

ACIDI E BASI

G. Giacomo Guilizzoni

Rivista: «Nuova Secondaria»

10/1986 11/1986 12/1986

Nel corso della storia della chimica si sono coniate molte definizioni di acido e di base; cerchiamo di approfondirne il significato.

Il termine «acido» evoca in genere qualcosa di temibile, corrosivo, tossico: Gli acidi «smangiano» il ferro, dice il nostro idraulico. Per la gente, sono acidi i succhi di limone e di arancia – e fin qui tutto bene – ma anche la soda Solvay e i detergenti per bucato (basici), gli smacchiatori (solventi organici neutri), ecc.; il prosciutto cotto contiene «degli acidi», l'ipoclorito di sodio rovina la biancheria perché «è un acido», e così via. Quando poi, sommessamente, un chimico osa affermare che l'acqua è un acido, si intonano lamentazioni sul tema «chiare fresche dolci acque» del buon tempo antico. Ancora più vaghe sono le idee sulle basi. Le basi, gli ossidanti, i riducenti, i chelanti, i solventi esistono soltanto per il chimico; per i non addetti ai lavori i prodotti chimici sono acidi punto e basta. Tuttavia, anche un chimico si trova a disagio quando gli chiedono le definizioni di acido e di base perché, come recita una delle auree leggi di Murphy: «Quando si pensa che una cosa sia ben chiara, definita e sviscerata, c'è sempre un disgraziato che butta tutto all'aria e si deve ricominciare».

La sensazione di disagio provata da chi inizia lo studio della chimica è mirabilmente espressa da Gustave Flaubert in *Bouvard e Pécuchet* (cap. 3): «Per imparare la chimica, si procurarono il corso di Regnault ed appresero dapprima che “i corpi semplici sono in realtà composti”; si distinguono in metalli e metalloidi, differenza “che non ha nulla di assoluto”, dice l'autore; lo stesso vale per gli acidi e le basi “poiché un corpo può comportarsi come un acido o come una base secondo le circostanze”. L'osservazione parve loro barocca».

La prima definizione di acido sembra dovuta allo scienziato inglese Robert Boyle (1627-1691) ed è tuttora valida anche se restrittiva: un acido ha sapore acre, corrode i metalli, colora in rosso il tornasole (un colorante

prodotto da alcuni licheni). Una base è lisciviosa al tatto, neutralizza gli acidi, colora in azzurro il tornasole.

Tab.1. L'evoluzione dei concetti di acido e di base.

	<i>Acidi</i>	<i>Basi</i>
Boyle	Sostanze di sapore aspro; corrodono i metalli; colorano in rosso il tornasole	Sostanze scivolose al tatto; neutralizzano gli acidi, colorano in blu il tornasole
Lavoisier	Sostanze le cui proprietà sono dovute alla presenza di ossigeno	Sostanze che neutralizzano gli acidi
Davy	Sostanze le cui proprietà sono dovute alla presenza di idrogeno	Sostanze che neutralizzano gli acidi
Arrhenius	Sostanze che liberano ioni H^+ nelle soluzioni acquose	Sostanze che liberano ioni OH^- nelle soluzioni acquose
Brønsted e Lowry	Sostanze che cedono protoni a una base	Sostanze che acquistano protoni da un acido
Lewis	Sostanze che ricercano doppietti elettronici da una base	Sostanze che mettono a disposizione doppietti elettronici ad un acido
Gutmann e Lindquist	Sostanze che donano cationi o accettano anioni	Sostanze che donano anioni o accettano cationi

Il chimico francese Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794) sostiene che le proprietà acide di una sostanza sono dovute alla presenza dell'ossigeno (che significa appunto generatore di acidi). Humphry Davy (1778-1829), chimico inglese, dopo le memorabili esperienze sull'elettrolisi, sostiene invece che il carattere acido è dovuto alla presenza dell'idrogeno. Tutto ciò che reagisce con un acido è una base, sentenza Rouelle nel 1744.

Nell'enciclopedia di Chimica di Francesco Selmi (1860) si può leggere: «Carattere importante ed essenziale degli acidi egli è che essi per mutua reazione con gli ossidi basici o con gli idrati di essi possono far nascere composti, i quali non posseggono più le proprietà caratteristiche dei corpi che hanno contribuito alla loro formazione. Le basi si riguardano come idrati metallici rappresentabili con la formula generale $M^m(OH)^n$ e capaci di agire con gli acidi per via di doppia decomposizione».

