

# Acidi e Basi

**Francesca Anna Scaramuzzo, PhD**

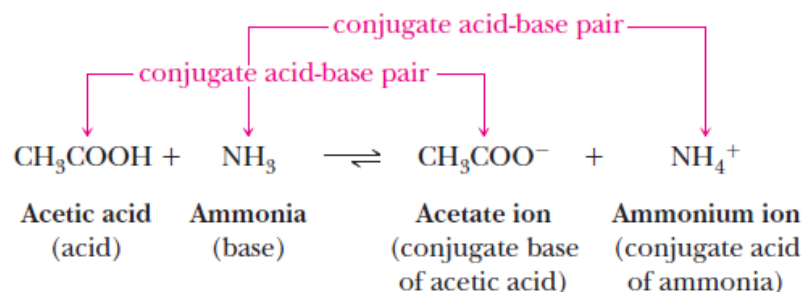
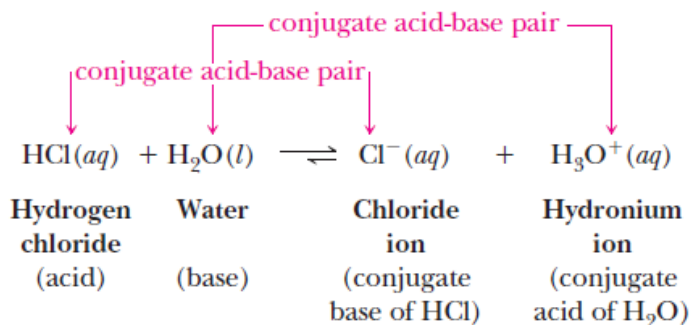
Dipartimento di Scienze di Base e Applicate per l'Ingegneria - Centro di Nanotecnologie Applicate all'Ingegneria

[francesca.scaramuzzo@uniroma1.it](mailto:francesca.scaramuzzo@uniroma1.it)

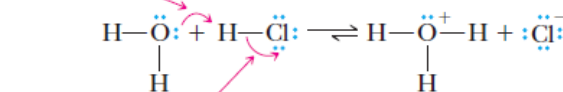
# Definizioni

**Arrhenius:** In acqua, un acido è una specie che libera ioni  $H^+$ , una base è una specie che libera ioni  $OH^-$  (es.  $HCl$ ,  $NaOH$ ).

**Brønsted & Lowry:** Un acido è un donatore di protoni, una base è un accettore di protoni (es.  $HCl$ ,  $NH_3$ ).

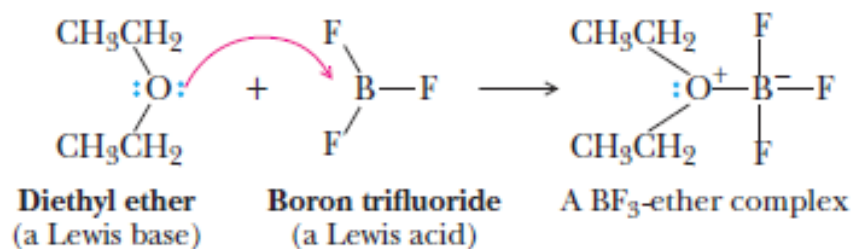


relocating this electron pair forms a new O—H bond



relocating this electron pair breaks the H—Cl bond

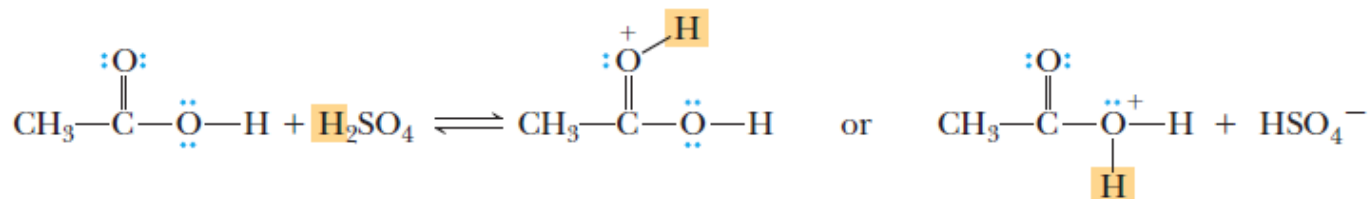
**Lewis:** Un acido è una specie in grado di accettare una coppia di elettroni (elettrofilo), una base è una specie in grado di donare una coppia di elettroni (nucleofilo) (es.  $BF_3$ ,  $CH_3OCH_3$ ). Gli acidi di Lewis non sono necessariamente protici.



