

La chimica degli acidi e delle basi



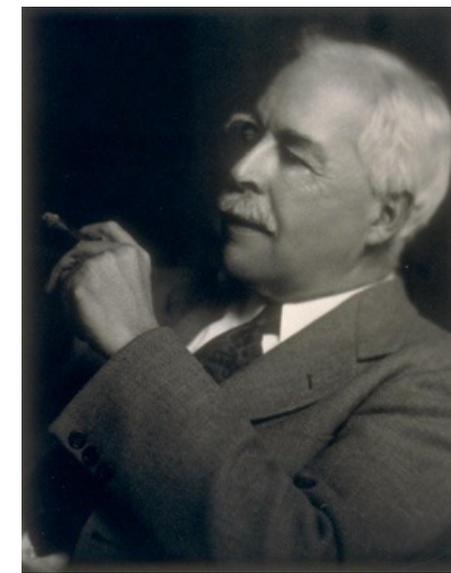
Svante Arrhenius
(1859-1927)



Johannes N. Brønsted
(1879-1947)



Thomas Martin Lowry
(1874-1936)



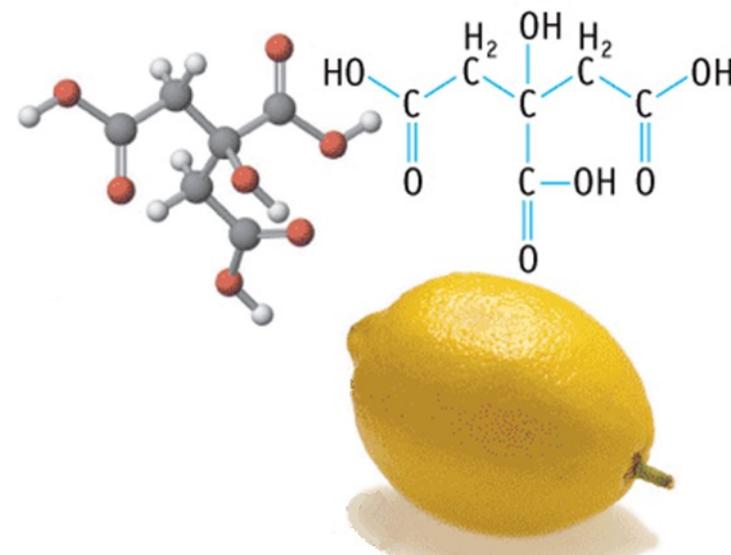
Gilbert Newton Lewis
(1875-1946)

Acidi e basi possono essere grossolanamente divisi in: **elettroliti forti** (HCl, HNO₃ e NaOH) ed **elettroliti deboli** (CH₃COOH e NH₃)

Acidi

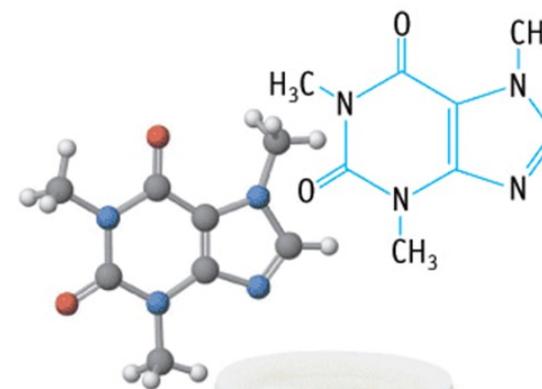
- producono ioni idrogeno in H_2O
- sapore acido-acerbo
- fanno virare il tornasole al rosso
- sono elettroliti in soluzione acquosa
- neutralizzano le soluzioni contenenti ioni idrossido
- reagiscono con molti metalli generando $H_2 (g)$
- reagiscono con i carbonati generando $CO_2 (g)$
- distruggono i tessuti
- HCl, HNO_3, CH_3COOH

acido citrico
un acido debole



Basi

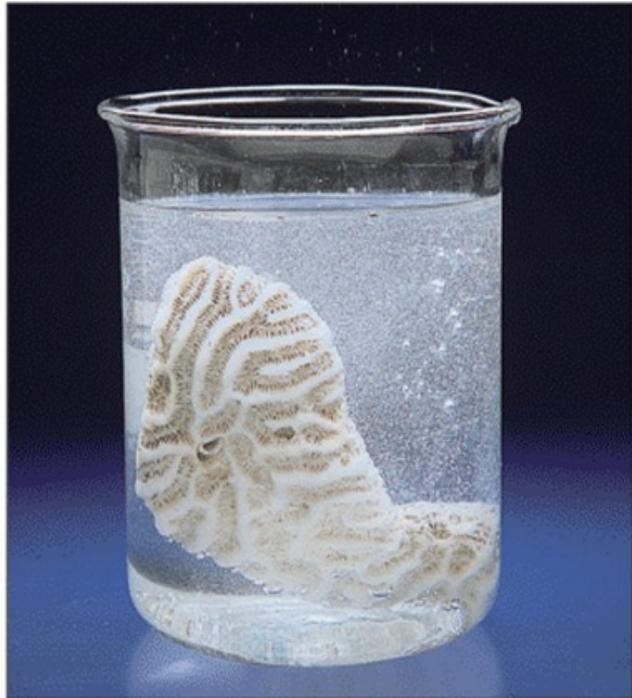
- producono ioni ossidrile in H_2O
- sapore amaro
- fanno virare il tornasole al blu
- sono elettroliti in soluzione acquosa
- neutralizzano le soluzioni contenenti ioni idrogeno
- al tatto sono viscide
- distruggono i tessuti (sciogliono i grassi)
- $NaOH, Mg(OH)_2, Al(OH)_3, NH_3$



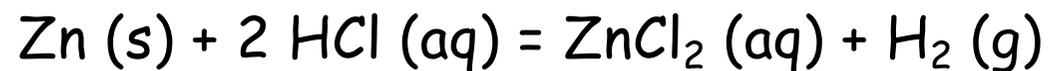
caffeina
una base debole



Gli acidi reagiscono facilmente con il corallo (essenzialmente CaCO_3) e con i carbonati metallici per sviluppare CO_2 gassosa e dare un sale:



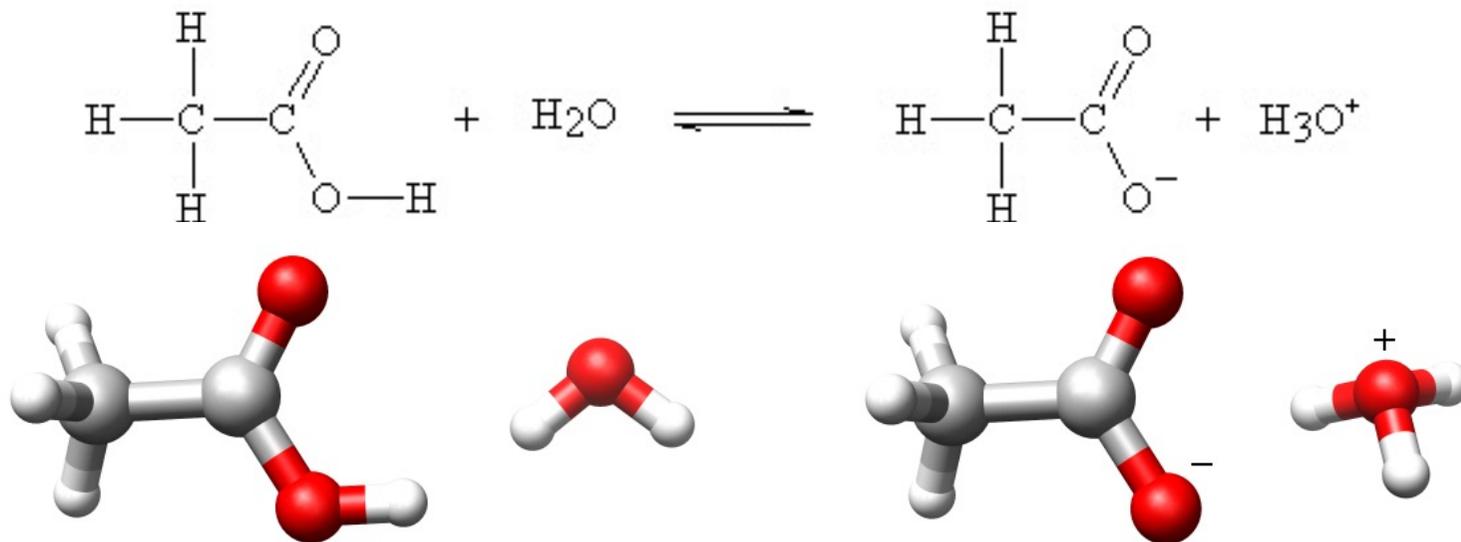
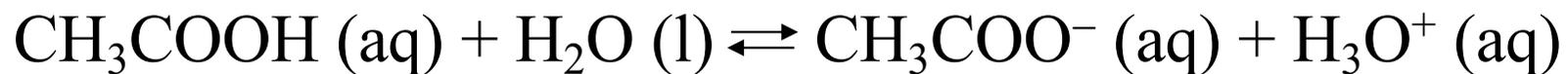
Gli acidi reagiscono con molti metalli per sviluppare H_2 gassoso e dare un sale:



acidi forti ($K \gg 1$): dissociano completamente ($K \approx \infty$)



acidi deboli ($K < 1$): non si ionizzano completamente



$$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

K è una misura della
“forza” dell’acido

Gli acidi e le basi

Definizione di Arrhenius: gli acidi e le basi sono composti che in soluzione acquosa danno luogo a dissociazione elettrolitica producendo, rispettivamente, ioni idrogeno e ioni ossidrili.



La definizione di Arrhenius è insufficiente in quanto molte basi, come per esempio NH_3 , non possono formare OH^- per semplice dissociazione elettrolitica.

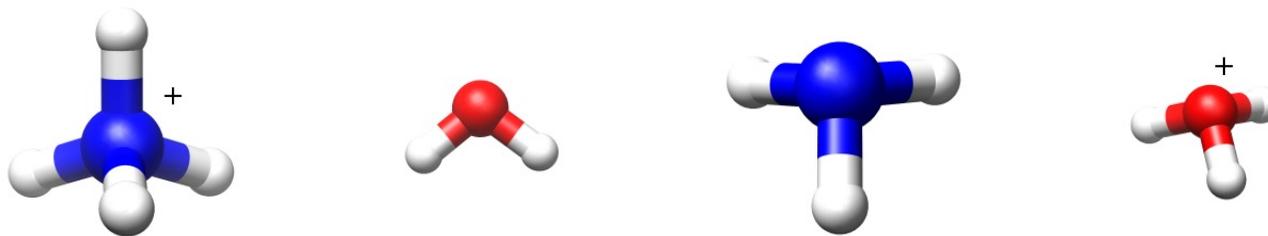
Definizione di Brønsted e Lowry:

- un **acido** di Brønsted è un composto che può **donare un protone** ad un altro.
- una **base** di Brønsted è un composto che può **accettare un protone** da un altro.

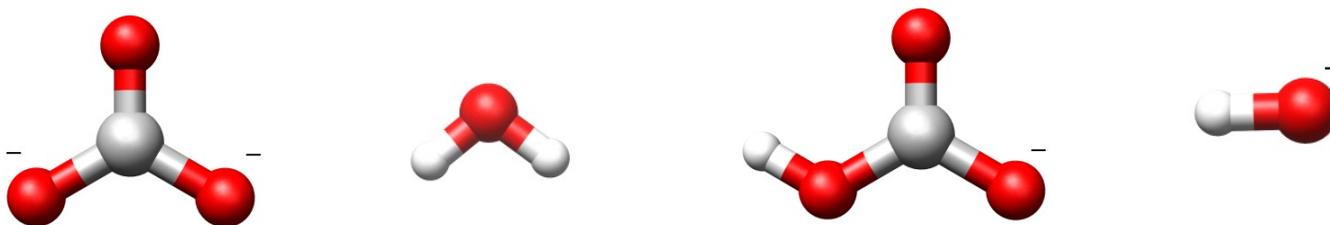
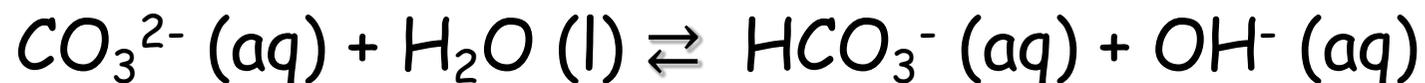
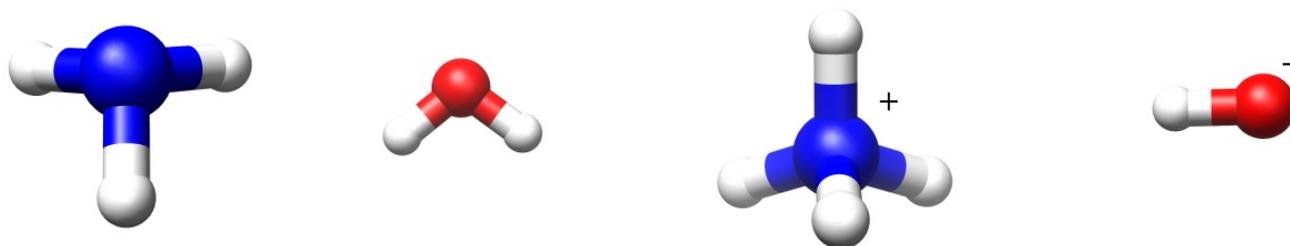
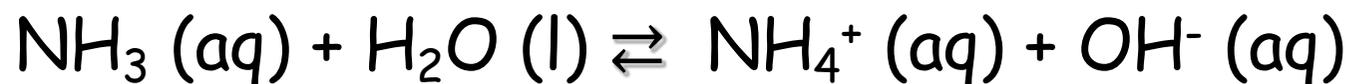
Definizione di Lewis:

- un **acido** di Lewis è un composto che può accettare un doppietto elettronico (elettrofilo)
- una **base** di Lewis è un composto che ha un doppietto elettronico disponibile per formare legami covalenti (sostanza nucleofila)

Gli acidi di Brønsted (composti cationici ed anionici).



