

ZANICHELLI

James E. Brady
Neil D. Jespersen
Alison Hyslop
Maria Cristina Pignocchino

Chimica.blu

seconda edizione

ZANICHELLI

Capitolo 21

Gli acidi e le basi

ZANICHELLI

Sommario

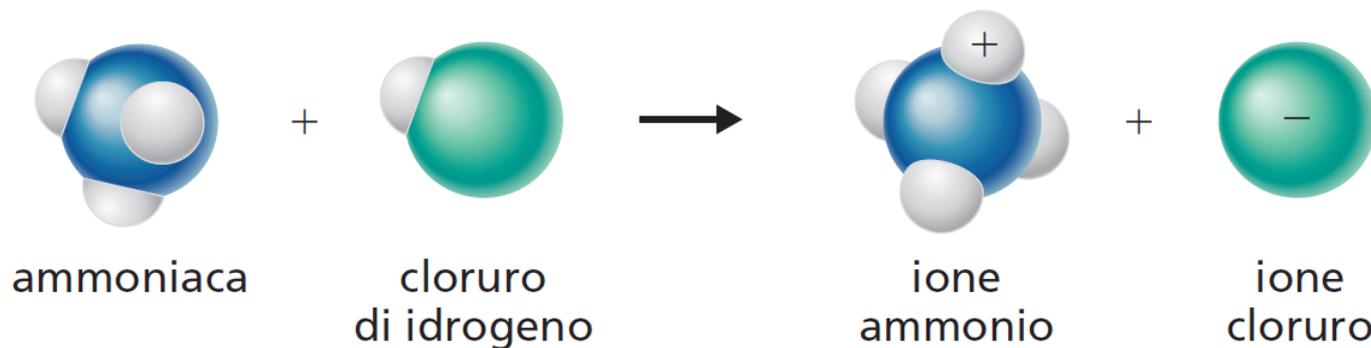
1. Gli acidi e le basi di Brönsted-Lowry
2. Forze relative di acidi e basi coniugati
3. Acidi e basi di Lewis
4. Equilibrio di ionizzazione dell'acqua e acidità di una soluzione
5. Il pH e la misura dell'acidità o della basicità di una soluzione
6. Costanti di ionizzazione di acidi e basi deboli
7. Calcolo del pH di soluzioni di acidi e basi deboli

Gli acidi e le basi di Brønsted-Lowry

Definizioni di acido e base secondo Brønsted-Lowry:

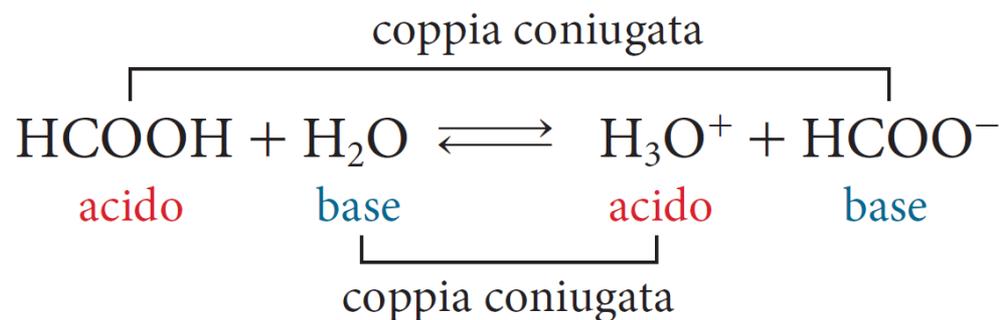
- un **acido** è un donatore di protoni (ioni H^+);
- una **base** è un accettore di protoni (ioni H^+).

Una reazione tra un acido e una base può avvenire anche in assenza di acqua e quindi senza la liberazione di H^+ in soluzione.



Gli acidi e le basi di Brønsted-Lowry

Due sostanze che differiscono per *un solo protone* costituiscono una **coppia coniugata acido-base**.



