

Acidi e Basi

Produzione annuale di composti chimici di base :

1) **Acido Solforico** ; 2) **Cloro** ; 3) **Ossido di Calcio** ; 4) **Ammoniaca**

Teoria di Brønsted-Lowry, 1923

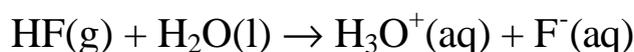
Acido :

Sostanza capace di trasferire un protone ad una capace di accettarlo (**base**)

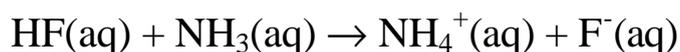
Base :

Sostanza capace di accettare un protone da una capace di donarlo (**acido**)

Esempi :



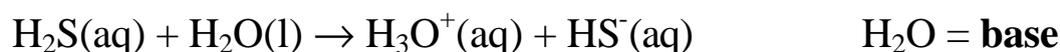
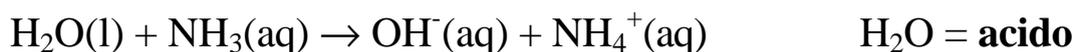
HF è un acido di Brønsted ; H₂O, che accetta un protone, è una base.



HF è un acido di Brønsted ; NH₃, che accetta un protone, è una base.

Non si fa riferimento, nella definizione generale, allo stato fisico o all'intorno 'chimico' delle specie.

L'acqua è una sostanza capace di comportarsi sia da acido che da base :



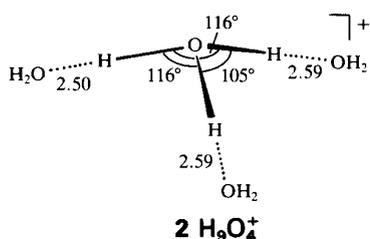
Nella definizione di Brønsted **NON** si fa riferimento alla natura e quantità delle specie H₃O⁺ ed OH⁻ eventualmente prodotte (Arrhenius)

Il protone in acqua

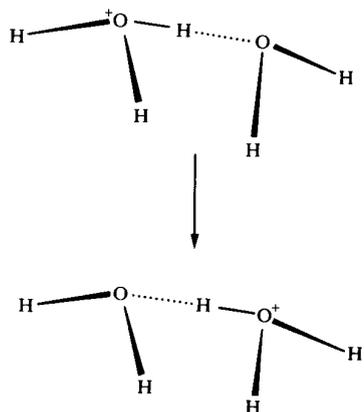
La maggior parte delle reazioni acido-base avviene in acqua. Quando un acido dona un protone ad $\text{H}_2\text{O}(l)$, genera lo ione idronio: H_3O^+ . Tipicamente questa reazione è esotermica (anche per altri solventi).
Lo ione H^+ libero (protone nudo) non si trova in soluzione.

Esistono specie solide, cristalline, che contengono lo ione idronio :
 $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-(s)$ $d(\text{O}-\text{H}) = 1.01 \text{ \AA}$, $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ ca. 110°

In acqua, H_3O^+ dà luogo ad una estesa rete di legami ad idrogeno :
 da misure di conducibilità, mobilità ionica,
 modello di Eigen et al. (Gottinga) : $\text{H}_9\text{O}_4^+(aq)$



La conducibilità di [protone] in acqua è circa 1000 volte maggiore di qualsiasi altro ione :



Meccanismo di conduzione (*Grotthuss*) : non si ha migrazione ma redistribuzione cooperativa di protoni attraverso legami ad idrogeno



Lo stesso accade anche per $\text{O}-\text{H}\cdots\text{X}$, con $\text{X} = \text{N}, \text{Cl} \dots$ atomi elettronegativi

Fig. 5.1 The Grotthuss mechanism for the effective migration of H^+ in water by rearrangement of covalent and hydrogen bonds.

Tipicamente, $v(\text{trasferimento diretto}) = k_{\rightarrow}[\text{H}_3\text{O}^+][\text{accettore}_1]$
 $k_{\rightarrow} \approx 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ controllata dalla diffusione

Tipicamente, $v(\text{trasferimento inverso}) = k_{\leftarrow}[\text{donatore}_2][\text{accettore}_2]$
 $k_{\leftarrow} \approx 10^7 - 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
 controllata dall'energia di attivazione della reazione inversa

Table 5.1. Rate constants* for aqueous proton transfer reactions at 25°C

Reaction	$k_{\rightarrow}/(\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$k_{\leftarrow}/(\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1})$
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1.4×10^{11}	2.5×10^{-5}
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	1×10^{11}	7×10^7
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	4.3×10^{10}	8.4×10^5
$\text{OH}^- + \text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$	3.4×10^{10}	6×10^5

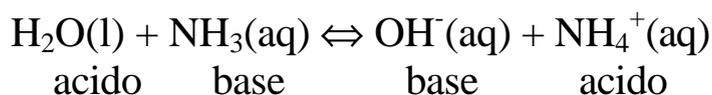
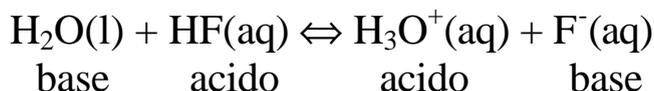
* k_{\rightarrow} is the rate constant for the forward reaction and k_{\leftarrow} is that for the reverse reaction.

