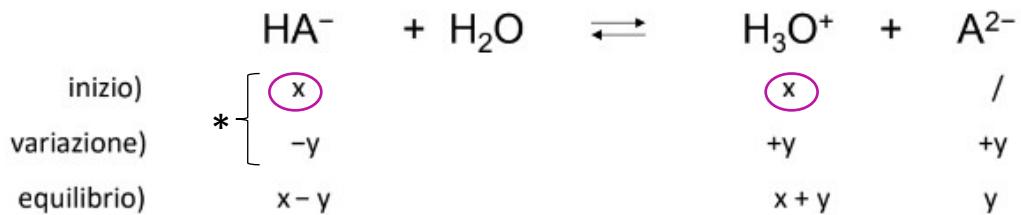
$$K_{a,1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \frac{x^2}{C_A - x} \approx \frac{x^2}{C_A}$$

$$x = \sqrt{K_a C_A}$$

A questo punto se ci troviamo nelle condizioni in cui abbiamo la concentrazione dell'acido maggiore di 0,001 M e una costante di ionizzazione acida minore di  $10^{-4}$ , allora possiamo trascurare il  $-x$  al denominatore. Siamo in presenza di un acido molto debole e di una concentrazione di questo acido abbastanza alta. La quantità di acido debole che si consuma nella reazione ( $-x$ ) è poca rispetto alla concentrazione dell'acido. Quindi posso trascurare il  $-x$  rispetto a  $C_A$ , e ridurre l'equazione di secondo grado ad un'equazione di primo grado.

In questo caso l'acido che si viene a formare è ancora in grado di cedere un altro protone  $H^+$ , per cui la reazione va avanti, avremo una seconda ionizzazione:  $HA^-$  può quindi reagire con l'acqua, per portare alla formazione di altri ioni  $H_3O^+$  e l'anione  $A^{2-}$ .

Considero la seconda ionizzazione:



$$K_{a,2} = \frac{[H_3O^+][A^{2-}]}{[HA^-]} = \frac{(x+y) \cdot y}{x-y} \approx \frac{(x) \cdot y}{x} \approx y \quad y \ll x$$

→ A questo punto le nostre concentrazioni iniziali sono diverse da quelle precedenti. Perché ho una certa concentrazione  $x$  di  $HA^-$  (data dalla prima ionizzazione si è formato tanto  $HA^-$ , quanto  $H_2A$  si è consumato) e ho anche una certa quantità  $y$  di  $H_3O^+$  (deriva sempre dalla prima ionizzazione).

\* Y risulta essere trascurabile rispetto a X poiché è un acido molto più debole nella seconda ionizzazione, per cui la quantità di acido che reagisce e che mi porta alla formazione di  $H_3O^+$  e  $A^{2-}$  è trascurabile rispetto alla sua concentrazione iniziale, che è dovuta alla prima ionizzazione. Ci risulterà che la costante di equilibrio della seconda ionizzazione è uguale a  $y$ , cioè uguale alla variazione e alla concentrazione di  $A^{2-}$  che si viene a formare.

A questo punto il pH, che è uguale al  $-\log[H_3O^+]$  sarebbe  $-\log(x+y)$ . Poiché, come abbiamo appena dimostrato,  $y$  è uguale alla  $K_{a,2}$ , e poiché la  $K_{a,2}$  è molto molto piccola rispetto alla  $K_{a,1}$  allora posso trascurare la  $K_{a,2} = (y)$  rispetto a  $x$ . Quindi il pH di un acido poliprotico è sarebbe  $-\log(x)$ , quindi quasi esclusivamente determinato dalla prima ionizzazione.

$$pH = -\log(x+y) \approx -\log(x+K_{a,2}) \quad \text{poiché } K_{a,2} \text{ molto piccola}$$

$$pH \approx -\log x$$

**Il pH di un acido poliprotico è praticamente determinato dalla prima ionizzazione**

**NB** → quando vi trovate di fronte ad un acido poliprotico che possa avere due o più ionizzazioni, il pH lo potete calcolare semplicemente considerando la prima ionizzazione, perché essendo la seconda e la terza ionizzazione sempre molto più piccola della prima, praticamente il loro contributo al pH è trascurabile.

