

ACIDI E BASI



acido citrico



acido acetico
(CH_3COOH)



acido fosforico
(H_3PO_4)



acido cloridrico
(HCl)



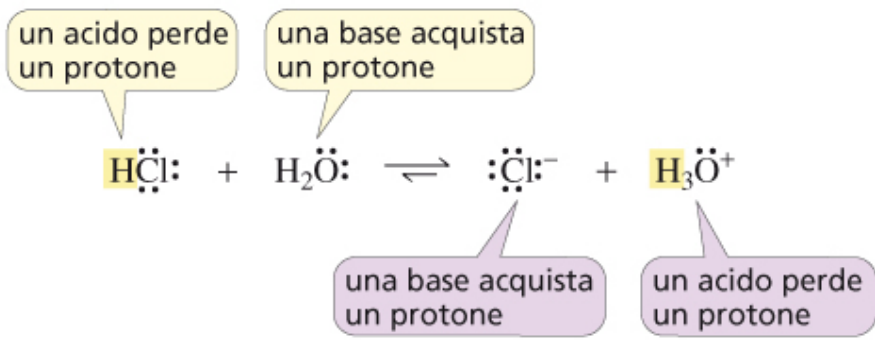
ammoniaca
(NH_3)



idrossido di sodio
(NaOH)

INTRODUZIONE AD ACIDI E BASI

Secondo la **teoria di Brønsted-Lowry**, si definisce acido una specie capace di cedere un protone, mentre una base è una specie che accetta un protone (ricorda che gli ioni dell'idrogeno con carica positiva vengono denominati protoni).



Una base forte ha un'alta affinità per un protone.

Una base debole ha una bassa affinità per un protone.

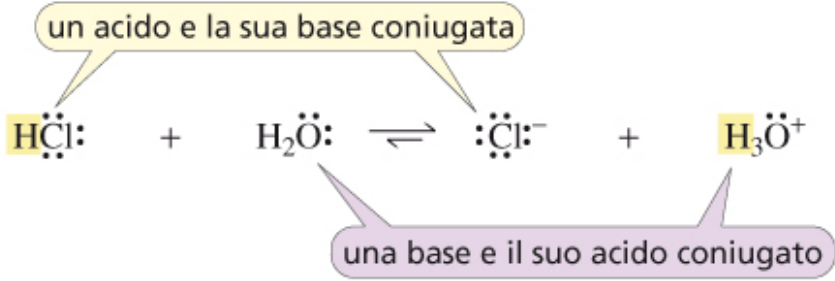
una reazione reversibile:
A e B formano C e D.
C e D formano A e B.



una reazione irreversibile:
A e B formano C e D.
C e D *non* formano A e B.



Molte reazioni acido-base sono reversibili.



Una base coniugata si forma dalla rimozione di un protone da un acido.

Un acido coniugato si forma dall'aggiunta di un protone a una base.

Quanto più l'acido è forte, tanto più la sua base coniugata è debole.

PROBLEMA 1

Quale (o quali) delle seguenti molecole *non* è un acido?



PROBLEMA 2

Nella seguente reazione: $\text{HBr} + \text{C}\equiv\text{N}^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + \text{HC}\equiv\text{N}$

- Qual è l'acido nella parte sinistra dell'equazione?
- Qual è la base nella parte sinistra dell'equazione?
- Qual è la base coniugata dell'acido a sinistra dell'equazione?
- Qual è l'acido coniugato della base a sinistra dell'equazione?
- Qual è l'acido nella parte destra dell'equazione?
- Qual è la base nella parte destra dell'equazione?
- Qual è la base coniugata dell'acido a destra dell'equazione?
- Qual è l'acido coniugato della base a destra dell'equazione?

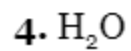
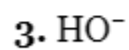
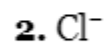
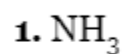
PROBLEMA 3

Scrivi i prodotti che si ottengono dalle reazioni acido-base in cui:

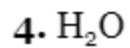
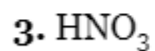
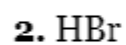
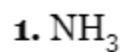
- HCl è l'acido e NH_3 è la base.
- H_2O è l'acido e NH_2^- è la base.

PROBLEMA 4

a. Qual è l'acido coniugato di ognuna delle seguenti specie?

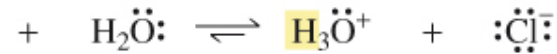


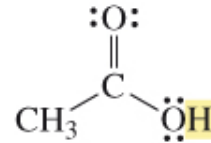
b. Qual è la base coniugata di ognuna delle seguenti specie?



pK_a E pH

HCl:
acido
cloridrico




acido acetico



Definizione della K_{eq}



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

Definizione della K_a

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

Definizione del pK_a

$$\text{p}K_{\text{a}} = -\log K_{\text{a}}$$

Più forte è l'acido, più facilmente cede il protone.

Più forte l'acido, minore è il suo valore di pK_a.

acidi molto forti

$$\text{p}K_{\text{a}} < 1$$

acidi moderatamente forti

$$\text{p}K_{\text{a}} = 1-3$$

acidi deboli

$$\text{p}K_{\text{a}} = 3-5$$

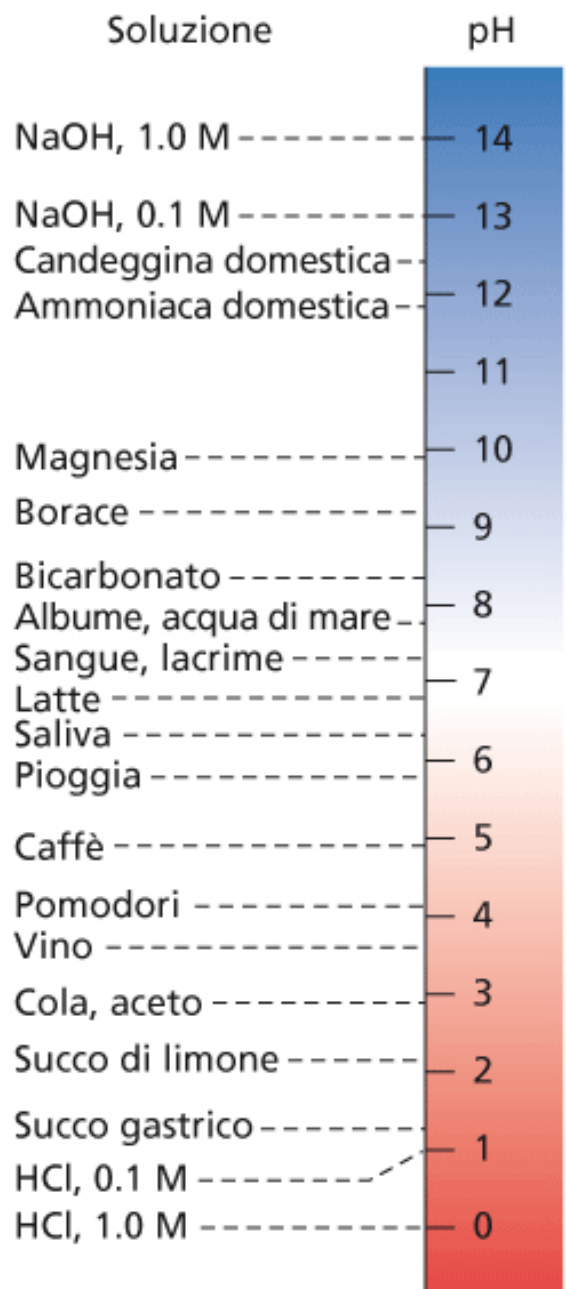
acidi molto deboli

$$\text{p}K_{\text{a}} = 5-15$$

acidi estremamente deboli

$$\text{p}K_{\text{a}} > 15$$

Definizione del pH



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

PROBLEMA 8

Gli antiacidi sono composti che neutralizzano l'acidità dello stomaco. Scrivi l'equazione che mostra come la Magnesia, l'Alka-Seltzer e il Tums riducono l'eccesso di acido.

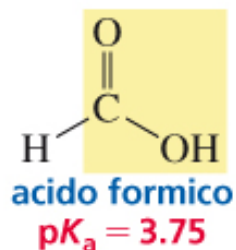
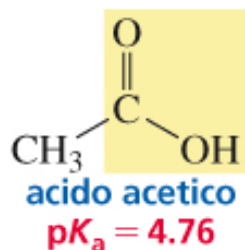
a. Magnesia: $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

b. Alka-Seltzer: KHCO_3 e NaHCO_3 .

