



*Centro Studi
Colombo*

Acidi e basi
teorie acido-base

10 ACIDI E BASI, TEORIE ACIDO-BASE E DEFINIZIONI

Nel linguaggio comune, gli **acidi** sono sostanze di sapore acre (tipo aceto, limone etc) che sono capaci di far colorare di rosso il **tornasole**.¹ Le **basi** invece sono sostanze dall'aspetto viscido e liscivioso (soda solvay) che fanno colorare di bleu il metilarancio.

Per gli scopi di questo testo, basta conoscere le definizioni di acido e di base secondo Arrhenius e secondo Brønsted e Lowry. Opzionale è quella di Lewis, utile in chimica organica. La più usata nelle scuole medie superiori è purtroppo ancora quella di **Arrhenius** (superdatata: **1878**).

10.1 TEORIA ACIDO-BASE DI ARRHENIUS

■ **Acido secondo Arrhenius** è una sostanza che contiene nella molecola uno o più atomi di idrogeno e che *in soluzione acquosa* li libera formando ioni H^+ .

Formula generale $(H)_nA$. Per $n = 1$ l'acido è monoprotico: HCl ; per $n > 1$ l'acido è poliprotico: (acidi biprotici: H_2CO_3 ; acidi triprotici: H_3PO_4 ecc.).

■ **Base secondo Arrhenius** è una sostanza che ha nella molecola uno o più ioni ossidrilici $(HO)^-$ e che *in soluzione acquosa* li libera formando ioni OH^- .

Formula generale $Me(OH)_n$. Per $n = 1$ la base è monoacida: $NaOH$; per $n > 1$ la base è poli-acida: (base biacida: $Ca(OH)_2$; base triacida: $Fe(OH)_3$ ecc.).

■ Gli **acidi deboli** e le **basi deboli** secondo Arrhenius: sono quelli che in soluzione acquosa non sono completamente dissociati ma danno luogo a equilibri di dissociazione, caratterizzati da una costante di dissociazione. Es. CH_3COOH , $Al(OH)_3$ etc.

■ Gli **acidi forti** e le **basi forti** secondo Arrhenius sono quelli che in soluzione acquosa dissociano tutti gli H^+ e gli OH^- che contengono.

Difetti della teoria acido-base di Arrhenius

- Poiché l' H^+ non esiste mai libero, è formalmente errato parlare di ioni H^+
- Arrhenius si limita a considerare solo le soluzioni acquose
- Tra le basi non sono incluse l'ammoniaca (NH_3) e altre che non contengono OH^- ma che colorano di bleu il tornasole
- La teoria non dà alcuna importanza al solvente nell'azione acida o basica della sostanza
- I sali dovrebbero essere neutri in acqua, cosa non sempre vera

10.2 TEORIA ACIDO-BASE DI BRÖNSTED E LOWRY

Questa teoria, detta anche semplicemente di Brønsted, presenta alcune importanti innovazioni rispetto a quella di Arrhenius che comunque sopravvive nei programmi creando spesso confusione.

Secondo Brønsted, non si può parlare di acidi o di basi in senso assoluto ma di sostanze che si comportano da acidi e da basi nei confronti di altre (in genere il solvente).

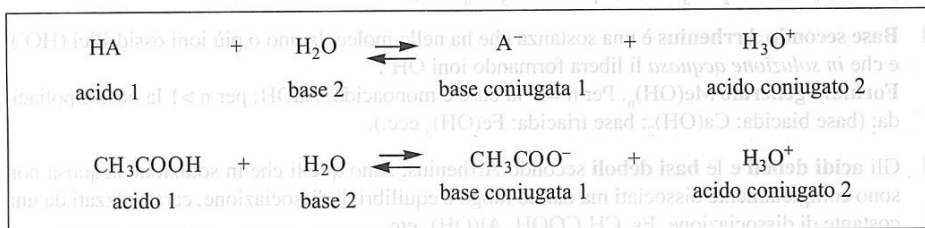
Secondo Brønsted, una sostanza si comporta da acido quando cede un protone a una seconda sostanza che lo accetta e si comporta da base. È quindi evidente che una sostanza per potersi comportare da acido di Brønsted deve **necessariamente contenere** almeno un protone "cedibile".³

Secondo Brønsted, una sostanza si comporta da base quando acquista un protone da una seconda sostanza che lo cede o meglio se lo lascia strappare e si comporta da acido. È quindi evidente che una sostanza per potersi comportare da base di Brønsted **non deve necessariamente contenere** un gruppo ossidrilico.

Un acido o una base di Brønsted può essere anche uno ione.

