

### Acidi e basi. Acidi e basi secondo Arrhenius:

Storicamente la classificazione in acidi e basi delle sostanze chimiche derivava da alcune proprietà, talvolta molto soggettive, come dalla variazione di colore di una sostanza colorante "il tornasole" (rosso per gli acidi e blu per le basi). La prima definizione razionale di acidi e basi è dovuta a Svante Arrhenius che, fra il 1880 e il 1890, durante la elaborazione della sua teoria generale degli elettroliti, definì un **acido una sostanza chimica capace di fornire ioni idrogeno H<sup>+</sup>**:



Viceversa una base è una sostanza **capace di fornire ioni idrossido:**



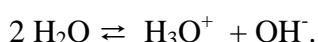
Infine interpretò le reazioni fra un acido e una base come una reazione fra H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> a dare acqua e un sale.

### Dissociazione elettrolitica dell'acqua:

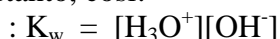
L'acqua allo stato puro è un debolissimo conduttore elettrico. Questa conducibilità è dovuta ad una modestissima quantità di ioni derivanti dalla dissociazione dell'acqua che si potrebbe scrivere:



In realtà il protone H<sup>+</sup> libero in soluzione acquosa non esiste. Esso, a causa delle sue ridottissime dimensioni e dell'elevatissimo valore del rapporto carica/raggio, produce un forte campo coulombiano e attrae le nuvole elettroniche delle specie chimiche adiacenti, fino a dare luogo a **un legame covalente dativo**, con formazione dello ione **ossonio**, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, nel quale i legami O--H non sono distinguibili. Lo ione idrogeno si scrive, pertanto, come H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> e l'equilibrio di dissociazione è:



Lo ione ossonio (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) viene comunemente chiamato ione idrogeno. Questa reazione chiarisce che la "dissociazione dell'acqua" è in realtà una reazione di trasferimento di un protone da una molecola ad un'altra. Per questa ragione è detta **reazione di autoprotolisi o di autodissociazione** dell'acqua. La costante di equilibrio di questa reazione 25°C è 1,8 x 10<sup>-16</sup>. Essendo l'acqua un elettrolita debolissimo, la quantità di acqua che si dissocia è piccolissima e, quindi la concentrazione di H<sub>2</sub>O [H<sub>2</sub>O], che compare all'equilibrio, può essere considerata costante. La costante stechiometrica di dissociazione dell'acqua si esprime, pertanto, così:



dove K<sub>w</sub> è detto **costante di autoprotolisi** dell'acqua o **prodotto ionico** dell'acqua e vale a 25°C 1x10<sup>-14</sup>. Nell'acqua pura la concentrazione di [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] è uguale alla concentrazione di [OH<sup>-</sup>] e pari, a 25°C, a 10<sup>-7</sup> M. Un modo per quantificare il contenuto di ioni idrogeno in una soluzione è quello di far uso del **pH: il pH è uguale al logaritmo decimale negativo della concentrazione molare degli ioni idrogeno in una soluzione:**

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

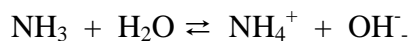
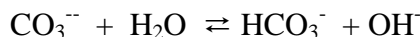
Pertanto il pH dell'acqua pura è 7,00.

Una soluzione acquosa che a 25°C abbia un pH di 7,00 è detta **neutra**. Una soluzione che abbia un pH minore di 7,00, cioè un eccesso di ioni idrogeno, è detta **acida**. Viceversa una soluzione che abbia un pH superiore a 7,00 è detta **basica**.

### Acidi e basi secondo Bronsted:

La definizione di Arrhenius degli acidi e delle basi non spiega come sostanze non contenenti H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> si comportino ugualmente da acidi e da basi. Per esempio il cloruro di ammonio (NH<sub>4</sub>Cl) colora di rosso la cartina al tornasole, mentre l'ammoniaca (NH<sub>3</sub>) o il carbonato di sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>),

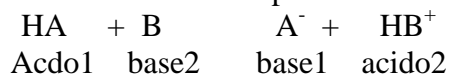
pur non contenendo ioni OH<sup>-</sup>, danno in acqua soluzioni basiche. J. N. Bronsted formulò una nuova e più convincente definizione di acido e di base: **Un acido è una sostanza in grado di cedere protoni e una base è una sostanza in grado di accettare protoni.** Così:



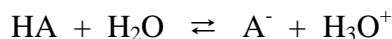
Esistono sostanze, acidi e basi, in grado di cedere o, rispettivamente, accettare più protoni che vengono chiamate **poliprotiche** (acidi o basi). Sostanze in grado di accettare protoni e di cederne sono chiamate **anfotere**. Il caso più comune è quello dell'acqua che possiede sia doppietti elettronici liberi per poter formare un legame dativo con un protone, sia idrogeni disponibili per essere ceduti come ioni idrogeno.

### **Dissociazione degli acidi e delle basi:**

Un acido per potere manifestare la propria attitudine a cedere protoni deve essere in presenza di una base in grado di riceverlo; la stessa cosa vale per una base. Pertanto tutte le reazioni che comportano la presenza di un acido includono necessariamente la presenza di una base:



Si dice che A<sup>-</sup> è la **base coniugata** dell'acido HA e che HB<sup>+</sup> è **l'acido coniugato** della base B. Un acido è in relazione con la sua base coniugata mediante la sua reazione di dissociazione:



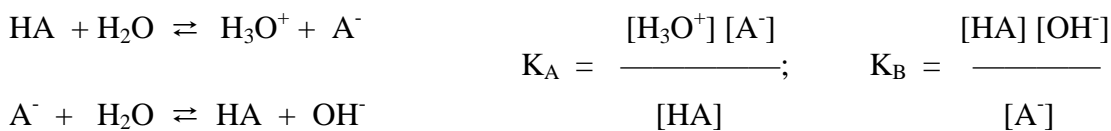
La reazione di dissociazione in acqua dell'acido HA non è altro che la reazione acido-base fra l'acido HA e la base H<sub>2</sub>O. Queste reazioni sono regolate dalle **costanti di ionizzazione (dissociazione) acida K<sub>a</sub>** così come le dissociazioni delle basi dalle K<sub>b</sub>. Per soluzioni diluite le K di dissociazione coincidono con le costanti di dissociazioni termodinamiche K<sup>0</sup>.

### **Forza degli acidi e delle basi:**

Gli acidi, così come le basi, non hanno tutti la stessa attitudine a cedere (accettare) protoni: **un acido è tanto più forte quanto maggiore è la sua capacità di dissociarsi, cioè più grande è la sua costante di dissociazione K<sub>a</sub>**. In termini pratici gli acidi e le basi sono considerati forti, cioè completamente dissociati, quando hanno costanti di dissociazione superiore a 1.

### **Relazione fra la forza di un acido e quella della sua base coniugata:**

La forza di un acido e quella della sua base coniugata sono correlate nel senso che **il prodotto della costante di dissociazione dell'acido per quella della sua base coniugata è uguale alla costante di autoprotolisi dell'acqua (prodotto ionico dell'acqua):**



$$K_A \times K_B = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Questo fatto comporta che tanto più forte è un acido, tanto più debole sarà la sua base coniugata e viceversa.

### **Dissociazione degli acidi e delle basi. Grado di dissociazione e pH:**

Gli acidi e le basi molto forti si possono considerare completamente dissociati anche in soluzioni relativamente concentrate. Pertanto, la concentrazione di ioni idrogeno in una soluzione acquosa di un acido monoprotico forte, in soluzioni non estremamente diluite, è uguale alla molarità dell'acido

stesso (una mole di acido  $\rightarrow$  una mole di  $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Un acido debole, a differenza di quello forte, non è completamente dissociato in soluzione, cosicché l'equilibrio di dissociazione non è quantitativamente spostato a destra a favore dei prodotti di dissociazione. In questi casi è utile per il calcolo del pH, utilizzare il grado di dissociazione: Il grado di dissociazione di un acido (di una base), di solito indicato con  $\alpha$ , rappresenta il rapporto fra le moli dissociate e le moli iniziali dell'acido:  $\alpha = n_{\text{diss}}/n_0$ . Nel caso di acidi e basi forti (completamente dissociate) il grado di dissociazione è uguale a 1. Nel caso di acidi (basi) deboli vale la:

