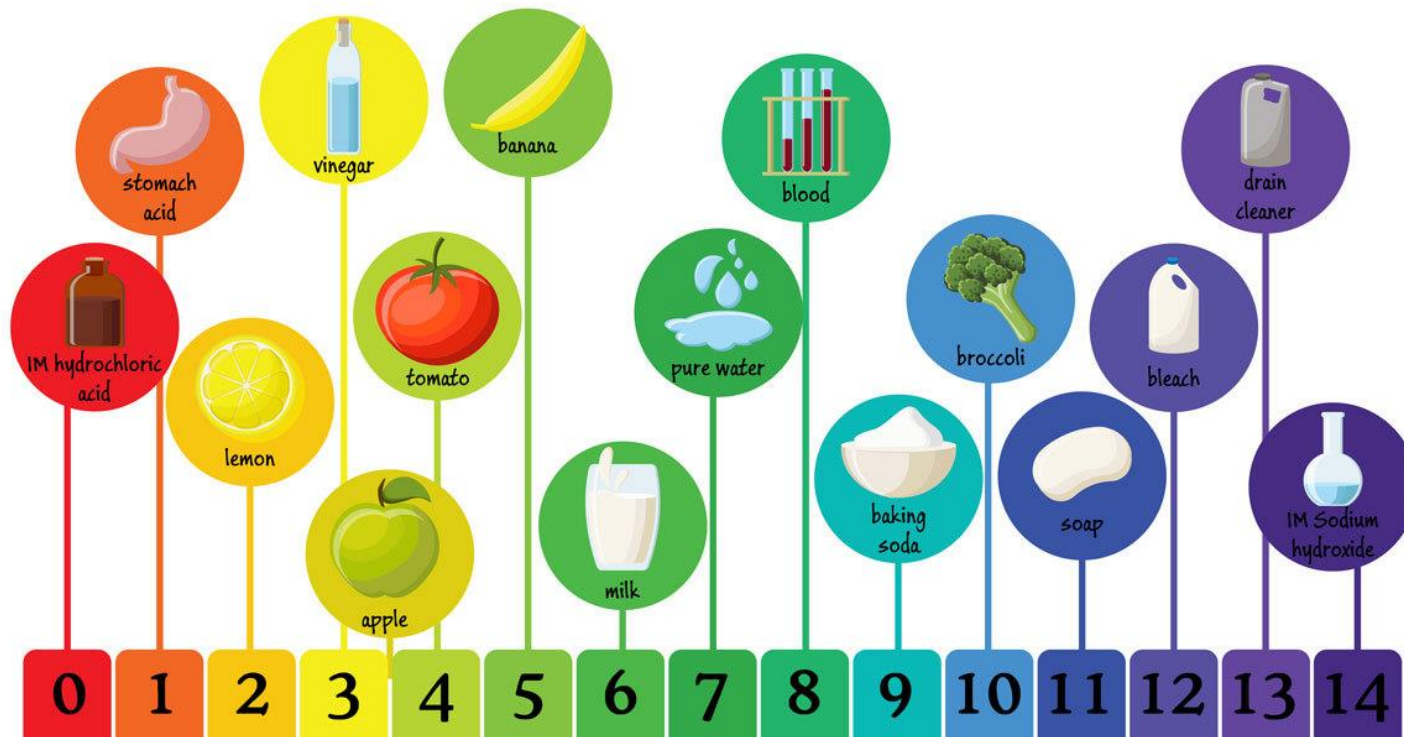


Lezione 13. Acidi e Basi



- *Classificazione di acidi e basi*
- *Forza di acidi e basi*
- *Definizione di pH, pOH e pK*
- *Acidi mono- e poliprotici*
- *Soluzioni saline*

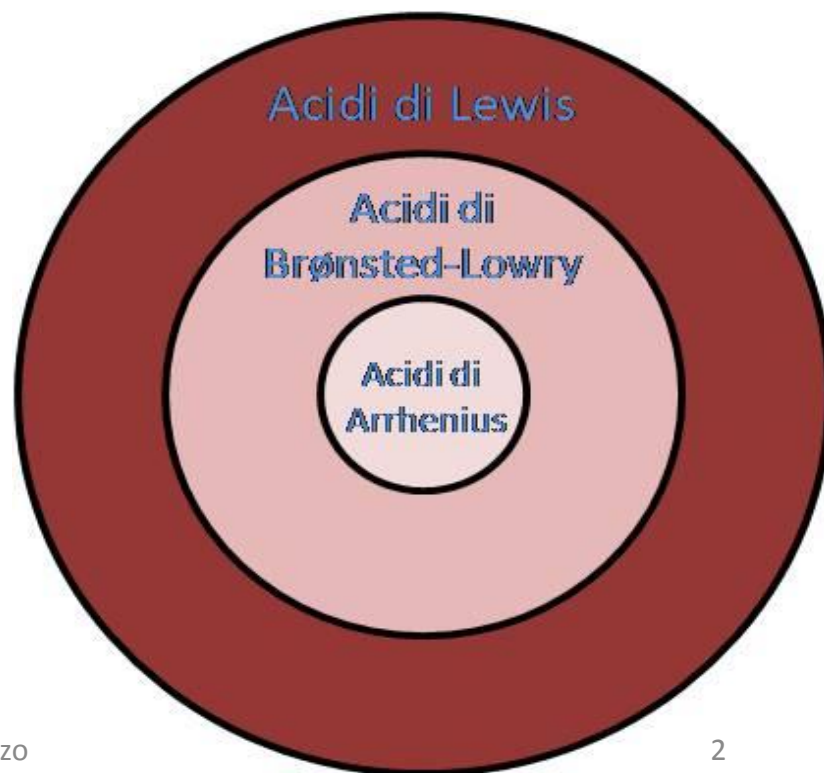
Acidi e Basi

Liquidi dal gusto **aspro** contengono **acidi**.
Le sostanze capaci di neutralizzare l'azione degli acidi sono dette **basiche** o **alcaline**, ed hanno generalmente un gusto **amaro**

Le soluzioni di acidi e basi possono far variare il colore di pigmenti naturali. Un esempio è costituito dalla **cartina indicatrice universale** che cambia colore in funzione dell'acidità di una soluzione

La definizione di acido e base si è evoluta nel corso degli anni, sviluppando modelli sempre più generali.