In acqua si può comportare da base anche l' NH_3 e si possono comportare da acidi o da basi di Brønsted anche gli ioni, es. NH_4^+ ; o CO_3^{2-} , S^{2-} , CN^- etc.

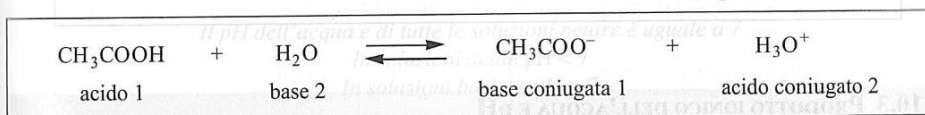
Acidi e basi coniugati: quando una sostanza si comporta da acido, cedendo un protone, si trasforma nella sua base coniugata e viceversa:



La definizione di Brønsted è valida anche in soluzioni non acquose (in alcool, NH_3 liquida, H_2SO_4 etc, in qualsiasi solvente polare protico). Anche Brønsted contempla basi e acidi forti e deboli.

Attenzione! Alcuni punti qualificanti della teoria di Brønsted sono: In acqua, una sostanza si comporta da acido forte secondo Brønsted, quando cede (si lascia strappare) quantitativamente protoni all'acqua. In acqua, una sostanza si comporta da base forte secondo Brønsted, quando strappa quantitativamente protoni all'acqua.

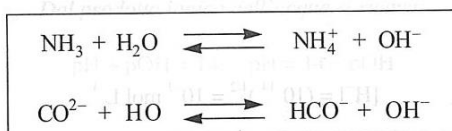
In acqua, una sostanza si comporta da **acido debole secondo Brønsted**, quando non cede quantitativamente protoni all'acqua ma dà luogo ad un equilibrio che è spostato verso sinistra. Solo una piccolissima parte dell'acido cede protoni. Il resto rimane in forma molecolare. Per significare ciò nella reazione reagenti e prodotti sono separati da un segno di equilibrio. Un esempio di acido debole è rappresentato dall'acido acetico. La sua base coniugata è lo ione acetato.



Inoltre, si osserva che: un acido è (in un solvente) tanto più forte quanto maggiore è la sua tendenza a cedere un protone; una base è tanto più forte (in un solvente) quanto maggiore è la sua tendenza ad acquistare un protone.

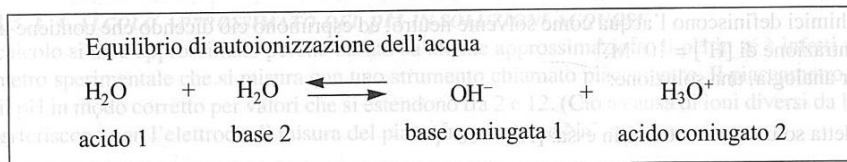
Tanto più forte è l'acido, tanto più debole è la sua base coniugata (e viceversa).

In acqua, una sostanza si comporta da **base debole secondo Brønsted**, quando non strappa quantitativamente protoni all'acqua ma dà luogo ad un equilibrio che è spostato verso sinistra. Solo una piccolissima parte della base è protonata, il resto rimane in forma molecolare. Es.

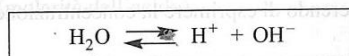


Un caso particolarmente interessante è l' H_2O , solvente di molti equilibri acido-base.

Prove di conducibilità dimostrano che nell'acqua pura per almeno 8 ridistillazioni esiste l'equilibrio detto equilibrio di autoionizzazione dell'acqua:



In esso una molecola d'acqua si comporta da acido e l'altra da base. Tale equilibrio nei quesiti viene spesso rappresentato in modo semplificato secondo il quale lo ione H_3O^+ viene indicato con H^+ e l'equilibrio di autoionizzazione con l'equilibrio scritto in modo semplificato (ma chimicamente non corretto) detto equilibrio di dissociazione dell'acqua:



Come tutti gli equilibri, anche quello sopra, ammette una costante di equilibrio K , detta qui costante di dissociazione.

L'acqua si comporta da base (debole) in presenza di acidi, o da acido (debole) in presenza di basi, perciò è definita elettrolita anfotero o anfotita. Anche altri composti si comportano in acqua come elettroliti anfoteri. Tra i più importanti ci sono gli amino acidi.

Dalla costante di dissociazione si ricava K_w , il **prodotto ionico dell'acqua**

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K[\text{H}_2\text{O}] = K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

10.3 PRODOTTO IONICO DELL'ACQUA E pH

Il **prodotto ionico dell'acqua** è il prodotto fra le concentrazioni molari di H^+ e OH^- in acqua e in una qualsiasi soluzione acquosa ad una determinata temperatura.

