

ACIDI E BASI

Arrhenius

Negli anni 80 del 1800 il chimico svedese Arrhenius correlò il comportamento acido con la presenza di ioni H^+ e il comportamento basico con la presenza di ioni OH^- in soluzioni acquose. Egli definì quindi gli acidi come quelle sostanze che quando sono disciolte in acqua aumentano la concentrazione degli ioni H^+ , mentre le basi sono quelle sostanze che disciolte in acqua aumentano la concentrazione di ioni OH^- . La definizione di Arrhenius fa riferimento esclusivamente all'acqua come solvente. Il concetto di acidi e basi espresso da Arrhenius è quindi limitante poiché ristretto alle soluzioni acquose.

Bronsted-Lowry

Bronsted-Lowry proposero una definizione di acidi e basi a partire dalla loro abilità di trasferire protoni: essi definirono un acido come una sostanza che può donare un protone ad un'altra sostanza. Analogamente, una base è una sostanza che può accettare un protone. Entrambi questi scienziati posero dunque l'accento sul trasferimento di protoni; ciò permise di studiare anche le reazioni che avvengono in qualsiasi solvente.

In altre parole una sostanza può funzionare come un acido solo se un'altra sostanza si comporta simultaneamente come una base.

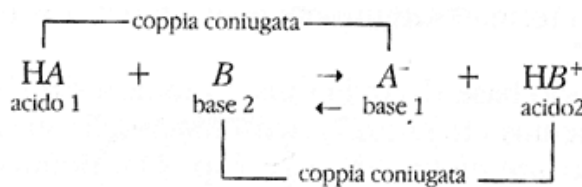
N.B.: alcune sostanze possono agire da acido in una reazione e da base in un'altra. Tali sostanze che possono agire sia da acido che da base sono dette anfiprotiche.

Lewis

Lewis definì invece gli acidi come sostanza in grado di accettare una o più coppie di elettroni liberi, mentre parlò di basi come sostanze in grado di donare una o più coppie di elettroni liberi.

Reazioni acido-base

In ogni equilibrio acido-base ogni acido possiede la corrispondente base coniugata e viceversa. Si definisce base coniugata l'acido che è stato privato di un protone. Si parla invece di acido coniugato quando si ha una base più un protone. Più forte è un acido, più debole è la sua base coniugata; più forte è la base, più debole è il suo acido coniugato.



In ogni reazione acido-base è favorito il trasferimento del protone verso la base più forte. In tal modo, la reazione di un acido di una base forte tende a formare un acido o una base debole.

Si definiscono acidi monoprotici gli acidi che liberano un unico ione H^+ per molecola, mentre si definiscono poliprotici tutti gli acidi che hanno più di un idrogeno ionizzabile. Tendenzialmente è sempre più facile rimuovere il primo protone di un acido poliprotico rispetto al secondo.

Quando una soluzione di un acido è mescolata con la soluzione di una base ne consegue una reazione di neutralizzazione.

Autoionizzazione dell'acqua

Nell'acqua sono presenti degli ioni, anche se in concentrazione molto limitata, che si formano secondo la seguente reazione: $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

Si tratta di un normale equilibrio acido-base secondo il quale una molecola d'acqua si comporta da acido e un'altra molecola di acqua si comporta da base. Questa reazione è detta di autoionizzazione o di autoprotolisi. Questo equilibrio è estremamente spostato a sinistra poiché le molecole d'acqua implicate in tale processo di ionizzazione sono pochissime. In acqua pura sono dunque presenti, anche se in quantità minime, ioni OH^- e H_3O^+ .

La costante di equilibrio per la reazione di autoionizzazione dell'acqua viene detta prodotto ionico dell'acqua ed indicata dal simbolo K_w : $k_w = [H_3O^+][OH^-] = [H^+][OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$. Tale equazione è considerata valida per ogni soluzione diluita e può dunque essere usata per calcolare la concentrazione degli H_3O^+ , se nota quella degli OH^- e viceversa. Una soluzione in cui la concentrazione degli ioni H^+ è pari a quella degli ioni OH^- è detta neutra. Tendenzialmente però, in una soluzione, le concentrazioni di OH^- e H^+ non sono uguali; se la concentrazione di uno di questi due ioni aumenta, la concentrazione dell'altra diminuisce, in modo tale che il loro prodotto rimanga sempre una costante.

