



Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione
Insegnamento di Chimica Generale
083424 - CCS CHI e MAT

 POLITECNICO DI MILANO



Acidi e Basi (1° Parte) (cap. 16/17)

Prof. Attilio Citterio

Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/it/education/general-chemistry-lessons/>



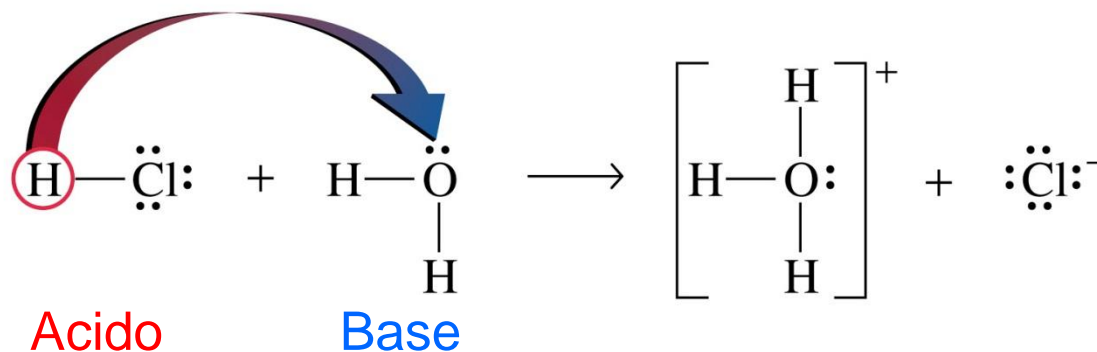
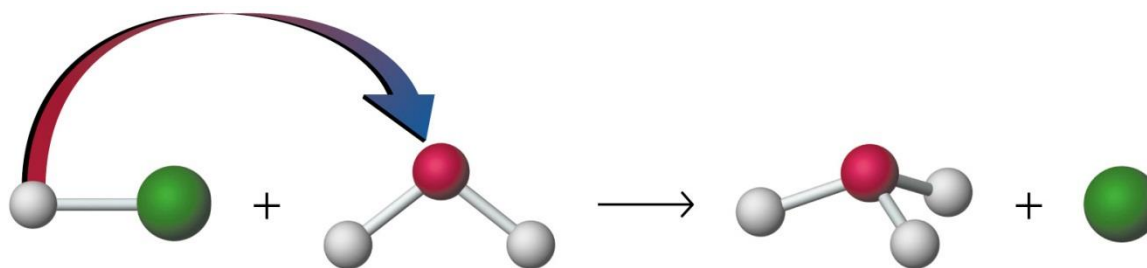
Acidi e Basi: un Concetto Unificante

- **Il Concetto di Acido-Base**
 - Esistono molte definizioni di acido-base, ciascuna utile in specifici contesti;
 - I concetti di Acido-Base non sono fatti ne teorie, ma sono generalizzazioni utili per classificare e organizzare i composti chimici e le loro reazioni;
 - I concetti Acido-Base sono potenti per spiegare dati e predire andamenti;
 - L'uso del concetto termodinamico di forza di un acido o una base è invece completamente definito e quantitativo (K_a).
- **Concetto di A/B secondo Arrhenius**
 - Un acido rilascia ioni $H^+_{(aq)}$ in acqua; una base rilascia ioni $OH^-_{(aq)}$ in H_2O
 - Applicabile solo a soluzioni acquose
 - $HCl + NaOH \rightarrow H^+ + OH^- + Na^+ + Cl^- \rightarrow H_2O + Na^+ + Cl^-$ (reazione acido-base)
- **Concetto A/B secondo Brønsted-Lowery**
 - Acido è un datore di protoni; Base è un accettore di protoni
 - Coppie coniugate acido/base differiscono solo per un protone
 - Le reazioni A/B procedono a dare l'acido e la base più deboli.

Acidi e Basi secondo Brønsted–Lowry

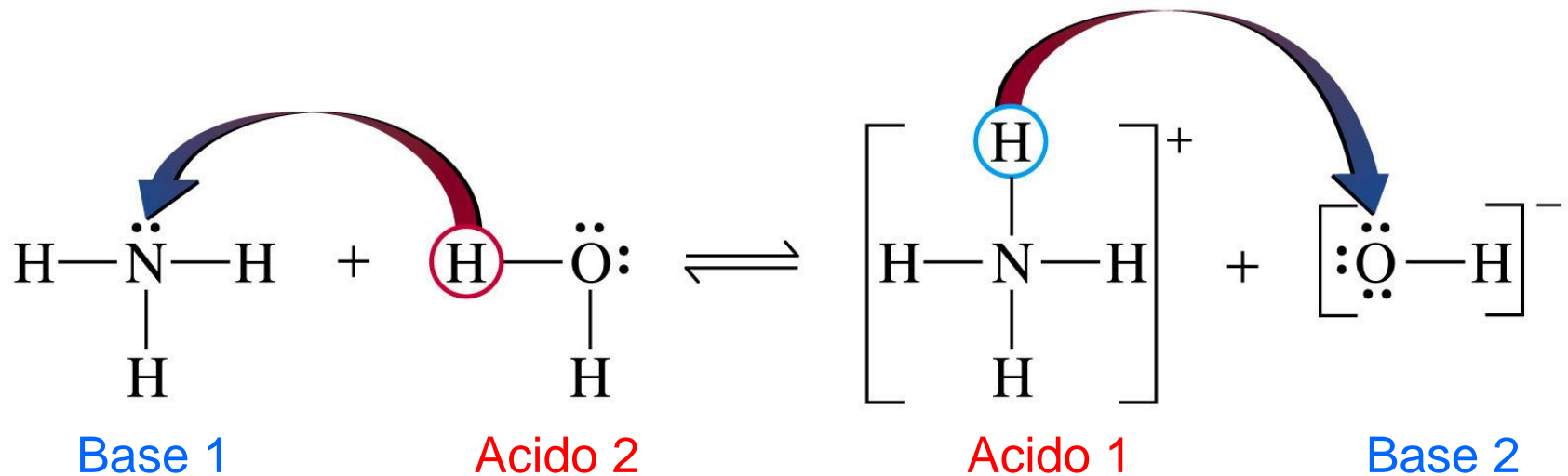
- In base a questa definizione, un **acido** è un **donatore di protoni** e una **base** è un **accettore di protoni**.

Il protone viene trasferito da un legame (A-H) per formare un altro legame (B-H).



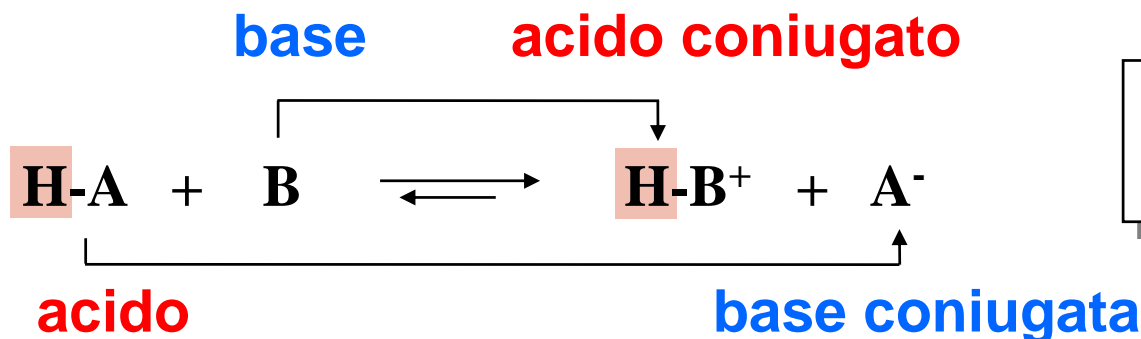
Acidi e Basi Coniugate

- L'**acido coniugato** di una base è una molecola di base con legato un protone e la **base coniugata** di un acido è l'acido meno il protone.



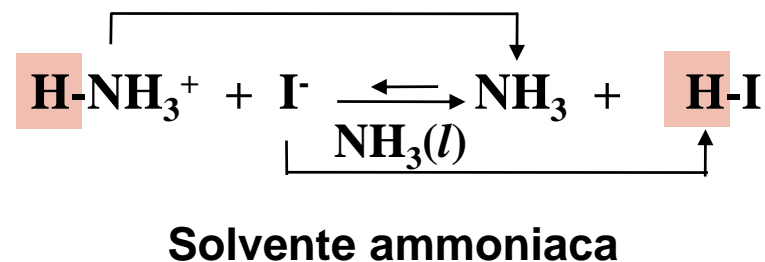
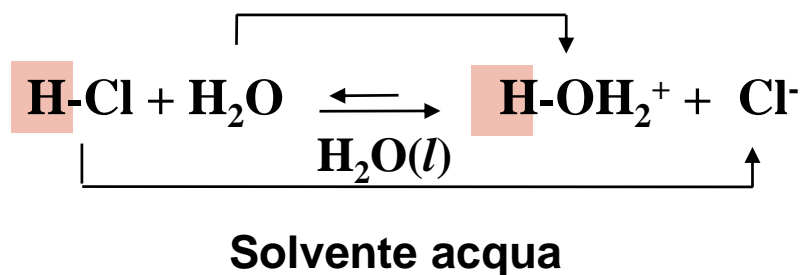
Per acidi e basi deboli, le equazioni si scrivono con una doppia freccia per indicare che le specie sono in equilibrio.

