

ZANICHELLI

Giuseppe Valitutti

Marco Falasca

Patrizia Amadio

Lineamenti di chimica

ZANICHELLI

Capitolo 16

Acidi e basi si scambiano protoni

ZANICHELLI

Sommario

1. Le teorie sugli acidi e sulle basi
2. La teoria di Arrhenius
3. La teoria di Brønsted e Lowry
4. La teoria di Lewis
5. La ionizzazione dell'acqua
6. Il pH e la forza degli acidi e delle basi
7. Come calcolare il pH di soluzioni acide e basiche
8. La neutralizzazione: una reazione tra acidi e basi

Le teorie sugli acidi e sulle basi

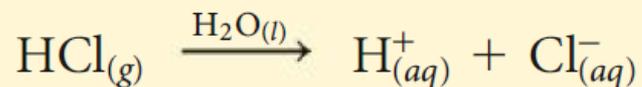
- 1660: Boyle descrive le proprietà di acidi e basi.
- 1787: Lavoisier ipotizza che gli acidi siano composti binari dell'ossigeno.
- 1811: Davy dimostra che l'elemento sempre presente negli acidi è l'idrogeno e non l'ossigeno.
- 1887: Arrhenius formula la prima *teoria su acidi e basi*.



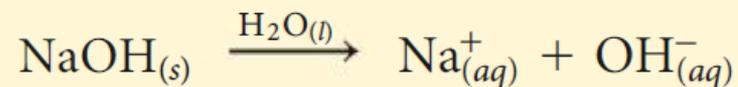
La teoria di Arrhenius

Teoria di Arrhenius (1887): un **acido** è una sostanza che, sciolta in acqua, **libera ioni H⁺**; una **base** è una sostanza che, sciolta in acqua, **libera ioni OH⁻**.

L'acido cloridrico, HCl, è un acido perché in acqua libera ioni H⁺:



L'idrossido di sodio, NaOH, è una base perché in acqua libera ioni OH⁻:



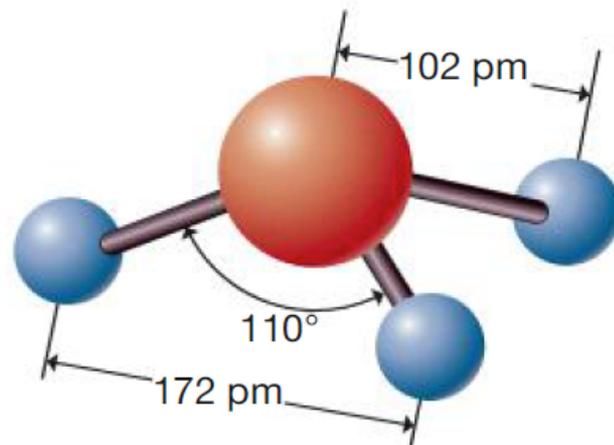
Un atomo di idrogeno → **acidi monoprotici** (HCl, HNO₃).

Più atomi di idrogeno → **acidi poliprotici** (H₂SO₄, H₃PO₄).

La teoria di Arrhenius

Nelle soluzioni acquose degli acidi non esistono ioni H^+ liberi, poiché si combinano istantaneamente con una molecola d'acqua con cui, attraverso un legame dativo, formano lo ione H_3O^+ , chiamato **ione idronio**.

Per semplicità, spesso si usa il simbolo $\text{H}^+_{(\text{aq})}$.



La teoria di Brønsted e Lowry

La teoria di Arrhenius è applicabile solo alle sostanze solubili in acqua e non spiega il comportamento basico di sostanze che non contengono gruppi OH^- , come l'ammoniaca NH_3 .

Nel 1922, Johannes N. Brønsted e Thomas M. Lowry, indipendentemente l'uno dall'altro, propongono una definizione più generale:

un **acido** è qualsiasi molecola o ione che può **donare un protone**; una **base** è qualsiasi molecola o ione che può **accettare un protone**.

