

ACIDI E BASI

Prime Osservazioni

Nel 1675 Robert Boyle descrisse le caratteristiche tipiche delle sostanze acide e basiche.

Erano chiamate acidi quelle sostanze che:

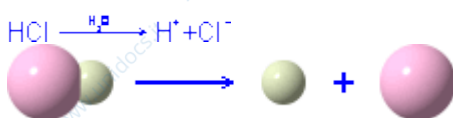
- avevano sapore aspro;
- arrossavano la cartina al tornasole
- neutralizzavano le basi
- reagivano con alcuni metalli sviluppando idrogeno.

Si definivano basi quelle sostanze che:

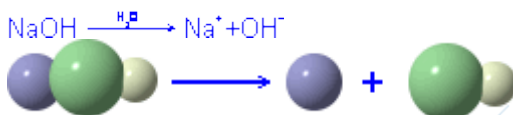
- avevano sapore liscivioso e amaro;
- azzurravano la cartina al tornasole
- neutralizzavano gli acidi
- erano saponose al tatto.

La teoria di Arrhenius

Si definiscono acidi quelle sostanze che in soluzione acquosa si dissociano liberando ioni H^+



e basiche quelle che liberano ioni OH^-



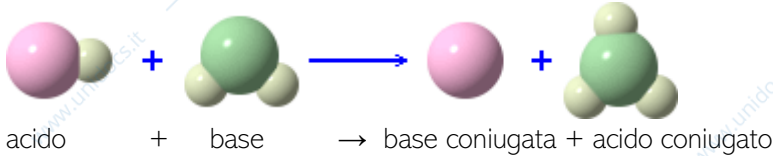
La teoria di Arrhenius è stata considerata valida fino al 1923, quando è stata formulata una nuova definizione di acido e di base.

La teoria di Brønsted-Lowry

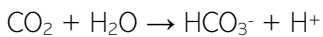
La necessità di usare l'acqua come solvente e la scoperta di sostanze che avevano un comportamento acido pur non avendo l'idrogeno come la CO_2 e sostanze con comportamento basico come NH_3 , che non aveva l'ossidrile, rese necessario ridefinire il concetto di acido e di base.

Una sostanza da sola non è né un acido né una base ma si comporta da acido o da base a seconda del compagno con cui viene a trovarsi e che si comporta in modo opposto.

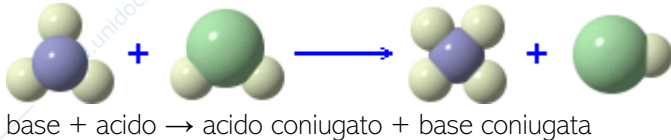
Un acido è una sostanza che cede protoni ad un compagno che li acquista.



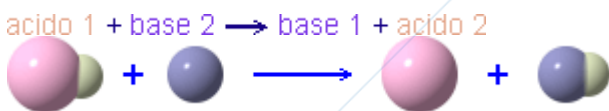
In questo caso è già presente l'idrogeno, ma se guardiamo la reazione con l'anidride carbonica, H^+ compare nella soluzione:



Una base è una sostanza che acquista protoni da un compagno che li cede.



Nei due casi precedenti l'acqua si comporta, in base al compagno, da acido o da base (**composto anfotero**). In generale, si parla di coppie coniugate acido-base.

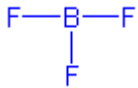


La teoria di Lewis

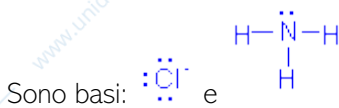
Lewis nel 1926 modificò ulteriormente le definizioni per poter comprendere anche le sostanze che non possedevano ioni H^+ , perciò utilizzò il trasferimento degli elettroni invece dei protoni.

Un acido è una sostanza che acquista una coppia di elettroni.

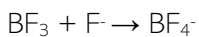
Sono perciò acidi: H^+ ; cationi in grado di formare legami dativi come Ag^+ , ed elementi con ottetti incompleti: BF_3 .



Base è una sostanza che cede una coppia di elettroni.



Ad esempio, BF_3 ha solo 6 elettroni nel livello più esterno, perciò può legarsi a F^- con un legame dativo:

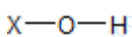


BF_3 che accetta la coppia di elettroni da F^- funziona da acido, mentre F^- , che cede la coppia di elettroni, si comporta da base.

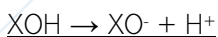
In chimica organica, sinonimi di acido e base sono rispettivamente **elettrofilo** e **nucleofilo**.