Sistemi Acido-Base secondo Brönsted

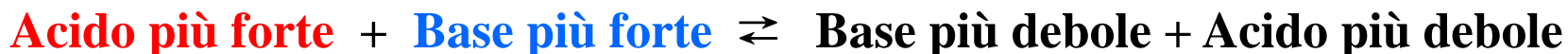


Differiscono per un protone legato.

La definizione non è così più ristretta al solo solvente acqua:



Reazione acido base spontanea (in qualsiasi solvente)





Definizioni di Acido e Base

Acido

A) Secondo Arrhenius

Composti che fanno aumentare in soluzione gli ioni H^+ .

B) Secondo Brønsted

Composti che **cedono protoni** da legami X-H polarizzati.

C) Secondo Lewis

Composti dotati di **orbitali vuoti a bassa energia** che acquistano coppie di elettroni

Base

A) Secondo Arrhenius

Composti che fanno aumentare in soluzione gli ioni OH^- .

B) Secondo Brønsted

Composti o ioni ($:X$, X^-) che **acquistano protoni** da acidi.

C) Secondo Lewis

Composti dotati di **orbitali pieni ad alta energia** che cedono coppie di elettroni.

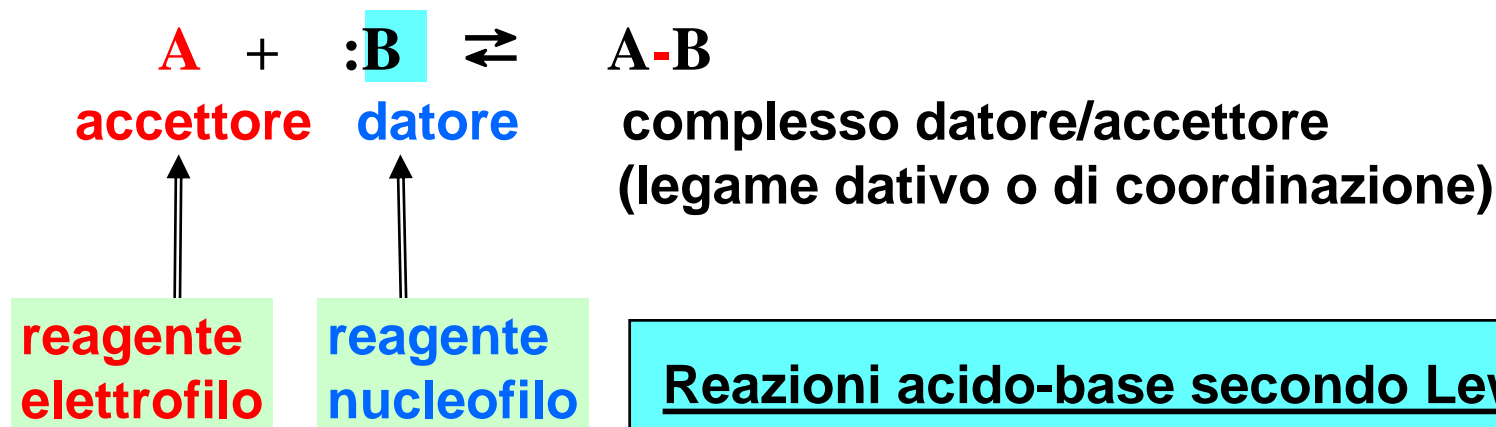
Concetto di Acidi e Basi secondo Lewis

- **Acido = accettore di coppie elettroniche;**
- **Base = donatore di coppie elettroniche**
 - La definizione include qualsiasi centro delle molecole o ioni che hanno tali proprietà inclusi gli ioni metallici e i sistemi non-acquosi;
 - Supera gli altri concetti e attualmente è il modello più usato
 - Esempi: $\text{BF}_3 + \text{:NH}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{N}:\text{BF}_3$ (o $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ o $\text{BF}_3 \leftarrow \text{NH}_3$)
 - $\text{Ag}^+ + 2 \text{:NH}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
 - $\text{Ni} + 4 \text{:CO} \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_4$

Il legame che si forma nell'interazione acido-base secondo Lewis è variabile in forza in dipendenza dai partner coinvolti ed è strettamente legato all'interazione tra gli orbitali pieni a più alta energia (**HOMO**) dei centri Basici e gli orbitali vuoti a più bassa energia (**LUMO**) dei centri Acidi coinvolti.

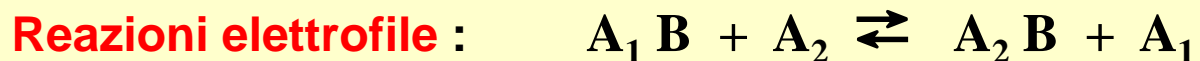


Sistemi Acido-Base secondo Lewis



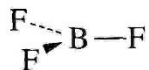
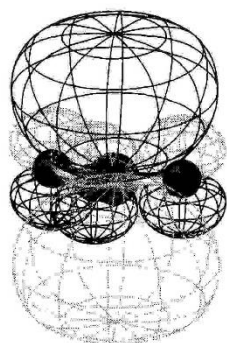
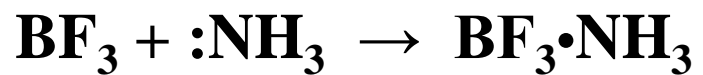
Reazioni acido-base secondo Lewis :

- Formazione di legami
- Spostamenti (Rott./Form. legami)

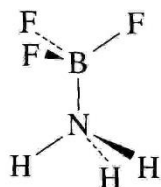
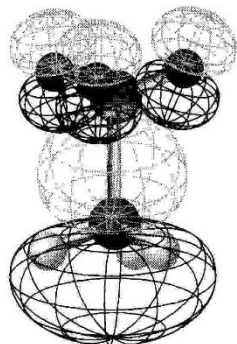




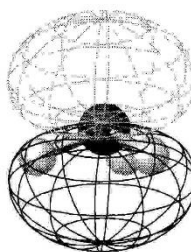
Legame tra Acidi e Basi di Lewis Descritto via Orbitali Molecolari di Frontiera



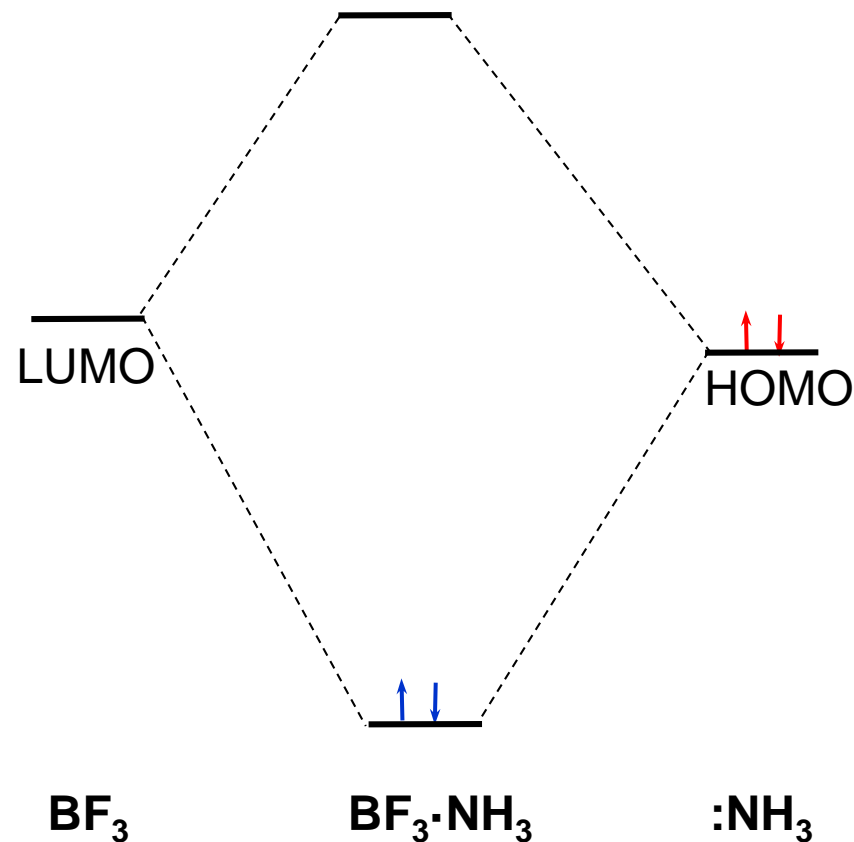
BF_3 LUMO



$\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ HOMO



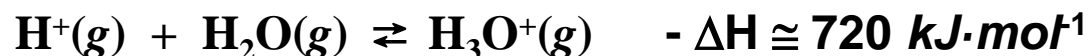
NH_3 HOMO



Lo ione H⁺ (protone?)