La teoria di Brønsted e Lowry

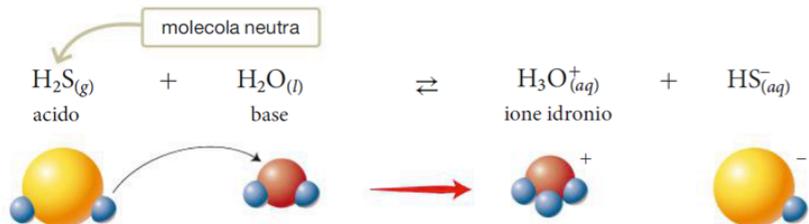
Un **donatore** di protoni è una qualsiasi specie che possiede atomi di idrogeno legati covalentemente ad altri atomi più elettronegativi.

Un **accettore** di protoni può essere qualsiasi molecola neutra o anione che abbia disponibile una coppia di elettroni.

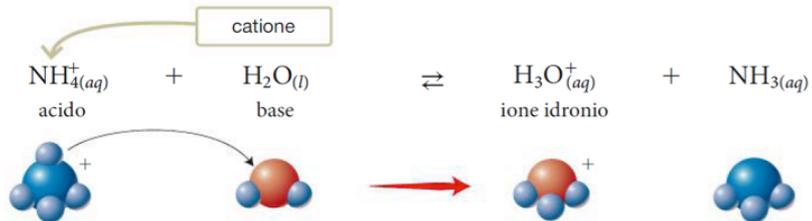
Il comportamento acido e basico è indipendente dalla presenza dell'acqua come solvente e non è necessaria la presenza del gruppo OH^- per giustificare la basicità.

La teoria di Brønsted e Lowry

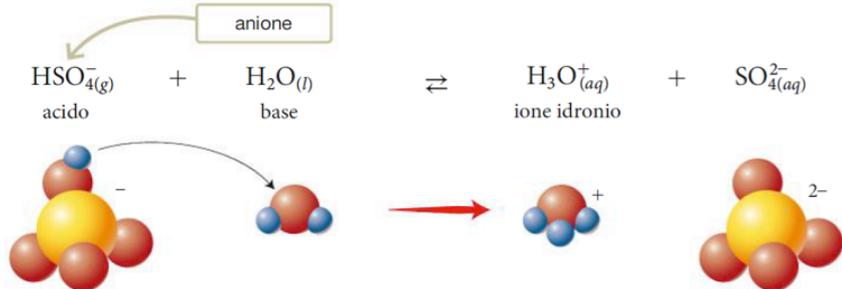
reazione 1 Donatore di protoni: molecola neutra



