

Equilibri Acido-Base

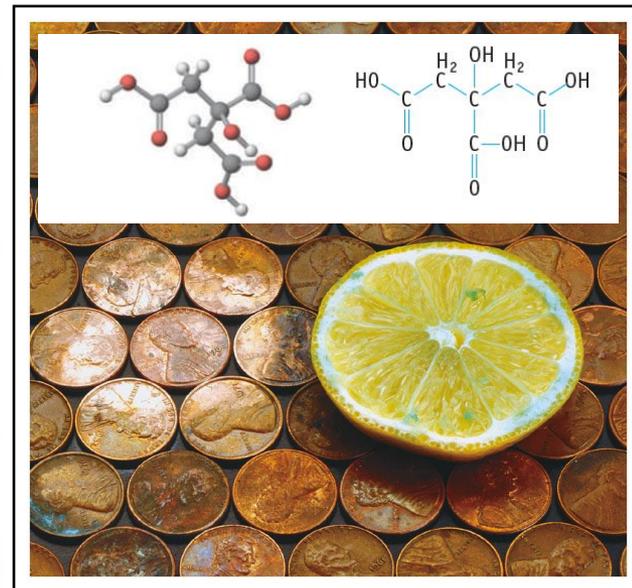
Alcuni acidi e basi comuni e loro impieghi in casa

Sostanza

Uso

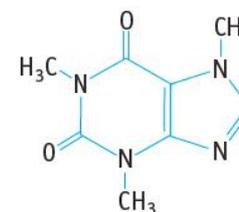
Acidi

Acido acetico, CH_3COOH	Aromatizzante, conservante
Acido citrico, $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	Aromatizzante
Acido fosforico, H_3PO_4	Rimozione della ruggine
Acido borico, H_3BO_3	Antisettico blando; insetticida
Sali di alluminio, $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Nel lievito in polvere, insieme a idrogenocarbonato di sodio
Acido cloridrico (acido muriatico), HCl	Detergente per mattoni e piastrelle di ceramica



Basi

Idrossido di sodio, NaOH	Detergente per forni, disotturante per scarichi
Ammoniaca, NH_3	Detergente per usi domestici
Carbonato di sodio, Na_2CO_3	Addolcitore dell'acqua, sgrassante
Idrogenocarbonato di sodio, NaHCO_3	Estinguente antincendio, agente lievitante nelle miscele per dolci (lievito in polvere), antiacido blando
Fosfato di sodio, Na_3PO_4	Detergente per superfici prima della pitturazione o dell'applicazione di carte da parati



Caffeine is a well-known stimulant and a weak base.



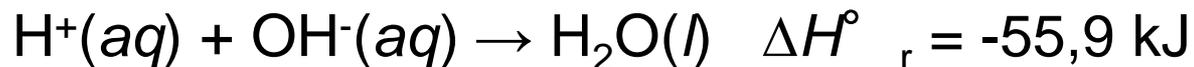
La definizione di acido e base di Arrhenius

È la definizione più antica di acidi e basi e li classifica in funzione del loro comportamento in **acqua**.

Un **acido** è una sostanza che contiene H nella sua formula e si dissocia per produrre H_3O^+ .

Una **base** è una sostanza che contiene OH nella sua formula e si dissocia per produrre OH^- .

Quando un acido reagisce con una base si ha una reazione di neutralizzazione:

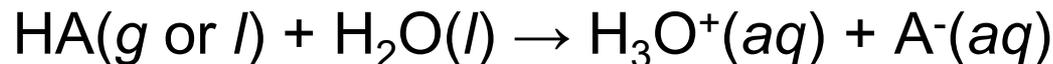


**Arrhenius
1903**

Nobel Prize

Acidi forti e deboli

Un acido **forte** in acqua si dissocia **completamente** in ioni:



Una soluzione diluita di un acido **forte non** contiene molecole di **HA**.

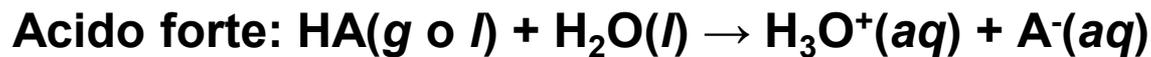
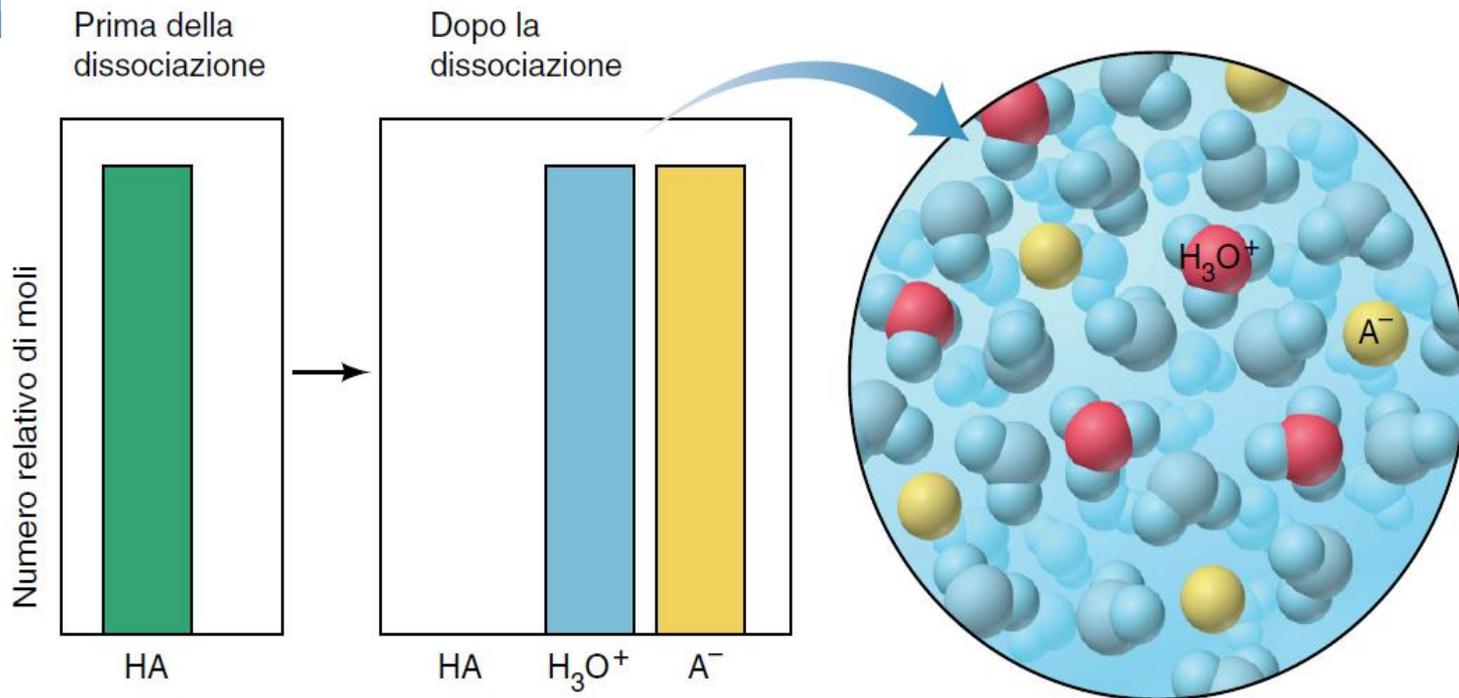
Un acido **debole** in acqua si dissocia **parzialmente** in ioni:



In una soluzione diluita di un acido **debole**, **la maggior parte delle molecole di HA è indissociata**.

