

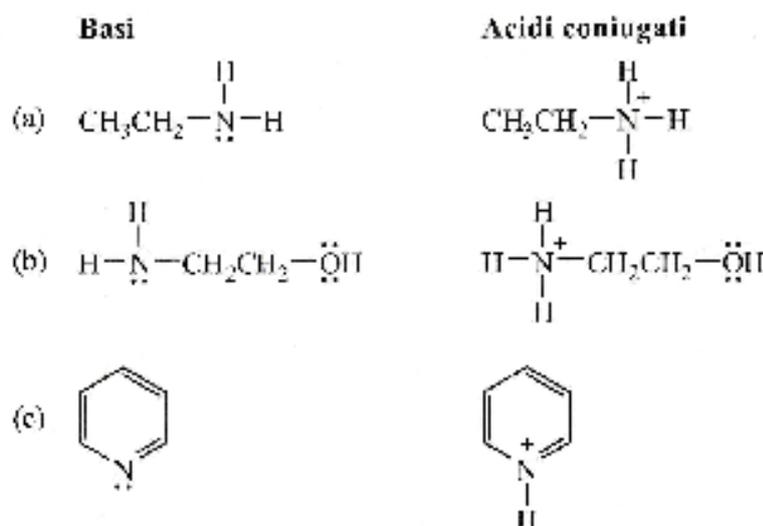
Acidi e basi di Brønsted-Lowry

- 2.9 Qual è la reazione tra le due specie che compongono una coppia acido-base coniugata? Per ogni coppia, come si può stabilire qual è l'acido?

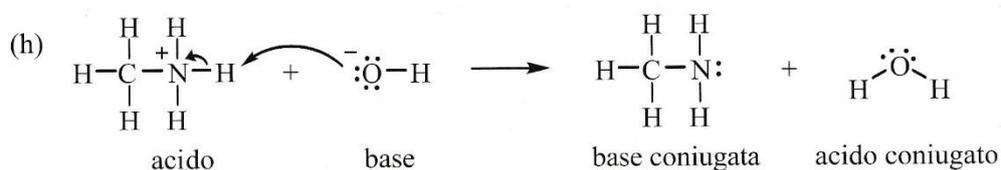
In accordo con la teoria di Brønsted-Lowry, gli acidi sono protoni(H^+)-donatori. Le formule di una coppia acido-base coniugata differiscono quindi per un atomo di idrogeno e per una carica. L'acido ha un atomo di idrogeno in più, ma una carica negativa in meno, rispetto alla base.

- 2.10 Disegna le formule di struttura per gli acidi coniugati delle seguenti strutture.

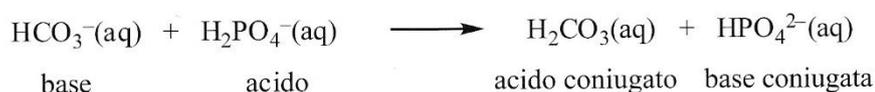
Poiché stiamo cercando gli acidi coniugati di queste strutture, la domanda implica che le strutture debbano agire come basi (proton-accettori). Le basi devono avere una coppia di elettroni non condivisi per accettare il protone. In (a) e (c), solo un atomo nelle rispettive strutture soddisfa questa richiesta. D'altronde, entrambi gli atomi di azoto e di ossigeno nella struttura (b), hanno una coppia di elettroni spaiati; la protonazione dall'atomo di azoto è favorita rispetto a quella dell'atomo di ossigeno, poiché le ammine sono basi più forti degli alcoli. Ciò vuol dire che il pK_a dello ione ammonio ($-NH_3^+$) è maggiore di quello dello ione ossonio ($-OH_2^+$), rendendo gli ioni ammonio acidi più deboli e le loro basi coniugate (ammine) più forti degli alcoli.



- 2.11 Completa le equazioni ioniche per ognuna delle reazioni di trasferimento di protone utilizzando le frecce curve per mostrare il movimento di elettroni in ciascuna di esse. Inoltre, scrivi le strutture di Lewis per tutti i reagenti e i prodotti. Indica l'acido di partenza e la sua base coniugata; indica la base di partenza e il suo acido coniugato. Se hai qualche incertezza su quale sostanza in ciascuna reazione sia il donatore di protone, fai riferimento alla Tabella 2.2 per i valori di pK_a degli acidi protici.

