

ZANICHELLI

Simonetta Klein

Il racconto della chimica e della Terra

ZANICHELLI

Capitolo 25

Gli acidi e le basi

ZANICHELLI

Sommario

1. Le definizioni di acido e di base
2. La forza degli acidi e delle basi e il pH
3. La misura dell'acidità e della basicità

La definizione di acido e di base

Gli **acidi** erano noti a Egizi e Greci, mentre le prime **basi** si trovano nominate negli scritti medievali.

Oggi acidi e basi sono usati comunemente per l'alimentazione e per l'igiene. Sono acidi i prodotti anticalcare e il succo di limone, mentre sono basici i detersivi e l'ammoniaca.

Acidi e basi sono stati descritti e caratterizzati nel tempo con varie definizioni.

La definizione di acido e di base

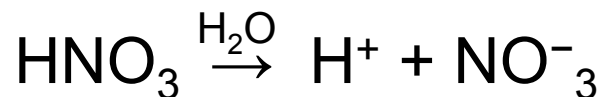
Nell'800 il chimico **Arrhenius** formulò la prima definizione moderna di acidi e basi sulla base degli studi sulla conducibilità elettrica delle soluzioni elettrolitiche.

Egli definì **acido** una sostanza che in acqua libera ioni H^+ (protoni), mentre una **base** è una sostanza che libera ioni OH^- (ioni idrossido).

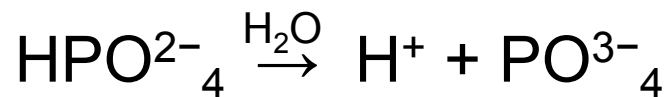
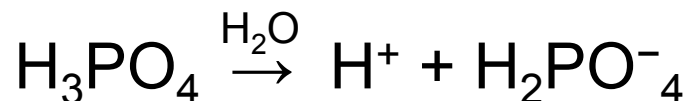
La definizione di acido e di base

Ossiacidi e **idracidi** si chiamano così perché in acqua liberano ioni H^+ .

Acidi che possono cedere un solo protone sono detti **monoprotici**.

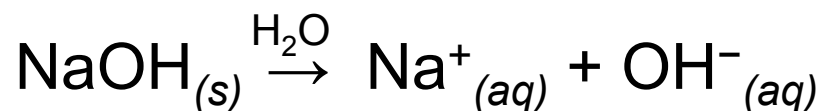


Gli acidi che hanno due o più protoni e possono subire ionizzazioni successive sono **poliprotici**.



La definizione di acido e di base

Gli **idrossidi** dei metalli alcalini e alcalino terrosi in acqua si dissociano liberando OH^- .



Le basi che possono cedere un solo ione OH^- sono dette **monoacide**.

Le basi che possiedono due o più ioni OH^- sono dette **poliacide**.

La definizione di acido e di base

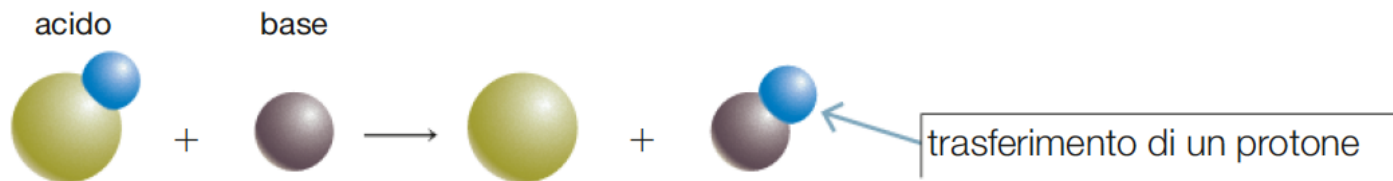
La definizione di Arrhenius non si adatta a tutte le basi. Per esempio l'ammoniaca NH_3 non possiede OH^- , ma ha un comportamento decisamente basico.

Nei primi del 1900, **Brønsted** e **Lowry**, indipendentemente l'uno dall'altro, proposero una nuova definizione.