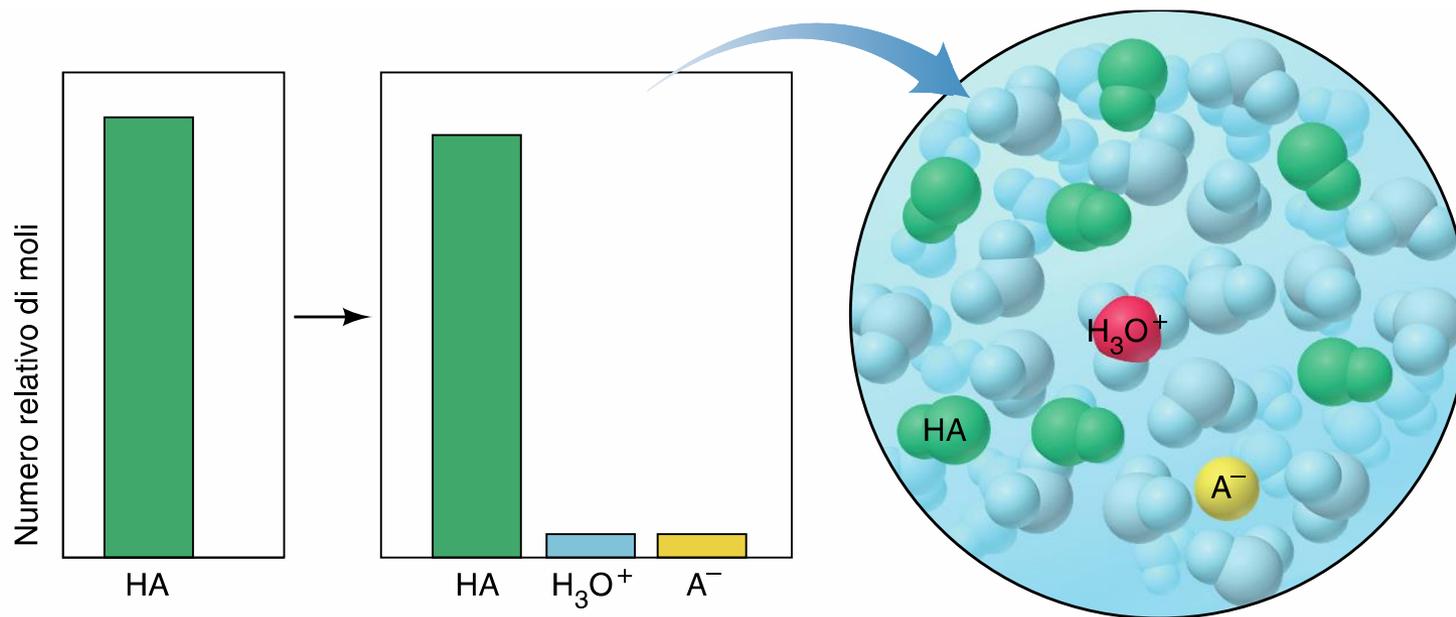
$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{è molto } \mathbf{piccola}.$$

L'entità della dissociazione per gli acidi forti



Non ci sono molecole di HA in soluzione.

L'entità della dissociazione per gli acidi deboli



La maggior parte delle molecole di HA è indissociata.

Reazione dello zinco con un acido forte e uno debole



1 M HCl(aq)



1 M CH₃COOH(aq)

Lo zinco reagisce molto più rapidamente con HCl perché $[H_3O^+]$ è molto maggiore.

La costante di dissociazione acida, K_a



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

$$K_c[\text{H}_2\text{O}] =$$

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

Il valore di K_a è una misura della forza dell'acido.

Acido più forte \longrightarrow **Maggiore $[\text{H}_3\text{O}^+]$** \longrightarrow **Maggiore K_a**

Acido più debole \longrightarrow **Minore % di dissociazione di HA** \longrightarrow **Minore K_a**

Valori di K_a per alcuni acidi monoprotici a 25°C

Nome (formula)	Struttura di Lewis*	K_a
Acido iodico (HIO_3)	$\text{H}-\ddot{\text{O}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{I}}-\ddot{\text{O}}$	$1,6 \times 10^{-1}$
Acido cloroso (HClO_2)	$\text{H}-\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{Cl}}=\ddot{\text{O}}$	$1,12 \times 10^{-2}$
Acido nitroso (HNO_2)	$\text{H}-\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}$	$7,1 \times 10^{-4}$
Acido fluoridrico (HF)	$\text{H}-\ddot{\text{F}}:$	$6,8 \times 10^{-4}$
Acido formico (HCOOH)	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\ddot{\text{O}}-\text{H} \end{array}$	$1,8 \times 10^{-4}$
Acido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$)	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\ddot{\text{O}}-\text{H} \end{array}$	$6,3 \times 10^{-5}$
Acido acetico (CH_3COOH)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{:O:} \\ \quad \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\ddot{\text{O}}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$1,8 \times 10^{-5}$
Acido propanoico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{:O:} \\ \quad \quad \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\ddot{\text{O}}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$1,3 \times 10^{-5}$
Acido ipocloroso (HClO)	$\text{H}-\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{Cl}}:$	$2,9 \times 10^{-8}$
Acido ipobromoso (HBrO)	$\text{H}-\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{Br}}:$	$2,3 \times 10^{-9}$
Acido cianidrico (HCN)	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}:$	$6,2 \times 10^{-10}$
Fenolo ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)	$\text{C}_6\text{H}_5-\ddot{\text{O}}-\text{H}$	$1,0 \times 10^{-10}$
Acido ipiodoso (HIO)	$\text{H}-\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{I}}:$	$2,3 \times 10^{-11}$

FORZA DELL'ACIDO



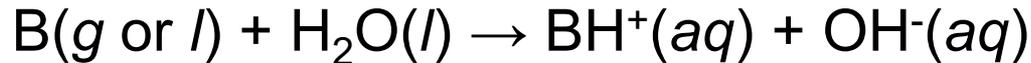
* Il carattere rosso indica il protone ionizzabile; le strutture hanno carica formale zero.