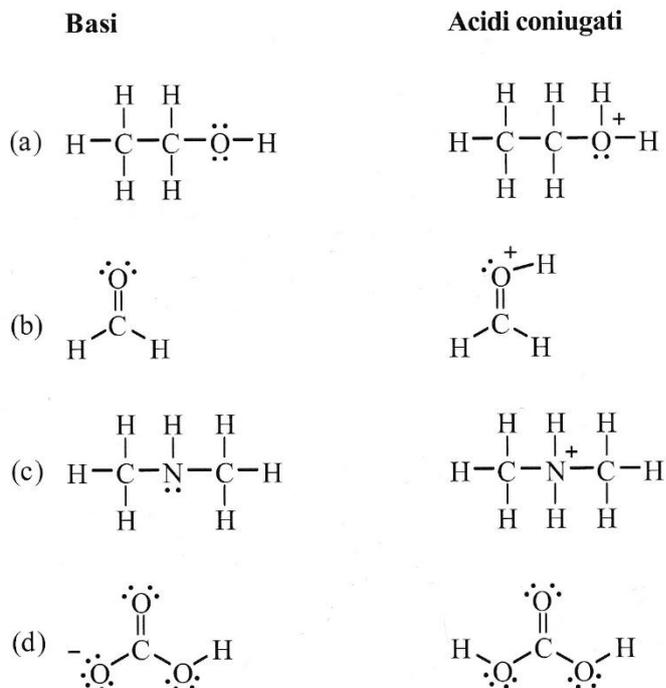


- 2.12** Un tipo di lievito in polvere contiene bicarbonato di sodio e diidrogenofosfato di calcio. Quando si aggiunge acqua, ha luogo la reazione seguente. Identifica i due acidi e le due basi in questa reazione (la molecola H_2CO_3 si decompone formando CO_2 , che è responsabile della lievitazione della torta).



In questa reazione, HCO_3^- , ha guadagnato un protone per diventare H_2CO_3 , così essi sono rispettivamente la base e l'acido coniugato. H_2PO_4^- ha perso un protone per diventare HPO_4^{2-} , così essi sono rispettivamente l'acido e la base coniugata.

- 2.13** Ciascuno dei seguenti ioni o molecole può fungere da base. Completa la struttura di Lewis di ciascuna base e scrivi la formula di struttura dell'acido coniugato che si forma dalla sua reazione con HCl.



2.14 Fornisci una spiegazione per le seguenti osservazioni:

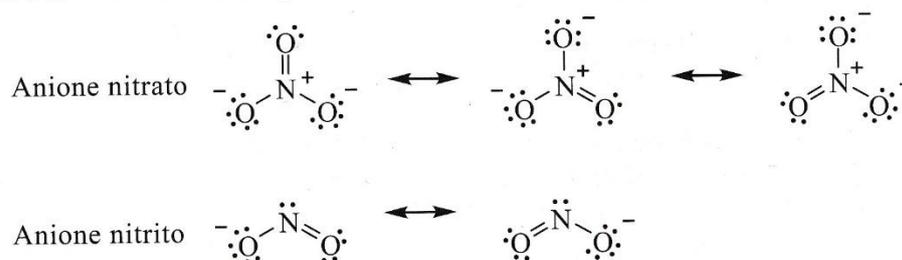
Per stabilire le forze relative degli acidi, ricorda di confrontare le stabilità relative delle basi coniugate. Più è stabile la base coniugata, più forte è l'acido.

- (a) H_3O^+ è un acido più forte di NH_4^+ .

Le rispettive basi coniugate sono H_2O e NH_3 . A causa dell'elettronegatività, la coppia solitaria di elettroni sull'atomo di ossigeno è più stabile rispetto alla coppia solitaria di elettroni sull'atomo di azoto.

- (b) L'acido nitrico, HNO_3 , è un acido più forte dell'acido nitroso, HNO_2 ($\text{p}K_a = 3.7$).