Equilibri acido-base in acqua

Le reazioni acido-base sono in acqua sono veloci e reversibili

Si hanno equilibri dettati da :

$$K_{\text{eq}} = k_{\leftarrow} / k_{\rightarrow}$$



C'è una simmetria tra comportamento acido e quello basico :

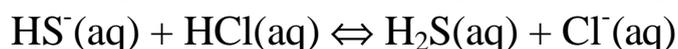
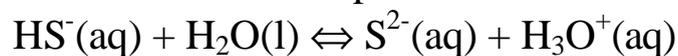


Acido₁ e Base₁ sono una coppia coniugata acido-base
 $\text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$; $\text{HF} - \text{F}^-$;

Acido₂ e Base₂ sono una coppia coniugata acido-base
 $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$; $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{H}_2\text{O}$

Una specie è acida (o basica) solo in relazione ad un'altra (basica - o acida) che ne evidenzia le caratteristiche di acidità.

Esempio :



Forza degli acidi



$$K_a = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+)a(\text{A}^-)}{a(\text{HA})a(\text{H}_2\text{O})}$$

dove $a(\text{X})$ è la concentrazione termodinamica effettiva, o **attività**

Per soluti , all'equilibrio : $a(\text{X}) = \gamma[\text{X}]$

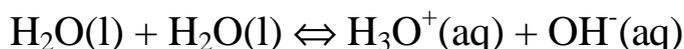
Per $[\text{X}] < 10^{-3} \text{ M}$, $\gamma \approx 1$

L'attività di acqua pura a $P = 1 \text{ bar}$ è 1 ;
lo stesso per soluzioni diluite.

$$a(\text{H}_2\text{O}) = 1$$

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

Autoprotolisi dell'acqua :



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ M}^2$$

Definiamo $\text{pX} = -\log[\text{X}]$

$$\begin{aligned} \text{Quindi : } \text{pH} &= -\log[\text{H}_3\text{O}^+] & \text{pK}_a &= -\log K_a \\ \text{pK}_w &= -\log K_w = 14.00 \text{ a } 25^\circ\text{C} \end{aligned}$$

$$\text{Dato che } \Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}} = -2.303RT \log K_{\text{eq}} = 2.303RT \text{ pK}_{\text{eq}}$$

$$\text{A } 25^\circ\text{C}, \Delta G^\circ = 5.71 \text{ pK}_{\text{eq}} \text{ kJ mol}^{-1}$$

Table 5.2. Acidity constants for aqueous solution at 25°C

Acid	HA	A ⁻	K _a	pK _a
Hydriodic	HI	I ⁻	10 ¹¹	-11
Perchloric	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	10 ¹⁰	-10
Hydrobromic	HBr	Br ⁻	10 ⁹	-9
Hydrochloric	HCl	Cl ⁻	10 ⁷	-7
Sulfuric	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	10 ²	-2
Hydronium ion	H ₃ O ⁺	H ₂ O	1	0.0
Sulfurous	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	1.5 × 10 ⁻²	1.81
Hydrogen sulfate ion	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ⁻	1.2 × 10 ⁻²	1.92
Phosphoric	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	7.5 × 10 ⁻³	2.12
Hydrofluoric	HF	F ⁻	3.5 × 10 ⁻⁴	3.45
Pyridinium ion	HC ₅ H ₅ N ⁺	C ₅ H ₅ N	5.6 × 10 ⁻⁶	5.25
Carbonic	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	4.3 × 10 ⁻⁷	6.37
Hydrogen sulfide	H ₂ S	HS ⁻	9.1 × 10 ⁻⁸	7.04
Ammonium ion	NH ₄ ⁺	NH ₃	5.6 × 10 ⁻¹⁰	9.25
Hydrocyanic	HCN	CN ⁻	4.9 × 10 ⁻¹⁰	9.31
Hydrogen carbonate ion	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	4.8 × 10 ⁻¹¹	10.32
Hydrogen arsenate ion	HAsO ₄ ²⁻	AsO ₄ ³⁻	3.0 × 10 ⁻¹²	11.53
Hydrogen sulfide ion	HS ⁻	S ²⁻	1.1 × 10 ⁻¹²	11.96
Hydrogen phosphate ion	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	2.2 × 10 ⁻¹³	12.67

$$\text{pK}_a \text{ tra } -11 \text{ e } +13 ; \Delta G^\circ \text{ tra } -60 \text{ e } +70 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$pK_a < 0$; $\Delta G^\circ < 0$; **acidi forti** ; $K_a > 1$

(trasferiscono tutti i protoni all'acqua)
esistono unicamente come A^-

$pK_a > 0$; $\Delta G^\circ > 0$; **acidi deboli** ; $K_a < 1$

(trasferiscono solo in parte i protoni all'acqua)
esistono principalmente come HA indissociato

Le basi coniugate di acidi forti sono basi deboli
ma, dato che $K_w = K_a K_b = 10^{-14}$ (e non 1 !):

Le basi coniugate di acidi deboli **possono non essere** acidi forti

Acidi poliprotici, presentano più di una costante di acidità (successive)



Di solito $pK_{a2} \approx pK_{a1} + 5$ ($K_{a2} \approx 10^{-5} K_{a1}$)
quasi indipendente dal tipo di atomo centrale : modello elettrostatico

$$\Delta\Delta G^\circ = 5.71 \Delta pK_a \text{ kJ mol}^{-1} \approx 30 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Fattori che governano la forza degli acidi

In soluzione acquosa, si evidenziano regolarità di comportamento

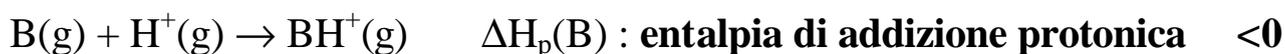
P.es., per gli acidi alogenidrici	HF	HCl	HBr	HI
pK _a	+3	-7	-9	-11