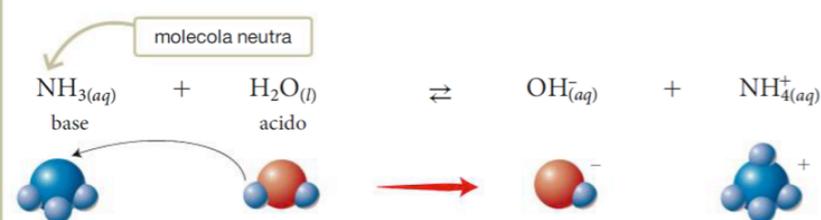
reazione 2 Donatore di protoni: catione



reazione 3 Donatore di protoni: anione



reazione 4 Accettore di protoni: molecola neutra

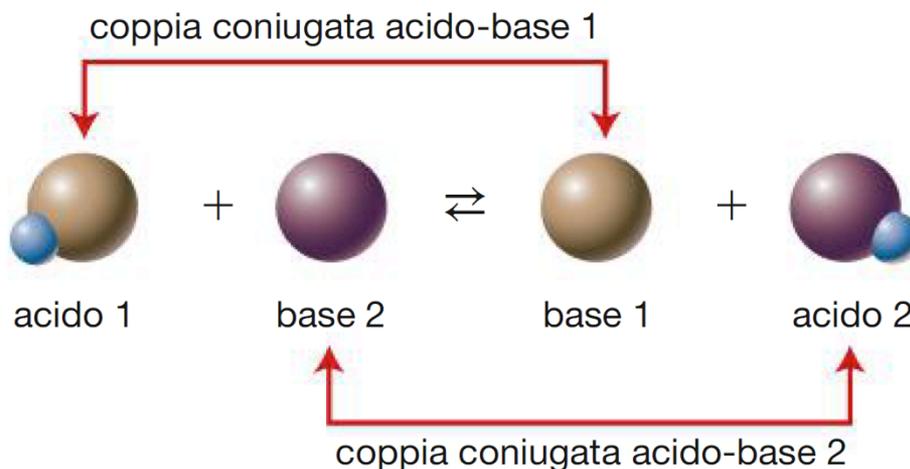


reazione 5 Accettore di protoni: anione



La teoria di Brønsted e Lowry

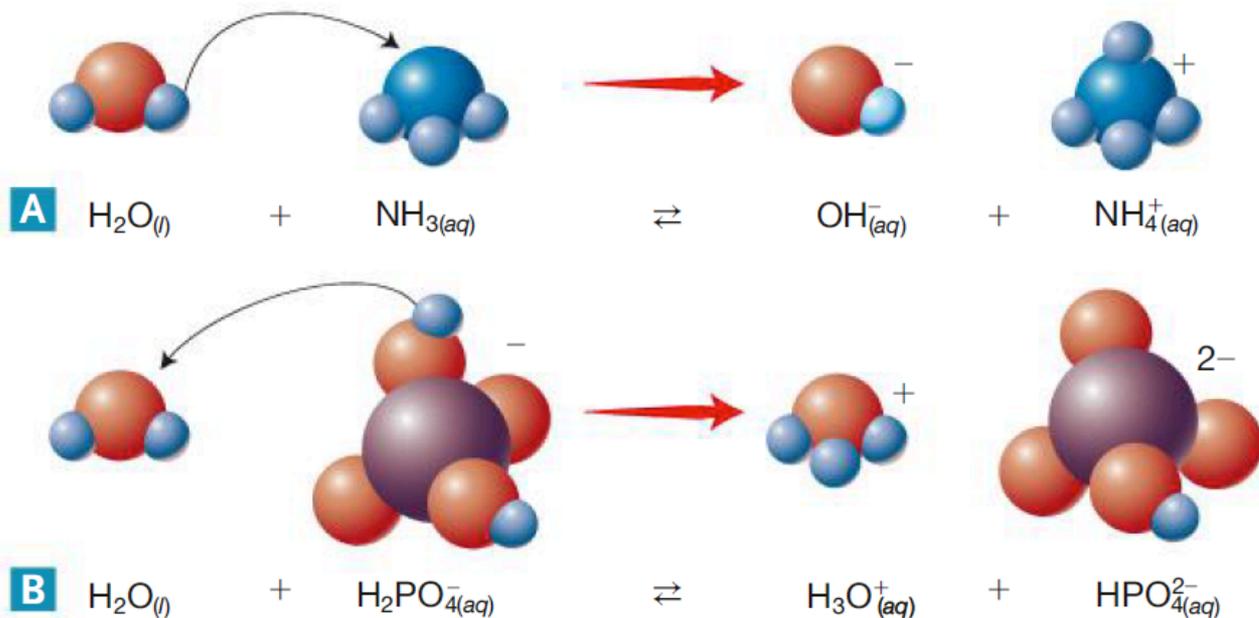
Quando si stabilisce un equilibrio chimico nella reazione, ogni acido, donando il proprio protone, si trasforma in una base, chiamata **base coniugata**. Allo stesso modo, ogni base, accettando il protone, si converte nel corrispondente **acido coniugato**.



La teoria di Brønsted e Lowry

Alcune specie chimiche, come acqua e HCO_3^- , sono **anfiprotiche**, cioè in grado sia di accettare sia di donare protoni, comportandosi sia da acido sia da base.