• IONE IDROGENO (PROTONE) e IONE IDRONIO

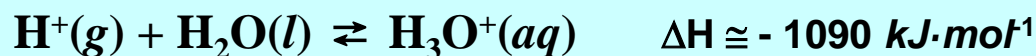
- La perdita dell'elettrone trasforma l'atomo di idrogeno in protone (p), il nucleo carico positivamente dalle più piccole dimensioni (0.0015 pm , in confronto agli altri atomi o ioni ($50\text{-}200 \text{ pm}$)).
- H^+ non esiste libero nei mezzi condensati perché essendo un acido di Lewis molto forte tende ad associarsi con le basi presenti nel mezzo anche se deboli.
- In acqua forma lo ione idronio ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$) solvatato dall'acqua :



(AFFINITA' PROTONICA)



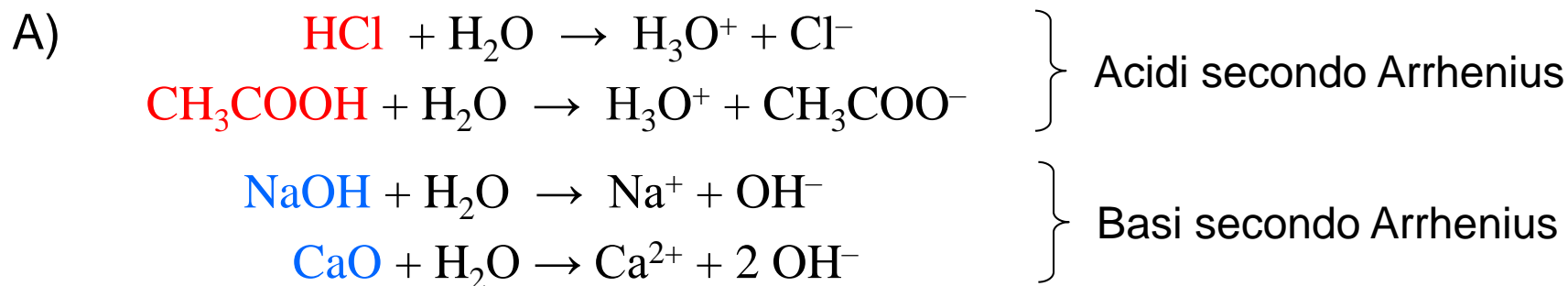
I.P. = $1311 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



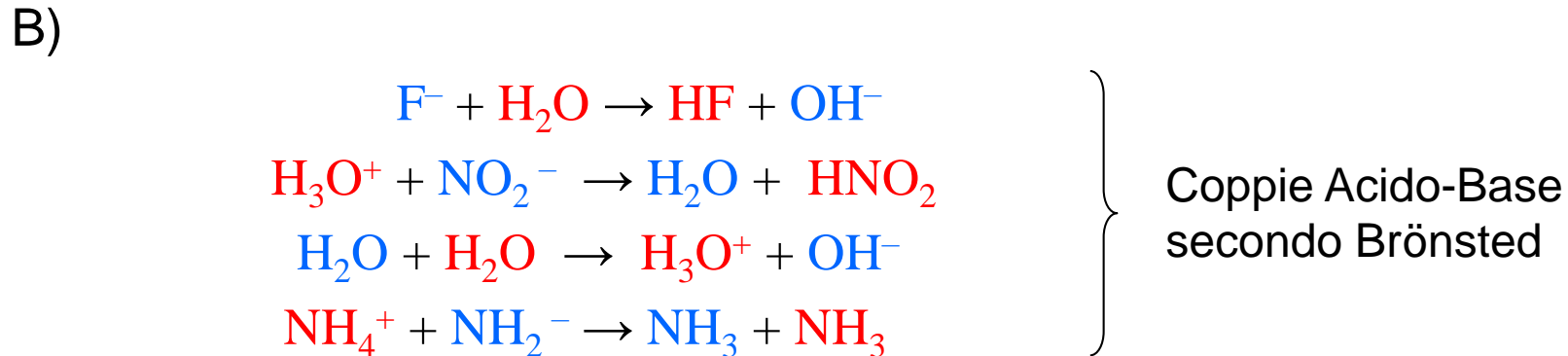
(ENERGIA DI IDRATAZIONE)

- La favorevole solvatazione dello ione H^+ è alla base dell'importanza delle reazioni in cui si forma o viene scambiato.

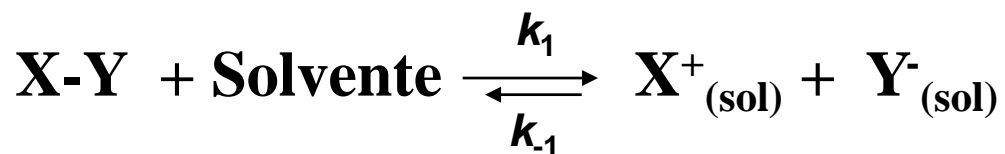
Esempi di Acidi e Basi di Arrhenius e Brönsted



N.B. A) Riferito a soluzioni in acqua



N.B. B) Include sistemi non-acquosi

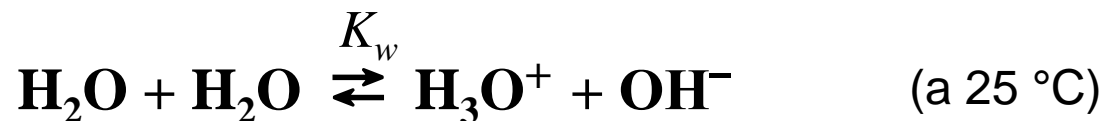


Elevata costante dielettrica
Elevato momento dipolare
Legami molto polari
Legami X-H

velocità k_1 e k_{-1} elevate ($10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
equilibri stabiliti rapidamente (nanosecondi!)

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Autoprotolisi dell'acqua :



$$K_w = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$



Concetto di Sistema Solvente

Utile per sistemi aprotici, non-acquosi

- Si applica a qualsiasi solvente che può dissociarsi in cationi (acidi) e anioni (base)
- **Per l'acqua:** $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
 - a) Qualsiasi soluto che aumenta lo ione $[\text{H}_3\text{O}^+]$ è un acido
 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ *ma anche* $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$
 - b) Qualsiasi soluto che aumenta lo ione $[\text{OH}^-]$ è una base
 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
- **Solventi Aprotici, non-acquosi esempio:** $2 \text{BrF}_3 \rightleftharpoons \text{BrF}_2^+ + \text{BrF}_4^-$
 - Acido: $\text{SbF}_5 + \text{BrF}_3 \rightleftharpoons \text{BrF}_2^+ + \text{SbF}_6^-$
 - Base: $\text{F}^- + \text{BrF}_3 \rightleftharpoons \text{BrF}_4^-$
- **La reazione acido-base :** **acido + base = solvente** (l'inverso della ionizzazione)
 - Arrhenius: **acido + base \rightarrow sale + acqua**
 - Brönsted: **acido₁ + base₂ \rightarrow base₁ + acido₂**

Costante di Ionizzazione e pK_{ion} di Solventi

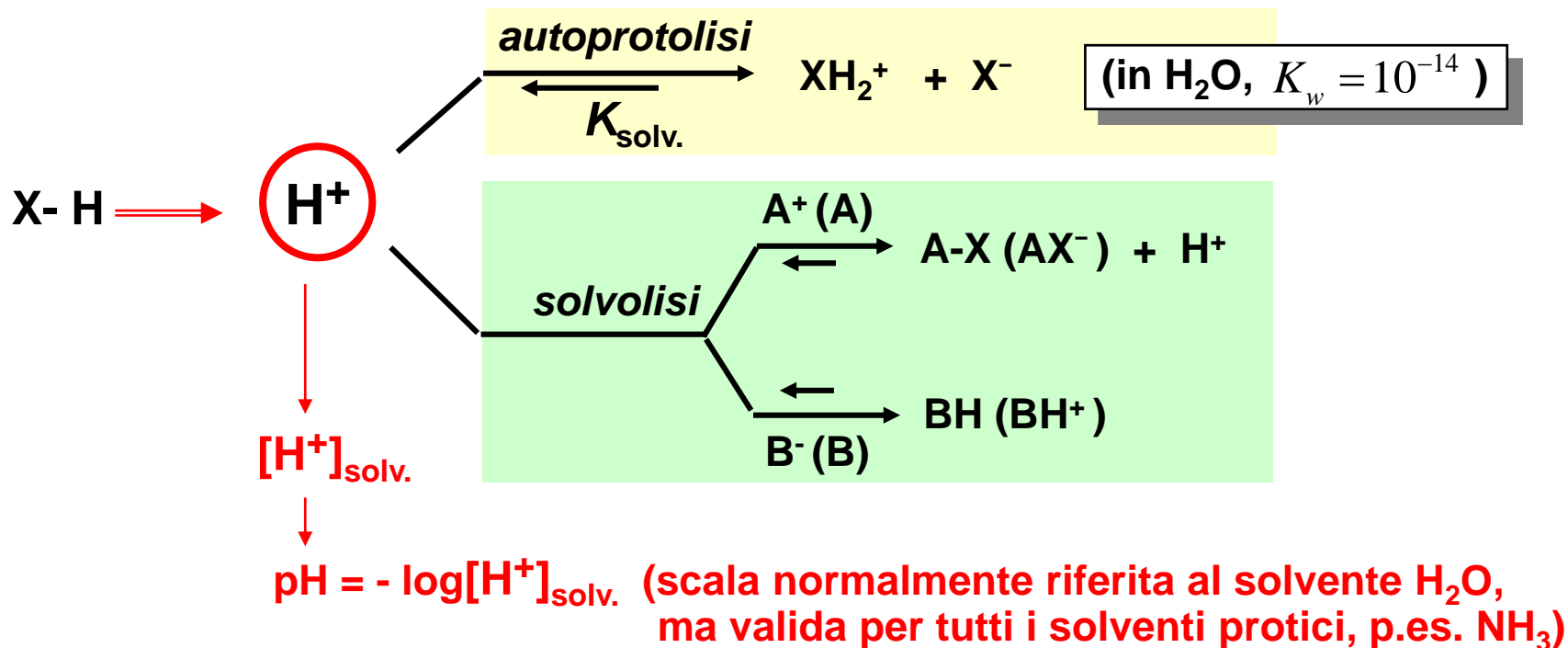
- $pK_{ion} = -\log [acido] \cdot [base]$
 - $pK_W = -\log[H_3O^+] \cdot [OH^-] = -\log[10^{-7}] \cdot [10^{-7}] = 14$ a 25°C
 - $pK_{H_2SO_4} = -\log[H_3SO_4^+] \cdot [HSO_4^-] = 3.4$ a 10°C
 - Più piccolo è il logaritmo di K_a , maggiore è la dissociazione.