P.es., per gli ossoacidi del cloro	HClO	HClO ₂	HClO ₃	HClO ₄
pK _{a+}	+7.53	+2.0	-1.2	-10

Ci sono almeno 2 contributi: acidità intrinseca e stabilizzazione dal solvente

Acidità in fase gassosa

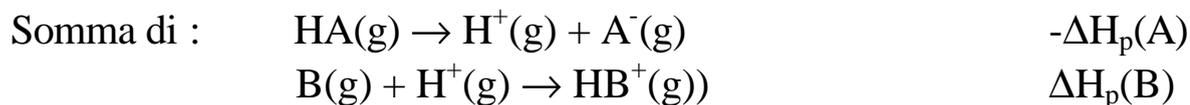
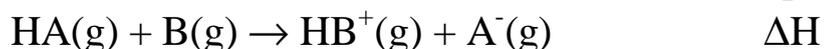
Attacco di un protone ad una base (in fase gassosa)



$$-\Delta H_p(B) = A_p : \text{Affinità protonica} \quad >0$$

Se $\Delta H_p(B)$ molto negativo (esotermico), l'affinità protonica è alta
 Se $\Delta H_p(B)$ poco negativo (poco esotermico), l'affinità protonica è bassa

Per una reazione acido-base alla Brønsted (trasferimento di protone) :



$$\Delta H = -\Delta H_p(A) + \Delta H_p(B) = A_p(A) - A_p(B)$$

dato che in fase gassosa il contributo entropico è simile, $\Delta G \approx \Delta H$

Table 5.3. Gas phase and solution proton affinities* of bases

Conjugate acid	Base	A_p /kJ mol ⁻¹	A'_p /kJ mol ⁻¹
HF	F ⁻	1553	1150
HCl	Cl ⁻	1393	1090
HBr	Br ⁻	1353	1079
HI	I ⁻	1314	1068
CH ₄	CH ₃ ⁻	1741	≈1380
NH ₃	NH ₂ ⁻	1670	1351
PH ₃	PH ₂ ⁻	1548	1283
H ₂ O	OH ⁻	1634	1188
HCN	CN ⁻	1476	1183
H ₃ O ⁺	H ₂ O	723	1130
NH ₄ ⁺	NH ₃	865	1182
C ₅ H ₅ NH ⁺	C ₅ H ₅ N	936	1160

* $A_p = -\Delta H_p^\ominus$ is the gas-phase proton affinity; A'_p the effective proton affinity for the base in water.

Source: J. E. Bartmess and R. J. McIver, in *Gas phase ion chemistry*, M. T. Bowers (ed.), vol 2, Academic Press, New York (1979).

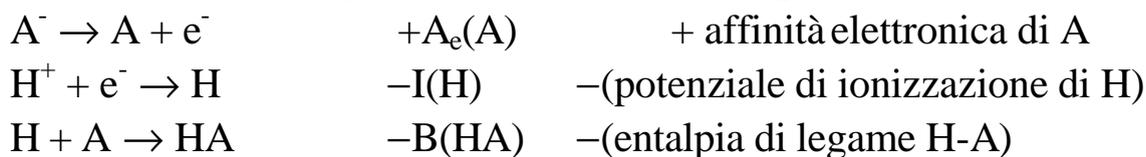
Acidità in fase gassosa di acidi binari H_nX

Aumenta scendendo in un gruppo HF HCl HBr HI
valori di A_p 1553 1393 1353 1314

Aumenta da sinistra a destra CH₄ NH₃ H₂O HF
valori di A_p 1741 1670 1634 1553

Come si stimano i valori di A_p , e da cosa dipendono ?

per la sequenza di reazioni, in fase gassosa :



$$\text{ovvero : } A_p(A^-) = I(H) + B(HA) - A_e(A)$$

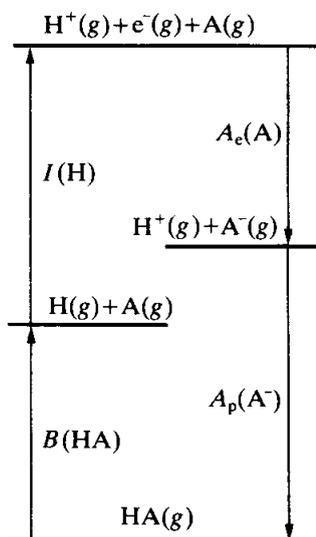


Fig. 5.2 The thermodynamic cycle for the analysis of gas-phase acidity and basicity. Proton affinities (A_p) are the negative of proton gain enthalpies (ΔH_p^\ominus).

All'interno di un periodo :
 Tipicamente, il valore che maggiormente influenza questo ciclo è $A_e(A)$, che aumenta da sinistra a destra, riducendo $A_p(A^-)$

Quindi, l'acidità in fase gassosa [$\propto -A_p(A^-)$] aumenta da sinistra a destra
 Per elementi molto elettronegativi, $A_e(A)$ è alta (>0) ; $A_p(A^-)$ è bassa !