N.B: Soluzione acida $[H^+] > [OH^-]$
 Soluzione basica $[H^+] < [OH^-]$

La scala del pH

La concentrazione molare di H^+ in una soluzione acquosa è normalmente molto bassa. Per convenienza quindi si usa esprimere $[H^+]$ in termini di pH cioè meno il logaritmo in base 10 di $[H^+]$. Esiste anche il pOH definito come meno il logaritmo in base 10 di $[OH^-]$.

$$pH = -\log_{10} [H_3O^+] \quad pOH = -\log_{10} [OH^-] \quad pH + pOH = 14$$

Il pH di una soluzione può essere misurato rapidamente e accuratamente con un pHmetro. La sonda per pH è generalmente un elettrodo a vetro che misura la differenza di potenziale elettrico su due lati di una sottile membrana di vetro posta all'estremità dell'elettrodo, tale differenza di potenziale è legata alla differenza tra le concentrazioni degli ioni idrogeno all'interno e all'esterno della membrana.

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

Un altro modo per conoscere il pH di una sostanza è quello di usare degli indicatori acido-base, come, ad esempio, una cartina tornasole; sebbene siano meno precisi permettono di capire l'acidità o la basicità di una determinata sostanza. Un indicatore altro non è che un acido o una base molto debole e che quindi in soluzione acquosa è coinvolto in un equilibrio di dissociazione. Molti coloranti naturali sono indicatori di pH, come ad esempio la cianidina. La cianidina è un pigmento organico naturale appartenente alla classe delle antocianidine. Ha un caratteristico colore rosso-arancio, anche se questo può cambiare con il pH, le soluzioni del composto sono di colore rosso a pH <3, viola a pH 7-8, e blu a pH >11.

Forti

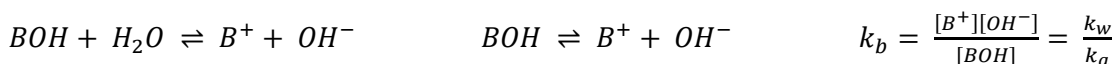
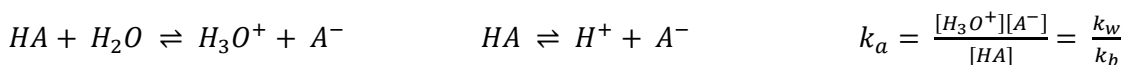
Gli acidi e le basi elettroliti forti, cioè che si dissociano completamente in soluzione, sono chiamati acidi forti e basi forti. Per un acido forte la quantità di ioni H^+ presenti in soluzione è praticamente equivalente alla quantità di molecole dell'acido stesso aggiunte alla soluzione e quindi il pH si calcola: $pH = -\log_{10} [acido]$. L'equilibrio è spostato quantitativamente verso destra.

Acidi forti	Basi forti
Cloridrico, HCl	Idrossido di sodio, NaOH
Bromidrico, HBr	Idrossido di litio, LiOH
Iodidrico, HI	Idrossido di potassio, KOH
Clorico, HClO ₃	Diidrossido di bario, Ba(OH) ₂
Perclorico, HClO ₄	Diidrossido di calcio, Ca(OH) ₂
Nitrico, HNO ₃	
Solforico, H ₂ SO ₄	

Deboli e costante di ionizzazione

Quelli che invece si disciolgono parzialmente si chiamano acidi deboli e basi deboli.

Gli acidi e le basi deboli sono dunque parzialmente ionizzati in soluzione acquosa. Per esprimere quanto un acido o una base debole sia ionizzato possiamo utilizzare la costante di equilibrio per la reazione di dissociazione. Tale costante prende il nome di costante di dissociazione acida o basica e si indica con i simboli k_a e k_b . L'ordine di grandezza di k_a indica la tendenza dell'acido a ionizzarsi in acqua: maggiore è il valore di k_a , più forte è l'acido. Stessa cosa per k_b .



$$k_w = k_a * k_b \quad pk_a + pk_b = pk_w = 14,00 \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

$$\text{Per acido:} \quad [H_3O^+] \approx \sqrt{k_a[HA]} \quad pH \approx -\log_{10} \sqrt{k_a[HA]}$$

$$\text{Per base:} \quad [OH^-] \approx \sqrt{k_b[BOH]} \quad pOH \approx -\log_{10} \sqrt{k_b[BOH]}$$

Acidità e struttura dei composti

Prendendo in considerazione un composto X-O-H è possibile intuire se si comporterà da acido o da base ragionando sull'elettronegatività di X e di H:

- Elettronegatività X > elettronegatività di H: il composto è acido poiché O attrae elettroni che lo legano ad H e verrà dunque liberato lo ione H⁺
- Elettronegatività X < elettronegatività di H: il composto è basico poiché O attrae gli elettroni che lo legano a X e verrà dunque liberato lo ione OH⁻