Le rispettive basi coniugate, lo ione nitrato (NO_3^-) e lo ione nitrito (NO_2^-), sono mostrate di seguito. Per lo ione nitrato possono essere scritte tre strutture limite di risonanza, ma per lo ione nitrito se ne possono scrivere solo due. Nello ione nitrato, la carica negativa è delocalizzata su tre atomi di ossigeno, mentre nello ione nitrito la delocalizzazione coinvolge solo due atomi di ossigeno. Come risultato, il nitrato è più stabile del nitrito, rendendo l'acido nitrico l'acido più forte.

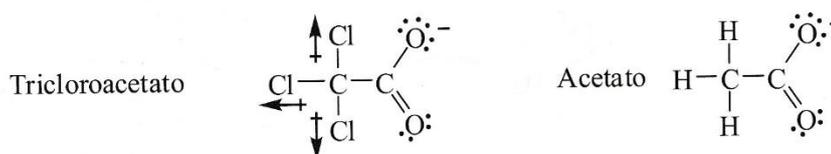


- (c) L'etanolo, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, e l'acqua hanno pressappoco la stessa acidità.

Le rispettive basi coniugate sono lo ione etossido ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$) e lo ione idrossido (OH^-). Entrambi gli ioni hanno un atomo di ossigeno carico negativamente e per nessuno dei due ioni ci sono effetti di stabilizzazione dovuti alla risonanza. Queste basi coniugate hanno stabilità comparabili, così le forze degli acidi sono simili.

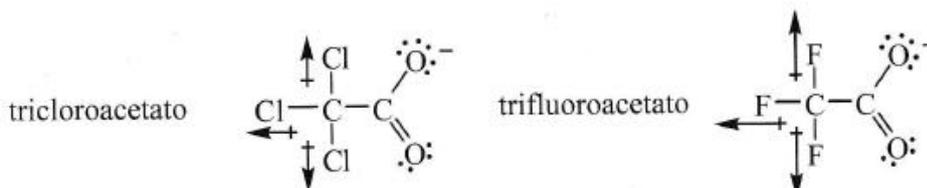
- (d) L'acido tricloroacetico, CCl_3COOH ($\text{p}K_a = 0.64$), è un acido più forte dell'acido acetico, CH_3COOH ($\text{p}K_a = 4.74$).

Entrambe le basi coniugate, tricloroacetato (CCl_3COO^-) e acetato (CH_3COO^-), contengono un atomo di ossigeno carico negativamente che è stabilizzato per risonanza. Tuttavia, il tricloroacetato è anche stabilizzato dall'attrazione induttiva esercitata dagli atomi di cloro. Quindi, l'acido tricloroacetico è un acido più forte rispetto all'acido acetico.



- (e) L'acido trifluoroacetico, CF_3COOH ($\text{p}K_a = 0.23$), è un acido più forte dell'acido tricloroacetico, CCl_3COOH ($\text{p}K_a = 0.64$).

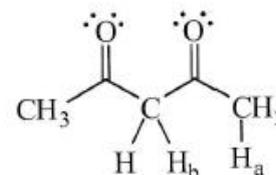
Come in (d), entrambe le basi coniugate contengono un atomo di ossigeno carico negativamente, stabilizzato per risonanza. Il trifluoroacetato è più stabile rispetto al tricloroacetato poiché la maggiore elettronegatività del fluoro lo rende un migliore gruppo elettron-attrattore per effetto induttivo. Nota che non stiamo esaminando l'effetto delle dimensioni degli atomi (fluoro contro cloro), poiché tali effetti sono considerati solo quando si parla degli atomi che sopportano la carica negativa.



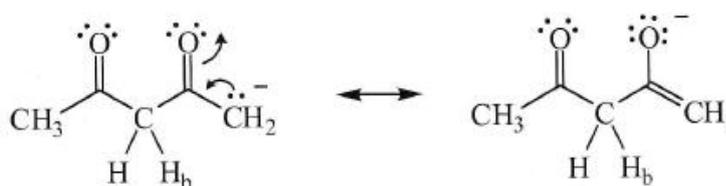
2.15 Indica il protone più acido nei seguenti composti:

Per stabilire quale protone è il più acido, bisogna trovare l'idrogeno che, dopo la deprotonazione, genera la base più stabile.

