

Reazioni in soluzione acquosa

Equazioni ioniche e molecolari

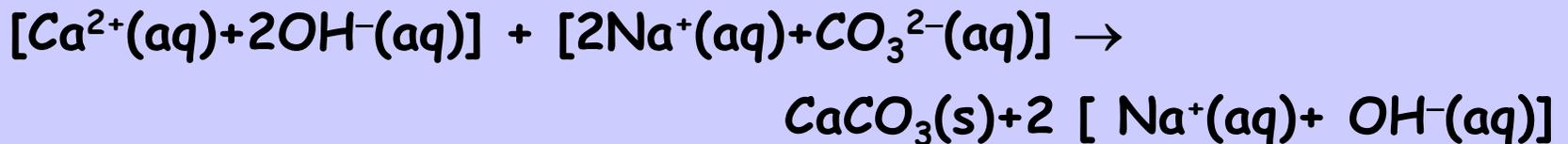
Consideriamo la seguente reazione:



Essa è scritta come **equazione molecolare** anche se in realtà in soluzione le sostanze esistono come ioni:



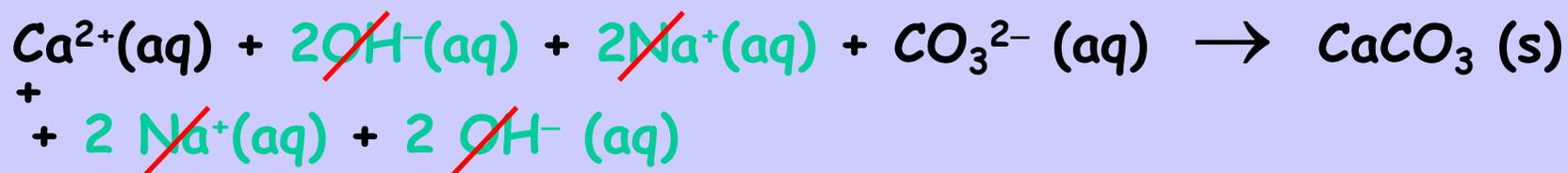
L'equazione precedente sarebbe quindi scritta più realisticamente in forma di **equazione ionica**:



in cui tutti gli elettroliti sono scritti come ioni (aq) e solo i non elettroliti sono scritti in forma molecolare

In particolare vanno scritti in forma molecolare composti ionici insolubili (CaCO_3 (s)); sostanze molecolari non, o molto poco, ionizzabili (H_2O (l)); e sostanze gassose (H_2 (g))

In un'equazione ionica alcuni ioni compaiono in entrambi i membri e non prendono parte alla reazione.

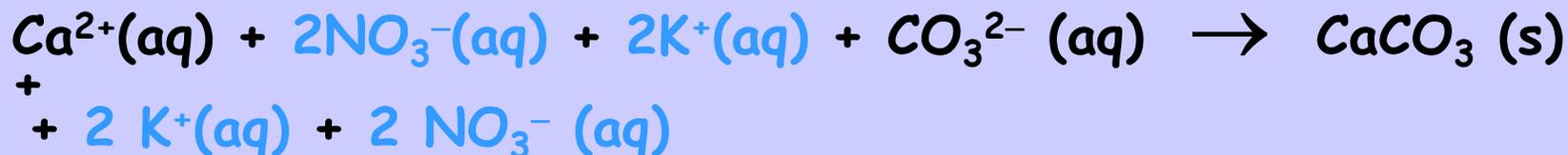


Essi sono noti come **ioni spettatori** e possono essere eliminati per dare la **reazione ionica netta**:



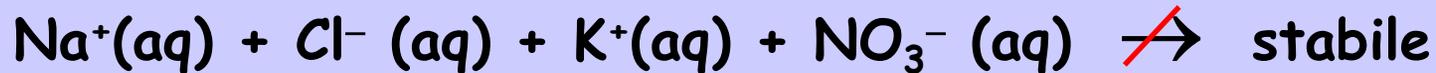
che evidenzia la parte essenziale della reazione.

Ad esempio due qualsiasi composti ionici contenenti uno ioni Ca^{2+} e l'altro ioni CO_3^{2-} danno la stessa reazione ionica netta:



Reazioni in soluzione acquosa

Quando si mescolano due composti ionici solubili in acqua si ottiene una soluzione contenente i quattro ioni che in genere rimane stabile

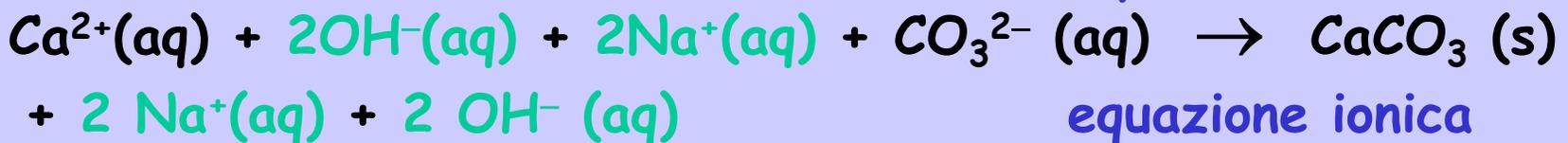


Affinchè fra questi ioni si possa avere una reazione, due di essi devono reagire per dare un composto non-elettrolita che può essere rimosso dalla soluzione.

