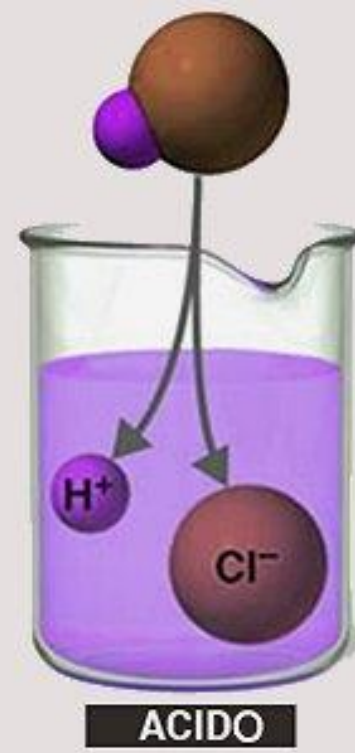
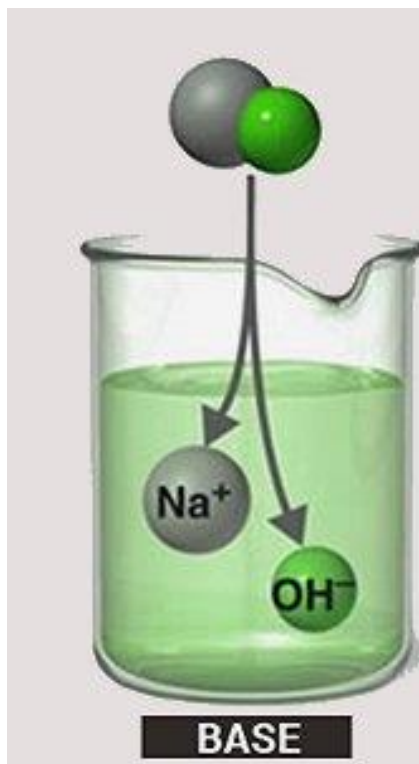




Acidi e Basi

- ✓ Acidi Basi di Arrhenius e Brønsted
- ✓ Acidi e Basi si Lewis
- ✓ pH



Acidi e Basi

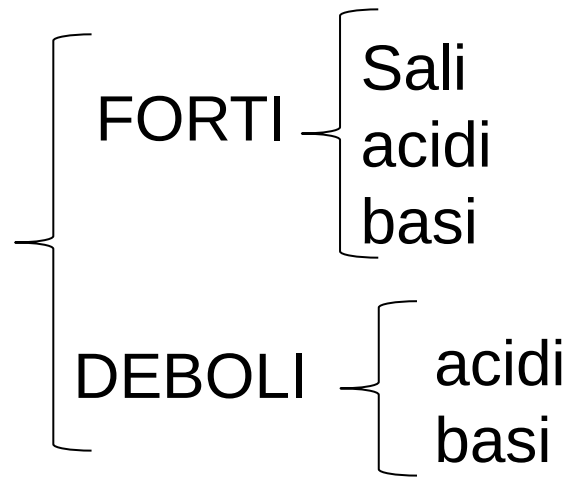
Soluzioni elettrolitiche



forza = capacità di dissociarsi

costante di
dissociazione

$$K_d = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

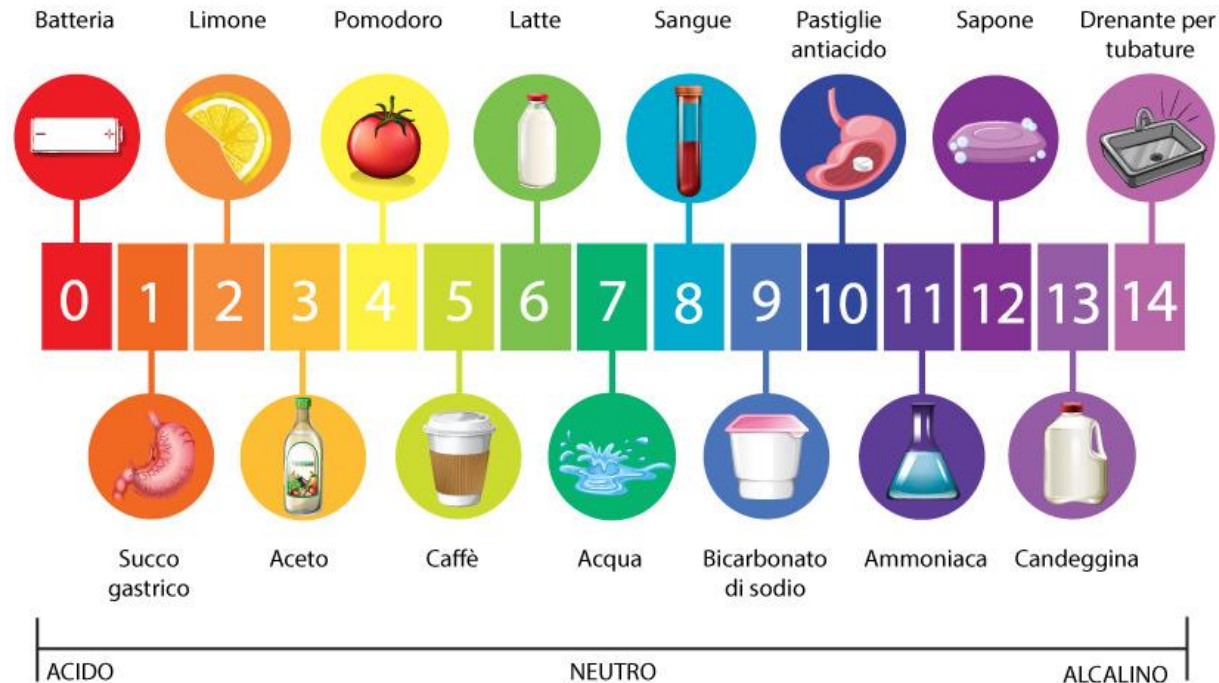


$$K_d \geq 0,1$$

Queste soluzioni si comportano da conduttori di corrente elettrica, vengono detti **conduttori di seconda specie** per differenziarli dai metalli, **conduttori di prima specie**.

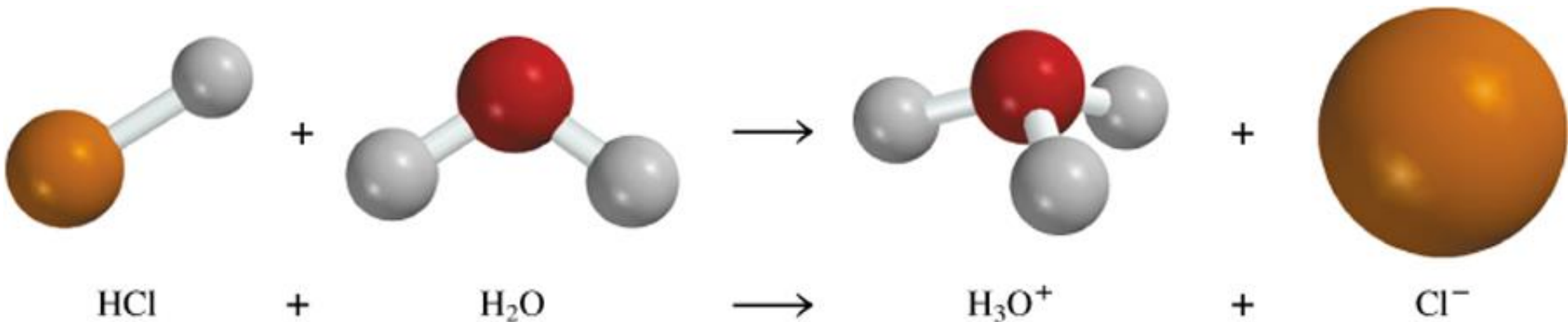
Nei metalli la conducibilità è di tipo **elettronico** (e^-).

Nelle soluzioni elettrolitiche la conducibilità è di tipo **ionico**.

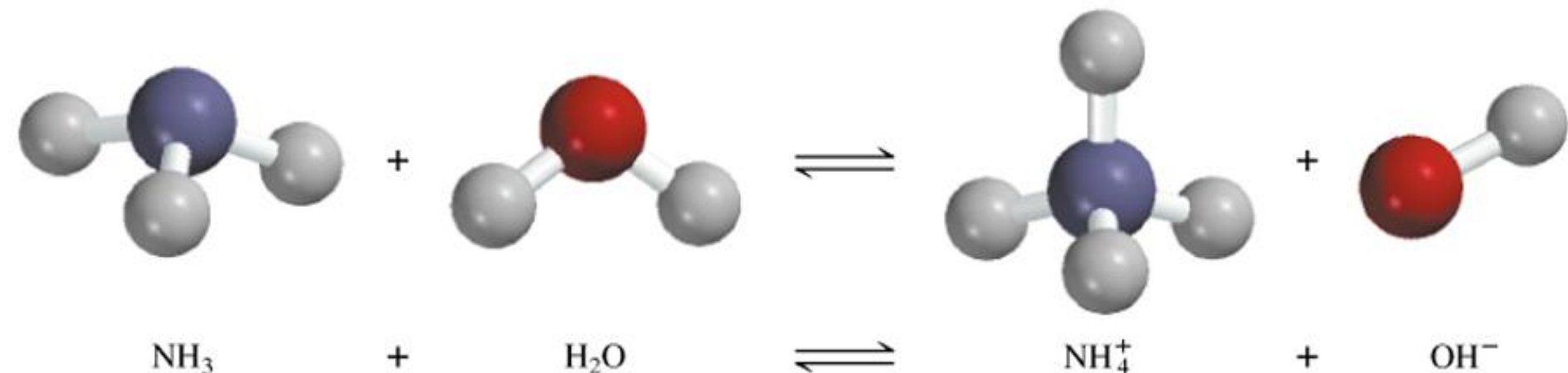


Acidi e basi di Arrhenius

Un acido di Arrhenius è una sostanza che in acqua produce ioni H^+ (H_3O^+ , protone idratato che si chiama **ione idronio**)



