

# ACIDI E BASI

## •LOWRY-BRØNSTED (~1930)

**ACIDO:** sostanza che cede ioni  $H^+$

**BASE:** sostanza che cede ioni  $OH^-$

## •LEWIS (1875-1946)

**ACIDO:** specie che può formare un nuovo legame covalente accettando un doppietto di elettroni

**BASE:** specie che può formare un nuovo legame covalente donando un doppietto di elettroni

# EQUILIBRIO ACIDO-BASE



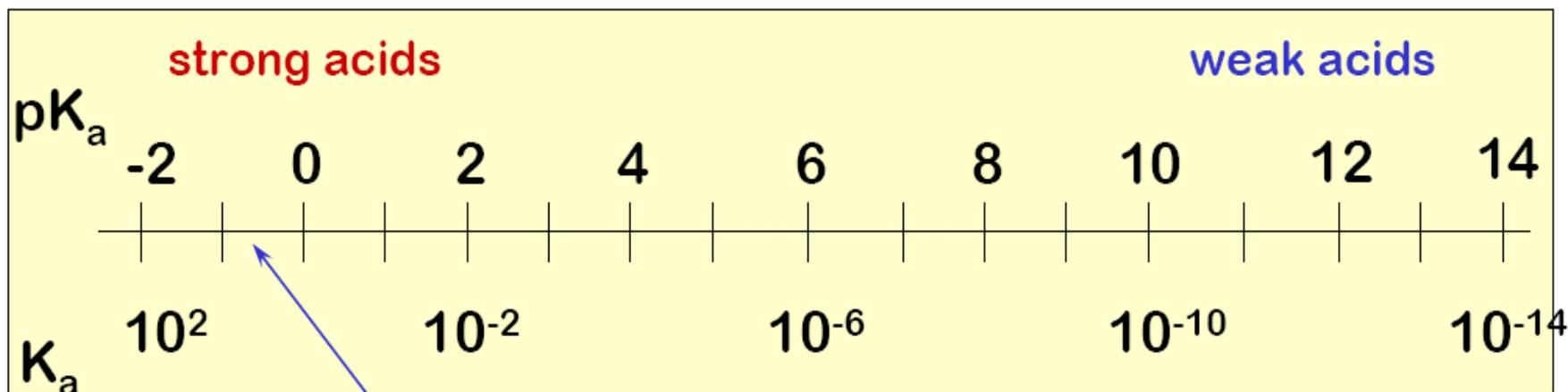
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad [\text{H}_2\text{O}] = \text{costante}$$

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

$K_a$ : costante di dissociazione acida

L'acqua è usata come riferimento per la scala di forza degli acidi secondo Bronsted

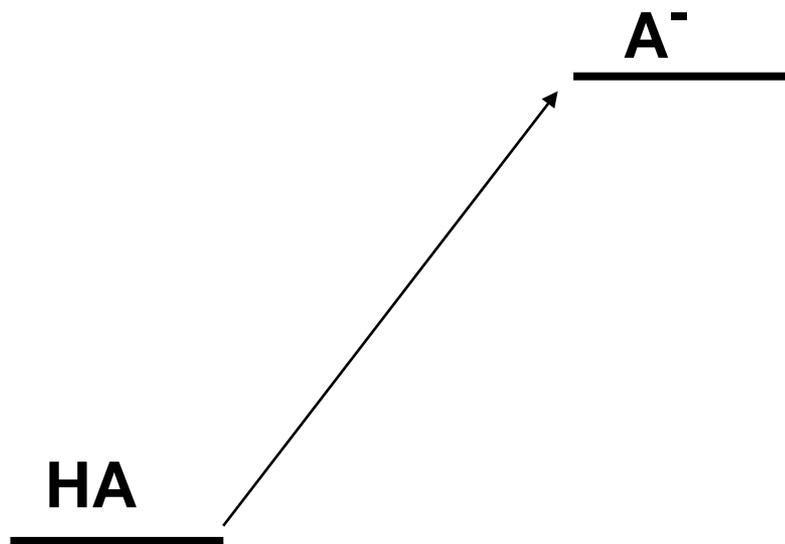
$$\text{pK}_a = -\log K_a$$



Valori più piccoli di  $\text{pK}_a$  indicano acidi più forti

Si usa il  $\text{pK}_a$  per descrivere la forza degli acidi perché è un numero senza esponente e quindi di più facile lettura; permette un confronto immediato tra acidi.