# Acidi e basi di Brønsted & Lowry

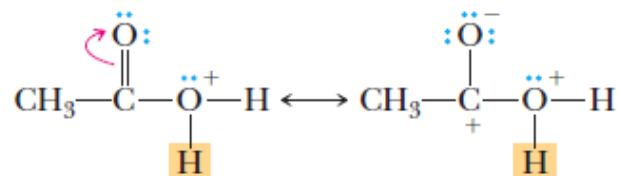
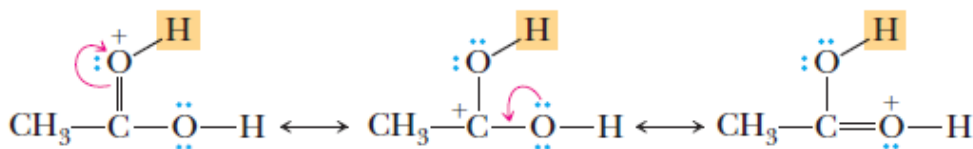
**Brønsted & Lowry:** Un acido è un donatore di protoni, una base è un accettore di protoni

**Basi di Brønsted & Lowry con più siti di protonazione**



A  
(protonation on the  
carbonyl oxygen)

B  
(protonation on the  
hydroxyl oxygen)



A-1  
(C and O have  
complete octets)

A-2  
(C has incomplete  
octet)

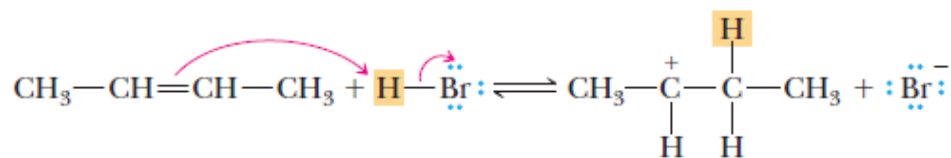
A-3  
(C and O have  
complete octets)

B-1

B-2  
(charge separation and  
adjacent positive charges)

*La protonazione di un gruppo carbossilico avviene prevalentemente sull'ossigeno carbonilico*

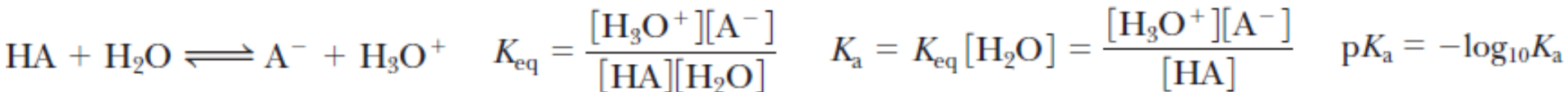
**Elettroni  $\pi$  come basi di Brønsted & Lowry**

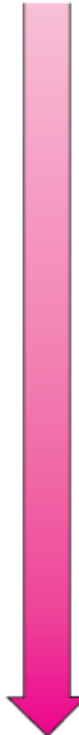



2-Butene

*sec*-Butyl cation  
(a 2° carbocation)