Classificazione delle forze relative di acidi e basi

- Sono **acidi forti**:
 - gli acidi alogenidrici (HCl, HBr, HI);
 - gli ossiacidi in cui il numero di atomi di O supera di due o più il numero di protoni ionizzabili (ad es. HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4).
- Sono **acidi deboli**:
 - l'acido alogenidrico HF;
 - gli acidi in cui H non è legato a O o a un alogeno (ad es. HCN);
 - gli ossiacidi in cui il numero di atomi di O è uguale a, o supera di uno, il numero di protoni ionizzabili (ad es. HClO, HNO_2);
 - gli acidi carbossilici (formula generale RCOOH ; e.g. CH_3COOH and $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$).

Basi forti e deboli

Una base **forte** in acqua si dissocia **completamente** in ioni:



Una soluzione diluita di una base **forte non** contiene molecole di **B**.

Una base **debole** in acqua si dissocia **parzialmente** in ioni:



In una soluzione diluita di una base **debole**, **la maggior parte delle molecole di B è indissociata.**

$$K_c = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B][H_2O]}$$

La costante di dissociazione basica, K_b



$$K_c = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B][H_2O]}$$

$$K_c[H_2O] =$$

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

Il valore di K_b è una misura della forza della base

Base più forte \longrightarrow **Maggiore $[OH^-]$** \longrightarrow **Maggiore K_b**

Base più debole \longrightarrow **Minore % di dissociazione di B** \longrightarrow **Minore K_b**

Classificazione delle forze relative di acidi e basi

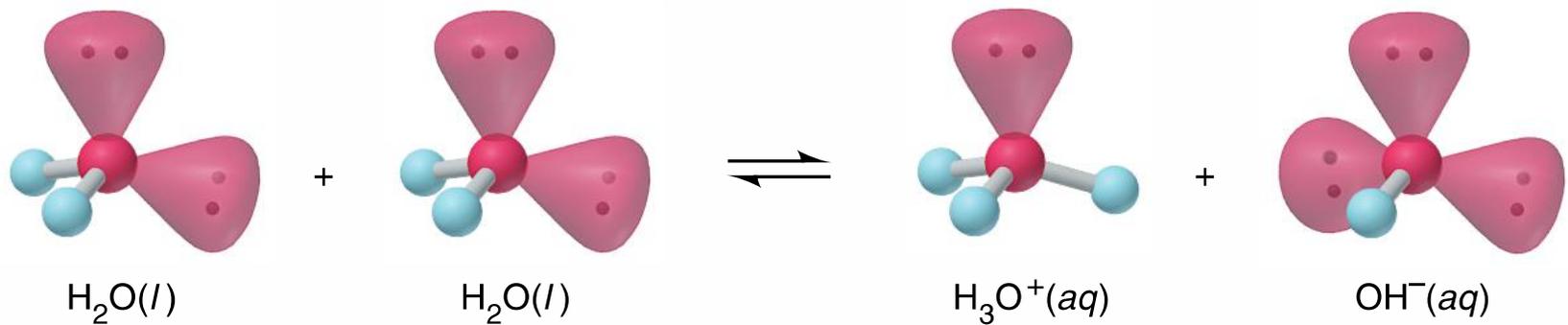
- Sono ***basi forti***:

- i composti solubili contenenti ioni O^{2-} o OH^- ;
- i cationi sono di solito quelli della maggior parte dei metalli attivi:
- M_2O o MOH , in cui M = metallo del Gruppo 1A(1) (Li, Na, K, Rb, Cs);
- MO o $M(OH)_2$, in cui M = metallo del Gruppo 2A(2) (Ca, Sr, Ba).

- Sono ***basi deboli***:

- l'ammoniaca (NH_3);
- le ammine (formula generale $R\ddot{N}H_2$, $R_2\ddot{N}H$, o $R_3\ddot{N}$);
- La caratteristica strutturale comune è un atomo di N con un lone pair.

Autoionizzazione dell'acqua



L'acqua si dissocia lievissimamente in ioni in un processo di equilibrio noto come **autoionizzazione**:



This **autoionization** reaction of water was demonstrated over a century ago by Friedrich Kohlrausch (1840–1910). He found that, even after water is painstakingly purified, it still conducts electricity to a small extent. We now know this is because autoionization produces very low concentrations of H_3O^+ and OH^- ions. *Water autoionization is the cornerstone of our concepts of aqueous acid–base behavior.*

Il prodotto ionico dell'acqua (K_w)



$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$K_c[\text{H}_2\text{O}]^2 = \mathbf{K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14} \text{ (a } 25^\circ \text{ C)}}$$

In acqua pura,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{1.0 \times 10^{-14}} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ (at } 25^\circ \text{ C)}$$

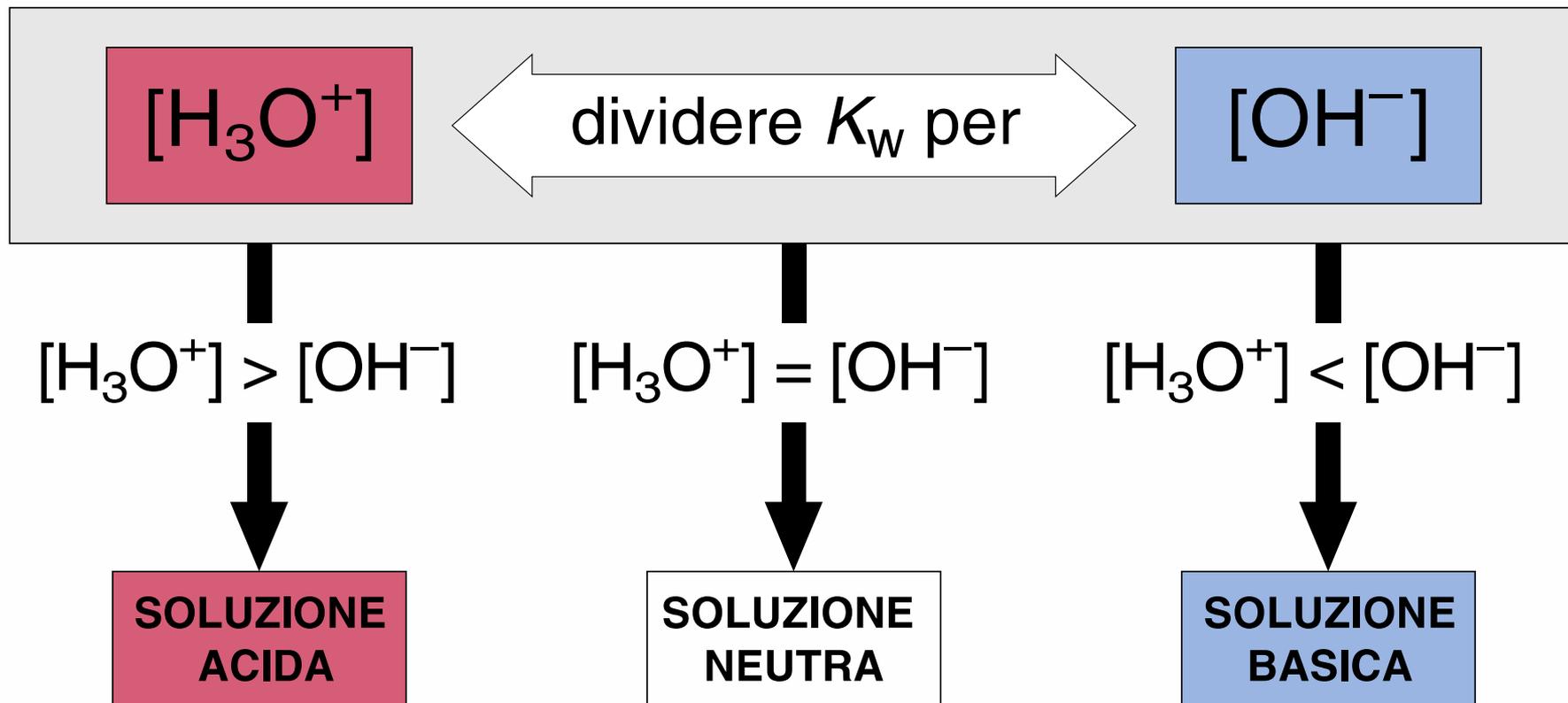
Entrambi gli ioni sono presenti in tutti i sistemi acquosi.