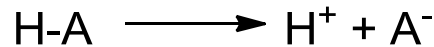
Il modello di **Arrhenius** è stato ampliato dal modello di **Brønsted-Lowry**. Ancora più generale è il modello proposto da **Lewis**



Acidi e Basi: Definizione di Arrhenius

in soluzioni acquose:

“un acido è una sostanza che dissociandosi fornisce ioni di idrogeno”



acido

“una base è una sostanza che dissociandosi fornisce ioni ossidrile”



base



S. Arrhenius
(1859-1927)

Compresi		Non Compresi	
Acidi	Basi	Acidi	Basi
HCl	NaOH	SO ₂	NH ₃
HNO ₃	KOH	CO ₂	CO ₃ ²⁻
H ₂ SO ₄	Mg(OH) ₂		

Limiti della definizione di Arrhenius

Manca di generalità perché non consente di interpretare le proprietà acide e/o basiche di alcune molecole (es. CO_2 , SO_2 , NH_3)

Spiega il comportamento acido delle sostanze tipo HA e basico delle sostanze del tipo MOH in un modo non del tutto aderente alle evidenze sperimentali

Ad esempio:

Non è corretto dire che HCl si dissocia secondo la reazione

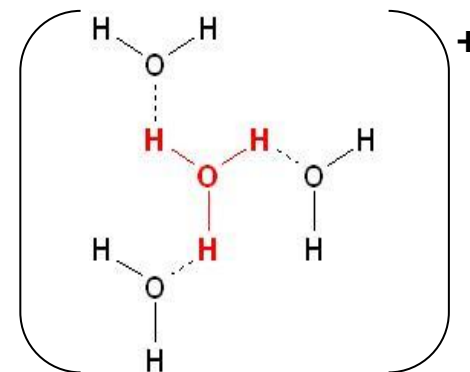


poiché il protone H^+ **non esiste** libero in alcun sistema condensato, ma è sempre solvatato

La dissociazione di un acido quindi produce specie idratate del tipo



Per semplicità nelle successive trattazioni si parlerà di ione **idronio** o idrossonio H_3O^+ , ignorando ogni ulteriore idratazione



Rappresentazione schematica della specie $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



La ionizzazione dell'acido in acqua produce lo ione idronio

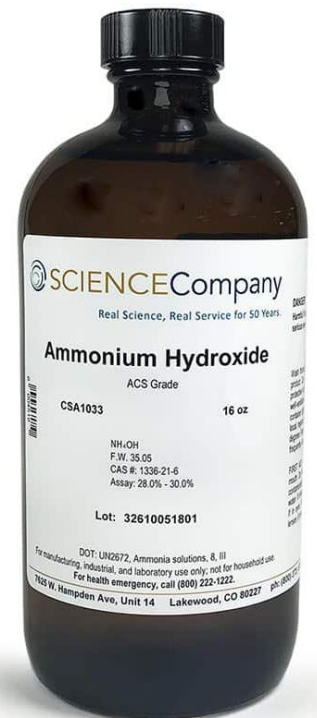
Acidi e basi: definizione di Arrhenius

Le semplici definizioni di Arrhenius sono tuttora utilizzate, in una forma modificata, in modo da comprendere un numero maggiore di sostanze

Si definisce «acido» qualunque sostanza capace di aumentare la concentrazione degli ioni idronio



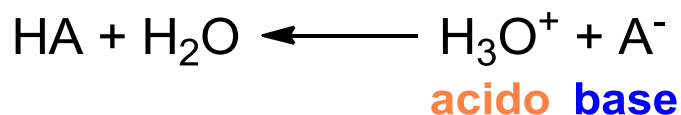
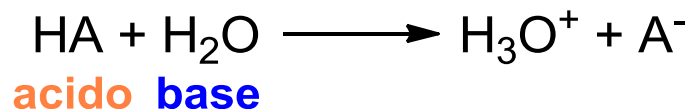
Si definisce «base» qualunque sostanza capace di aumentare la concentrazione degli ioni ossidrile



Acidi e Basi: Definizione di Brønsted & Lowry

“Un acido è una sostanza che tende a cedere un protone”

“Una base è una sostanza che tende ad acquistare un protone”



HA/A⁻
coppia
acido/base
coniugata

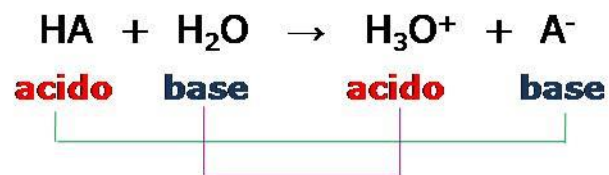


J. N. Brønsted (1879-1947) **T. M. Lowry** (1874-1936)

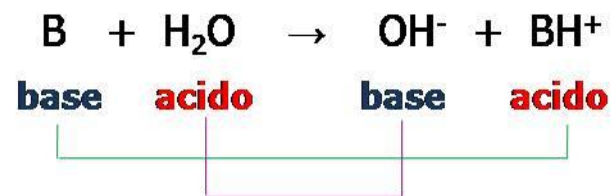
- **Trasferimento del protone da una specie donatrice ad una accettrice**
- **La definizione di base è indipendente dalla presenza di OH⁻**
- **Applicabile anche a soluzioni non acquose**

Acidi e Basi: Definizione di Brønsted & Lowry

In acqua un acido HA si trasforma nella **base coniugata** A^- , donando un protone all'acqua (che si comporta da **base**)



Analogamente una base B , in acqua, si trasforma nell'**acido coniugato** BH^+ , accettando un protone dall'acqua (che questa volta si comporta da **acido**)



