

### Acidi diprotici forti

Con questo termine si indicano gli acidi diprotici che sono dissociati totalmente in prima dissociazione e solo parzialmente in seconda dissociazione come l'  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



$$1) \quad K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

$$2) \quad K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$3) \quad C_a = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$4) \text{ c.e.n. } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

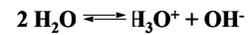
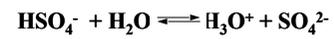
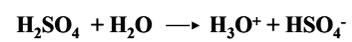
Dalla 1) e dalla 3) si ottengono:

$$[\text{HSO}_4^-] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] C_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_2}} \quad [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{C_a K_{a_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_2}}$$

quindi sostituendo nella 4) si ha:

$$5) \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] C_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_2}} + 2 \frac{C_a K_{a_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_2}} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

### Acido diprotico forte



$$1) \quad K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

$$2) \quad K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$3) \quad C_a = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$4) \text{c.e.n.} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

$$5) \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] C_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_2}} + 2 \frac{C_a K_{a_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_2}} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

**Equazione esatta per il calcolo della  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  equaz. di III° grado.**

Dall'equazione 4) si può notare che la soluzione è acida quindi si può trascurare  $[\text{OH}^-]$  rispetto ad  $[\text{H}_3\text{O}^+]$

$$6) \quad [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + (K_{a_2} - C_a)[\text{H}_3\text{O}^+] - 2 K_{a_2} C_a = 0$$

*Controlla la soluzione ottenuta in questo frangente con quella che vedremo in seguito per la miscela di acido forte + acido debole.*

## Tabella delle costanti degli acidi

Tab. — Costanti di dissociazione di acidi in soluzione acquosa a 25 °C  
(v. anche tab. 2)

Acidi	K di dissoc.	Acidi	K di dissoc.
<i>Acidi monobasici</i>			
a. perclorico ( $HClO_4$ )	$10^7$ (?)	<i>(segue acidi bibasici)</i> a. solforoso ( $H_2SO_3$ ) a. fosforoso ( <sup>14</sup> ) ( $H_3PO_4$ ) a. carbonico ( $H_2CO_3$ ) a. iponitroso ( $H_2N_2O_2$ ) a. solfidrico ( $H_2S$ )  <i>Acidi tribasici</i> a. fosforico ( $H_3PO_4$ ) a. arsenico ( $H_3AsO_4$ )	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 5,6 \cdot 10^{-8}$ $K_1 = 1,6 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 7,0 \cdot 10^{-7}$ $K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 4,4 \cdot 10^{-11}$ $K_1 = 1,0 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 1,0 \cdot 10^{-11}$ $K_1 = 9,1 \cdot 10^{-8}$ $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-15}$  $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 4,8 \cdot 10^{-13}$ $K_1 = 5,0 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-7}$ $K_3 = 3,0 \cdot 10^{-12}$
a. nitrico ( $HNO_3$ )	$24$ (?)		
a. iodico ( $HIO_3$ )	$1,9 \cdot 10^{-1}$		
a. cloroso ( $HClO_2$ )	$1,1 \cdot 10^{-2}$		
a. ipofosforoso ( <sup>11</sup> ) ( $H_3PO_2$ )	$1,0 \cdot 10^{-2}$		
a. nitroso ( $HNO_2$ )	$4,5 \cdot 10^{-4}$		
a. cianico ( $HCNO$ )	$1,2 \cdot 10^{-4}$		
a. benzoico ( $C_6H_5COOH$ )	$6,3 \cdot 10^{-5}$		
a. acetico ( $CH_3COOH$ )	$1,8 \cdot 10^{-5}$		
a. monocloraacetico ( $CH_2ClCOOH$ )	$1,4 \cdot 10^{-3}$		
a. dicloroacetico ( $CHCl_2COOH$ )	$5,0 \cdot 10^{-2}$		
a. tricloraacetico ( $CCl_3COOH$ )	$2,0 \cdot 10^{-1}$		
a. ipocloroso ( $HClO$ )	$3,7 \cdot 10^{-8}$		
a. cianidrico ( $HCN$ )	$7,2 \cdot 10^{-10}$		
a. bórico ( <sup>12</sup> ) ( $H_3BO_3$ )	$6,4 \cdot 10^{-10}$		
a. metarsenioso ( $HA_2O_3$ )	$6,0 \cdot 10^{-10}$		
<i>Acidi bibasici</i>			
a. solforico ( <sup>13</sup> ) ( $H_2SO_4$ )	$K_1 = 7 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 10^{-2}$ (?)		
a. ossalico $\begin{pmatrix} COOH \\   \\ COOH \end{pmatrix}$	$K_1 = 6,5 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,1 \cdot 10^{-5}$		