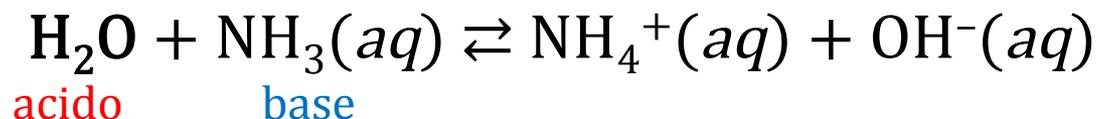
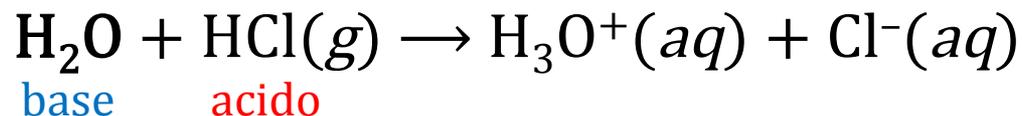
L'acqua in questa reazione non è solo un solvente ma un reagente in grado di acquistare ioni H^+ , può quindi essere considerata una base.

Gli acidi e le basi di Brønsted-Lowry

Sostanza anfotera → può comportarsi come acido o come base, a seconda della sostanza con cui reagisce.

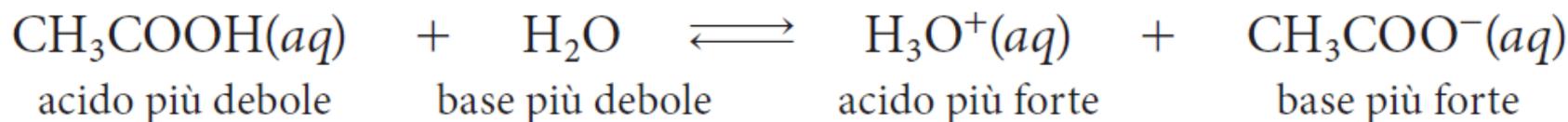
Sostanza anfiprotica → può donare o accettare protoni.

Tutte le sostanze anfiprotiche sono anfotere, ma non viceversa.



Forze relative di acidi e basi coniugati

La posizione di un equilibrio acido-base favorisce l'acido e la base più deboli, che si trovano dalla stessa parte dell'equazione.



 *l'equilibrio è spostato a sinistra*

Quanto più forte è un acido di Brönsted, tanto più debole è la sua base coniugata.

Acidi e basi di Lewis

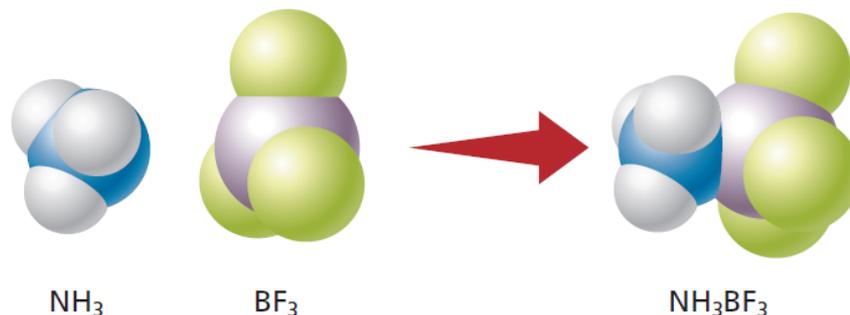
Definizioni di acido e base secondo Lewis:

- un **acido** una specie ionica o molecolare che può accettare la condivisione di una coppia di elettroni per formare un legame covalente dativo;
- una **base** è una specie ionica o molecolare che può mettere in condivisione una coppia di elettroni per formare un legame covalente di coordinazione.
- la **neutralizzazione** consiste nella formazione di un legame covalente di coordinazione fra il donatore (base) e l'accettore (acido).

Acidi e basi di Lewis

Le **basi di Lewis** sono sostanze che hanno il livello di valenza completo e coppie di elettroni non condivise.

Gli **acidi di Lewis** sono sostanze il cui livello di valenza è incompleto.



Acidi e basi di Lewis

Esistono diversi casi in cui le sostanze si comportano da acidi di Lewis nonostante il loro livello di valenza sia completo.