La relazione tra $[H_3O^+]$ and $[OH^-]$ e l'acidità relativa delle soluzioni

Una variazione in $[H_3O^+]$ determina una variazione inversa in $[OH^-]$, e viceversa.

$[H_3O^+]$ più alta \longrightarrow $[OH^-]$ più bassa

$[OH^-]$ più alta \longrightarrow $[H_3O^+]$ più bassa



IN QUALSIASI SOLUZIONE ACQUOSA.

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad T = 25^\circ\text{C}$$

ACIDA $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \text{ M}$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{10^{-5}} = 10^{-9} \text{ M}$$

BASICA $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} \text{ M}$$

La scala di pH

$$p = -\log_{10}$$

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

Il pH di una soluzione è una misura della sua acidità:



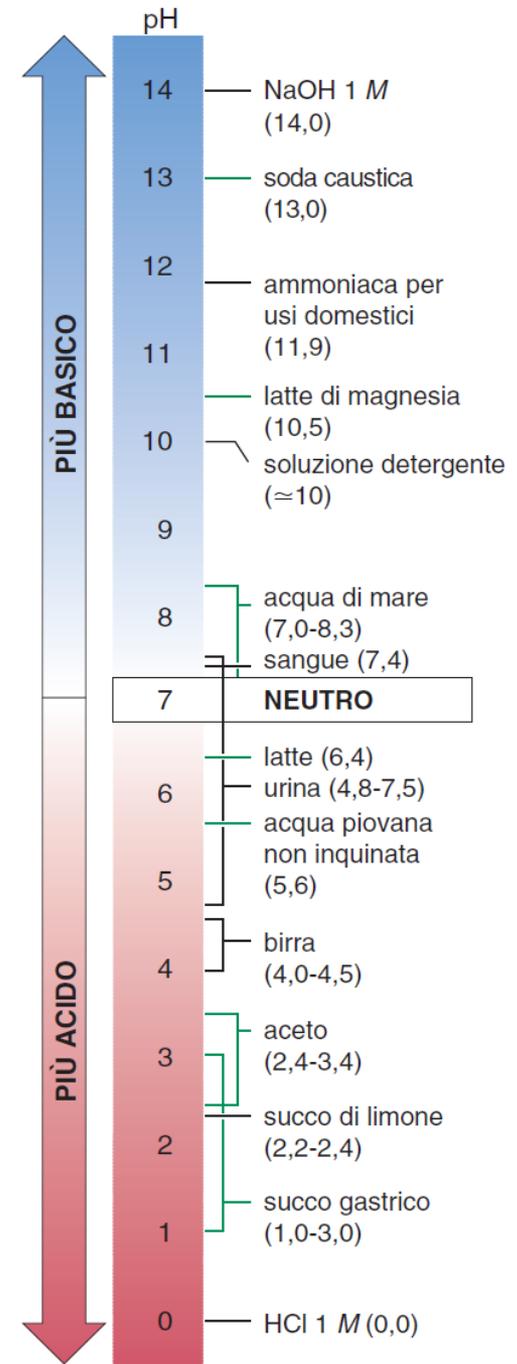
In soluzione acida, $\text{pH} < 7,00$

In soluzione neutra, $\text{pH} = 7,00$

In soluzione basica, $\text{pH} > 7,00$



Maggiore il pH, **minore** $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e **meno acida (più basica)** la soluzione.

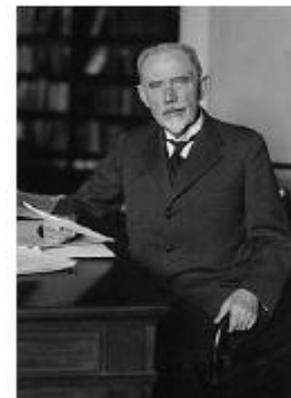


pH...un po' di storia

The concept of pH was first introduced by Danish chemist Søren Peder Lauritz Sørensen (1868-1939), the head of the Carlsberg Laboratory's Chemical Department, in 1909

Dr. Sørensen developed the pH scale during his pioneering research into proteins, amino acids and enzymes - the basis of today's protein chemistry in a paper titled "Enzyme Studies II. The Measurement and Meaning of Hydrogen Ion Concentration in Enzymatic Processes":

The value of the hydrogen ion concentration will accordingly be expressed by the hydrogen ion based on the normality factor of the solution used, and this factor will have the form of a *negative power of 10*. Since in the following section I usually refer to this, I will explain here that *I use the name "hydrogen ion exponent" and the designation P_H for the numerical value of the exponents of this power.*