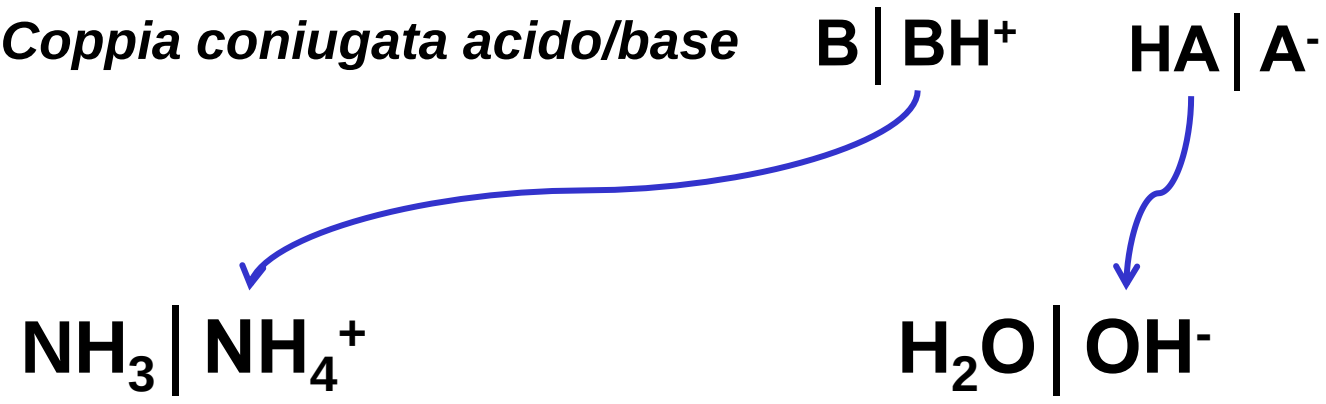
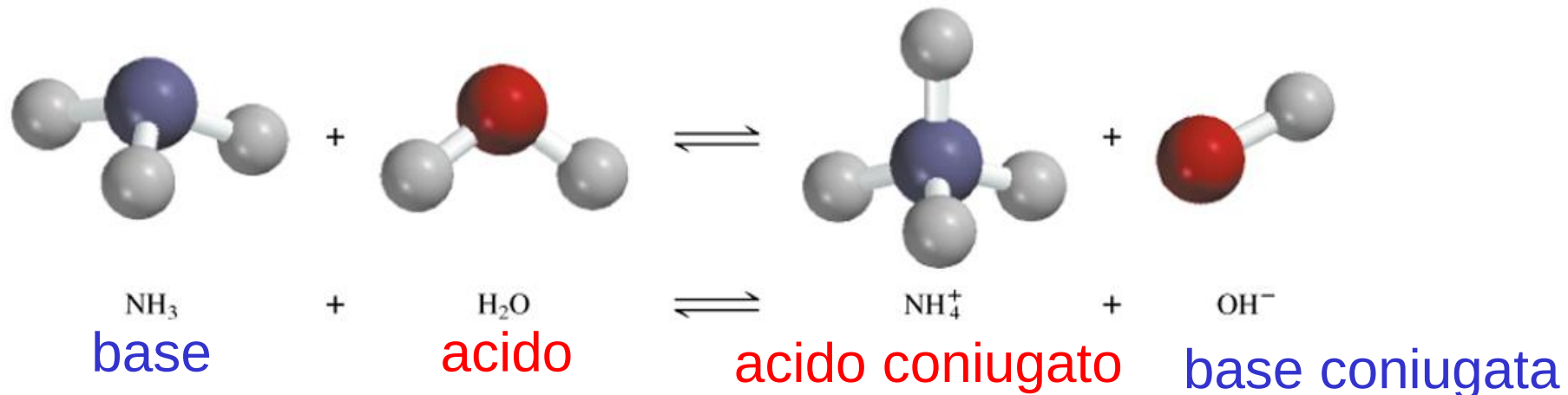
Una base di Arrhenius è una sostanza che in acqua produce ioni OH^-



Acidi e basi di Bronsted

Un **acido** di *Brønsted* è un donatore di protoni

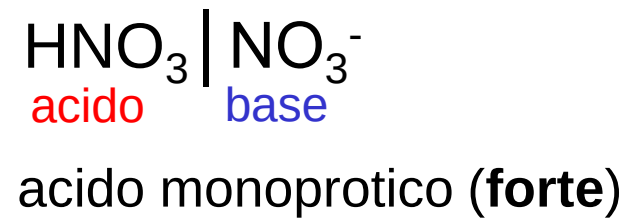
Una **base** di *Brønsted* è un accettore di protoni



Acidi e basi di Bronsted

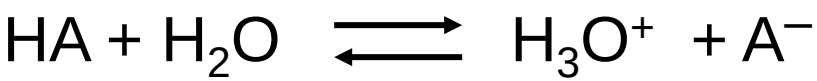
Un **acido** di **Brønsted** è un donatore di protoni

Una **base** di **Brønsted** è un accettore di protoni



Forza degli acidi e delle basi

Si intende per forza di un acido o di una base, la sua capacità a cedere o ad acquistare un protone. Questa proprietà è relativa, in quanto la capacità di un acido a cedere il protone dipende dalla tendenza ad acquistarlo della base con cui reagisce. Per cui è stata scelta una sostanza di riferimento, che potesse comportarsi sia da acido che da base.



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



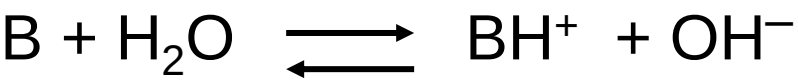
$$\Rightarrow K_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$





$$K_a$$

costante di dissociazione acida



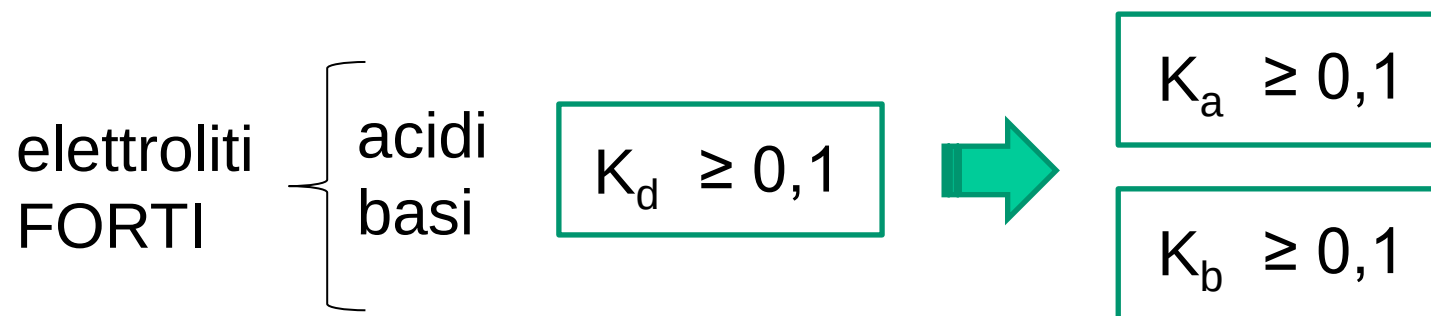
$$K_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$



$$K_b$$

costante di dissociazione basica

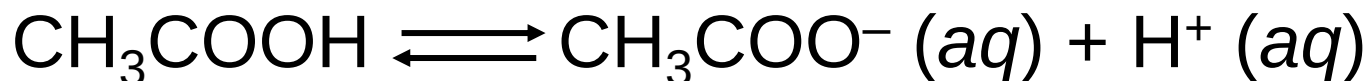
Forza degli acidi e delle basi



Elettrolita forte: 100% di dissociazione

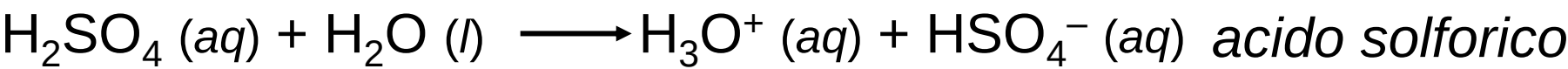
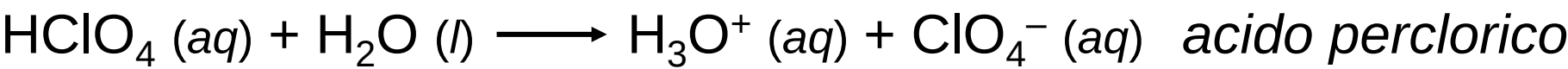
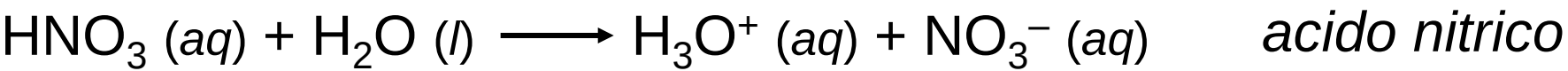
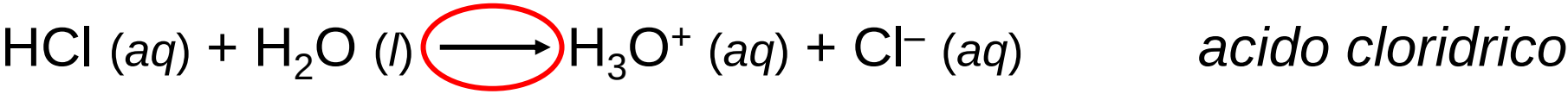


