

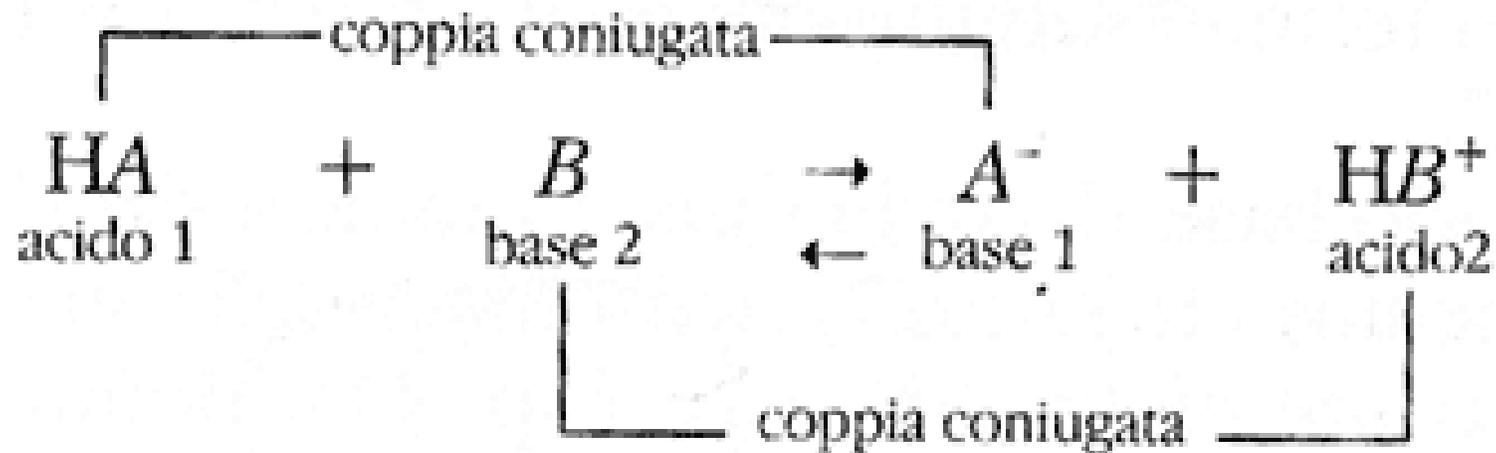
# Acidi e basi - pH

## La teoria di Arrhenius (1884)

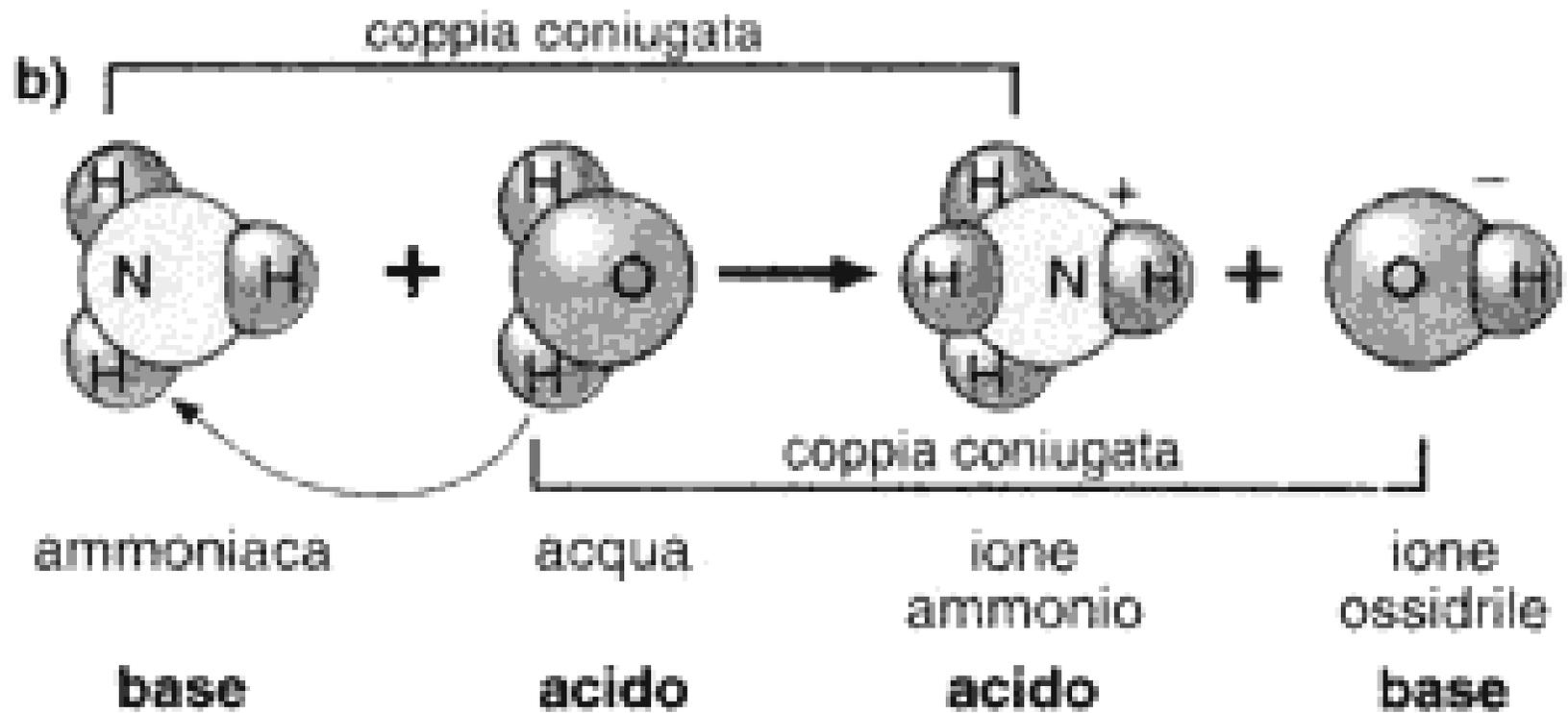
- Arrhenius fu il primo a proporre una teoria acido-base a partire dal comportamento di queste sostanze in acqua.
- Secondo Arrhenius un acido è una sostanza che, sciolta in acqua, libera ioni  $H^+$ :
- $HCl \xrightarrow{H_2O} H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$
- Mentre una base è una sostanza che in acqua libera ioni  $OH^-$ :
- $NaOH \xrightarrow{H_2O} Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$
- Il limite di questa teoria è che una sostanza per essere acida deve contenere un atomo di idrogeno ionizzabile, mentre una base deve contenere nella sua molecola il gruppo  $OH$ .