Sørensen and the Carlsberg Chemistry Department

La relazione tra K_a e pK_a

Nome dell'acido (formula)	K_a a 25 °C	pK_a
Ione idrogenosolfato (HSO_4^-)	$1,02 \times 10^{-2}$	1,991
Acido nitroso (HNO_2)	$7,1 \times 10^{-4}$	3,15
Acido acetico (CH_3COOH)	$1,8 \times 10^{-5}$	4,74
Acido ipobromoso (HBrO)	$2,3 \times 10^{-9}$	8,64
Fenolo($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)	$1,0 \times 10^{-10}$	10,00

$$pK_a = -\log K_a$$

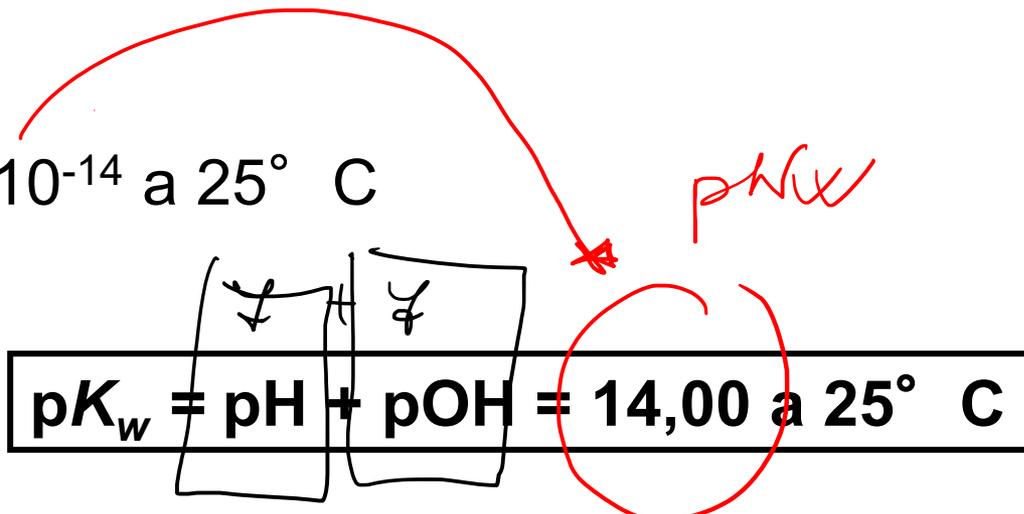
Un basso valore di pK_a corrisponde a un elevata K_a .

pH, pOH, e pK_w

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14} \text{ a } 25^\circ \text{ C}$$

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

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



$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14,00 \text{ a } 25^\circ \text{ C}$

$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w$ per tutte le soluzioni acquose a tutte le temperature.

Poiché K_w è una costante, i valori di pH, pOH, $[\text{H}_3\text{O}^+]$, e $[\text{OH}^-]$ sono correlati:

- Se $[\text{H}_3\text{O}^+]$ aumenta, $[\text{OH}^-]$ diminuisce (e viceversa);
- Se pH aumenta, pOH diminuisce (e viceversa).

Metodi per misurare il pH di una soluzione acquosa



Cartina indicatrice di pH (tornasole)



pH-metro

La definizione di acido e base di Brønsted-Lowry

(1923)

Un acido è un **donatore di protoni**, qualsiasi specie che dona uno **ione H^+** .

- Un acido deve contenere H nella sua formula.

Una base è un **accettore di protoni**, qualsiasi specie che accetta uno ione **H^+** .

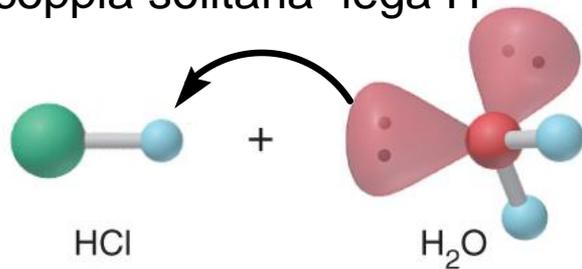
- Una base deve contenere una **coppia solitaria di elettroni** per legare H^+ .

Una reazione acido-base è un **processo di trasferimento protonico**.



Reazione acido-base di Brønsted-Lowry

La coppia solitaria lega H^+

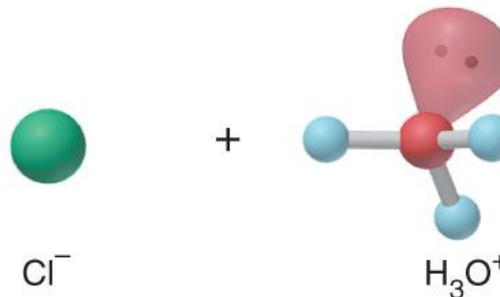


HCl

H₂O

(acido, donatore di H^+)

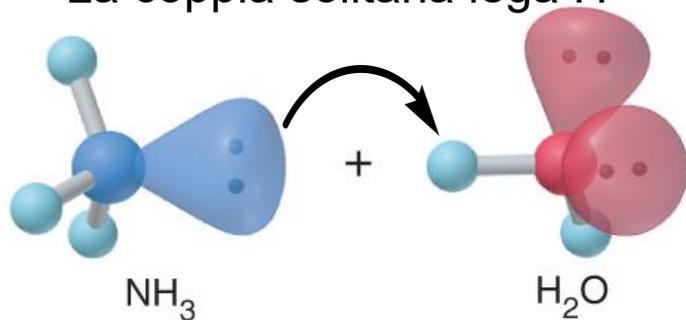
(base, accettore di H^+)



Cl⁻

H₃O⁺

La coppia solitaria lega H^+

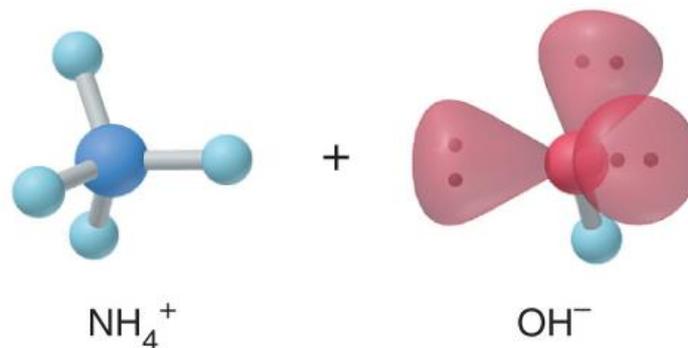


NH₃

H₂O

(base, accettore di H^+)

(acido, donatore di H^+)



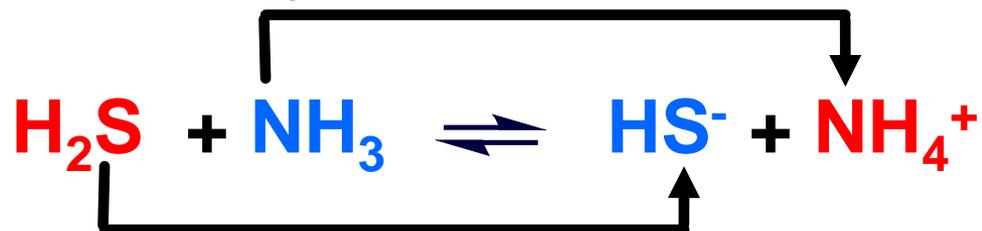
NH₄⁺

OH⁻

Coppie coniugate acido-base

Nella reazione *diretta*:

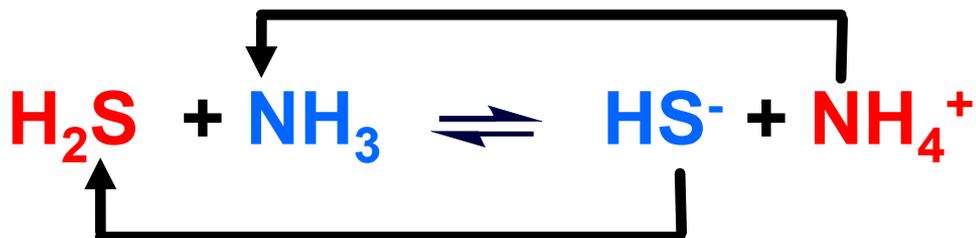
NH_3 *accetta* H^+ per formare NH_4^+ .