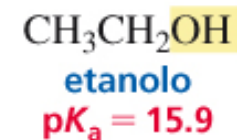
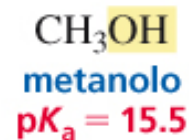
c. Tums: CaCO_3 .

ACIDI E BASI ORGANICHE

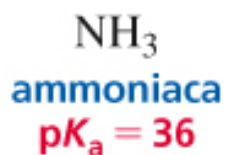
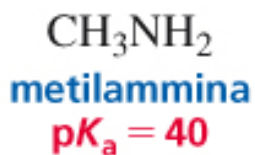
Acidi carbossilici



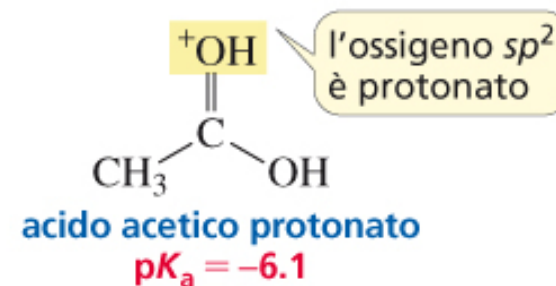
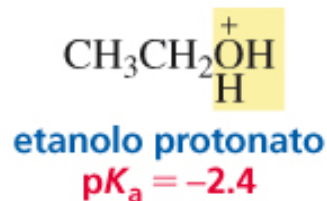
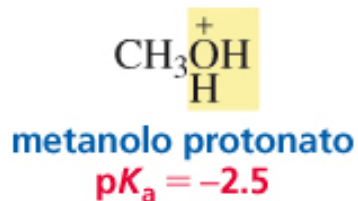
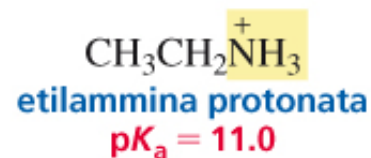
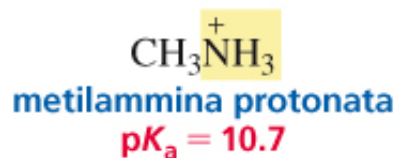
Alcoli



Ammine



Composti protonati



Alcoli, acidi carbossilici e ammine sono acidi e basi

Una freccia curva parte da un donatore di elettroni e termina all'accettore di elettroni.

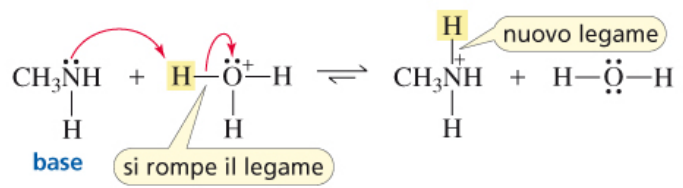
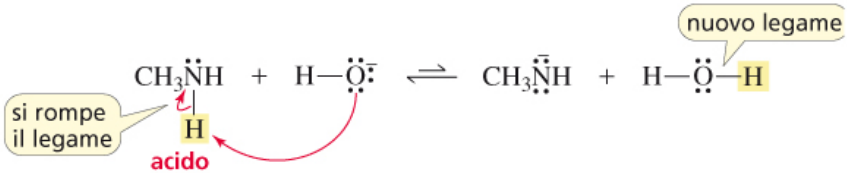
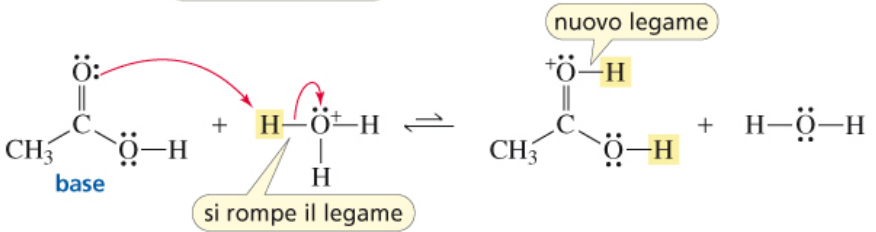
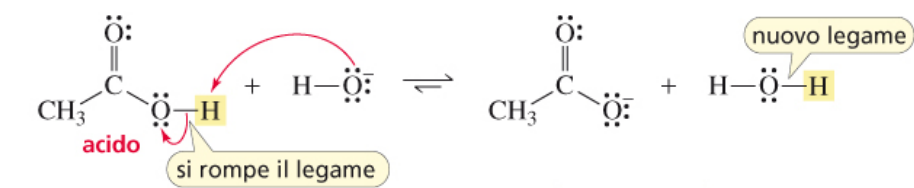
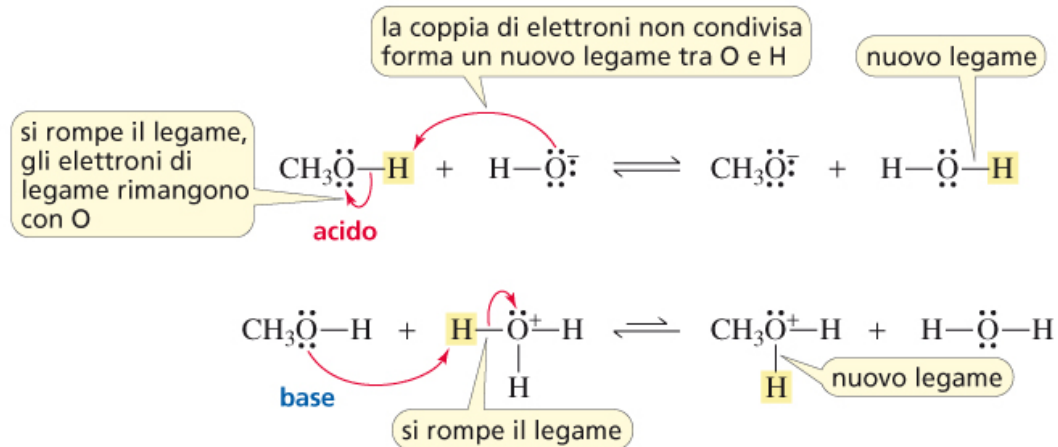
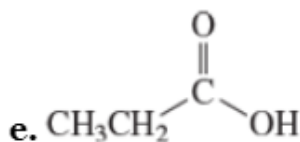
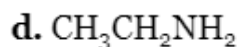
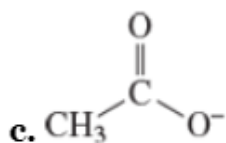
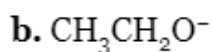
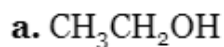


Tabella 2.1 Valori approssimati di pK_a

pK _a < 0	pK _a ~ 5	pK _a ~ 10	pK _a ~ 15
$\overset{+}{\text{R}}\text{OH}_2$ alcol protonato	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ acido carbossilico	$\overset{+}{\text{RNH}}_3$ ammina protonata	ROH alcol
$\overset{+}{\text{OH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ acido carbossilico protonato			H ₂ O acqua
H ₃ O ⁺ acqua protonata			

PROBLEMA 10

Scrivi l'acido coniugato per ciascuno dei seguenti composti:



PROBLEMA 11

a. Scrivi l'equazione della reazione fra CH_3OH che reagisce come acido con NH_3 e quella in cui il CH_3OH reagisce come base con HCl .

b. Scrivi l'equazione della reazione fra NH_3 che reagisce come acido con CH_3O^- e quella in cui NH_3 reagisce come base con HBr .