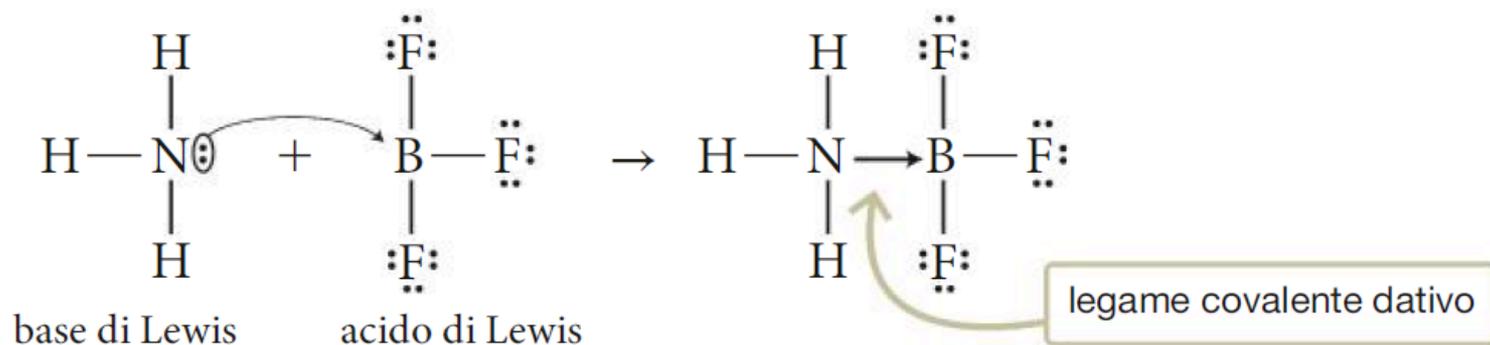
L'acqua si comporta
A da acido e
B da base.



La teoria di Lewis

Nel 1923 Gilbert N. Lewis formula una teoria che permette di considerare reazioni acido-base anche reazioni dove non si assiste a uno scambio di protoni.

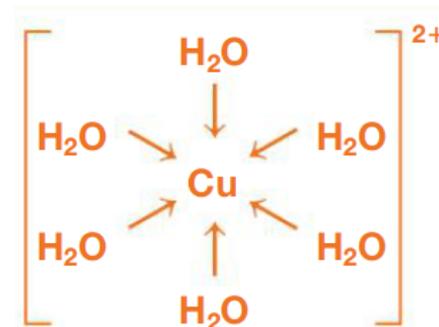
Un **acido** è una specie che può **accettare una coppia di elettroni**; una **base** è una specie capace di **donare una coppia di elettroni** liberi da legami.



La teoria di Lewis

Sono **acidi di Lewis**:

- molecole con struttura elettronica incompleta, come BF_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , SnCl_4
- cationi metallici, soprattutto di metalli di transizione, che in acqua condividono i doppietti elettronici trasformandosi in **ioni complessi**, come $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

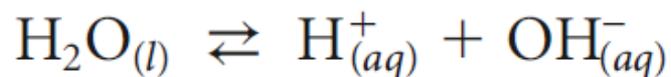


Sono **basi di Lewis**:

- sostanze con il livello di valenza completo e coppie di elettroni non condivise come NH_3 o O_2^- .

La ionizzazione dell'acqua

Nell'acqua distillata sono presenti pochissimi ioni liberi che derivano dalla ionizzazione delle sue molecole, detta **autoprotolisi** o **autoionizzazione**.

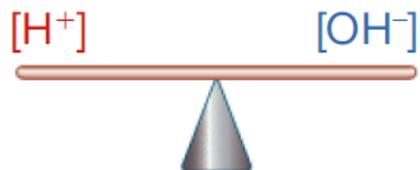


Poiché $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ si può considerare un liquido puro, si può omettere dall'espressione di K_{eq} , ricavando la nuova costante K_{w} , chiamata **prodotto ionico dell'acqua**:

$$K_{\text{w}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-14}$$

La ionizzazione dell'acqua

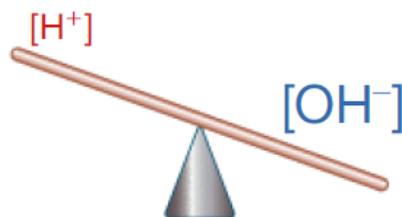
soluzione neutra



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

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

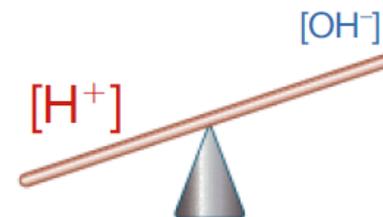
soluzione basica



$$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$$

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

soluzione acida



$$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$$

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

Una soluzione acquosa è:

- **acida** se $[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ M}$
- **neutra** se $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$
- **basica** se $[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ M}$

Il pH e la forza degli acidi e delle basi

La scala del pH, introdotta nel 1909 da Søren P.L. Sørensen, esprime la concentrazione di H^+ nelle soluzioni diluite senza far ricorso alla notazione esponenziale.

