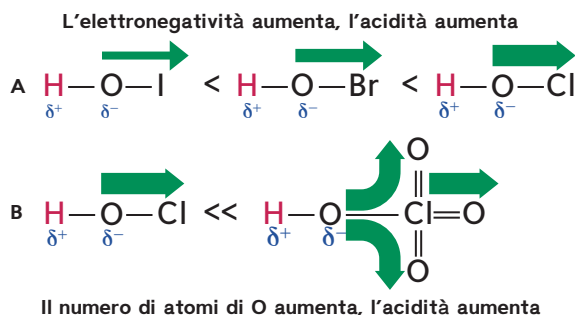


Figura 18.13 Le forze relative degli ossiacidi. **A.** Tra gli acidi ipoalosi (HOE, dove E è un alogeno), HOCl è il più forte e HOI è il più debole. Poiché Cl è il più elettronegativo tra gli atomi degli alogeni mostrati qui, esso attrae più efficacemente la densità elettronica (il che è indicato dallo spessore della freccia verde) allontanandola dal legame O—H, rendendolo più polare in HOCl (il che è indicato dalle dimensioni relative dei simboli δ). **B.** Tra gli ossiacidi del cloro, gli atomi di O addizionali in HOClO₃ attraggono la densità elettronica allontanandola dal legame O—H, rendendolo molto più polare che in HOCl (il che è indicato ancora una volta dalle grandezze relative dei simboli δ).



maggiore è la densità elettronica che esso attrae allontanandola dal legame O—H; più il legame O—H diventa polare, più facilmente viene ceduto lo ione H^+ (Figura 18.13A). Poiché l'elettronegatività diminuisce dall'alto al basso lungo il gruppo, prevediamo che la forza acida diminuisca: $\text{HOCl} > \text{HOBr} > \text{HOI}$. La previsione è confermata dai valori di K_a :

$$K_a \text{ di HOCl} = 2,9 \times 10^{-8} \quad K_a \text{ di HOBr} = 2,3 \times 10^{-9} \quad K_a \text{ di HOI} = 2,3 \times 10^{-11}$$

$$\text{EN di Cl} = 3,5$$

$$\text{EN di Br} = 2,8$$

$$\text{EN di I} = 2,5$$

Prevediamo anche (correttamente) che, nel Gruppo 6A(16), H_2SO_4 sia più forte di H_2SeO_4 , nel Gruppo 5A(15), H_3PO_4 sia più forte di H_3AsO_4 e così via.

2. Per gli ossiacidi con **differenti** numeri di atomi di ossigeno attorno a un dato E, la forza acida aumenta all'aumentare del numero di atomi di O (o con il numero di ossidazione del non metallo centrale). Gli atomi di O elettronegativi attraggono la densità elettronica allontanandola da E, il che rende più polare il legame O—H. Maggiore è il numero di atomi di O presenti, maggiore è lo spostamento della densità elettronica, e maggiore è la facilità con cui lo ione H^+ viene rilasciato (Figura 18.13B). Perciò, prevediamo, per esempio, che gli ossiacidi del cloro (scritti qui come HOClO_n , dove n è un numero compreso tra 0 e 3) aumentino in forza nell'ordine $\text{HOCl} < \text{HOClO} < \text{HOClO}_2 < \text{HOClO}_3$.

Ancora una volta, i valori di K_a corroborano la previsione:

$$K_a \text{ di HOCl (acido ipocloroso)} = 2,9 \times 10^{-8}$$

$$K_a \text{ di HOClO (acido cloroso)} = 1,12 \times 10^{-2}$$

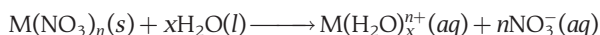
$$K_a \text{ di HOClO}_2 \text{ (acido clorico)} \simeq 1$$

$$K_a \text{ di HOClO}_3 \text{ (acido perclorico)} > 10^7$$

Ne consegue che HNO_3 è più forte di HNO_2 , che H_2SO_4 è più forte di H_2SO_3 e così via.

Acidità degli ioni metallici idrati

Le soluzioni acquose di certi ioni metallici sono acide perché lo ione metallico *idrato* trasferisce uno ione H^+ all'acqua. Consideriamo un nitrato metallico generale, $\text{M}(\text{NO}_3)_n$, mentre si scioglie in acqua. Gli ioni si separano e si legano a un numero specifico di molecole di H_2O circostanti. Nell'equazione di reazione si rappresenta l'idratazione del catione (M^{n+}) con molecole di H_2O ; l'idratazione dell'anione (NO_3^-) è indicata con "(aq)":



Se lo ione metallico, M^{n+} , è *piccolo e altamente carico*, esso ha un'alta densità di carica e attrae, allontanandola dai legami O—H delle molecole d'acqua legate, una densità elettronica sufficiente per il rilascio di un protone. Cioè, il catione idrato, $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x^{n+}$, si comporta come un tipico acido di Brønsted-Lowry. Nel processo, la molecola di H_2O legata che rilascia il protone diventa uno ione OH^- legato:



Ciascun tipo di ione metallico idrato che rilascia un protone ha un valore caratteristico di K_a . La Tabella 18.7 presenta alcuni esempi comuni.