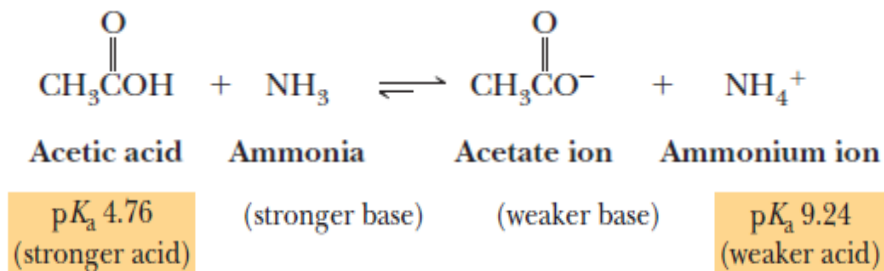
# Forza relativa di acidi e basi



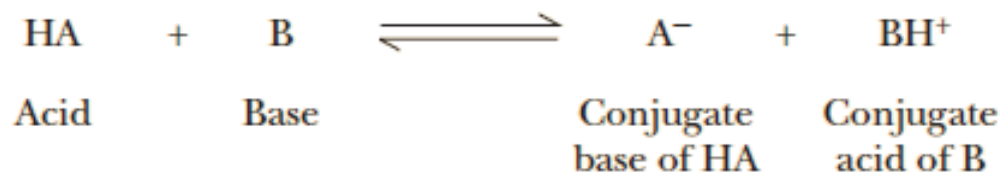
	Acid	Formula	pK <sub>a</sub>	Conjugate Base	
 <p>Weaker acid</p> <p>Stronger acid</p>	Ethane	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	51	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	 <p>Stronger conjugate base</p> <p>Weaker conjugate base</p>
	Ethylene	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	44	CH <sub>2</sub> "CH <sup>-</sup>	
	Ammonia	NH <sub>3</sub>	38	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
	Hydrogen	H <sub>2</sub>	35	H <sup>-</sup>	
	Acetylene	HC≡CH	25	HC≡C <sup>-</sup>	
	Ethanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	15.9	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	
	Water	H <sub>2</sub> O	15.7	HO <sup>-</sup>	
	Methylammonium ion	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	10.64	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	
	Bicarbonate ion	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10.33	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	
	Phenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	9.95	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	
	Ammonium ion	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	9.24	NH <sub>3</sub>	
	Hydrogen sulfide	H <sub>2</sub> S	7.04	HS <sup>-</sup>	
	Carbonic acid	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6.36	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
	Benzoic acid	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	4.19	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	
	Hydrogen fluoride	HF	3.2	F <sup>-</sup>	
	Phosphoric acid	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2.1	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
	p-Toluenesulfonic acid	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H	0.7	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
	Nitric acid	HNO <sub>3</sub>	-1.5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
	Hydronium ion	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	-1.74	H <sub>2</sub> O	
	Sulfuric acid	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-5.2	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
Hydrogen chloride	HCl	-7	Cl <sup>-</sup>		
Hydrogen bromide	HBr	-8	Br <sup>-</sup>		
Hydrogen iodide	HI	-9.9	I <sup>-</sup>		

# Gli equilibri acido-base

L'equilibrio è spostato verso destra



## Calcolo della costante di equilibrio per le reazioni acido-base

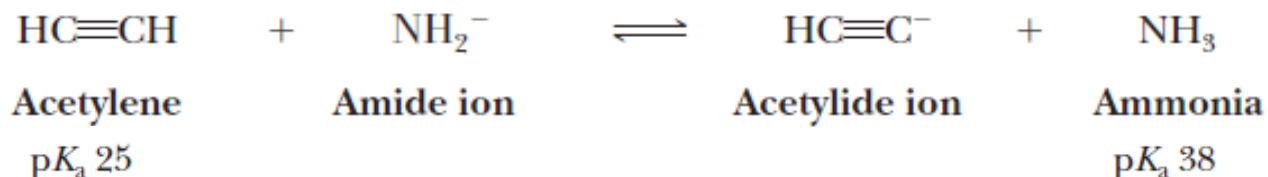


$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{A}^-][\text{BH}^+]}{[\text{HA}][\text{B}]} = \frac{[\text{A}^-][\text{BH}^+]}{[\text{HA}][\text{B}]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \times \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{\text{HA}}}{K_{\text{HB}^+}}$$

$$pK_{\text{eq}} = pK_{\text{HA}} - pK_{\text{BH}^+}$$

### Esercizio

Calcolare la costante di equilibrio per la seguente reazione e dire se l'equilibrio è spostato verso destra o verso sinistra, giustificando la risposta



# Meccanismi di reazione e aspetti termodinamici

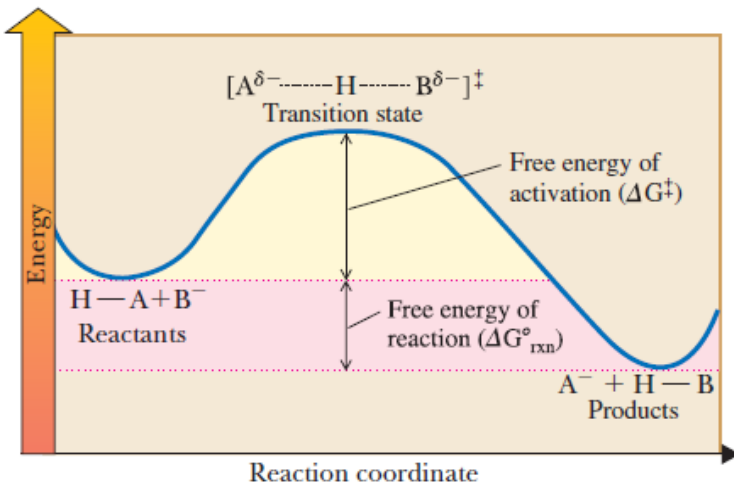
**Meccanismo di reazione:** descrizione dettagliata (passaggio per passaggio) del modo in cui avviene una reazione