Si deve arrivare fino al 1887, quando il chimico svedese Svante Arrhenius (1859-1927) enuncia la sua teoria della dissociazione ionica, per avere una chiara definizione di acido e di base. Secondo Arrhenius, gli acidi e le basi sono sostanze capaci, in soluzione acquosa, di dissociarsi liberando rispettivamente ioni idrogeno H^+ e ioni idrossido OH^- . Questa

teoria, rivoluzionaria ai suoi tempi, non è più valida per vari motivi, tra cui i seguenti.

I sali e gli idrossidi sono composti ionici, non sono costituiti da molecole discrete, come ipotizzava Arrhenius, ma da ioni; il loro reticolo cristallino di cationi e anioni si «sfascia» (dissociazione ionica) sia per fusione che per azione di un solvente polare. L'acqua, solvente polare per eccellenza, separa i cationi e gli anioni e ciascuno di essi risulta idrato, circondato da un alone di molecole di acqua. Gli acidi (composti covalenti più o meno polarizzati) non subiscono in acqua una semplice dissociazione ionica in catione idrogeno e anione del residuo acido, come credeva Arrhenius, ma la ionizzazione, cioè la formazione di ioni per reazione con l'acqua, agente in questo caso come una base. Le soluzioni degli acidi negli idrocarburi non presentano conducibilità elettrica, quindi non contengono ioni.

Nelle soluzioni acquose degli acidi non esistono protoni H^+ nudi; il raggio del protone è molto più basso di quello degli altri ioni per cui la sua carica elettrica, concentrata in una massa tanto piccola, esercita una forte attrazione sulle molecole di acqua vicine; nelle soluzioni acide sono presenti le specie chimiche H_3O^+ , $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$... $H(H_2O)_n^+$.

La teoria di Arrhenius spiega il carattere basico di alcune sostanze, come ammoniaca e ammine, ammettendo la formazione di un idrossido, il quale si dissocia poi in un catione e nello ione idrossido. Nel caso dell'ammoniaca veniva ipotizzata la formazione dell'idrossido di ammonio ($NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH$) ma finora non si è potuto stabilire l'esistenza di questa specie chimica nelle soluzioni acquose di ammoniaca; se esistesse, contenendo lo ione OH^- , l'ammoniaca sarebbe una base forte e invece è debole. La teoria di Arrhenius, inoltre, non è applicabile ai sistemi non acquosi.

Le definizioni di acido e base diventano meno restrittive con le teorie di Brønsted e Lowry (1923), di Lewis (pure del 1923), di Gutmann e Lindquist (1954), le quali permettono di interpretare e scoprire numerose reazioni innegabilmente acido-base che avvengono nei sistemi acquosi e non acquosi.

Alcuni testi espongono la teoria di Brønsted in un capitolo a parte, talora prima, a volte dopo aver parlato di idrolisi, pH, soluzioni tampone. ecc. Molti insegnanti seguono questo sistema che rende più difficile la comprensione di argomenti non certo semplici. Così ad esempio, gli studenti, dopo aver appreso che il protone H^+ non esiste nelle soluzioni

acquose rimangono sconcertati sentendo definire il pH come cologaritmo della concentrazione molare dello ione H^+ . Anche il termine *idrolisi*, considerato da Arrhenius come azione dell'acqua su certi sali, per Brønsted significa qualsiasi reazione tra un acido, o una base, con l'acqua. Poiché la teoria di Brønsted è universalmente accettata sarebbe opportuno seguirla con coerenza fino in fondo, una volta esposta.

Acidi e basi secondo Brønsted

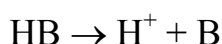
Un *acido* (HB) è una sostanza in grado di cedere protoni H^+ ad una base. Una *base* (b) è una sostanza in grado di acquistare protoni H^+ da un acido.

Tutti gli acidi contengono uno o più atomi di idrogeno ma non è detto che tutte le sostanze contenenti atomi di idrogeno siano acidi.

Esempi di acidi. 1) L'acido cloridrico HCl è un acido quando, cedendo un protone, diventa anione cloruro Cl^- . 2) L'acido solforico H_2SO_4 è un acido quando, cedendo un protone, diventa anione idrogenosolfato HSO_4^- . 3) L'anione idrogenosolfato HSO_4^- è un acido quando, cedendo un protone, diventa un anione solfato SO_4^{2-} .

