

Equilibrio acido-base

La teoria di Brønsted e Lowry

Secondo la teoria di Arrhenius, gli acidi e le basi vengono classificati in base alla loro capacità di liberare in acqua rispettivamente ioni H^+ e ioni OH^- . Si conoscono però molte reazioni che avvengono in solventi diversi dall'acqua o addirittura in assenza di solvente e che hanno comunque tutte le caratteristiche delle reazioni acido-base.

Consideriamo per esempio la reazione dell'acido cloridrico gassoso con un'altra sostanza gassosa, l'ammoniaca:



Il prodotto della reazione è il cloruro di ammonio, cioè un composto ionico costituito da ioni NH_4^+ e ioni Cl^- (**figura 1**); ciò si spiega ammettendo che ogni molecola di ammoniaca riesca a strappare uno ione H^+ a una molecola di HCl formando appunto uno ione ammonio (**figura 2**). In questa situazione, anche in assenza di acqua, le molecole di acido cloridrico liberano ioni H^+ e li cedono alle molecole di ammoniaca.

Sulla base di questo esempio si può capire la definizione di acido e di base proposta nel 1923 dal chimico danese J. Brønsted e quasi contemporaneamente dal chimico inglese T. Lowry, conosciuta oggi come *teoria di Brønsted e Lowry*.

Si definiscono **acidi** tutte le specie chimiche che cedono protoni; si chiamano **basi** le specie chimiche che acquistano protoni.

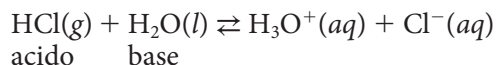
Ovviamente hanno carattere acido le sostanze nelle cui molecole è presente almeno un atomo di idrogeno che deve essere legato con un atomo più elettronegativo: solo in presenza di un legame covalente polarizzato infatti l'atomo di idrogeno può lasciare il suo elettrone di legame e staccarsi appunto come protone. Gli acidi possono essere rappresentati con la formula generica **HA**.

Viceversa, perché una sostanza possa comportarsi da base essa deve possedere un atomo con almeno una coppia di elettroni non impegnata in legami: in questo modo si può formare un legame covalente dativo con lo ione H^+ . Le basi vengono quindi rappresentate con la formula generica **:B**.

Una prima osservazione importante che deriva direttamente dalla nuova definizione di acidi e basi è che sono tali solamente se agiscono in coppia.

Una specie chimica manifesta le sue proprietà acide solo se si trova in presenza di un'altra specie chimica che si comporta da base; pertanto tutte le reazioni acido-base consistono nel trasferimento di un protone dall'acido alla base.

Secondo la teoria di Brønsted e Lowry l' HCl è un acido perché sciogliendosi in acqua cede un protone all'acqua stessa:



In questo caso la molecola di acqua si comporta da base perché l'atomo di ossigeno possiede la coppia di elettroni necessaria per formare il legame covalente dativo con lo ione H^+ formando lo ione idronio H_3O^+ .



Figura 1

L'acido cloridrico e l'ammoniaca che si liberano allo stato gassoso dalle rispettive soluzioni concentrate reagiscono tra loro formando un composto ionico, NH_4Cl , che costituisce la parte solida dei fumi bianchi.

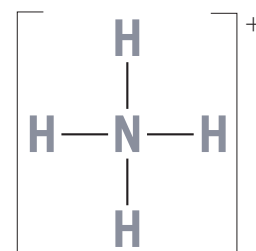
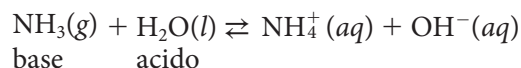


Figura 2

Il doppietto di elettroni sull'atomo di azoto può formare un legame dativo con lo ione H^+ che è senza elettroni: la carica positiva non è più localizzata ma si distribuisce su tutta la superficie dello ione.

In base alla teoria di Brønsted e Lowry siamo in grado di giustificare anche la basicità delle soluzioni acquose di ammoniaca; gli ioni ossidrile si formano perché la molecola di acqua si comporta da acido nei confronti di quella di NH_3 e cede a questa un protone:

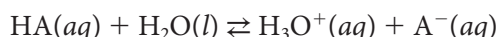


La costante di equilibrio e la forza degli acidi e delle basi

Come abbiamo detto nel capitolo 8, gli acidi e le basi possono essere classificati in base alla loro forza, cioè alla loro capacità di ionizzarsi o dissociarsi più o meno completamente in acqua.

Le reazioni acido-base che ci interessano di più hanno luogo proprio in acqua, e sono reazioni che raggiungono uno stato di equilibrio: ora siamo in grado di stabilire la forza con cui i diversi acidi trasferiscono protoni all'acqua in base al grado di avanzamento della reazione diretta.

Prendiamo in considerazione l'equazione dell'equilibrio di ionizzazione di un generico acido HA in soluzione acquosa.



Se escludiamo l'acqua, l'espressione della costante di equilibrio, chiamata **costante di ionizzazione acida** (K_a) è la seguente:

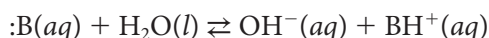
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Tenendo presente l'espressione di K_a , si può affermare che maggiore è il valore di K_a maggiore è la concentrazione delle specie prodotte, H_3O^+ e A^- , e ciò significa che è molto grande il numero di molecole di HA che si ionizzano. Pertanto il valore di K_a indica la *forza dell'acido*, cioè la sua capacità di cedere protoni all'acqua.

In generale, un acido è tanto più forte quanto maggiore è la sua tendenza a cedere un protone all'acqua, cioè quanto più alto è il valore della sua K_a .

Gli *acidi forti* (come per esempio HCl e HNO_3) non presentano valori di K_a in quanto il loro equilibrio è tutto spostato a destra verso i prodotti. Invece gli *acidi deboli* si possono appunto distinguere in base al valore di K_a . Per esempio l'acido borico ($K_a = 7,3 \cdot 10^{-10}$) è un acido più debole dell'acido acetico ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

Un ragionamento analogo si può fare in relazione alle sostanze basiche.



La forza di una base viene espressa dalla **costante di ionizzazione basica** (K_b).

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{BH}^+]}{[:\text{B}]}$$

In generale, una base è tanto più forte quanto maggiore è la sua tendenza ad acquistare un protone dall'acqua, cioè quanto più è alto il suo valore di K_b .

La base più forte è lo ione OH^- ($K_b = 55$) mentre l'ammoniaca ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$) è una base debole e l'anilina ($K_b = 4,3 \cdot 10^{-10}$) è una base ancora più debole.