La definizione di acido e di base

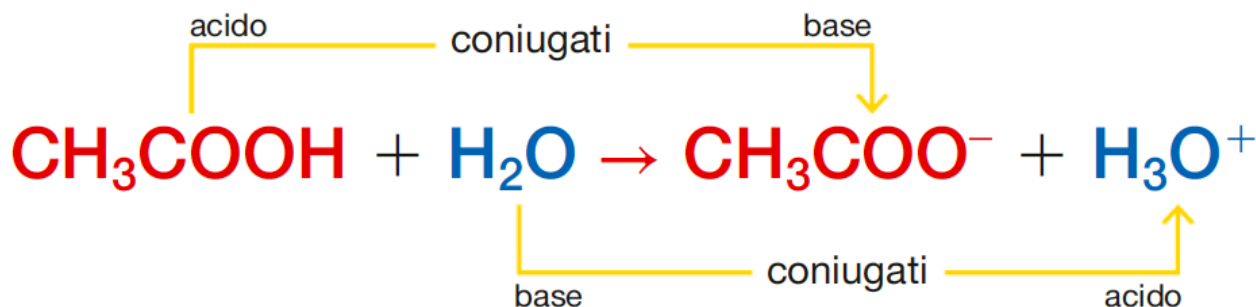
Secondo la definizione di Brønsted e Lowry: **acido** è una specie chimica che può cedere uno ione H^+ a un'altra sostanza, **base** è una specie che può acquistare un protone da un acido.

Una sostanza si può comportare da acido/base solo in presenza di un'altra sostanza in grado di accettare/donare un protone.

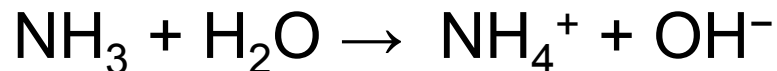


La definizione di acido e di base

Due specie che differiscono per un protone costituiscono una **coppia coniugata acido/base**.



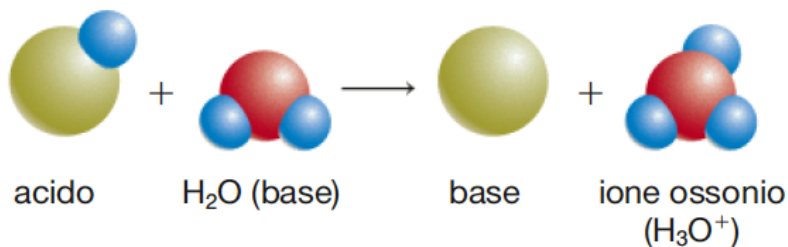
Secondo Brønsted e Lowry, l'ammoniaca è una base: disciolta in acqua reagisce con essa catturando uno ione idrogeno e liberando OH^- .



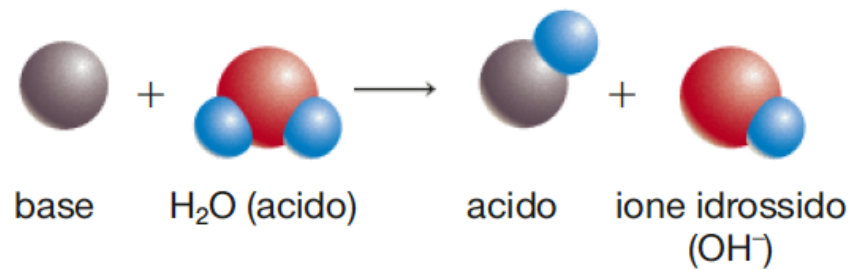
La definizione di acido e di base

Le sostanze che, come l'acqua, possono manifestare un comportamento sia acido che basico sono dette **anfotere**.

L'acqua con gli acidi si comporta da base perché accetta un protone.



L'acqua con le basi si comporta da acido perché cede un protone.



La definizione di acido e di base

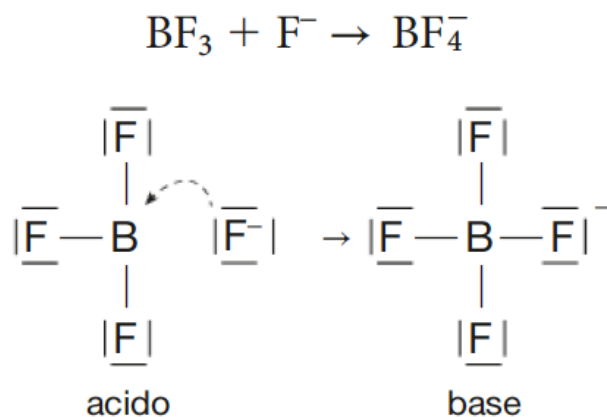
Quasi nello stesso periodo **Lewis** enunciò una definizione di acido e base ancora più ampia.

Un **acido** è una qualsiasi sostanza capace di accettare una coppia di elettroni di non legame da un'altra specie chimica.

Una **base** è una sostanza capace di donare una coppia di elettroni di non legame a un'altra specie chimica, con la formazione di un legame dativo.