- Perciò secondo questa teoria  $NH_3$  non potrebbe essere una base (ma anzi potrebbe essere un acido). Invece l'ammoniaca è una base.

## Teoria di Brønsted e Lowry (1923)

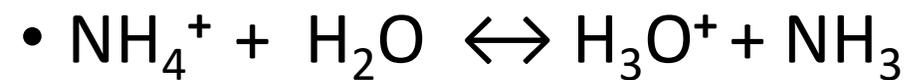
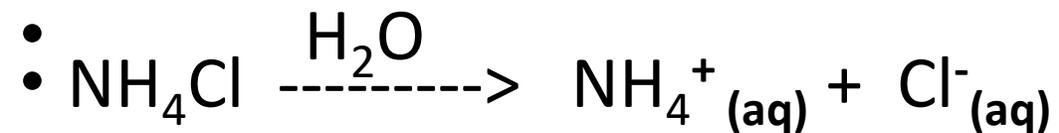
- Per superare questi limiti della teoria di Arrhenius, altri due chimici, indipendentemente l'uno dall'altro, proposero una nuova teoria.
- La teoria acido-base di Brønsted-Lowry definisce acido un composto in grado di cedere uno o più protoni a una base, e base un composto in grado di accettare uno o più protoni ceduti da un acido. In altre parole le proprietà acide di una specie si manifestano soltanto in presenza di una specie che può comportarsi da base e viceversa, secondo lo schema:



- dove acido<sub>1</sub>-base<sub>1</sub> e base<sub>2</sub>-acido<sub>2</sub> costituiscono due coppie coniugate acido-base. Le due forme coniugate di una coppia differiscono per uno ione H<sup>+</sup>. Ogni acido avrà una sua base coniugata e viceversa.
- La definizione di acidi e basi data da Arrhenius implica la presenza dell'acqua come solvente, mentre la definizione di Brønsted-Lowry prescinde dalla presenza di acqua e inquadra il concetto di acido e base non in senso assoluto, ma in funzione delle circostanze: una sostanza infatti può comportarsi da acido in presenza di un acido più debole (che agisce da base) e da base in presenza di un acido più forte.
- Con questa teoria riusciamo a spiegare le proprietà basiche dell'ammoniaca. L'ammoniaca, NH<sub>3</sub>, pur non contenendo ioni idrossido, si comporta come una base; essa, infatti, reagendo con acqua (che funge in questo caso da acido), ne accetta un protone, trasformandosi nel suo acido coniugato ione ammonio, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; l'acqua, invece, cedendo un protone, si trasforma nella sua base coniugata ione idrossido:



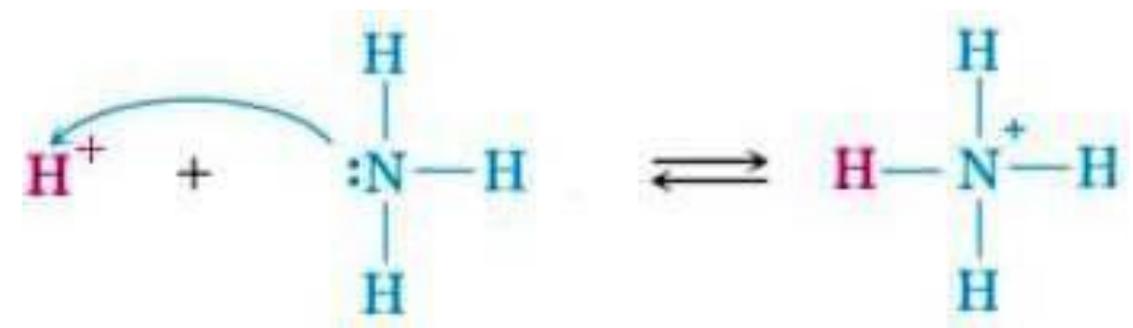
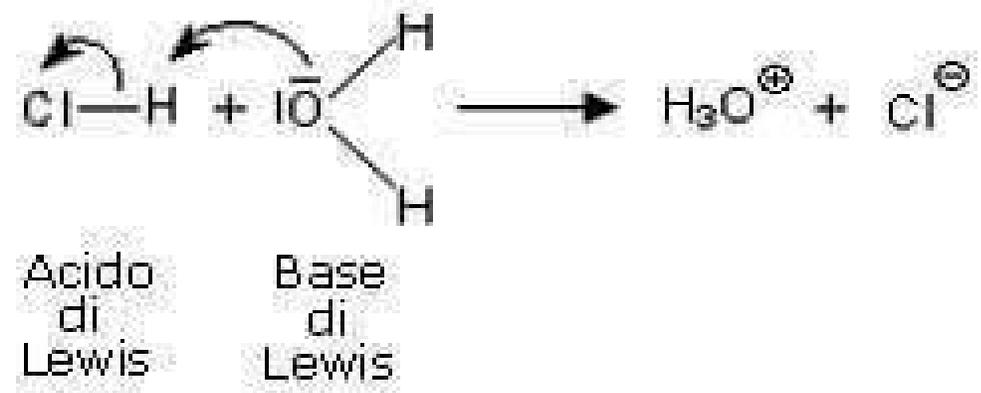
- Quindi le caratteristiche acido- base di qualsiasi sostanza vanno considerate relativamente all'altra sostanza con cui viene mescolata.
- Ed ogni sostanza ha la sua forma acida (quando trattiene l'idrogeno) e la sua forma basica (quando ha ceduto lo ione  $H^+$ ).
- Per esempio, se si parte da una sale di ammonio, tipo  $NH_4Cl$ , questo contiene l'acido coniugato dell'ammoniaca, quindi in acqua avrà un comportamento acido.
- In effetti, in quanto sale l' $NH_4Cl$  innanzitutto si dissocia negli ioni  $NH_4^+$  e  $Cl^-$ , e quindi lo ione  $NH_4^+$  si dissocia (parzialmente, lo vedremo dopo) in  $NH_3$  e  $H^+$  (sarebbe meglio dire  $H_3O^+$ ):