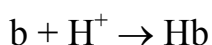
Esempi di basi. 1) L'anione ioduro I^- è una base quando, acquistando un protone, diventa acido iodidrico HI. 2) L'anione solfato SO_4^{2-} è una base quando acquista un protone diventando anione idrogenosolfato HSO_4^- . 3) L'anione idrogenosolfato è una base quando acquista un protone diventando acido solforico.

Per indicare quando un acido *HB* cede protoni si scrive la semireazione



Quando un acido dona un protone il doppietto elettronico condiviso tra un atomo di idrogeno e un altro atomo, o aggruppamento atomico, rimane legato a tale atomo o aggruppamento atomico; es: $HCl \rightarrow H^+ + :Cl^-$.

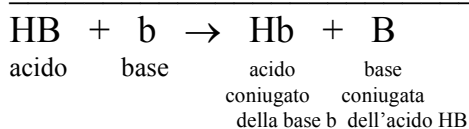
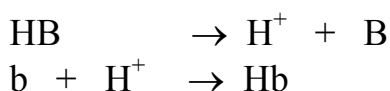
Per indicare quando una base *b* acquista protoni si scrive la semireazione



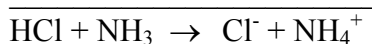
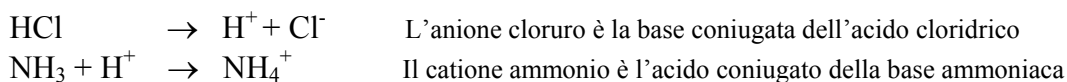
Come si vede, quando a sinistra della freccia vi è un acido, alla destra compare una base, e viceversa. HB/B e Hb/b si denominano *coppie acido/base*.

Quando una base accetta un protone mette a sua disposizione un doppietto elettronico non condiviso per formare un legame dativo; es: $\text{H}_3\text{N:} + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$.

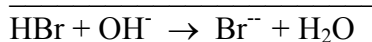
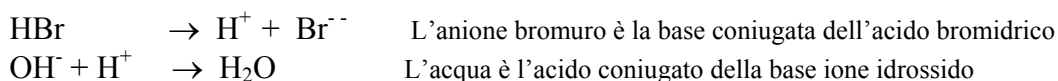
Si chiama *protolisi* una reazione di trasferimento di protoni da un acido *HB* ad una base *b* con formazione di un altro acido (*acido coniugato* Hb) e di un'altra base (*base coniugata* B). La protolisi è la somma delle due semireazioni



Esempi. 1) La reazione di protolisi tra l'acido cloridrico e l'ammoniaca, è la somma delle due semireazioni



2) Gli idrossidi contengono la base OH^- . Le reazioni tra un acido e un idrossido sono in realtà protolisi tra l'acido e lo ione idrossido; così ad es., per l'acido bromidrico



Una sostanza potenzialmente acida, o potenzialmente basica, lo diventa soltanto quando reagisce rispettivamente con una base o con un acido.

Esempio. L'acido cloridrico gassoso e liquido perfettamente secco non è un acido; infatti, non attacca i metalli e si conserva in bombole di acciaio. Anche le soluzioni di acido cloridrico in benzene non sono acide. In soluzione acquosa l'acido cloridrico è fortemente acido per la protolisi $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$.

Molte sostanze possono comportarsi come acidi o come basi secondo la reazione a cui partecipano e sono dette *anfiprotiche*. Una di queste è l'acqua.

L'acqua è un acido: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$

La base coniugata è l'anione **idrossido**.

L'acqua è una base: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$.

L'acido coniugato è il catione **idronio**.

Le protolisi in cui l'acqua è uno dei reagenti si chiamano *idrolisi*. Esempi.

1) L'ammoniaca è una anfiprotica:

* E' un acido: $\text{NH}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NH}_2^-$ La base coniugata è l'anione ammonuro.

* E' una base: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ L'acido coniugato è il catione ammonio.

2) Alcuni acidi perfettamente anidri possono acquistare protoni e quindi agire come basi. I rispettivi acidi coniugati (*acidi protonati*) sono cationi che prendono il nome del loro anione con la desinenza *-acido*. Esempi.

acido nitrico $\text{HNO}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{NO}_3^+$ catione nitratoacido

acido acetico $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ catione acetatoacido

Un acido e una base sono *forti* quando posseggono grande tendenza rispettivamente a cedere ad acquistare protoni; sono *deboli* nel caso contrario. In una coppia acido/base, quando l'acido è forte la base coniugata è debole, e viceversa.