Si definisce **pH** il logaritmo decimale negativo della concentrazione molare degli ioni H^+ :

$$pH = -\log[H^+] \quad \rightarrow \quad [H^+] = 10^{-pH}$$

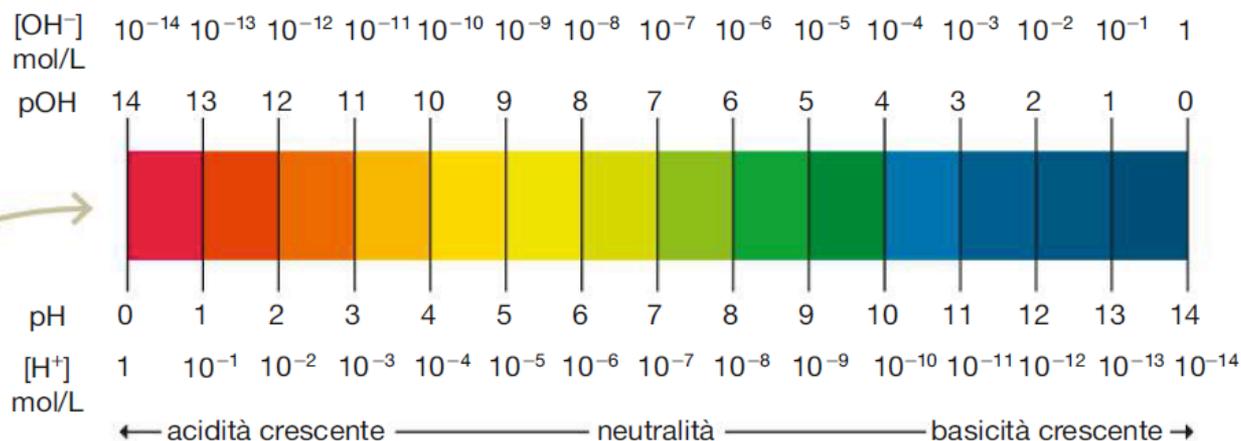
Benché la scala del pH esprima sia l'acidità sia la basicità di una soluzione, è conveniente introdurre anche la definizione di **pOH**:

$$pOH = -\log[OH^-]$$

Il pH e la forza degli acidi e delle basi

Le soluzioni acide hanno pH minore di 7 e le soluzioni basiche maggiore di 7.

All'aumento dell'acidità di una soluzione corrispondono un aumento della $[H^+]$, una diminuzione del pH, una diminuzione della $[OH^-]$ e un aumento del pOH.



Il pH e la forza degli acidi e delle basi

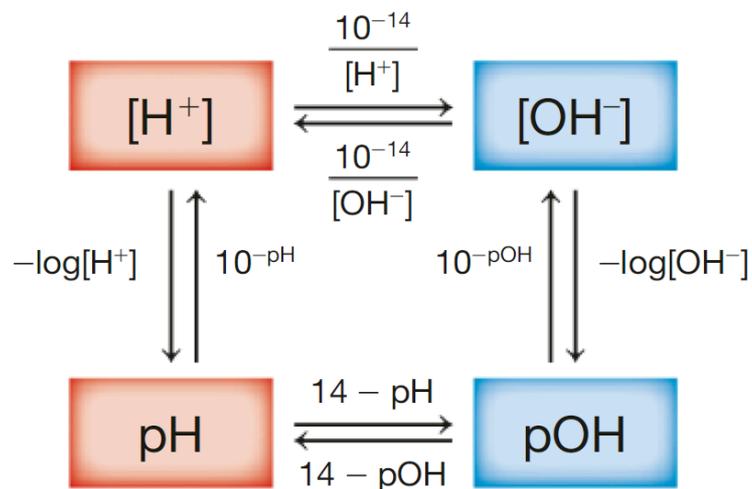
Per individuare la relazione tra pH e pOH:

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

$$-\log K_w = -\log[\text{H}^+] - \log[\text{OH}^-]$$

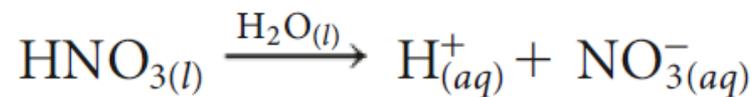
$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH}$$

$$14,00 = \text{pH} + \text{pOH}$$



Il pH e la forza degli acidi e delle basi

Secondo Brønsted, sono **acidi forti** quelli che in acqua sono completamente ionizzati.



