

ACIDI e BASI DI BRØNSTED-LOWRY

ACIDO → donatore di protoni (contiene H acido, che puo' essere trasferito solo in forme di nucleo)

BASE → accettore di protoni

NB in acido e' tale solo se ha una base a cui trasferire i suoi protoni

ACIDO FORTE: in soluzione quasi tutte le molecole sono deprotonate

ACIDO DEBOLE: deprotonata parzialmente

la forza di un acido dipende dal solvente!

una base ha nella maggior parte dei casi una coppia solitaria di elettroni ai quali puo' fornire il protone

BASE FORTE: in soluzione quasi tutte le molecole o ioni sono protonati

BASE DEBOLE: e' protonata parzialmente

forza delle basi dipende dal solvente!

BASE CONIUGATA → Specie che rimane quando un acido



ACIDO CONIUGATO → specie derivata da una base che ha



ACIDI e BASI di LEWIS

ACIDO → accettore di coppie elettroniche

BASE → donatore di coppie elettroniche

Gli atomi e gli ioni metallici possono agire da acid:
di Lewis

NB Lewis dice che il protone è un acido

Bronstedt invece dice che un acido è una specie
che libera il protone

OSSIDI ACIDI, BASICI e ANFOTERI

OSSIDO ACIDO → solitonete formati da NON-METALLI,
ossido che reagisce in acqua dando
origine ad un acido di Bronsted

OSSIDO BASICO → solitonete formati da METALLI,
ossido che reagisce in acqua e
dà una base di Bronsted

ANFOTERI → sostanze che si comportano sia da
acido sia da base, ossidi formati
dagli elementi delle diagonale

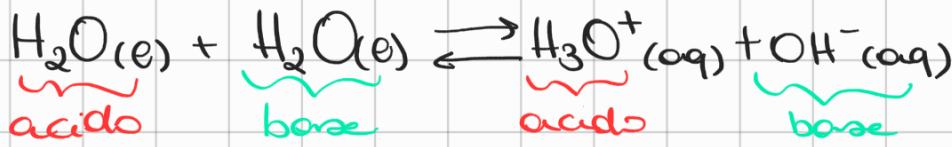
AUTOPROTOLSI DEI' ACQUA

Acqua puo' DONARE o RICEVERE protoni.

↓
dando origine
a OH^-

↓
dando origine
a H_3O^+

⇒ E' ANFIPROTICA (\neq da ANFOTERO: anfoteri non ha
necessariamente atomi H^+ da donare, onde se reagisce
sia con acido sia con base)



Reazione SEMPRE all'equilibrio

$$K_w = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}}{(a_{\text{H}_2\text{O}})^2}$$

≈ 1 , PURO

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

$\Rightarrow 1,0 \cdot 10^{-14}$

costante di autoprotolisi
⇒ Poiché costante di eq, le concentrazioni di OH^- e H_3O^+ sono sempre uguali a K_w

di eq, le concentrazioni di OH^- e H_3O^+ sono sempre uguali a K_w

pH esprime logaritmicamente l'acidità (o maggiore concentrazione di ioni H_3O^+) di una sostanza

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

l'acqua pura
 $\text{pH} = 7$

$\text{pH} > 7$ soluzione basica

$\text{pH} = 7$ soluzione neutra

$\text{pH} < 7$ soluzione acida

formula inversa:

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

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] \rightarrow \text{l'acqua pura}$$

$\text{pOH} = 7$

$$\text{pK}_w = -\log K_w = 14$$

NB vi è una correlazione costante tra pOH , pH e pK_w

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w = 14$$

in soluzioni acquose LA SOMMA È COSTANTE!
Se aumenta uno, diminuisce l'altro

ACIDI e BASI DEBOLI \rightarrow costanti acidezza o basicità

Acidi e basi deboli, presuppongono una reazione incompleta: sono in equilibrio dinamico

fundamentale è il valore della K_{eq} per conoscere la forza

ACIDO COSTANTE DI ACIDITÀ

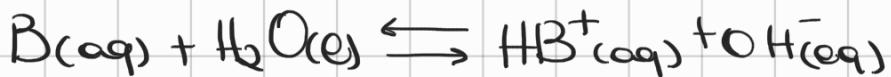


$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

quanto più debole è l'acido
quanto K_a piccolo e $\text{p}K_a$ grande

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

BASE COSTANTE DI BASICITÀ



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

\Rightarrow indice le tendenze di una base
ad accettare protoni

Quanto più debole è la base
tanto più K_b piccolo e $\text{p}K_b$ grande

RELAZIONI TRA CONIUGATI

- più l'acido è forte, più debole sono le basi coniugate
- più l'acido è debole, più forte sono le basi coniugate