Solvente	Catione acido	Anione basico	pK _{ion} (25 °C)	Punto eb. (°C)
Ammoniaca NH ₃	NH ₄ ⁺	NH ₂ ⁻	27	-33.38
Acido solforico H ₂ SO ₄	H ₃ SO ₄ ⁺	HSO ₄ ⁻	3.4 (10 °C)	330
Acido acetico CH ₃ CO ₂ H	CH ₃ COOH ₂ ⁺	CH ₃ COO ⁻	14.45	118.2
Acetonitrile CH ₃ CN	CH ₃ CNH ⁺	CH ₂ CN ⁻	28.6	81
Acido fluoridrico HF	H ₂ F ⁺	HF ₂ ⁻	-12 (0 °C)	19.51
Metanolo CH ₃ OH	CH ₃ OH ₂ ⁺	CH ₃ O ⁻	18.9	64.7
Acqua H ₂ O	H ₃ O ⁺	OH ⁻	14	100



Solventi Protici

- La presenza di atomi di idrogeno ionizzabili provoca in questi solventi il rilascio di ioni H^+ ; si originano così equilibri protici ed è misurabile il pH. Presentano fenomeni di solvolisi con acidi e basi neutre o cariche.



Nel solvente puro

$$\boxed{[H^+]_{solv.} = [X^-]_{solv.} = \sqrt{K_{solv.}}}$$

in acqua $[H^+]_{aq} = 10^{-7}$

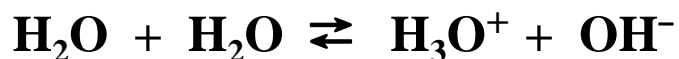
pH e Scala di pH (in Acqua)

Il solvente acqua è particolarmente importante per le reazioni acido-base. Queste sono caratterizzate dallo scambio veloce e reversibile di ioni H^+ idratati (indicati come H_3O^+ - ioni idronio) e tutti gli equilibri si instaurano in 10^{-9} s, cosicché soluzioni di sistemi acido-base presentano una concentrazione di H^+ definita in ogni istante.

Poiché tale valore è normalmente piccolo si preferisce valutare, anziché $[H^+]$, il logaritmo cambiato di segno di tale concentrazione (pH)

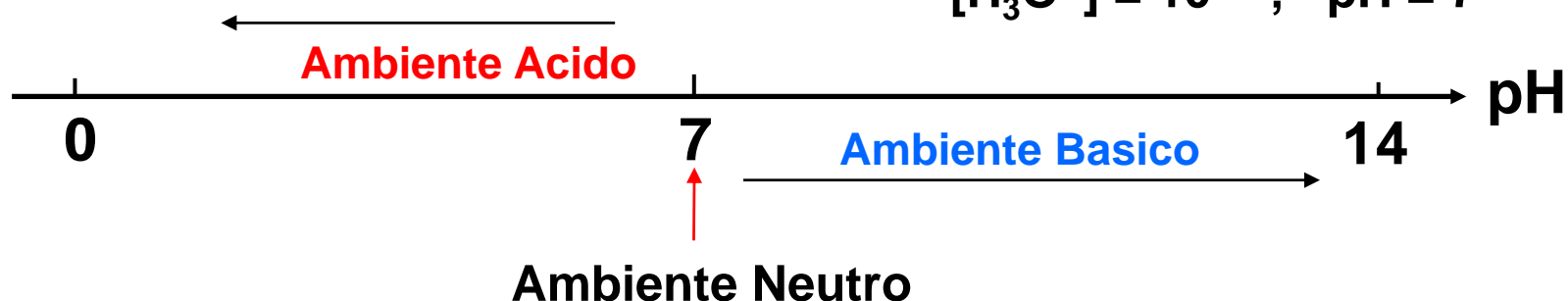
$$pH = -\log [H_3O^+]$$

In acqua pura :



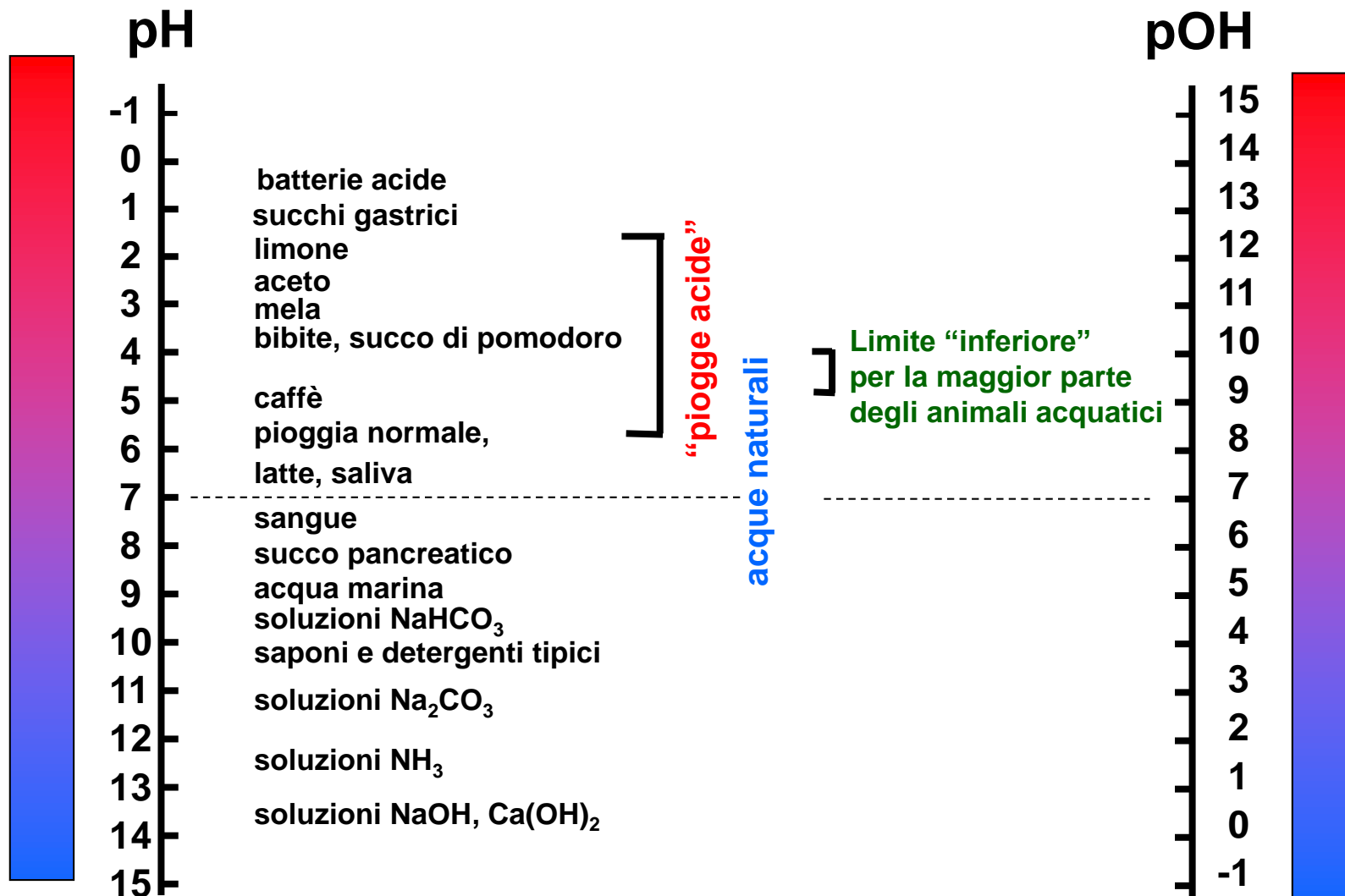
$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

$$[H_3O^+] = 10^{-7} ; \quad pH = 7$$





pH (pOH) di Tipiche Soluzioni Acquose



Costanti di Dissociazione Acida (K_a)