Es.: dissoluzione in acqua dell'ammoniaca: reazione tra la **base** NH_3 e l'**acido** H_2O per dare l'**acido** NH_4^+ (coniugato di NH_3) e la **base** OH^- (coniugata di H_2O)

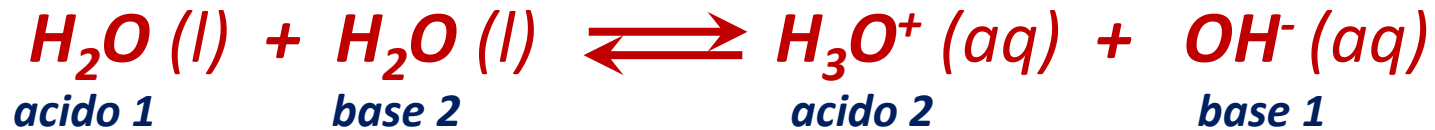
Acidi e basi coniugate

Acido

Base coniugata

Acidi e Basi: Specie Anfiprotiche

Talvolta, una medesima sostanza può agire sia da acido che da base (Es.: H_2O !) Tali sostanze, dette **anfiprotiche**, possono sia cedere che acquistare un protone



Es.: lo ione **idrogeno carbonato** o **bicarbonato** (HCO_3^-) può comportarsi in acqua sia da acido sia da base di Brønsted:

Base di Brønsted:



Acido di Brønsted:



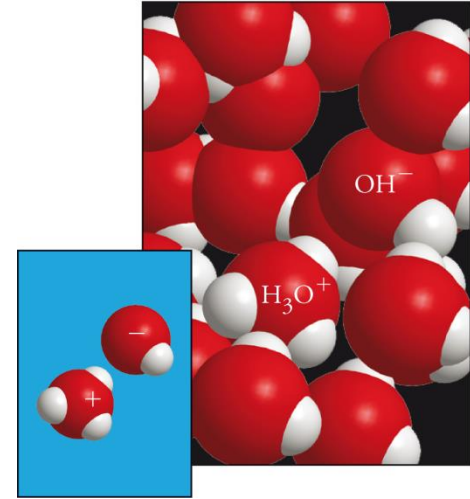
Auto-Ionizzazione dell'Acqua

Nell'acqua pura sono presenti piccole, ma **eguali quantità**, di ioni idronio (H_3O^+) e di ioni ossidrile (OH^-).

Circa **1 molecola di H_2O su 500 milioni** trasferisce un protone ad un'altra molecola di H_2O , secondo la reazione:



reazione di auto-ionizzazione dell'acqua



*In acqua pura o in soluzioni diluite
la concentrazione di H_2O è costante
(a 4 °C, $[H_2O] = 55.6 M$)*

$$K = \frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]^2}$$

*K_w : prodotto ionico
dell'acqua*

$$K_w = 55.6^2 \cdot K = [H_3O^+] [OH^-]$$

$$K_w = [H_3O^+] [OH^-] = 1.00 \times 10^{-14} M^2$$

Auto-Ionizzazione dell'Acqua



In acqua pura le concentrazioni di ioni idronio ed ioni ossidrile sono uguali, quindi:

$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-];$$

$$K_W = 1.00 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2$$

$$1.00 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2 = x^2;$$

$$x = \sqrt{1.00 \cdot 10^{-14}}$$

$$x = 1.00 \cdot 10^{-7} \text{ M} = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

La concentrazione di ioni idronio e di ioni ossidrile in acqua pura a 25 ° C è pari a 1.00·10⁻⁷ M

Definizione di pH

*In alternativa all'espressione della concentrazione di ioni H_3O^+ , è stata introdotta una notazione logaritmica, chiamata **scala del pH***

Si definisce pH il logaritmo negativo, in base 10, della concentrazione molare di ioni idronio

$$pH = -\log_{10} [H_3O^+]$$

In acqua pura a 25°C :

$$pH = -\log_{10} (1.00 \cdot 10^{-7}) \Rightarrow pH = 7$$

Analogamente, si definisce pOH il logaritmo negativo, in base 10, della concentrazione molare di ioni ossidrile

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

In acqua pura a 25°C:

$$pOH = -\log_{10} (1.00 \cdot 10^{-7}) \Rightarrow pOH = 7$$



S. P. L. Sørensen
(1868-1939)

Definizione di pK_w

Allo stesso modo, è possibile esprimere anche il valore di K_w in termini logaritmici

$$pK_w = -\log_{10} K_w$$

A 25 °C:

$$pK_w = -\log_{10} (1.00 \cdot 10^{-14}) \Rightarrow pK_w = 14$$

Trasformando in forma logaritmica l'espressione $K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$ si ottiene:

$$\log K_w = \log ([H_3O^+] \cdot [OH^-])$$

$$\log K_w = \log [H_3O^+] + \log [OH^-]$$

$$-\log K_w = -\log [H_3O^+] - \log [OH^-]$$

$$pK_w = pH + pOH$$

In acqua pura a 25°C:

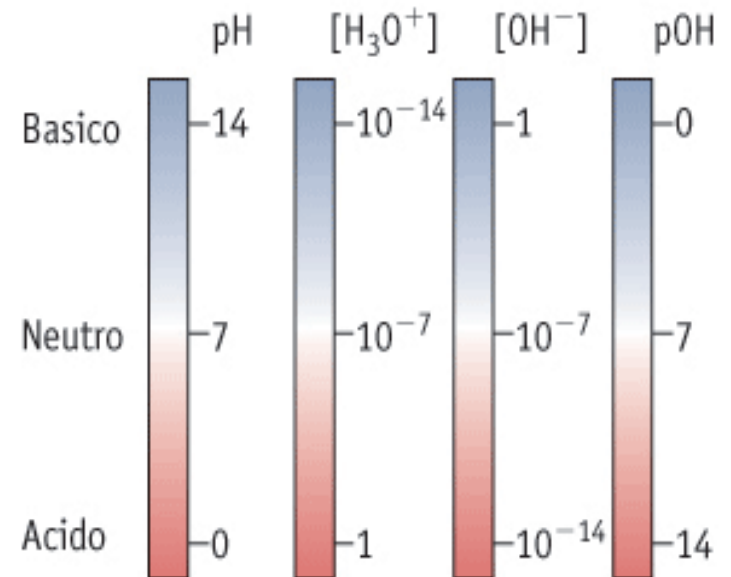
$$pH + pOH = 14, \text{ quindi}$$

$$\text{Noto il pH} \Rightarrow pOH = 14 - pH$$

$$\text{Noto il pOH} \Rightarrow pH = 14 - pOH$$

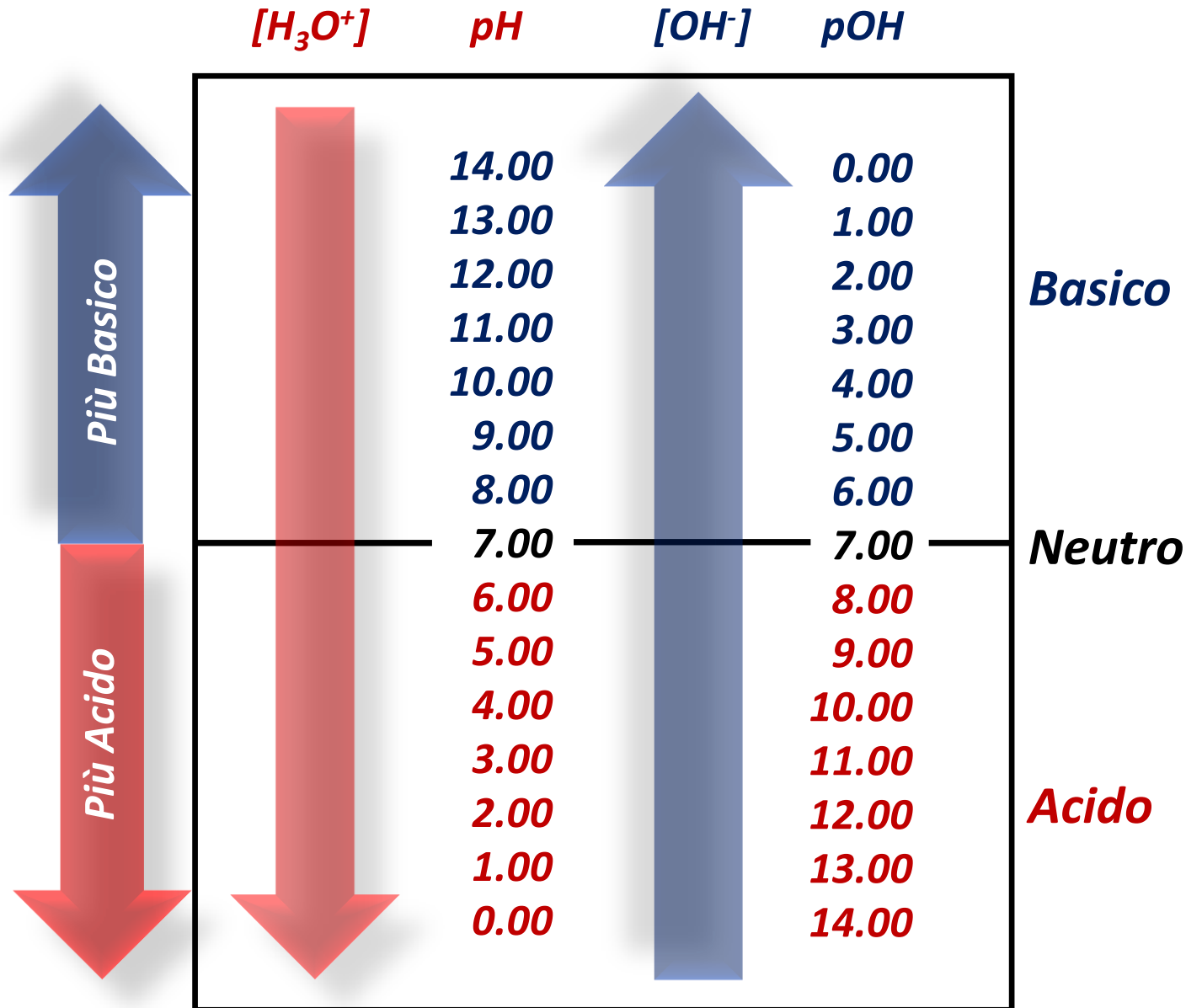
Relazione tra pH e pOH

Soluzione ACIDA	Soluzione BASICA
$[H_3O^+] > [OH^-]$	$[OH^-] > [H_3O^+]$
$[H_3O^+] > 10^{-7} M$	$[OH^-] > 10^{-7} M$
$[OH^-] < 10^{-7} M$	$[H_3O^+] < 10^{-7} M$
$pH < 7$	$pH > 7$
$pOH > 7$	$pOH < 7$



Relazione tra concentrazioni di ioni idronio ed ossidrile e tra pH e pOH

Scala del pH



Calcolo del pH – Un Esempio

- **Calcolare la concentrazione degli ioni H_3O^+ e OH^- in una soluzione a $pH = 2.8$**

$$pH = -\log_{10} [H_3O^+]$$

$$2.8 = -\log [H_3O^+]; \quad [H_3O^+] = 10^{-2.8}$$

$$[H_3O^+] = 10^{0.2} \cdot 10^{-3} = 1.6 \cdot 10^{-3} M$$

$$pOH = 14.0 - pH$$

$$pOH = 14.0 - 2.8; \quad pOH = 11.2$$

$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$11.2 = -\log [OH^-]; \quad [OH^-] = 10^{-11.2}$$

$$[OH^-] = 10^{-0.2} \cdot 10^{-11} = 0.63 \cdot 10^{-11} M$$

Acidi Forti ed Acidi Deboli

La forza di un acido corrisponde alla sua **tendenza a cedere un protone ad una base**. In soluzione acquosa, è possibile classificare gli acidi come **forti o deboli**, in base alla loro tendenza a cedere un protone all'acqua