Esempio. Due soluzioni 0,25 M di acido cloridrico e di acido fluoridrico hanno la *stessa concentrazione* contenendo entrambe 0,25 mol/l di acido. Hanno però *diversa acidità*. Nella prima, potendosi considerare HCl completamente ionizzato, anche $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,25$ mol/l; la seconda, essendo HF debole, contiene soltanto 0,013 mol/l di H_3O^+ .

La forza di un acido e di una base *in soluzione acquosa* è misurata dalla sua costante di dissociazione, chiamata *costante di acidità* (K_a) per gli acidi e *costante di basicità* (K_b) per le basi.

La forza acida e la forza basica dipendono da molti fattori. Quanto più l'atomo o il gruppo atomico unito all'idrogeno ha tendenza a trattenere il doppietto elettronico, tanto più facile è il distacco del protone. Generalmente, la forza di un acido aumenta con l'aumentare dell'elettronegatività dell'atomo legato all'idrogeno e con l'aumentare delle

sue dimensioni. In un ossoacido l'acidità aumenta con l'aumentare degli atomi di ossigeno. Così ad esempio, HClO è molto debole, HClO₂ è debole; HClO₃ è forte e HClO₄ è molto forte. Per le basi si verifica il contrario: generalmente, la forza basica aumenta con il diminuire dell'elettronegatività dell'atomo portante il doppietto elettronico; così ad esempio, C₂H₅OH (etanolo) è molto meno basico di C₂H₅NH₂ (etilammina).

La forza di un acido o di una base è legata anche alla presenza, nella loro molecola o nel loro ione, di atomi o aggruppamenti atomici esercitanti effetti elettronici, quali l'*effetto induttivo* e l'*effetto mesomerico*. Così ad esempio, negli acidi cloroacetici, il doppietto elettronico è fortemente spostato verso l'atomo di cloro; la polarizzazione si trasmette lungo la catena idrocarburica ed il cloro presenta un effetto induttivo elettronegativo accrescendo il carattere ionico del legame O-H. Infatti, per l'acido tricloroacetico (CCl₃COOH, pK_a = 0,66) è più forte dell'acido dicloroacetico (CHCl₂COOH, pK_a = 1,26) a sua volta più forte dell'acido monocloroacetico CH₂ClCOOH, pK_a = 2,86).

Tab. 2. Coppie acido/base in ordine decrescente di acidità (e crescente di basicità)

pK _a	Acido		Base	
< - 1,74	<i>Acidi molto forti</i>		<i>Basi molto deboli</i>	
	Ac. perclorico	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	An. perclorato
	Ac. cloridrico	HCl	Cl ⁻	An. cloruro
	Ac. bromidrico	HBr	Br ⁻	An. bromuro
	Ac. iodidrico	HI	I ⁻	An. ioduro
	Ac. nitrico	HNO ₃	NO ₃ ⁻	An. nitrato
	Ac. solforico	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	An. idrogenosolfato
	Ac. cromatico	H ₂ CrO ₄	HCrO ₄ ⁻	An. idrogenocromato
	Ac. arenosolfonici	ArSO ₃ H	ArSO ₃ ⁻	An. arenosolfonati
	Alcoli protonati	ROH ₂ ⁺	ROH	Alcoli
- 1,74	Cat. idronio	H ₃ O ⁺	H ₂ O	Acqua
0,66	Ac. tricloroacetico	CCl ₃ COOH	CCl ₃ COO ⁻	An. tricloroacetato
0,85	Ac. tiocianico	HSCN	SCN ⁻	An. tiocianato
0,91	Ac. pirofosforico	H ₄ P ₂ O ₇	H ₃ P ₂ O ₇ ⁻	An. triidrogenopirofosfato
1,19	Ac. ossalico	H ₂ C ₂ O ₄	HC ₂ O ₄ ⁻	An. idrogenossalato
1,23	Ac. ipofosforoso	H ₃ PO ₂	H ₂ PO ₂ ⁻	An ipofosfito
1,26	Ac. dicloroacetico	CHCl ₂ COOH	CHCl ₂ COO ⁻	An. dicloroacetato
1,60	Ac. fosforoso	H ₃ PO ₃	H ₂ PO ₃ ⁻	An. diidrogenofosfito
1,70	An. idrogenosolfato	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	An. solfato
1,92	Ac. solforoso	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	An. idrogenosolfato
1,94	Ac. cloroso	HClO ₂	ClO ₂ ⁻	An. clorito
2,00	Ac. edetico	EDTA-H ₄	EDTA-H ₃ ⁻	An. triidrogenoedetato