La definizione di acido e di base

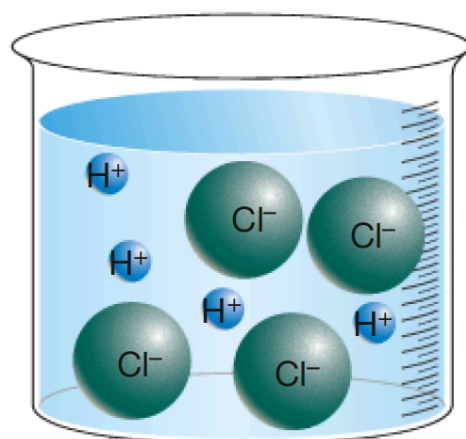
Con questa definizione, possono dirsi acide sostanze come BF_3 :



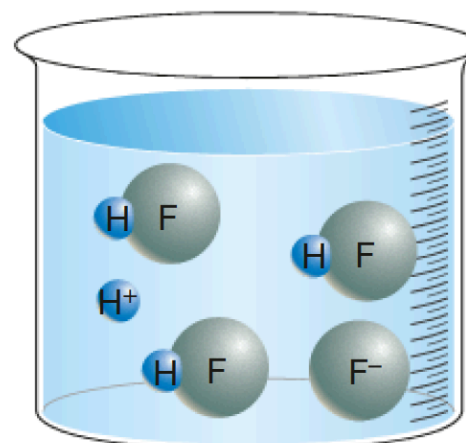
Le specie chimiche che si comportano da acidi di Lewis sono reagenti **elettrofili**, quelle che si comportano da basi di Lewis sono reagenti **nucleofili**.

La forza degli acidi e delle basi e il pH

Gli **acidi** si distinguono in forti, medi e deboli in base alla loro capacità di protonare l'acqua.



Acido forte (come HCl): la maggior parte delle molecole è ionizzata.

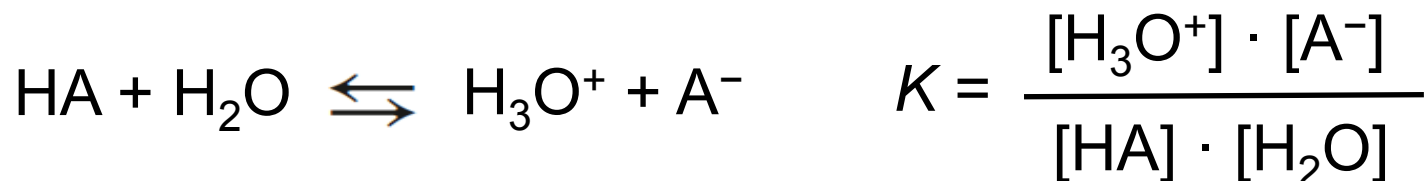


Acido debole (come HF): la maggior parte delle molecole non è ionizzata.

La forza degli acidi e delle basi e il pH

La forza di un acido è ricavabile dal valore della costante di equilibrio.

Per un generico acido HA in acqua:



La concentrazione molare dell'acqua si può considerare costante e si omette dall'espressione della **costante di ionizzazione acida K_a** .

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

La forza degli acidi e delle basi e il pH

Sono **acidi forti** gli acidi con K_a maggiore di 10^3 . In acqua sono completamente ionizzati, quindi le loro soluzioni acquose contengono soltanto ioni A^- e H_3O^+ .

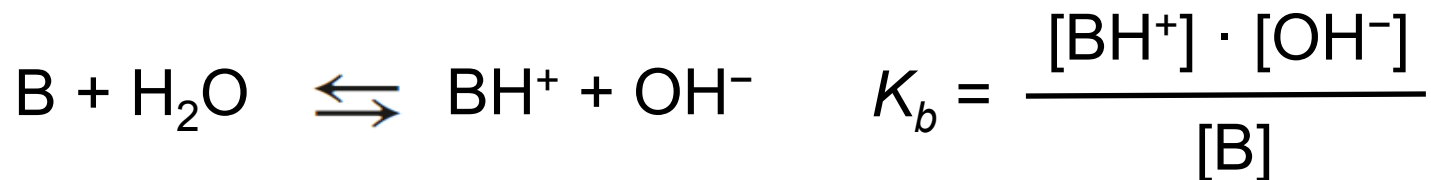
Gli **acidi deboli** sono gli acidi con K_a minore di 10^{-3} . In acqua sono perlopiù non dissociati. Le loro soluzioni acquose contengono prevalentemente molecole AH.