Sono **acidi forti** le sostanze che hanno una forte tendenza a donare un protone all'acqua:



HCl è un **acido forte**: cede facilmente un protone

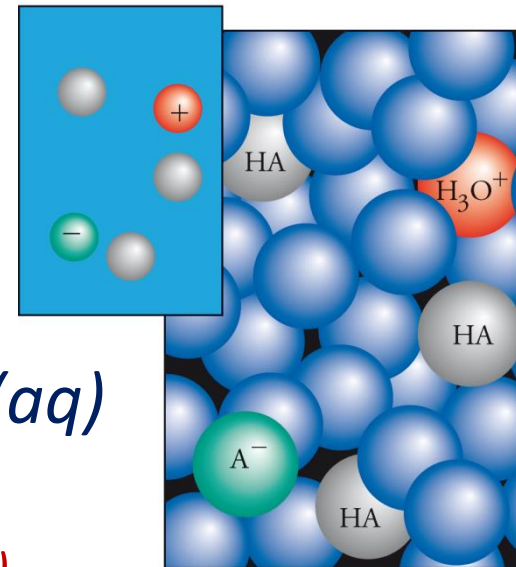
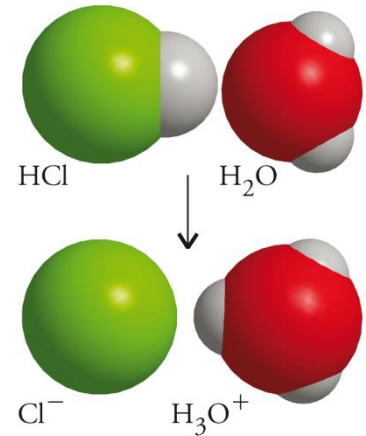


la sua base coniugata Cl^- ha scarsa affinità per il protone, quindi è una **base debole** (più debole della base H_2O)

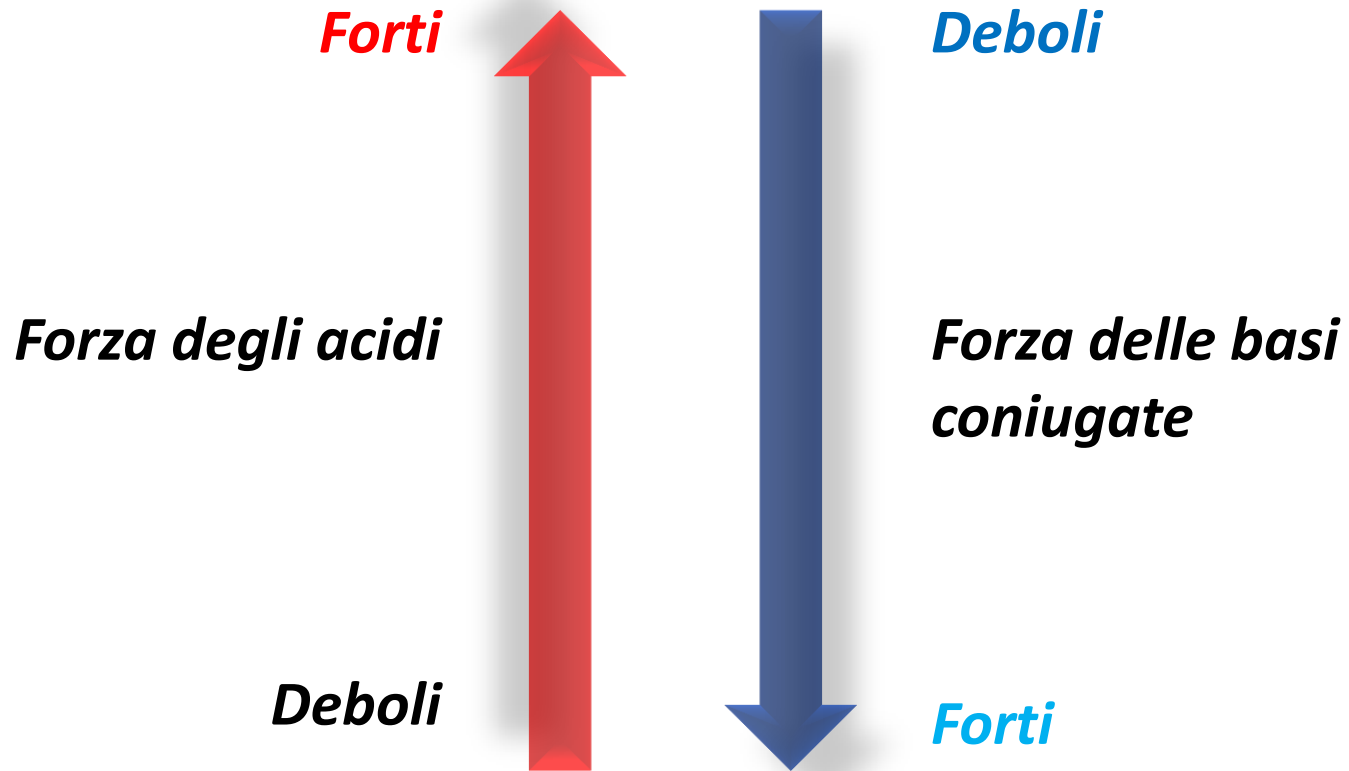
HCN è un **acido molto debole**: poche molecole cedono il protone



la sua base coniugata CN^- ha discreta affinità per il protone, quindi è una **base abbastanza forte** (più forte della base H_2O)



Forza degli acidi e delle basi



Acidi e basi coniugate

Costanti di Acidità

*Il modello di B.-L. offre la base per una scala **quantitativa** della forza di un acido. Valutando la tendenza di vari acidi a cedere un protone all'acqua, è **possibile ordinarli secondo la loro forza***



Espressione della costante di equilibrio per la reazione dell'acido HA con l'acqua