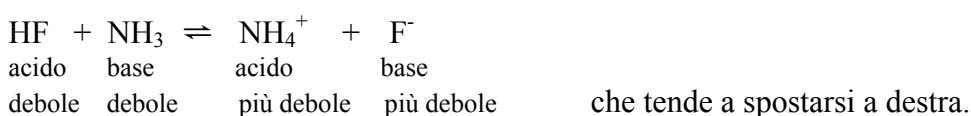
2,10	An triidrogenopirososfato	$H_3P_2O_7$	$H_2P_2O_7^{2-}$	An. diidrogenopirofosfato
2,13	Ac. fosforico	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	An. diidrogenofosfato
2,68	An. triidrogenoedetato	$EDTA-H_3^-$	$EDTA-H_2^{2-}$	An. diidrogenoedetato
2,86	Ac. monocloroacetico	$CH_2ClCOOH$	CH_2ClCOO^-	An. monocloroacetato
3,14	Ac. fluoridrico	HF	F^-	An. fluoruro
3,14	Ac. nitroso	HNO_2	NO_2^-	An. nitrito
3,66	Ac. vianico	$CNOH$	CNO^-	An. cianato
3,74	Ac. formico	$HCOOH$	$HCOO^-$	An. formiato
3,83	Ac. glicolico	$CH_2OHCOOH$	CH_2OHCOO^-	An. glicolato
3,87	Ac. lattico	$CH_3CHOHCOOH$	$CH_3CHOHCOO^-$	An. lattato
4,20	Ac. benzoico	C_6H_5COOH	$C_6H_5COO^-$	An. benzoato
4,62	Cat. anilinio	$C_6H_5NH_3^+$	$C_6H_5NH_2$	Anilina
4,75	Ac. acetico	CH_3COOH	CH_3COO^-	An. acetato
4,87	Ac. propanoico	CH_3CH_2COOH	$CH_3CH_2COO^-$	An. propanoato
5,18	Cat. piridinio	$C_5H_5NH^+$	C_5H_5N	Piridina
5,69	An. diidrogenofosfito	$H_2PO_3^-$	HPO_3^{2-}	An. idrogenofosfito
5,96	Cat. idrossilammonio	$HONH_3^+$	$HONH_2$	Idrossilammina
6,16	An. diidrogenoedetato	$EDTA-H_2^{2-}$	$EDTA-H^{3-}$	An. idrogenoedetato
6,40	Ac. carbonico	H_2CO_3	HCO_3^-	An. idrogenocarbonato
6,49	An idrogenocromato	$HCrO_4^-$	CrO_4^{2-}	An. cromato
6,70	An. diidrogenopirofosfato	$H_2P_2O_7^{2-}$	$HP_2O_7^{3-}$	An. idrogenopirofosfato
7,00	An. idrogenosolfito	HSO_3^-	SO_3^{2-}	An. solfito
7,00	Ac. solfidrico	H_2S	HS^-	An. idrogenosolfuro
7,21	An. diidrogenofosfato	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	An. idrogenofosfato
7,54	Ac. ipocloroso	$HClO$	ClO^-	An. ipoclorito
7,94	Cat. idrazinio(I)	$H_2NNH_3^+$	H_2NNH_2	Idrazina
9,14	Ac. cianidrico	HCN	CN^-	An. cianuro
9,24	Ac. borico	H_3BO_3	$H_2BO_3^-$	An. diidrogenoborato
9,26	Cat. ammonio	NH_4^+	NH_3	Ammoniaca
9,32	An. idrogenopirofosfato	$HP_2O_7^{3-}$	$P_2O_7^{4-}$	An. pirofosfato
9,89	Fenolo	C_6H_5OH	$C_6H_5O^-$	Cat. fenossido
9,91	Ac. silicico	H_2SiO_3	$HSiO_3^-$	An. idrogenosilicato
9,91	Cat. trimetilammonio	$(CH_3)_3NH^+$	$(CH_3)_3N$	Trimetilammina
10,26	An. idrogenoedetato	$EDTA-H^{3-}$	$EDTA^{4-}$	An. edetato
10,40	An. idrogenocarbonato	HCO_3^-	CO_3^{2-}	An. carbonato
11,81	An. idrogenosilicato	$HSiO_3^-$	SiO_3^{2-}	An. silicato
~ 12	An. idrogenofosfato	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	An. fosfato
~ 12	Tioli	RSH	RS^-	An. tiolati
~ 15	An. idrogenosolfuro	HS^-	S^{2-}	An. solfuro
15,74	Acqua	H_2O	OH^-	An. idrossido
> 15,74	<i>Acidi molto deboli</i>		<i>Basi molto forti</i>	
	Alcoli	ROH	RO^-	An. alcossidi
	Ammoniaca	NH_3	NH_2^-	An. ammonuro
	An. idrossido	OH^-	O^{2-}	An. ossido
	Metano	CH_4	CH_3^-	An. metanuro
	Idrogeno	H_2	H^-	An. idruro