**Studio dei fattori che diminuiscono l'energia della base coniugata e quindi la stabilizzano.**



**La stabilità della base coniugata rende l'acido più forte.**

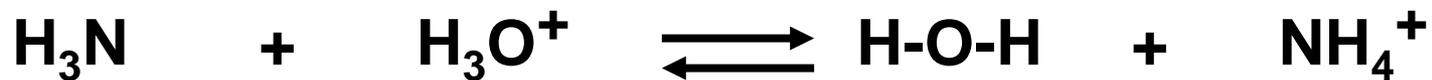
## **FATTORI DI STABILIZZAZIONE**

- **Risonanza**
- **Elettronegatività**
- **Tipo di atomi**
- **Ibridizzazione**
- **Effetti induttivi**
- **Carica**
- **Solvatazione**

# EFFETTO DELL'ELETTRONEGATIVITA' SULL'ACIDITA'

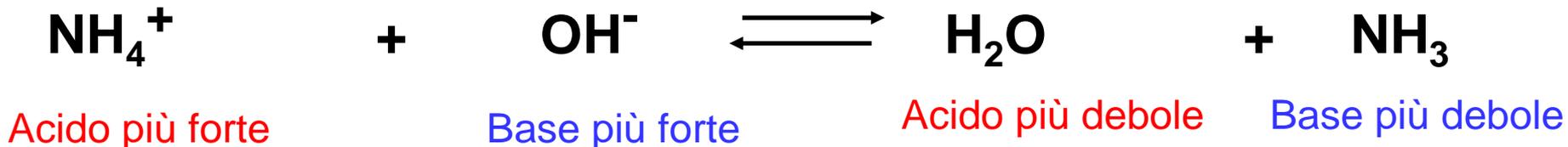
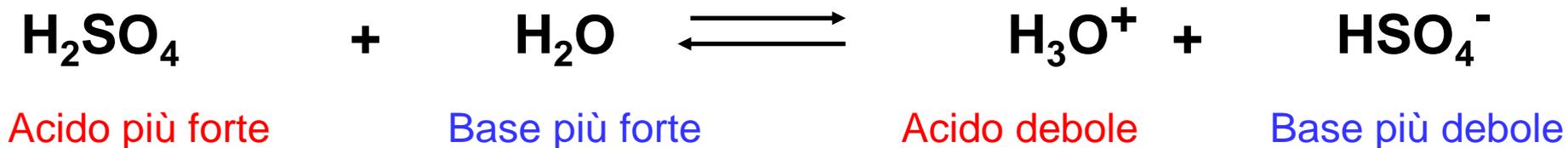
Aumenta l'elettronegatività		pKa			
CH <sub>4</sub>	>50	RCH <sub>3</sub>	50	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	20
NH <sub>3</sub>	34	RNH <sub>2</sub>	35	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	15
H <sub>2</sub> O	16	ROH	18	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	5
HF	3.5				