#### SALI CON ANIONI DI ACIDI POLIPROTICI

Possiamo avere dei sali provenienti da anioni di acidi poliprotici, come nel caso dell'idrogeno carbonato di potassio ( $KHCO_3$ ). Esso dissocia in ioni  $K^+$  e  $HCO_3^-$ . Sappiamo che  $K^+$  è acido inefficace, perché acido

coniugato di una base forte ( $KOH$ ), mentre  $HCO_3^-$  è sia l'acido coniugato della base debole  $CO_3^{2-}$ , ma è anche la base coniugata dell'acido debole  $H_2CO_3$ .

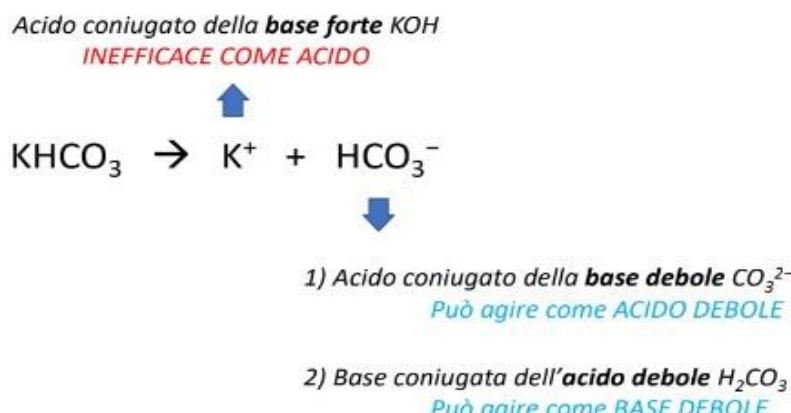
Nella seguente reazione vediamo che  $HCO_3^-$  è l'acido coniugato della base debole  $CO_3^{2-}$ , ma è anche la base coniugata dell'acido debole  $H_2CO_3$ .

Ci chiediamo dunque  $HCO_3^-$  si comporta da acido o da base? Quindi in una soluzione di un sale che possiede  $HCO_3^-$  come anione, esso contribuirà al pH della soluzione aumentandolo o diminuendolo? Negli acidi poliprotici, come facciamo a definire se la specie intermedia anionica si comporta da acido o da base?

- Se si comporta da acido vuol dire che va avanti con la seconda ionizzazione.
- Se si comporta da base vuol dire che riporta l'equilibrio a spostarsi verso sinistra nella formazione di  $H_2CO_3$ .

## SALI CON ANIONI DI ACIDI POLIPROTICI

Prendiamo per esempio il seguente sale in soluzione acquosa:  $KHCO_3$



Come lo stabilisco? Guardando la  $K_a$ :

1) *Acido coniugato della base debole  $CO_3^{2-}$   
Può agire come ACIDO DEBOLE*



$$K_{a,2} = 4,7 \cdot 10^{-11}$$

} Se  $HCO_3^-$  si comporta da acido debole, forma un acido molto debole (indicato da  $K_a$  molto piccola)

2) *Base coniugata dell'acido debole  $H_2CO_3$   
Può agire come BASE DEBOLE*



$$K_{b,1} = \frac{K_w}{K_{a,1}} = \frac{10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-4}} = 2,2 \cdot 10^{-8}$$

} se  $HCO_3^-$  si comporta da base debole, riforma l'acido originario.

$$K_{b,1} >> K_{a,2} \quad \rightarrow \quad HCO_3^- \text{ è una base debole!!}$$

