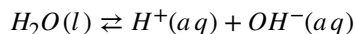


CAPITOLO 15 - ACIDI E BASI

Un'estensione della definizione di acidi e basi di Brønsted è il concetto di **coppia coniugata acido-base**. La base coniugata di un acido di Brønsted è la specie risultante della rimozione di un protone dall'acido, viceversa un acido coniugato è il risultato dell'addizione di un protone ad una base di Brønsted.

Le proprietà acido-base dell'acqua

L'acqua ha un comportamento particolare: agisce da base nelle reazioni con gli acidi e agisce da acido nelle reazioni con le basi. L'acqua è inoltre un elettrolita molto debole e quindi un pessimo conduttore di corrente elettrica ma subisce in parte una piccola ionizzazione che viene chiamata **autoionizzazione** secondo la reazione



Le coppie coniugate acido-base dell'acqua sono H_2O (acido) e OH^- (base) e H_3O^+ (acido) e H_2O (base).

Nello studio delle reazioni acido-base il ruolo dell'idrogeno è centrale: il suo valore indica l'acidità o la basicità della soluzione. Dal momento che solamente poche molecole dell'acqua sono ionizzate, la concentrazione dell'acqua rimane praticamente costante pertanto la costante di equilibrio per l'autoionizzazione dell'acqua è $K_w = [H_3O^+][OH^-] = [H^+][OH^-]$ dove K_w è il **prodotto ionico dell'acqua** ovvero il prodotto della concentrazione molare degli ioni H^+ e OH^- ad una determinata temperatura che, nell'acqua pura a 25 °C vale $1.0 \cdot 10^{-14}$ (la concentrazione di H^+ è uguale alla concentrazione di OH^-). Quando si ha $[H^+] = [OH^-]$ la soluzione si dice neutra. Il concetto di neutralità nasce dunque dal concetto di equilibrio dell'acqua.

Il pH

Per esprimere la concentrazione di ioni in soluzione si formulò l'espressione del pH. Il **pH** di una soluzione è definito come il **logaritmo negativo della concentrazione di ione idrogeno** (in mol/L) e dunque

$$pH = -\log[H_3O^+] \quad pH = -\log[H^+]$$

Il logaritmo negativo restituisce un valore positivo per il pH. Questa quantità è inoltre adimensionale e serve per distinguere le soluzioni acide e basiche a 25 °C:

Soluzioni acide: $[H^+] > 1.0 \times 10^{-7}$, $pH < 7.00$

Soluzioni basiche: $[H^+] < 1.0 \times 10^{-7}$, $pH > 7.00$

Soluzioni neutre: $[H^+] = 1.0 \times 10^{-7}$, $pH = 7.00$

La definizione di pH è soggetta ad errori dal momento che è stato implicitamente assunto un comportamento ideale. Per minimizzare questi errori è possibile sostituire il termine di concentrazione con **attività**. Più precisamente il pH di una soluzione dovrebbe essere definito come:

$$pH = -\log a_{H^+}$$

Per una soluzione ideale l'attività ha lo stesso valore della concentrazione mentre per soluzioni reali questi due valori si discostano anche sensibilmente quindi il pH misurato sperimentalmente non è in genere uguale a quello calcolato tramite l'equazione.

Una scala di pOH analoga alla scala di pH può essere pensata usando il logaritmo negativo della concentrazione dello ione ossidrilico. Dalla definizione di pH e pOH si ottiene:

$$pH + pOH = 14.00$$

Forza di acidi e basi

Gli **acidi forti** sono elettroliti forti che si suppongono completamente ionizzati in acqua. Questi sono generalmente acidi inorganici (HCl , HNO_3 , $HClO_4$, H_2SO_4).

Nella maggior parte dei casi gli acidi sono **acidi deboli** che si ionizzano solamente in parte in acqua e dunque, all'equilibrio, le soluzioni di acidi deboli contengono una miscela di molecole di acido non ionizzate, la base coniugata e ioni H_3O^+ .