Vi sono tre possibili reazioni di questo genere:

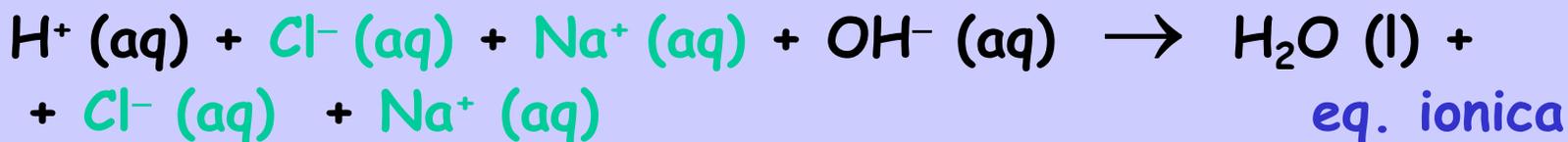
Reazioni di precipitazione:

Due ioni reagiscono per dare un composto ionico non solubile:



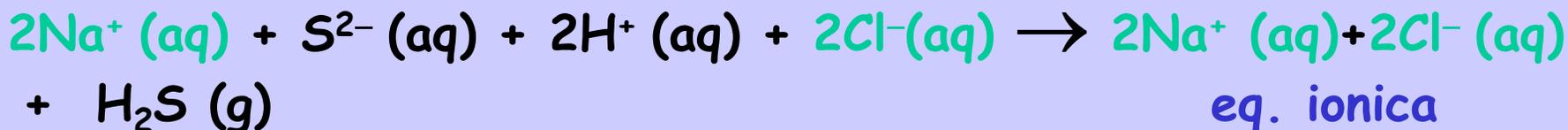
Reazioni di neutralizzazione:

Due degli ioni sono H^+ e OH^- che reagiscono per dare H_2O :



Reazioni con formazione di gas:

Due degli ioni reagiscono per dare un composto molecolare gassoso che evolve dalla soluzione:



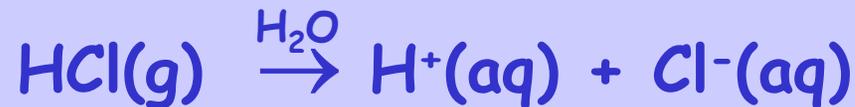
TEORIE ACIDO-BASE

Acidi e basi sono sostanze note da molto tempo e diverse classificazioni sono state fatte nel corso del tempo in base alle loro proprietà. Qui discuteremo le tre moderne teorie acido-base nell'ordine in cui sono state proposte.

Teoria di Arrhenius

Arrhenius fu il primo a proporre una teoria acido-base a partire dal comportamento di queste sostanze in acqua.

Un **acido** è una sostanza che, sciolta in acqua, provoca un aumento della concentrazione degli ioni H^+ .



Una **base** è una sostanza che, sciolta in acqua, provoca un aumento della concentrazione degli ioni OH^- .



La **neutralizzazione** di HCl e NaOH si rappresenta con l'equazione ionica:



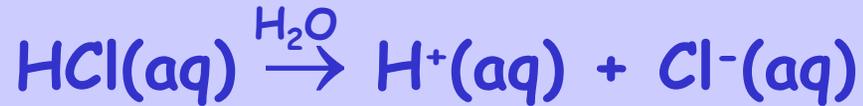
o con l'equazione ionica netta:



Una reazione di neutralizzazione implica quindi la combinazione di ioni idrogeno e idrossido per formare acqua.

Arrhenius distinse poi gli acidi e le basi a seconda della loro forza.

Un **acido forte** è una sostanza che in acqua si ionizza completamente per dare ioni H^+ (es. HCl):



Una **base forte** è una sostanza che in acqua si ionizza completamente per dare ioni OH^- (es. NaOH):



Acidi e basi deboli non sono completamente ionizzati in soluzione ma danno luogo ad un equilibrio



Acido acetico

Nonostante i suoi primi successi e la sua utilità la teoria di Arrhenius ha dei limiti.

Il primo problema è di natura formale ed emerse dopo i primi studi sull'atomo. Lo ione H^+ è un protone semplice e non può esistere in acqua come tale, ma solo legato ad una molecola di acqua sottoforma di ione H_3O^+ in cui lo ione H^+ è legato tramite un legame dativo ad un doppietto dell'ossigeno dell'acqua. Questo può essere facilmente preso in considerazione:



Inoltre la teoria di Arrhenius è limitata a soluzioni acquose e non considera basiche sostanze che non contengono ioni OH^- (ad esempio NH_3).

Teoria di Brønsted e Lowry (1923)

Le reazioni acido-base sono considerate come reazioni di trasferimento protonico.