Gli acidi con K_a compresa fra 10^3 e 10^{-3} sono detti **acidi intermedi** o **medio-deboli** e le loro soluzioni contengono sia AH che A^- e H_3O^+ .

La forza degli acidi e delle basi e il pH

Più un acido è forte, più alto è il valore di K_a e più la sua base coniugata è debole.

Allo stesso modo, la forza di una **base** esprime la sua capacità di catturare un protone dell'acqua. Per una base generica:



Dove K_b è la **costante di ionizzazione basica**, che definisce la forza della base.

La forza degli acidi e delle basi e il pH

Più è alto il valore di K_b più la base è forte e di conseguenza più debole è il suo acido coniugato.

La relazione fra le costanti di equilibrio di un acido e della sua base coniugata è espressa dalla relazione:

$$\frac{K_a}{K_b} = K_w$$

K_w è la costante di equilibrio della dissociazione dell'acqua (**prodotto ionico dell'acqua**) ed è pari a 10^{-14} a 298 K.



La forza degli acidi e delle basi e il pH

Se in acqua non vi sono altre sostanze disciolte le concentrazioni di $[H^+]$ e $[OH^-]$ sono uguali tra loro e pari a 10^{-7} , in modo da dare come prodotto 10^{-14} .

$$10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14} = K_w$$

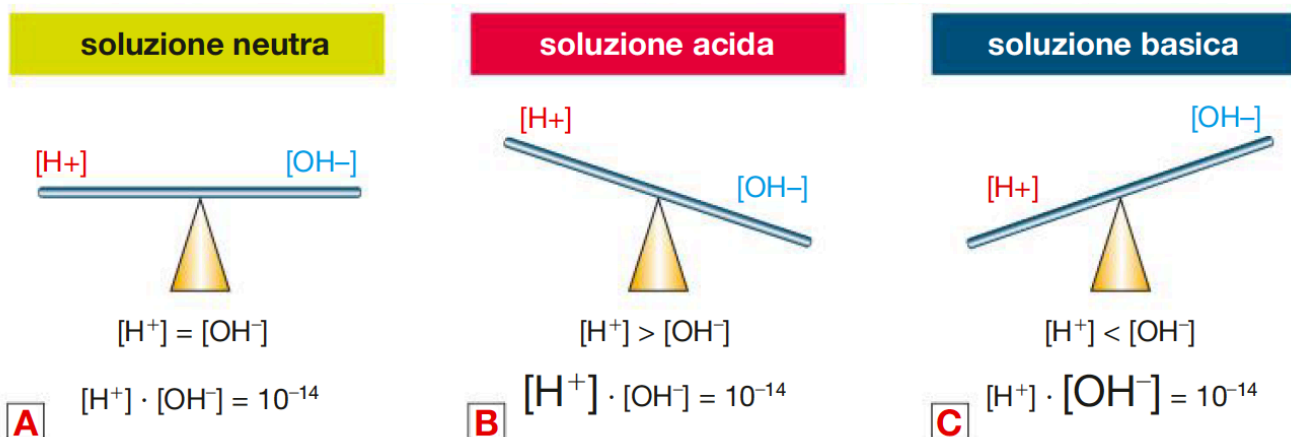
Come ogni costante di equilibrio K_w varia solo con la temperatura: anche nel caso di soluti disciolti, il valore del prodotto ionico resta immutato.

In tutte le soluzioni acquose la molarità di H^+ e quella di OH^- sono inversamente proporzionali e il loro rapporto è pari a 10^{-14} a 298K.

La forza degli acidi e delle basi e il pH

Sono **neutre** le soluzioni in cui la molarità di H^+ è uguale a quella di OH^- e sono entrambe 10^{-7} .

Sono **acide** le soluzioni in cui la molarità di H^+ è maggiore di quella di OH^- , sono **basiche** o alcaline quelle in cui avviene l'opposto.



La forza degli acidi e delle basi e il pH

Il **pH** di una soluzione è il logaritmo decimale cambiato di segno della concentrazione degli ioni H^+ .

$$pH = -\log_{10} [H^+]$$

In una soluzione **neutra** $[H^+] = 10^{-7}$ perciò il $pH = 7$.

Al di sopra e al di sotto di tale valore si trovano rispettivamente le basi e gli acidi.