Sinistra	Periodo	Destra
bassa	$A_e(A)$	alta
alta	$A_p(A^-)$	bassa
bassa	acidità	alta

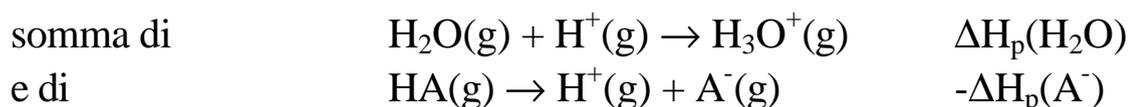
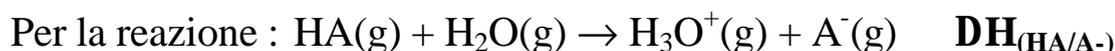
All'interno di un gruppo :
 Tipicamente, il valore che maggiormente influenza questo ciclo è $B(H-A)$, che diminuisce dall'alto al basso, riducendo $A_p(A^-)$

Quindi, l'acidità in fase gassosa [$\propto -A_p(A^-)$] aumenta dall'alto al basso

II periodo	Gruppo	V periodo
alta	$B(H-A)$	bassa
alta	$A_p(A^-)$	bassa
bassa	acidità	alta

Conclusioni : l'acidità in fase gassosa si comporta in modo uguale ed opposto all'elettronegatività !

Trasferimento di H⁺ all'acqua

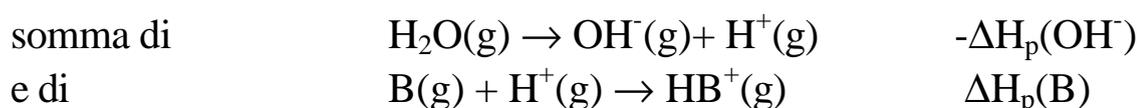
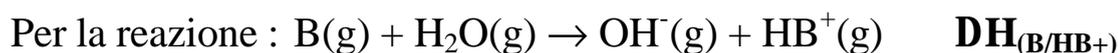


$$\Delta H_{(\text{HA/A}^-)} = \Delta H_p(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_p(\text{A}^-) = A_p(\text{A}^-) - A_p(\text{H}_2\text{O}) = A_p(\text{A}^-) - 723$$

DH_(HA/A⁻) sarà < 0 solo per $A_p(\text{A}^-) < 723 \text{ kJ mol}^{-1}$
ovvero praticamente...mai

Solo N₂H⁺ e H₂I⁺ danno reazioni esotermiche
nel trasferire H⁺ all'acqua in fase gassosa.

Astrazione di H⁺ dall'acqua



$$\Delta H_{(\text{B/HB}^+)} = -\Delta H_p(\text{OH}^-) + \Delta H_p(\text{B}) = A_p(\text{OH}^-) - A_p(\text{B}) = 1634 - A_p(\text{B})$$

DH_(B/HB⁺) sarà < 0 solo per $A_p(\text{B}) > 1634 \text{ kJ mol}^{-1}$
ovvero praticamente...mai

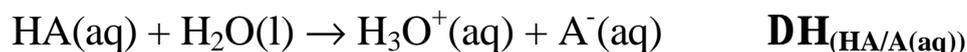
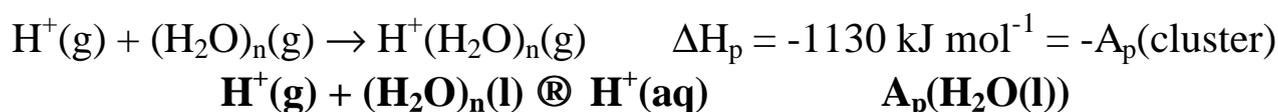
Solo CH₃⁻ ed H⁻ danno reazioni esotermiche
nell'astrarre H⁺ dall'acqua in fase gassosa.

Solvatazione

Dai valori delle affinità protoniche, risulta che in fase gassosa, solo pochissime specie sono in grado di reagire con l'acqua

E' tuttavia possibile misurare le affinità protoniche in soluzione acquosa, che portano alla scala delle $A_p'(B)$: **affinità protoniche effettive**

Dato che l'affinità protonica di un cluster di molecole d'acqua è



$$\mathbf{DH}_{(\text{HA}/\text{A}(\text{aq}))} = A_p'(\text{A}^-) - A_p'(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = A_p'(\text{A}^-) - 1130$$

Saranno favorite le reazioni di trasferimento di H^+ (in soluzione acquosa) solo per quei gruppi tali per cui $A_p'(\text{A}^-) < 1130 \text{ kJ mol}^{-1}$

Acidi forti : $A_p'(\text{A}^-) < 1130$ HCl, HBr, HI

Acidi deboli : $A_p'(\text{A}^-) > 1130$ HF, NH_4^+ , $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$

Fattori che influenzano la solvatazione

Rigorosamente, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$; dato che $\Delta H(\text{solvatazione})$ è tipicamente molto esotermico, il termine ΔS è (spesso) trascurabile. Anche se la solvatazione comporta un'ordinamento della soluzione !



Effetti chimico-fisici che determinano $\Delta G(\text{solvatazione})$:

Raggio ionico (r) e carica ionica (ze) ; Costante dielettrica del solvente (ϵ_r) ; possibilità di formare legami specifici (H-bonds, π - π , etc.)