Aumenta l'acidità → Anioni più stabilizzati



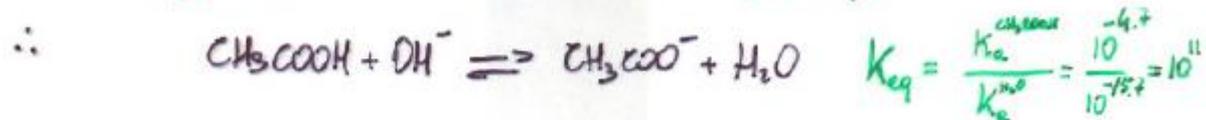
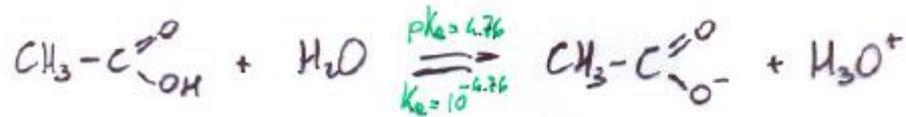
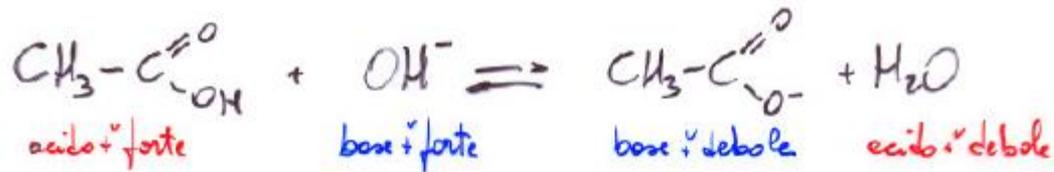
<b>ACIDO</b>	<b>BASE CONIUGATA</b>	<b>BASE</b>	<b>ACIDO CONIUGATO</b>
$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{OH}^-$	$\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{OH}^-$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+$
$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_2^-$	$\text{NH}_3$
$\text{NH}_3$	$\text{NH}_2^-$	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_4^+$
$\text{CH}_3\text{OH}_2^+$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{O}^-$	$\text{CH}_3\text{OH}$
$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{S}^-$	$\text{CH}_3\text{SH}$
$\text{HCl}$	$\text{Cl}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{HCl}$

TUTTI GLI EQUILIBRI ACIDO-BASE EVOLVONO VERSO LA FORMAZIONE DEGLI ACIDI E DELLE BASI CONIUGATE PIU' DEBOLI

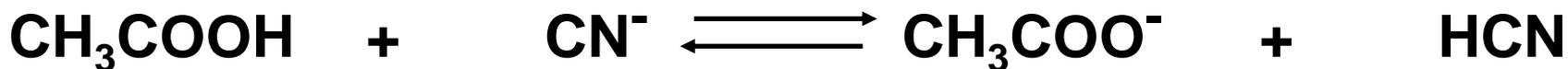


Più forte è l'acido più debole sarà la sua base coniugata

Un equilibrio acido-base è sempre spostato verso l'acido (o la base) più deboli



quindi l'eq. è spostato completamente a dx  
verso la base ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) più debole!



$$\text{pK}_a = 4,76$$

$$\text{K}_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pK}_a = 9,31$$

$$\text{K}_a = 4,9 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{K}_{\text{eq}} = \frac{\text{K}_a \text{ acido acetico}}{\text{K}_a \text{ acido cianidrico}} = \frac{1,74 \cdot 10^{-5}}{4,9 \cdot 10^{-10}} = 3,55 \cdot 10^4$$

	<b>ACIDO</b>	<b>BASE</b>	<b>PKa</b>
<b>ETANO</b>	<b>CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub></b>	<b>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	<b>48</b>
<b>IDROGENO</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>H<sup>-</sup></b>	<b>35</b>
<b>AMMONIACA</b>	<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>NH<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	<b>33</b>
<b>ACETILENE</b>	<b>HCCH</b>	<b>HCC<sup>-</sup></b>	<b>25</b>
<b>ETANOLO</b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup></b>	<b>15,9</b>
<b>ACQUA</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>HO<sup>-</sup></b>	<b>15,7</b>
<b>FENOLO</b>	<b>PhOH</b>	<b>PhO<sup>-</sup></b>	<b>9,95</b>
<b>AC. ACETICO</b>	<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>	<b>CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup></b>	<b>4,76</b>