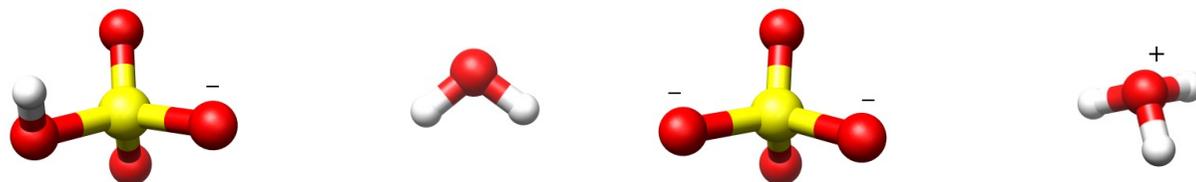
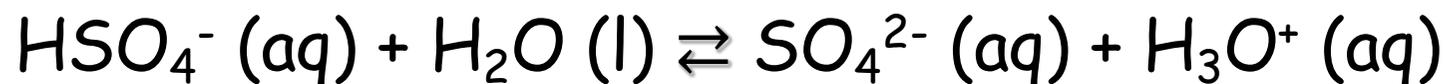
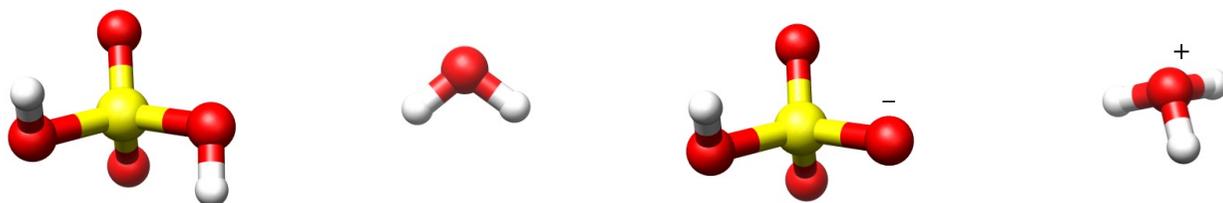
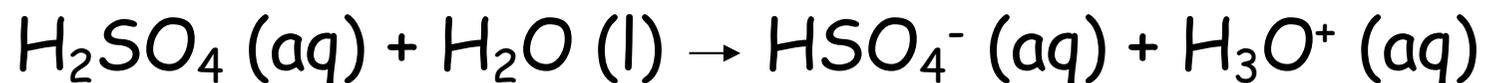
Le basi di Brønsted (composti cationici ed anionici).



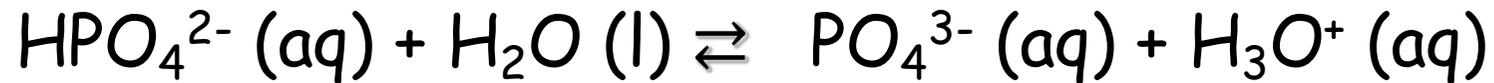
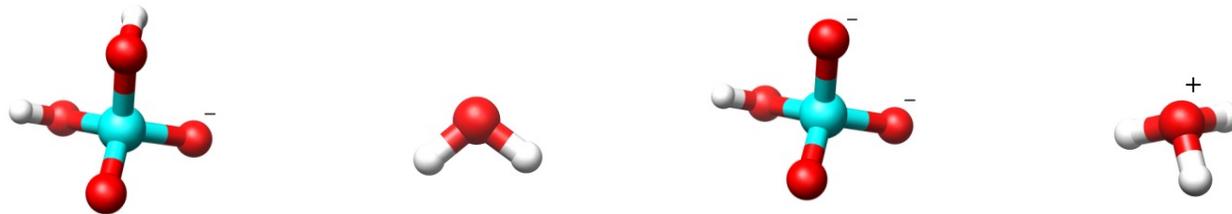
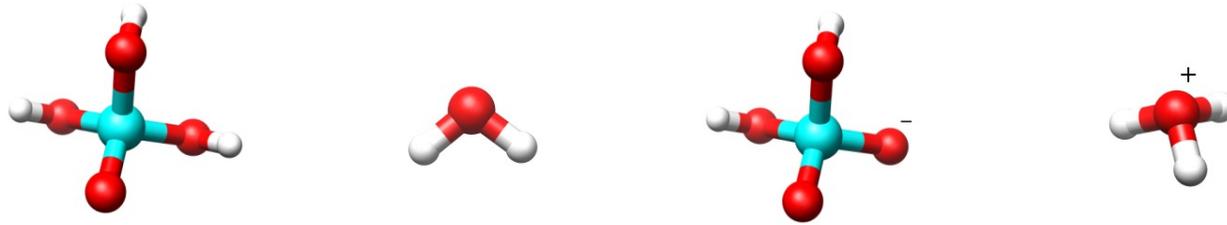
Gli acidi poliprotici

Gli acidi come HCl, HNO₃ e CH₃COOH sono capaci di donare un protone e perciò sono detti **monoprotici**. Gli acidi **poliprotici** sono in grado di donare 2 o più protoni.

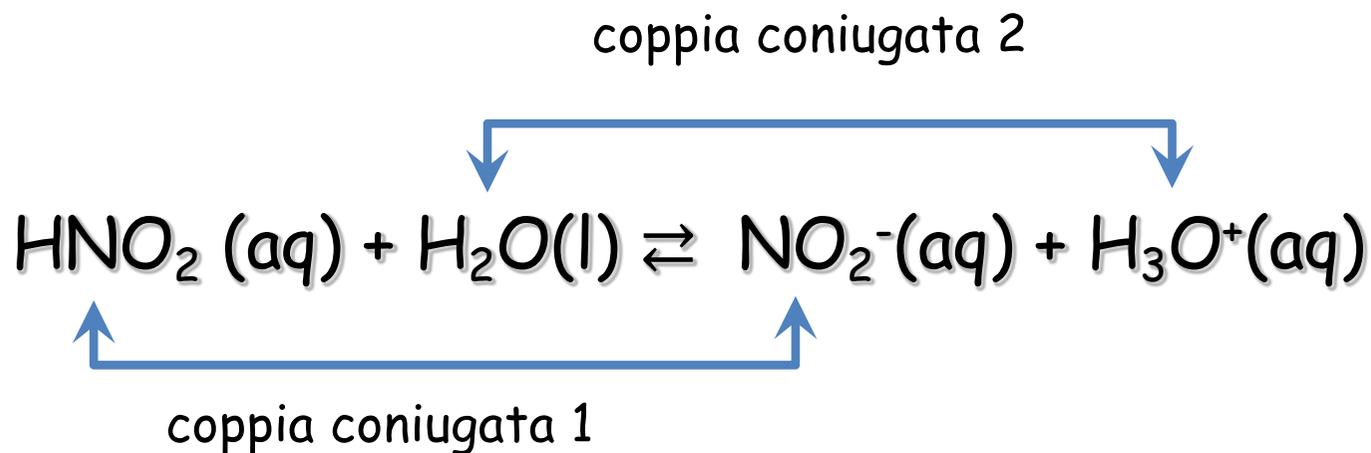
L'acido
solforico



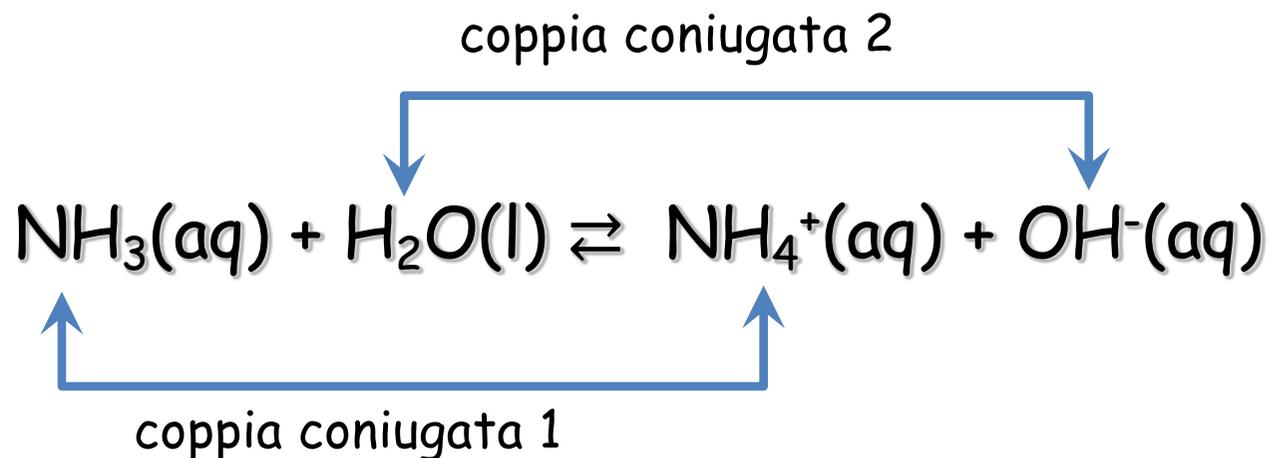
L'acido fosforico



Coppie acido-base coniugate



Il nitrito NO_2^- è la **base coniugata** dell'acido nitroso e lo ione idronio è **l'acido coniugato** dell'acqua