Acidi di Lewis

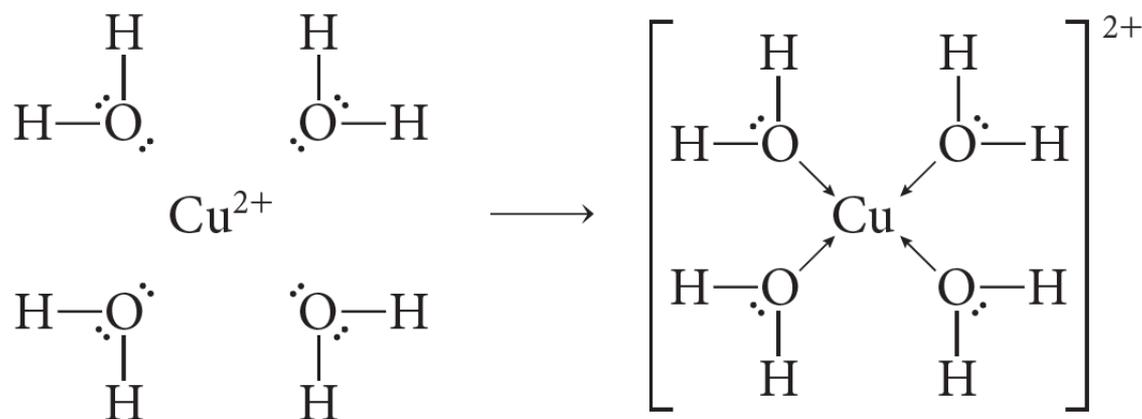
1. Molecole o ioni con il livello di valenza incompleto (per esempio BF_3 , H^+)
2. Molecole o ioni con il livello di valenza completo, ma con legami multipli che, spostandosi, creano spazio per altri elettroni (per esempio CO_2)
3. Molecole o ioni con un atomo centrale in grado di accogliere elettroni aggiuntivi (in genere, atomi di elementi appartenenti al terzo periodo e successivi; per esempio SO_2)

Basi di Lewis

4. Molecole o ioni con coppie di elettroni non condivise e livello di valenza completo (per esempio O^{2-} , NH_3)

Acidi e basi di Lewis

Gli ioni di molti metalli di transizione e di post-transizione si comportano come acidi di Lewis (cioè accettano elettroni per formare legami covalenti di coordinazione) e, nelle reazioni acido-base di Lewis, si legano *covalentemente* ad altri atomi.



Acidi e basi di Lewis

Ione complesso → ione composto da sostanze più semplici.

Ligando → base di Lewis che si lega allo ione metallico.

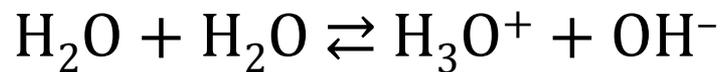
Atomo donatore → atomo del ligando che fornisce la coppia di elettroni.

Atomo accettore → ione metallico.

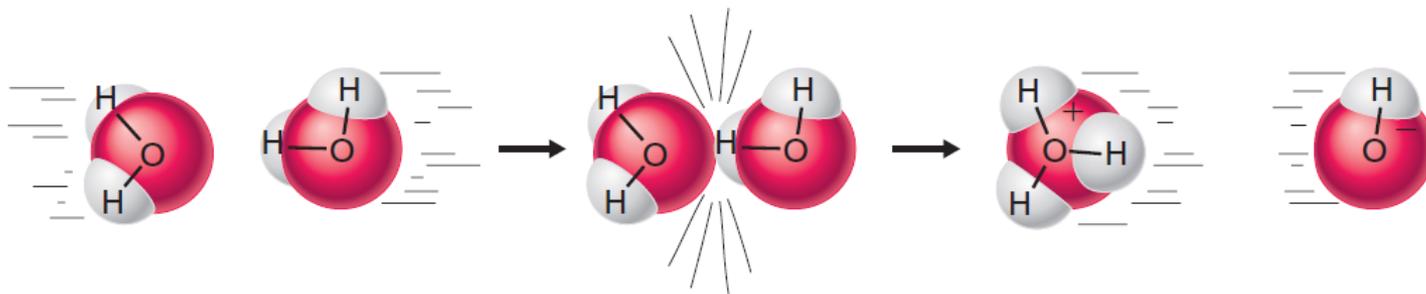
Composti di coordinazione → composti che contengono ioni complessi.

Equilibrio di ionizzazione dell'acqua e acidità di una soluzione

Anche in assenza di elettroliti, nell'acqua c'è una bassissima concentrazione di ioni H_3O^+ + OH^- , che derivano dall'**autoionizzazione** dell'acqua.