La posizione degli acidi e delle basi nella tab. 2. permette di prevedere l'andamento di una protolisi.

* Gli acidi molto forti reagiscono quasi completamente con le basi molto forti.

* Tra un acido di media forza o debole e una base di media forza o debole si stabilisce un equilibrio $HB + b \rightleftharpoons Hb + B$ in cui si trovano in competizione due acidi HB e Hb come donatori di protoni e le due basi b e B quali accettori di protoni: l'equilibrio tende a spostarsi verso la formazione dell'acido e della base più deboli. Esempi.

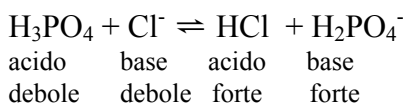
1) La reazione tra gli acidi cloridrico e perclorico con sodio idrossido o potassio idrossido è praticamente completa. (NaOH e KOH, a rigore, non sono basi ma sali dello ione OH^-). 2) Tra l'acido fluoridrico e la base ammoniacca e si stabilisce l'equilibrio



3) L'acido fluoridrico non reagisce invece apprezzabilmente con la base ione solfato ($HF + SO_4^{2-} \rightleftharpoons F^- + HSO_4^-$) ma avviene piuttosto il contrario, essendo l'equilibrio della reazione spostato verso sinistra.

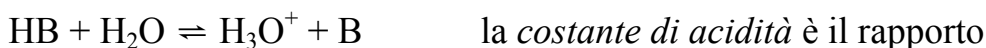
Tuttavia, quando l'acido o la base più forti sono volatili e possono allontanarsi dall'equilibrio, può accadere che la reazione proceda verso la formazione dell'acido o della base più forti. Esempio.

Quando si riscalda sodio cloruro con acido fosforico, l'equilibrio



che dovrebbe essere spostato a sinistra, si sposta a destra perchè HCl è volatile e le altre tre sostanze non lo sono.

Per un acido HB in soluzione acquosa diluita



$$[H_3O^+] [B] / [HB] = K_a$$

Si dovrebbe scrivere $[H_3O^+] [B] / [HB] [H_2O] = K_a$ ma la concentrazione molare $[H_2O]$ dell'acqua in equilibrio viene assorbita nella costante K_a perchè il numero delle moli di acqua che reagiscono con l'acido è trascurabile rispetto al numero delle moli presenti.

Nei calcoli, invece della costante K_a , è più pratico usare il suo cologaritmo pK_a

$$pK_a = \text{colg } K_a = - \lg K_a$$

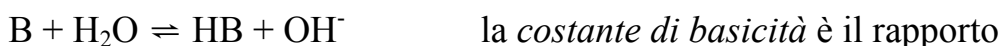
L'uso del cologaritmo di un numero piccolo è stato proposto dal chimico danese Sören Sörensen (1868-1939) per la concentrazione dello ione idrogeno in una soluzione acquosa; lo chiamò pH, dove p significa *potenza*. L'uso si è poi esteso anche ad altre grandezze: pK rappresenta il cologaritmo di una generica costante K .

Per gli acidi molto forti l'idrolisi è praticamente completa per cui K_a è molto alta (e quindi pK_a molto basso). Per gli altri acidi, nelle cui soluzioni acquose sono in equilibrio l'acido HB, lo ione idronio H_3O^+ e la base coniugata B, quanto più l'acido è debole, tanto più bassa è K_a (e più alto è il pK_a).

Per gli acidi cloridrico, bromidrico, iodidrico, perclorico, nitrico, solforico, solfonici ed altri meno comuni, $K_a > 55,5$ ($pK_a < -1,74$): la loro idrolisi è praticamente completa e quindi il valore della costante di acidità è privo di significato. Sugli acidi molto forti l'acqua esercita un *effetto livellante*, poichè la loro forza acida è quella dello ione idronio H_3O^+ , l'acido più forte capace di esistere in concentrazione apprezzabile in una soluzione acquosa. In altre parole, soluzioni acquose equimolari di acidi molto forti diversi, anche se aventi forza diversa, in soluzione acquosa diluita hanno la stessa forza.