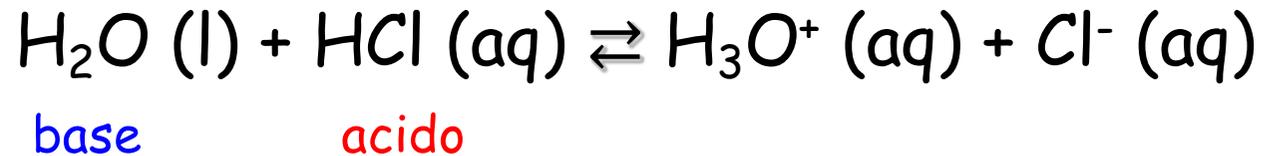
Lo ione ammonio NH_4^+ è **l'acido coniugato** dell'ammoniaca e lo ione ossidrile è la **base coniugata** dell'acqua

Ogni reazione che avviene tra un acido e una base di Brønsted implica il trasferimento di uno ione H^+ e presenta 2 coppie coniugate acido-base

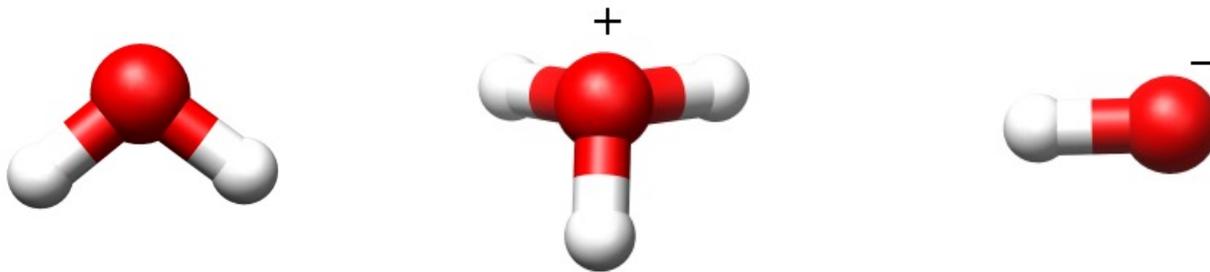
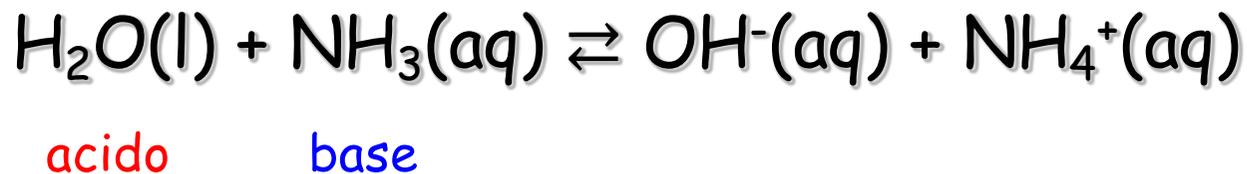
Coppie acido-base coniugate

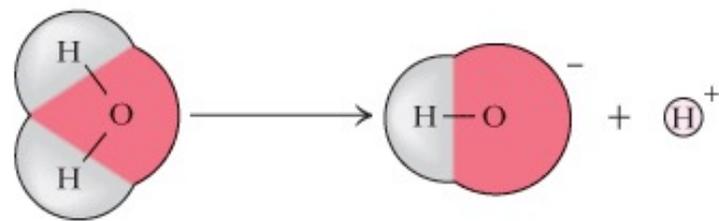
nome	acido 1		base 2		base 1		acido 2
acido cloridrico	HCl	+	H ₂ O	→	Cl ⁻	+	H ₃ O ⁺
acido nitrico	HNO ₃	+	H ₂ O	→	NO ₃ ⁻	+	H ₃ O ⁺
idrogeno carbonato	HCO ₃ ⁻	+	H ₂ O	⇌	CO ₃ ²⁻	+	H ₃ O ⁺
acido acetico	CH ₃ COOH	+	H ₂ O	⇌	CH ₃ COO ⁻	+	H ₃ O ⁺
acido cianidrico	HCN	+	H ₂ O	⇌	CN ⁻	+	H ₃ O ⁺
acido solfidrico	H ₂ S	+	H ₂ O	⇌	HS ⁻	+	H ₃ O ⁺
ammoniaca	H ₂ O	+	NH ₃	⇌	OH ⁻	+	NH ₄ ⁺
ione carbonato	H ₂ O	+	CO ₃ ²⁻	⇌	OH ⁻	+	HCO ₃ ⁻
acqua	H ₂ O	+	H ₂ O	⇌	OH ⁻	+	H ₃ O ⁺

L'acqua è **anfiprotica** (anfotera) poiché essa può accettare un protone per formare lo ione idronio:



oppure può cedere un protone per formare lo ione ossidrile:

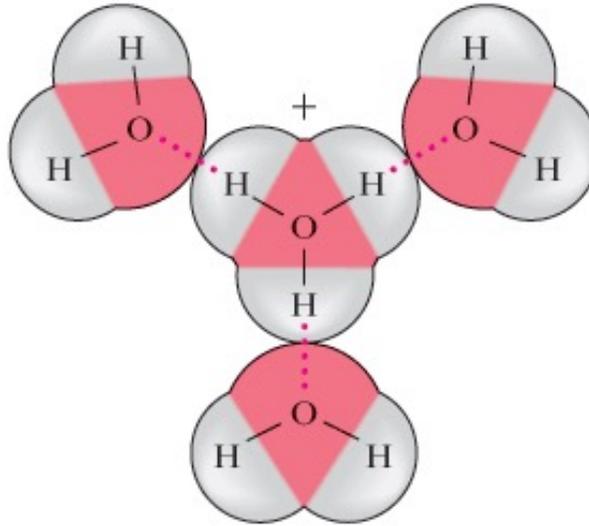




■ **FIGURA 2.10** La ionizzazione della molecola di acqua.



Campbell - Farrell
Biochimica
Edises



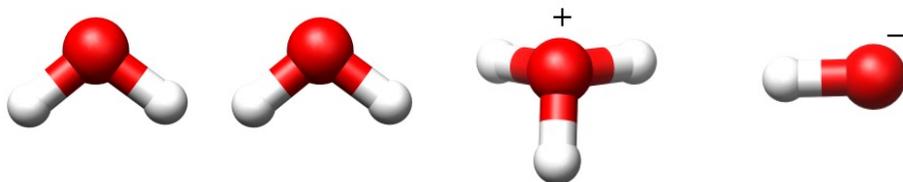
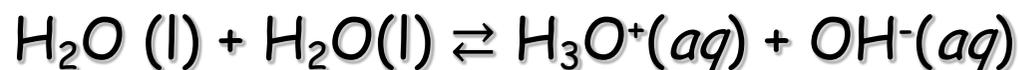
■ **FIGURA 2.11** L'idratazione dello ione idrogeno in acqua.



Campbell - Farrell
Biochimica
Edises

Autoionizzazione dell' acqua e costante di ionizzazione, K_w

Non è necessario che sia presente un acido in acqua affinché si formi lo ione idronio H_3O^+ . Due molecole d' acqua interagiscono per dare uno ione idronio e uno ione ossidrile mediante un trasferimento di un protone da una molecola d' acqua all' altra.