## Miscele di due o più soluzioni

**IMPORTANTE** - Quando si ha a che fare con miscele di soluzioni diverse, la concentrazione dei vari elettroliti che compare nella procedura per lo studio degli equilibri ionici in soluzione, deve essere quella che si ha nella soluzione finale, dopo il mescolamento.

Per esempio, quando si mescolano 150 ml di soluzione 0.1M di HCl con 50 ml di soluzione 0.7M di HNO<sub>3</sub>, si devono calcolare le concentrazioni dei due elettroliti nella soluzione finale, che supponendo i volumi additivi, sarà di 200ml.

$$\begin{array}{l} n_{\text{mol(HCl)}}^{\circ} = 0.150 * 0.1 = 0.015\text{mol} \\ n_{\text{mol(HNO}_3)}^{\circ} = 0.050 * 0.7 = 0.035\text{mol} \end{array} \quad \rightarrow \quad M = \frac{n_{\text{mol}}^{\circ}}{V_{\text{litri}}} \quad \begin{array}{l} C_{\text{HCl}} = \frac{0.015}{0.200} = 0.075\text{M} \\ C_{\text{HNO}_3} = \frac{0.035}{0.200} = 0.175\text{M} \end{array}$$

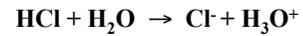
Altro esempio: Mescolando volumi uguali di tre soluzioni di NaCl, HCl e NaOH con concentrazione rispettivamente di 0.1, 0.3 e 0.15 M. Dopo il mescolamento, nella soluzione finale abbiamo:

$$C_{\text{NaCl}} = \frac{0.1}{3} = 0.033\text{M} \quad C_{\text{HCl}} = \frac{0.3}{3} = 0.10\text{M} \quad C_{\text{NaOH}} = \frac{0.15}{3} = 0.050\text{M}$$

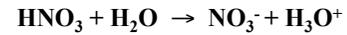
## Miscela di acidi

**IMPORTANTE** - Quando si trattano miscele di soluzioni diverse, la concentrazione dei vari elettroliti che compare in questa trattazione deve essere quella che si ha nella soluzione finale, dopo il mescolamento

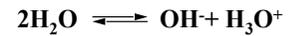
### Miscela di due acidi forti



$$1) \quad C_a = [\text{Cl}^-]$$



$$2) \quad C_a' = [\text{NO}_3^-]$$



$$3) \quad K_w = [\text{OH}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$4) \quad \text{c.e.n. } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{OH}^-]$$

*soluzione sicuramente acida*

Sostituendo la 1), 2) e la 3) nella 4) si ha:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a + C_a' + K_w / [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (C_a + C_a') [\text{H}_3\text{O}^+] - K_w = 0$$

Più semplicemente possiamo dire che, **essendo la soluzione sicuramente acida (dalla c.e.n.)**, si può trascurare  $[\text{OH}^-]$  rispetto all' $[\text{H}_3\text{O}^+]$  e l'equazione risolutiva è:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a + C_a'$$

Miscela di un **acido forte (HCl)** con un **acido debole (AH)**



**La soluzione è sicuramente acida**

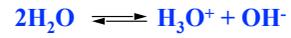
Dalla 2) e dalla 3) si ha:  $[\text{A}^-] = \frac{K_a C'_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a}$  la (5) diventa:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a C'_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a} + C_a + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \text{Equazione esatta di III}^\circ$$