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

*La costante di acidità K_a , comunemente detta **costante di dissociazione o di ionizzazione dell'acido**, rappresenta una misura quantitativa della forza di un acido in soluzione acquosa*

Forza degli Acidi

*Gli **acidi forti** sono completamente dissociati, quindi le costanti di acidità K_a hanno valori elevati ($>10^3$) e **difficilmente misurabili** in soluzione acquosa*

*Gli **acidi deboli** hanno costanti di acidità misurabili in soluzione acquosa, poiché **non si dissociano completamente***

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

Costanti di Dissociazione Acida

<i>HA</i>	<i>A⁻</i>	<i>K_a</i>	<i>pK_a</i>
<i>HClO₄</i>	<i>ClO₄⁻</i>	<i>~10⁸</i>	<i>~ -8</i>
<i>HClO₃</i>	<i>ClO₃⁻</i>	<i>~10³</i>	<i>~ -3</i>
<i>HNO₃</i>	<i>NO₃⁻</i>	<i>1.54 · 10²</i>	<i>-1.81</i>
<i>H₂SO₃</i>	<i>HSO₃⁻</i>	<i>1.54 · 10⁻²</i>	<i>1.81</i>
<i>H₂SO₄⁻</i>	<i>SO₄⁼</i>	<i>1.20 · 10⁻²</i>	<i>1.92</i>
<i>HNO₂</i>	<i>NO₂⁻</i>	<i>4.6 · 10⁻⁴</i>	<i>3.34</i>
<i>HF</i>	<i>F⁻</i>	<i>3.53 · 10⁻⁴</i>	<i>3.45</i>
<i>CH₃COOH</i>	<i>CH₃COO⁻</i>	<i>1.76 · 10⁻⁵</i>	<i>4.75</i>
<i>H₂S</i>	<i>HS⁻</i>	<i>9.1 · 10⁻⁸</i>	<i>7.04</i>
<i>NH₄⁺</i>	<i>NH₃</i>	<i>5.6 · 10⁻¹⁰</i>	<i>9.25</i>
<i>HCN</i>	<i>CN⁻</i>	<i>4.93 · 10⁻¹⁰</i>	<i>9.31</i>
<i>HPO₄²⁻</i>	<i>PO₄³⁻</i>	<i>2.2 · 10⁻¹³</i>	<i>12.67</i>

Basi Forti e Basi Deboli

Analogamente agli acidi, in soluzione acquosa anche le basi sono classificate come forti o deboli. La forza di una base è **inversamente relazionata** alla forza del suo acido coniugato: **più debole è l'acido, più forte è la sua base coniugata, e viceversa**

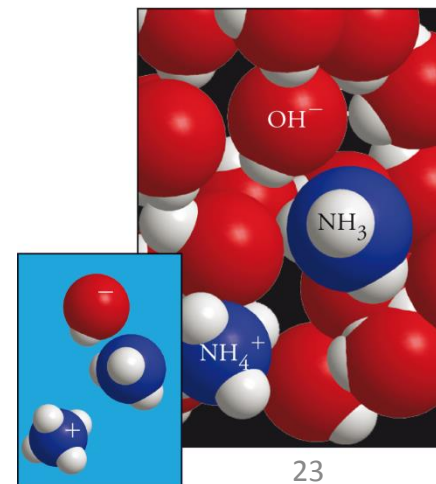
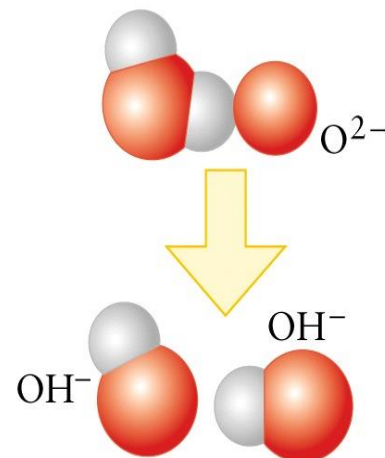
Sono **basi forti** tutte le sostanze che accettano quantitativamente un protone dall'acqua:



Lo ione ossido O^{2-} è una **base forte**. Se, ad esempio, CaO è sciolto in acqua, lo ione O^{2-} strappa un protone ad una molecola di acqua:



L'ammoniaca NH_3 è una **base debole**: quando si scioglie in acqua, **solo alcune molecole accettano protoni dall'acqua**, stabilendo l'equilibrio:



Costante di Basicità

La **costante di basicità K_b** , comunemente detta **costante di ionizzazione della base**, rappresenta una misura quantitativa della forza di una base in soluzione acquosa

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

NaOH è una delle **basi forti** più note. È un composto ionico, quindi esiste sotto forma di ioni Na^+ ed OH^- **anche allo stato solido**

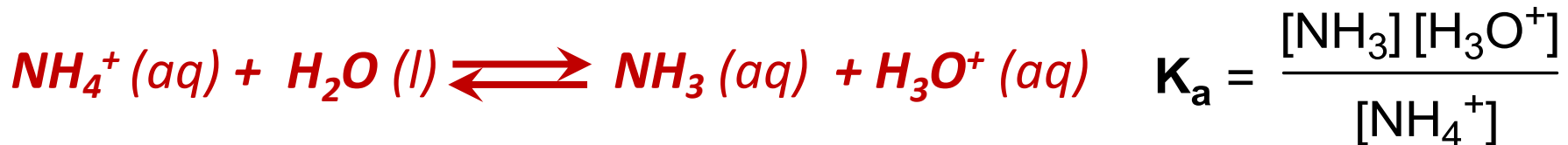
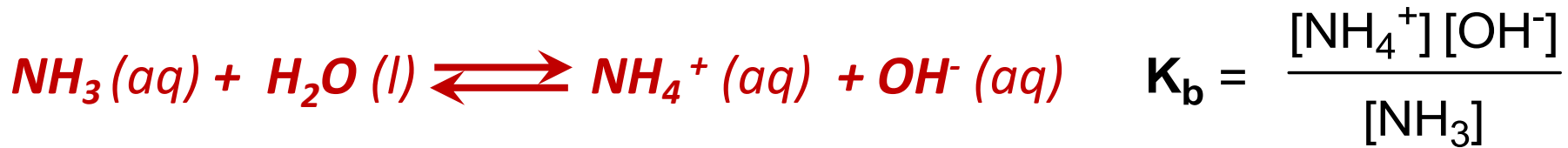
Sono basi forti tutti gli idrossidi degli elementi del primo gruppo