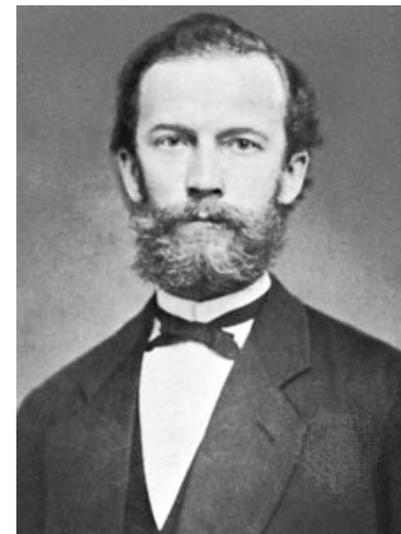


Questa reazione di **autoionizzazione** (detta **prodotto ionico dell' acqua**) è stata scoperta da Kohlrausch in esperimenti di **conducibilità elettrica** utilizzando acqua ultra purificata. Quando l' acqua si ionizza l' equilibrio è spostato verso sinistra e a $25^\circ C$ solo 2 molecole su 10^9 sono ionizzate.

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

dato che la concentrazione dell'acqua è approssimabile a costante (55.5 M)

$$K \cdot [H_2O]^2 = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_w$$



Friedrich W. G.
Kohlrausch
(1840-1910)

La costante di equilibrio K_W è nota come **costante di ionizzazione dell'acqua**.



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

Dato che in acqua pura il trasferimento di un protone tra 2 molecole d'acqua genera uno ione H_3O^+ ed uno ione OH^- , e l'acqua è l'unica fonte di questi ioni, deve risultare che : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$.

Misure di conducibilità elettrica condotte in acqua pura dimostrano che $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$.

Quindi il valore di K_W a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ è:

$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2$$

sostanza	conducibilità elettrica (S/m)
Ag	$6.30 \cdot 10^7$
Cu	$5.96 \cdot 10^7$
Au	$4.52 \cdot 10^7$
Al	$3.78 \cdot 10^7$
H ₂ O di mare (35 g/kg)	5
H ₂ O potabile	0.0005–0.05
H ₂ O deionizzata e degassata	$5.50 \cdot 10^{-6}$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2 \text{ a } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

In **acqua pura** le concentrazioni dello ione **idronio** e dello ione **idrossido** sono **uguali** e la soluzione viene definita **neutra**.

Se all'acqua pura viene **aggiunto un acido o un base**, **l'equilibrio viene perturbato**.



Es. se viene aggiunto un **acido** la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ aumenta, e la soluzione è detta **acida**.
Il **principio di Le Châtelier** predice che una piccola frazione di ioni $[\text{H}_3\text{O}^+]$ reagirà con ioni OH^- provenienti dalla autoionizzazione dell'acqua per formare acqua.

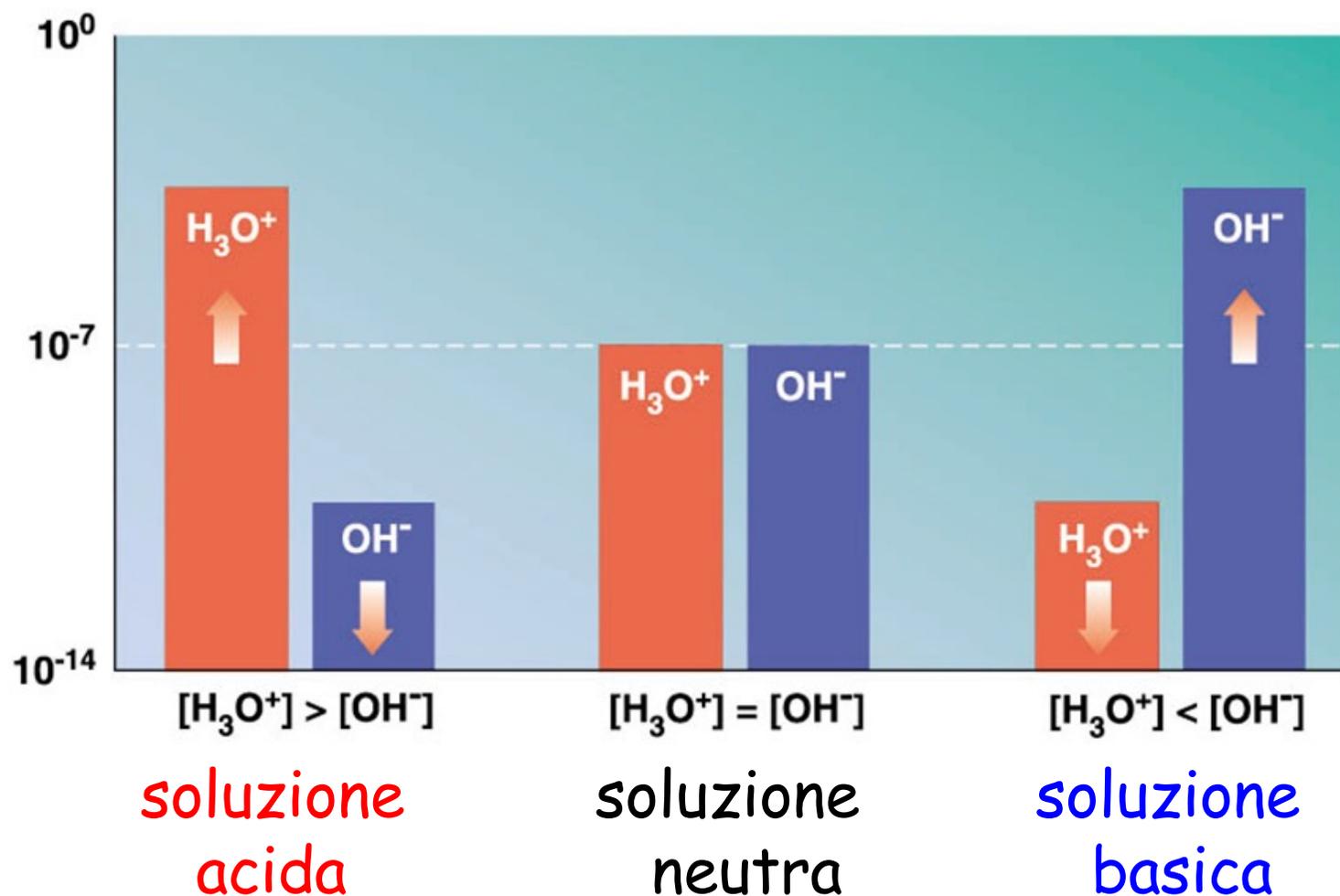
Questo abbassa la $[\text{OH}^-]$ fino a che il prodotto di $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e $[\text{OH}^-]$ è nuovamente eguale a 1.0×10^{-14} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$

- soluzione neutra: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$
- soluzione **acida**: $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ e $[\text{H}_3\text{O}^+] > 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ e $[\text{OH}^-] < 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$
- soluzione **basica**: $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$ e $[\text{H}_3\text{O}^+] < 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ e $[\text{OH}^-] > 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$

Riassumendo

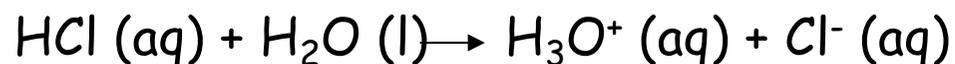


$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2 \text{ a } 25^\circ\text{C}$$



Esempio 1. Quali sono le concentrazioni dello ione idrossido e dello ione idronio in una soluzione 0.01 M di HCl a 25 ° C.