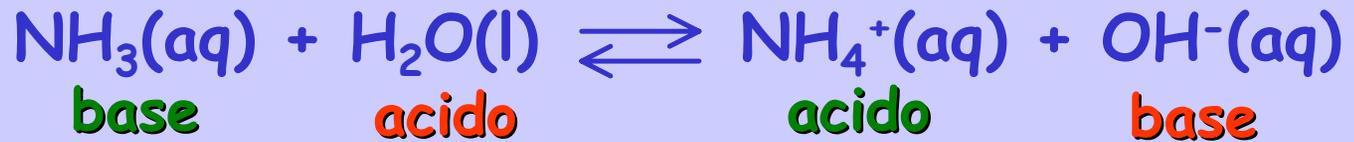
Un **acido** è una specie che **dona** un protone

Una **base** è una specie che **accetta** un protone

Secondo questa teoria la ionizzazione di HCl in acqua è vista come il trasferimento di un protone da HCl ad H₂O:



Analogamente una base posta in acqua accetta un protone dall'acqua liberando ioni OH^- .



NH_3 accetta un protone dall'acqua ed è quindi una base mentre H_2O cede il protone ed è un acido.

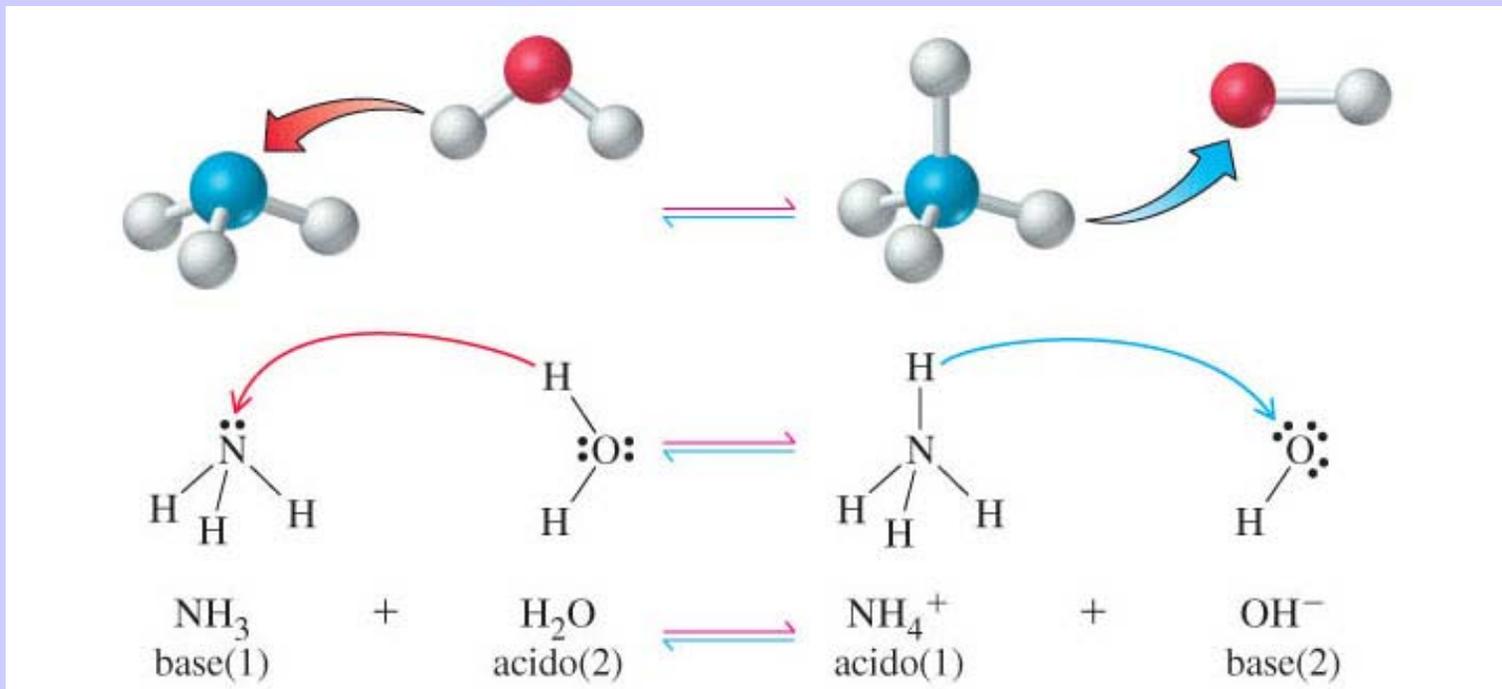
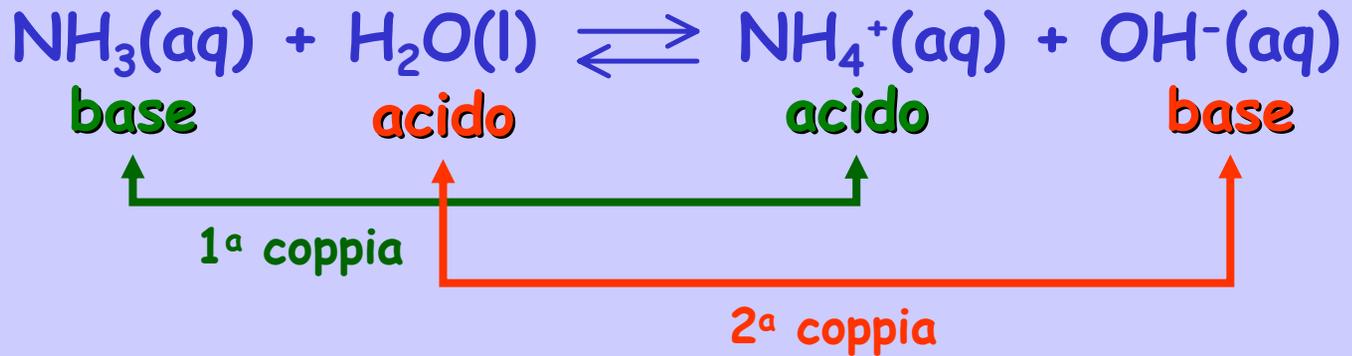
Nella reazione inversa NH_4^+ cede il protone ad OH^- ed è quindi un acido mentre OH^- è una base perché accetta il protone.