Per un acido monoprotico (che cede cioè un solo protone) debole generico di struttura HA in acqua esisterà l'equilibrio di protonazione del solvente con dissociazione:



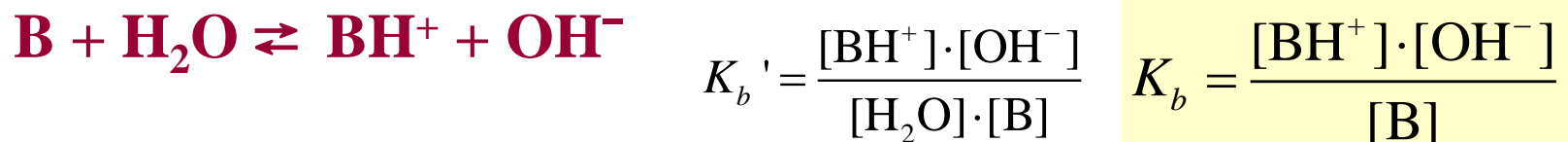
$$K_a' = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{HA}]}$$

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

- K_a determina la forza dell'acido (è funzione della T !)
 - grandi K_a ($\gg 1$) – acido forte
 - acidi nitrico, cloridrico, solforico
 - bassi K_a ($< 10^{-3}$) – acido debole
 - acidi carbonico, acetico, ipocloroso
- La K_a è molto utilizzata tramite il suo **logaritmo pK_a**
 - $pK_a = -\log K_a$

Costanti di Dissociazione Basica (K_b)

Analogamente per una Base monoprotica (che è in grado cioè di acquistare un solo protone) generica di struttura B in acqua esisterà l'equilibrio di dissociazione:



- **K_b determina la forza della base** (è funzione della T!)
 - grandi K_b – basi forti
 - Idrossido di sodio, ossido di calcio, idruro di litio
 - bassi K_b – base debole
 - ammoniaca, acetato di sodio, glicina
- La K_b è meno usata della K_a perché è da questa recuperabile.
 - $pK_b = -\log K_b$



Forza delle Coppie Coniugate Acido-Base

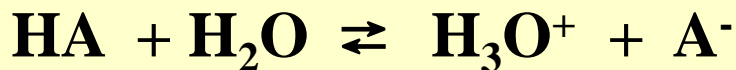
Acido	Base Coniugata
HI (acido iodidrico)	I ⁻ (ione ioduro)
HBr (acido bromidrico)	Br ⁻ (ione bromuro)
HCl (acido cloridrico)	Cl ⁻ (ione cloruro)
H ₂ SO ₄ (acido solforico)	HSO ₄ ⁻ (ione idrogenosolfato)
HNO ₃ (acido nitrico)	NO ₃ ⁻ (ione nitrato)
H ₃ O ⁺ (ione idronio, a = 1)	H ₂ O (acqua)
HSO ₄ ⁻ (ione idrogenosolfato)	SO ₄ ²⁻ (ione solfato)
HNO ₂ (acido nitroso)	NO ₂ ⁻ (ione nitrito)
HF (acido fluoridrico)	F ⁻ (ione fluoruro)
CH ₃ COOH (acido acetico)	CH ₃ COO ⁻ (ione acetato)
H ₂ CO ₃ (acido carbonico)	HCO ₃ ⁻ (ione idrogenocarbonato)
NH ₄ ⁺ (ione ammonio)	NH ₃ (ammoniaca)
HCO ₃ ⁻ (ione idrogenocarbonato)	CO ₃ ²⁻ (ione carbonato)
H ₂ O (acqua)	OH ⁻ (ione idrossido)
CH ₃ OH (metanolo)	CH ₃ O ⁻ (ione metilato)
NH ₃ (ammoniaca)	NH ₂ ⁻ (ione amiduro)

Aumento forza dell'acido ↑

Aumento forza della base coniugata ↓

Use delle Costanti Acide e Basiche (in H₂O)

acido



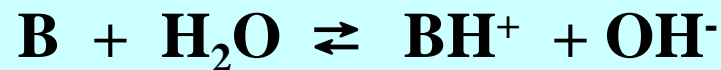
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

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

$$pK_a = -\log K_a$$

$$pH = pK_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

base



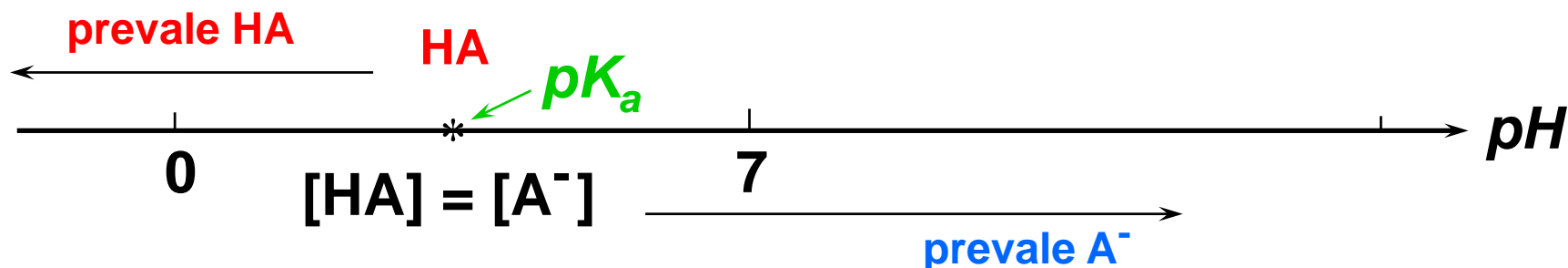
$$K_b = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

$$K_b = \frac{a_{\text{BH}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{B}}}$$

$$pK_a + pK_b = pK_w = 14$$

se $\text{B} = \text{A}^-$ (base coniugata di HA)

$$K_b = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{K_w}{K_a}$$

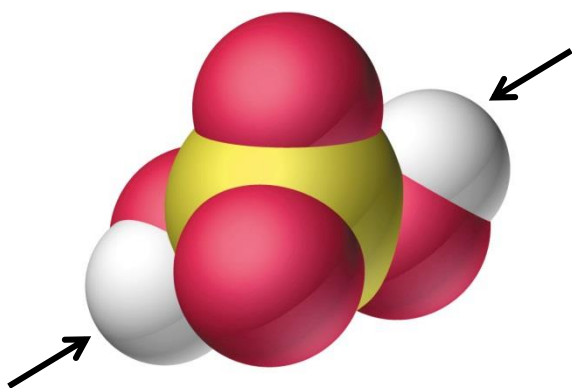


Costanti di Dissociazione Acida per Alcune Specie Rappresentative Monoprotiche

Equilibrio di Ionizzazione		Costante di Ionizzazione, K	pK
Acidi Inorganici		$K_a =$	pK_a
Cloroso	$\text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_2^-$	1.1×10^{-2}	1.96
Nitroso	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^-$	7.2×10^{-4}	3.14
Fluoridrico	$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$	6.6×10^{-4}	3.18
Ipocloroso	$\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OCl}^-$	2.9×10^{-8}	7.54
Ipobromoso	$\text{HBrO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OBr}^-$	2.5×10^{-9}	8.60
Cianidrico	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$	6.2×10^{-10}	9.21
Acidi Carbossilici		$K_a =$	pK_a
Cloroacetico	$\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_2\text{ClCOO}^-$	1.4×10^{-3}	2.85
Formico	$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCOO}^-$	1.8×10^{-4}	3.74
Benzoico	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	6.3×10^{-5}	4.20
Acetico	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	1.8×10^{-5}	4.74
Basi Inorganiche		$K_b =$	pK_b
Ammoniaca	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	1.8×10^{-5}	4.74
Idrazina	$\text{H}_2\text{NNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{NNH}_3^+ + \text{OH}^-$	8.5×10^{-7}	6.07
Idrossilammina	$\text{HONH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HONH}_3^+ + \text{OH}^-$	9.1×10^{-9}	8.04
Ammine		$K_b =$	pK_b
Dietilammina	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ + \text{OH}^-$	5.9×10^{-4}	3.23
Etilammina	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	4.3×10^{-4}	3.37
Metilammina	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	4.2×10^{-4}	3.38
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