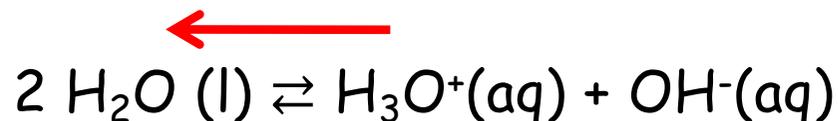
L'acido cloridrico è un acido forte e ionizza completamente:



da 0.01 mol/L di HCl si formano 0.01 mol/L di H_3O^+ e 0.01 mol/L di Cl^-

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{totale}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = 0.01 + 10^{-7} \approx 0.01 \text{ M}$$

$$Q = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{totale}} \times [\text{OH}^-] = 0.01 \times 10^{-7} = 10^{-9} \gg K_W = 10^{-14} \text{ M}^2$$



$$[\text{OH}^-] = K_W / [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{totale}} = 10^{-14} / 0.01 = 10^{-12} \text{ M}$$

La funzione logaritmo

La **funzione logaritmo** in base b è la **funzione inversa** rispetto alla funzione esponenziale in base b . Si dice **logaritmo in base b di un numero x** l'**esponente da dare a b per ottenere x** (x viene chiamato argomento del logaritmo), ovvero:

segue che:

$$x = b^y$$

$$y = \log_b x$$

esempio, $\log_3 81 = 4$, perché $3^4 = 81$. Il logaritmo è utile perché trasforma i prodotti in somme, i rapporti in differenze e elevamenti a potenza in moltiplicazioni.

$$\log_b (x \cdot y) = \log_b x + \log_b y$$

$$\log_b \frac{x}{y} = \log_b x - \log_b y$$

$$\log_b x^y = y \cdot \log_b x$$

La scala del pH

Si definisce **pH** il logaritmo negativo decimale della concentrazione di ioni **idronio**:

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Analogamente, il **pOH** è il logaritmo negativo decimale della concentrazione di ioni **idrossido**:

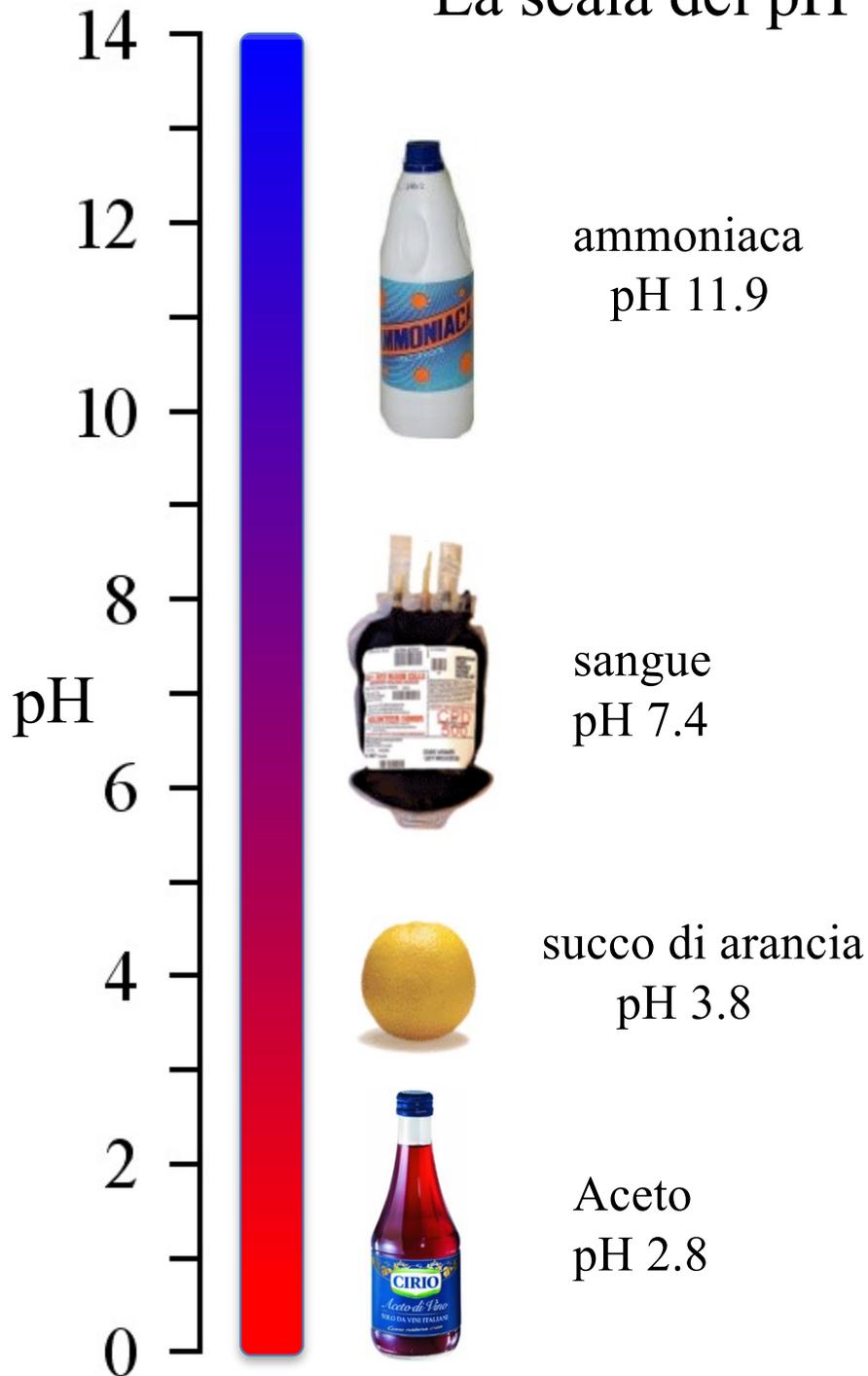
$$\text{pOH} = -\log_{10}[\text{OH}^-]$$

In acqua pura $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$ e $\text{pH} = \text{pOH} = 7$
 $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log_{10}10^{-7} = 7$

p è un operatore: es. $\text{NH}_4^+ (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_3 (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$

$$K = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = 5.6 \cdot 10^{-10} \text{ M} \quad \text{pK} = -\log_{10}(5.6 \times 10^{-10}) = 9.25$$

La scala del pH



sostanza	pH
1 M HCl	0.0
succo gastrico	1.0
succo di limone	2.3
aceto	2.8
vino	3.5
succo di pomodoro	4.1
caffè	5.0
piogge acide	5.6
urina	6.0
pioggia	6.5
latte	6.6
acqua pura	7.0
sangue	7.4
bicarbonato	8.4
dentifricio	9.9
NH ₃	11.9

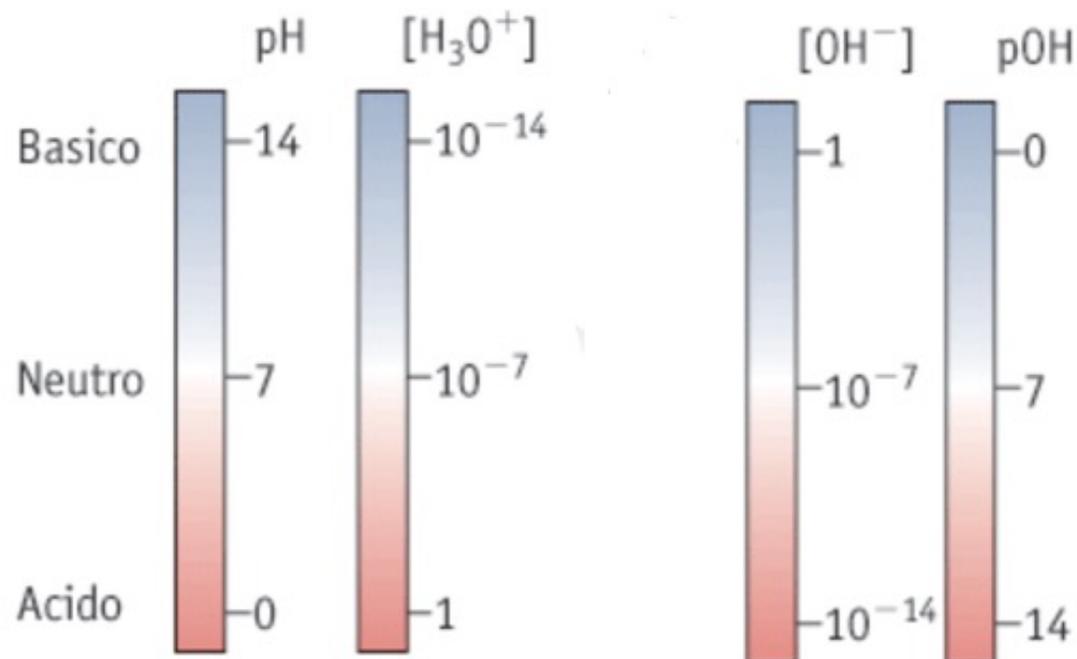
La somma del pH e del pOH di una soluzione a 25 ° C deve essere uguale a 14:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2 \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