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



Equilibrio di ionizzazione dell'acqua e acidità di una soluzione

Temperatura (°C)	K_w
0	$1,5 \cdot 10^{-15}$
10	$3,0 \cdot 10^{-15}$
20	$6,8 \cdot 10^{-15}$
25	$1,0 \cdot 10^{-14}$
30	$1,5 \cdot 10^{-14}$
40	$3,0 \cdot 10^{-14}$
50	$5,5 \cdot 10^{-14}$
60	$9,5 \cdot 10^{-14}$

K_w → costante di equilibrio della reazione di autoionizzazione dell'acqua.



In acqua pura $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$.

Equilibrio di ionizzazione dell'acqua e acidità di una soluzione

In tutte le soluzioni acquose, sono sempre presenti entrambi gli ioni H_3O^+ e OH^- , indipendentemente dalla presenza di altri soluti.

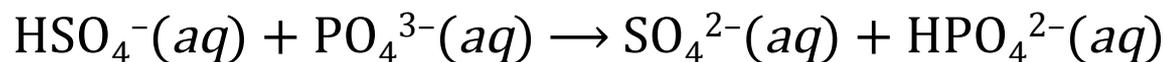
Dunque:

- **soluzione neutra:** $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$;
- **soluzione acida:** $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$;
- **soluzione basica:** $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$.

LA CHIMICA CON METODO

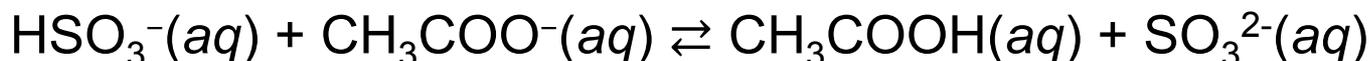
- ▶ **Come si individuano le coppie coniugate acido-base?**

Quali sono le coppie coniugate acido-base nella reazione tra l'anione idrogenosolfato e lo ione fosfato?



- ▶ **Come si può prevedere la posizione di equilibrio?**

Qual è la posizione dell'equilibrio della seguente reazione, sapendo che l'acido acetico è un acido più forte dello ione idrogenosolfato?



- ▶ **Come si calcola $[\text{H}^+]$ da $[\text{OH}^-]$ e viceversa?**

In un campione di sangue a 25 °C, $[\text{H}^+] = 4,6 \cdot 10^{-8} \text{ M}$. Qual è la concentrazione molare di OH^- ? Si tratta di una soluzione acida, basica o neutra?

Il pH e la misura dell'acidità o della basicità di una soluzione

Si definisce **pH** il logaritmo negativo (in base 10) della concentrazione degli ioni H^+ :

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

In modo analogo è possibile definire il **pOH** e il **pK_w**:

$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$pK_w = -\log [K_w]$$

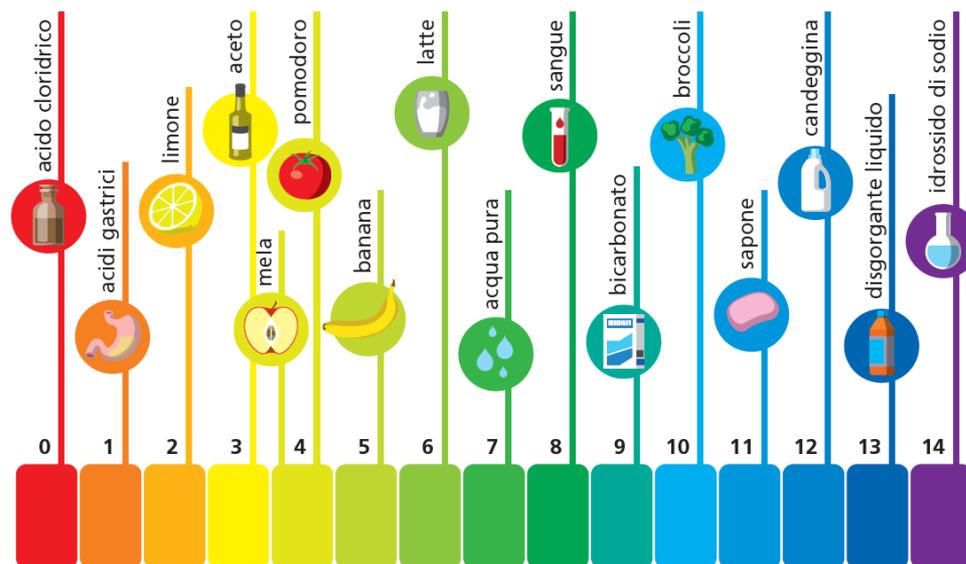
Dall'equazione che definisce K_w abbiamo:

$$pH + pOH = pK_w = 14,00 \quad (\text{a } 25 \text{ } ^\circ\text{C})$$

Il pH e la misura dell'acidità o della basicità di una soluzione

A 25 °C:

- $\text{pH} < 7,00 \rightarrow$ **soluzione acida;**
- $\text{pH} = 7,00 \rightarrow$ **soluzione neutra;**
- $\text{pH} > 7,00 \rightarrow$ **soluzione basica.**



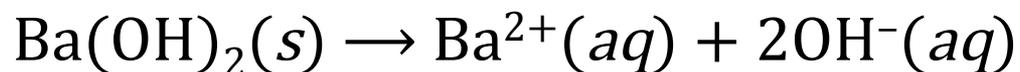
Il pH e la misura dell'acidità o della basicità di una soluzione

Per misurare direttamente il pH si utilizza il **pH-metro** o gli **indicatori acido-base**, cioè acidi o basi deboli che assumono colori diversi a seconda del grado di acidità della soluzione stessa.



Il pH e la misura dell'acidità o della basicità di una soluzione

Per calcolare il pH di un **acido forte** o di una **base forte** è sufficiente considerare la concentrazione e il numero di ioni H^+ o OH^- liberati da ogni unità formula.



Ciascuna mole della base rilascia due moli di OH^- , quindi, se una soluzione contiene 0,010 mol di $Ba(OH)_2$ per litro, la concentrazione di OH^- è 0,020 M.

$$pOH = -\log [0,020] = 1,70$$

$$pH = 14,00 - 1,70 = 12,3$$

LA CHIMICA CON METODO

- ▶ **Come si calcolano il pH e il pOH da $[H^+]$?**

Dato che la pioggia rimuove gli inquinanti dall'aria, in molte parti del mondo i laghi subiscono variazioni di pH. In uno di essi si è trovato che l'acqua ha $[H^+] = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Quali sono i valori di pH e pOH? L'acqua è acida o basica?

- ▶ **Come si calcola il pH da $[OH^-]$?**

Qual è il pH, a 25 °C, di una soluzione di NaOH in cui $[OH^-]$ è 0,0026 M?

- ▶ **Come si calcola $[H^+]$ dal pH?**

Il terreno calcareo è ricco di carbonato di calcio e il suo pH è generalmente compreso fra 7 e 8,3. Dopo aver immerso in acqua per un certo tempo un campione di terreno calcareo, si osserva che il pH è 8,14. Quale concentrazione di H^+ corrisponde a questo valore di pH? Il terreno è acido o basico?

Costanti di ionizzazione di acidi e basi deboli

Per calcolare la concentrazione molare di H^+ per un **acido debole** si deve tenere in considerazione che non si dissociano del tutto in acqua e che $[H_2O]$ si può considerare costante.

Si utilizza quindi la **costante di ionizzazione acida**, K_a :

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

$$pK_a = -\log K_a$$

La forza dell'acido aumenta al *diminuire* del valore di pK_a .

Costanti di ionizzazione di acidi e basi deboli

Allo stesso modo, per calcolare la concentrazione molare di OH^- per una **base debole** si utilizza la **costante di ionizzazione basica**, K_b :

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

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

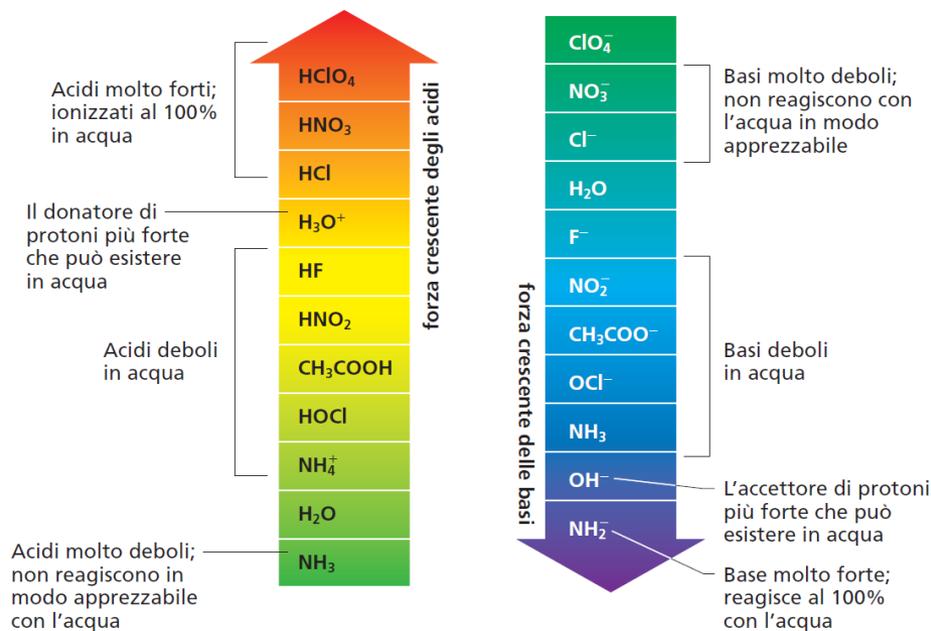
La forza della base aumenta al *diminuire* del valore di $\text{p}K_b$.

