

- acidi e basi

La prima definizione di acido e di base è stata data dal chimico svedese:
Svante Arrhenius

Svante August Arrhenius (Uppsala 1859 - Stoccolma 1927), chimico e fisico svedese, contribuì a porre le basi della chimica moderna. Compì gli studi superiori presso l'università di Uppsala e ancora studente approfondì le proprietà di conducibilità elettrica delle soluzioni elettrolitiche. Nel 1887 formulò la teoria della dissociazione elettrolitica, in parte già esposta nella sua tesi di laurea, secondo cui nelle soluzioni elettrolitiche i composti chimici presenti in soluzione si dissociano in ioni, anche quando non vi sia corrente che attraversa la soluzione. Arrhenius postulò inoltre che il grado di dissociazione aumenta quanto più viene diluita la soluzione, ipotesi che successivamente si rivelò esatta solo per gli elettroliti deboli. La teoria di Arrhenius, inizialmente ritenuta errata, fu poi accettata a livello generale, e divenne una delle pietre miliari della chimica fisica e dell'elettrochimica moderne. Nel 1889 egli osservò che la velocità delle reazioni chimiche aumenta al crescere della temperatura con ritmo proporzionale alla concentrazione delle molecole attivate. Nel 1895 Arrhenius divenne professore ordinario di chimica all'università di Stoccolma e nel 1905 presidente dell'Istituto Nobel per la chimica e la fisica. Tra i riconoscimenti dei quali fu insignito ricordiamo il premio Nobel per la chimica, ottenuto nel 1903. Scrisse opere di chimica fisica, chimica biologica, elettrochimica e astronomia.

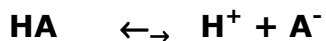


Il premio Nobel lo ottenne proprio per la sua teoria sulla dissociazione elettrolitica. Egli disse che:

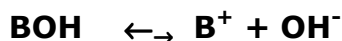
acido = molecola che, dissociandosi, fornisce ioni H^+

base = molecola che, dissociandosi, fornisce ioni OH^-

perciò, per un acido

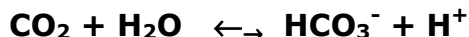


mentre per una base

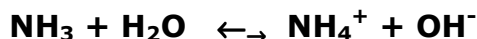


Ma la definizione non può andare bene per sostanze come SO_2 , CO_2 , NH_3 , che pure rendono acida o basica una loro soluzione acquosa, oltre a trascurare che, per esempio, NaOH non è "una" molecola definita (ricordare i reticoli cristallini ionici).

Potremmo usarla in prima approssimazione, definendo però **acido** una sostanza in grado di **far aumentare** $[H^+]$ e analogamente per **base** una sostanza in grado di **far aumentare** $[OH^-]$. Usando questa nuova definizione modificata, CO_2 è acida perché, con l'acqua, reagisce:



e NH_3 basica:



Più corretta e completa è la definizione di J.N.**Brønsted** e di T.M.**Lowry**, del 1923, che introduce il concetto di **acido e base coniugati**; così sarà:

acido = donatore di protoni

base = accettore di protoni

Si parla di "protoni" veri e propri e la base non dipende dalla presenza del gruppo OH. Perciò saranno:

acidi: HCl , HNO_3 , H_2O , NH_4^+ , HS^- , $Al(H_2O)_6^{3+}$, etc.

basi: H_2O , OH^- , HS^- , NH_3 , Cl^- , O^{2-} , SO_4^{2-} , etc.

Le sostanze che possono comportarsi come acidi e come basi, a seconda dell'ambiente in cui si trovano (H_2O , HS^- , HSO_4^- , etc.) sono dette **anfiprotiche**. Si chiama **base coniugata B_i di un acido A_i** quella che deriva da quell'acido e viceversa.

A_1	+	B_2	\leftrightarrow	A_2	+	B_1
H_2O	+	H_2O	\leftrightarrow	H_3O^+	+	OH^-
HCl	+	H_2O	\leftrightarrow	H_3O^+	+	Cl^-
H_2O	+	NH_3	\leftrightarrow	NH_4^+	+	OH^-
NH_3	+	NH_3	\leftrightarrow	NH_4^+	+	NH_2^-
H_2SO_4	+	H_2SO_4	\leftrightarrow	$H_3SO_4^+$	+	HSO_4^-

Acidi e basi coniugate. Sono indicati alcuni esempi.