Per le basi ossido O^{2-} , idruro H^- , ammonuro NH_2^- e altre vale quanto si è detto per gli acidi molto forti; anche su di esse l'acqua esercita un effetto livellante e la loro concentrazione, in soluzione acquosa, è quella dello ione idrossido OH^- .

Per una base B in soluzione acquosa diluita



$$[HB] [OH^-] / [B] = K_b \quad \text{da cui}$$

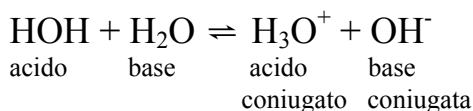
$$pK_b = \text{colg } K_b = - \lg K_b$$

Per le basi molto forti l'idrolisi è praticamente completa per cui K_b è molto alta (e pK_b molto basso). Per le altre basi, quanto più la base è debole, tanto più bassa è K_b (e tanto più alto è il pK_b).

Ora, poichè il prodotto di due costanti è una costante ($K_a \times K_b = \text{cost}$, ovvero $pK_a + pK_b = \text{cost}$), per esprimere la forza di un acido o di una base è sufficiente conoscere K_a o K_b , oppure pK_a o pK_b . Sono stati scelti K_a e pK_a , tanto per gli acidi quanto per le basi.

L' *autoprotolisi* è una reazione di protolisi in cui una molecola dona protoni ad un'altra molecola della stessa specie.

Nell'acqua, acido e base debolissima, sono presenti piccolissime quantità di ioni idronio e di ioni idrossido per l'autoprotolisi



Alla temperatura di 24 °C, in 1 l di acqua (ovvero 1 kg di acqua ovvero $1000/18 = 55,5$ mol di acqua) si trovano appena un decimilionesimo di mole di H_3O^+ e un decimilionesimo di mole di OH^- .

Applicando la l.a.m. si ha

$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}]^2 = K$$

Ora, poiché il numero delle moli di acqua che reagiscono è trascurabile rispetto al numero delle moli presenti si può scrivere

$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = \text{cost.} = K_w \quad \text{da cui} \quad pK_w = - \lg K_w$$

Questa costante K_w prende il nome di *prodotto ionico dell'acqua* e dipende soltanto dalla temperatura. Alla temperatura di 25 °C, $K_w = 10^{-14}$ (e quindi $pK_w = 14$). Nell'acqua, per ogni mole di H_3O^+ vi è una mole di OH^- per cui, a 25 °C

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

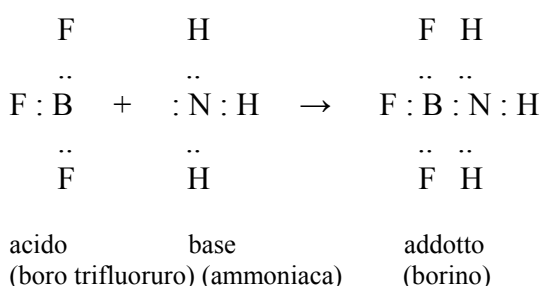
Nelle soluzioni acquose degli acidi e delle basi si verificano interazioni tra gli ioni che non sono completamente liberi: la concentrazione effettiva di uno ione, l' *attività* (a) è il prodotto della

concentrazione molare c per un coefficiente di attività γ (sempre minore di 1): $a = \gamma c$. Quanto più la concentrazione diminuisce, tanto più alto è il coefficiente di attività per cui, per le soluzioni diluite, si può considerare $\gamma = 1$ e l'attività uguale alla concentrazione.

Acidi e basi di Lewis

I *composti di coordinazione*, o *complessi*, sono molecole o ioni in cui, ad un atomo (*coordinatore*) sono uniti atomi o aggruppamenti atomici (*leganti*) in numero superiore al numero di ossidazione del coordinatore.

I leganti sono *basi di Lewis* contenenti doppietti elettronici non condivisi; i coordinatori sono *acidi di Lewis* caratterizzati da lacune elettroniche. In altre parole, gli acidi di Lewis sono *elettrofili*, cioè «ricercatori» di elettroni per riempire orbitali vuoti; le basi di Lewis sono *nucleofile*, «ricercando» atomi deficienti di elettroni a cui mettere a disposizione doppietti elettronici. Esempio.