più debole è l'acido,  
più forte è la sua  
base coniugata

più forte è l'acido,  
più debole è la sua  
base coniugata

**TABELLA 2.2** Valori di  $pK_a$  di alcuni acidi organici e inorganici

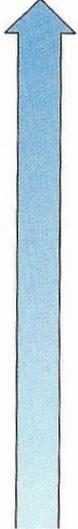
	Acido	Formula	$pK_a$	Base coniugata	
<p>Acido più debole</p>  <p>Acido più forte</p>	Etano	$CH_3CH_3$	51	$CH_3CH_2^-$	<p>Base più forte</p>  <p>Base più debole</p>
	Ammoniaca	$NH_3$	38	$NH_2^-$	
	Etanolo	$CH_3CH_2OH$	15.9	$CH_3CH_2O^-$	
	Acqua	$H_2O$	15.7	$HO^-$	
	Ione metilammonio	$CH_3NH_3^+$	10.64	$CH_3NH_2$	
	Ione bicarbonato	$HCO_3^-$	10.33	$CO_3^{2-}$	
	Fenolo	$C_6H_5OH$	9.95	$C_6H_5O^-$	
	Ione ammonio	$NH_4^+$	9.24	$NH_3$	
	Acido carbonico	$H_2CO_3$	6.36	$HCO_3^-$	
	Acido acetico	$CH_3COOH$	4.76	$CH_3COO^-$	
	Acido benzoico	$C_6H_5COOH$	4.19	$C_6H_5COO^-$	
	Acido fosforico	$H_3PO_4$	2.1	$H_2PO_4^-$	
	Ione idronio	$H_3O^+$	-1.74	$H_2O$	
	Acido solforico	$H_2SO_4$	-5.2	$HSO_4^-$	
	Acido cloridrico	$HCl$	-7	$Cl^-$	
	Acido bromidrico	$HBr$	-8	$Br^-$	
Acido iodidrico	$HI$	-9	$I^-$		

Tabella 3.1 Valori di  $pK_a$  di alcuni degli acidi piú comuni

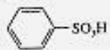
Acido	$pK_a$	Base coniugata
Acido piú forte		Base piú debole
$H_2SO_4$	-9	$HSO_4^-$
HI	-9	$I^-$
$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$	-7.3	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$
$HCl$	-7	$Cl^-$
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	-3.6	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	-2.4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
$H_3O^+$	-1.7	$H_2O$
$HNO_3$	-1.3	$NO_3^-$
	-0.6	
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CCl}_3\text{COH} \end{array}$	0.64	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CCl}_3\text{CO}^- \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CHCl}_2\text{COH} \end{array}$	1.3	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CHCl}_2\text{CO}^- \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_2\text{ClCOH} \end{array}$	2.8	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_2\text{ClCO}^- \end{array}$
HF	3.2	$F^-$
	3.4	
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{HCOH} \end{array}$	3.7	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{HCO}^- \end{array}$
	4.2	
	4.6	
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3\text{COH} \end{array}$	4.8	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3\text{CO}^- \end{array}$
	5.2	
$H_2CO_3$	6.5	$HCO_3^-$
	7.2	
	7.8	
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CCH}_3 \end{array}$	9.0	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CCH}_3 \end{array}$

Tabella 3.1 (continua)