Le **basi forti** sono tutte elettroliti forti che si ionizzano completamente in acqua. Gli idrossidi dei metalli alcalini e di certi metalli alcalino-terrosi sono basi forti. Le **basi deboli**, come gli acidi deboli, sono elettroliti deboli.

Per quanto riguarda le coppie coniugate acido-base:

- La base coniugata di un acido forte non ha una forza misurabile
- H_3O^+ è l'acido più forte che possa esistere in soluzione acquosa

- Lo ione OH^- è la base più forte che possa esistere in soluzione acquosa

Acidi deboli e la costante di ionizzazione acida

La ionizzazione in acqua di un acido debole monoprotico è $\text{HA}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{A}^-(aq)$
La costante relativa all'equilibrio di questa ionizzazione è

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

dove K_a , la **costante di ionizzazione acida**, è la costante di equilibrio per la ionizzazione di un acido. A una certa temperatura la forza dell'acido HA è misurata quantitativamente dalla forza di K_a . Maggiore è questo valore, maggiore sarà la forza dell'acido.

La **percentuale di ionizzazione** è un'altra misura della forza di un acido ed è finita come concentrazione di acido ionizzato all'equilibrio/concentrazione iniziale di acido il tutto moltiplicato per 100.

Basi deboli e costanti di ionizzazione basica

La costante di equilibrio si calcola come la costante di ionizzazione acida, maggiore è il suo valore, maggiore è la forza della base debole. I problemi relativi alle basi deboli si risolvono come quelli relativi agli acidi tranne per il fatto che vanno risolti in funzione di OH^- invece che di H^+ .

La relazione tra le costanti di ionizzazione c'è la seguente relazione $K_a K_b = K_w$.

Struttura molecolare e forza di un acido

La forza di un acido è anche influenzata dalla **forza del legame** e dalla **polarità**. Più forte è il legame tra l'idrogeno e il resto della molecola, più difficile sarà per quest'ultima rompersi e quindi più debole sarà l'acido. Allo stesso modo più polare è il legame, più forte sarà la tendenza per HX di rompersi in ioni pertanto un acido forte è caratterizzato da una forte polarità.

Per ossiacidi che hanno atomi centrali differenti ma che siano dello stesso gruppo e con medesimo numero di ossidazione, la forza dell'acido aumenta all'aumentare dell'elettronegatività dell'atomo centrale. Per ossiacidi che hanno il medesimo gruppo centrale ma hanno differenti quantità di gruppi legati, la forza dell'acido aumenta all'aumentare del numero di ossidazione dell'atomo centrale.

Proprietà acido-base dei sali

1. **Sali che danno luogo a soluzioni neutre:** i sali che contengono uno ione di un metallo alcalino o alcalino-terroso e la base coniugata di un acido forte non subiscono idrolisi in maniera apprezzabile e quindi danno luogo a soluzioni che possono essere considerate neutre.
2. **Sali che danno luogo a soluzioni basiche:** sali derivanti da una base forte e un acido debole daranno luogo a soluzioni basiche in quanto producono ioni OH^- .
3. **Sali che danno luogo a soluzioni acide:** i sali derivanti da un acido forte e una base debole tendono a liberare ioni H^+ dando luogo quindi a soluzioni acide. Un esempio sono i sali con cationi metallici piccoli e altamente carichi e la base coniugata di un acido forte.

Nel caso sia il **catione che l'anione vengano idrolizzati** bisogna andare ad analizzare le diverse costanti di ionizzazione:

- se la K_b dell'anione è più grande della K_a del catione allora la soluzione dovrà essere basica dal momento che l'anione si idrolizzerà in quantità maggiore rispetto al catione.
- Viceversa la soluzione sarà acida
- Se le costanti sono approssimativamente uguali la soluzione sarà più o meno neutra

Diverse definizioni di acidi e basi

	ACIDI	BASI
Arrhenius	In acqua produce ioni H^+	In acqua produce ioni OH^-
Brønsted	Donatore di protoni	Accettore di protoni
Lewis	Può accettare una coppia di elettroni	Può donare una coppia di elettroni