A 25°C , K_w vale $10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$. Attenzione! Il valore di K_w ad una temperatura definita è sempre costante qualsiasi sia la composizione della soluzione acquosa. Poiché per ogni molecola di acqua si forma uno ione H^+ e uno ione OH^- , si può anche calcolare che in acqua pura:

$$[\text{H}^+]^2 = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$$

e quindi:

$$[\text{H}^+] = (10^{-14})^{1/2} = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = (10^{-14})^{1/2} = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

e inoltre:

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

I chimici definiscono l'acqua come solvente neutro, ed esprimono ciò dicendo che contiene una concentrazione di $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ M}$.

Per analogia, una soluzione:

- è detta soluzione neutra se in essa: $[\text{H}^+] = 10^{-7}$;
- è detta soluzione acida se in essa: $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ (occhio! Vuol dire 10^{-6} , 10^{-4} , 10^{-2} , etc.);
- è detta soluzione basica se in essa: $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ (occhio! Vuol dire 10^{-9} , 10^{-12} , 10^{-13} , etc.);

Per non parlare in termini di potenze di dieci negative, il biochimico danese Sørensen ha introdotto una semplificazione, suggerendo di esprimere la concentrazione di H^+ con un parametro detto

pH

Quindi il pH misura l'acidità di una soluzione, è espresso dal logaritmo decimale dell'inverso della concentrazione molare degli ioni H^+ di una soluzione:

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

Perciò a 25°C :

Il pH dell'acqua e di tutte le soluzioni neutre è uguale a 7

In soluzioni acide $\text{pH} < 7$

In soluzioni basiche $\text{pH} > 7$

Analogamente si definisce il:

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

Perciò a 25°C :

Il pOH dell'acqua e di tutte le soluzioni neutre è uguale a 7

Dal prodotto ionico dell'acqua si ricava:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14; \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

E quindi si ha:

In soluzioni basiche $\text{pOH} < 7$

In soluzioni acide $\text{pOH} > 7$

10.3.1 CALCOLO APPROSSIMATO DEL pH IN SOLUZIONI ACQUOSE

Il calcolo si dice approssimato perché basato su alcune approssimazioni. Il pH in sé è infatti un parametro sperimentale che si misura con uno strumento chiamato piaccametro. Il piaccametro misura il pH in modo corretto per valori che si estendono tra 2 e 12. (Ciò a causa di ioni diversi da H^+ che interferiscono con l'elettrodo di misura del piaccametro, come Na^+ etc.)

Per il calcolo si possono distinguere 4 casi:

a) caso degli *acidi forti monoprotici*, ovvero che hanno un solo protone, di concentrazione molare C_a (identificata dai chimici con la molarità M):

Es. HCl 0,1 M;

$$pH = -\log [H^+] = -\log C_a \text{ (molarità dell'acido)}$$

$$pH = -\log 0,1 = 1$$

b) caso delle *basi forti monoacide*, ovvero con un solo OH dissociabile, di concentrazione molare C_b (identificata dai chimici con la molarità M):

Es. NaOH 0,1 M;

$$pH = 14 - pOH = 14 + \log [OH^-] = 14 + \log C_b = 14 - 1 = 13$$

c) caso di un *acido debole* di concentrazione molare C_a

$$[H^+] = (K_a C_a)^{1/2} \quad pH = -\log [H^+] = -1/2 \log (K_a C_a)$$

d) caso di una *base debole* di concentrazione molare C_b

$$pH = 14 - pOH = 14 + \log [OH^-] = 14 + 1/2 \log (K_b C_b)$$

K_a e K_b sono le rispettive costanti di dissociazione dell'acido e della base.

Si ricordi che il prodotto della costante acida di un acido per la costante basica della sua base coniugata è uguale al prodotto ionico dell'acqua:

$$K_a K_b = K_w$$

10.4 SOLUZIONI TAMPONE

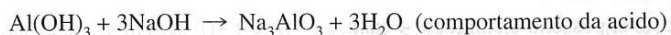
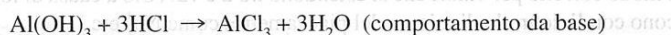
Le soluzioni tampone sono soluzioni acquose aventi la capacità di impedire variazioni apprezzabili di pH conseguenti all'aggiunta di quantità moderate di un acido o di una base forte o a moderata diluizione.

Per funzionare bene devono essere formate da un acido e dalla sua base coniugata in concentrazioni non molto diverse e non inferiori a 0,1 M.