Più semplicemente, essendo la soluzione acida si può trascurare  $[\text{OH}^-]$  rispetto all' $[\text{H}_3\text{O}^+]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + (K_a - C'_a)[\text{H}_3\text{O}^+] - (K_a C'_a + K_a C_a) = 0$$

Miscela di un **acido debole (AH)** con un **acido debole (BH)**



$$1) C_a = [\text{AH}] + [\text{A}^-]$$

$$2) K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

$$3) C'_a = [\text{BH}] + [\text{B}^-]$$

$$4) K'_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]}{[\text{BH}]}$$

$$5) K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$6) \text{c.e.n. } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{B}^-] + [\text{OH}^-]$$

**La soluzione è sicuramente acida**

$$\text{Dalla (1) e (2) si ha: } [\text{A}^-] = \frac{K_a C_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a} \quad \text{Dalla (3) e (4) si ha: } [\text{B}^-] = \frac{K'_a C'_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K'_a}$$

$$\text{Equazione di IV}^\circ \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a C_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a} + \frac{K'_a C'_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K'_a} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\text{Equazione di III}^\circ \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a C_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a} + \frac{K'_a C'_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K'_a}$$



6) c.e.n.  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{B}^-] + [\text{OH}^-]$

**La soluzione è sicuramente acida**

1)  $C_a = [\text{AH}] + [\text{A}^-]$

2)  $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$

3)  $C'_a = [\text{BH}] + [\text{B}^-]$

4)  $K'_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]}{[\text{BH}]}$

5)  $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

---

Approssimazione

Se  $K_a$  e  $K'_a < 10^{-5}$  e  $C_a$  e  $C'_a > 10^{-6}$

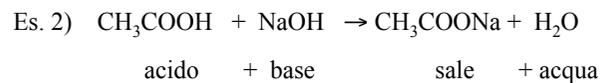
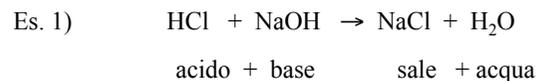
si trascura  $[\text{A}^-]$  e  $[\text{B}^-]$  rispetto ad  $[\text{AH}]$  e  $[\text{BH}]$  nelle 1) e 3)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a C_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K'_a C'_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_a + K'_a C'_a}$$

## Miscela di acidi e basi

Dalla reazione di un acido con una base si ottiene un sale più acqua

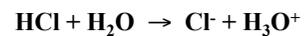


Per studiare queste soluzioni seguiremo la solita procedura:

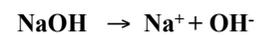
- Scrivere tutti le reazioni di ionizzazione compresa quella dell'acqua
- Scrivere tutte le costanti di equilibrio che regolano tali reazioni
- Scrivere le relazioni che legano le concentrazioni delle specie chimiche tra loro e con le concentrazioni analitiche degli elettroliti (nota)
- Scrivere la relazione di elettroneutralità della soluzione

(nota)- Quando si trattano miscele di soluzioni diverse, la concentrazione dei vari elettroliti che compare in questa trattazione deve essere quella che si ha nella soluzione finale, dopo il mescolamento

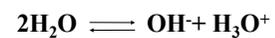
### Miscela di **acido forte** con **base forte**



1)  $C_a = [\text{Cl}^-]$  concentrazione calcolata nella soluzione finale



2)  $C_b = [\text{Na}^+]$  concentrazione calcolata nella soluzione finale



3)  $K_w = [\text{OH}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]$

4) c.e.n.  $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$

Dalla 4) si ha:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + C_a - C_b$

Se  $C_a = C_b$  si ha  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$

Se  $C_a > C_b$  si ha  $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$

Se  $C_a < C_b$  si ha  $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (C_a - C_b) [\text{H}_3\text{O}^+] - K_w = 0$$