La forza degli acidi e delle basi e il pH

È stata elaborata una scala del pH che indica l'acidità o la basicità di una soluzione:

- $\text{pH} < 7$ soluzioni **acide**
- $\text{pH} = 7$ soluzioni **neutre**
- $\text{pH} > 7$ soluzioni **basiche**

Ne consegue che il pH diminuisce all'aumentare dell'acidità di una soluzione, mentre aumenta con l'aumentare della basicità.

La forza degli acidi e delle basi e il pH

Per ogni soluzione si può definire un pOH:

$$\text{pOH} = -\log_{10} [\text{OH}^-]$$

Poiché in ogni soluzione acquosa

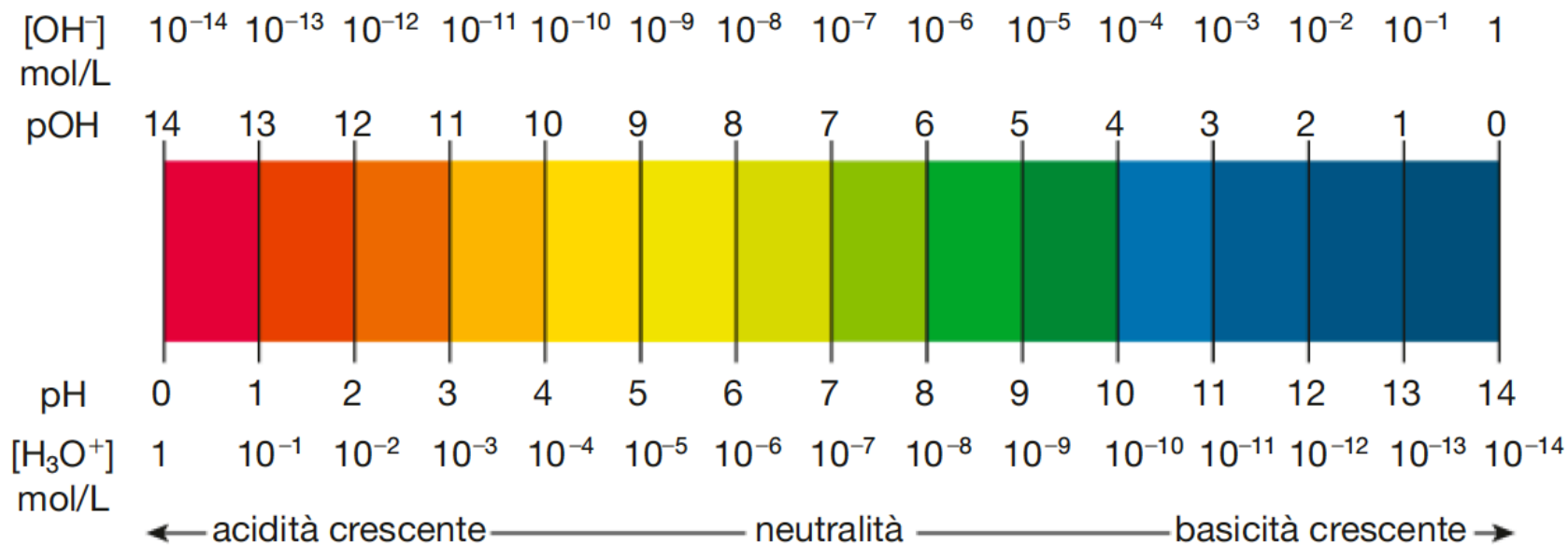
$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

allora:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

La forza degli acidi e delle basi e il pH

La scala cromatica si riferisce alle diverse colorazioni assunte dall'indicatore universale.



La forza degli acidi e delle basi e il pH

Il pH di una soluzione si può calcolare determinando la concentrazione degli H^+ presenti.

Consideriamo un **acido forte monoprotico** come HCl.



L'equilibrio di ionizzazione è tutto spostato verso destra e per ogni molecola di HCl è rilasciato uno ione idrogeno. Si può ricavare la concentrazione di H^+ direttamente dalla concentrazione dell'acido C_a .

$$[H^+] = C_a$$

La forza degli acidi e delle basi e il pH

Il pH di un acido forte monoprotico si ricava dalla concentrazione iniziale dell'acido:

$$\text{pH} = -\log C_a$$

Per una **base forte monoacida** con concentrazione C_b si può seguire un ragionamento analogo ottenendo:

$$[\text{OH}^-] = C_b$$

$$\text{pOH} = -\log C_b$$

La forza degli acidi e delle basi e il pH

Un **acido debole** a contatto con l'acqua non si ionizza completamente.