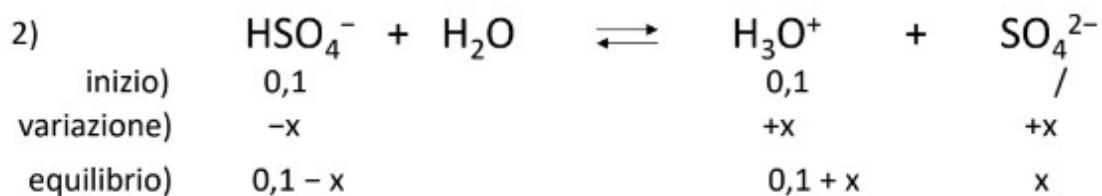
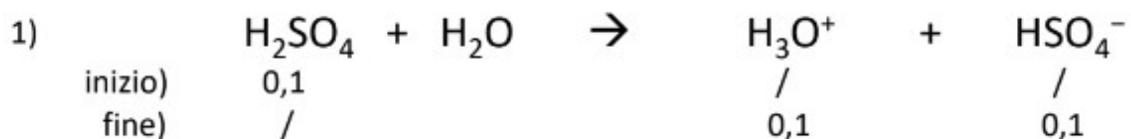
Dal momento in cui la  $K_{b,1}$  è molto maggiore della  $K_{a,2}$ ,  $HCO_3^-$  allora si comporterà come base e lo vediamo mettendo a confronto la  $K_a$  con la  $K_b$ .

È quindi più facile che avvenga la ionizzazione basica rispetto a quella acida ( $HCO_3^-$  è più basico che acido).

### Esercizio

*Calcolare il pH di una soluzione 0,1 M di acido solforico ( $H_2SO_4$ ,  $K_{a,2} = 1,1 \cdot 10^{-2}$ ).*

$$C_A = 0,1 \text{ M}$$



$$K_{a,2} = \frac{[H_3O^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = \frac{(0,1 + x) \cdot x}{0,1 - x}$$

$$0,1x + x^2 = 0,0011 - 0,011x$$

$$x^2 + 0,111x - 0,0011 = 0$$

$$x = \frac{-0,111 \pm \sqrt{0,111^2 + 4 \cdot 0,0011}}{2} = 0,009$$

$$[H_3O^+] = 0,1 + 0,009 = 0,109 \text{ M}$$

$$pH = -\log(0,109) = 0,96$$

In questo caso non abbiamo trascurato la seconda ionizzazione perché abbiamo un acido non debolissimo; tuttavia, se avessimo trascurato la seconda ionizzazione il pH sarebbe stato uguale a 1, molto simile al nostro risultato.

Nel seguente esempio, invece, la seconda ionizzazione può essere trascurata e considerare solo la prima:

### Esercizio

*Calcolare il pH di una soluzione 0,1 M di acido solforoso ( $H_2SO_3$ ,  $K_{a,1} = 1,3 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_{a,2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$ ).*

$$C_A = 0,1 \text{ M}$$

1)	$H_2SO_3$	+	$H_2O$	$\rightleftharpoons$	$H_3O^+$	+	$HSO_3^-$
	inizio)	0,1			/		/
	variazione)	-x			+x		+x
	equilibrio)	0,1 - x			x		x

$$K_{a,1} = \frac{[H_3O^+][HSO_3^-]}{[H_2SO_3]} = \frac{x^2}{0,1 - x}$$

$$x^2 + 0,013x - 0,0013 = 0$$

$$x = \frac{-0,013 \pm \sqrt{0,013^2 + 4 \cdot 0,0013}}{2} = 0,03$$

2)	$HSO_3^-$	+	$H_2O$	$\rightleftharpoons$	$H_3O^+$	+	$SO_3^{2-}$
	inizio)	0,03			0,03		/
	variazione)	-y			+y		+y
	equilibrio)	0,03 - y			0,03 + y		y

$$K_{a,2} = \frac{[H_3O^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} = \frac{(0,03 + y) \cdot y}{0,03 - y}$$

$$y \approx K_{a,2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$$

$$[H_3O^+] = 0,03 + 6,2 \cdot 10^{-8} \approx 0,03 \text{ M}$$

$$pH = -\log(0,03) = 1,52$$

## MESCOLAMENTO DI ACIDI E DI BASI

Possiamo fare mescolamenti tra acidi e acidi, basi e basi o tra acidi e basi, tenendo sempre conto dell'esistenza di acidi e basi forti e acidi e basi deboli.