COME PREVEDERE L'ESITO DI UNA REAZIONE ACIDO-BASE

questo è l'acido

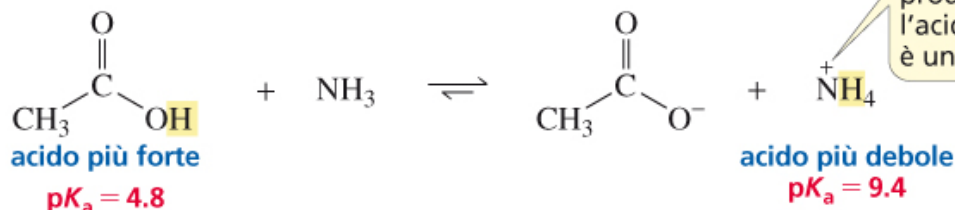


reagenti



questo è l'acido

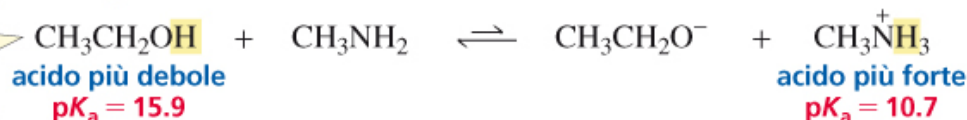
COME DETERMINARE LA POSIZIONE DI UN EQUILIBRIO



sono favoriti i prodotti perché l'acido più debole è un prodotto

In una reazione acido-base, l'equilibrio favorisce la formazione dell'acido più debole.

sono favoriti i reagenti perché l'acido più debole è un reagente



Il valore esatto della costante di equilibrio può essere calcolato dalla seguente equazione:

$$pK_{\text{eq}} = pK_a(\text{acido reagente}) - pK_a(\text{acido prodotto})$$

Quindi, la costante di equilibrio della reazione dell'acido acetico con l'ammoniaca è 4.0×10^4 .

$$pK_{\text{eq}} = 4.8 - 9.4 = -4.6$$

$$K_{\text{eq}} = 10^{4.6} = 4.0 \times 10^4$$

La costante di equilibrio della reazione dell'etanolo con la metilammina è 6.3×10^{-6} .

$$pK_{\text{eq}} = 15.9 - 10.7 = 5.2$$

$$K_{\text{eq}} = 10^{-5.2} = 6.3 \times 10^{-6}$$

PROBLEMA 17

L'etino ($\text{HC}\equiv\text{CH}$) ha un $\text{p}K_{\text{a}}$ di 25, l'acqua ha un $\text{p}K_{\text{a}}$ di 15.7 e l'ammoniaca ha un $\text{p}K_{\text{a}}$ di 36. Scrivi le equazioni delle reazioni acido-base fra etino e le seguenti specie mostrando, tramite le frecce di equilibrio, se sono favoriti i reagenti o i prodotti:

a. HO^- .

b. $^-\text{NH}_2$.

c. Quale è la base migliore tra HO^- e $^-\text{NH}_2$ per rimuovere un protone dall'etino?

INFLUENZA DELLA STRUTTURA DI UN ACIDO SUL SUO VALORE DI pK_a

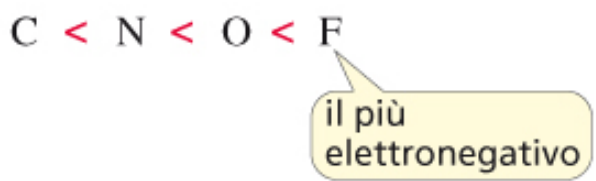
Basi stabili sono basi deboli

Quanto più debole è la base, tanto più forte è il suo acido coniugato.

Quanto più stabile è la base, tanto più forte è il suo acido coniugato.

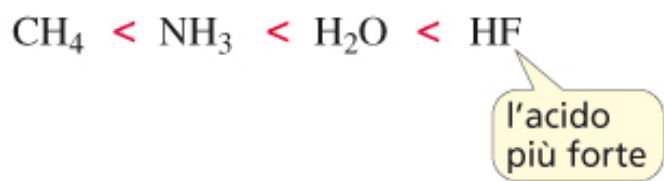
Elettronegatività

elettronegatività relative

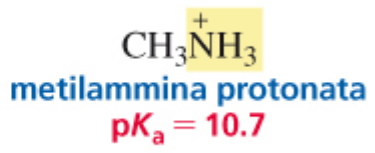
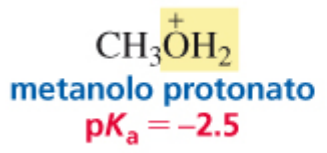
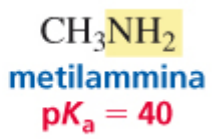
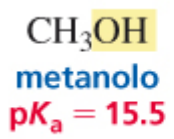
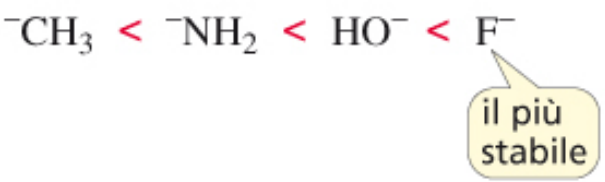


Quando gli atomi hanno dimensioni simili, l'acido più forte ha l'idrogeno legato all'atomo più elettronegativo.

acidità relative



stabilità relative

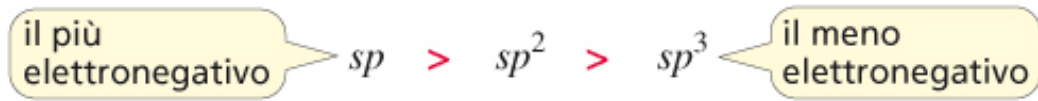


PROBLEMA 20

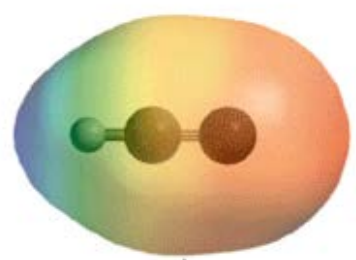
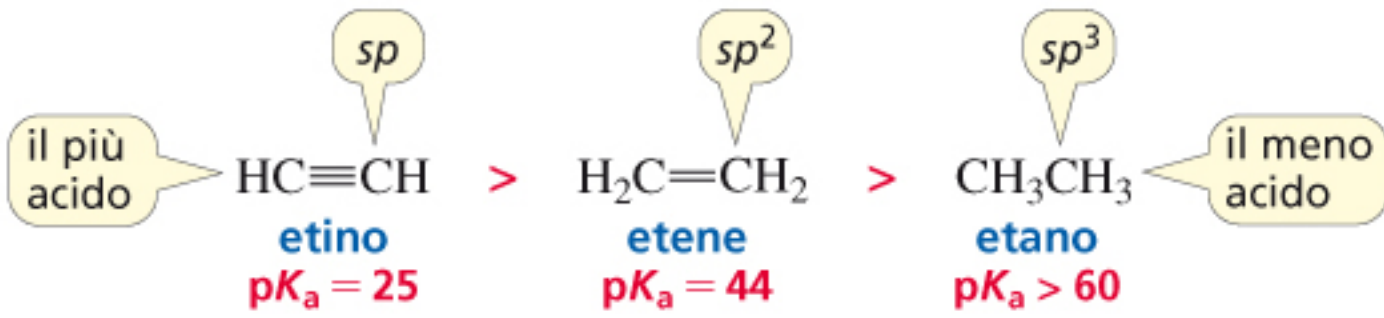
Ordina gli ioni (${}^-\text{CH}_3$, ${}^-\text{NH}_2$, HO^- e F^-) dal più basico al meno basico.

Ibridazione

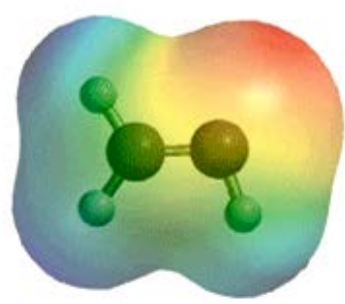
elettronegatività relative



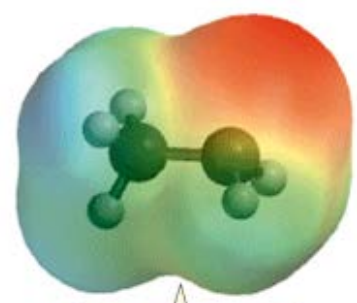
Un carbonio sp è più elettronegativo di un carbonio sp^2 che è più elettronegativo di un carbonio sp^3 .



il più stabile
 $HC\equiv C^-$



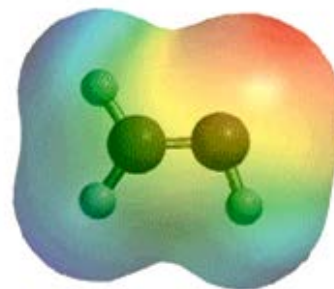
$H_2C=CH^-$



il meno stabile
 $CH_3CH_2^-$

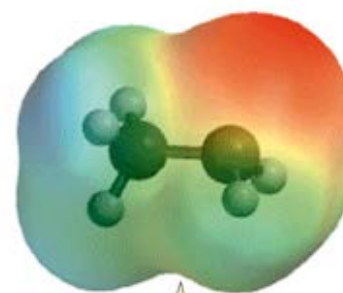
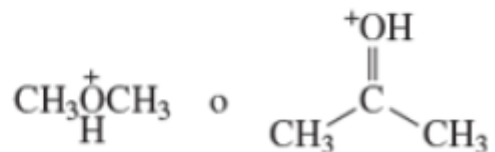
PROBLEMA 21

Ordina i carbanioni mostrati a destra dal più al meno basico.