$$-\log_{10} K_w = -\log_{10} ([\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]) = -\log_{10} 1.0 \cdot 10^{-14}$$

$$\text{p}K_w = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+] - \log_{10} [\text{OH}^-] = 14$$

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

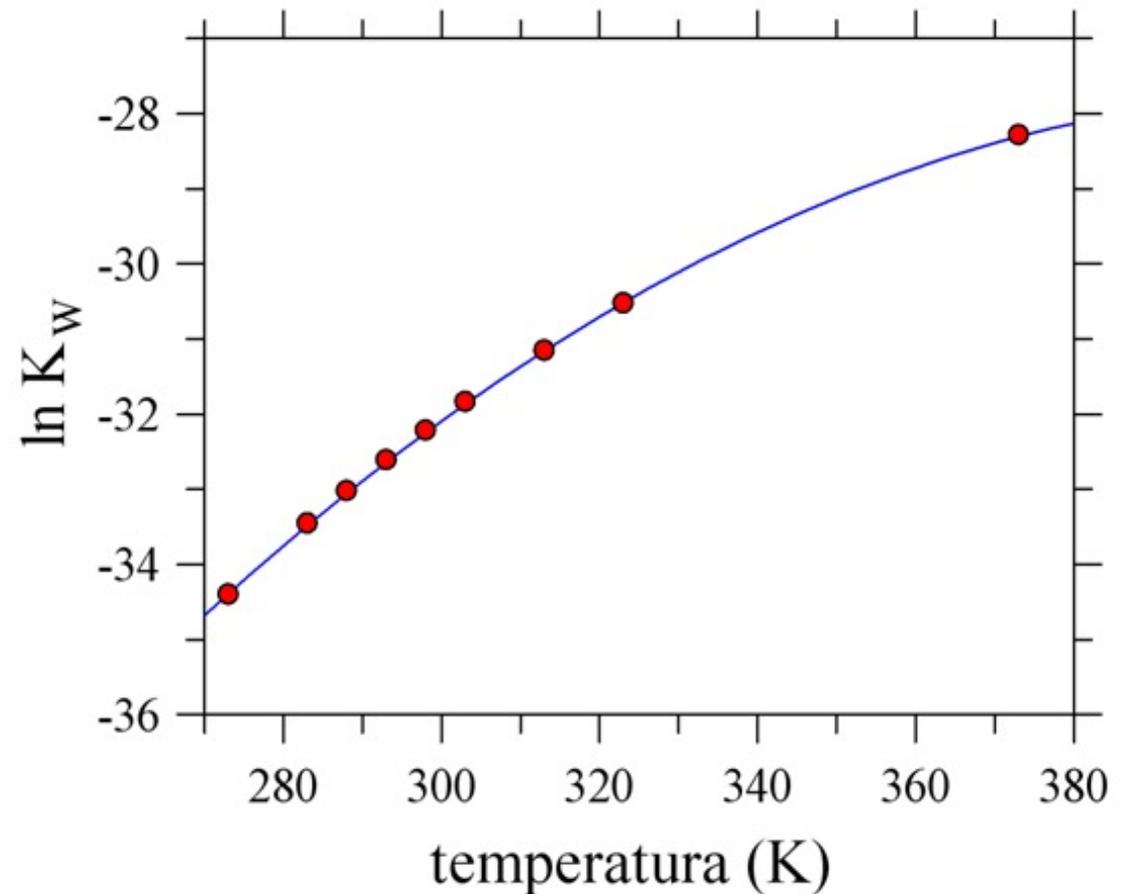


La reazione di autoionizzazione dell' acqua è endotermica



T ° C	K _w (M ²)	pH
0	0.114·10 ⁻¹⁴	7.47
10	0.293·10 ⁻¹⁴	7.27
15	0.450·10 ⁻¹⁴	7.17
20	0.681·10 ⁻¹⁴	7.08
25	1.008·10 ⁻¹⁴	7.00
30	1.471·10 ⁻¹⁴	6.92
40	2.916·10 ⁻¹⁴	6.77
50	5.476·10 ⁻¹⁴	6.63
100	51.3·10 ⁻¹⁴	6.14

DH = 52 kJ/mol



A tutte le temperature $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

Esempio 2. Calcolare il pH delle seguenti soluzioni acquose a 25 ° C: a) 0.01 M di HCl; b) 0.1 M NaOH e c) 0.2 M HClO₄.

Soluzione: tutti e tre i composti sono elettroliti forti che quindi dissociano completamente:

a) l'acido cloridrico è un acido forte: $\text{HCl (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{Cl}^- \text{ (aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}] = 0.01 \text{ M} \rightarrow \text{pH} = -\log_{10} (0.01) = -\log_{10} (10^{-2}) = 2$$

b) l'idrossido di sodio è una base forte: $\text{NaOH (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{OH}^- \text{ (aq)} + \text{Na}^+ \text{ (aq)}$

$$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 0.1 \text{ M} \rightarrow \text{pOH} = -\log_{10} (0.1) = -\log_{10} (10^{-1}) = 1$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 13$$

c) l'acido perclorico è un acido forte: $\text{HClO}_4 \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{ClO}_4^- \text{ (aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HClO}_4] = 0.2 \text{ M} \rightarrow \text{pH} = -\log_{10} (0.2) = -\log_{10} (2 \times 10^{-1}) = 0.698$$

Esempio 3. Una soluzione ha $\text{pH} = 8.5$, qual' è la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ della soluzione?

Soluzione:

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8.5} = 3.16 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

Esempio 4. Una soluzione ha $\text{pOH} = 8.5$, qual' è la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ della soluzione?

Soluzione:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 5.5$$

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5.5} = 3.16 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

La misura del pH: misure dirette o indirette



Il tornasole è un colorante di origine vegetale generalmente ottenuto per estrazione con alcali dai licheni del genere *Rocella*.

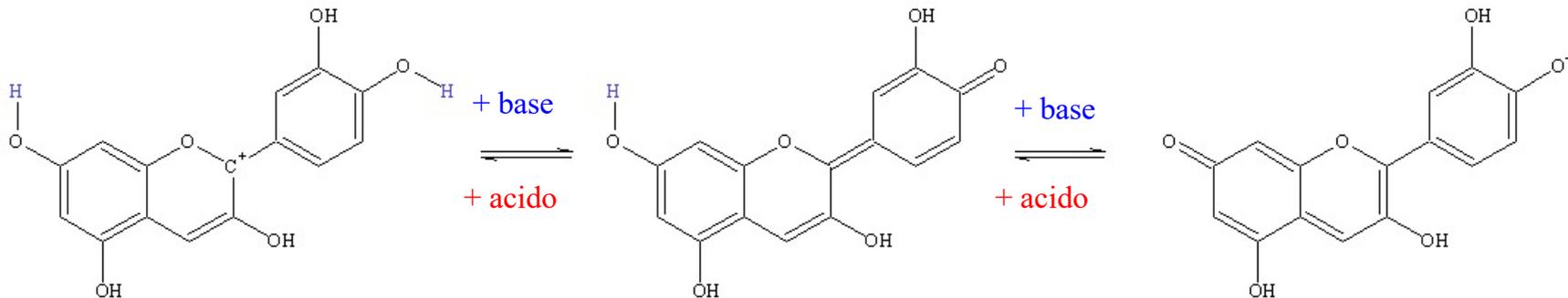


Misura potenziometrica del pH con il pHmetro.