Basi			$K_b =$	$\text{p}K_b =$
Dietilammina	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ + \text{OH}^-$	6.9×10^{-4}	3.16
Etilammina	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	4.3×10^{-4}	3.37
Ammoniaca	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	1.8×10^{-5}	4.74
Idrossilammina	$\text{HONH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{HONH}_3^+ + \text{OH}^-$	9.1×10^{-9}	8.04
Piridina	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	1.5×10^{-9}	8.82
Anilina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	7.4×10^{-10}	9.13



NH_3 si comportano in soluzione acquosa come base debole. Le basi deboli, analogamente agli acidi deboli, hanno **costanti di dissociazione misurabili**

Relazione tra K_a e K_b : l'Altalena Coniugata



$$K_a \times K_b = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

$$K_a \times K_b = K_w; \quad pK_a + pK_b = pK_w$$

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

Acidi Poliprotici

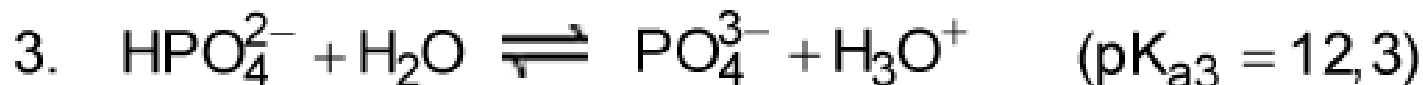


*tipicamente si tratta di **acidi ossigenati o ossiacidi**, $H_n X_m O_p$*

Acidi Poliprotici

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

Es.: dissociazione dell'acido fosforico, H_3PO_4



*La ionizzazione degli acidi poliprotici è progressivamente più difficile, poiché richiede la coesistenza di **più cariche negative***

Forza degli Ossiacidi – Regola Empirica

Quanto maggiore è il numero degli atomi di O legati all'atomo centrale (quanto più elevato è il numero di ossidazione dell'atomo centrale) **tanto più forte è l'acido**



<i>m-n</i>	Formula generale	Forza dell'acido/base
0	$H_n X O_n$	Acidi debolissimi HClO, HIO, H_3PO_3
1	$H_n X O_{n+1}$	Acidi deboli HClO ₂ , H ₂ SO ₃ , H ₃ PO ₄
2	$H_n X O_{n+2}$	Acidi forti HClO ₃ , HIO ₃ , H ₂ SO ₄
3	$H_n X O_{n+3}$	Acidi fortissimi HClO ₄ , HMnO ₄

Tabella 19.5. Effetto del numero di atomi di ossigeno sull'acidità di un acido H_nXO_m

Acido	P.M.	n.ox.	pK _a
HClO	52,46	+1	7,53
HClO ₂	68,46	+3	1,82
HClO ₃	84,46	+5	≈ -1
HClO ₄	100,46	+7	≈ -10
H ₂ SO ₃	82,08	+4	1,80
H ₂ SO ₄	98,08	+6	≈ -3
HNO ₂	47,02	+3	3,35
HNO ₃	63,02	+5	≈ -1,4

Forza degli Acidi e Solvatazione

La reazione di dissociazione di un acido in acqua è il risultato della competizione tra le molecole di acqua e la base coniugata dell'acido per il protone. Poiché l'acqua è presente in grande eccesso, qualsiasi acido, la cui base coniugata è più debole rispetto ad H_2O (cioè ha minore affinità di H_2O per i protoni), sarà quasi completamente dissociato in soluzione acquosa

In soluzione acquosa non è possibile distinguere il comportamento di HCl ed $HClO_4$, perché risultano entrambi completamente dissociati.

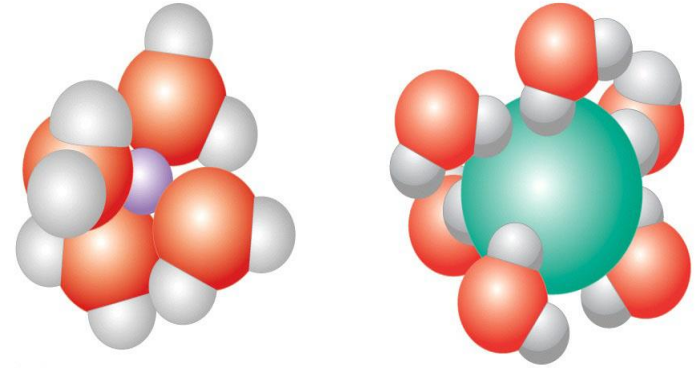
Invece, in un solvente come ad esempio l'etere dietilico:

- l'acido cloridrico è solo parzialmente dissociato e si comporta da acido debole*
- l'acido perclorico si comporta da acido forte; l'anione ha scarsa tendenza ad attrarre il protone tanto da rilasciarlo anche ad un debole accettore, quale l'etere dietilico*

Soluzioni di Sali e pH

Sciogliendo un sale del tipo $M^+ X^-$ in acqua, gli anioni ed i cationi si idratano, cioè sono circondati da molecole di H_2O

Le interazioni di molti ioni con l'acqua si limitano al processo di idratazione



Es.: **Cationi** Li^+ , Na^+ , K^+ ; **Anioni** Cl^- , NO_3^- , ClO_4^-

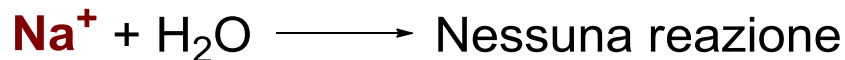
Le soluzioni acquose di sali formati da questi ioni non comportano una variazione del pH dell'acqua pura

Perché?