Calcoliamo il pH di soluzioni di miscele di acidi e di basi.

Cerchiamo di capire cosa succede quando andiamo a miscelare due acidi forti.

2 ACIDI FORTI

Acido F. + Acido F.

Da cosa sarà determinato il pH di una soluzione di due acidi forti.

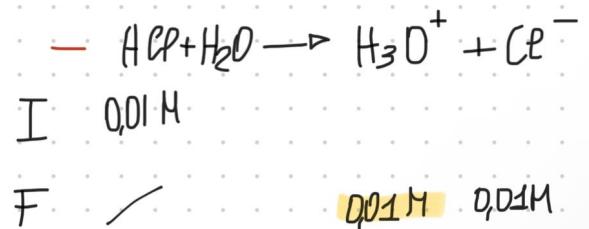
**Quando vengono mescolati due o più acidi forti, tutti gli acidi presenti contribuiscono alla concentrazione di ioni  $H_3O^+$  in soluzione, perciò contribuiscono al pH finale.**

esempio:

$HCl \ 0,01M$        $HClO_4 \ 0,02M$

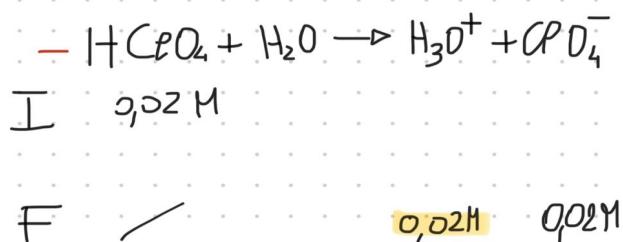
Abbiamo una miscela di acido cloridrico + acido perclorico: **due acidi forti**. In questa miscela sono presenti in diverse concentrazioni.

## ACIDO CLORIDRICO



Abbiamo una reazione **monodirezionale**, che ha un inizio e una fine. La reazione va a **completamento**, quindi tutto HCl si consuma. All'inizio abbiamo una concentrazione 0,1 M, alla fine non avremo più un acido indissociato nella soluzione (perchè acido forte). Avremo quindi formato una concentrazione pari a 0,01 M di  $\text{H}_3\text{O}^+$  e una concentrazione pari a 0,01 M di  $\text{Cl}^-$ , perché i coefficienti stechiometrici sono in rapporto stechiometrico 1:1. Ogni molecola di HCl produce una molecola di  $\text{H}_3\text{O}^+$  e uno ione  $\text{Cl}^-$ .

## ACIDO PERCLORICO



Anche qui abbiamo una reazione monodirezionale che va a completamento. All'inizio abbiamo una concentrazione 0,02 M di  $\text{HClO}_4$ , che si consuma tutto, quindi non avremmo nella soluzione finale dell'acido indissociato. Anche qui i coefficienti stechiometrici sono sempre in rapporto 1:1. Una concentrazione 0,02 M di  $\text{HClO}_4$  produce 0,02 M di  $\text{H}_3\text{O}^+$  e 0,02 M di  $\text{ClO}_4^-$ .

Il pH della soluzione, a questo punto sarà dato da:

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

Dove gli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  provengono dalla dissociazione di  $\text{HCl}$  e  $\text{HClO}_4$ .

Stiamo parlando della somma degli  $\text{H}_3\text{O}^+$  di  $\text{HCl}$  + gli  $\text{H}_3\text{O}^+$  provenienti da  $\text{HClO}_4$ :

$$\text{H}_3\text{O}^+ = (0,01 + 0,02) \text{M} = 0,03 \text{M}$$

$$\begin{aligned}\text{pH} &= -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \\ &= -\log 0,03 = 1,52\end{aligned}$$

Quando mescoliamo **due acidi forti**, saranno **presenti nella soluzione solo in forma ionica dissociata**. Non sarà presente l'acido nella sua forma indissociata.