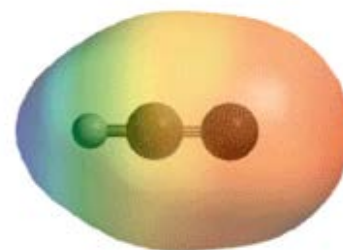


PROBLEMA 22

Qual è l'acido più forte?



il meno stabile



il più stabile



Dimensione

Quando gli atomi hanno dimensioni molto diverse, l'acido più forte ha il protone legato all'atomo più grande.

dimensioni relative

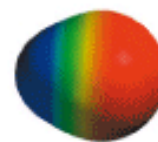


il più grande

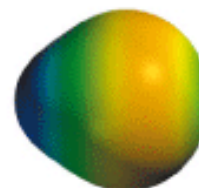
acidità relative



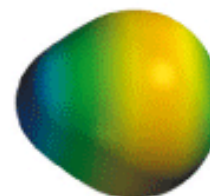
l'acido più forte



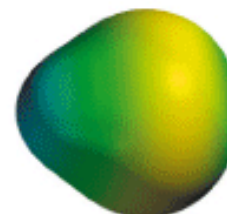
HF



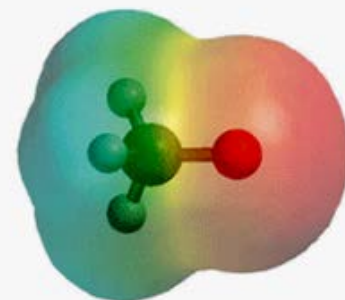
HCl



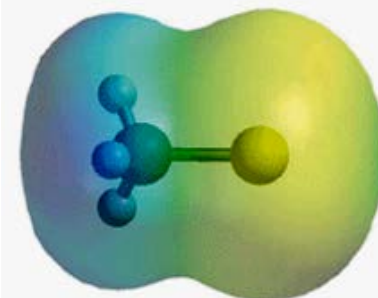
HBr



HI



CH₃O⁻



CH₃S⁻

Tabella 2.2 Valori di pK_a di alcuni acidi semplici

CH ₄ $pK_a = 60$	NH ₃ $pK_a = 36$	H ₂ O $pK_a = 15.7$	HF $pK_a = 3.2$
		H ₂ S $pK_a = 7.0$	HCl $pK_a = -7$
			HBr $pK_a = -9$
			HI $pK_a = -10$

PROBLEMA 26

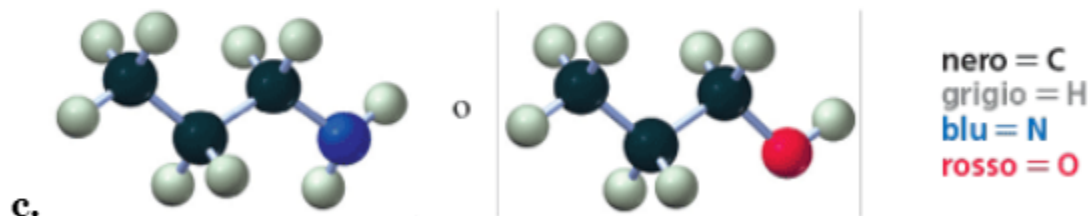
- a. Quale atomo è più elettronegativo tra ossigeno e zolfo?
- b. Quale acido è più forte tra H_2O e H_2S ?
- c. Quale acido è più forte tra CH_3OH e CH_3SH ?

PROBLEMA 27

Per ognuna delle seguenti coppie, qual è l'acido più forte?

- a. HCl o HBr

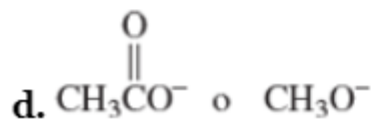
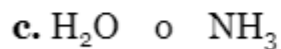
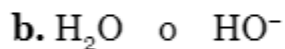
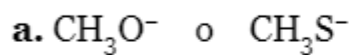
- b. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$ o $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{+}{\text{O}}\text{H}_2$



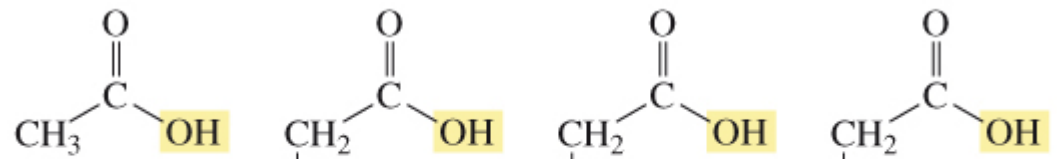
- d. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ o $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$

PROBLEMA 29

Per ognuna delle seguenti coppie, qual è la base più forte? (Le mappe di potenziale nelle figure a lato possono aiutarti per la domanda **a**).



INFLUENZA DEI SOSTITUENTI SULLA FORZA DI UN ACIDO



l'acido più debole

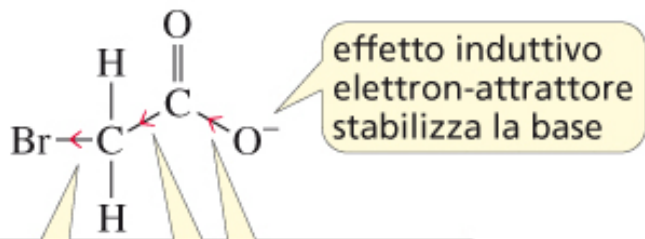
$pK_a = 4.76$

$pK_a = 2.86$

$pK_a = 2.81$

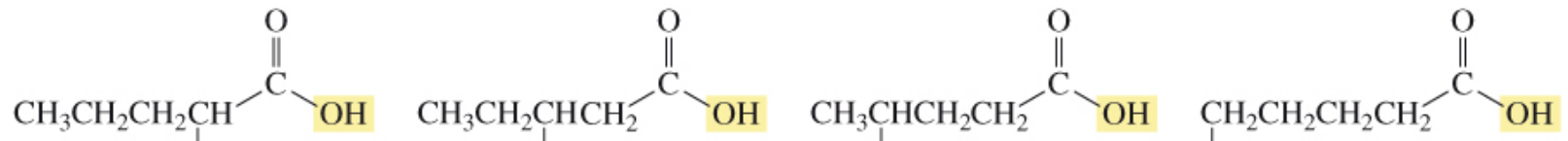
$pK_a = 2.66$

l'acido più forte



effetto induttivo elettron-attrattore verso l'atomo di bromo

L'effetto induttivo elettron-attrattore aumenta la forza di un acido.



l'acido più forte

$pK_a = 2.97$

$pK_a = 4.01$

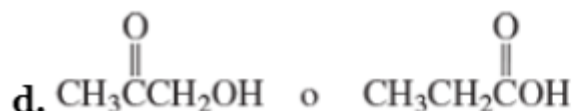
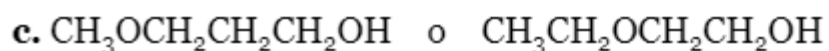
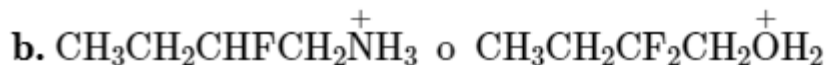
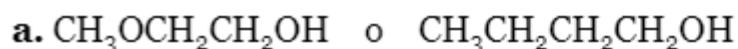
$pK_a = 4.59$

$pK_a = 4.71$

l'acido più debole

PROBLEMA 30

Qual è l'acido più forte per ognuna delle seguenti coppie di composti?