Semplici soluzioni tampone sono formate da un acido debole in presenza di un suo sale con una base forte $CH_3COOH + CH_3COONa$ o da una base debole in presenza di un suo sale con un acido forte $NH_3 + NH_4Cl$.

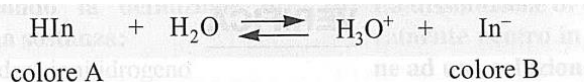
10.5 ELETTROLITI ANFOTERI

Gli elettroliti anfoteri sono sostanze che in soluzione acquosa possono comportarsi sia da acidi che da basi. Sono elettroliti anfoteri, l'idrossido di alluminio $Al(OH)_3$ e gli amminoacidi (vedi organica, Capitolo 13).



10.6 INDICATORI ACIDO-BASE

Gli indicatori acido-base sono composti organici (acidi o basi deboli) che presentano la proprietà di avere la forma ionizzata di colore diverso di quella molecolare. Perciò, aggiunti in piccole quantità a una soluzione acquosa, fanno assumere alla soluzione un colore diverso a seconda del prevalere della forma ionizzata o molecolare. Gli indicatori colorano in modo diverso la soluzione alla quale vengono aggiunti a seconda che il pH della soluzione sia superiore od inferiore al loro punto di viraggio. Il punto di viraggio di un indicatore è il valore del pH al quale la concentrazione della forma dissociata dell'indicatore è uguale a quella della forma indissociata. Il punto di viraggio di un indicatore è numericamente uguale al logaritmo decimale, cambiato di segno, della sua costante di dissociazione in acqua.



Al punto di viraggio dell'indicatore si ha $[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$ e il colore è quello intermedio tra i colori A e B. Al di sopra prevale il colore B e al di sotto prevale il colore A

Un solo indicatore non permette quindi di valutare il valore del pH di una soluzione, ma permette solo di sapere se è inferiore, uguale o superiore al suo punto di viraggio. Invece, opportune miscele di più indicatori permettono la determinazione sperimentale approssimata del pH di una soluzione.

10.7 IDROLISI

L'idrolisi⁵ è il nome dato dai seguaci postumi di Arrhenius al fenomeno per il quale la dissoluzione di un sale stechiometricamente neutro (che non contiene atomi di idrogeno o gruppi ossidrilici dissociabili) in acqua pura può dar luogo ad una soluzione acida, basica o neutra (chi aveva capito Brönsted non aveva bisogno dell'idrolisi):

- a) i sali derivanti dalla neutralizzazione di un acido forte con una base forte formano soluzioni neutre in quanto non subiscono idrolisi;
- b) i sali derivanti dalla neutralizzazione di un acido forte con una base debole formano soluzioni acide;
- c) i sali derivanti dalla neutralizzazione di un acido debole con una base forte formano soluzioni basiche. Le soluzioni dei sali derivanti da acidi e basi deboli vanno viste caso per caso, ma non sono in programma.

10.8 ACIDI DI LEWIS E BASI DI LEWIS

Secondo la teoria di Lewis, una sostanza si comporta da acido quando accetta da una seconda sostanza una coppia di elettroni. Secondo la teoria di Lewis una sostanza si comporta da base quando cede una coppia di elettroni a una seconda sostanza.

La definizione di acido-base di Lewis, oltre a comprendere tutti gli acidi e le basi di Arrhenius e di Brönsted, estende il concetto di acido a sostanze che non contengono atomi di idrogeno.

La reazione acido-base secondo Lewis è basata sulla formazione di un legame covalente (ex dativo) fra la base (che cede una coppia elettronica di legame) e l'acido (accettore della coppia elettronica).