Specie che differiscono solo per un protone, quali $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ o $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$, costituiscono una coppia coniugata acido-base.

Ad esempio NH_3 è una base, ma una volta accettato il protone diventa NH_4^+ , una specie che è capace di cedere il protone ed è quindi un acido.

NH_4^+ è l'acido coniugato della base NH_3 e NH_3 è la base coniugata dell'acido NH_4^+ : insieme costituiscono la coppia coniugata acido-base $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$. Un discorso analogo vale per $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$.

Una reazione acido-base è quindi caratterizzata da **due** coppie coniugate acido-base:



Una specie può comportarsi da acido o da base a seconda della specie con cui viene fatta reagire. Ad esempio H_2O si comporta da base con HCl (accetta un protone formando H_3O^+), ma si comporta da acido con NH_3 (cede il protone formando H_3O^+). Specie di questo tipo, che possono agire sia come acido che come base in dipendenza dell'altro reagente, vengono dette **anfiprotiche** (o anfotere).

La teoria di Brønsted e Lowry è più generale della teoria di Arrhenius. In particolare:

- Una base è una sostanza che accetta protoni (OH^- , che secondo Arrhenius una sostanza deve necessariamente possedere per essere una base, è solo un esempio di base)
- Acidi e basi possono essere sia sostanze molecolari sia ioni
- Possiamo avere solventi diversi dall'acqua
- Alcune sostanze possono agire da acido o da base a seconda della specie con cui reagiscono

Forza relativa di acidi e basi

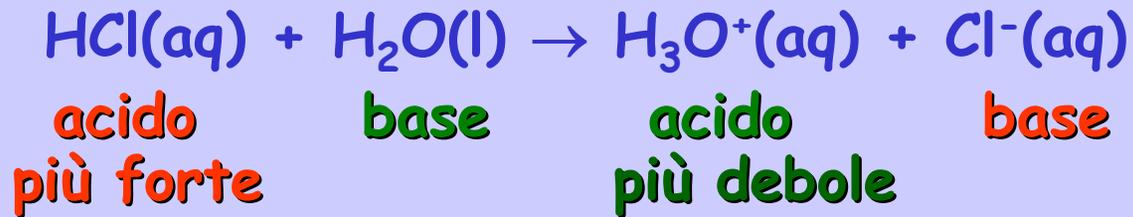
La forza relativa di un acido (o di una base) può essere considerata in funzione della loro tendenza a perdere (accettare) un protone. Gli acidi più forti sono quelli che perdono più facilmente i loro protoni. Analogamente le basi più forti sono quelle che accettano un protone più facilmente.

Un **acido forte** è una sostanza che in acqua è completamente ionizzato:

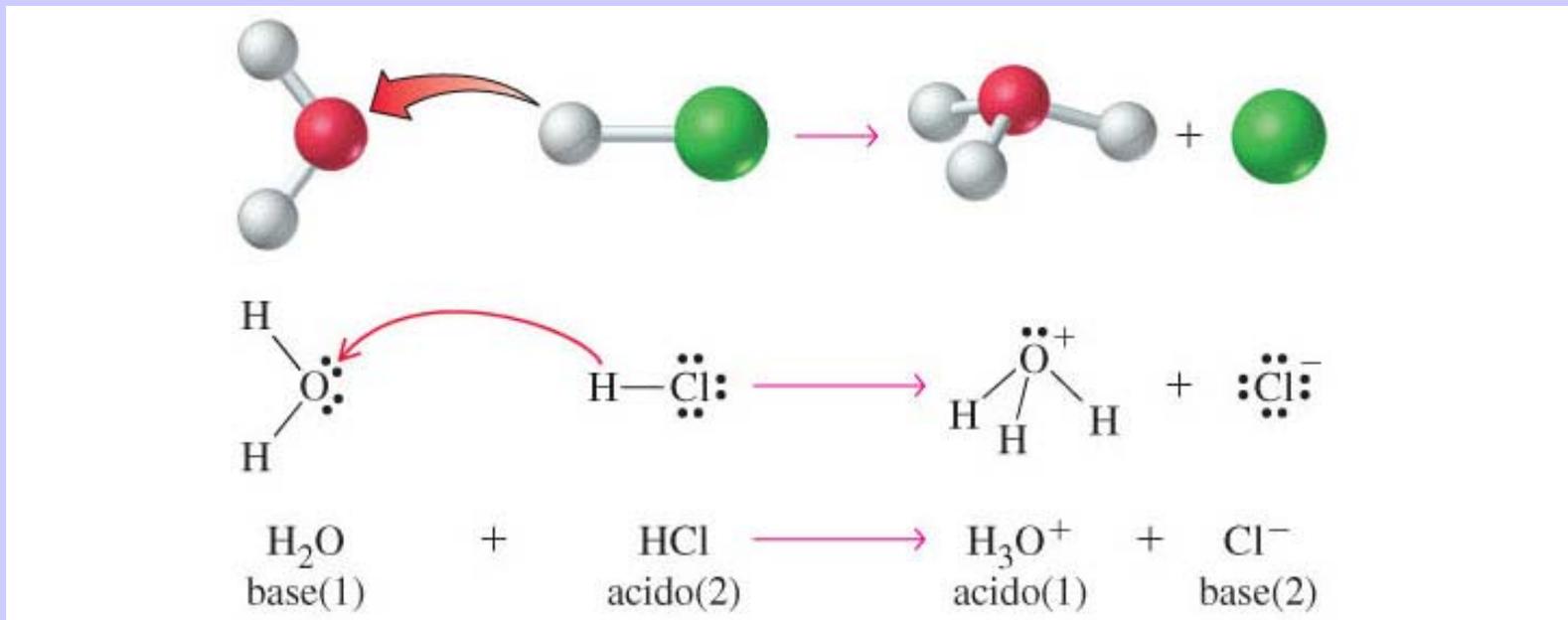


La reazione è spostata completamente verso destra, per cui l'acido cloridrico è un acido forte.

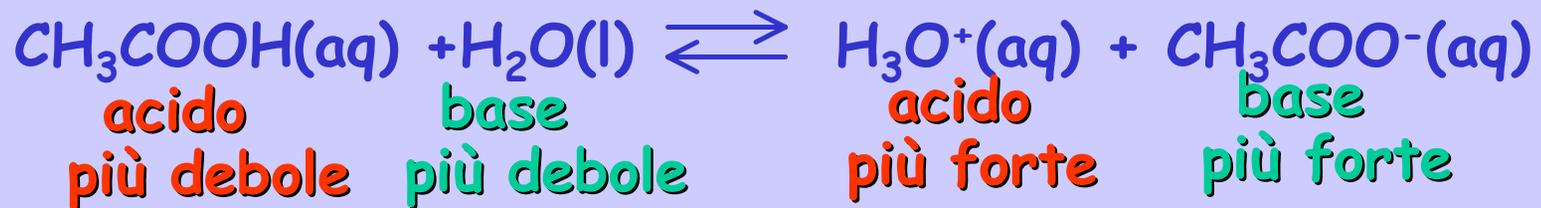
La reazione inversa, in cui lo ione Cl^- agisce come base accettando un protone dall'acido H_3O^+ , non avviene perché lo ione Cl^- è una base estremamente debole.



Questa reazione si può considerare anche in funzione della forza relativa tra HCl e H₃O⁺. HCl cede il protone più facilmente di H₃O⁺ ed è quindi un acido più forte e la reazione è spostata verso destra.

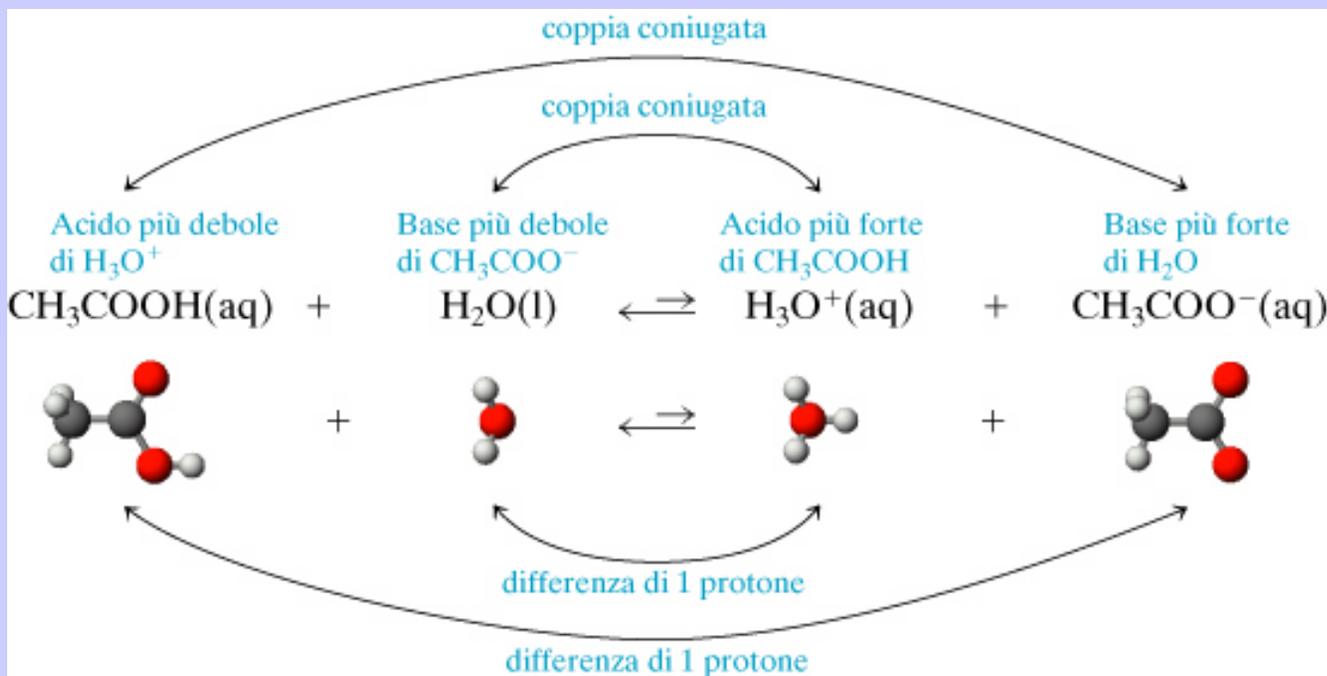


Se consideriamo la ionizzazione dell'acido acetico:



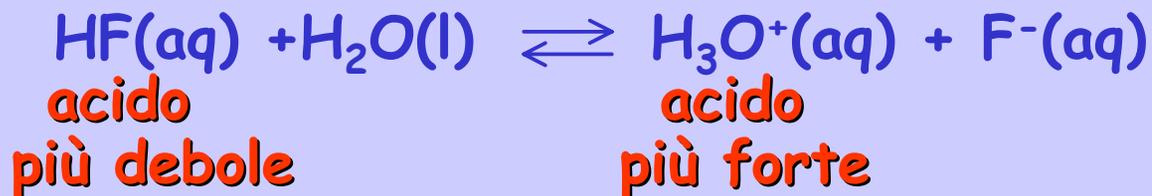
Sperimentalmente si vede che solo l'1% delle molecole di CH_3COOH sono ionizzate, quindi l'acido acetico è un acido debole.

La reazione è un equilibrio spostato verso sinistra (verso i reagenti), dove troviamo l'acido e la base più deboli.



In generale in una reazione acido-base la reazione è spostata nella direzione dal più forte al più debole membro della coppia coniugata acido-base.

Se consideriamo la ionizzazione dell'acido fluoridrico:



Qui solo il 3% delle molecole di HF sono ionizzate. Questo vuol dire che HF è un acido più debole di H_3O^+ , ma è più forte di CH_3COOH . F^- , la base coniugata di HF, è una base più forte di H_2O , ma più debole di CH_3COO^- .

In base ai dati precedenti possiamo stabilire la seguente scala di acidità:



Si può quindi scrivere la seguente tabella

TABLE 17.1 Relative Strengths of Some Common Brønsted–Lowry Acid and Bases

Acid		Conjugate Base	
Perchloric acid	HClO_4	Perchlorate ion	ClO_4^-
Hydroiodic acid	HI	Iodide ion	I^-
Hydrobromic acid	HBr	Bromide ion	Br^-
Hydrochloric acid	HCl	Chloride ion	Cl^-
Sulfuric acid	H_2SO_4	Hydrogen sulfate ion	HSO_4^-
Nitric acid	HNO_3	Nitrate ion	NO_3^-
Hydronium ion ^a	H_3O^+	Water ^a	H_2O
Hydrogen sulfate ion	HSO_4^-	Sulfate ion	SO_4^{2-}
Nitrous acid	HNO_2	Nitrite ion	NO_2^-
Acetic acid	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	Acetate ion	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$
Carbonic acid	H_2CO_3	Hydrogen carbonate ion	HCO_3^-
Ammonium ion	NH_4^+	Ammonia	NH_3
Hydrogen carbonate ion	HCO_3^-	Carbonate ion	CO_3^{2-}
Water	H_2O	Hydroxide ion	OH^-
Methanol	CH_3OH	Methoxide ion	CH_3O^-
Ammonia	NH_3	Amide ion	NH_2^-

^aThe hydronium ion–water combination refers to the ease with which a proton is passed from one water molecule to another; that is, $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$

In realtà nella tabella HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HBr , HI e HClO_4 sono tutti acidi forti (=completamente dissociati in acqua) ed è quindi evidente che per stabilire la forza relativa di questi acidi occorre procedere diversamente da quanto fatto in precedenza.

Gli acidi precedenti, sciolti in acqua, sono tutti ionizzati al 100%, ma se usiamo un solvente meno basico dell'acqua (come, ad esempio, un acido debole, come l'acido acetico) si può notare una differenza.

Per esempio né HCl, né HI sono completamente ionizzati, ma si trova che HI è ionizzato in percentuale maggiore rispetto ad HCl ed è quindi un acido più forte.

Poiché per gli acidi forti la forza in acqua sembra essere la stessa si parla di effetto livellante dell'acqua sugli acidi forti.

Forza degli acidi e struttura molecolare

Abbiamo finora valutato la forza degli acidi in maniera empirica. Possiamo però in alcuni casi correlare la forza relativa di una serie di acidi alla loro struttura molecolare. La forza di un acido dipende dalla facilità con cui il protone H^+ è rimosso da legame $X-H$ nella specie acida.

I fattori che determinano le forze relative degli acidi sono principalmente due:

- La polarità del legame $X-H$:



Più il legame è polarizzato (con la carica positiva sull'idrogeno) maggiore è la polarità del legame.

- La forza del legame $X-H$ con cui il protone è legato ad X che a sua volta dipende dalle dimensioni dell'atomo X : più grande è l'atomo più debole è il legame e quindi maggiore è l'acidità.