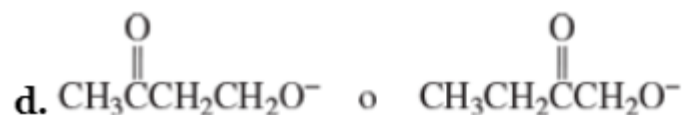
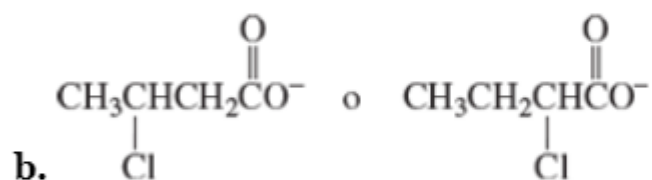
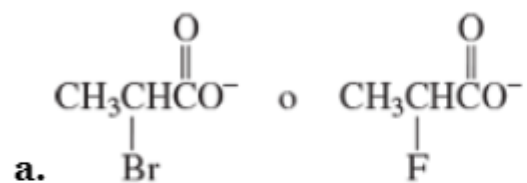
PROBLEMA 31

Ordina i seguenti composti dall'acido più forte al più debole:



PROBLEMA 32

Qual è la base più forte fra le seguenti coppie di anioni?

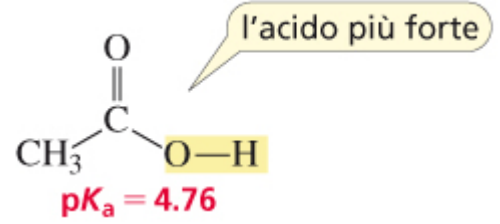
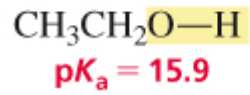
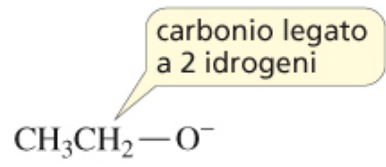


PROBLEMA 33 RISOLTO

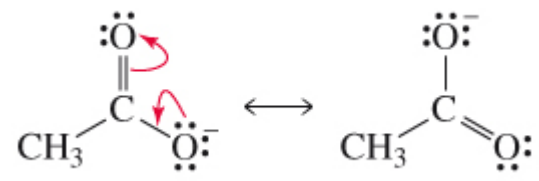
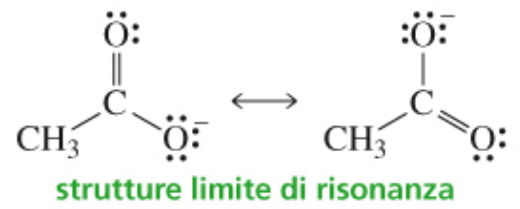
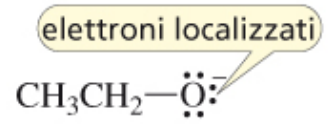
Se HCl è un acido più debole di HBr, perché ClCH_2COOH è un acido più forte di BrCH_2COOH ?

INTRODUZIONE AGLI ELETTRONI DELOCALIZZATI

Effetto induttivo elettron-attrattore

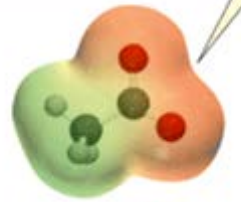
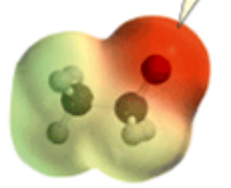


Elettroni delocalizzati

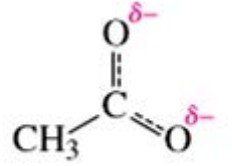
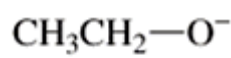
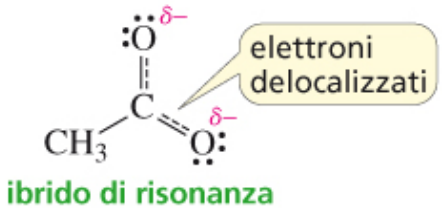


la carica negativa è localizzata su 1 ossigeno

la carica negativa è condivisa da 2 ossigeni

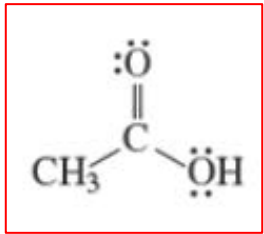


Gli elettroni delocalizzati sono condivisi da più di due atomi.

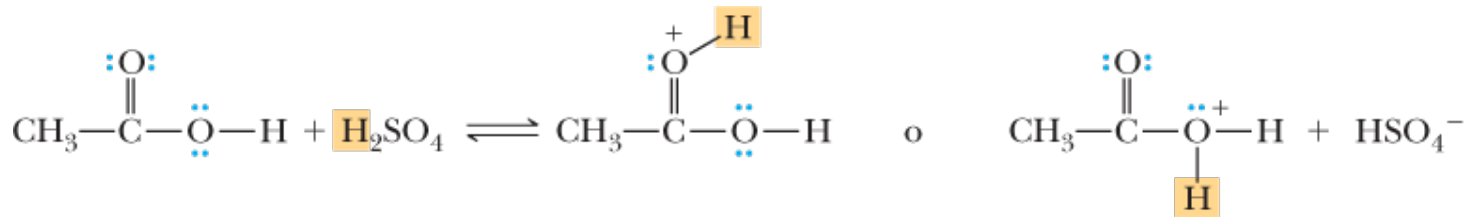


Determinazione del sito di protonazione in un composto con elettroni delocalizzati

Se si aggiunge un acido a una soluzione del seguente composto, quale atomo viene protonato preferenzialmente?

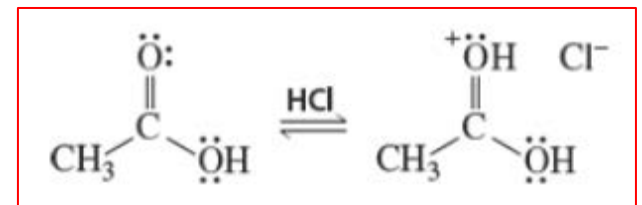
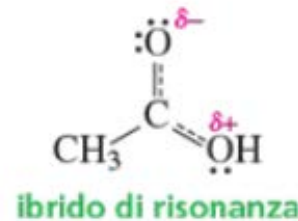
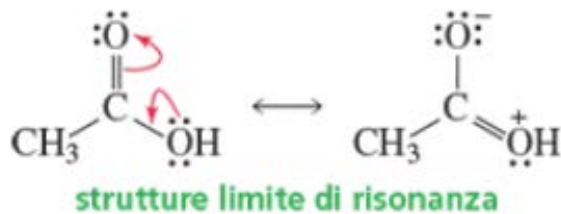


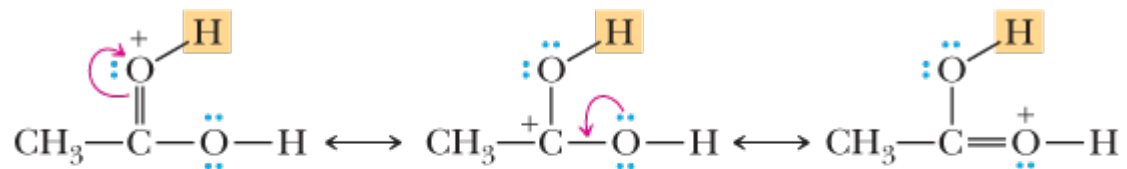
Acido acetico



A
(protonazione
dell'ossigeno
carbonilico)

B
(protonazione
dell'ossigeno
ossidrilico)

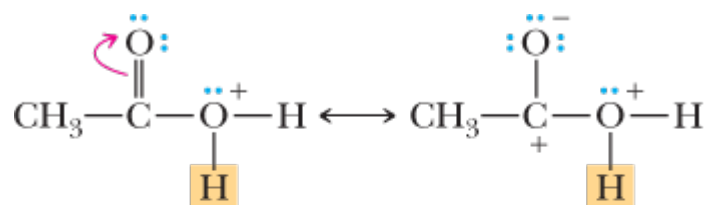




A-1
(C e O hanno
l'ottetto completo)