Principali acidi forti.

Nome	Formula	Ioni in soluzione
Acidi (composti covalenti)		
acido perclorico	$\text{HClO}_{4(l)}$	$\text{H}_{(aq)}^+$ + $\text{ClO}_{4(aq)}^-$
acido nitrico	$\text{HNO}_{3(l)}$	$\text{H}_{(aq)}^+$ + $\text{NO}_{3(aq)}^-$
acido solforico	$\text{H}_2\text{SO}_{4(l)}$	$\text{H}_{(aq)}^+$ + $\text{HSO}_{4(aq)}^-$
acido cloridrico	$\text{HCl}_{(g)}$	$\text{H}_{(aq)}^+$ + $\text{Cl}_{(aq)}^-$
acido bromidrico	$\text{HBr}_{(g)}$	$\text{H}_{(aq)}^+$ + $\text{Br}_{(aq)}^-$
acido iodidrico	$\text{HI}_{(g)}$	$\text{H}_{(aq)}^+$ + $\text{I}_{(aq)}^-$

Il pH e la forza degli acidi e delle basi

Secondo Brønsted, sono **acidi deboli** quelli che in acqua si ionizzano limitatamente.

L'equilibrio di una reazione di ionizzazione di un acido debole in soluzione acquosa è espresso dalla **costante di ionizzazione acida, K_a** .

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Più elevato è il suo valore, più l'acido è forte.

Il pH e la forza degli acidi e delle basi

Secondo Brønsted, sono **basi forti** quelle che in acqua sono completamente ionizzate.

Quanto più è forte un acido, tanto più è debole la sua base coniugata.

Principali
basi forti.

Nome	Formula		Ioni in soluzione		
Basi (composti ionici)					
idrossido di sodio	NaOH _(s)	→	OH _(aq) ⁻	+	Na _(aq) ⁺
idrossido di litio	LiOH _(s)	→	OH _(aq) ⁻	+	Li _(aq) ⁺
idrossido di potassio	KOH _(s)	→	OH _(aq) ⁻	+	K _(aq) ⁺
idrossido di magnesio	*Mg(OH) _{2(s)}	→	2OH _(aq) ⁻	+	Mg _(aq) ²⁺
idrossido di calcio	*Ca(OH) _{2(s)}	→	2OH _(aq) ⁻	+	Ca _(aq) ²⁺
idrossido di bario	Ba(OH) _{2(s)}	→	2OH _(aq) ⁻	+	Ba _(aq) ²⁺

* Poco solubili.

Il pH e la forza degli acidi e delle basi

Secondo Brønsted, sono **basi deboli** quelle che in acqua si ionizzano limitatamente.

L'equilibrio di una reazione di ionizzazione di una base debole in soluzione acquosa è espresso dalla **costante di ionizzazione basica, K_b** .

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Più elevato è il suo valore, più la base è forte.

$$K_b \cdot K_a = K_w$$

Come calcolare il pH di soluzioni acide e basiche

Acidi e basi forti in soluzione acquosa sono completamente ionizzati, quindi la concentrazione degli ioni H^+ e OH^- corrispondono alla concentrazione molare dell'acido e della base.

$$[\text{H}^+] = [\text{acido}]$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

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

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

Per **acidi e basi deboli** dobbiamo considerare l'equilibrio tra le molecole in forma ionizzata e non ionizzata.

Come calcolare il pH di soluzioni acide e basiche

Negli **acidi deboli**, poiché all'equilibrio $[H^+] = [A^-]$:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \longrightarrow K_a = \frac{[H^+]^2}{[HA]}$$

Trattandosi di un acido debole, la maggior parte dell'acido sarà presente in forma non ionizzata: $[HA]$ sarà quasi uguale alla concentrazione iniziale dell'acido.