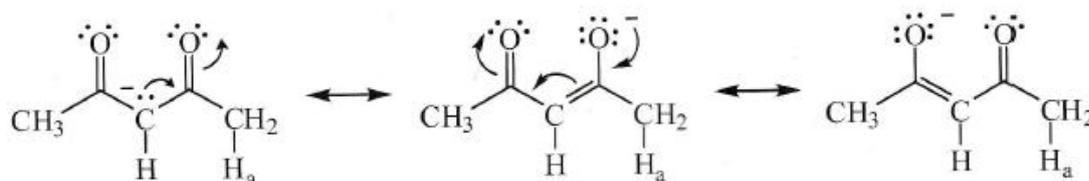
- (a) A causa della simmetria della molecola, gli atomi di idrogeno dei due gruppi metilici (CH_3) sono uguali, ma sono differenti da quelli del gruppo CH_2 . Essi sono indicati, rispettivamente, come H_a e H_b .



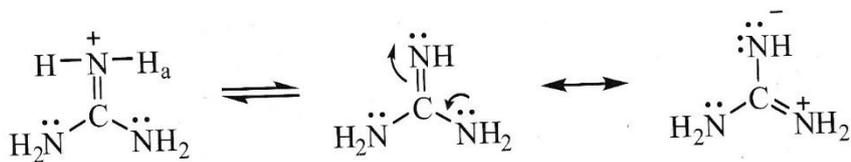
La base coniugata generata dalla deprotonazione di H_a è stabilizzata per risonanza. Possono essere scritte le due strutture limite di risonanza mostrate di seguito.



Allo stesso tempo, tre strutture limite di risonanza possono essere scritte per la base coniugata generata in seguito alla deprotonazione di H_b . La carica negativa è delocalizzata su più atomi, così la base coniugata formata dalla deprotonazione di H_b è più stabile rispetto alla base coniugata formata in seguito alla deprotonazione di H_a . Pertanto, H_b è il protone più acido.



- (b) La deprotonazione di H_a risulta in una base coniugata neutra, diversamente dalla deprotonazione degli altri protoni. Inoltre, la base coniugata è anche stabilizzata per risonanza.



Misura quantitativa della forza degli acidi

2.16 Quale ha il valore numerico maggiore:

- (a) il pK_a di un acido forte o quello di un acido debole? All'aumentare della forza dell'acido, K_a aumenta, ma pK_a diminuisce. Quindi, l'acido debole ha il valore di pK_a più grande.
- (b) la K_a di un acido forte o quella di un acido debole? All'aumentare della forza dell'acido, K_a aumenta, quindi l'acido forte presenta il maggiore valore di K_a .

2.17 Nell'ambito di ciascuna coppia, scegli l'acido più forte.

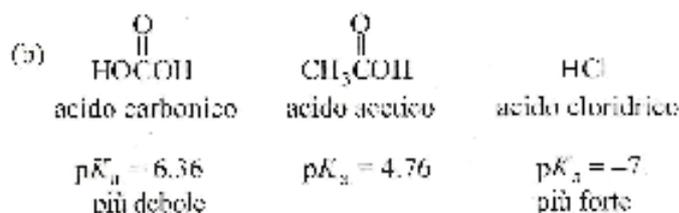
L'acido più forte ha il valore di K_a più elevato, o il valore minore di pK_a . L'acido più forte in ciascuna coppia è indicato in grassetto.

- (a) **Acido piruvico ($pK_a = 2.49$)** o acido lattico ($pK_a = 3.08$)
 (b) Acido citrico ($pK_{a1} = 3.08$) o **acido fosforico ($pK_{a1} = 2.10$)**
 (c) Acido nicotinico (niacina, $K_a = 1.4 \times 10^{-5}$) o **acido acetilsalicilico (aspirina, $K_a = 3.3 \times 10^{-4}$)**
 (d) Fenolo ($K_a = 1.12 \times 10^{-10}$) o **acido acetico ($K_a = 1.74 \times 10^{-5}$)**

2.18 Disponi i composti di ciascuna serie in ordine di acidità crescente. Fai riferimento alla Tabella 2.2 per i valori di pK_a di ciascun acido.

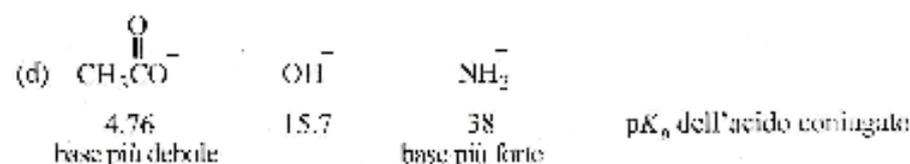
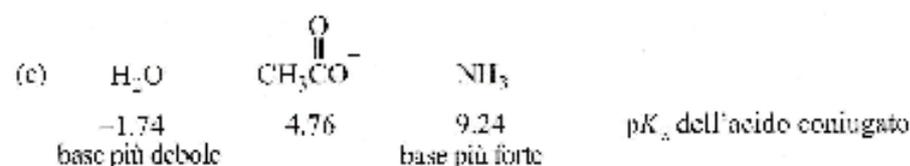
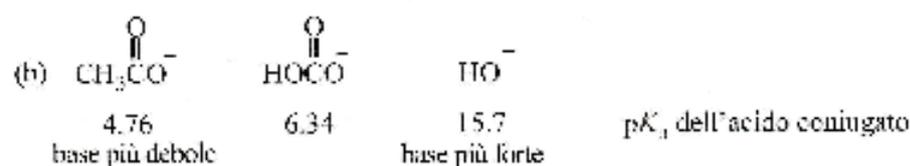
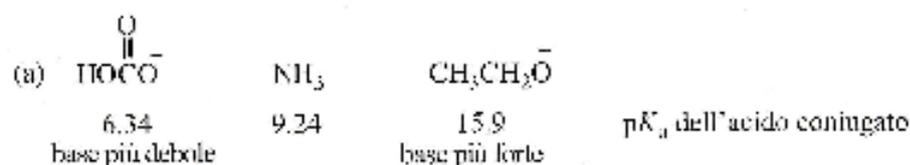
Nota che è necessario fare riferimento alla tabella dei valori di pK_a quando le stabilità relative di alcune basi coniugate non possono essere determinate usando i soli fattori strutturali.

- | | | | |
|-----|-----------------------------|--|---|
| (a) | CH_3CH_2OH | $\begin{array}{c} O \\ \\ HOC\bar{O} \end{array}$ | $\begin{array}{c} O \\ \\ C_6H_5COH \end{array}$ |
| | etanolo | ione bicarbonato | acido benzoico |
| | $pK_a = 15.9$
più debole | $pK_a = 10.33$ | $pK_a = 4.19$
più forte |



2.19 Disponi i composti di ciascuna serie in ordine di basicità crescente. Fai riferimento alla Tabella 2.2 per i valori di $\text{p}K_{\text{a}}$ di ciascun acido.

Per stabilire le forze relative delle basi, esamina i valori $\text{p}K_{\text{a}}$ degli acidi coniugati. Più forte è l'acido coniugato, più debole è la base. Nota che alcuni andamenti non possono essere facilmente spiegati usando fattori strutturali che influenzano le forze acido-base.



2.20 Usando solo la Tavola Periodica, individua l'acido più forte in ciascuna coppia.

Per stabilire le forze relative degli acidi, confronta le stabilità delle basi coniugate. Acidi più forti ionizzano per dare basi coniugate più stabili.

(a) H_2Se o HBr

Le basi coniugate sono gli ioni HSe^- e Br^- . Selenio, Se, e bromo, Br, appartengono allo stesso periodo, così lo ione Br^- è più stabile a causa della maggiore elettronegatività dell'atomo di bromo. Pertanto, HBr è l'acido più forte.

(b) H_2Se o H_2Te

Le basi coniugate sono gli ioni HSe^- e HTe^- . Selenio, Se, e tellurio, Te, appartengono allo stesso gruppo, così lo ione HTe^- è il più stabile a causa delle maggiori dimensioni atomiche dell'atomo di tellurio. Quindi, H_2Te è l'acido più forte. (Scendendo lungo un gruppo, le dimensioni atomiche sono più importanti dell'elettronegatività).