Equazione di Born : $\Delta G = -Nz^2e^2/8\pi\epsilon_0r (1 - 1/\epsilon_r) = -Ne^2/8\pi\epsilon_0 \xi (1 - 1/\epsilon_r)$

dove $\xi = z^2/r$, **proprietà dello ione**

Per l'acqua, $\epsilon_r \approx 80$; $(1 - 1/\epsilon_r) \approx 0.99$;
per solventi apolari, $\epsilon_r \approx 2$; $(1 - 1/\epsilon_r) \approx 0.5$

L'acqua stabilizza le specie ioniche, rispetto alle neutre:

F^- è stabilizzato in H_2O , ma non in solventi apolari : HF è **meno** acido !
 NH_4^+ è stabilizzato in acqua, ma non in solventi apolari, in cui è **più** acido

Solventi protici : capaci di instaurare interazioni di legame ad idrogeno con ioni piccoli ed elettronegativi : F^- , OH^- , Cl^- ;

Esempio :

HCl è più acido in CH_3OH che non in DMF, $(CH_3)_2NCHO$ (ϵ_r simile)

Effetto di livellazione del solvente

In acqua :

Ogni acido più forte di H_3O^+ dona un protone ad H_2O e genera H_3O^+
Pertanto **nessun** acido più forte di H_3O^+ può esistere in acqua
 HCl ed HBr hanno la stessa forza \Rightarrow quantitativamente H_3O^+

Qualsiasi specie con $A_p' < A_p'(\text{H}_2\text{O})$ (1130 kJ mol^{-1}) sarà **livellata** ad **acido forte**

Lo stesso succede per basi forti :

Ogni base più forte di OH^- astrae un protone da H_2O e genera OH^-
Pertanto **nessuna** base più forte di OH^- può esistere in acqua
 NH_2^- e CH_3^- hanno la stessa forza \Rightarrow quantitativamente OH^-

Qualsiasi specie con $A_p' > A_p'(\text{OH}^-)$ (1188 kJ mol^{-1}) sarà **livellata** a **base forte**

Quindi, il campo di acidità che può essere studiato in acqua giace tra :
 $A_p'(\text{H}_2\text{O})$ (1130 kJ mol^{-1}) e $A_p'(\text{OH}^-)$ (1188 kJ mol^{-1})

$$\Delta A_p' = 58 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tenendo conto degli effetti entropici, il valore di riferimento è
 $\Delta G = 81 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$ma = 2.303 RT \text{ pK} ; \quad \text{pK} = 81.000 / [2.303 * 8.32 * 298] = 14 = \text{pK}_w$$

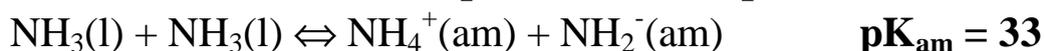
pK_w corrisponde alla finestra energetica (in DG) che permette di misurare acidi e basi NON forti, cioè NON livellati

Solventi non acquosi :

Per qualsiasi solvente, i discorsi sono gli stessi, ma **numericamente** differenti :

Il campo della forza degli acidi e basi *evidenziabile* dipende dalla costante di autoprotolisi del solvente, $pK_w = 14$ per l'acqua.

Per l'ammoniaca liquida (solvente più basico)



Dato che $A_p'(\text{NH}_2^-) > A_p'(\text{OH}^-)$, basi forti in acqua **possono non esserlo** in $\text{NH}_3(\text{l})$

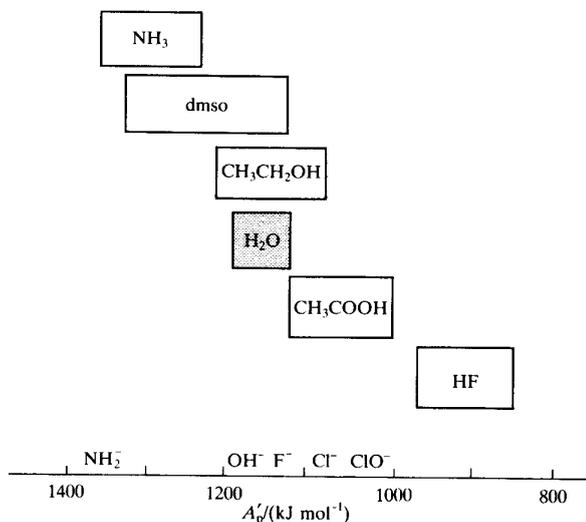
Dato che $A_p'(\text{NH}_3) > A_p'(\text{H}_2\text{O})$, acidi deboli in acqua **possono essere forti** in $\text{NH}_3(\text{l})$

Per l'acido acetico glaciale (solvente più acido),



Dato che $A_p'(\text{CH}_3\text{COOH}) < A_p'(\text{H}_2\text{O})$,
acidi forti in acqua **possono non esserlo** in $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$

Dato che $A_p'(\text{CH}_3\text{COO}^-) < A_p'(\text{OH}^-)$,
basi deboli in acqua **possono essere forti** in $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$

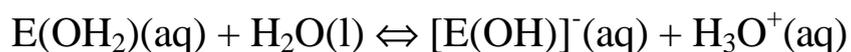


Per misurare le K_a di acidi forti,
dobbiamo usare solventi **Acidi**
Per misurare basi forti, dobbiamo
usare solventi **Basici**

Sistematica dei composti acidi di Brønsted

[Composti che contengono un frammento E-O-H (protone acido)]

1. Acquo-complexi, in cui il protone acido è legato a molecole d'acqua che coordinano un metallo (tipicamente) di transizione.



come in :



2. Idrossocidi, in cui il protone acido sta su un gruppo OH
NON *adiacente* a gruppi *osso* (E=O)

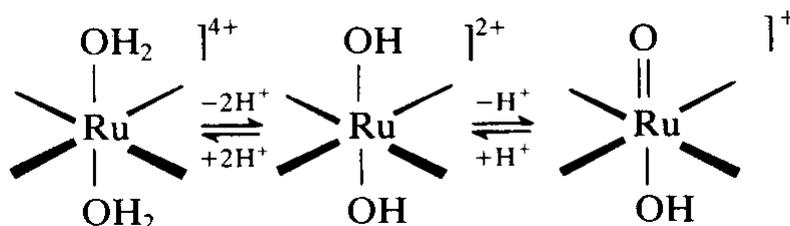


3. Ossoacidi, in cui il protone acido sta su un gruppo OH
adiacente a gruppi *osso* (E=O)

Esempio : acido solforico H_2SO_4



Le tre classi possono essere pensate come stadi successivi di **deprotonazione**:



Acquo-complexi : tipici per metalli di transizione d in **bassi** stati di ossidazione
Ossoacidi : tipici per non-metalli e per metalli di transizione in **alti** stati di ossidazione

ACQUO-COMPLESSI

La variazione di acidità negli **acquo-complessi** dipende da :

- carica del metallo centrale
- grado di covalenza del legame M-OH

Modello elettrostatico

La pK_a (in fase gassosa) di un acquo-complesso dipende dal lavoro necessario per portare un protone a distanza infinita a partire dalla sua posizione naturale $[r(M-O) + d(H_2O)]$

$$\Delta G \propto \xi = z^2/(r+d)$$

I cationi che stanno sulla retta sono ben descritti dal modello elettrostatico
(Alcalini + Alcalino-terrosi)

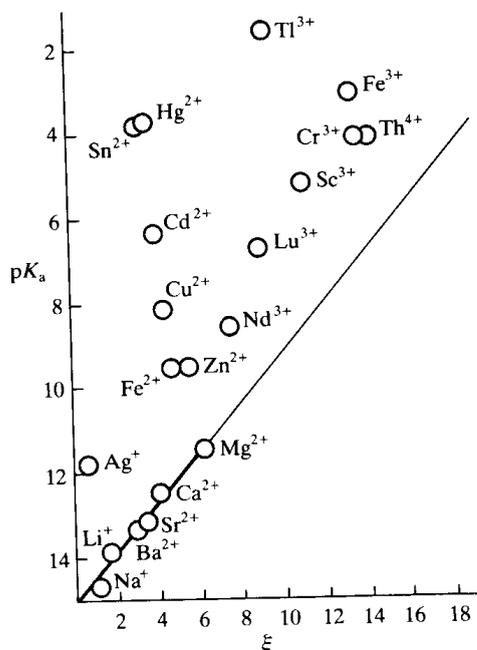


Fig. 5.4 The correlation between acidity constant and electrostatic parameter ξ of aqua ions. Note that only hard ions with low charge follow the correlation; all others are more acidic than the correlation suggests.

Molti altri mostrano $pK_a(\text{reali}) < pK_a(\text{modello elettrostatico})$, dimostrando una efficace acidità aggiuntiva, ovvero :

La carica positiva centrale è parzialmente delocalizzata anche sugli atomi di O connessi (modello parzialmente covalente)

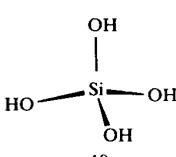
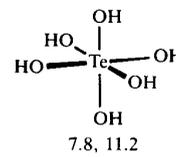
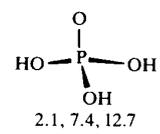
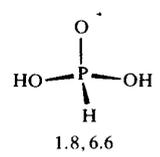
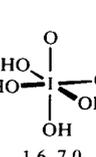
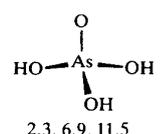
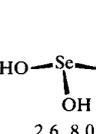
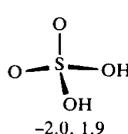
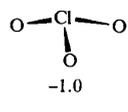
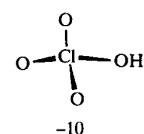
quindi $r_{(\text{eff})} < r(M-O)$ e $\xi_{(\text{eff})} > \xi$
(modello elettrostatico)

In particolare, per ioni ad alta carica, soprattutto di post-transizione, non possono essere descritti dal semplice modello elettrostatico !

SEMPLICI OSSOACIDI

I più semplici sono ossiacidi mononucleari: H_2CO_3 , HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4

Table 5.4. The structures and acidity constants of oxoacids*

$p=0$	$p=1$	$p=2$	$p=3$
$\text{HO}-\text{Cl}$ 7.2  10  7.8, 11.2	$\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ 3.6  2.1, 7.4, 12.7  2.0  1.8, 6.6  1.6, 7.0  2.3, 6.9, 11.5  2.6, 8.0	$\text{O}=\text{N}(\text{OH})-\text{O}$ -1.4  -2.0, 1.9  -1.0	 -10

* Numbers are successive $\text{p}K_a$ values.

Ossiacidi con atomo centrale planare ($\approx sp^2$) solo per II periodo !

Ossiacidi sostituiti : al posto di un gruppo $-\text{OH}$, presentano gruppi isoelettronici, come $-\text{F}$, $-\text{NH}_2$, CH_3 , etc.

Non cambia lo stato di ossidazione dell'eteroatomo centrale

Acido fluosolforico : $\text{O}_2\text{SF}(\text{OH})$ più acido di $\text{O}_2\text{S}(\text{OH})_2$
 Acido amminosolforico : $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)(\text{OH})$ meno acido di $\text{O}_2\text{S}(\text{OH})_2$
 Acido **metilsulfonico** : $\text{O}_2\text{S}(\text{CH}_3)(\text{OH})$ (poco) meno acido di $\text{O}_2\text{S}(\text{OH})_2$

Sostituzione di $-\text{OH}$ con $-\text{H}$ (non più acido !)