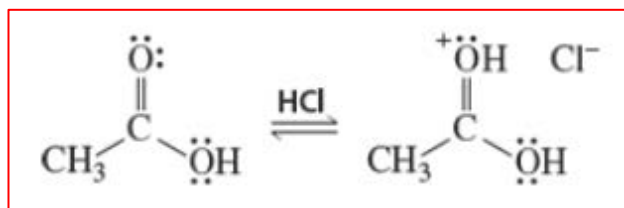
A-2
(C non ha
l'ottetto completo)

A-3
(C e O hanno
l'ottetto completo)

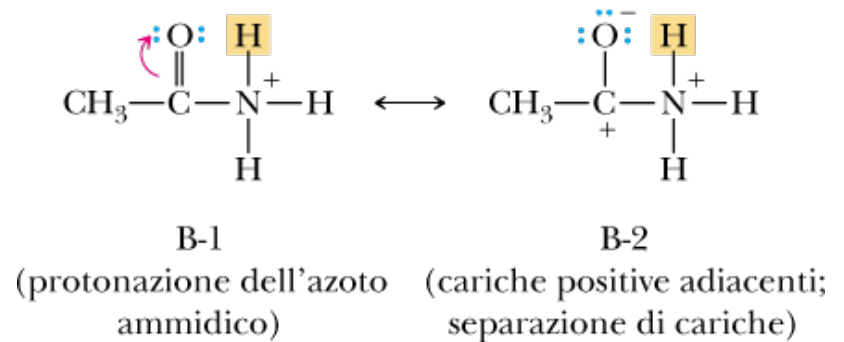
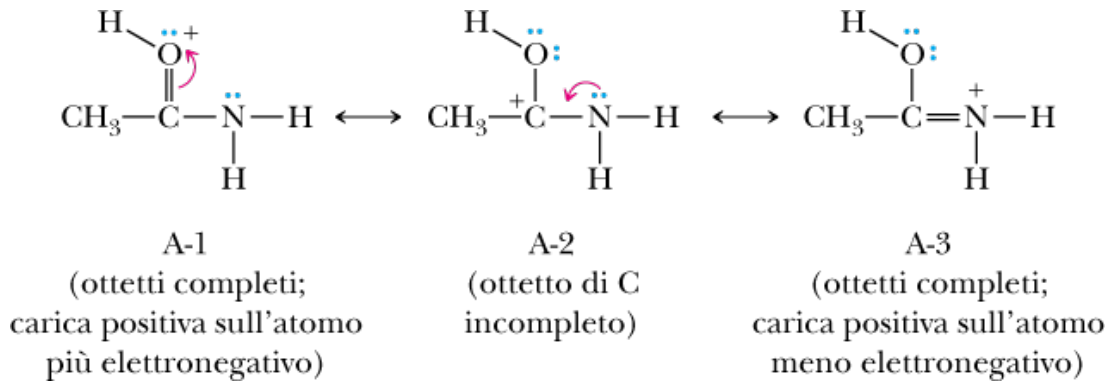
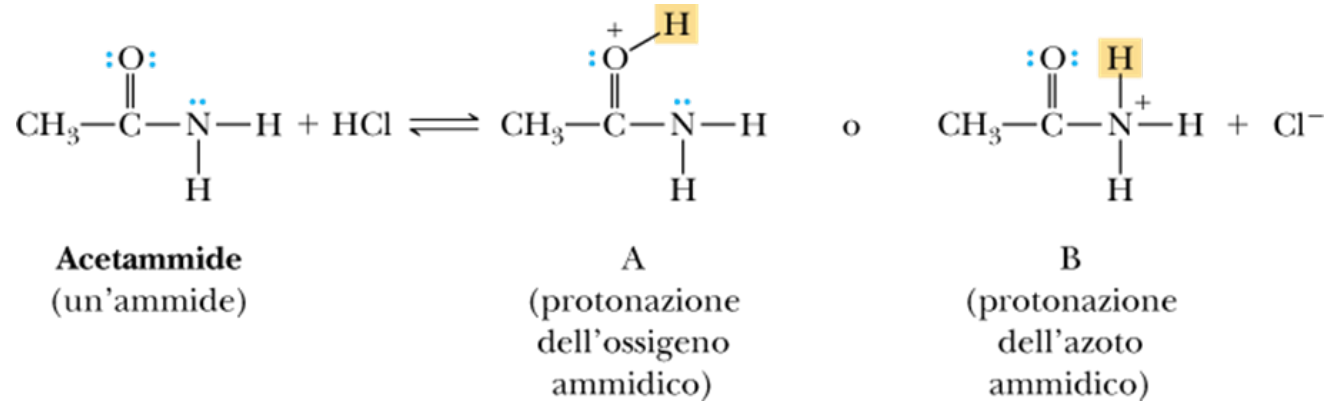


B-1

B-2
(separazione di cariche
e cariche positive adiacenti)

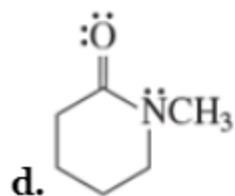
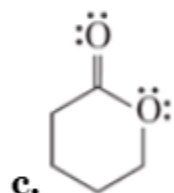
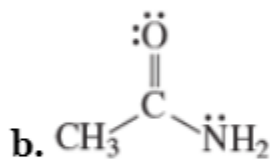
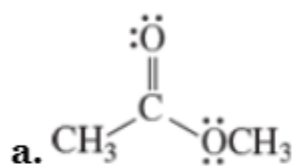


Sito di protonazione di un'amide



PROBLEMA 34

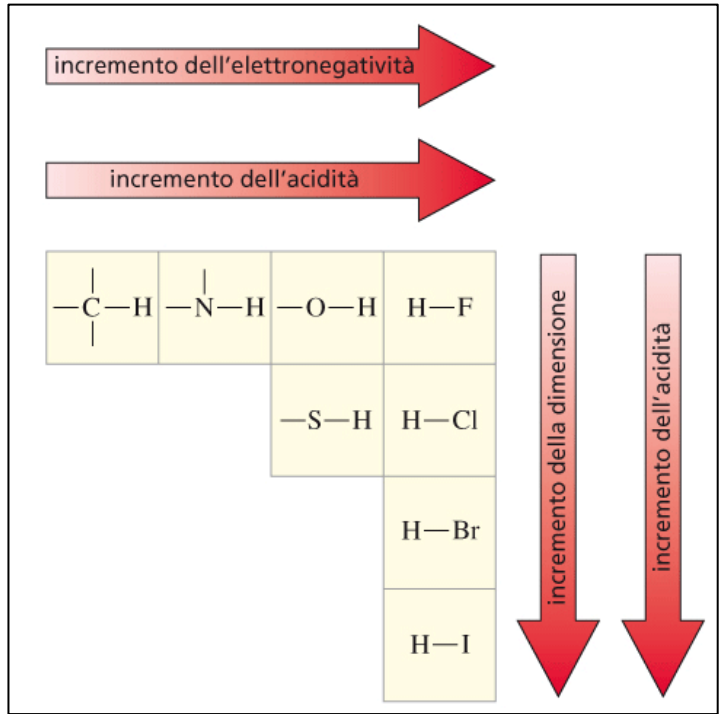
Determina, per ognuno dei seguenti composti, l'atomo che si protona quando si aggiunge un acido a una soluzione del composto.