Elettrolita debole: non completamente dissociato

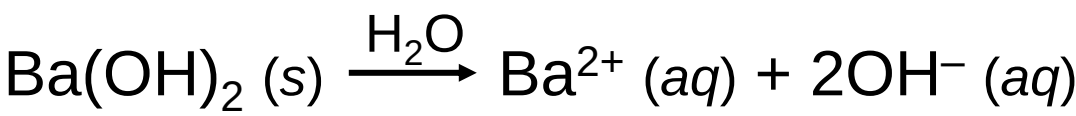
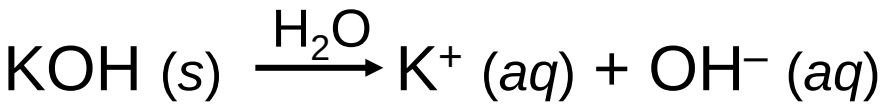


Forza degli acidi e delle basi

Gli **Acidi Forti** sono elettroliti forti



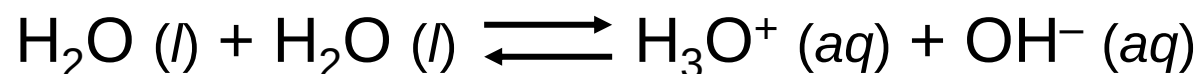
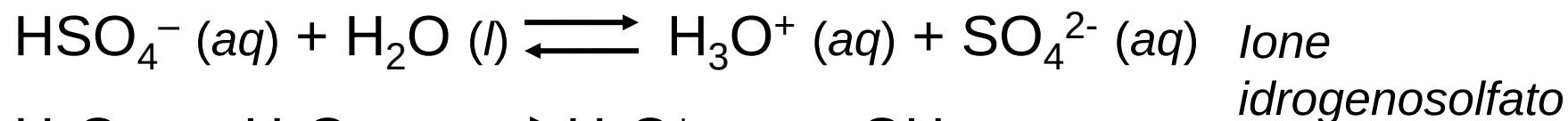
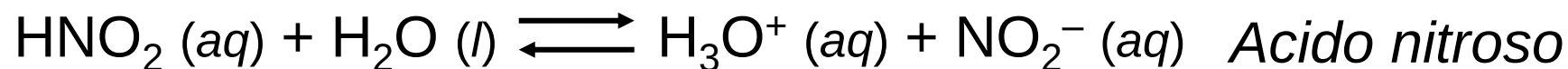
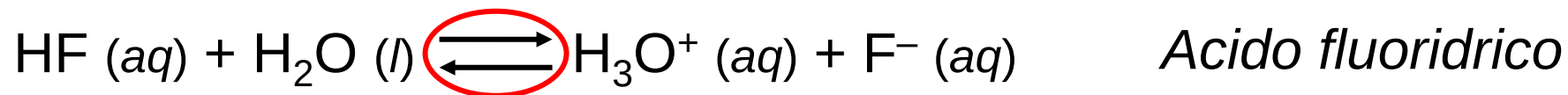
Le **Basi Forti** sono elettroliti forti



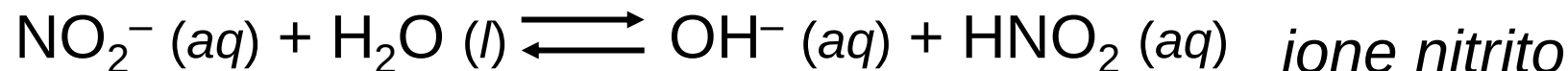
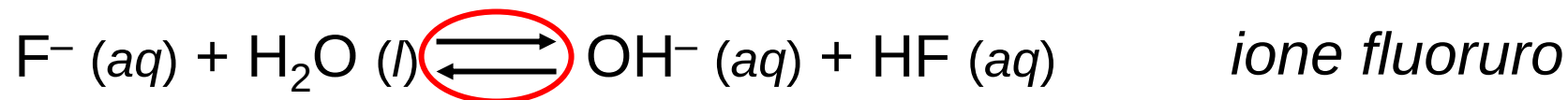
Questi idrossidi dei metalli non sono basi di **Brønsted**, tuttavia gli OH⁻ che si formano possono accettare H⁺

Forza degli acidi e delle basi

Gli **Acidi Deboli** sono elettroliti deboli

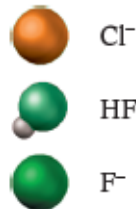
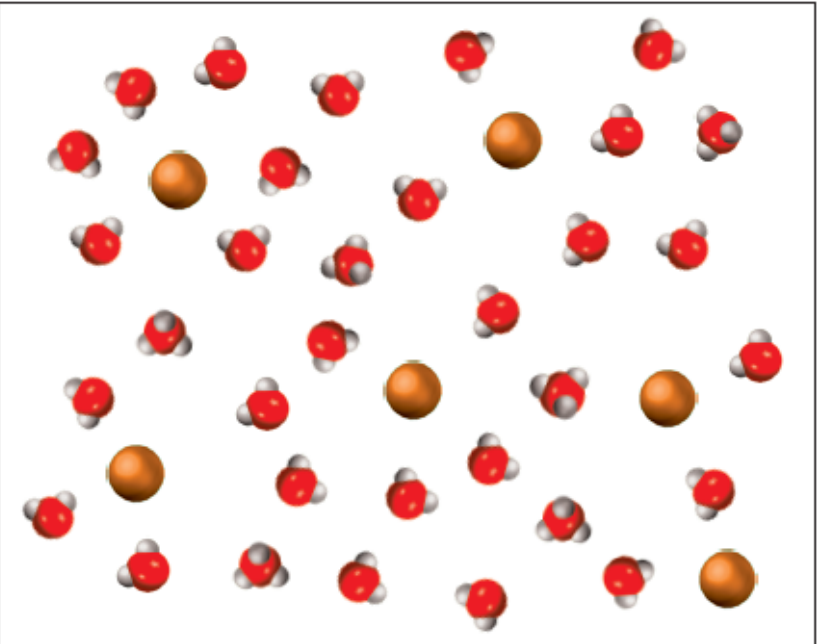
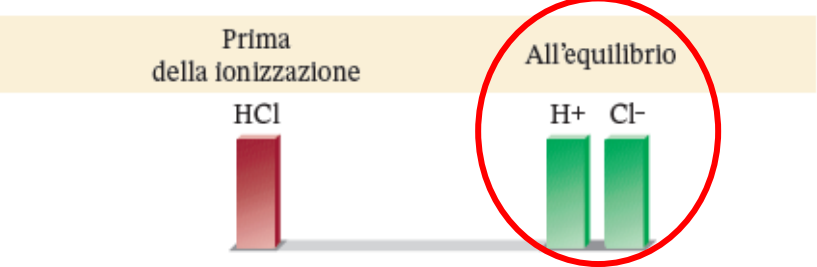


Le **Basi Deboli** sono elettroliti deboli

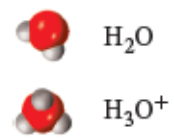
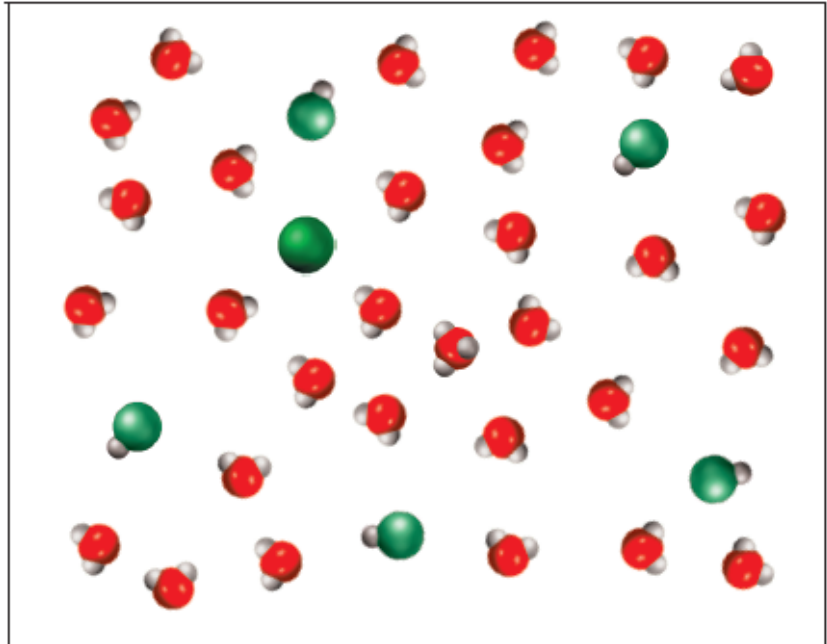
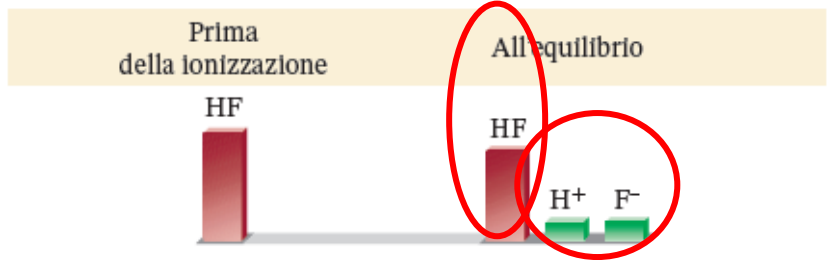


Forza degli acidi e delle basi

Acido Forte



Acido Debole



Forza degli acidi e delle basi

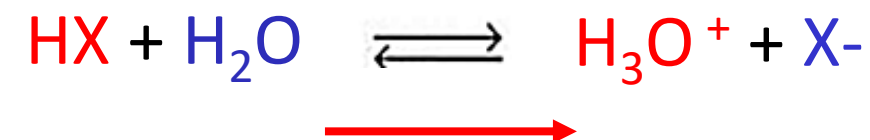
Acidi forti

gli idracidi del VII gruppo ~~HF~~, HCl, HBr, HI

HNO₃, HClO₄, HClO₃, H₂SO₄

Effetto livellante dell'acqua

Questi acidi non esistono in forma associata, ma sono completamente dissociati in H₂O, si trasformano completamente in H₃O⁺. Si dice che l'acqua non è in grado di differenziare la forza di questi acidi.



Basi forti

Tutti gli **idrossidi del I e II gruppo** sono completamente dissociati in acqua ed anche in questo caso si parla di effetto livellante dell'acqua. Tutte le basi forti si trasformano in OH⁻.

Forza degli acidi e delle basi

Coppie coniugate acido-base:

- La base coniugata di un acido forte non ha una forza misurabile.
- H_3O^+ è l'acido più forte che possa esistere in soluzione acquosa.
- Lo ione OH^- è la base più forte che possa esistere in soluzione acquosa.

Tabella 16.2 Forze relative di coppie coniugate acido-base		
	Acido	Base coniugata
Potere acido crescente ↑ Acidi forti Acidi deboli ↓	HClO_4 (acido perclorico)	ClO_4^- (ione perclorato)
	HI (acido iodidrico)	I^- (ione ioduro)
	HBr (acido bromidrico)	Br^- (ione bromuro)
	HCl (acido cloridrico)	Cl^- (ione cloruro)
	H_2SO_4 (acido solforico)	HSO_4^- (ione idrogenosolfato)
	HNO_3 (acido nitrico)	NO_3^- (ione nitrato)
	H_3O^+ (ione idronio)	H_2O (acqua)
	HSO_4^- (ione idrogenosolfato)	SO_4^{2-} (ione solfato)
	HF (acido fluoridrico)	F^- (ione fluoruro)
	HNO_2 (acido nitroso)	NO_2^- (ione nitrito)
	HCOOH (acido formico)	HCOO^- (ione formiato)
	CH_3COOH (acido acetico)	CH_3COO^- (ione acetato)
	NH_4^+ (ione ammonio)	NH_3 (ammoniaca)
	HCN (acido cianidrico)	CN^- (ione cianuro)
Potere basico crescente ↓	H_2O (acqua)	OH^- (ione ossidrilile)
	NH_3 (ammoniaca)	NH_2^- (ione ammidide)

Acidi deboli e costanti di ionizzazione acida



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

K_a è la ***costante di ionizzazione acida***

K_a ↑ forza
 di
 un acido
 debole

Percentuale di ionizzazione (grado di dissociazione)

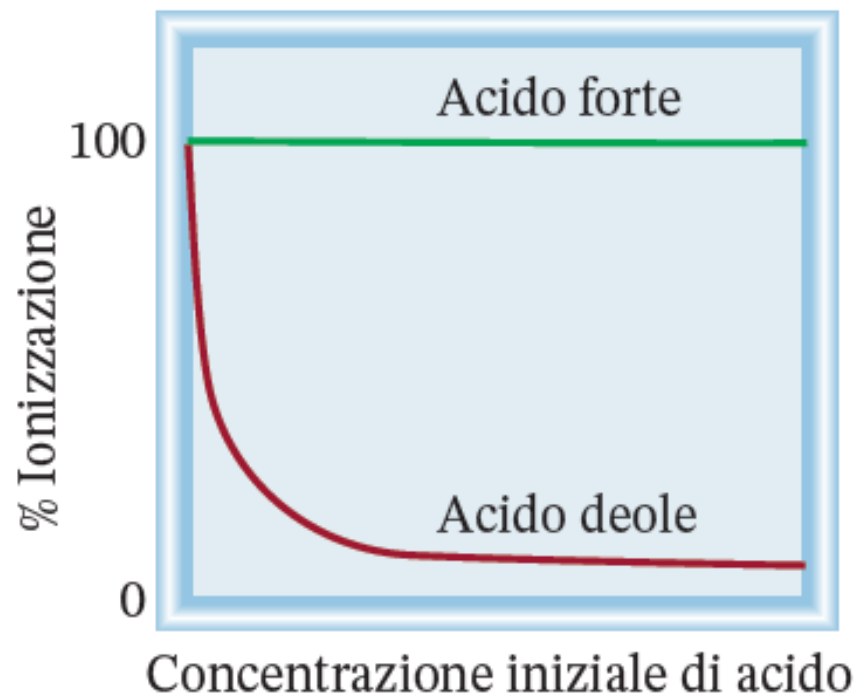
$$\% \text{ di ionizzazione} = \frac{\text{Concentrazione di acido ionizzato all'equilibrio}}{\text{Concentrazione iniziale di acido}} \times 100\%$$

Per un acido monoprotico HA

$$\% \text{ di ionizzazione} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HA}]_0} \times 100\%$$

$[\text{HA}]_0$ = concentrazione iniziale

Più è diluita (minore è la concentrazione iniziale) e più è alta la % ionizzazione.



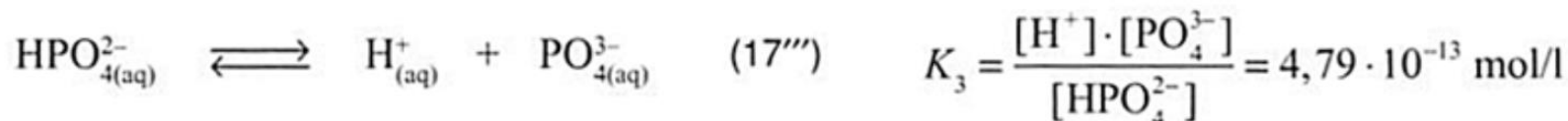
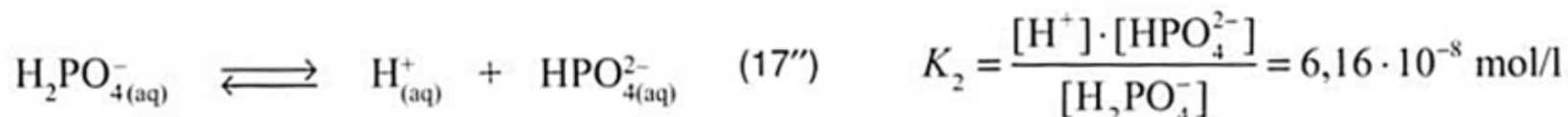
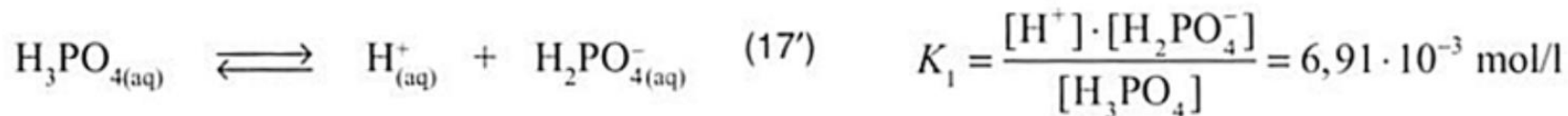
Acidi poliprotici

Considerando un acido poliprotico, per esempio il fosforico, la sua dissociazione in protoni e nel radicale acido:

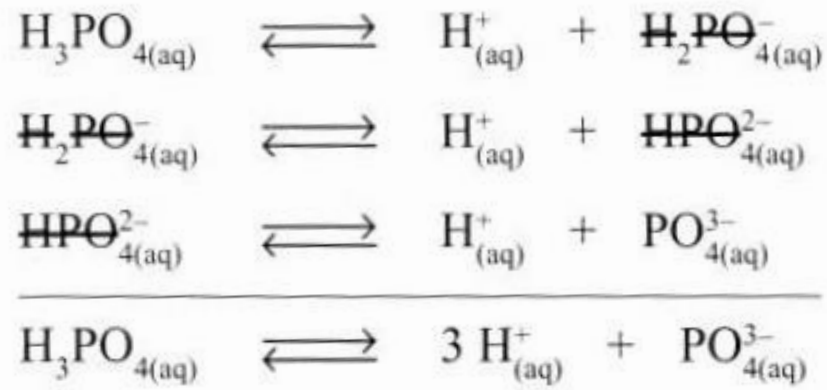


$$K = \frac{[\text{H}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

Avviene in n stadi, dove n rappresenta il numero di protoni dell'acido (3 per acido fosforico):



Acidi poliprotici



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{PO}^-_4]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 6,91 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}^{2-}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}^-_4]} = 6,16 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{PO}^{3-}_4]}{[\text{HPO}^{2-}_4]} = 4,79 \cdot 10^{-13} \text{ mol/l}$$

$$K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = \frac{[\text{H}^+]^3 \cdot [\text{PO}^{3-}_4]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 2,04 \cdot 10^{-22}$$

La forza dell'acido fosforico, piccola in prima dissociazione, **diminuisce di cinque ordini di grandezza nella seconda e ancora di cinque nella terza.**

La forza di un acido poliprotico diminuisce di un fattore $10^4 - 10^5$, o superiore, in ogni dissociazione successiva.

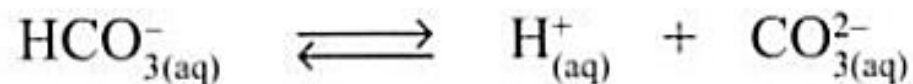
Acidi poliprotici

Un acido debole in prima dissociazione, come il diossido di carbonio in acqua:



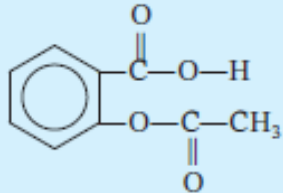
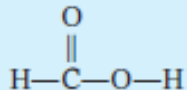
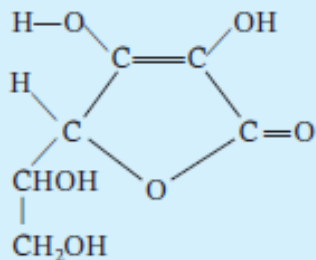
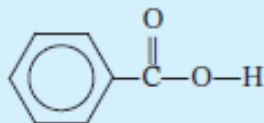
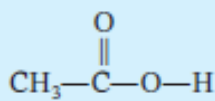
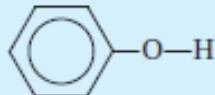
$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = 4,47 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

diventa debolissimo in seconda:



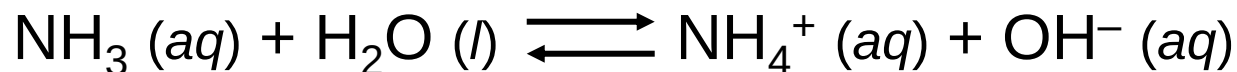
$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,68 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$$

Tabella 16.3 Costanti di ionizzazione di alcuni acidi deboli e loro basi coniugate a 25 °C

Nome dell'acido	Formula	Struttura	K_a	Base coniugata	K_b
Acido fluoridrico	HF	H—F	7.1×10^{-4}	F ⁻	1.4×10^{-11}
Acido nitroso	HNO ₂	O=N—O—H	4.5×10^{-4}	NO ₂ ⁻	2.2×10^{-11}
Acido acetilsalicilico (aspirina)	C ₉ H ₈ O ₄		3.0×10^{-4}	C ₉ H ₇ O ₄ ⁻	3.3×10^{-11}
Acido formico	HCOOH		1.7×10^{-4}	HCOO ⁻	5.9×10^{-11}
Acido ascorbico*	C ₆ H ₈ O ₆		8.0×10^{-5}	C ₆ H ₇ O ₆ ⁻	1.3×10^{-10}
Acido benzoico	C ₆ H ₅ COOH		6.5×10^{-5}	C ₆ H ₅ COO ⁻	1.5×10^{-10}
Acido acetico	CH ₃ COOH		1.8×10^{-5}	CH ₃ COO ⁻	5.6×10^{-10}
Acido cianidrico	HCN	H—C≡N	4.9×10^{-10}	CN ⁻	2.0×10^{-5}
Fenolo	C ₆ H ₅ OH		1.3×10^{-10}	C ₆ H ₅ O ⁻	7.7×10^{-5}

* La costante di ionizzazione dell'acido ascorbico è associata al gruppo ossidrilico in alto a destra.

Basi deboli e costanti di ionizzazione basica



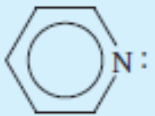
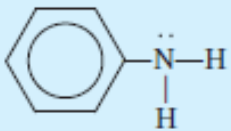
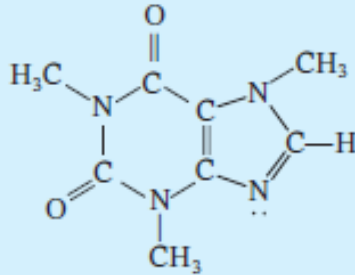
$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

K_b è la **costante di ionizzazione basica**

K_b ↑ forza
 della base ↑
 debole

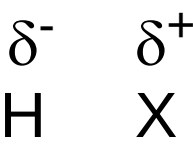
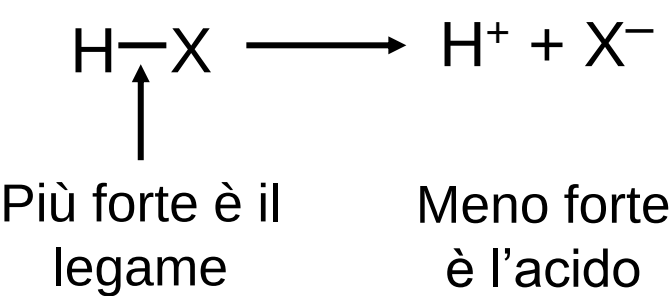
Risolvi i problemi relativi alle basi deboli come quelli degli acidi **tranne** che in funzione di $[\text{OH}^-]$ invece che di $[\text{H}^+]$.

Tabella 16.5 Costanti di ionizzazione di alcune basi e loro rispettivi acidi coniugati a 25 °C

Nome della base	Formula	Struttura	K_b^*	Acido coniugato	K_a
Etilammina	$C_2H_5NH_2$	$CH_3-CH_2-\overset{\cdot\cdot}{N}-H$ H	5.6×10^{-4}	$C_2H_5\overset{+}{N}H_3$	1.8×10^{-11}
Metilammina	CH_3NH_2	$CH_3-\overset{\cdot\cdot}{N}-H$ H	4.4×10^{-4}	$CH_3\overset{+}{N}H_3$	2.3×10^{-11}
Ammoniaca	NH_3	$H-\overset{\cdot\cdot}{N}-H$ H	1.8×10^{-5}	NH_4^+	5.6×10^{-10}
Piridina	C_5H_5N		1.7×10^{-9}	$C_5H_5\overset{+}{N}H$	5.9×10^{-6}
Anilina	$C_6H_5NH_2$		3.8×10^{-10}	$C_6H_5\overset{+}{N}H_3$	2.6×10^{-5}
Caffeina	$C_8H_{10}N_4O_2$		5.3×10^{-14}	$C_8H_{11}N_4^+O_2$	0.19
Urea	$(NH_2)_2CO$	$H-\overset{\cdot\cdot}{N}-\overset{O}{\parallel}C-\overset{\cdot\cdot}{N}-H$ H H	1.5×10^{-14}	$H_2N\overset{+}{C}ONH_3$	0.67

* L'atomo di azoto con la coppia solitaria (lone pair) di elettroni è il responsabile della basicità di ogni composto. Nel caso dell'urea, K_b può essere associata con entrambi gli atomi di azoto.

Struttura molecolare e forza degli acidi



Più aumenta la polarità del
legame e più è forte l'acido

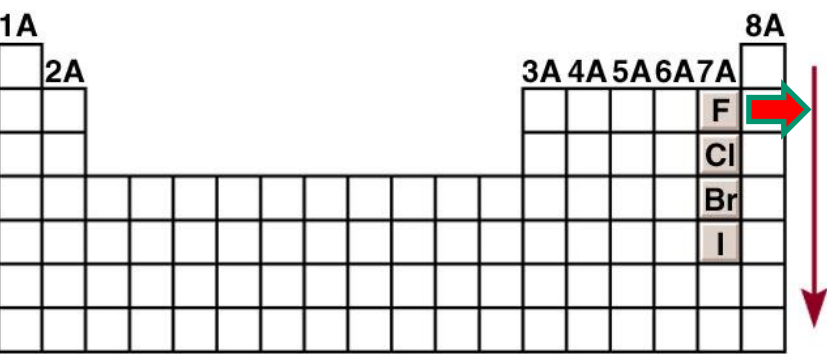
Idracidi

Tabella 16.6 Entalpie di legame e forza di acidi alogenidrici

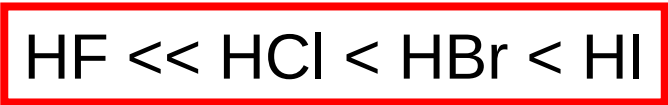
Legame	Entalpia di legame (kJ/mol)	Forza dell'acido
H—F	568.2	Debole
H—Cl	431.9	Forte
H—Br	366.1	Forte
H—I <i>Acido iodidrico</i>	298.3	Forte

Prevale
l'entalpia di
legame su
polarità

➡ il più forte

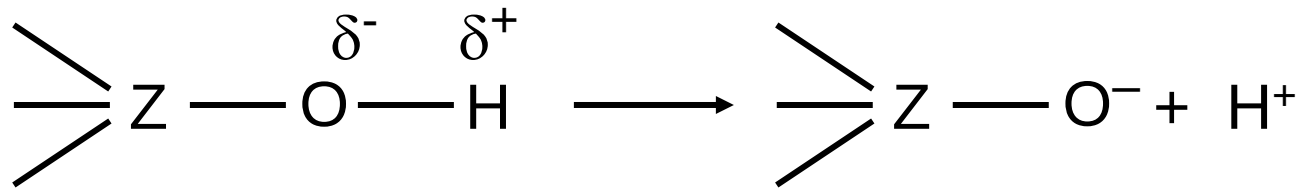


più elettronegativo
acido più forte



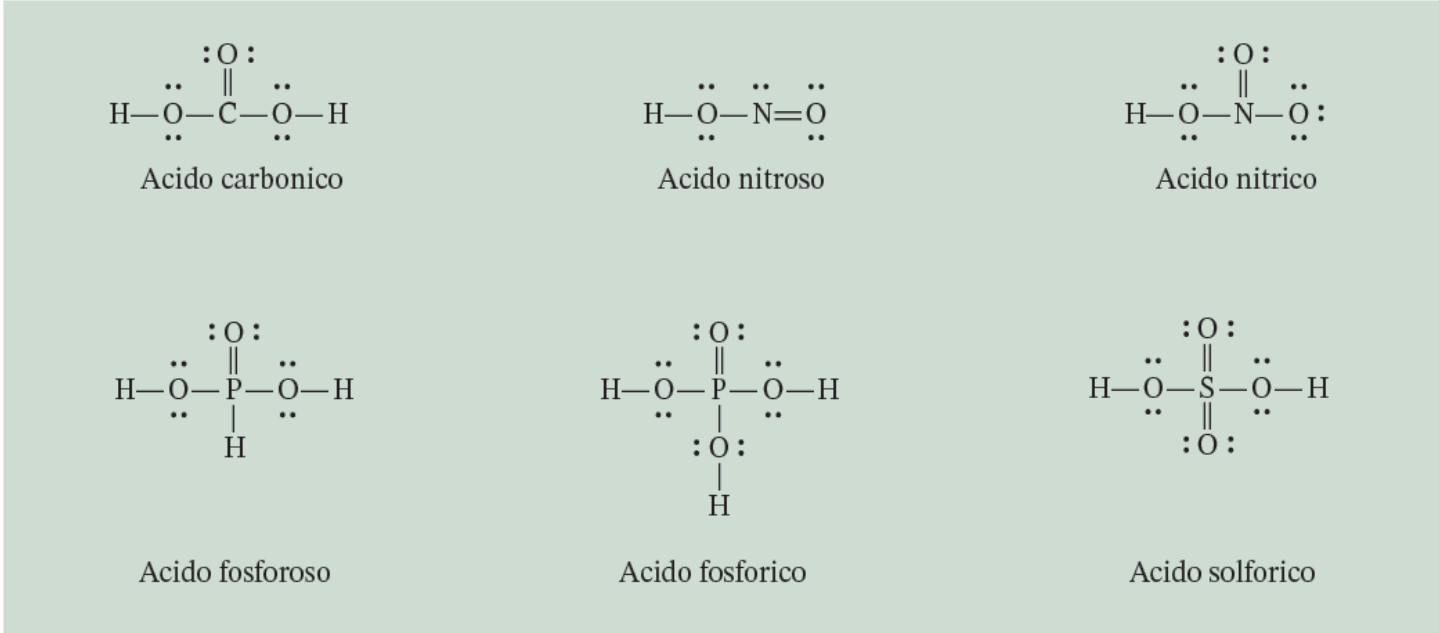
Struttura molecolare e forza degli acidi

Ossoacidi



Il legame O–H sarà più polare e più facile da rompere se:

- Z è molto elettronegativo
- Z è in un alto stato di ossidazione

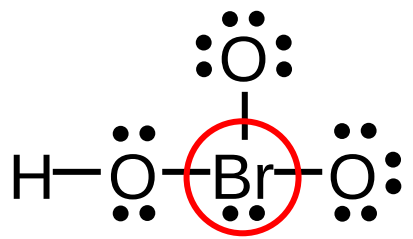
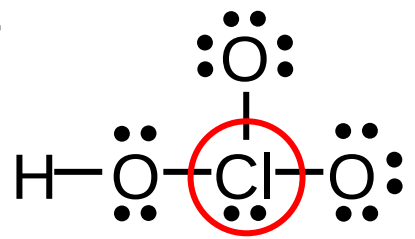


Struttura molecolare e forza degli acidi

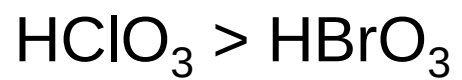
Ossoacidi

- 1. Ossiacidi che hanno atomi centrali (Z) differenti ma che **siano dello stesso gruppo** e abbiano il **medesimo numero di ossidazione**.

La forza di un acido aumenta all'aumentare dell'elettronegatività di Z

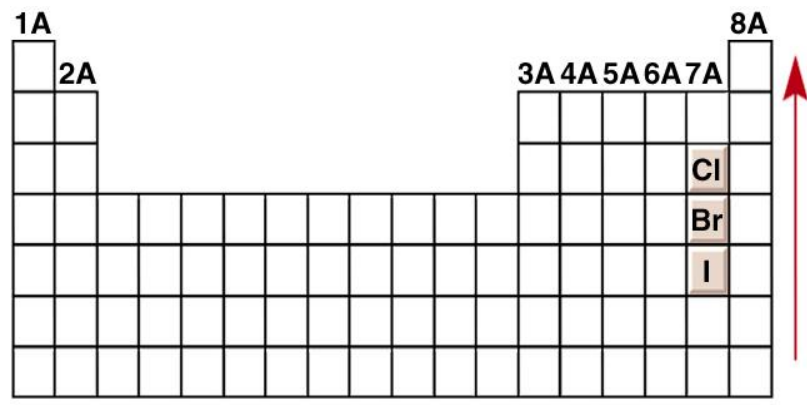


Cl è più elettronegativo di Br



acido clorico

acido bromico

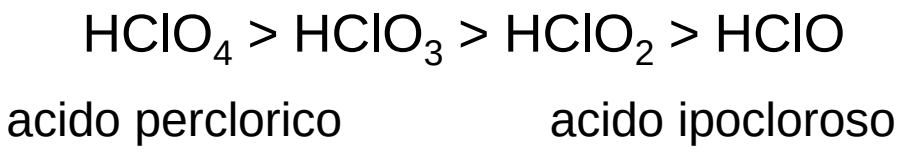
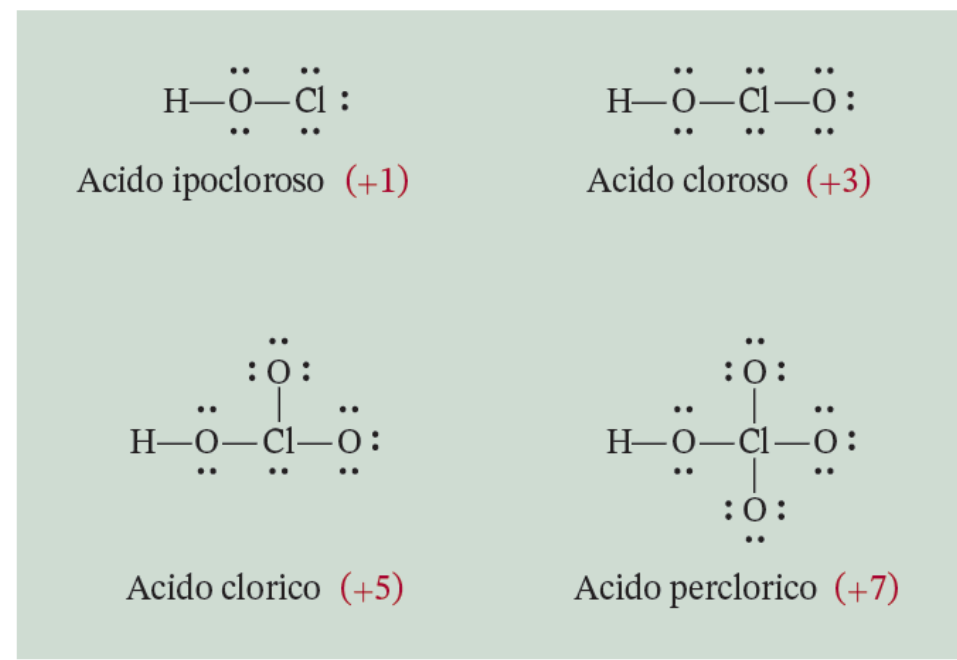


Struttura molecolare e forza degli acidi

Ossoacidi

2. Ossiacidi che hanno il medesimo atomo centrale (Z) ma differenti quantità di gruppi legati.

La forza dell'acido aumenta all'aumentare del numero di ossidazione di Z.



Ossidi acidi, basici e anfoteri

Ossidi degli elementi rappresentativi nei loro stati di ossidazione più alti

1 1A	2 2A	Ossido basico Ossido acido (anidride) Ossido anfotero										13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
Li ₂ O	BeO											B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₅		OF ₂	
Na ₂ O	MgO	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₄ O ₁₀	SO ₃	Cl ₂ O ₇	
K ₂ O	CaO	CO ₂ (g) + H ₂ O (l) ⇌ H ₂ CO ₃ (aq)										Ga ₂ O ₃	GeO ₂	As ₂ O ₅	SeO ₃	Br ₂ O ₇	
Rb ₂ O	SrO											In ₂ O ₃	SnO ₂	Sb ₂ O ₅	TeO ₃	I ₂ O ₇	
Cs ₂ O	BaO											Tl ₂ O ₃	PbO ₂	Bi ₂ O ₅	PoO ₃	At ₂ O ₇	
Na ₂ O (s) + H ₂ O (l) ⇌ 2NaOH (aq)																	



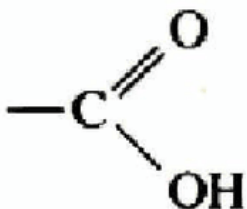
base



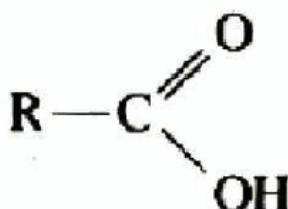
acido

Struttura molecolare e forza degli acidi

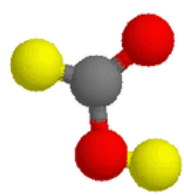
Acidi carbossilici



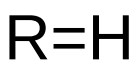
carbossile



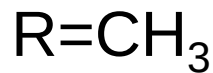
tre modi di scrivere un acido carbossilico



ac. formico



ac. acetico

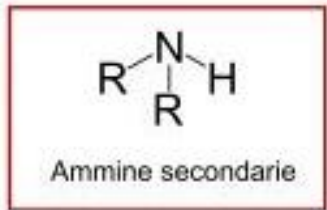
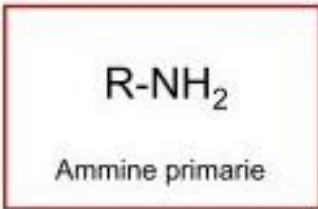


Ammine

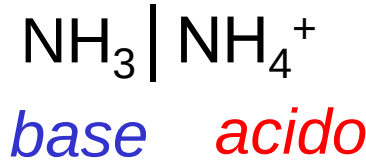
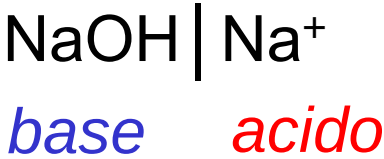
Gruppo funzionale:



Gruppo amminico



Acidi e basi



Un *acido* di **Brønsted**
(donatore di protoni)

- acidi di Arrhenius
- alcuni ioni positivi
- ioni metallici positivi

Una *base* di **Brønsted**
(accettore di protoni)

- basi di Arrhenius
- tutti gli ioni negativi

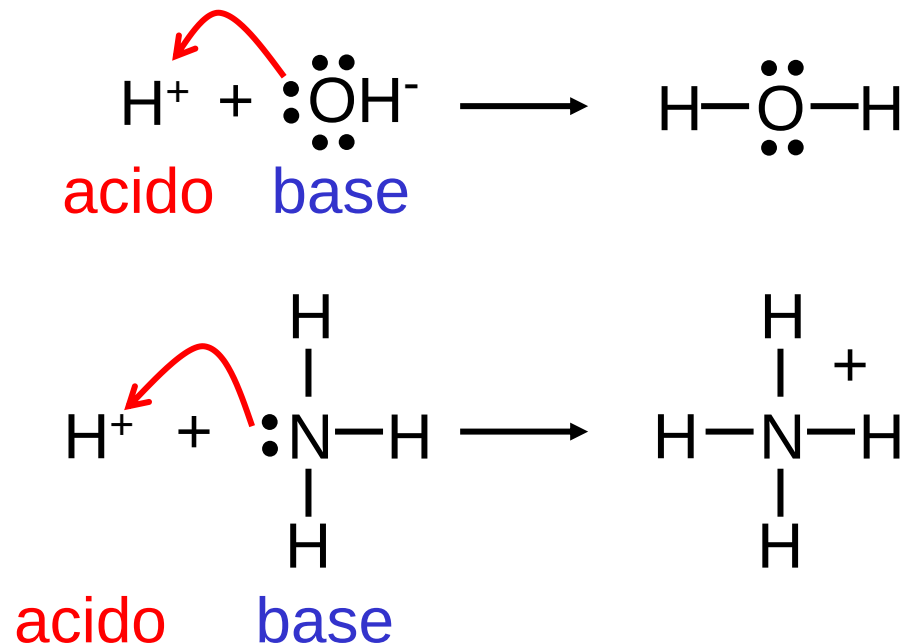
Acidi e basi di Lewis

Un **acido di Arrhenius** è una sostanza che produce in acqua ioni H^+ (H_3O^+)

Un **acido di Brønsted** è un donatore di protoni

Un **acido di Lewis** è una sostanza che può accettare una coppia di elettroni

Una **base di Lewis** è una sostanza che può donare una coppia di elettroni



Acidi e basi di Lewis

Un **acido di Lewis** è una sostanza che può accettare una coppia di elettroni.

Si comportano da acidi di Lewis tutte le specie chimiche che presentano un orbitale vuoto.

La forza dell'acido dipende dal livello energetico dell'orbitale vuoto.

Sarà tanto più forte quanto minore è il livello energetico dell'orbitale vuoto.

✓ tutti gli ioni positivi con orbitali vuoti $\text{Na}^+ 3s^0$

✓ tutte le molecole neutre con orbitali vuoti PCl_3

 orbitali d vuoti

Acidi e basi di Lewis

Una **base di Lewis** è una sostanza che può donare una coppia di elettroni

Si comportano da basi di Lewis tutte le specie chimiche che possono donare un doppietto elettronico.

La forza della dipende dal livello energetico dell'orbitale su cui si trova il doppietto.

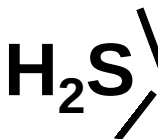
Sarà tanto più forte quanto maggiore è il livello energetico su cui si trova il doppietto.

- ✓ tutti gli ioni negativi
- ✓ tutte le molecole neutre con doppietti solitari

 ammoniaca

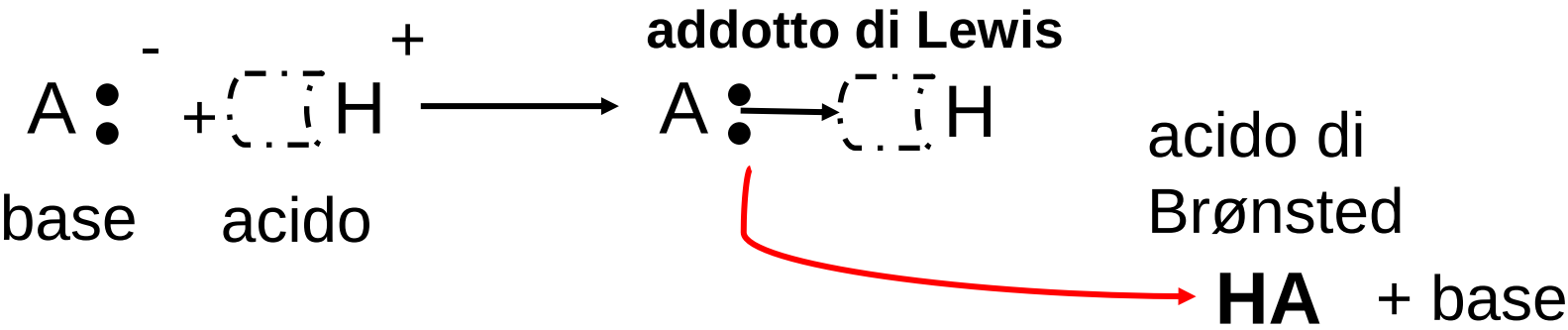
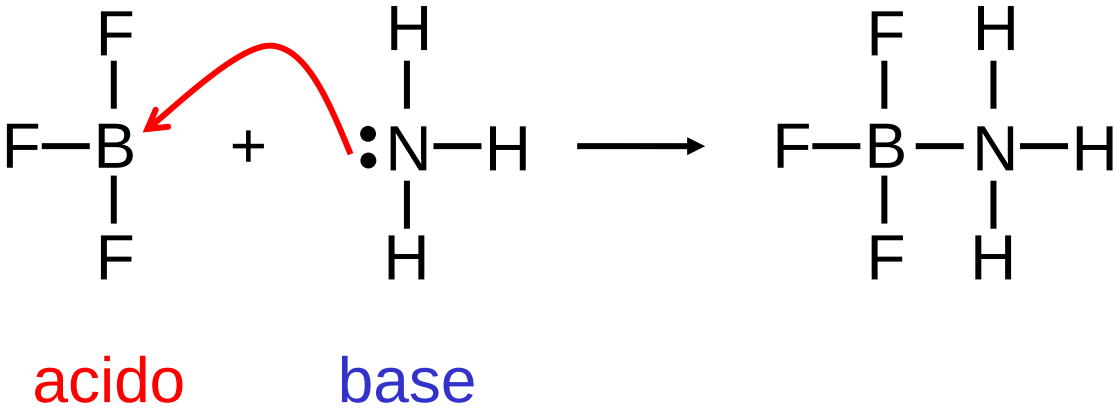


acido solfidrico



Acidi e basi di Lewis

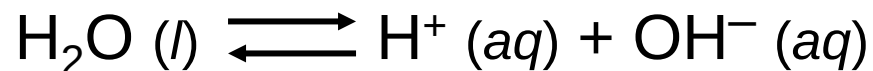
Non ci sono
protoni donati o
accettati!



Una reazione acido base in termini di Lewis porta alla formazione di un **addotto di Lewis**.

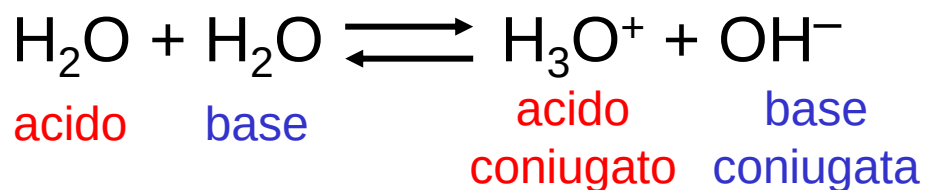
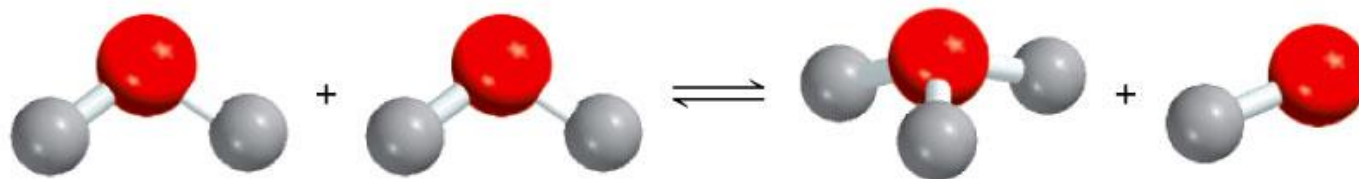
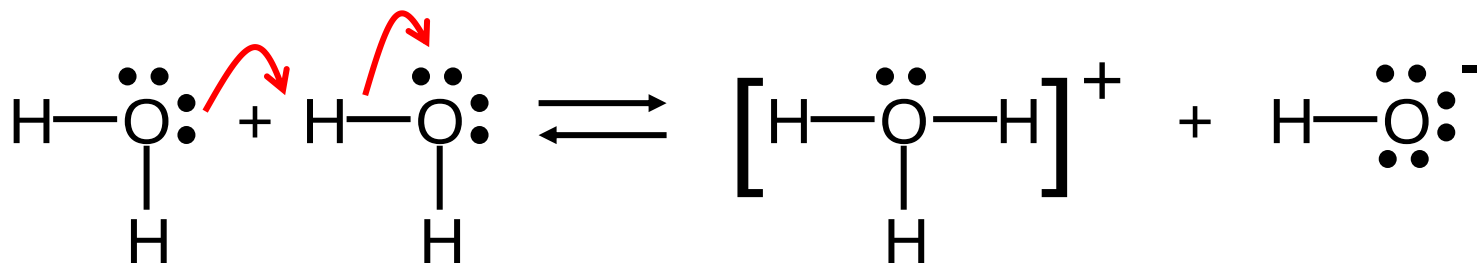
Un acido di Brønsted può essere interpretato come un addotto di Lewis.