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w \quad \text{si applica a qualsiasi coppia di acido-base}$$

$\underbrace{K_a}_{\text{dell'acido}}$ $\underbrace{K_b}_{\text{della base coniugata}}$

Poiché in acque gli acidi forti si comportano come soluzioni dell'acido H_3O^+ , gli acidi forti sono livellati nell'acqua alla forza dell'acido H_3O^+

STRUTTURA MOLECOLARE

K_a, K_b derivano da considerazioni legate a entalpie e entropie

→ NON si può pretendere di ricordare la forza acida esclusivamente alla struttura molecolare dell'acido senza considerare il solvente



$$\Delta H = -\Delta H_{\text{solvente}}(\text{HA}) + \Delta H_f(\text{H}-\text{A}) + I(\text{H})$$

$$- E_a(\text{A}) + \Delta H_{\text{ionizzazione}}(\text{H}^+) + \Delta H_{\text{dissociazione}}(\text{A}^-)$$

→ un'alta AE di A suggerisce un'alta elettronegatività e legame H-A fortemente polare

→ Quanto più grande è la porosità corica + nell'atomo H → tanto più forte è il legare a idrogeno $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}-\text{A}$

→ Quanto più forte è il legare a idrogeno, tanto è facilitata la cessione del protone da HA a H_2O

ALTA AE (e ELETTRONEGATIVITÀ) DI A = ALTA
FORZA ACIDA

valori di $\Delta H \approx$ segnano l'ordine $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$
(tranne HI problematico per entropia)

l'andamento delle entalpie di legame deve governare la forza acida prevedendo nell'andamento delle entalpie di idratazione (che hanno segno opposto \Rightarrow estonile)

OSSIACIDI e ACIDI CARBOSSIUCI

\hookrightarrow OSSIACIDI: elevata polarità di OH \rightarrow può cedere i protoni dei gruppi OH, meno quelli legati al NON metallo

\Rightarrow quanto maggiore è X dell'elemento, tanto più forte è l'acido

\Rightarrow quanto più alto è il numero di O legati all'atomo centrale tanto più forte è l'acido

\Rightarrow quanto più alto è il m.ox. dell'atomo centrale tanto più forte è l'acido
 \rightarrow tanto più forte è la capacità di attrarre gli e^- e tanto più debole è il legame OH

\hookrightarrow ACIDI CARBOSSIUCI: molto più forti degli alcoli, forza determinata anche dalla delocalizzazione degli e^- nella base coniugata

PERCENTUALE DEPROTONAZIONE

\rightarrow nel caso di acido forte, la concentrazione $[H_3O^+]$ è uguale alla concentrazione iniziale dell'acido (perché costituenti deprotorato)

\rightarrow per gli acidi deboli:

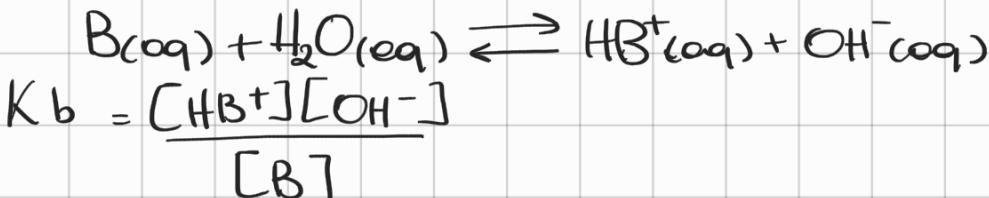
pH si calcola analizzando le concentrazioni iniziali e le reazioni inverse si avrà all'equilibrio (K_a)

	ACIDO HA	H_3O^+	BASE CONIUGATA A^-
[] iniziale	$[\text{HA}]_{\text{in}}$	0	0
$\Delta []$	-x	+x	+x
[] eq	$[\text{HA}]_{\text{in}} - x$	x	x

Si puo' anche calcolare lo percentuale di deprotonazione come stima della forza a partire dalla percentuale di molecole deprotonate

$$\% \text{ deprotonazione} = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]_{\text{in}}} \cdot 100 \% \quad \text{ma anche } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$$

PERCENTUALE PROTONAZIONE



allo stesso modo che per gli acidi deboli, le concentrazioni si possono esprimere analizzando le variazioni

Possiamo calcolare la

$$\% \text{ protonazione} = \frac{[\text{HB}^+]}{[\text{B}]_{\text{iniziale}}} \cdot 100 \%$$

Inoltre, per il calcolo del pH si ricava POH dal valore di K_b e si ottiene tramite la relazione $\text{pH} + \text{POH} = 14$

PH DI SOLUZIONI SALINE

Se si misura il PH di una soluzione salina, in genere è $\neq 7$ (neutro).