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{[\text{acido}]} \qquad [H^+] = \sqrt{K_a \cdot [\text{acido}]}$$

$$\text{pH} = -\log [H^+] = -\log \sqrt{K_a \cdot [\text{acido}]}$$

Si può fare un discorso analogo per le **basi deboli**:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot [\text{base}]} \qquad \text{pOH} = -\log [OH^-] = -\log \sqrt{K_b \cdot [\text{base}]}$$

Come calcolare il pH di soluzioni acide e basiche



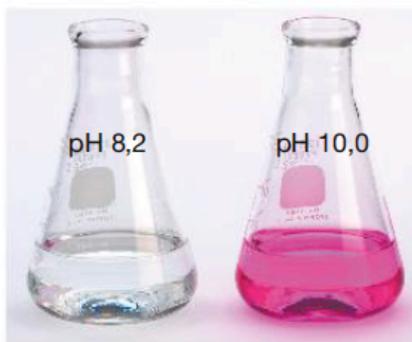
Per la misura precisa del pH possiamo usare particolari apparecchi elettronici denominati **piaccametri** o **pH-metri**, con un margine di errore di $\pm 0,01$.

Esistono poi **indicatori** che assumono colori diversi a seconda del pH della soluzione a cui sono aggiunti. Ogni indicatore presenta almeno due colori: la soluzione assume il colore della specie prevalente (colore A o B) o quello che deriva da entrambe le specie se le due concentrazioni sono simili (colore A + B).

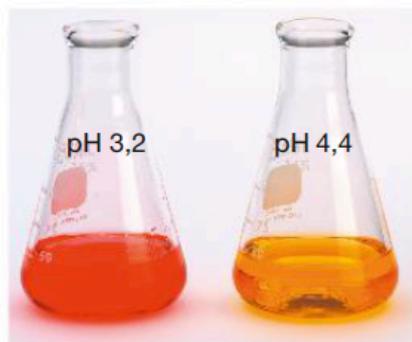
Come calcolare il pH di soluzioni acide e basiche

L'intervallo di viraggio dipende dal valore della K_a dell'equilibrio di ionizzazione dell'indicatore.

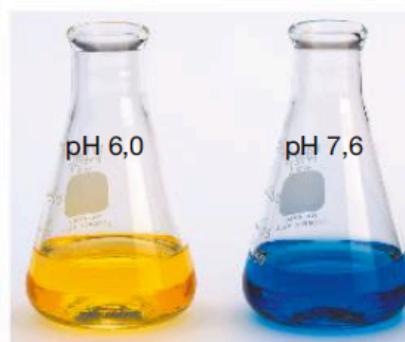
Indicatore	Intervallo di viraggio	
	Estremo inferiore	Estremo superiore
metilarancio	pH = 3,2	pH = 4,4
blu di bromotimolo	pH = 6,0	pH = 7,6
rosso metile	pH = 4,4	pH = 6,2
fenolftaleina	pH = 8,2	pH = 10,0
1-naftolftaleina	pH = 7,3	pH = 8,7
rosso congo	pH = 3,0	pH = 5,0
timolftaleina	pH = 9,3	pH = 10,5