CARATTERE ACIDO E BASICO

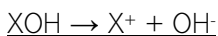
Consideriamo il composto:



Se X ha un'alta elettronegatività, attira gli elettroni di H, che si stacca:



Se X ha una bassa elettronegatività, è l'ossidrile a staccarsi:



Un composto $X - O - H$ si comporta da acido, da anfotero o da base se X ha rispettivamente un'elettronegatività alta, media o bassa.

Forza di acidi e basi

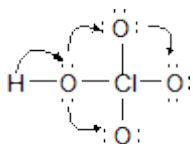
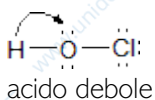
Un acido e una base si dicono forti quando in acqua si dissociano completamente; quando si dissociano solo parzialmente sono acidi e basi deboli.

Negli acidi e basi forti l'equilibrio è completamente o quasi spostato verso destra, perciò il valore della costante di dissociazione è grande, mentre con gli acidi e basi deboli, accanto agli ioni, è presente una quantità considerevole di molecole indissociate, perciò la costante di dissociazione è piccola.

A un acido forte, nell'equilibrio acido-base, corrisponde una base coniugata debole, mentre a un acido debole corrisponde una base coniugata forte.

L'acidità è dovuta alla rottura elettrolitica tra un metallo e H. La scissione è facilitata se H è legato ad un atomo molto elettronegativo. Negli ossiacidi è molto importante l'elettronegatività dell'atomo centrale e il numero di atomi di ossigeno:

maggiore è l'elettronegatività dell'atomo centrale e più numerosi gli ossigeni, tanto più è forte l'acido.



HCl, HBr e HI sono forti mentre gli altri idracidi sono deboli. Per gli acidi ternari, sono forti quando il numero di O supera di 2 il numero degli H. Nella seconda e successive ionizzazioni degli acidi poliprotici, l'acido è sempre più debole.

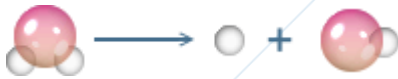
Sono forti le basi formate da elementi del primo e secondo gruppo, tranne con il Be.

Grado di dissociazione $\alpha = \frac{n. \text{ di molecole dissociate}}{n. \text{ di molecole iniziali}}$

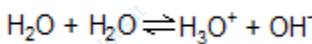
pH

Ionizzazione dell'acqua

L'acqua pura, spontaneamente si trova ionizzata in piccolissima percentuale (autoprotolisi dell'acqua), costante per una data temperatura:



In realtà lo ione H^+ non rimane libero ma si associa ad una molecola di H_2O formando lo ione H_3O^+ .



A 25° la costante di equilibrio (applicata per semplicità alla prima) è:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Poiché la costante di dissociazione è molto bassa, la quantità di H_2O non dissociata corrisponde a quella totale, che si può considerare costante, ed espressa in moli per litro vale:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{g}{\text{PM}} = \frac{1000 \text{ g/l}}{18 \text{ g/mol}} = 55,5 \text{ mol/l}$$

Possiamo perciò inglobare l'acqua nella costante di equilibrio:

$$K_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$$

Il prodotto di questi ioni è perciò costante ed è indicato con K_w (prodotto ionico dell'acqua) che vale:

$$K_w = K_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,5 = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ n/l}$$

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

Poiché $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$

se $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ anche $[\text{OH}^-] = 10^{-7}$

Acidità e basicità della soluzione

Poiché l'acqua pura ha una concentrazione di ioni H^+ uguale a quella degli ioni OH^- la soluzione si definisce neutra.

Se all'acqua aggiungo H^+ , per il principio dell'equilibrio mobile il sistema si oppone a tale variazione: una parte si associa con gli ioni OH^- presenti nell'acqua e perciò la concentrazione di OH^- diminuisce per mantenere valida la relazione $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$. Così abbiamo H^+ maggiore di OH^- e la soluzione si dice acida.

Se aggiungiamo una base all'acqua, una parte degli ioni OH^- cattura gli ioni H^+ presenti, che perciò diminuiscono: la soluzione è basica.

$[H^+] = [OH^-]$	$[H^+] = 10^{-7}$	soluzione neutra
$[H^+] > [OH^-]$	$[H^+] > 10^{-7}$	soluzione acida
$[H^+] < [OH^-]$	$[H^+] < 10^{-7}$	soluzione basica

Il pH

Per indicare l'acidità o la basicità di una soluzione si fa riferimento alla concentrazione degli ioni H^+ utilizzando una grandezza particolare: il *pH*.