Acido fosforico : H_3PO_4 ($\text{O}=\text{P}(\text{OH})_3$) fosforoso : H_3PO_3 ($\text{O}=\text{P}(\text{OH})_2(\text{H})$)
 $\text{P(V)} \rightarrow \text{P(III)}$

Cambia lo stato di ossidazione dell'eteroatomo centrale

Sostituzione di $\text{O}=\text{E}$ con S : Acido solforico: $\text{O}_2\text{S}(\text{OH})_2$ Acido **tiosolforico**:
 $\text{OS}_2(\text{OH})_2$

Ossoacidi : Regole di Pauling

1. Per un ossoacido di formula : $O_pE(OH)_q$, $pK_a = 8 - 5p (\pm 1)$

Idrossiacidi neutri (senza $E=O$) hanno $p=0$, $pK_a \approx 8$
 $Cl-OH$ pK_a 7.2 ; $Si(OH)_4$ pK_a 10 $Te(OH)_6$ pK_a 7.8 ;

Ossoacidi con $p=1$, $pK_a \approx 3$

H_2CO_3 pK_a 3.6; H_3PO_4 pK_a 3.1 $HClO_2$ pK_a 2.0

Ossoacidi con $p=2$, $pK_a \approx -2$

H_2SO_4 pK_a -2.0 HNO_3 pK_a -1.4

2. Acidi poliprotici ($q>1$) hanno pK_a successive maggiori di 5 unità/trasferimento di protone

H_2SO_4 pK_a -2.0 ; HSO_4^- pK_a +1.9
 Per l'acido fosforico, H_3PO_4 $pK_a(1,2,3) = 2.1, 7.4, 12.7$
 Per l'acido arsenico, H_3AsO_4 $pK_a(1,2,3) = 2.3, 6.9, 11.5$

Anomalie strutturali

Spesso si cita, per H_2CO_3 , una pK_a 6.4 (**Pauling » 3**)

E' H_2CO_3 veramente meno acido di quanto previsto ?

In acqua, esiste l'equilibrio: $CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons OC(OH)_2(aq)$ $pK = 1.5$

si forma solo circa l'1% di H_2CO_3 ed il resto 99% è sotto forma di CO_2 !

Tenendo conto di questo equilibrio, $pK_a (H_2CO_3) = 3.6$

Per l'acido solforoso, H_2SO_3 , $pK_{a1} = 1.8$ (**Pauling » 3**)

E' H_2SO_3 veramente più acido di quanto previsto ?

In acqua, esiste l'equilibrio :

$SO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons OS(OH)_2(aq)$ $pK \approx 9$

+ altri numerosi equilibri, che formano $S_2O_5^{2-}$ e composti con legami S-H

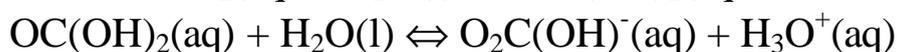
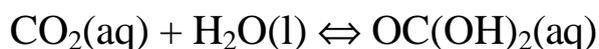
OSSIDI ANIDRI

Alcuni ossidi anidri sono solubili in acqua ma non reagiscono con essa :

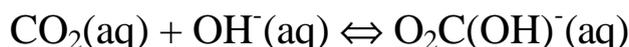


Molti però reagiscono, ma in modo diverso :

Ossidi acidi : ossidi (degli elementi *p*) che in acqua generano *ossoacidi*

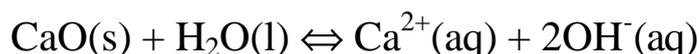


oppure che sono in grado di reagire con basi acquose :

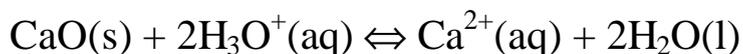


Sono tipicamente **covalenti**

Ossidi basici : ossidi (degli elementi *s* e *d*) che in acqua generano OH^-



oppure che sono in grado di reagire con acidi acquosi :



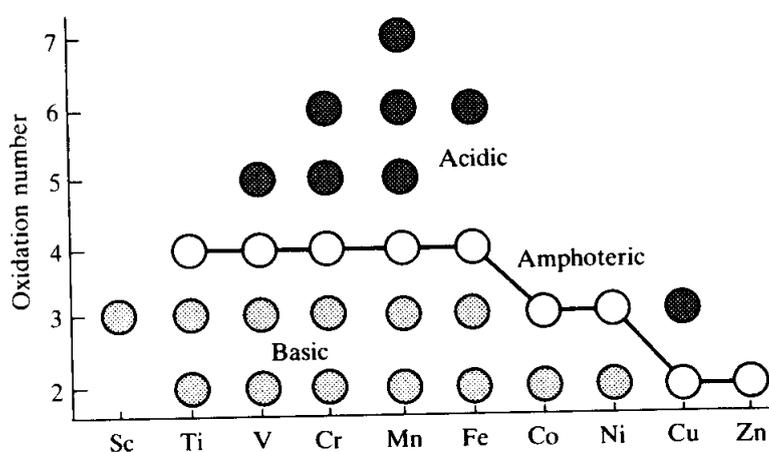
Sono tipicamente **ionici**

Ossidi anfoteri : sono capaci di reagire sia con acidi che con basi



Ossidi anfoteri sono : BeO , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , TiO_2 , ZnO , V_2O_5 , **SnO_2** , **As_2O_5**

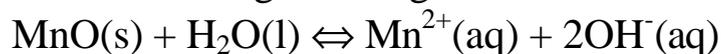
Per gli elementi della transizione *d*,



alto numero di ossidazione significa legame **covalente** ossido acido



basso numero di ossidazione significa legame **ionico** ossido basico



numero di ossidazione **intermedio** : ossido anfotero

MnO_2 (chimica complessa, soggetta a *redox*)