Il cavolo **rosso** deve il suo colore alla presenza nelle sue foglie di sostanze colorate naturali. Queste possono essere facilmente estratte facendo bollire il cavolo rosso in acqua: se il succo che si ottiene è abbastanza concentrato risulta di colore rosso-porpora scuro. Esistono molti tipi diversi di sostanze colorate nei vegetali, come le clorofille, i carotenoidi e le **antocianine**.



I colori ottenuti dipendono dallo stato di protonazione



Costanti di equilibrio per acidi e basi

Si può valutare la tendenza di un acido o di una base a reagire con l'acqua. La **forza relativa** di una serie di acidi è misurabile dal pH delle soluzioni di acidi di pari concentrazione: minore è il pH e maggior è la forza dell'acido.

La forza relativa di un acido o di una base si può esprimere in modo quantitativo utilizzando la costante di equilibrio.

per il generico acido debole



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

per la generica base debole



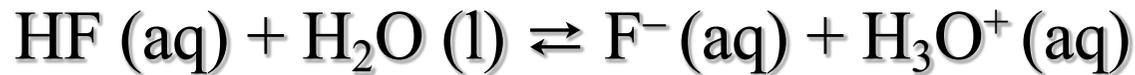
$$K_B = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$

In entrambi i casi la **forza** dell'acido o della base **augmenta all'augmentare** di K_A o K_B .

Esempio 5. Quale di questi acidi è più forte?



$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = 4.5 \cdot 10^{-4} \text{ M a } 25^\circ\text{C}$$



$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = 7.2 \cdot 10^{-4} \text{ M a } 25^\circ\text{C}$$



$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4.2 \cdot 10^{-7} \text{ M a } 25^\circ\text{C}$$

La forza degli acidi cresce nella direzione: $\text{H}_2\text{CO}_3 < \text{HNO}_2 < \text{HF}$

Esempio 6. Quale di queste basi è più forte?



$$K_B = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ M a } 25^\circ \text{C}$$



$$K_B = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{CH}_3\text{NH}_3^+]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} = 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ M a } 25^\circ \text{C}$$

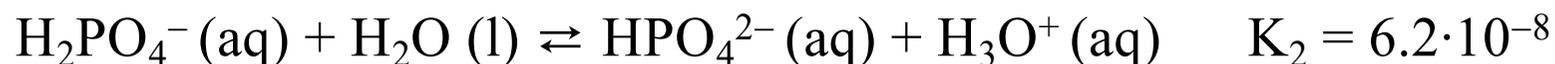
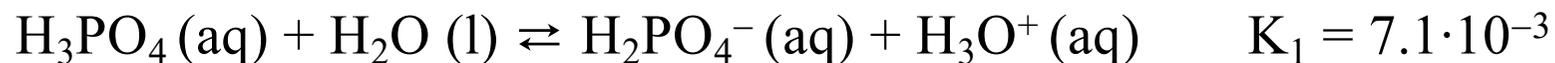


$$K_B = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 2.1 \cdot 10^{-4} \text{ M a } 25^\circ \text{C}$$

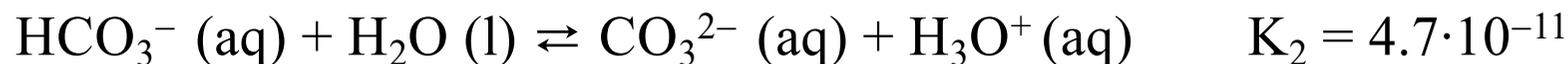
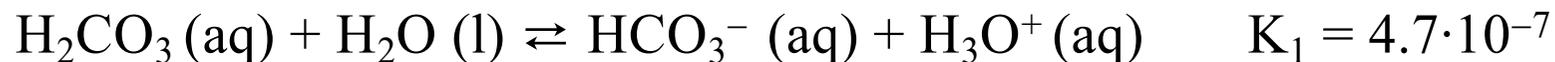
La forza delle basi cresce nella direzione: $\text{NH}_3 < \text{CO}_3^{2-} < \text{CH}_3\text{NH}_2$

Acidi poliprotici

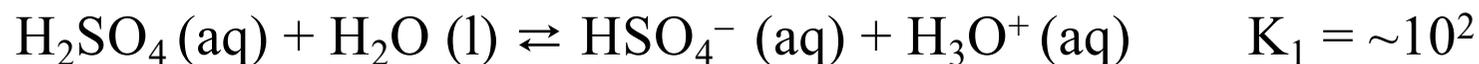
acido fosforico



acido carbonico



acido solforico



Costanti di ionizzazione di alcuni acidi e delle loro basi coniugate a 25 ° C

forza dell'acido crescente

forza della base crescente

nome dell'acido	acido	K_A	base	K_B	nome della base
cloridrico	HCl	$\gg 1$	Cl^-	$\ll 1$	ione cloruro
nitrico	HNO ₃	$\gg 1$	NO_3^-	$\ll 1$	ione nitrato
ione idronio	H ₃ O ⁺	1	H ₂ O	$1.0 \cdot 10^{-14}$	acqua
fosforico	H ₃ PO ₄	$7.5 \cdot 10^{-3}$	$H_2PO_4^-$	$1.3 \cdot 10^{-12}$	ione diidrogeno fosfato
fluoridrico	HF	$7.2 \cdot 10^{-4}$	F^-	$1.4 \cdot 10^{-11}$	ione fluoridrico
acetico	CH ₃ COOH	$1.8 \cdot 10^{-5}$	CH ₃ COO ⁻	$5.6 \cdot 10^{-10}$	ione acetato
carbonico	H ₂ CO ₃	$4.2 \cdot 10^{-7}$	HCO ₃ ⁻	$2.4 \cdot 10^{-8}$	ione idrogeno carbonato
solfidrico	H ₂ S	$1.0 \cdot 10^{-7}$	HS ⁻	$1.0 \cdot 10^{-7}$	ione idrogeno solfuro
ione diidrogeno fosfato	H ₂ PO ₄ ⁻	$6.2 \cdot 10^{-8}$	H ₂ PO ₄ ²⁻	$1.6 \cdot 10^{-7}$	ione idrogeno fosfato
ione ammonio	NH ₄ ⁺	$5.6 \cdot 10^{-10}$	NH ₃	$1.8 \cdot 10^{-5}$	ammoniaca
cianidrico	HCN	$4.0 \cdot 10^{-10}$	CN ⁻	$2.5 \cdot 10^{-5}$	ione cianuro
ione idrogeno carbonato	HCO ₃ ⁻	$4.8 \cdot 10^{-11}$	CO ₃ ²⁻	$2.1 \cdot 10^{-4}$	ione carbonato
ione idrogeno fosfato	HPO ₄ ²⁻	$3.6 \cdot 10^{-13}$	PO ₄ ³⁻	$2.8 \cdot 10^{-2}$	ione fosfato
acqua	H ₂ O	$1.0 \cdot 10^{-14}$	OH ⁻	1	ione ossidrilico