Acidi Poliprotici

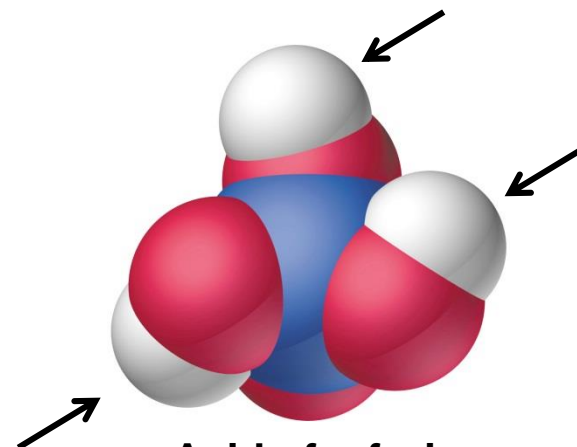
- Un **acido monoprotico** ha un solo atomo di H ionizzabile per molecola p.es., **HCl, acido cloridrico**



Acido solforico

Un **acido poliprotico** ha più di un atomo di H ionizzabile per molecola p.es., **acido solforico, H₂SO₄**

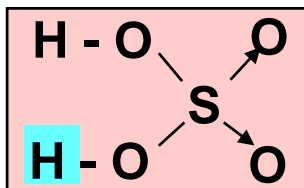
L'acido fosforico ha tre atomi di H ionizzabili (acido triprotico)



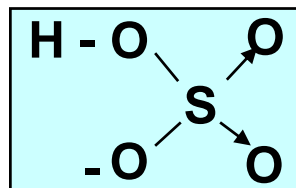
Acido fosforico

Acidi Poliprotici

a) coppia $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HSO}_4^-$



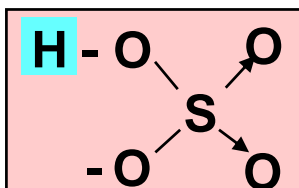
Acido



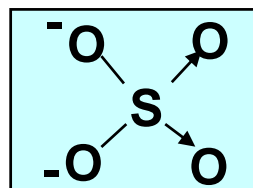
Base coniugata

H_2SO_4
ACIDO
BIPROTICO

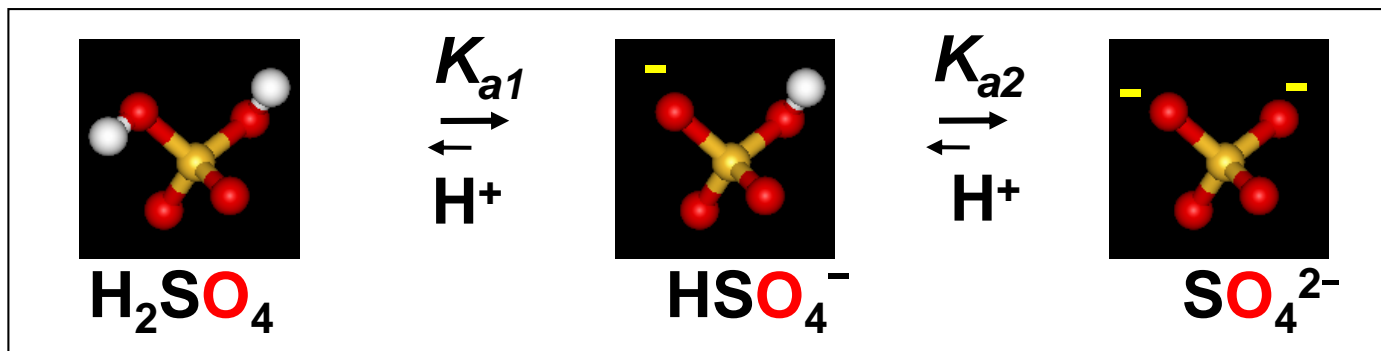
b) coppia $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$



Acido



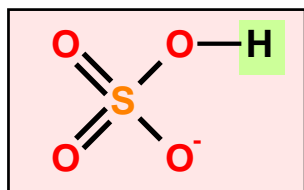
Base coniugata



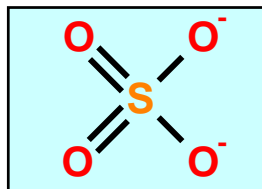


Specie a
comportamento
prev. acido

$$K_{a2} > K_i = \frac{K_w}{K_{a1}}$$



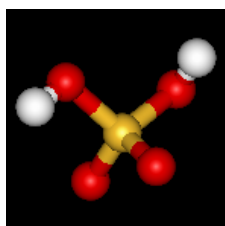
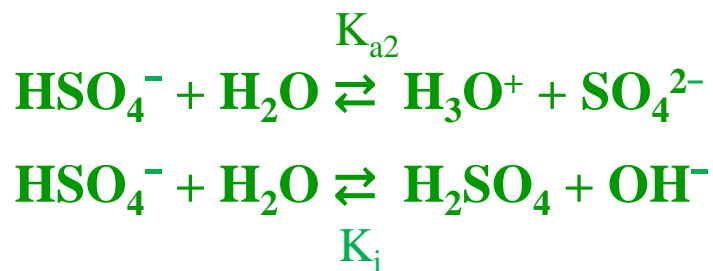
Acido



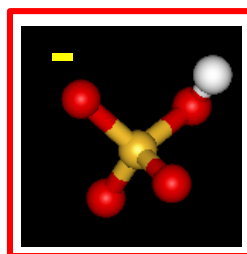
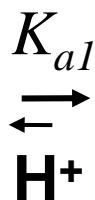
Base coniugata

HSO₄⁻
Anfolita

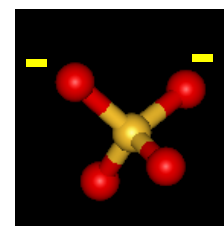
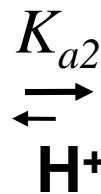
(specie nello stesso tempo
sia acida che basica)



H₂SO₄



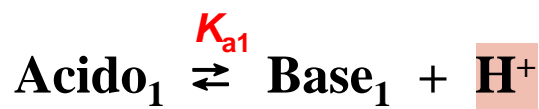
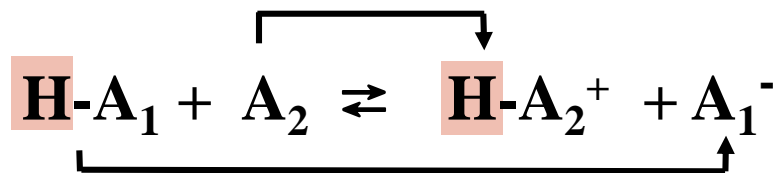
HSO₄⁻



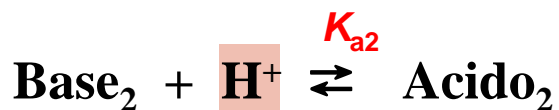
SO₄²⁻

Acidi Deboli Diprotici e Triprotici

Acido	pK_{a1}	pK_{a2}	K_{a1}/K_{a2}
Adipico	4.4	5.3	7.9
Carbonico	6.4	10.3	$7.9 \cdot 10^3$
Fumarico	3.0	4.4	25
Maleico	2.0	6.3	$2.0 \cdot 10^4$
Malonico	2.8	5.7	794
Ossalico	1.1	4.3	$1.6 \cdot 10^3$
Salicilico	3.0	13.4	$2.5 \cdot 10^{10}$
Solforoso	1.9	7.2	$2.0 \cdot 10^5$
Tartarico	3.0	4.4	25
	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
Fosforico (H_3PO_4)	2.12	7.21	12.67
Arsenico (H_3AsO_4)	2.25	6.77	11.60



$$pH = pK_{a1} + \log \frac{[\text{Base}_1]}{[\text{Acido}_1]}$$



$$pH = pK_{a2} + \log \frac{[\text{Base}_2]}{[\text{Acido}_2]}$$

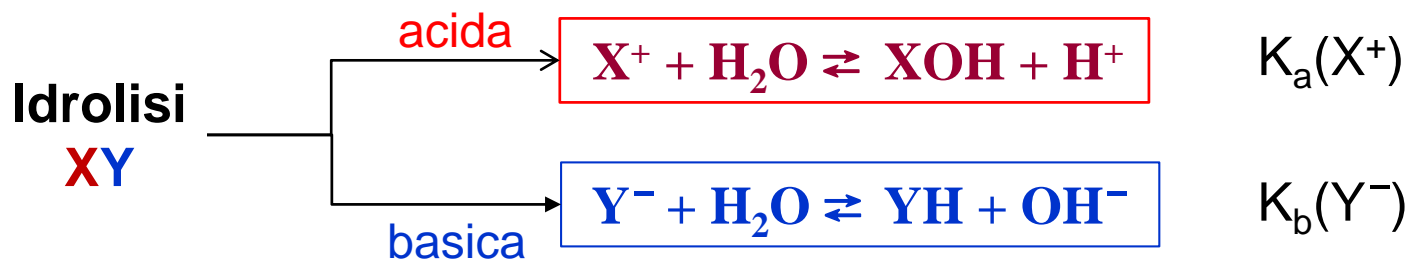


Mescolando soluzioni di due sistemi acido-base il rapporto $[\text{Base}_1]/[\text{Acido}_1]$ e $[\text{Base}_2]/[\text{Acido}_2]$ variano per scambio protonico fino a assestarsi all'equilibrio ad un solo valore di $[\text{H}^+]$, cioè di pH.