Consideriamo una serie di acidi binari HX formati dagli elementi del gruppo VII A, il cui ordine di acidità è



L'elettronegatività degli elementi X diminuisce lungo il gruppo e quindi la polarità di H-X aumenta. Nonostante questo le dimensioni di X aumentano ed è questo secondo fattore a prevalere. Questo vale anche per gli idracidi formati dagli elementi del VI e V gruppo.

Andando invece da sinistra a destra lungo un periodo l'elettronegatività aumenta mentre le dimensioni diminuiscono, benchè di poco. In questo caso è il fattore polarità a prevalere e l'acidità degli idracidi H_nX aumenta da sinistra a destra lungo un periodo:



Gli ossiacidi hanno una struttura del tipo:



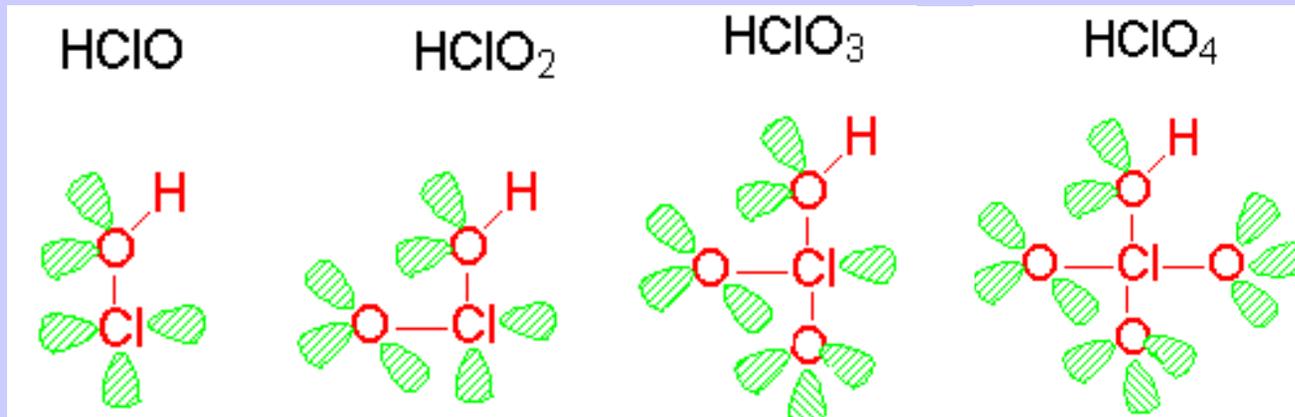
in cui l'atomo Y è spesso legato ad altri atomi di ossigeno o gruppi OH, come, ad esempio HClO_4 o H_2SO_4 .

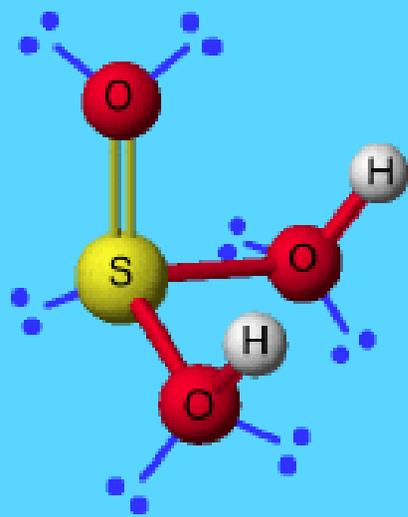
In questo caso è solo la polarità del legame O-H a determinare l'acidità e questa aumenta con l'elettronegatività di Y.

Ad esempio:

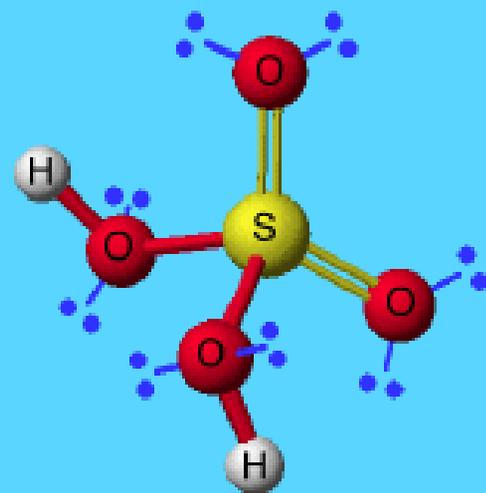


Inoltre in una serie di ossiacidi di tipo $(\text{OH})_m\text{YO}_n$ l'acidità aumenta all'aumentare al numero n di atomi di ossigeno (molto elettronegativo) legati ad Y.





Sulfurous Acid, H_2SO_3



Sulfuric Acid, H_2SO_4

Consideriamo ora la forza relativa di un acido poliprotico (che può perdere più di un protone) e dei suoi anioni acidi corrispondenti.