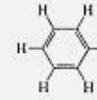
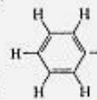
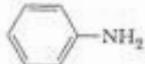
Acido	$pK_a$	Base coniugata
HCN	9.1	$CN^-$
$NH_4^+$	9.4	$NH_3$
$(CH_3)_3NH^+$	9.8	$(CH_3)_3N$
	10.0	
$HCO_3^-$	10.2	$CO_3^{2-}$
$CH_3NO_2$	10.2	$\dot{C}H_2NO_2$
$CH_3CH_2SH$	10.5	$CH_3CH_2S^-$
$CH_3NH_3^+$	10.6	$CH_3NH_2$
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	11.0	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$
	15.0	
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3\text{CNH}_2 \end{array}$	15.0	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3\text{CNH} \end{array}$
$CH_3OH$	15.5	$CH_3O^-$
$H_2O$	15.7	$OH^-$
$CH_3CH_2OH$	17	$CH_3CH_2O^-$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	19	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}^- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$	19	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	23	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$
$CHCl_3$	25	$\dot{C}Cl_3$
$HC\equiv CH$	26	$HC\equiv C^-$
$H_2$	35	$H^-$
$NH_3$	36	$NH_2^-$
$CH_2=\text{CH}_2$	36	$CH_2=\dot{C}H^-$
	41	
	43	
$CH_4$	49	$CH_3^-$
Acido piú debole		Base piú forte

TABELLA 2.1 Valori di  $pK_a$  di alcuni acidi organici ed inorganici

Acido	Formula	$pK_a$	Base coniugata
Etano	$CH_3CH_3$	51	$CH_3CH_2^-$
Ammoniaca	$NH_3$	38	$NH_2^-$
Etanolo	$CH_3CH_2OH$	15.9	$CH_3CH_2O^-$
Acqua	$H_2O$	15.7	$HO^-$
Ione metilammonio	$CH_3NH_3^+$	10.64	$CH_3NH_2$
Ione bicarbonato	$HCO_3^-$	10.33	$CO_3^{2-}$
Fenolo	$C_6H_5OH$	9.95	$C_6H_5O^-$
Ione ammonio	$NH_4^+$	9.24	$NH_3$
Acido carbonico	$H_2CO_3$	6.36	$HCO_3^-$
Acido acetico	$CH_3CO_2H$	4.76	$CH_3CO_2^-$
Acido benzoico	$C_6H_5CO_2H$	4.19	$C_6H_5CO_2^-$
Acido fosforico	$H_3PO_4$	2.1	$H_2PO_4^-$
Ione idronio	$H_3O^+$	-1.74	$H_2O$
Acido solforico	$H_2SO_4$	-5.2	$HSO_4^-$
Acido cloridrico	$HCl$	-7	$Cl^-$
Acido bromidrico	$HBr$	-8	$Br^-$
Acido iodidrico	$HI$	-9	$I^-$

Acido  
più deboleAcido  
più forteBase  
più forteBase  
più debole

TABELLA 10.2 Forza basica di alcune ammine e forza acida dei loro acidi coniugati\*

Ammina	Struttura	$pK_b$	$pK_a$
Ammoniaca	$NH_3$	4.74	9.26
<b>Ammine primarie</b>			
Metilammina	$CH_3NH_2$	3.36	10.64
Etilammina	$CH_3CH_2NH_2$	3.19	10.81
Cicloesilammina	$C_6H_{11}NH_2$	3.34	10.66
<b>Ammine secondarie</b>			
Dimetilammina	$(CH_3)_2NH$	3.27	10.73
Dietilammina	$(CH_3CH_2)_2NH$	3.02	10.98
<b>Ammine terziarie</b>			
Trimetilammina	$(CH_3)_3N$	4.19	9.81
Trietilammina	$(CH_3CH_2)_3N$	3.25	10.75
<b>Ammine aromatiche</b>			
Anilina		9.37	4.63
4-Metilammina		8.92	5.08
4-Cloroanilina		9.85	4.15
4-Nitroanilina		13.0	1.0
<b>Ammine eterocicliche aromatiche</b>			
Piridina		8.75	5.25
Imidazolo		7.05	6.95

\* Per ciascuna ammina,  $pK_b + pK_a = 14.00$ .I valori di  $pK_b$  e  $pK_a$  per qualunque coppia acido-base coniugata sono correlati dalla seguente equazione:

$$pK_b + pK_a = 14.00$$

I valori di  $pK_b$  e  $pK_a$  per alcune ammine sono riportati in Tabella 10.2. 13