CATIONI CHE SI COMPORTANO DA ACIDI

- Tutti i cationi che sono acidi conjugati di basi deboli \Rightarrow SOLUZIONI ACIDE
- Cationi metallici piccoli e con carica elevata (es. Al^{3+} , Fe^{3+}) \Rightarrow SOLUZIONI ACIDE protonati da acqua (base di Lewis), che coordinate e^- in lega $\ddot{\text{e}}$ covalenti coordinati

NB cationi con carica bassa e grandi dimensioni sono acidi così deboli da non riuscire a polarizzare l'acqua \rightarrow NON INFUENZANO PH

NB Non esistono cationi basici \rightarrow carica positiva respinge i protoni degli acidi

ANIONI COME BASI

- Pochissimi anioni che contengono idrogeno danno lega a soluzioni acide
- Tutti gli anioni che costituiscono basi conjugate di acidi deboli producono soluzioni basiche
- Anioni degli acidi forti (Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^-) sono basi molto deboli (praticamente neutri in acqua)
 \Rightarrow NON INFUENZANO PH

Per stabilire se una soluzione salina sia acida, basica o neutra \Rightarrow dovrà considerare sia ANIONE che CATIONE

ACIDI e BASI POLIPROTICI

ACIDO POLIPROTICO: composto che puo' cedere piu' di un protone

BASE POLIPROTICA: specie che puo' accettare piu' di un protone

gli acidi poliprotici cedono un protone dopo l'altro mentre le costanti di acidita' diminuiscono di un fattore di 10^{-5} circa per ogni protone perso

→ dato dalla diminuzione di attrattività tra cariche, è più difficile che venga ceduto un protone da uno ione negativo

→ L'ACIDO SI INDEBOLISCE con il procedere della dissociazione poliprotica

Infatti si considera solitamente solo la K_{a_1} , le successive non hanno effetti apprezzabili sul pH

comunione è possibile calcolare le concentrazioni di tutte le specie nella soluzione di un acido poliprotico assumendo che le specie presenti in quantità minore non influiscono sulle concentrazioni di quelle in quantità maggiori

AUTOPROTOSI → APPLICAZIONI SUL CALCOLO

DEL PH

SOLUZIONI MOLTO DI WITE DI ACIDI O BASI FORTI

→ a basse concentrazioni (circa 10^{-6} mol/L) c'è FONDAMENTALE per calcolare l'acidità considerare il contributo dell'autoprotosi dell'acqua

TRE EQUAZIONI DA CONSIDERARE

~ BILANCIO DI CARICA: nella condizione che nell'insieme la reazione sia neutra

$$[\text{cationi}] = [\text{anioni}]$$

ad esempio

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] \quad 1)$$

~ BILANCIO MATERIA: si deve considerare tutto il soluto aggiunto, anche se c'è presente sotto forma di ioni

$$[\text{anione}] = [\text{acido forte}]_{\text{iniziale}}$$

ad esempio

$$[\text{Cl}^-] = [\text{HCl}]_{\text{iniziale}} \quad 2)$$

~ IMPIEGO DI K_w : Sappiamo che $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

3)

⇒ Combinando le 1), 2), 3)

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+]([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{HCl}]_{\text{iniziale}}) = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - [\text{HCl}]_{\text{iniziale}}[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - [\text{HCl}]_{\text{iniziale}}[\text{H}_3\text{O}^+] - K_w = 0$$

Analogo ragionamento si fa per basi forti

SOLUZIONI MOLTO DILUTE DI ACIDI E BASI DEBOLI

l'autoprotolisi dell'acqua contribuisce anche per il pH di acidi deboli molto diluiti.

→ Nel caso in cui $\boxed{\text{PH} < 6}$, $K_w/[H_3O^+]$ molto piccolo e trascurabile

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{[HA]_{\text{iniziale}} - [H_3O^+]}$$
$$\boxed{[H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - K_a[HA]_{\text{iniziale}} = 0}$$

→ Se pH tra 6 e 7

$$\boxed{[H_3O^+]^3 + K_a[H_3O^+]^2 - (K_w + K_a[HA]_{\text{iniziale}})[H_3O^+] - K_a K_w = 0}$$

TAMPONI ⇒ miscela di una coppia acido-base coniugate debole che stabilizza il pH delle soluzioni mettendo a disposizione una fonte di protoni e in modo per determinarli (No approfondimenti, ma da tenere a mente questo metodo per ottenere un determinato pH: basta scegliere la coppia acido-base coniugate opposta)