Nella tabella, A_1 e B_1 sono coniugati, poiché l'acido A_1 dà luogo alla base B_1 ; analogamente sono coniugati B_2 e A_2 .

Notare che, come l'acqua, anche NH_3 e H_2SO_4 presentano il fenomeno detto **autoprotolisi** (una molecola funge da acido, un'altra eguale da base). Questo fenomeno è comprovato dal fatto, per esempio, che, come H_2O , anche NH_3 liquida e H_2SO_4 puro permettono il passaggio di elettricità, cosa che non potrebbe avvenire se non fossero presenti ioni nella soluzione.

	acido A₁	base B₁	
acidità	HClO₄	ClO₄⁻	basicità
massima	HMnO₄	MnO₄⁻	minima
	HClO₃	ClO₃⁻	↓
	H₂SeO₄	HSeO₄⁻	↓
	HI	I⁻	↓
	HBr	Br⁻	↓
	HCl	Cl⁻	↓
	HSO₄⁻	SO₄²⁻	↓
	HClO₂	ClO₂⁻	↓
	HNO₂	NO₂⁻	↓
	HF	F⁻	↓
	CH₃COOH	CH₃COO⁻	↓
	HClO	ClO⁻	↓
	NH₄⁺	NH₃	↓
	HCO₃⁻	CO₃²⁻	↓
	H₂O₂	HO₂⁻	↓
	H₂O	OH⁻	↓
acidità	HS⁻	S²⁻	basicità
minima	OH⁻	O²⁻	massima

Scala di acidità di una serie di sostanze acide e di basicità delle basi coniugate corrispondenti.

Quanto più è forte l'acido, tanto più è debole la sua base coniugata e viceversa. Gli acidi possono essere distinti in **idracidi**, quando non contengono ossigeno, come gli acidi alogenidrici: acido iodidrico **HI**, acido bromidrico **HBr**, acido cloridrico **HCl**, acido fluoridrico **HF**, oppure come l'acido solfidrico **H₂S** e l'acido azotidrico **HN₃**; e in **ossiacidi** di formula generale **H_nXO_m**.

Possiamo dedurre quale sia la forza di un ossiacido in base a una regoletta matematica che prende in considerazione i coefficienti **n** ed **m** della formula generale **H_nXO_m**.

m-n = 0 (H_nXO_n) acidi debolissimi (**HClO, H₃AsO₃, H₄SiO₄**)

m-n = 1 (H_nXO_{n+1}) acidi deboli e medi (**HClO₂, H₂CO₃, H₃AsO₄**)

m-n = 2 (H_nXO_{n+2}) acidi forti (**HClO₃, H₂SO₄, H₂SeO₄**)

m-n = 3 (H_nXO_{n+3}) acidi fortissimi (**HClO₄, HMnO₄**)

Non è possibile avere m-n = 4, perché ciò comporterebbe un numero di ossidazione formale 9, incompatibile con la struttura elettronica degli atomi.

Una ulteriore generalizzazione nella definizione di acido è dovuta alla teoria di G.N. Lewis (1923), valida anche per sistemi non acquosi.

acido = sostanza che **può accettare una coppia di elettroni**

base = sostanza che **può cedere una coppia di elettroni** non impegnati in legami chimici.

Così si possono giustificare tutte le situazioni possibili:

acido	+	base	→	
H₃O⁺	+	OH⁻	→	2 H₂O
BF₃	+	NH₃	→	H₃N→BF₃
Ag⁺	+	2 CN⁻	→	Ag(CN)₂⁻
AlCl₃	+	Cl⁻	→	AlCl₄⁻

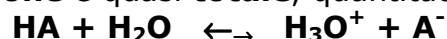
Acidi e basi di Lewis.

Alcuni esempi di coppie acido-base di caratteristiche diverse.