Policondensazione e formazione di complessi con gruppi E-O-E

Al crescere del pH, molti ossidi **basici o anfoteri** formano *grappoli* molecolari più o meno estesi : *condensazione*



E' possibile policondensare ossidi **acidi** per diminuzione del pH :



Favorite dalla diminuzione della carica media su ciascun eteroatomo

Si formano dapprima oligomeri, ed in seguito, polimeri :
silicati nel terreno, **polifosfati** nei detersivi, **oligofosfati** nelle cellule

Polimerizzazione di acquoioni a policationi :

Ioni dei metalli *alcalini* non danno policondensazione

Ioni dei metalli di transizione *d* danno tipicamente polimeri colloidali (gel)

Aumentando il pH, si spostano a destra gli equilibri :

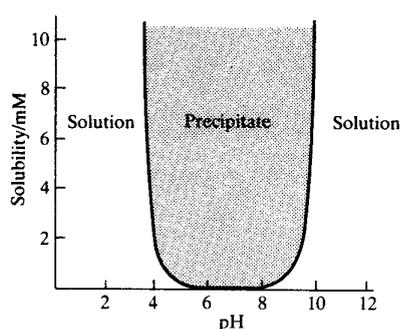
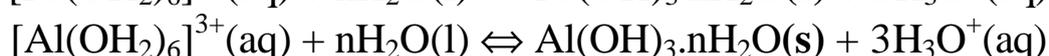
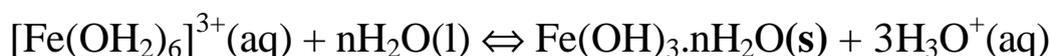
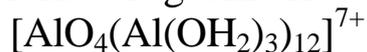


Fig. 5.8 The variation of the solubility of Al_2O_3 with pH, expressed as total concentration of Al (s). In the extreme acid region the Al is present as $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$. In the extreme basic region it is present as $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

A pH intermedi,
 esistono però specie diverse :

Fe(III) : monomeri, dimeri e oligomeri fino a 90 atomi di Fe^{III} -ottaedrico

Al(III) preferisce la geometria tetraedrica :



$$\text{carica} / n(\text{Al}) = 7/13 = 0.54$$

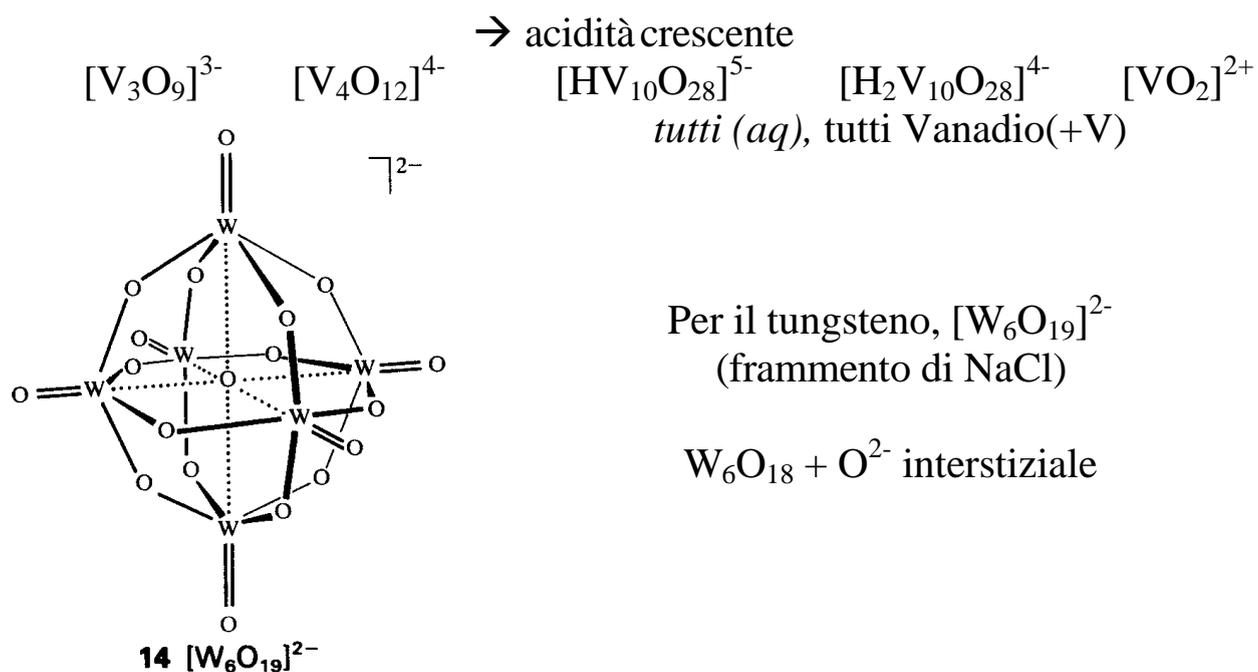
A pH alti, $[\text{Al}(\text{OH})_3 \text{ idrato}](\text{s})$ si scioglie a dare $[\text{Al}(\text{OH})_4]^- (\text{aq})$

Isopolianioni

$V_2O_5(s)$ in basi forti acquose dà $[VO_4]^{3-}(aq)$ incolore, analogo a $[PO_4]^{3-}$

Diminuendo gradualmente il pH, la soluzione diventa arancione, poi rossa.

Si hanno una serie di condensazioni ed idrolisi che danno :



Eteropolianioni : isopolianioni sostituiti

Esempio : $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ blu scuro, usato nell'analisi qualitativa del fosfato