(c) CH_3OH o CH_3SH

Le basi coniugate sono gli ioni CH_3O^- e CH_3S^- . Ossigeno, O, e zolfo, S, appartengono allo stesso gruppo. Lo ione CH_3S^- è più stabile a causa dell'effetto delle dimensioni atomiche, così l'acido CH_3SH è il più forte.

2.21 Spiega perché H_2S è un acido più forte di H_2O .

A causa delle differenti dimensioni degli atomi di zolfo e di ossigeno, l'acido H_2S ionizza per formare una base coniugata (ione HS^-) più stabile rispetto alla base coniugata della molecola di H_2O (ione OH^-).

2.22 Qual è la base di Brønsted-Lowry più forte, lo ione $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ oppure lo ione $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-$? Su cosa si basa la risposta data?

Lo ione $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ è la base meno stabile delle due a causa delle minori dimensioni atomiche dell'atomo di ossigeno rispetto a quelle dello zolfo. Le basi più forti sono meno stabili delle basi deboli, così lo ione $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ è la base più forte delle due.

Posizione dell'equilibrio in reazioni acido-base

2.23 Se non sotto pressione, l'acido carbonico in soluzione acquosa si decompone in biossido di carbonio e acqua e il biossido di carbonio viene liberato producendo bollicine di gas. Scrivi l'equazione della conversione di acido carbonico in biossido di carbonio e acqua.



2.24 Quando si aggiunge bicarbonato di sodio ad una soluzione acquosa di ciascuno dei seguenti composti, si libera biossido di carbonio?

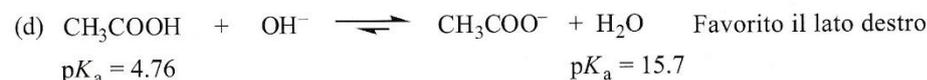
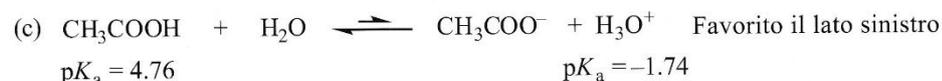
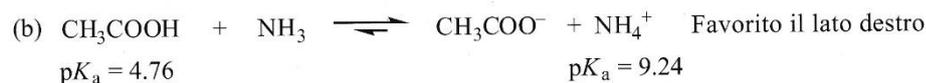
(a) H_2SO_4 ($\text{p}K_a = -5.2$)(b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ($\text{p}K_a = 15.9$)(c) NH_4Cl ($\text{p}K_a = 9.24$)

Affinché si liberi biossido di carbonio, lo ione bicarbonato (HCO_3^-) deve essere protonato per formare acido carbonico, H_2CO_3 ($\text{p}K_a = 6.36$). L'acido che protona il bicarbonato deve essere un acido più forte dell'acido carbonico perché gli equilibri acido-base favoriscono il lato con la base e l'acido più debole. Delle tre opzioni, solo H_2SO_4 è un acido più forte ($\text{p}K_a$ minore) dell'acido carbonico.



- 2.25** L'acido acetico, CH_3COOH , è un acido organico debole, $\text{p}K_a = 4.76$. Scrivi le equazioni per le reazioni di equilibrio dell'acido acetico con ciascuna delle basi sotto elencate. Quale equilibrio è spostato a sinistra? Quale a destra?

L'equilibrio acido-base favorisce il lato con l'acido più debole, ossia quello con $\text{p}K_a$ più alto. Nota che in (d), il lato destro è favorito anche perché dal confronto delle due basi, l'acetato risulta più stabile dello ione idrossido a causa della risonanza.



- 2.26** Lo ione ammiduro, NH_2^- , è una base molto forte, anche più forte di OH^- . Scrivi un'equazione per la reazione dello ione NH_2^- con H_2O . Usa questa equazione per spiegare perché lo ione ammiduro non può esistere in soluzione acquosa.

Lo ione ammiduro è una base più forte di OH^- poiché l'atomo di azoto con carica negativa è meno stabile rispetto ad un atomo di ossigeno con carica negativa (effetto dell'elettronegatività). Quando lo ione ammiduro è messo in acqua, esso reagisce con l'acqua per formare OH^- .