Il pH è il logaritmo decimale negativo della concentrazione degli ioni H^+ .

$$pH = -\log [H^+]$$

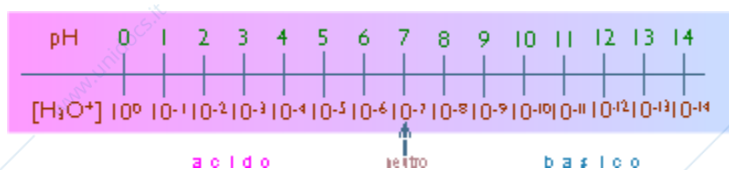
Il pH dell'acqua pura è 7, infatti:

$$pH = -\log [H^+] = -\log 10^{-7} = 7$$

Aggiungendo un acido o una base forte all'acqua si ha uno spostamento dell'equilibrio, perciò si modifica il valore del pH.

Conclusione:

soluzione acida	$0 < pH < 6.99$	$[H^+] > 10^{-7} \text{ n/l}$	$[OH^-] < 10^{-7} \text{ n/l}$
soluzione neutra	$pH = 7$	$[H^+] = 10^{-7} \text{ n/l}$	$[OH^-] = 10^{-7} \text{ n/l}$
soluzione basica	$7.01 < pH < 14$	$[H^+] < 10^{-7} \text{ n/l}$	$[OH^-] > 10^{-7} \text{ n/l}$



Se conosco la concentrazione degli ioni OH^- ho il

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

Da qui posso ugualmente risalire al pH, sapendo che:

$$pH + pOH = 14$$

Conoscendo il pH posso, con l'operazione inversa, risalire la concentrazione degli ioni H^+ e OH^- :

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

$$[OH^-] = 10^{-pOH}$$

Calcolo del pH di acidi e basi forti

Se aggiungiamo 10^{-4} n/l di HCl in acqua:

	HCl	→
inizio	10^{-4}	
all'equilibrio	0	

Le moli di H^+ dell'acido si sommano a quelle dell'acqua, ma essendo quest'ultimo valore molto piccolo può essere trascurato, pertanto:

$$pH = -\log [H^+] = -\log 10^{-4} = 4$$

Analogo ragionamento può essere fatto per le basi però, in questo caso, ad aumentare sono gli ioni OH^- e, conseguentemente, diminuiscono gli ioni H^+ (K_w è infatti una costante);

se ad esempio mettiamo 10^{-3} n/l di NaOH in acqua abbiamo:

	NaOH	→	Na ⁺	+	OH ⁻
Inizio	10^{-3}		0		0
all'equilibrio	0		10^{-3}		10^{-3}

Conoscendo la concentrazione degli ioni OH^- si ricava quella degli ioni H^+ :

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14} \rightarrow [H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11}$$

e poi si calcola il pH:

$$pH = -\log [H^+] = -\log 10^{-11} = 11$$

Lo stesso risultato si poteva ottenere calcolando prima il pOH ($pOH = -\log [OH^-]$).

In generale:

Trascurando gli ioni provenienti dalla ionizzazione dell'acqua, che sono in minima quantità,

$$C_a \cong [H^+] \rightarrow pH = -\log C_a$$

$$C_b \cong [OH^-] \rightarrow pOH = -\log C_b$$

Calcolo del pH di acidi e basi deboli

Consideriamo un generico acido:

www.unidocs.it

www.unidocs.it

	HA	+	H ₂ O	→	H ₃ O ⁺	+	A ⁻
Inizio	C _a				0		0
all'equilibrio	C _a - x				X		x

Applichiamo la costante di equilibrio.

$$K_w = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]}$$

Poiché l'acqua è in quantità molto grande rispetto alle altre specie, può essere inglobata nella costante.

Costante di acidità

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Essendo:

$$[HA] = C_a \text{ e } [H_3O^+] = [A^-]$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}$$

$$pH = -\frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log C_a$$

Per le basi si procede alla stessa maniera:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b}$$

$$pOH = -\frac{1}{2} \log K_b - \frac{1}{2} \log C_b$$

Miscela acido-base e neutralizzazione

La neutralizzazione è la reazione tra un acido e una base in cui gli ioni H⁺ dell'acido reagiscono con gli ioni OH⁻ della base dando H₂O e il pH della soluzione è 7.

Questo si verifica quando l'acido e la base sono in quantità equivalenti e hanno la stessa forza.
Quando una delle suddette condizioni non si verifica, non si ha la neutralizzazione. In particolare:

Acido forte + base forte

$[A] = [B]$ Soluzione neutra

$[A] > [B]$ Soluzione acida

$[A] < [B]$ Soluzione basica

Acido forte + base debole

$[A] = [B]$ Soluzione acida

Acido debole + base forte

$[A] = [B]$ Soluzione basica

Acido debole + base debole

$[A] = [B]$ $\text{pH} = -\frac{1}{2} \log K_{a1} - \frac{1}{2} \log K_{a2}$

Idrolisi salina

Molti sali quando vengono disciolti in acqua danno soluzioni neutre. Altri sali, invece, danno soluzioni acide o basiche con un processo chiamato idrolisi.