Entrambi contribuiscono alla concentrazione finale di ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  in soluzione, in funzione della concentrazione molare dell'acido iniziale e in funzione dei rapporti stechiometrici della reazione bilanciata.

esempio 2:

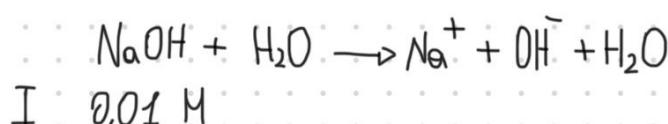
### Miscela di DUE BASI FORTI

Analogamente a quanto è stato detto per le miscele di acidi forti, ci aspettiamo che due basi forti, che si trovano in soluzione solo nella loro forma ionica dissociata, contribuiscano entrambe alla concentrazione finale degli ioni  $\text{OH}^-$ .

2 BASI FORTI

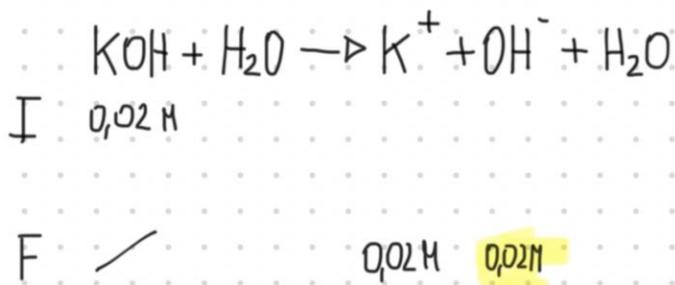
$\text{NaOH}$  0,01 M       $\text{KOH}$  0,02 M

Si combinano in acqua :



F ✓ 0,01 0,01

Alla fine della reazione, tutto l'NaOH sarà stato consumato per la formazione di 0,01 M di Na<sup>+</sup> e 0,01 M di OH<sup>-</sup>  
entrambe reazioni che vanno a completamento. Non c'è forma indissociata nella soluzione finale



Anche in questo caso tutto il KOH viene consumato per formare 0,02 M di K<sup>+</sup> e 0,02 M di OH<sup>-</sup>

Avremo la formazione di OH<sup>-</sup> in entrambe le reazioni, quindi la concentrazione di OH<sup>-</sup> sarà data dalla concentrazione dell'OH<sup>-</sup> derivato dalla dissociazione di NaOH, ovvero 0,01 M, e dalla concentrazione derivata dalla dissociazione di KOH, ovvero 0,02 M

$$[\text{OH}^-] = 0,01 \text{ M} + 0,02 \text{ M} = 0,03 \text{ M}$$

Nota la concentrazione degli ioni OH<sup>-</sup>, ci calcoliamo il pOH di questa soluzione

$$\begin{aligned}\text{pOH} &= -\log [\text{OH}^-] \\ &= -\log 0,03 = 1,52\end{aligned}$$

Successivamente ci calcoliamo il pH, sottraendo da 14 il pOH

$$\text{pH} = 14 - 1,52 = 12,48 \text{ (pH BASICO)}$$

### esempio 3: miscela tra ACIDO FORTE E ACIDO DEBOLE

La concentrazione degli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  è determinata praticamente completamente dall'acido forte, ed è quasi trascurabile il contributo dell'acido debole



HCl si dissocia in soluzione acquosa



I  $0,01 \text{ M}$

F  $/$

$0,01 \text{ M}$



I  $0,02 \text{ M}$

$\Delta$   $0,01 \text{ M}$

C  $-x$

$+x$

$+x$

E  $0,02 \text{ M} - x$

$0,01 + x$

$+x$

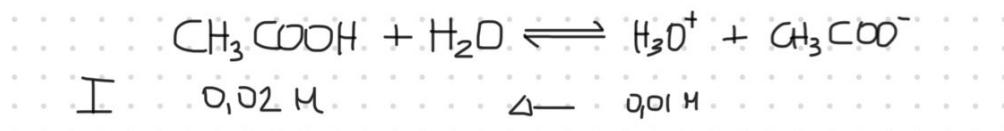
Qui abbiamo un **equilibrio di ionizzazione**.