All'equilibrio la concentrazione di H^+ sarà inferiore alla concentrazione iniziale dell'acido Ca .

Per calcolare il valore di pH occorre conoscere anche il valore della K_a .

Lo stesso ragionamento vale per le **basi deboli**.

La misura dell'acidità e della basicità

Il pH di una soluzione si può misurare con uno strumento detto **piaccametro**.

Un piaccametro è un elettrodo sensibile alle concentrazioni di H^+ e OH^- collegato a un misuratore di corrente elettrica.

Si immerge l'elettrodo nella soluzione e si legge il valore di pH su un display.

La misura dell'acidità e della basicità

Se si vuole conoscere se il pH è maggiore o minore di un certo valore si possono usare gli **indicatori colorimetrici** di pH.

Sono sostanze che in soluzione acquosa assumono un colore diverso a seconda che il pH sia superiore o inferiore a un certo valore limite detto **pH di viraggio**, tipico dell'indicatore.

Fenolftaleina



La misura dell'acidità e della basicità

Esistono delle cartine di **indicatore universale**: sottili rotoli di carta imbevuta di una miscela di indicatori con diversi pH di viraggio.

Immergendone un pezzetto in soluzione, la cartina assume un colore che varia con il pH e che può essere confrontato con una scala cromatica.



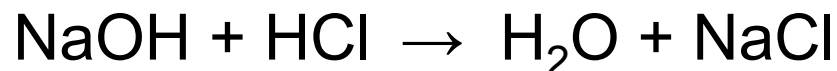
La misura dell'acidità e della basicità

Acidi e basi reagiscono tra loro neutralizzandosi, cioè annullando reciprocamente l'uno le proprietà acide/basiche dell'altro.

Le reazioni fra acidi e basi sono dette **neutralizzazioni** e i loro prodotti sono sali e acqua.

La misura dell'acidità e della basicità

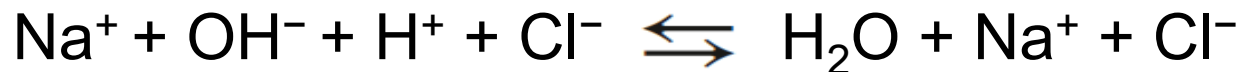
Nella reazione tra una base forte come NaOH e un acido forte come HCl:



NaOH e HCl in soluzione si dissociano:



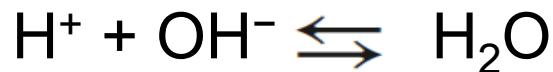
Unendo le due soluzioni si ha:



La misura dell'acidità e della basicità

Gli ioni Na^+ e Cl^- sono sia a destra che a sinistra dell'equazione, quindi non partecipano realmente alla reazione. Sono detti **ioni spettatori**.

Le sole specie che reagiscono sono H^+ e OH^- e sono quindi questi ioni gli unici responsabili della neutralizzazione:



La misura dell'acidità e della basicità

Questa espressione è l'inverso dell'equilibrio di ionizzazione dell'acqua.

L'acqua ha una costante di ionizzazione molto bassa, di conseguenza la sua inversa avrà una costante di equilibrio molto alta.

In pratica, in soluzione H^+ e OH^- si combinano fino al loro totale esaurimento (reazione spostata a destra).

La misura dell'acidità e della basicità

La **titolazione** è la misura della concentrazione di un soluto in una soluzione.

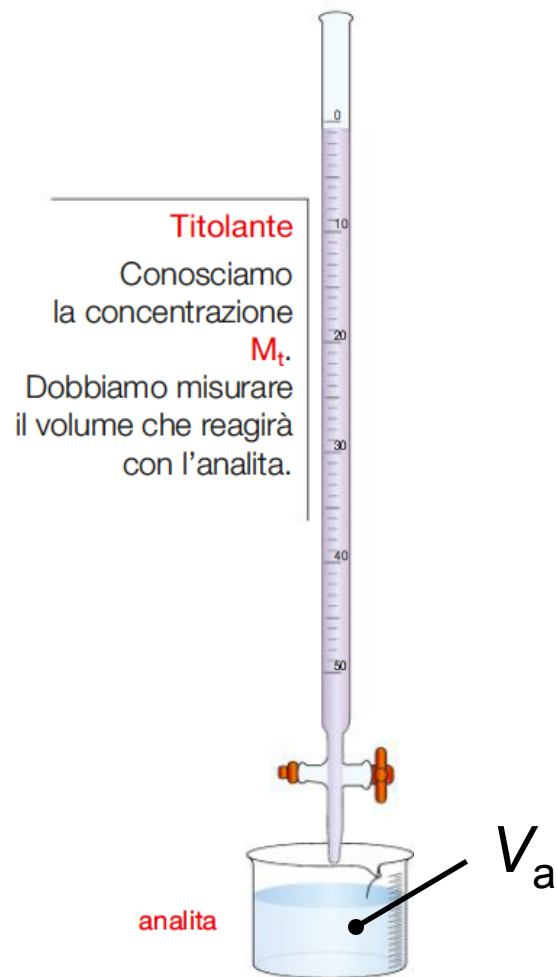
La **determinazione volumetrica** è una titolazione in cui una sostanza contenuta in un certo volume di soluzione a concentrazione incognita (**analita**) reagisce con un reagente disciolto in una seconda soluzione a concentrazione nota (**titolante**).