H_2S *dona* H^+ per formare HS^- .

Nella reazione *inversa*:

NH_4^+ *dona* H^+ per formare NH_3 .



HS^- *accetta* H^+ per formare H_2S .

Coppie coniugate acido-base



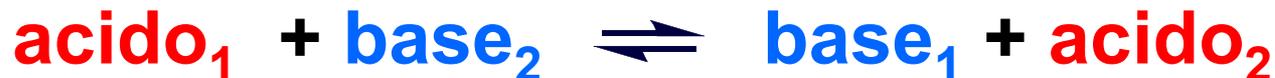
H₂S e HS⁻ sono una **coppia coniugata acido-base**:

HS⁻ è la **base coniugata** dell'acido H₂S.

NH₃ e NH₄⁺ sono una **coppia coniugata acido-base**:

NH₄⁺ è l'**acido coniugato della** base NH₃.

Avviene una reazione acido-base di Brønsted-Lowry quando *un acido* e una base reagiscono per formare la loro **base coniugata** e il loro **acido coniugato**, rispettivamente:



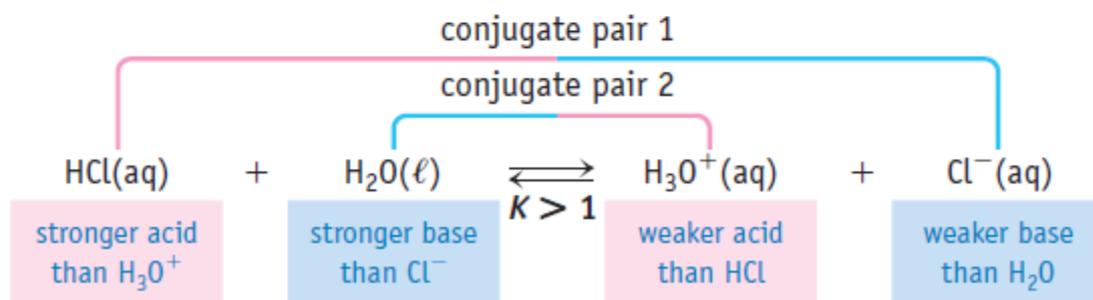
Hydrochloric acid is a strong acid. Its equilibrium constant for reaction with water is very large, with the equilibrium lying completely to the right.



Strong acid ($\approx 100\%$ ionized), $K_a \gg 1$

$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx$ initial concentration of the acid

Of the two acids here, HCl is stronger than H_3O^+ . Of the two bases, H_2O and Cl^- , water is the stronger base and wins out in the competition for the proton. Notice that *the equilibrium lies to the side of the chemical equation having the weaker acid and base.*



All proton transfer reactions proceed from the stronger acid and base to the weaker acid and base.

General Principle of Reactivity

A general principle in chemistry is that more reactive substances react to form less reactive substances. Here you see the result of this for acid–base reactions: The stronger acid and stronger base always react to form the weaker acid and weaker base.

Table 16.4 Characteristics of

TYPE	EXAMPLE
Strong acid + strong base	HCl + NaOH
Strong acid + weak base	HCl + NH ₃
Weak acid + strong base	HCO ₂ H + NaC
Weak acid + weak base	HCO ₂ H + NH ₃



© Cengage Learning/Charles D. Winters

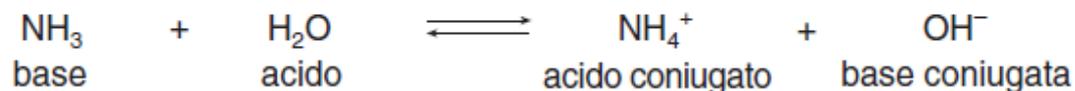
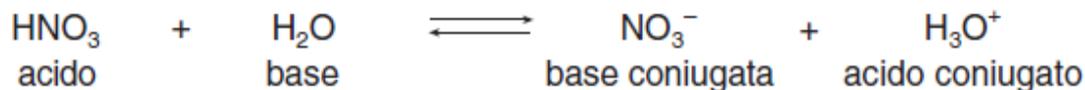
A polyprotic acid. Malic acid, C₄H₄O₄, is a diprotic acid occurring in apples. It is also classified as an alpha-hydroxy acid because it has an OH group on the C atom next to the CO₂H (in the alpha position). It is one of a large group of natural alpha-hydroxy acids such as lactic acid, citric acid, and ascorbic acid. Alpha-hydroxy acids have been touted as an ingredient in “anti-aging” skin creams. They work by accelerating the natural process by which skin replaces the outer layer of cells with new cells.

	SPECIES PRESENT AFTER EQUAL AMOUNTS ARE MIXED; pH
	Cl ⁻ , Na ⁺ , pH = 7
ℓ)	Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , pH < 7
ℓ ₂ O(ℓ)	HCO ₂ ⁻ , Na ⁺ , pH > 7
ℓ ₄ ⁺ (aq)	HCO ₂ ⁻ , NH ₄ ⁺ , pH dependent on K _a and K _b of conjugate acid and base

Sostanze Anfotere

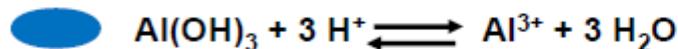
Una *sostanza anfotera* è una specie chimica che si comporta da base in presenza di acidi e da acido in presenza di basi.

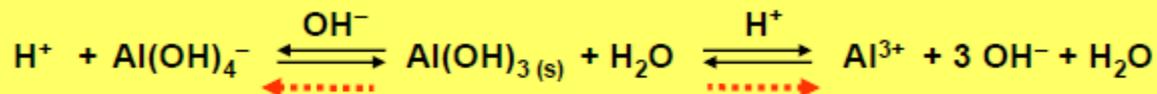
L'H₂O è un anfotero, si ha infatti:



IDROSSIDI ANFOTERI

Gli idrossidi di alcuni metalli (Al³⁺, Cr³⁺, Zn²⁺, Ag⁺, Pb²⁺), oltre a sciogliersi in ambiente acido, si sciolgono anche in un eccesso di alcali, legando altri ioni ossidrilici e formando i corrispondenti idrossometallati. Questi idrossidi si comportano sia da **basi** che da **acidi**.