Verifica

Acidi e basi

teorie acido-base

- Il prodotto ionico dell'acqua a 25 °C presenta un valore di:**
 - 10^{-7}
 - 10^{-14}
 - 1
 - 10^{14}
 - 7
- In una soluzione acquosa, in seguito all'aggiunta di un acido, il prodotto fra le concentrazioni di ioni H^+ e OH^- :**
 - aumenta o diminuisce a seconda del valore della K_a dell'acido aggiunto
 - aumenta
 - diminuisce
 - rimane costante
 - scende sotto il valore di 7 per forte aumento di $[H^+]$
- Una soluzione acquosa è basica quando la concentrazione degli ioni H^+ è:**
 - minore di 10^{-7} mol/litro
 - maggiore di 10^{-7} mol/litro
 - minore di 10^{-14} mol/litro
 - maggiore di 10^{-14} mol/litro
 - minore di 10^{-14} M
- Si definisce pH di una soluzione:**
 - il log cambiato di segno del prodotto ionico dell'acqua
 - il log del rapporto fra il prodotto ionico dell'acqua e la concentrazione degli ioni OH^-
 - il log decimale della concentrazione degli ioni H^+
 - il log decimale dell'inverso del valore della concentrazione degli ioni H^+
 - il valore della concentrazione degli ioni idrogeno in M
- Il pH dell'acqua pura è:**
 - 7 a 25 °C
 - 7 a qualsiasi T
 - 14 a qualsiasi T
 - 10^{-7} a qualsiasi T
 - 7 finché l'acqua è liquida
- Una soluzione con concentrazione 10^{-2} mol/litro di ioni HCl è:**
 - basica
 - acida
 - neutra
 - anfotera
 - tampinata
- La somma fra il pH ed il pOH di una soluzione è:**
 - 7
 - 14
 - 10^{-14}
 - 14 solo se la soluzione è neutra
 - 0
- Il prodotto fra le concentrazioni molari degli ioni H^+ e OH^- di una soluzione acquosa a 25°C presenta un valore di:**
 - 10^{-14} mol²L⁻²
 - 10^{14} mol²L⁻²
 - 10^{-7} mol²L⁻²
 - 10^{-31} mol²L⁻²
 - 7
- Una soluzione acquosa che presenti un valore 10 di pH è:**
 - basica
 - acida
 - neutra
 - satura
 - tampinata
- Una soluzione acquosa che presenti un pH uguale a 6 è:**
 - basica
 - acida
 - neutra
 - ideale
 - tampinata
- Un acido secondo la definizione di Arrhenius è una sostanza:**
 - che può cedere ioni idrogeno
 - che ha nella molecola uno o più atomi di H e che in acqua li dissocia sotto forma di H^+
 - in grado di reagire con una seconda detta base per formare un sale
 - che può acquistare ioni OH^- da una seconda detta base
 - che corrode i metalli
- Nell'equilibrio $HCN + H_2O = H_3O^+ + CN^-$, le specie chimiche che si comportano da acidi secondo Brønsted-Lowry sono:**
 - HCN, CN^-
 - HCN, H_2O
 - H_2O , H_3O^+
 - HCN, H_3O^+
 - H_2O , H_3O^+ , CN^-
- Nell'equilibrio $NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$, le specie chimiche che si comportano da basi secondo Brønsted-Lowry sono:**
 - NH_3 , NH_4^+
 - NH_3 , OH^-
 - H_2O , OH^-
 - H_2O , NH_4^+
 - H_2O , NH_4^+ , OH^-
- Il pH di una soluzione acquosa di un acido forte monoprotico con concentrazione 10^{-3} M è:**
 - 3
 - 11
 - 10^{-3}
 - 3
 - 11
- Il pH di una soluzione acquosa di una base forte monovalente con concentrazione 10^{-4} molare è:**
 - 9
 - 4
 - 4
 - 10
 - 11

16) La dissoluzione di una sale stechiometricamente neutro in acqua pura dà origine ad una soluzione:

- A. sempre neutra
- B. acida, basica o neutra a seconda della natura del sale
- C. ideale
- D. ipertonica
- E. satura

17) Il pH di una soluzione acquosa di un sale stechiometricamente neutro ottenuto dalla reazione fra un acido forte e una base forte è:

- A. neutro
- B. acido
- C. basico
- D. non determinabile
- E. quello di un tampone

18) La dissoluzione in acqua pura di un sale formato dalla completa neutralizzazione di un acido debole con una base forte forma una soluzione:

- A. neutra
- B. acida
- C. basica
- D. ipotonica
- E. ipertonica

19) La dissoluzione in acqua pura di un sale formato dalla completa neutralizzazione di una base debole con un acido forte (es. NH_4Cl) forma una soluzione:

- A. sempre basica
- B. sempre neutra
- C. sempre acida
- D. acida, basica o neutra a seconda della natura della base
- E. lisciviosa

20) Una soluzione tampone presenta la proprietà di:

- A. mettere in evidenza le piccole variazioni di pH di una soluzione acquosa in seguito all'aggiunta di quantità non eccessive di acidi o basi anche forti
- B. mantenere praticamente costante il pH di una soluzione acquosa in seguito ad aggiunta di quantità non eccessive di acidi o basi forti o in seguito a moderata diluizione
- C. aumentare la velocità di coagulazione del sangue così da tamponarne la fuoriuscita da piccole ferite
- D. mantenere praticamente costante il valore della pressione osmotica di una soluzione acquosa anche in seguito all'aggiunta di una sostanza dissociabile in ioni
- E. tamponare il deflusso del sangue