Così si può determinare il volume di titolante necessario per far reagire completamente l'analita e, in base alla stechiometria di reazione, ricavarne la concentrazione.

La misura dell'acidità e della basicità

Dal punto di vista pratico una determinazione volumetrica prevede alcuni passaggi:

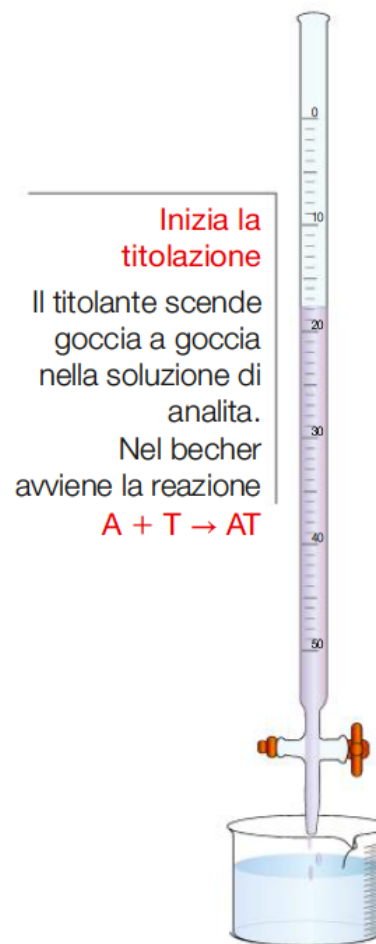
1. si misura con precisione il volume dell'analita V_a a concentrazione incognita
2. si prepara un titolante a concentrazione M_t nota, capace di reagire rapidamente e completamente con l'analita.



La misura dell'acidità e della basicità

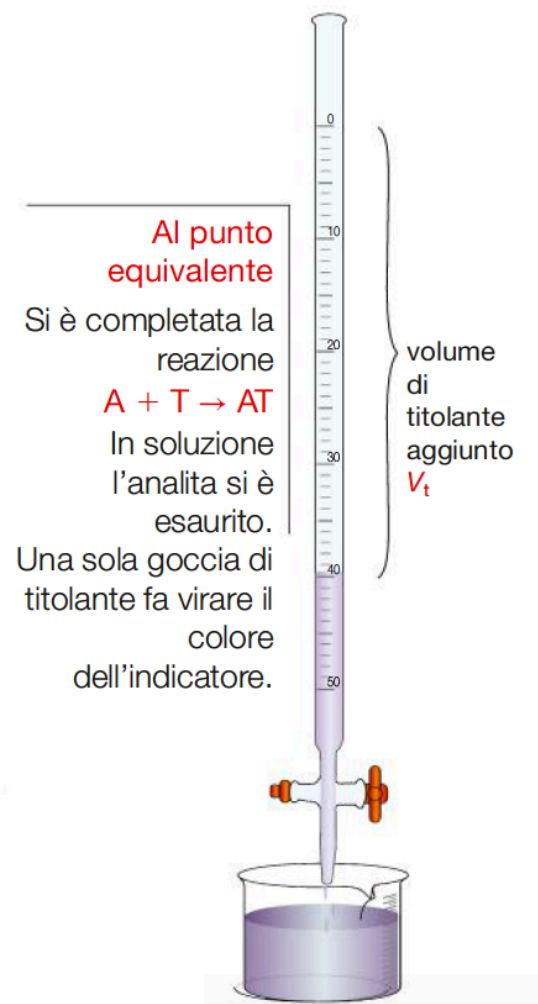
3. Si aggiunge a poco a poco il titolante alla soluzione incognita fin quando non si completa la reazione.