$$K = \frac{[\text{Base}_1] \cdot [\text{Acido}_2]}{[\text{Base}_2] \cdot [\text{Acido}_1]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \text{Costante di Equilibrio}$$

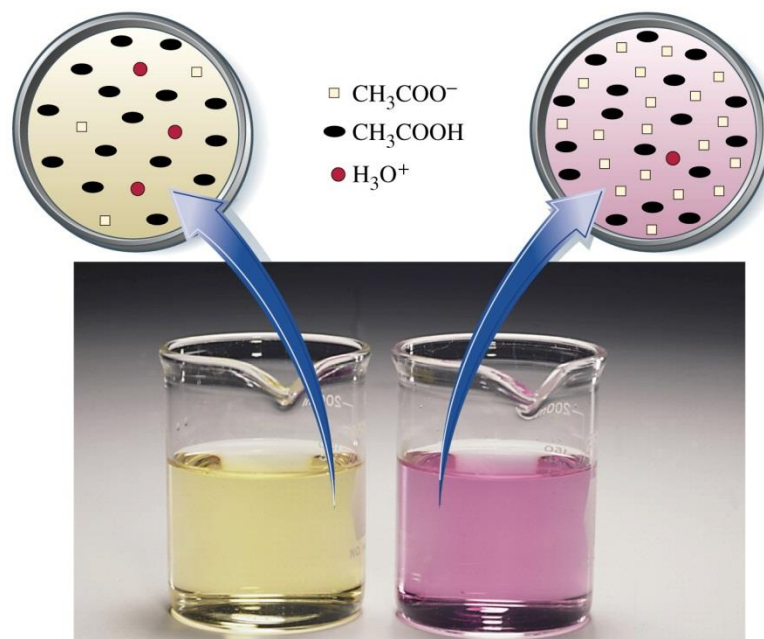
Sali per Reazione tra Acidi e Basi e Idrolisi

- Sali provenienti da **acidi forti** e **basi forti** formano soluzioni **neutre**: p.es., NaCl
- Sali di acidi deboli e basi forti formano sali che originano soluzioni basiche: p.es., NaF
- Sali di acidi forti e basi deboli formano sali che originano soluzioni acide: p.es., NH₄Cl
- Sali di acidi deboli e basi deboli (XY) formano soluzioni che sono acide in alcuni casi, neutre o basiche in altre, in dipendenza dei valori delle costanti acide e basiche di dissociazione dei cationi ed anioni che li compongono.



Effetto dello Ione Comune

- Se una soluzione contiene un acido debole e un'altra contiene quell'acido e la sua base coniugata come secondo soluto, le due soluzioni hanno valori di pH diversi
- La base coniugata è indicata come *ione comune* perché si trova in entrambe le soluzioni, quella dell'acido debole e quella dell'anione
- L'**effetto dello ione comune** è la soppressione della ionizzazione di un acido debole o una base debole per la presenza di uno ione comune da un elettrolita forte





Soluzioni Tampone

I tamponi sono delle soluzioni con la capacità di resistere, entro certi limiti, all'aggiunta di acidi forti e basi forti.

Acqua

1.00 L di acqua + 0.010 mol OH⁻



1.00 L di acqua



1.00 L di acqua + 0.010 mol H₃O⁺



Soluzione tampone

pH 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

1.00 L di tampone + 0.010 mol OH⁻



1.00 L di tampone



1.00 L di tampone + 0.010 mol H₃O⁺

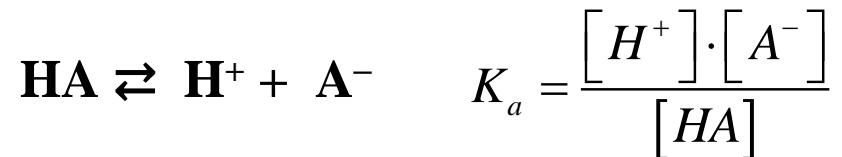


Svolgono un ruolo importante nei processi chimici in cui è essenziale mantenere un pH praticamente costante. Per esempio, il pH del corpo umano è attorno a 7.35. Se tale valore scende sotto 7.0 (acidosi) il risultato è fatale. Anche se si alza sopra il 7.7 (alcalosi) l'effetto è fatale. Fortunatamente, il corpo umano contiene dei sistemi tamponanti che mantengono l'acidità ad un livello adeguato. Se non ci fosse la protezione dei sistemi tamponanti, non si potrebbe mangiare né assumere i tanti succhi e frutti acidi della nostra dieta.

Per calcolare il pH di una soluzione quando viene variato il rapporto acido/base di un acido debole costituente il tampone si usa:

l'Equazione di Henderson-Hasselbalch :

Questa deriva dall'esistenza della costante di dissociazione della specie:



che applicando $(-\log)$ ad entrambi i membri e riarrangiando, fornisce l'espressione :

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right)$$

N.B.: Per funzionare questa equazione richiede che il rapporto tra [base coniugata] e [acido debole] abbia un valore tra 0.10–10 ed entrambe le concentrazioni superino la K_a di un fattore di 100 o più.



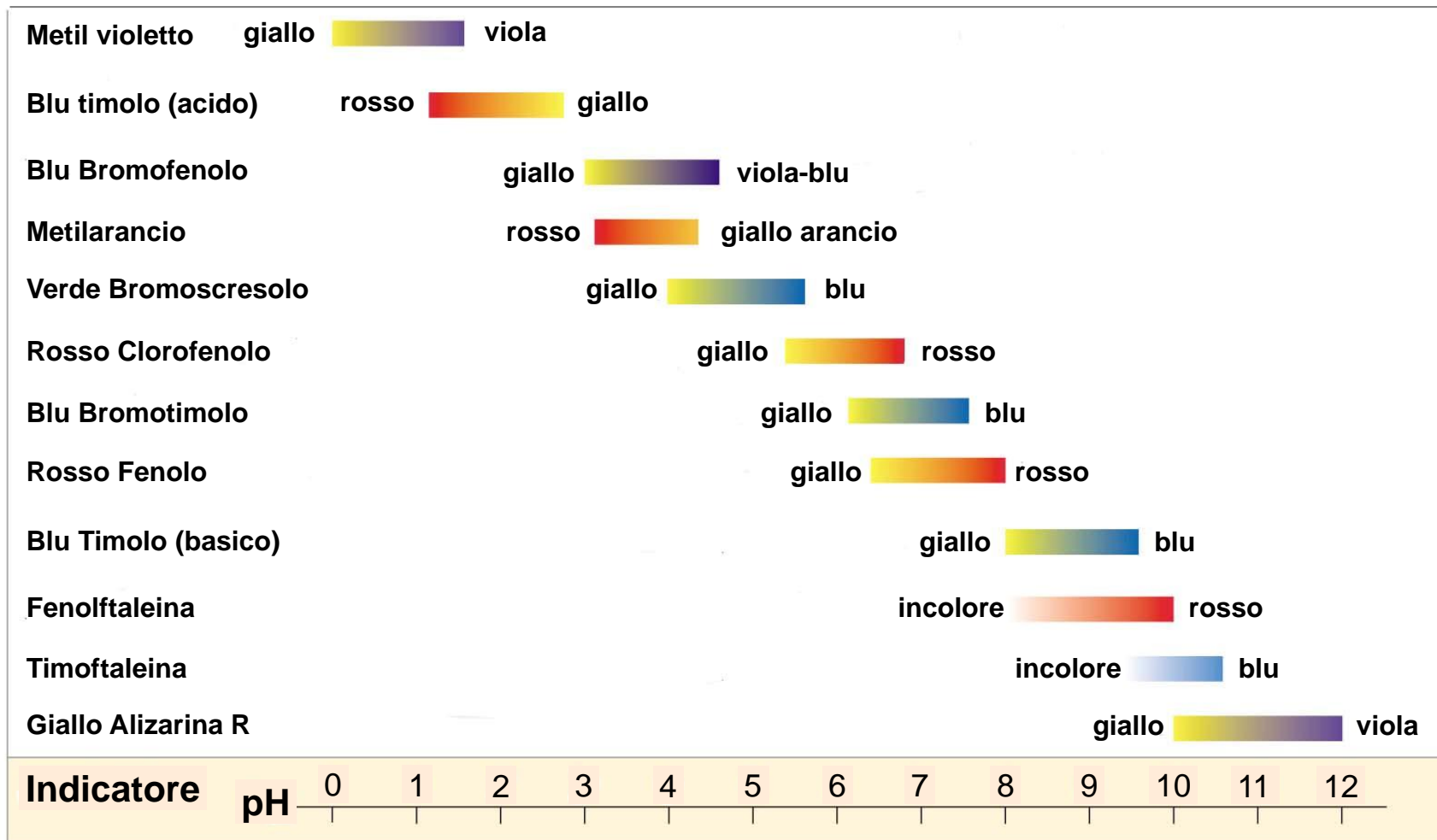
Indicatori Acido–Base

- Un indicatore acido–base è un **acido debole** che possiede un **colore** (nel visibile) e la sua base coniugata ne possiede uno diverso. Uno delle due forme può essere incolore.
- Gli indicatori acido–base sono spesso usati per applicazioni in cui non è richiesta una valutazione precisa del pH.
- Il colore è dovuto all'assorbimento della radiazione elettromagnetica da parte del composto (salti di livello specifici per ogni composto e quindi anche per gli acidi e le basi)