Costanti di ionizzazione di acidi e basi deboli

Per una *qualsiasi* coppia coniugata acido-base:

$$K_a \times K_b = K_w$$

$$pK_a + pK_b = pK_w = 14,00 \quad (\text{a } 25 \text{ } ^\circ\text{C})$$



Calcolo del pH di soluzioni di acidi e basi deboli

Per calcolare il pH di soluzioni di acidi o basi deboli, possiamo considerare valida la seguente relazione:

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

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

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HA}]_{\text{iniziale}}} \quad \text{quindi } [\text{H}^+] = \sqrt{K_a [\text{HA}]_{\text{iniziale}}}$$

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{B}]_{\text{iniziale}}} \quad \text{quindi } [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b [\text{B}]_{\text{iniziale}}}$$

LA CHIMICA CON METODO

- ▶ **Come si calcola il pH di una soluzione di un acido debole?**
Uno studente progetta un esperimento in cui è previsto l'utilizzo di una soluzione di acido propionico, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, 0,10 M.
Quali sono i valori di $[\text{H}^+]$ e del pH della soluzione? ($K_a = 1,4 \cdot 10^{-5}$)
- ▶ **Come si calcola il pH di una soluzione di una base debole?**
Una soluzione di idrazina, N_2H_4 , ha concentrazione 0,25 M.
Qual è il pH della soluzione? ($K_b = 1,7 \cdot 10^{-6}$)



La Rivoluzione verde e il controllo del pH del suolo

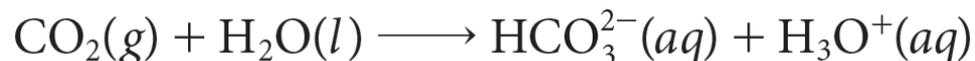
Per risolvere il dilemma della disponibilità degli alimenti per la popolazione crescente, l'agronomo Norman Borlaug (1914-2009) lanciò la **Rivoluzione verde**, raddoppiando la produzione agricola. Gli elementi fondamentali furono varietà di sementi migliorate geneticamente, la **meccanizzazione** e i **fertilizzanti** di sintesi, che regolano il pH del terreno aumentando la disponibilità di elementi nutritivi per i vegetali.

L'aumento della produttività agricola ha avuto un effetto indiscutibilmente positivo sulla società. Nonostante questo, esistono problemi legati all'impatto ambientale dei fertilizzanti e alla loro biodisponibilità geografica e futura. Per questo si cercano modelli agricoli in grado di coniugare alta produttività e qualità dei prodotti con la salvaguardia dell'ambiente e della biodiversità.



La chimica in Agenda

Sappiamo che l'acqua pura ha $\text{pH}=7,0$ ma l'acqua piovana è decisamente più acida. L'acidità della pioggia è dovuta al diossido di carbonio, che reagisce per formare ioni idrogenocarbonati:



Oggi il pH della pioggia è diminuito sensibilmente, raggiungendo valori di 4-4,5. Questo drammatico incremento dell'acidità ha sostanzialmente origine antropica ed è dovuto agli ossidi di zolfo e azoto prodotti dalla combustione del petrolio e, soprattutto, del carbone. Le piogge acide hanno effetti particolarmente drammatici sui biomi acquatici, dovuti al fatto che molte reazioni biologiche si possono svolgere solo entro ben determinati valori di pH.