Si tratta di una teoria molto generale, ma spesso, dato che operiamo in ambiente acquoso, preferiamo usare quella di **Brønsted-Lowry** per comodità.

Per essa, la forza di un acido corrisponde alla sua tendenza a cedere un protone ad una base.

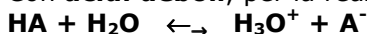
Alcuni **acidi** sono così **forti** che, anche se in alte concentrazioni, la reazione di **dissociazione** è quasi **totale**, quantitativamente spostata a destra



e perciò, se chiamiamo **C_a** la concentrazione iniziale dell'acido, allora :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{C}_a$$

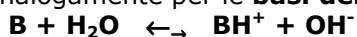
Con **acidi deboli**, per la reazione di dissociazione :



si arriva ad una **situazione di equilibrio**, con concentrazioni misurabili di **HA**, **A⁻**, **H₃O⁺**.

Quantitativamente la **forza di un acido** è espressa dalla sua **K di equilibrio di dissociazione**, in cui però la **[H₂O]** è conglobata nella **K_a** (dato che la sua attività o, in prima approssimazione, concentrazione, è costante)

Analogamente per le **basi deboli** si ha:



da cui è possibile ricavare la relativa **K_b**

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

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

E' perciò possibile determinare il **pH** se si conosce la **K**.

Per **acidi e basi** molto forti la **K** non viene data poiché è molto difficile da determinare (e comunque molto alta, ma poco significativa).

Praticamente **acidi e basi forti** sono **elettroliti forti**, cioè si dissociano completamente; **acidi e basi deboli** sono **elettroliti deboli**, cioè si dissociano solo parzialmente.

I **sali**, che già allo stato solido posseggono un reticolo ionico, sono **elettroliti forti**, e i loro **ioni** (come tutti gli ioni), in acqua, vengono **solvatati**.

Alcuni di essi (**Li⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, I⁻**, etc.) restano come tali anche dopo la solvatazione, essendo acidi coniugati di basi molto forti o basi coniugate di acidi molto forti; perciò non provocano nessuna variazione di pH.

Altri invece, dopo la solvatazione, possono reagire con molecole di acqua di solvatazione secondo reazioni acido-base: avviene il fenomeno della **idrolisi** (dal greco **υδρο λυσις** = rottura dell'acqua), con conseguenze sul pH della soluzione.

Per esempio danno luogo a soluzioni con:

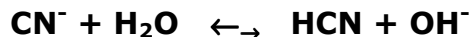
pH > 7 carbonato di sodio **Na₂CO₃**, cianuro di potassio **KCN**, fluoruro di potassio **KF**, idrosolfuro di sodio **NaHS**, acetato di sodio **CH₃COONa**, etc.

pH < 7 nitrato di ammonio **NH₄NO₃**, cloruro di zinco **ZnCl₂**, solfato di alluminio **Al₂(SO₄)₃**, etc.

Si può capire ciò che succede, in base alla teoria di Brønsted-Lowry; prendiamo come esempio il caso del cianuro di potassio:



K⁺, solvatato, non reagisce con **H₂O** (è un acido debolissimo, coniugato di una base forte), mentre **CN⁻** invece reagisce (è una base forte, coniugata di un acido debole) secondo la reazione:

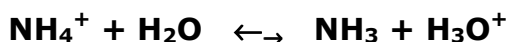


ed essendoci un aumento di ossidrili, il **pH aumenta**.

Analogamente, con nitrato d'ammonio:



NO_3^- , solvatato, non reagisce con H_2O (è una base debolissima, coniugata di un acido forte), mentre NH_4^+ invece reagisce (è un acido forte, coniugato di una base debole):



ed essendoci un aumento di ioni idrogeno solvatati, il **pH diminuisce**.

Chiamiamo **costanti di idrolisi** K_i le costanti di equilibrio delle reazioni di idrolisi in cui $[\text{H}_2\text{O}]$ è conglobata nella K .

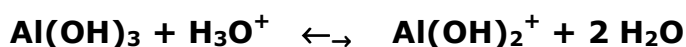
$$K_i = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} \quad \text{costanti di idrolisi} \quad K_i = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Le K_i si possono facilmente collegare con le K_a , le K_b , la K_w .