# Teoria di Lewis

- Per Lewis sono acide le sostanze capaci di accettare un doppietto elettronico, e basiche quelle capaci di donare un doppietto elettronico (si forma un legame covalente dativo). Quindi anche in questo caso è la coppia di sostanze che va valutata.
- Questa definizione è più generale di quelle precedenti, e capace di valutare le caratteristiche acido-base di qualsiasi sostanza.





## Acidi e basi deboli

- Una volta visto cosa significa un comportamento acido (o basico), precisiamo che non è detto che ogni reazione acido-base va sempre a pieno compimento. Detto in altri termini non è detto che tutta la quantità di un acido ceda tutti gli idrogeni, o che tutta la quantità di una base accetti ioni idrogeno.
- In pratica, in alcuni casi si crea un equilibrio tra l'acido (o la base) e la propria base (o acido) coniugato. Esempi:
- $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
- Ovviamente anche questi equilibri rispondono alla legge di azione di massa

- $$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

- Dove  $K_a$  è la costante in funzione della concentrazione; si scrive di solito  $K_a$  invece di  $K_c$  solo per ricordare che si sta parlando di un acido; in parentesi quadra sono le concentrazioni molari; l'acqua non compare nell'equilibrio perché la sua concentrazione è praticamente costante, e quindi è compresa nella costante di equilibrio).

- $$K_b = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3]}$$

- (per la simbologia vale quanto detto sopra).

In questo caso si parla di acidi (basi) deboli, mentre quelle sostanze che danno luogo a una dissociazione completa saranno acidi o basi forti.

# Autoionizzazione dell'acqua

- Abbiamo già detto che essendo l'acqua una sostanza polare, tra le sue molecole si crea un'interazione dipolo-dipolo, che è così forte che una piccola parte di molecole si ionizza:
- $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
- Equilibrio per il quale vale sempre la legge di azione di massa, che in questo caso assume la forma:
- $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+]\cdot[\text{OH}^-] = 10^{-14}$
- Anche  $K_w$  è una costante in funzione delle concentrazioni, che si scrive così per ricordare che è la costante di autoionizzazione dell'acqua (dal tedesco wasser); anche qui la concentrazione dell'acqua non compare perché essa è praticamente costante (le moli dissociate sono  $10^{-7}$  per litro d'acqua, cioè per 55,5 moli).

- Nell'acqua pura la concentrazione di idrogenioni ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) è uguale a quella degli ioni ossidrili ( $\text{OH}^-$ ), per cui abbiamo:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

Un acido in acqua aumenterà la concentrazione degli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  e diminuirà quella degli  $\text{OH}^-$  (il prodotto di queste due concentrazioni è sempre pari a  $K_w$  cioè a  $10^{-14}$ );

Una base aumenterà invece la concentrazione degli ioni  $\text{OH}^-$  (diminuendo quella degli  $\text{H}_3\text{O}^+$ )

# Il pH

- E' intuitivo pensare che quanti più ioni  $H^+$  vanno in soluzione, più è acida la soluzione.
- Per misurare la acidità (o la basicità) di una soluzione è stata stabilita una scala, detta pH che è definita come:
  - $pH = -\log [H_3O^+]$  (con log si indica il logaritmo in base 10)
  - con questa definizione abbiamo che in acqua pura il valore di pH è 7:
  - $pH = -\log [H_3O^+] = -\log 10^{-7} = 7$  che corrisponde a una soluzione «neutra»
  - Con valori di  $pH < 7$  la soluzione sarà acida, con valori superiori a 7 la soluzione sarà basica. La scala va da 0 (massima acidità) a 14 (massima basicità). Questo crea problemi con soluzioni con concentrazione acida (o basica) maggiore di 1, ma in questo caso ci si accontenta di dire che la soluzione ha il massimo di acidità (basicità).