Per eseguire questa operazione si usa la **buretta**, un tubo di vetro graduato che termina ad un'estremità con un rubinetto.



La misura dell'acidità e della basicità

4. Al termine della reazione, segnalato dal viraggio dell'indicatore, si chiude il rubinetto e si misura il volume del titolante impiegato V_t .



La misura dell'acidità e della basicità

Le reazioni di neutralizzazione possono essere impiegate nelle determinazioni volumetriche.

La concentrazione incognita di una soluzione acida può essere determinata aggiungendo a poco a poco una base.

La misura dell'acidità e della basicità

Le soluzioni saline possono essere acide, basiche o neutre.

La capacità di una soluzione salina di variare il pH di una soluzione acquosa è detta **idrolisi salina**.

L'**idrolisi basica** è data dai sali i cui ioni negativi sono le basi coniugate di acidi deboli.

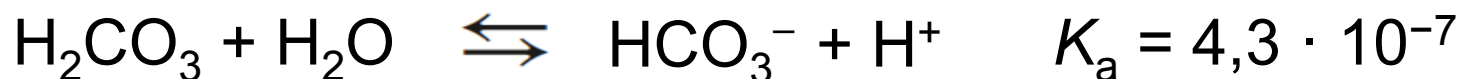
L'**idrolisi acida** è data da tutti i sali i cui ioni positivi sono gli acidi coniugati di basi deboli.

La misura dell'acidità e della basicità

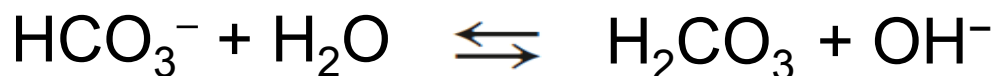
Il bicarbonato di sodio ha come ione negativo HCO_3^-



Lo ione bicarbonato è la base coniugata del debole acido carbonico:

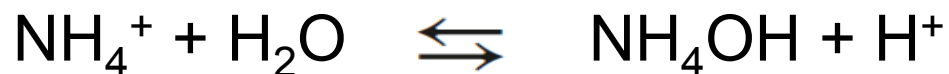


Di conseguenza HCO_3^- è abbastanza forte da catturare un protone dall'acqua:



La misura dell'acidità e della basicità

Il cloruro di ammonio NH_4Cl ha come ione positivo NH_4^+ , acido coniugato della base debole NH_4OH .



La misura dell'acidità e della basicità

Danno **idrolisi neutra**, e quindi non alterano il pH, i sali i cui ioni sono coniugati di acidi e basi forti.

B ⁺	A ⁻	pH della soluzione
È l'acido coniugato di una base forte	È la base coniugata di un acido forte	pH = 7 idrolisi neutra
È l'acido coniugato di una base forte	È la base coniugata di un acido debole	pH > 7 idrolisi basica
È l'acido coniugato di una base debole	È la base coniugata di un acido forte	pH < 7 idrolisi acida
È l'acido coniugato di una base debole	È la base coniugata di un acido debole	Il pH dipende da quale delle due specie prevale sull'altra

La misura dell'acidità e della basicità

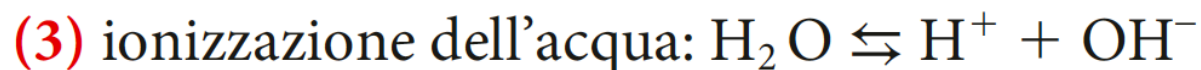
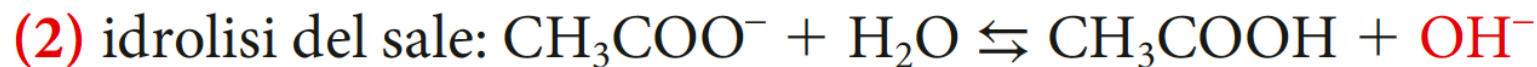
Quando una soluzione contiene sia un acido debole che un suo sale oppure una base debole e un suo sale si parla di **soluzione tampone**.

Le soluzioni tampone mantengono pressoché costante il pH per piccole aggiunte di acidi o di basi.

Una soluzione di acido acetico CH_3COOH e acetato di sodio $\text{Na}^+\text{CH}_3\text{COO}^-$ è una soluzione tampone.

La misura dell'acidità e della basicità

In soluzione si instaurano diversi equilibri:



Gli ioni H^+ liberati dall'acido possono neutralizzare le basi, mentre gli ioni OH^- derivanti all'idrolisi del sale possono neutralizzare gli acidi.