All'inizio abbiamo una certa concentrazione di acido ( $0,02 \text{ M}$ ) tuttavia nella nostra soluzione è presente una certa quantità di ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$ , provenienti dalla dissociazione dell'acido forte.

Mentre prima gli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  non influivano sulla dissociazione dell'altro acido, qui, essendo in presenza di un acido debole, e quindi di una **reazione reversibile**, la presenza degli ioni comporta una perturbazione dell'equilibrio di ionizzazione.

Quando andiamo a perturbare l'equilibrio aggiungendo un prodotto, la reazione si oppone alla perturbazione per il principio di Le Chatelier cercando di consumare l'eccesso di prodotto e portando la reazione ad un nuovo equilibrio attraverso la creazione di nuovi reagenti. L'equilibrio viene spostato verso la formazione di reagenti.

Il fatto che ci sia già nella soluzione una certa quantità di ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  dovuta alla ionizzazione di HCl in soluzione, fa sì che la reazione dell'acido debole sia fortemente spostata verso la formazione dei reagenti perché è già presente nel sistema di reazione uno dei prodotti della reazione stessa dell'acido debole.



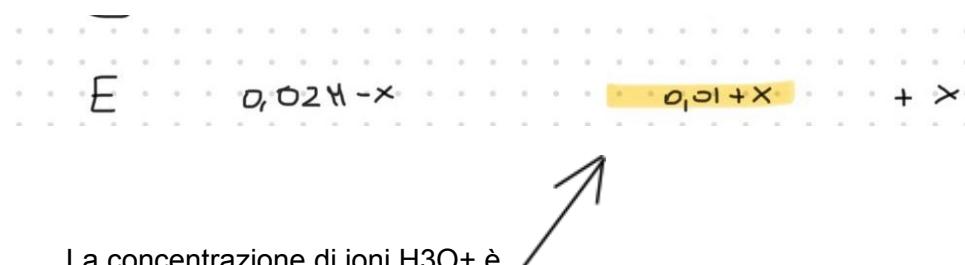
Ciò vuol dire che la reazione avviene in entrambi i versi ma fortemente spostata verso la formazione dei reagenti.



Quindi è trascurabile la quantità di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  che porterà alla formazione di  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

Definiamo comunque una certa quantità di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  come  $-x$ , poiché per raggiungere l'equilibrio deve consumarsi per formare  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , quindi rispettivamente  $+x$  e  $+x$ .

All'equilibrio troviamo questo:



La concentrazione di ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  è

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,01 + x$$

|      ↗ Trascurabile

$$= 0,01$$

x= fortemente trascurabile, perché

1. è un acido debole perciò dissocia poco in soluzione rispetto alla sua concentrazione iniziale
2. c'è già una certa quantità di prodotto nella reazione e quindi l'equilibrio è spostato nella formazione dei reagenti.

x= quantità piccola.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,01 = 2$$

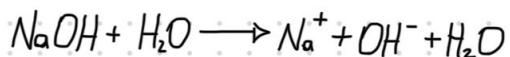
#### esempio 4: miscela di BASE FORTE E BASE DEBOLE

BASE F. + BASE D.



Ci aspettiamo che il contributo alla concentrazione degli OH- sia determinato dalla base forte.

NaOH in soluzione non porta ad un equilibrio di ionizzazione ma abbiamo una reazione di completamento.



I  $0,01\text{M}$

F  $\cancel{/}$   $0,01\text{M}$   $0,01\text{M}$