Questo si spiega perché il sale, posto in acqua, si dissocia fornendo ioni che interagiscono con quelli derivanti dalla ionizzazione dell'acqua.

Sali derivanti da acido forte e base forte

NaCl, KCl, KNO₃, in acqua formano ioni che non hanno alcuna tendenza a legarsi con H⁺ e OH⁻. In questo caso non si verifica idrolisi e la soluzione è neutra.

dissociazione del sale: $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

ionizzazione dell'acqua: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$

reazione complessiva: $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{OH}^- + \text{H}^+$

Sali derivanti da acido debole e base forte

NaCN, Na₂S, Na₂CO₃ sono di questo tipo. Se consideriamo NaCN sciolto in acqua:

dissociazione del sale: $\text{NaCN} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{CN}^-$

ionizzazione dell'acqua: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$

reazione complessiva: $\text{NaCN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCN} + \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

In pratica, mentre Na⁺ non tende ad unirsi con OH⁻, CN⁻ si unisce ad H⁺ per formare l'acido debole HCN, lasciando in soluzione OH⁻ che perciò risulta basica: idrolisi basica.

Si parla di idrolisi perché, dal punto di vista chimico c'è stata la reazione tra lo ione cianuro e l'acqua, che ne ha provocato la scissione:

$\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCN} + \text{OH}^-$

Trascurando i passaggi, possiamo applicare direttamente la seguente formula per avere [OH⁻].

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} C_s}$$

Se $K_w = 10^{-14}$

K_a = costante di ionizzazione dell'acido

C_s = concentrazione del sale

Sali derivanti da acido forte e base debole

Esempi di questo tipo sono NH₄Cl, AlCl₃, CuSO₄. Con AlCl₃, il Cl⁻ non si unisce all'H⁺, mentre Al³⁺ forma il corrispondente idrossido. Si ha dunque l'idrolisi acida.

dissociazione del sale: $\text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{Cl}^-$

ionizzazione dell'acqua: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$

reazione complessiva: $\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{Cl}^-$

Se $K_w = 10^{-14}$

K_b = costante di ionizzazione della base

C_s = concentrazione del sale

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} C_s}$$

Sali derivanti da acido debole e base debole

Esempi sono NH_4CN , Al_2S_3 . Se prendiamo quest'ultimo, sia l'anione che il catione tendono ad associarsi con H^+ e OH^- in base al valore della K_a e della K_b . Se:

$K_a = K_b$ soluzione neutra

$K_a > K_b$ idrolisi acida

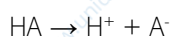
$K_a < K_b$ idrolisi basica

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_a}{K_b} K_w}$$

Sistemi Tampone

Quando è necessario mantenere costante il pH all'aggiunta di moderate quantità di acido o base forte si usano i sistemi tampone.

Un sistema tampone è una miscela di un acido debole con il suo sale derivato da una base forte, o una base debole con un suo sale, che si oppone alle variazioni di pH quando si aggiungono modeste quantità di un acido o di una base forte.



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

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

$$\text{pH} = -\log K_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

In generale:

Per i tamponi formati da acido debole + sale

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{C}_a]}{[\text{C}_s]}$$

Per i tamponi formati da base debole + sale

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{C}_b]}{[\text{C}_s]}$$

Il funzionamento del tampone è giustificato dal principio dell'equilibrio mobile. Infatti, all'aggiunta di H^+ l'equilibrio della reazione si sposta verso sinistra, cioè il sistema reagisce formando l'acido poco dissociato e il pH non cambia. All'aggiunta di OH^- l'equilibrio si sposta verso destra con formazione di H^+ che reagisce con OH^- neutralizzandolo.

Il sistema è un buon tampone se il rapporto

$$\frac{[\text{acido}]}{[\text{base coniugata}]} \cong 1$$

cioè se: $\text{pH} = \text{pK}$

Titolazioni

Le reazioni di neutralizzazione sono usate in analisi chimica per determinare la concentrazione esatta, o "titolo" di una soluzione di un acido o di una base.

Il procedimento consiste nell'aggiunta goccia a goccia tramite buretta di una certa quantità di titolante a concentrazione nota (N_b), acido o base a seconda della soluzione, nella soluzione da titolare, di cui conosciamo il

volume (V_A), fino al raggiungimento del punto di equivalenza, quando cioè il numero di equivalenti del titolante sono uguali a quelli del titolato, individuato con opportuno indicatore al momento del raggiungimento del viraggio.

A questo punto si legge il volume aggiunto tramite buretta (V_B) e si calcola la concentrazione della soluzione (V_A) applicando l'equazione:

$$N_A V_A = N_B V_B$$