CAUSE DELL'ANFOTERISMO

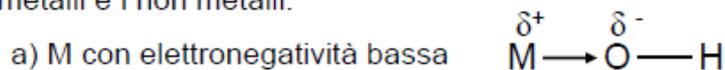
Elevata densità di carica

Cationi con piccolo raggio ed alta carica esercitano una elevata forza di attrazione sulle molecole circostanti.

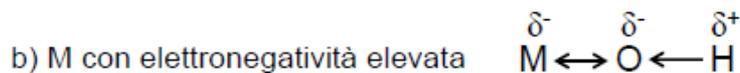


Elettronegatività intermedia

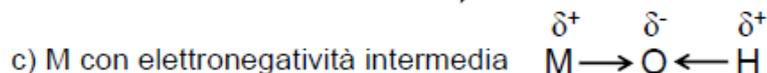
I metalli che formano ossidi e idrossidi anfoteri si trovano in una zona compresa tra i metalli e i non metalli.



Es. CeOH $3,5 - 0,7 = 2,8 \Rightarrow$ base forte



Es. ClOH $3,5 - 3 = 0,5 \Rightarrow$ acido forte

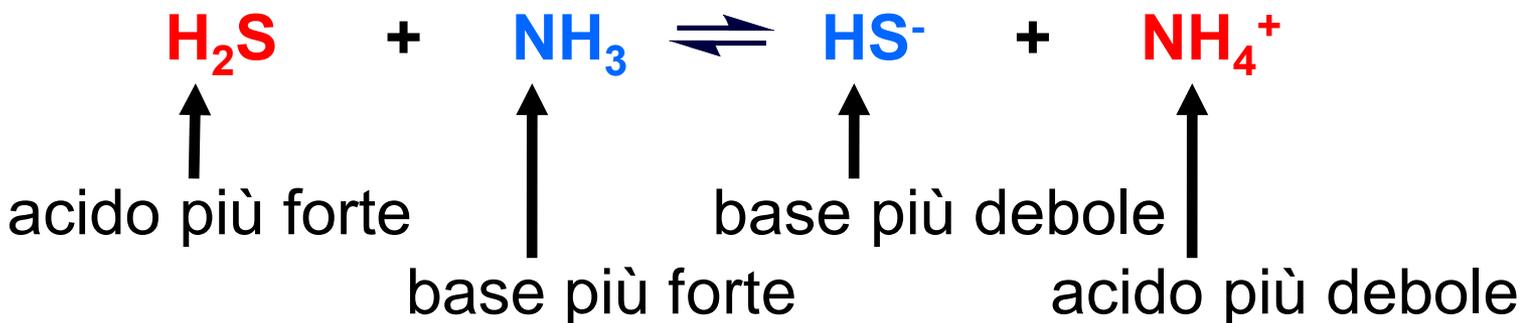


Es. AgOH $3,5 - 1,8 = 1,7$ idrossido anfotero

Direzione netta di reazione

La ***direzione netta*** di una reazione acido-base dipende dalle ***forze relative*** degli acidi e delle basi che partecipano alla reazione.

Una reazione procede in prevalenza nel verso in cui si forma la specie ***più debole***.



Questa reazione favorisce la formazione dei ***prodotti***.

Basi deboli

Una base di Brønsted-Lowry è una specie che accetta uno ione H^+ . Per una base debole in acqua:



La **costante di dissociazione (o di ionizzazione) basica** è data da:

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

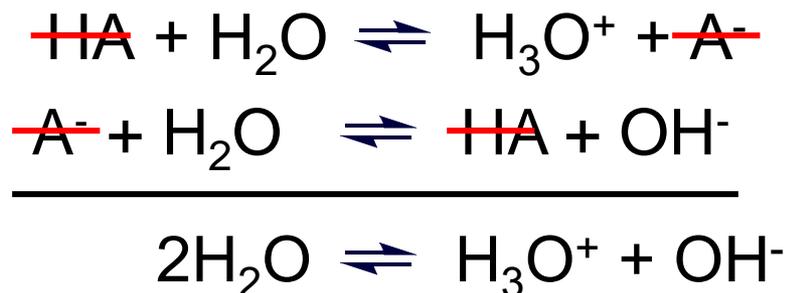
Si noti che **la base non si dissocia** in soluzione, ma che gli **ioni** sono prodotti dalla reazione della base con H_2O .

Forze di coppie coniugate acido-base

		ACIDO	BASE			
↑ FORZA DELL'ACIDO	forte	HCl	Cl ⁻	} trascurabile	↓ FORZA DELLA BASE	
		H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻			
		HNO ₃	NO ₃ ⁻			
		H ₃ O ⁺	H ₂ O			
	debole	} trascurabile	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻		} debole
			H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻		
			H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻		
			HF	F ⁻		
			CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻		
			H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻		
H ₂ S			HS ⁻			
HSO ₃ ⁻			SO ₃ ²⁻			
} forte		H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻			
		HCN	CN ⁻			
		NH ₄ ⁺	NH ₃			
		HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻			
		HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻			
		H ₂ O	OH ⁻			
		trascurabile	HS ⁻	S ²⁻		
			OH ⁻	O ²⁻		

Più forte è l'acido, più debole è la base coniugata. L'acido più forte compare in alto a sinistra e la base più forte in basso a destra. Quando un acido reagisce con una base situata più in basso lungo l'elenco, la reazione procede verso destra ($K_c > 1$).