Gli anioni ed i cationi di cui sono costituiti questi sali sono rispettivamente le basi e gli acidi coniugati di acidi e basi forti. Pertanto, essi hanno scarsa tendenza, in soluzione acquosa, ad agire da accettori o donatori di protoni

I sali di basi forti con acidi forti (Es. NaCl) non si idrolizzano. La soluzione ha pH = 7

NaCl



Soluzioni di Sali e pH

Molti altri ioni reagiscono con l'acqua secondo tipiche reazioni acido-base

Es.: soluzioni di NH_4^+Cl^- , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

*hanno un $\text{pH} < 7$, sono cioè **acide***

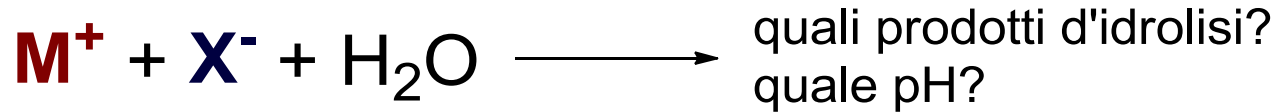
soluzioni di CH_3COONa , KCN , Na_2CO_3 , NaF , NaHS

*hanno un $\text{pH} > 7$, sono cioè **basiche***

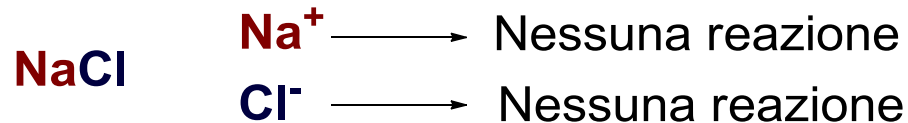
*Le reazioni che hanno l'effetto di impartire valori di pH non-neutri a soluzioni di sali sono talvolta definite reazioni di **idrolisi**. Questo termine è piuttosto obsoleto, dal momento che il comportamento di questi sali può essere attribuito alla presenza di equilibri acido-base, interpretabili secondo la teoria di Brønsted-Lowry ed il concetto di coppie coniugate acido-base*

Idrolisi e pH di Soluzioni di Sali

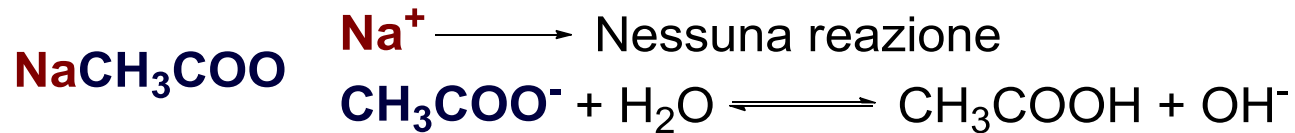
L'idrolisi di sali può produrre acidi o basi a seconda della natura di cationi e anioni



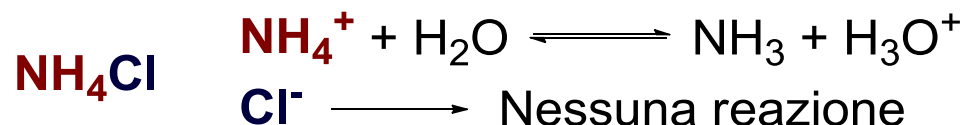
*I sali di **basi forti** con **acidi forti** (Es. NaCl) **non si idrolizzano**. La soluzione ha **pH = 7***



*I sali di **basi forti** con **acidi deboli** (Es. NaCH₃COO) **si idrolizzano**.
La soluzione ha **pH > 7** (l'anione si comporta da base)*



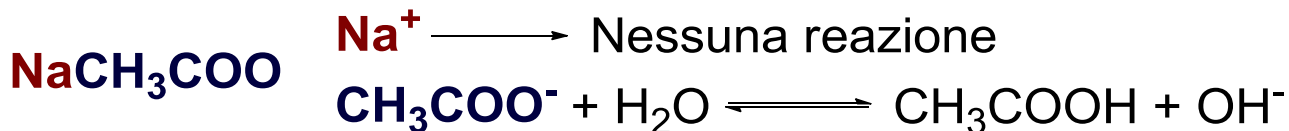
*I sali di **basi deboli** con **acidi forti** (Es. NH₄Cl) **si idrolizzano**.
La soluzione ha **pH < 7** (il catione si comporta da acido)*



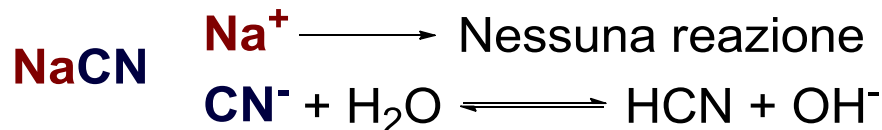
pH di Soluzioni Saline – un Esempio

NaCH₃COO e NaCN: sali di basi forti con acidi deboli, le soluzioni hanno pH > 7

Chi è più basico?



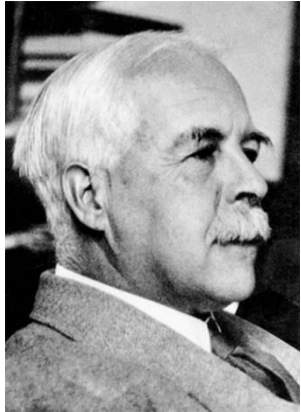
$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$



$$K = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{CN}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a(\text{HCN})} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{6.3 \times 10^{-10}} = 1.6 \times 10^{-5}$$

NaCN più basico di NaCH₃COO

Acidi e Basi di Lewis (1923)



G. N. Lewis
(1875-1946)

“Un acido è un accettore di una coppia di elettroni”
“Una base è un donatore di una coppia di elettroni”



*La reazione tra una base di Lewis (B) ed un acido di Lewis (A) porta alla formazione di un legame covalente (**legame di coordinazione**)*

*La teoria di Lewis spiega perché alcune specie hanno proprietà acido-base **pur non avendo atomi d'idrogeno***