Le proprietà acido-base dell'acqua

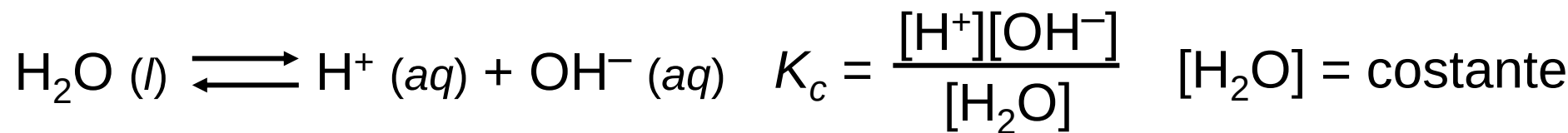


autoionizzazione dell'acqua

equilibrio autoprotolitico



Il prodotto ionico dell'acqua



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

La **costante** del **prodotto-ionico** (K_w) è il prodotto delle concentrazioni molari degli ioni H^+ e OH^- **ad una determinata temperatura.**

A 25 °C

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

La soluzione è

$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ **basica**

$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ **acida**

$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ **neutra**

$K_w = [\text{H}^+]^2 = [\text{OH}^-]^2 = 1.0 \times 10^{-14}$ $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 1.0 \times 10^{-7}$



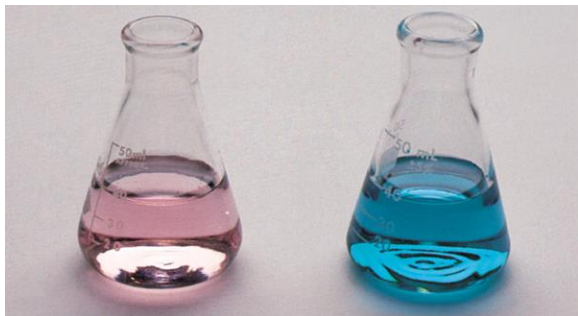


Qual è la concentrazione degli ioni OH^- in una soluzione di HCl la cui concentrazione di ioni idrogeno sia 1.3 M ?

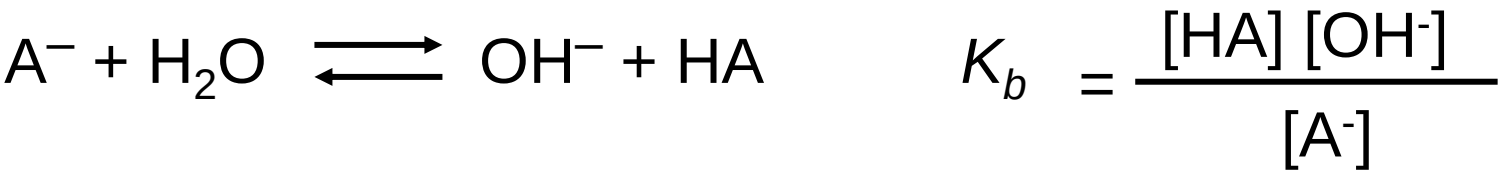
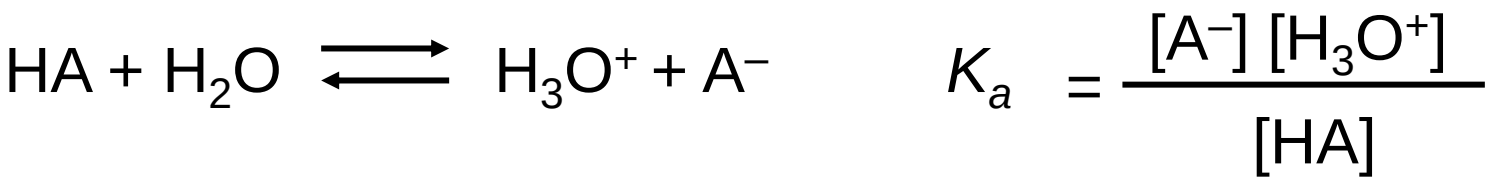
$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] = 1.3 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.3} = 7.7 \times 10^{-15} \text{ M}$$



Relazione tra la forza di un acido e quella della sua base coniugata



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

$K_a K_b = K_w$

$K_a = \frac{K_w}{K_b}$

$K_b = \frac{K_w}{K_a}$

La costanza del prodotto ci indica che quanto più forte è un acido, ovvero tanto maggiore è la sua K_a , tanto più debole sarà la sua base coniugata, più piccola sarà la sua K_b , e viceversa.

pH: una misura dell'acidità

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



La soluzione è

neutra	$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$
acida	$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$
basica	$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$

A 25 °C

$[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-7}$	pH = 7
$[\text{H}^+] > 1 \times 10^{-7}$	pH < 7
$[\text{H}^+] < 1 \times 10^{-7}$	pH > 7

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

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

$$-(\log [\text{H}^+] + \log [\text{OH}^-]) = -\log 1.0 \times 10^{-14}$$

$$-\log [\text{H}^+] - \log [\text{OH}^-] = 14.00$$



$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.00$$

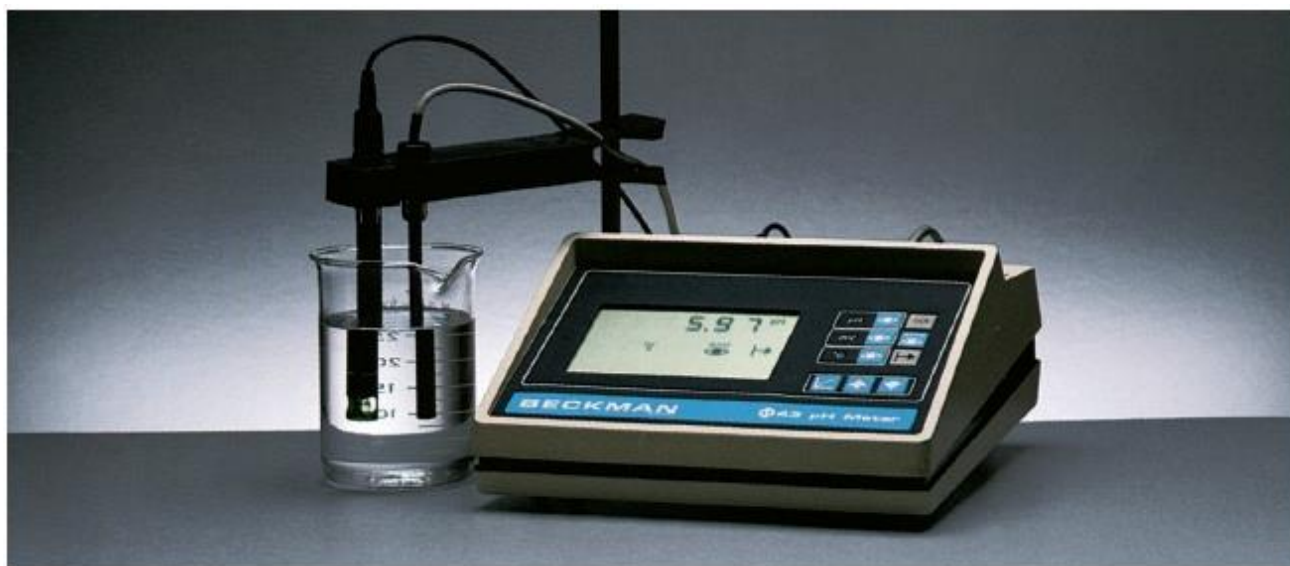
pH: una misura dell'acidità

In condizioni ideali la concentrazione di un soluto misurata coinciderà con quella calcolata. Quindi la concentrazione effettiva di ioni H^+ misurata sperimentalmente non è detto che coincida con quella calcolata dall'equazione del pH.

In questi casi possiamo considerare **l'attività di H^+ e di OH^-** :

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

$$\text{pOH} = -\log a_{\text{OH}^-}$$



© Ken Karp/McGraw-Hill Education

Tabella 16.1
Il pH di alcuni
liquidi comuni

Campione	Valore pH
Succo gastrico nello stomaco	1.0-2.0
Succo di limone	2.4
Aceto	3.0
Succo di pompelmo	3.2
Succo di arancia	3.5
Urina	4.8-7.5
Acqua esposta all'aria*	5.5
Saliva	6.4-6.9
Latte	6.5
Acqua pura	7.0
Sangue	7.35-7.45
Lacrime	7.4
Latte di magnesia	10.6
Ammoniaca per uso domestico	11.5

* L'acqua esposta all'aria per un lungo periodo di tempo assorbe CO_2 dall'atmosfera, formando acido carbonico (H_2CO_3).