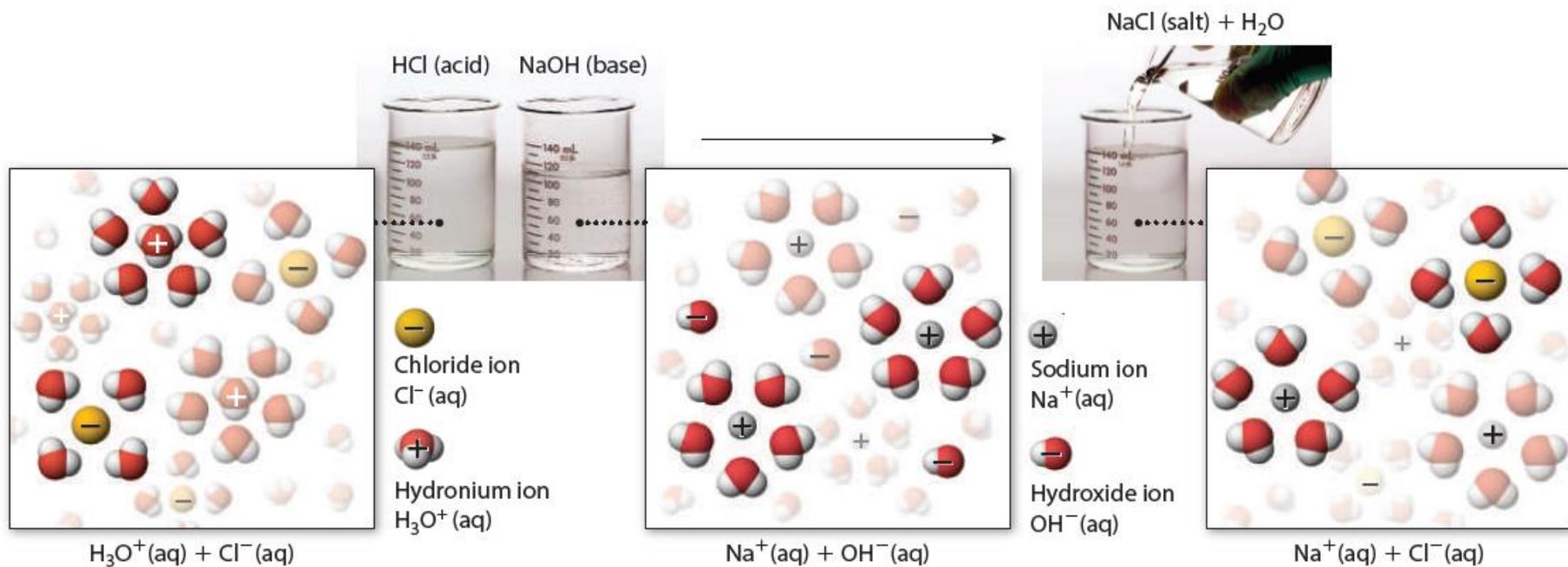
K_a e K_b per una coppia coniugata acido-base



K_c per la reazione complessiva = $K_1 \times K_2$, perciò:

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

Questa relazione è valida per qualsiasi **coppia coniugata acido-base**.



Acidi e basi di Lewis

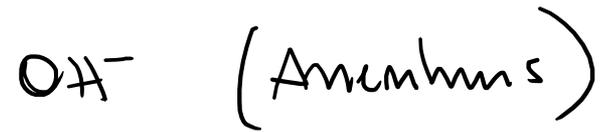
Definizione di acidi e basi di Lewis

Una **base di Lewis** è una specie che **dona** una **coppia di elettroni** per formare un legame.

Un **acido di Lewis** è una specie che **accetta** una **coppia di elettroni** per formare un legame.



La definizione di Lewis vede una reazione acido-base come la **donazione** e l'**accettazione di una coppia di elettroni** per formare un legame covalente in un addotto.



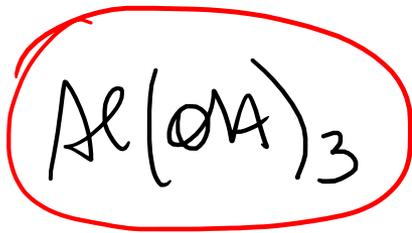
La caratteristica essenziale di una **base di Lewis** è una **coppia solitaria di elettroni da donare**.

Tutte le basi di Brønsted-Lowry sono anche basi di Lewis.

La caratteristica essenziale di un **acido di Lewis** è un **orbitale vuoto** (o la capacità di riorganizzare i suoi legami per formarne uno) **per accettare una coppia solitaria** e formare un nuovo legame.

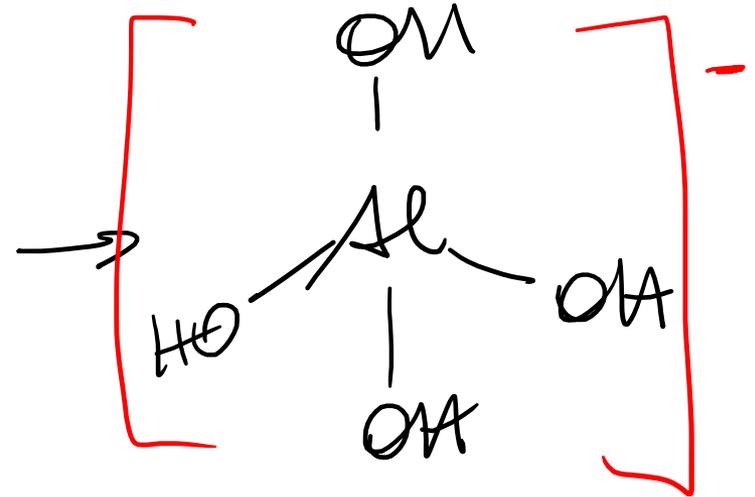
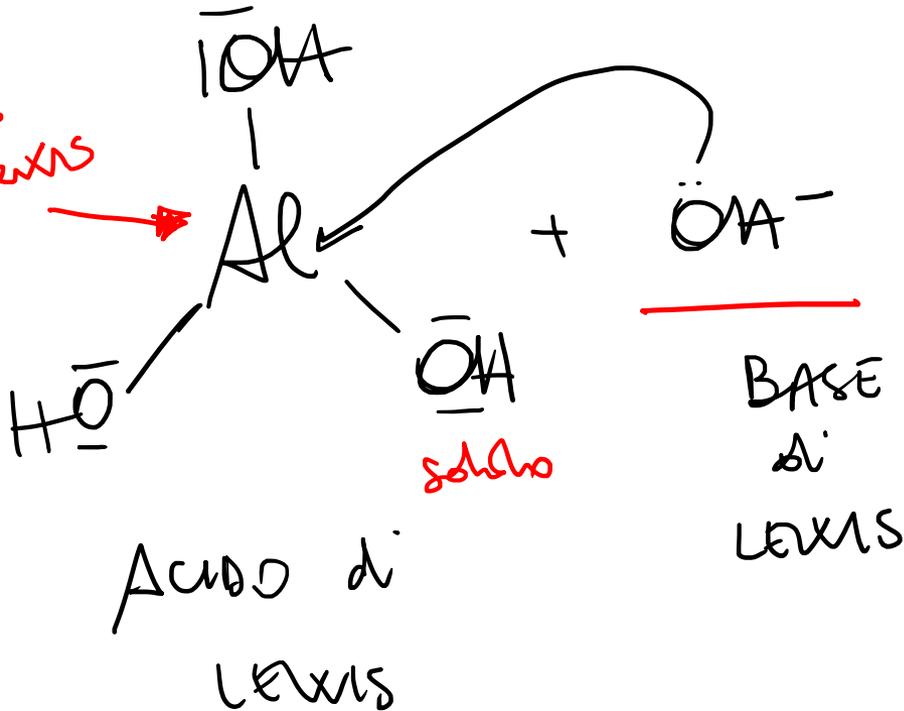
Molte sostanze che **non** sono acidi di Brønsted-Lowry sono acidi di Lewis.

La definizione di Lewis espande la classe degli **acidi**.



BASE

Acido di Lewis



Al(OH)_4^- soluble



IDROSSIDO AMFOTERO