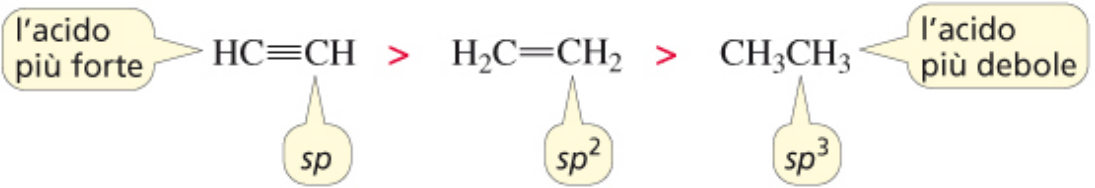
RIEPILOGO DEI FATTORI CHE DETERMINANO LA FORZA DI UN ACIDO

1. Dimensione.

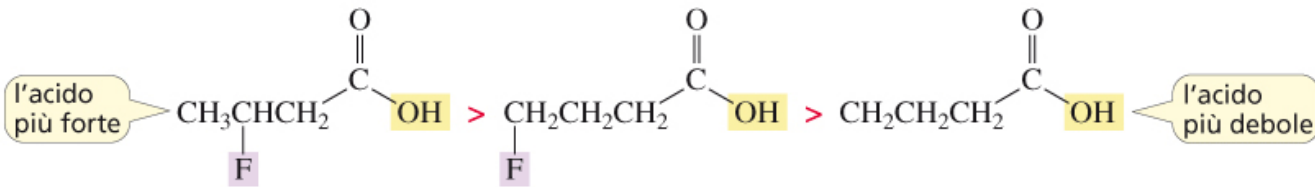
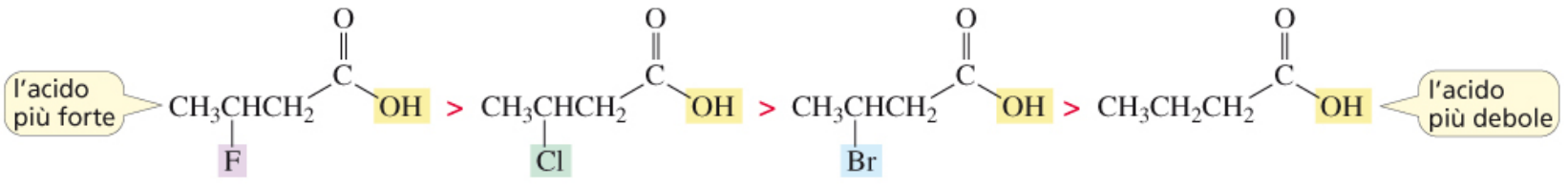
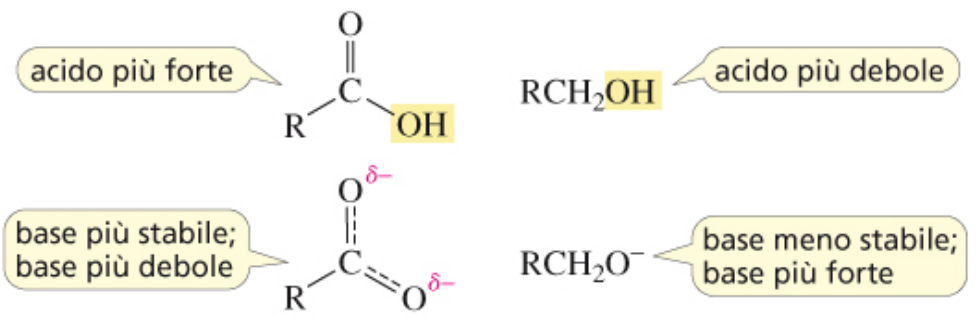
2. Elettronegatività.



3. Ibridazione.



5. Delocalizzazione elettronica.



4. Effetto induttivo.

INFLUENZA DEL pH SULLA STRUTTURA DI UN COMPOSTO ORGANICO

forma acida

forma basica



equazione di Henderson-Hasselbalch

$$\text{pK}_a = \text{pH} + \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$5.2 = 4.2 + \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$1.0 = \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = \log \frac{10}{1}$$

Se conosciamo il pH della soluzione e il pKa del composto, **l'equazione di Henderson-Hasselbalch** ci permette di calcolare esattamente quanto composto è in forma acida e quanto in forma basica. Per esempio, quando un composto con pKa 5.2 è in una soluzione a pH 5.2, metà del composto sarà in forma acida e l'altra metà del composto sarà in forma basica (Figura 2.1). Se il pH è un'unità in meno del pKa del composto (pH = 4.2), la quantità di composti in forma acida sarà 10 volte maggiore della quantità in forma basica (perché $\log 10 = 1$).

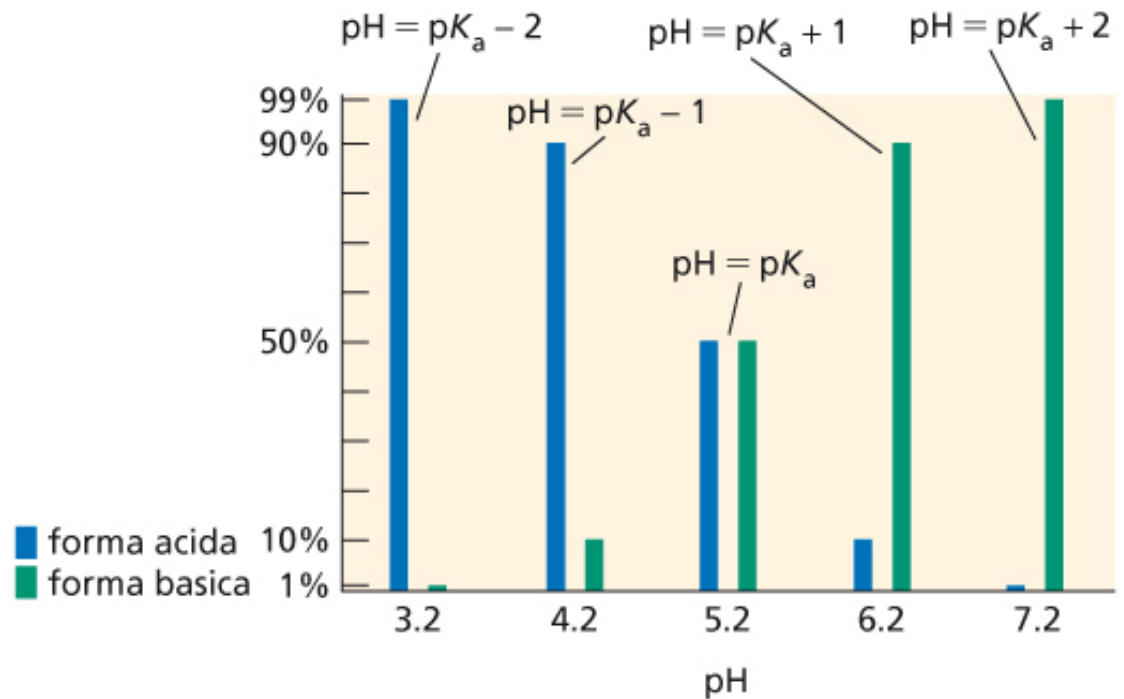
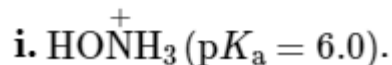
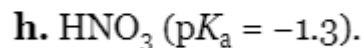
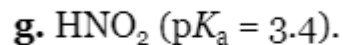
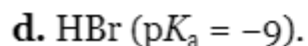
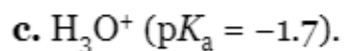
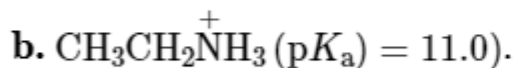
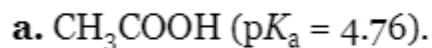


FIGURA 2.1 Quantità relative delle forme acida e basica di un composto con pKa 5.2 a diversi valori di pH.

PROBLEMA 39

Per ciascuno dei seguenti composti, mostrati nella loro forma acida, scrivi la forma nella quale saranno presenti in una soluzione a $\text{pH} = 5.5$:

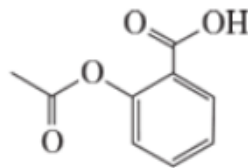


L'aspirina è fisiologicamente attiva in forma basica

L'aspirina è un farmaco usato per il trattamento di febbre, lievi dolori e infiammazioni; divenne commercialmente disponibile nel 1899 e fu il primo farmaco testato clinicamente prima di essere messo in vendita (Paragrafo 7.0). Considerato oggi uno dei medicinali più usati nel mondo, l'aspirina appartiene ai farmaci da banco conosciuti come FANS (farmaci antiinfiammatori non steroidei).