**Diagramma di reazione:** grafico che descrive l'andamento dell'energia in funzione della coordinata di reazione

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

**Coordinata di reazione:** grandezza che esprime l'avanzamento di una reazione

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$



	$\Delta S^\circ < 0$	$\Delta S^\circ > 0$
$\Delta H^\circ > 0$	$\Delta G^\circ > 0$ ; the position of equilibrium favors reactants	At higher temperatures when $T\Delta S^\circ < \Delta H^\circ$ and $\Delta G^\circ < 0$ , the position of equilibrium favors products
$\Delta H^\circ < 0$	At lower temperatures when $T\Delta S^\circ < \Delta H^\circ$ and $\Delta G^\circ < 0$ ; the position of equilibrium favors products	$\Delta G^\circ < 0$ ; the position of equilibrium favors products

## Meccanismo di una reazione acido-base

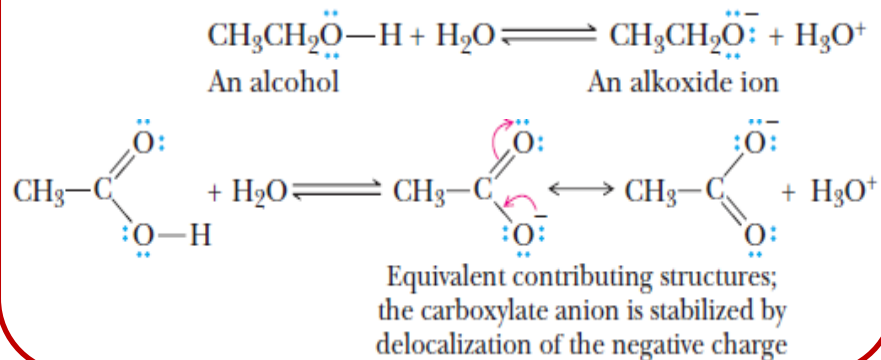


# Fattori che influenzano l'acidità

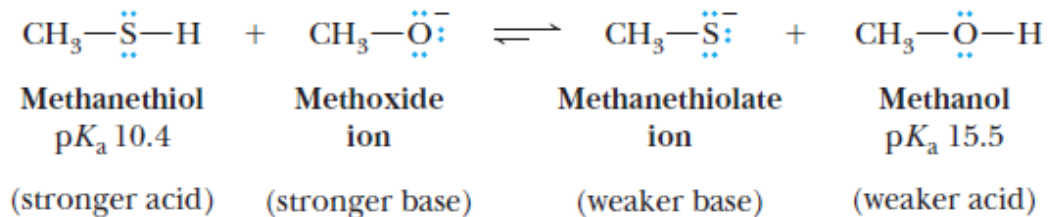
## • Elettronegatività

Acid			Conjugate base
Methanol $pK_a \sim 16$	$\text{CH}_3-\ddot{\text{O}}-\text{H}$		$\text{CH}_3-\ddot{\text{O}}^-$ Methoxide ion
Methylamine $pK_a \sim 38$	$\text{CH}_3-\ddot{\text{N}}-\text{H}$   H		$\text{CH}_3-\ddot{\text{N}}^-$ Methylamide ion
Ethane $pK_a \sim 51$	$\text{CH}_3-\text{C}-\text{H}$   H		$\text{CH}_3-\text{C}^-$ Ethyl anion

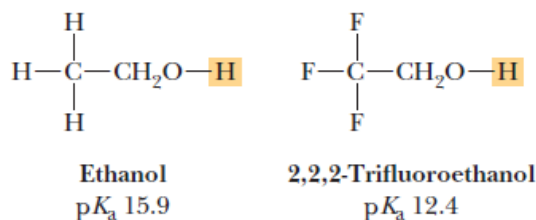
## • Delocalizzazione di carica sull'anione



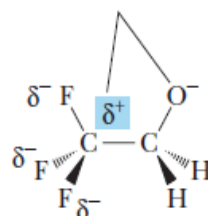
## • Grandezza dell'atomo carico negativamente



## • Effetto induttivo e stabilizzazione elettrostatica



The partial positive charge helps neutralize the negative charge on oxygen



**Effetto induttivo:** polarizzazione elettronica causata da atomi vicini

## • Ibridazione e percentuale di carattere s degli orbitali dell'anione

Weak Acid		Conjugate Base	$pK_a$
Water	$\text{HO}-\text{H}$	$\text{HO}^-$	15.7
Alkyne	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{HC}\equiv\text{C}^-$	25
Ammonia	$\text{H}_2\text{N}-\text{H}$	$\text{H}_2\text{N}^-$	38
Alkene	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{H}$	$\text{CH}_2=\text{CH}^-$	44
Alkane	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2^-$	51

Increasing acidity