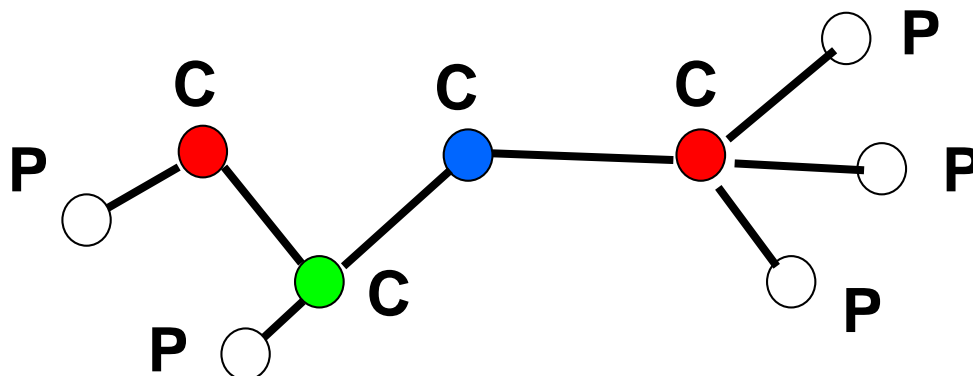




Indicatori Comuni

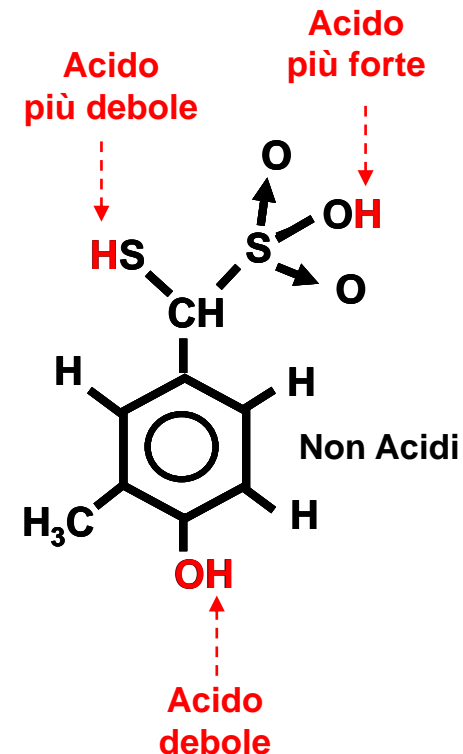


Identificazione dei Centri Acidi in Molecole

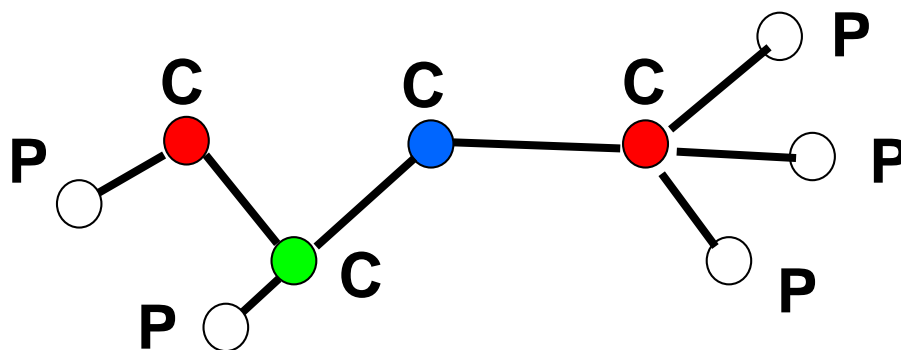


Una volta nota la formula di struttura del composto, per quanto di struttura complessa, basta:

- 1) analizzare gli atomi periferici e scegliere gli **H**
- 2) analizzare gli atomi centrali direttamente legati a H
- 3) ordinarli in base all'elettronegatività dell'atomo centrale X (gli idrogeni legati agli atomi più elettronegativi sono più acidi)
- 4) se esistono più gruppi X-H con lo stesso X i più acidi sono quelli in cui X è legato al massimo numero di atomi elettronegativi.

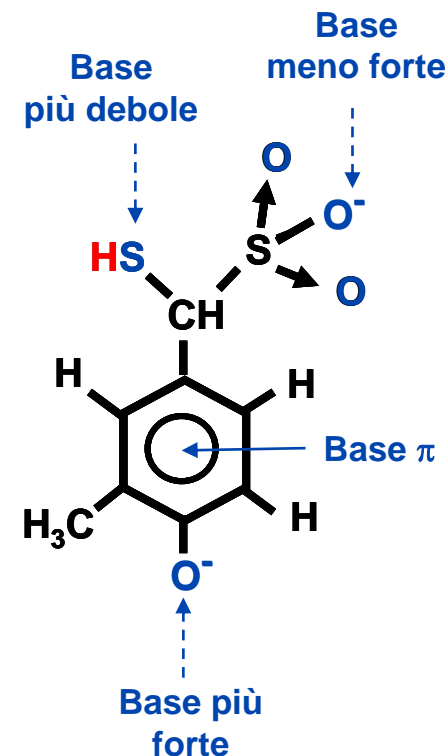


Identificazione dei Centri Basici in Molecole



Una volta nota la formula di struttura del composto, per quanto complesso, basta:

- 1) analizzare tutti gli atomi (C e P) e scegliere quelli con coppie elettroniche non condivise
- 2) ordinarli in base all'elettronegatività dell'atomo centrale X (gli elettroni più cedibili determinano gli atomi più basici)
- 3) Se esistono cariche negative, l'atomo che le porta è basico.
- 4) se esistono più atomi X dello stesso elemento, i più basici sono quelli in cui X è legato al minor numero di atomi elettronegativi e al maggior numero di gruppi elettropositivi.



Forza Acida dei Composti (Andamenti Generali)

- **L'Acidità aumenta scendendo lungo le colonne della tabella periodica**
 - $\text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{O}$; $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$
 - Le basi coniugate degli ioni di maggiore dimensioni possiedono minore densità di carica, e perciò attraggono meno gli H^+ (< basiche)
- **L'acidità aumenta da sinistra a destra nella tabella periodica**
 - $\text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{HF}$
 - Più elettronegativa è la base coniugata, più facile è per H^+ dissociarsi
- **Effetti Induttivi** (attrazione/repulsione elettronica attraverso i legami σ)
 - **Sostituenti elettronegativi** aumentano l'acidità e riducono la basicità
Basicità: $:\text{PF}_3 < :\text{PH}_3$ Acidità: $\text{ClCH}_2\text{COOH} > \text{CH}_3\text{COOH}$
 - **Sostituenti Elettron-Donatori** riducono l'acidità e alzano la basicità
Basicità: $\text{NMe}_3 > \text{NHMe}_2 > \text{NH}_2\text{Me} > \text{NH}_3$
- **Ossiacidi: più gli Ossigeni sono impoveriti di elettroni, più forte è l'acido**
 - Acidità: $\text{HOClO}_3 > \text{HOClO}_2 > \text{HOClO} > \text{HOCl}$
 - L'atomo O elettronegativo allontana gli e^- dal legame $\text{H}-\text{O}$
 - L'atomo O elettronegativo stabilizza la base coniugata



- **Gli ioni positivi dei metalli sono generalmente acidi di Lewis in soluzioni acquose**



- **Alta carica e piccolo raggio aumentano l'acidità**
 - I cationi dei metalli alcalini non sono acidi (Na^+); quelli alcalino terrosi lo sono debolmente (Ca^{2+})
 - Gli ioni X^{2+} dei Metalli di Transizione sono acidi deboli; quelli X^{3+} dei Metalli di Transizione sono acidi medio-forti
 - Tutti i cationi metallici X^{4+} o con carica superiore sono acidi molto forti $\rightarrow \text{M}_x\text{O}_y$
 - Più il catione è forte, meno solubile è l'idrossido corrispondente. OH^- non può dissociarsi per solvatazione a causa della forte attrazione di carica.
 - **Si usa questa proprietà per stimare la forza acida del catione.**

Solventi non Acquosi

- **Effetto Livellante** : il più forte acido possibile in un solvente è il catione del solvente; la base più forte possibile in un solvente è la base coniugata del solvente.
 - $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$ (100% dissociazione)
 - $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Na}^+ + 2 \text{OH}^-$ (100% dissociazione)
 - $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{AcOH} \rightarrow \text{AcOH}_2^+ + \text{HSO}_4^-$ (< 100%)
 - $\text{NH}_3 + \text{AcOH} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{AcO}^-$ (100%)
- HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HCl sono tutti acidi uguali in acqua ($\rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$)
- Ma in AcOH si ha: $\text{HClO}_4 > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HNO}_3$!
- I solventi idrocarburici non livellano gli acidi o le basi.