2.27 Per una reazione acido-base, un modo per indicare la specie predominante all'equilibrio è dire che la freccia di reazione punta verso l'acido con valore più alto di pK_a . Per esempio,



Spiega perché questo principio è corretto.

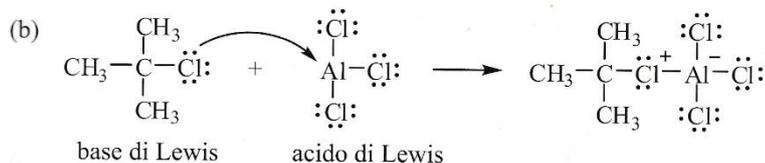
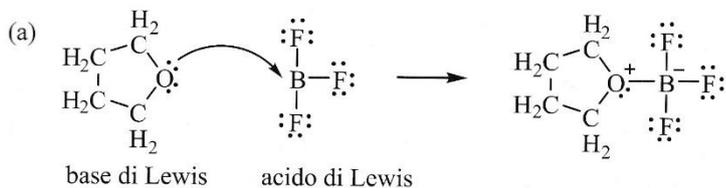
Nelle reazioni acido-base, la posizione dell'equilibrio favorisce la reazione dell'acido e della base più forti per dare l'acido e la base più deboli. L'acido con il valore più alto di pK_a è l'acido più debole e, così, la freccia punterà verso di esso.

In questo esempio, NH_4^+ è un acido più debole di H_3O^+ , ma più forte di H_2O .

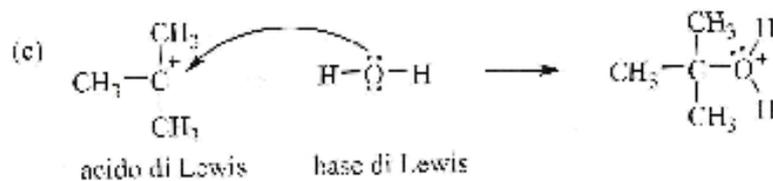
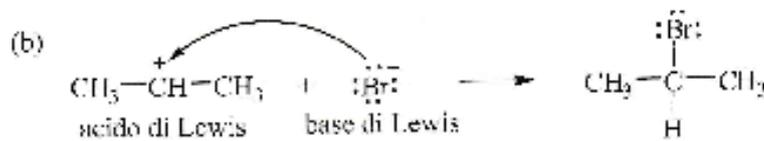
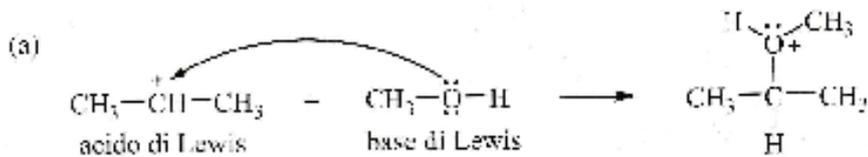
Acidi e basi di Lewis

2.28 Completa le seguenti reazioni acido-base, utilizzando le frecce curve per mostrare il movimento di coppie di elettroni in ciascuna di esse. Nel risolvere questi problemi, è essenziale mostrare tutti gli elettroni di valenza degli atomi partecipanti direttamente a ciascuna reazione.

Una base di Lewis dona una coppia di elettroni, mentre un acido di Lewis accetta una coppia di elettroni. Di conseguenza, le basi di Lewis devono avere una coppia di elettroni di non legame, mentre gli acidi di Lewis sono usualmente elettrone-deficienti.



- 2.29** Completa le equazioni per queste reazioni tra coppie di acidi di Lewis e basi di Lewis. Indica quale reagente è l'acido di Lewis e quale la base e usa le frecce curve per mostrare il flusso di elettroni in ciascuna reazione. Nel risolvere questo tipo di problema, è essenziale mostrare tutti gli elettroni di valenza degli atomi che partecipano direttamente a ciascuna reazione.



- 2.30** Usa le frecce curve per mostrare il movimento delle coppie di elettroni in ciascuna delle seguenti reazioni acido-base di Lewis. Assicurati di mostrare tutti gli elettroni di valenza degli atomi che partecipano direttamente alla reazione.