Ad esempio H_2SO_4 si ionizza per dare un protone e HSO_4^- , che a sua volta può ulteriormente dissociarsi per dare un altro protone e SO_4^{2-} . HSO_4^- è un acido perché può donare un protone, tuttavia, a causa della carica negativa dello ione che tende ad attrarre il protone, la sua acidità è minore di H_2SO_4 :



La forza di un acido poliprotico e dei suoi anioni diminuisce con l'aumentare della carica negativa

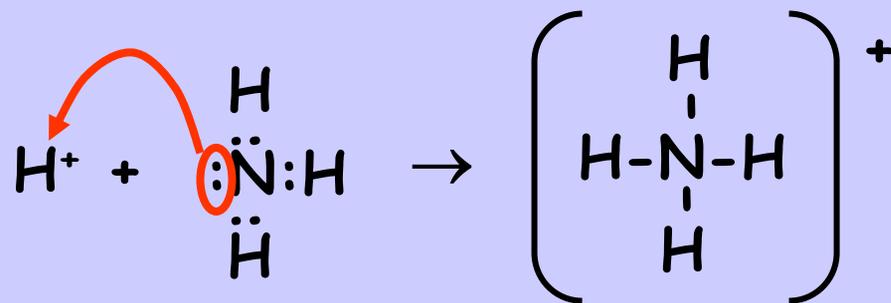
Teoria di Lewis

Spiega perché alcune reazioni hanno proprietà acido-base pur non avendo idrogeni. Nella teoria di Lewis le reazioni acido-base hanno come protagonista la messa in condivisione di una coppia di elettroni solitari.

Un **acido di Lewis** è una specie che può formare un legame covalente accettando una coppia di elettroni da un'altra specie.

Una **base di Lewis** è una specie che può formare un legame covalente donando una coppia di elettroni ad un'altra specie.

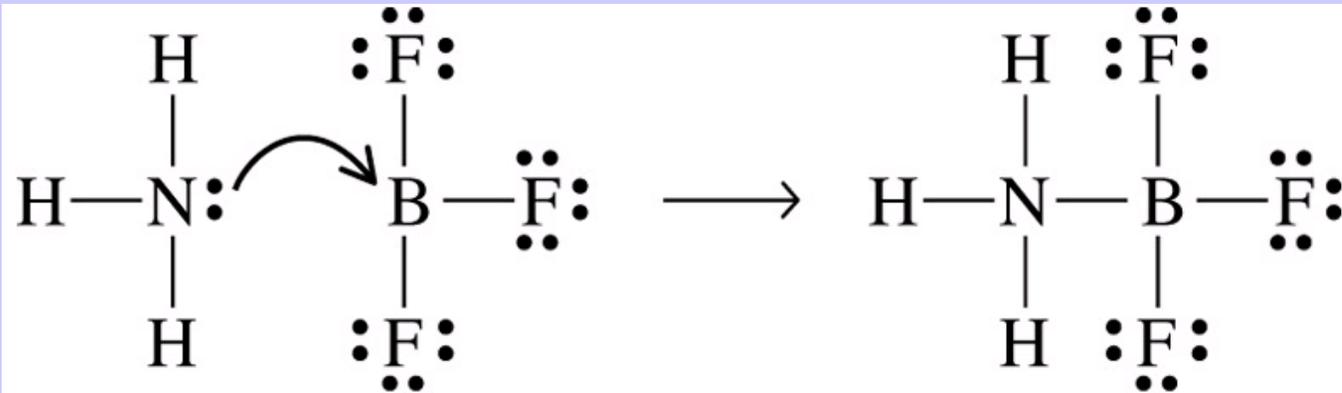
Esempio:



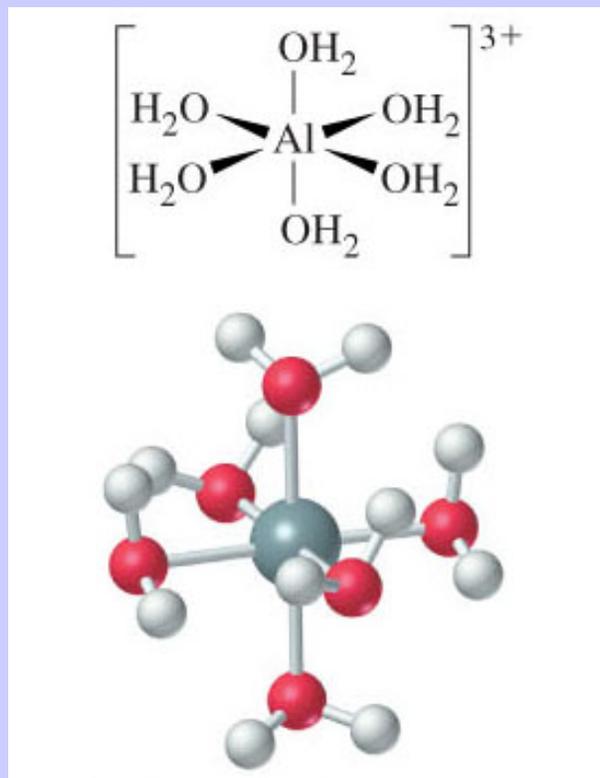
Accettore
di una
coppia di
elettroni

Donatore
di una
coppia di
elettroni

Anche reazioni senza trasferimento protonico possono essere classificate come reazioni acido-base secondo Lewis



Tipici acidi di Lewis sono ioni metallici con almeno un orbitale vuoto a bassa energia, come Ag^+ , Al^{3+} , ecc



Tipiche basi di Lewis sono specie con un doppietto elettronico disponibile come NH_3 , H_2O , O^{2-} , ecc