- Si può anche definire il pOH, che sarà:
- $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$
  
- La somma di pH e pOH per una data soluzione è sempre uguale a 14, per cui:
- $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$                        $\text{pOH} = 14 - \text{pH}$
- Si può quindi passare sempre da un valore all'altro, ma nel rispondere ad un quesito fare sempre attenzione a quale dei due valori viene richiesto.

## Acidi e basi forti e deboli

- Abbiamo già accennato al fatto che ci sono acidi che liberano tutti gli idrogeni che hanno nelle loro molecole, mentre altri si dissociano solo parzialmente. Nel primo caso parleremo di acido forte, nel secondo di acido debole. Lo stesso si può dire per le basi.
- Per esempio, l'HCl in acqua si dissocia completamente, mentre l'acido acetico ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), come abbiamo visto no.
- Nel caso del calcolo del pH di una soluzione, quindi, se si tratta di un acido forte possiamo subito considerare la concentrazione degli ioni idrogeno uguale a quella iniziale dell'acido (precisando che bisogna tenere conto di quanti atomi di idrogeno ionizzabili ci sono nella molecola dell'acido: si parla di acidi monoprotici, biprotici, ecc. in funzione di questo).
- Per esempio, nel caso di una soluzione di una soluzione 0,1 M di HCl, si può subito dire che il pH è 1 ( $-\log 10^{-1} = 1$ );

- Nel caso invece di una soluzione 0,1 M di acido solforico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , che dissocia completamente i due idrogeni contenuti nella molecola, il pH sarà:
- $\text{pH} = -\log(2 \cdot 10^{-1}) = -\log 2 - \log 10^{-1} = -0,3 + 1 = 0,7$
- Quindi in questo caso la soluzione ha una acidità maggiore.
- Nel caso di acidi (o basi) deboli il calcolo non è immediato, perché bisogna calcolare, tramite la legge di azione di massa, il valore della concentrazione di  $\text{H}_3\text{O}^+$  (o  $\text{OH}^-$  in caso di base debole) all'equilibrio, e da questo calcolare il pH.

- Facciamo un esempio, con un acido debole, acido acetico ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) e una base debole, l'ammoniaca, ( $k_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) considerando in entrambi i casi una concentrazione iniziale dell'acido e della base pari sempre a  $10^{-1}$  M:
- Chiamiamo  $C_i$  la concentrazione iniziale dell'acido (o della base), e  $x$  la quantità che reagisce con l'acqua e  $C_e$  le concentrazioni all'equilibrio, avremo:
- $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

	$C_i$	$C_e$
• $[\text{CH}_3\text{COOH}] =$	$10^{-1}$	$10^{-1} - x$
• $[\text{H}_3\text{O}^+] =$	0	$x$
• $[\text{CH}_3\text{COO}^-] =$	0	$x$

- Sostituendo questi valori nella equazione della legge di azione di massa, avremo:

- $1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x \cdot x}{10^{-1} - x}$

- Questa è una equazione di secondo grado che risolta in forma completa ci dà il valore della concentrazione di  $\text{H}_3\text{O}^+$  e quindi del pH ; ma si possono anche semplificare i calcoli se trascuriamo la  $x$  al denominatore perché presumibilmente molto piccola rispetto a  $10^{-1}$  (questa approssimazione è legittima se la  $C_i$  e la  $K_a$  differiscono di almeno 2 ordini di grandezza, cosa che nel nostro caso è verificato), per cui avremo:

- $1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{10^{-1}}$  ; da cui:  $x^2 = 1,8 \cdot 10^{-6} \rightarrow x = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-6}} = 1,34 \cdot 10^{-3}$

- e il  $\text{pH} = -\log(1,34 \cdot 10^{-3}) = -\log 1,34 - \log 10^{-3} = -0,13 + 3 = 2,87$

- Per la soluzione di  $\text{NH}_3$  possiamo fare calcoli analoghi, e la  $x$ , che questa volta è la concentrazione di  $\text{OH}^-$ , avrà lo stesso valore (perché siamo partiti dalla stessa concentrazione iniziale di base e, ma per puro caso,  $K_b$  ha lo stesso valore di prima), per cui:
- $[\text{OH}^-] = 1,34 \cdot 10^{-3}$
- $\text{pOH} = 2,87$
- $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11,13$