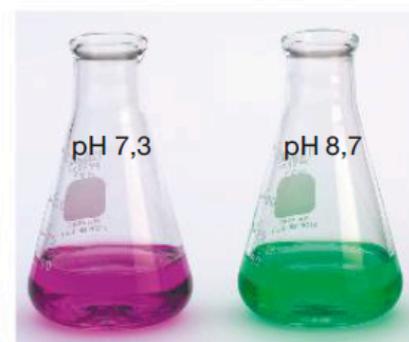
fenolftaleina



metilarancio



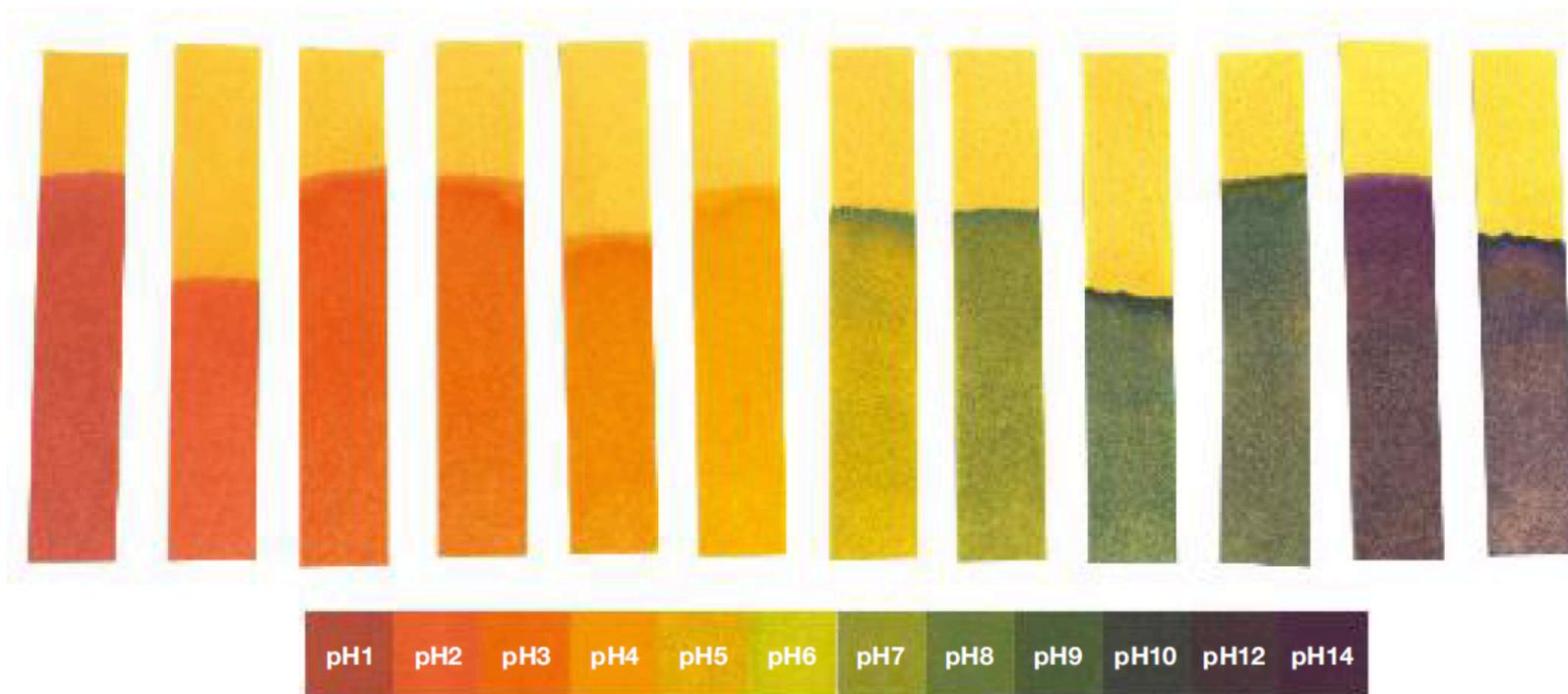
blu di bromotimolo



1-naftolftaleina

Come calcolare il pH di soluzioni acide e basiche

I chimici hanno approntato un **indicatore universale**: una miscela di più indicatori capace di assumere un colore diverso per ogni valore di pH.



La neutralizzazione: una reazione tra acidi e basi



Una **reazione di neutralizzazione** è una reazione che avviene tra una soluzione acida e una soluzione basica in quantità stechiometricamente equivalenti.

Può essere utilizzata nella **titolazione**, una tecnica di analisi quantitativa che serve a determinare la concentrazione incognita di una soluzione, tramite aggiunte progressive di un'altra soluzione a titolo noto, detta **titolante**.

La neutralizzazione: una reazione tra acidi e basi

Titolazione di un acido forte con una base forte.

base forte

acido forte

Prima del punto equivalente la soluzione è acida, perché gli ioni H^+ sono in eccesso ($[H^+] > 10^{-7} \text{ mol/L}$).

Vicino al punto equivalente il numero di ioni H^+ presenti è molto piccolo.

Il punto equivalente è segnalato dal viraggio dell'indicatore (blu di bromotimolo).

Se si aggiunge altro titolante la soluzione diventa basica, perché si ha un eccesso di ioni OH^- ($[OH^-] > 10^{-7} \text{ mol/L}$).