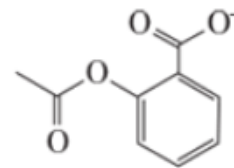


**Forma
neutra**

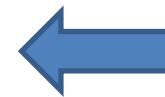


forma acida

Aspirina



forma basica



**Forma
attiva**

Il gruppo dell'acido carbossilico ha un valore di pK_a di circa 5. Pertanto, nello stomaco ($pH = 1-2.5$) l'aspirina è presente nella sua forma acida. La forma acida non carica può passare facilmente attraverso le membrane, cosa non possibile per la forma basica carica. Invece, quando il farmaco è nella cellula ($pH = 7.4$), si trova nella forma basica attiva e, quindi, capace di svolgere la sua attività, riducendo febbre, dolori e infiammazioni.

SOLUZIONI TAMPONE

Una soluzione di un acido debole (HA) e della sua base coniugata (A⁻) è detta **soluzione tampone**.

acido acetico/acetato di sodio	acido formico/formiato di sodio	metilammonio cloruro/metilammina
CH ₃ COOH CH ₃ COO ⁻ Na ⁺	HCOOH HCOO ⁻ Na ⁺	CH ₃ NH ₃ ⁺ Cl ⁻ CH ₃ NH ₂

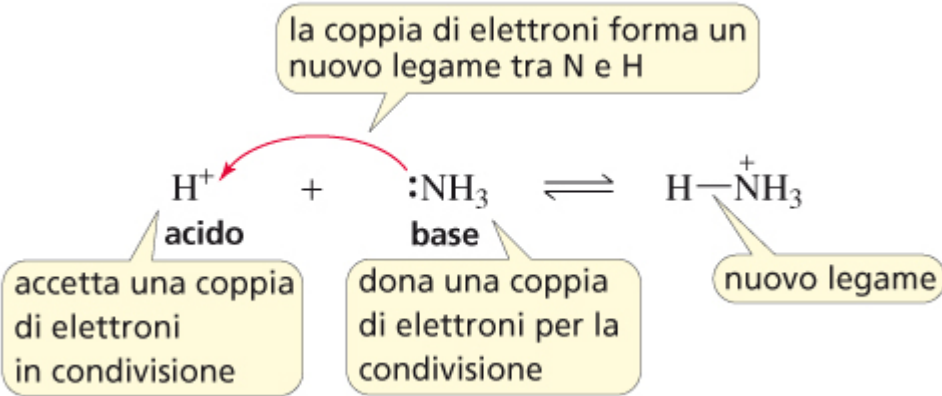
può donare
un protone a HO⁻



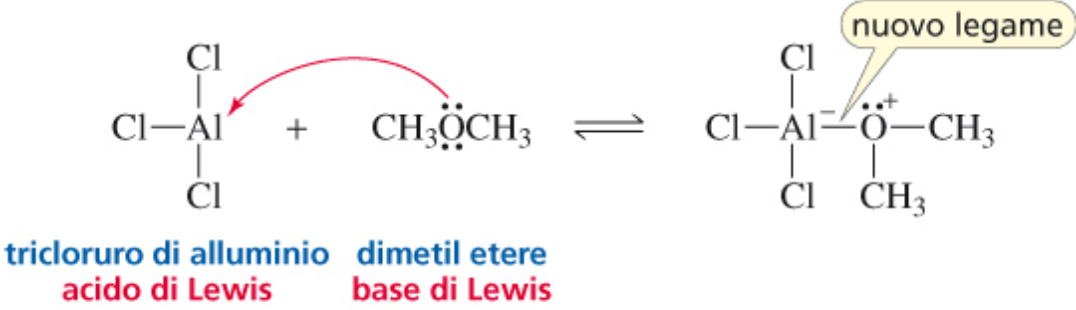
può accettare un protone da H₃O⁺

ACIDI E BASI DI LEWIS

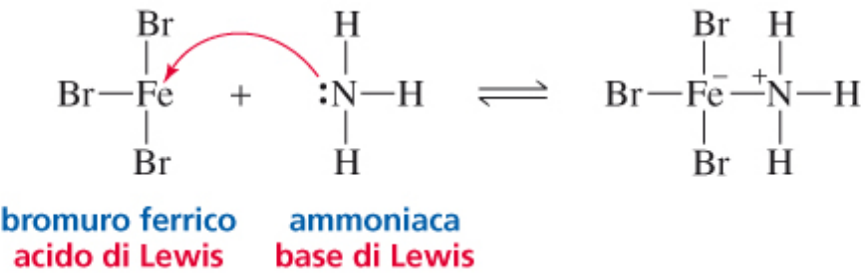
Nel 1923 G. N. **Lewis** propose una nuova definizione per i termini acido e base. Egli definì: un acido come una specie che accetta una coppia di elettroni in condivisione e una base come una specie che dona una coppia di elettroni per la condivisione.



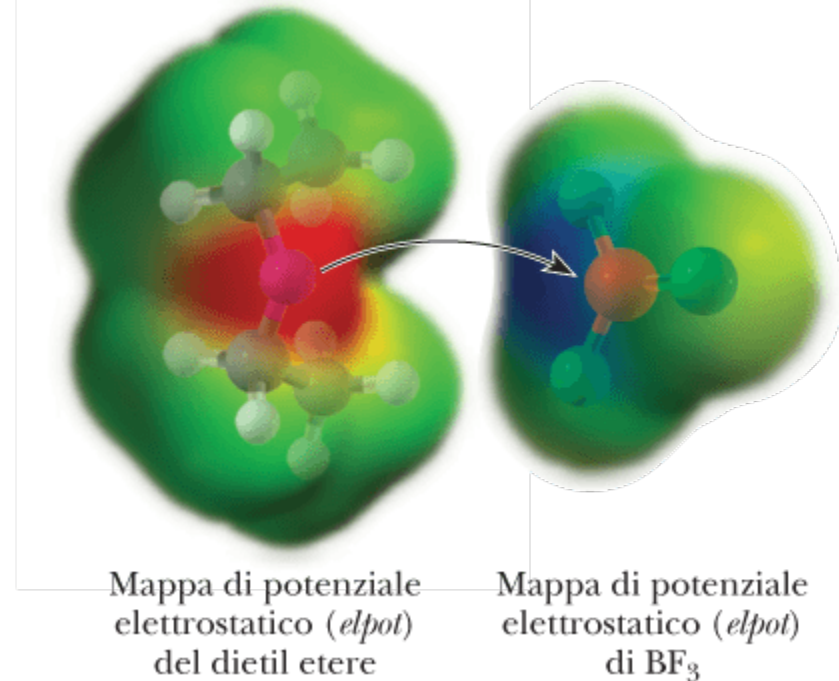
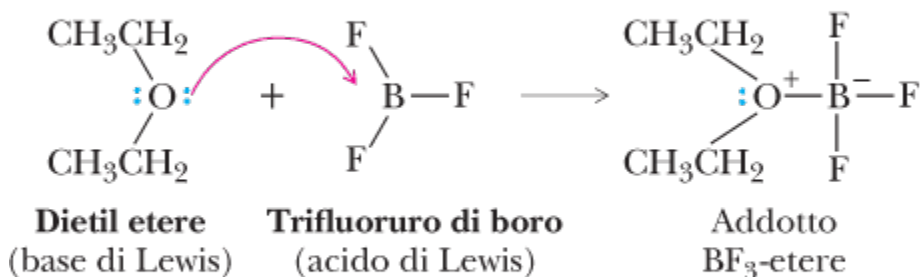
Ricorda che le frecce curve mostrano il movimento degli elettroni dal punto di partenza a quello di arrivo.



Acido di Lewis: Ha bisogno di una coppia elettronica.



Base di Lewis: Ha una coppia di elettroni disponibile per la condivisione.



PROBLEMA 51

Scrivi i prodotti delle seguenti reazioni. Usa le frecce curve per indicare da dove parte e dove arriva il doppietto elettronico.



OBIETTIVI DELLA 2° LEZIONE

- definire gli **acidi e basi secondo Brønsted-Lowry**
- definire **pH e pKa**
- Riconoscere **acidi e basi organiche**
- Determinare la **posizione dell'equilibrio** in una reazione acido-base
- Definire **i fattori strutturali** di una molecola organica che influenzano le proprietà acido-base
- **Valutare le proprietà acido-base** in un composto organico
- Valutare **l'influenza del pH** sulla struttura di un composto organico (descrivere il caso dell'aspirina)
- Definire una **soluzione tampone**
- definire gli **acidi e basi secondo Lewis**