In effetti il loro valore è, normalmente, molto piccolo, cioè le moli di CN^- e di NH_4^+ che reagiscono sono in percentuale molto bassa, ma sufficienti per provocare alte variazioni di **pH**.

Se poi ambedue gli ioni dovuti alla dissociazione elettrolitica del sale danno idrolisi (come succede, per esempio, con acetato d'ammonio $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, o con carbonato di zinco ZnCO_3) la variazione di pH sarà minore e i **calcoli più complessi**.

Alcuni cationi danno idrossidi che possono reagire sia come acidi sia come basi, a seconda dell'ambiente e del pH della soluzione, e sono detti perciò **anfoteri** (per esempio Al^{3+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , etc.)



Abbiamo detto che anche piccole quantità di ioni come NH_4^+ , CN^- , possono provocare alte variazioni di **pH**.

Effetti ancora maggiori sul pH avvengono ovviamente se mettiamo in soluzione acidi o basi molto forti.

Tale variazione può venire minimizzata se, in soluzione, sono presenti un acido debole e un suo sale (**HA** e **A⁻**) o una base debole e un suo sale (**B** e **BH⁺**). Queste sono dette **soluzioni tampone**.

La loro importanza è enorme, in particolare nei sistemi biologici: per esempio, il sangue umano ha **pH \cong 7,4** e non varia che di pochi centesimi di unità di pH, anche in condizioni drammatiche; è infatti "tamponato"; se così non fosse, molte reazioni biochimiche essenziali per la vita verrebbero modificate o rese

impossibili, con conseguenze irreparabili (l'acidosi del sangue è molto pericolosa).

Supponiamo di avere, in soluzione acquosa, una concentrazione C_A di un acido debole HA , e una concentrazione C_S di un suo sale A^- .

Possiamo dire, approssimando, che $[HA] = C_A$ (dato che l'acido è debole, perciò si dissocia in minima parte, tanto più che è già presente A^- che tende a far regredire la già bassa dissociazione dell'acido) e che $[A^-] = C_S$

Sostituendo nella K_a di equilibrio dell'acido questi valori, otteniamo:

$$[H_3O^+] = K_a C_A / C_S$$

Una eventuale diluizione (purché non eccessiva) non porta a variazioni di pH, in quanto il rapporto C_A / C_S non cambia.

Se vengono aggiunte alla soluzione quantità di acido o di base, relativamente piccole rispetto alla quantità del tampone, queste danno reazione quantitativa con A^- o con HA ; il rapporto C_A / C_S cambia, ma di poco, perciò cambia poco anche il **pH**.

I calcoli sono più semplici se si passa ai logaritmi

$$pH = pK_a + \lg C_S / C_A$$

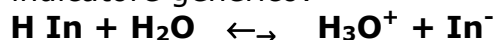
L'effetto sul pH viene così "tamponato".

E' chiaro che il sistema sarà in grado di "tamponare" quantità tanto maggiori di acido o di base, quanto maggiori sono C_A e C_S (non il loro rapporto!). Si parla, in questa ottica, di **potere tamponante**.

Un comportamento analogo presentano sostanze dette **indicatori acido-base**, che hanno colori diversi se sono in forma indissociata o dissociata.

Gli indicatori sono acidi o basi deboli e, poiché ne basta una concentrazione bassissima per evidenziare il viraggio (variazione di colore), non influenzano il pH della soluzione durante la **titolazione** (procedimento di determinazione, nel nostro caso, della quantità di acido o di base in una soluzione mediante aggiunta di soluzioni note di base o di acido).

Se chiamiamo **H In** un indicatore generico:



$$K_{in} = [H_3O^+] \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

Il rapporto $[\text{HIn}] / [\text{In}^-]$ viene molto influenzato dal pH: praticamente la soluzione assumerà il colore di **HIn** quando il rapporto è **>10**; il colore di **In⁻** quando il rapporto è **<0,1**.

Gli indicatori sono perciò molto utili **nelle titolazioni acido-base**.