Proprietà acido-basiche delle soluzioni saline

Quasi tutti i sali sono elettroliti forti; di conseguenza le proprietà acido-basiche dei sali sono dovute al comportamento dei cationi e anioni che li costituiscono. Molti degli ioni liberati sono in grado di reagire con l'acqua a formare H⁺ e OH⁻: questo tipo di reazioni viene detta idrolisi. È inoltre possibile prevedere qualitativamente il pH di una soluzione acquosa salina considerando gli ioni che formano il sale:

- Acido forte + base forte = soluzione neutra (es: HCl + NaOH)
- Acido forte + base debole = idrolisi acida (es: HCl + NH₃). Il pH dipende dal valore della k_a del catione
- Acido debole + base forte = idrolisi basica (es: CH₃COOH + NaOH). Il pH dipende dal valore della k_b dell'anione
- Acido debole + base debole = sale il cui catione è l'acido coniugato della base debole e in cui l'anione è la base coniugata dell'acido debole. Il pH della soluzione dipende dai relativi valori della k_a e della k_b

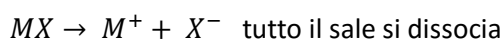
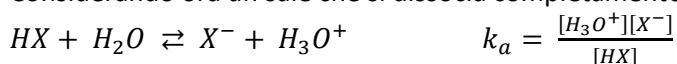
Soluzioni tampone

Si dicono soluzioni tampone quelle soluzioni in cui sono presenti un acido debole e la sua base coniugata (oppure una base debole e il suo acido coniugato) in un rapporto fra le concentrazioni stechiometriche compresa tra 0,1 e 10. In altre parole le soluzioni tampone sono soluzioni contenenti miscele di soluti che impediscono significative variazioni di pH per aggiunta di moderate quantità di acidi e di basi forti. Le proprietà di queste soluzioni sono:

1. Il pH non varia con la diluizione poiché in queste soluzioni il pH dipende esclusivamente dal rapporto tra le concentrazioni stechiometriche e dalla k_a (o dalla k_b)
2. Il pH tende a rimanere costante per piccole aggiunte di acidi e basi forti
3. Il potere tamponante di una soluzione nei confronti di piccole aggiunte di ioni H⁺ e OH⁻ è massimo quando $\frac{[HA]}{[A^-]} = 1$

Si definisce effetto dello ione comune l'entità della dissociazione di un elettrolita debole che decresce per aggiunta alla soluzione di un elettrolita forte che abbia uno ione in comune con l'elettrolita debole (cioè è l'effetto provocato su un equilibrio per aggiunta di uno ione "in comune" ad uno già presente nell'equilibrio stesso).

Considerando ora un sale che si dissocia completamente



La dissociazione del sale fa ulteriormente spostare l'equilibrio della dissociazione dell'acido verso sinistra. Quindi possiamo approssimare la concentrazione della forma indissociata HX con [HX] cioè la concentrazione iniziale dell'acido e quella dell'anione X⁻ con quella del sale [X⁻].

$$\text{Per acido:} \quad [H_3O^+] = k_a * \frac{[HX]}{[X^-]} \quad pH = pk_a + \log_{10} \frac{[X^-]}{[HX]}$$

$$\text{Per base:} \quad [OH^-] = k_b * \frac{[XOH]}{[X^+]} \quad pOH = pk_b + \log_{10} \frac{[X^+]}{[XOH]}$$

Titolazione acido-base

La titolazione è una tecnica di analisi chimica utilizzata per determinare la concentrazione incognita di un acido o di una base in una soluzione (analita) facendola reagire con una soluzione a concentrazione (titolo) nota rispettivamente di una base o un acido (titolante). Durante l'aggiunta della soluzione basica

a titolo noto alla soluzione acida di giunge al punto finale nel momento in cui varia il colore di un indicatore oppure avviene un netto aumento del pH. Il grafico che riporta l'andamento del valore del pH in funzione del volume di soluzione titolante (a titolo noto) si chiama curva di titolazione. Esistono vari tipi di titolazione come:

1. Acidi forti con basi forti = la base forte è il titolante mentre l'acido forte è la soluzione titolata
2. Basi forti con acidi forti = l'acido forte è il titolante mentre la base forte è la soluzione titolata
3. Acidi deboli con basi forti = l'acido debole è la soluzione titolata mentre la base forte è il titolante
4. Basi deboli con acidi forti = acido forte come titolante nei confronti di una base debole