L'acidità e la basicità di queste sostanze non è puramente formale; operando in solvente non acquoso è infatti possibile titolare un acido di Lewis con una base di Lewis, e viceversa. Così ad esempio, si può titolare il tricloruro di boro (acido), sciolto in clorobenzene (solvente aprotico), mediante piridina (base), usando come indicatore il cristallvioletto.

Per le basi, le teorie di Brønsted e di Lewis coincidono; non così per gli acidi. Secondo Lewis gli acidi di Brønsted non sono che una parte della vasta gamma degli acidi, quelli che forniscono l'acido di Lewis H^+ . La teoria di Lewis ha permesso di comprendere alcuni meccanismi di reazione, soprattutto in chimica organica, quali ad esempio l'alogenazione degli areni (catalizzatore l'acido di Lewis FeCl_3), le condensazioni di Friedel-Crafts (catalizzatore l'acido di Lewis AlCl_3), la polimerizzazione cationica degli alcheni (catalizzatori gli acidi di Lewis BF_3 , TiCl_4 e altri).

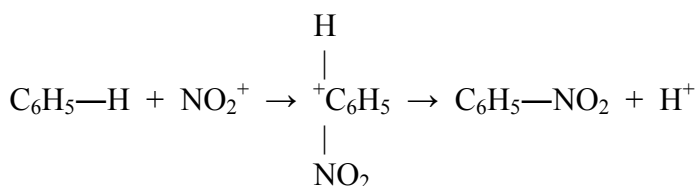
Gli acidi e le basi di Lewis non sono classificabili in forti e deboli, essendo il loro comportamento legato a troppe variabili; la teoria di Lewis permette soltanto interpretazioni semiquantitative di molte reazioni acido-base.

Gli *acidi di Lewis* sono numerosi (molti elementi e i loro cationi (gas nobili esclusi) si possono così classificare.

* *Elementi di transizione*. Molti elementi di transizione, caratterizzati da orbitali *d* incompleti (Ti, V, Cr, Mn, Fe, ecc) possono comportarsi da acidi di Lewis, per esempio nella formazione dei metallo-carbonili (Ni(CO)₄, Fe(CO)₅, ecc.).

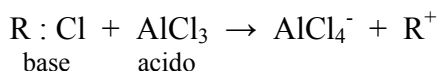
* *Cationi*. I cationi degli elementi di transizione, ma anche cationi di altri elementi con orbitali *d* completi, come Be²⁺, Al³⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, sono acidi di Lewis, formando facilmente complessi con le basi di Lewis acqua, ione idrossido, ecc.

* *Particelle cationoidi*. Non sono veri ioni ma particelle di vita brevissima, caratterizzati da deficienza di elettroni, costituenti prodotti intermedi in molte reazioni organiche eterolitiche; sono per esempio lo *ione cloridio* *Cl⁺, lo *ione nitrosile* NO⁺, lo *ione nitroile* NO₂⁺, i *carbocationi* RCH₂⁺, R₂CH⁺, R₃C⁺, ecc. Un esempio è la nitratura del benzene



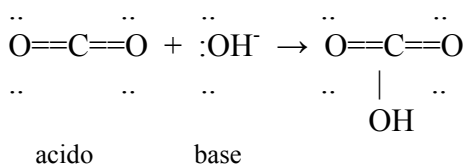
base acido carbocatione intermedio

* *Molecole contenenti atomi con orbitali semivuoti*: idruri di boro e alluminio, triossido di zolfo, alogenuri di boro, alluminio, zinco, ferro, titanio, antimonio, stagno, ecc. Così ad esempio, nelle reazioni di Friedel-Crafts l'acido di Lewis AlCl₃ libera carbocationi dagli alogenuri alchilici



* *Molecole contenenti atomi con orbitali completi ma con possibilità di espansione dell'ottetto.* E' questo il caso dei tetraalogenuri di titanio, silicio, stagno. SiCl_4 , per esempio, ha una struttura tetraedrica completa di otto elettroni eppure può agire come acido di Lewis accettando due doppietti elettronici da due anioni fluoruro F^- per dare il complesso esafluorosilicato SiF_6^{2-} . Ciò è possibile perchè si verifica ibridazione sp^3d^2 .

* *Molecole contenenti doppi legami.* Si verifica, in questo caso, uno spostamento interno di uno dei doppietti elettronici del doppio legame, come ad esempio nella reazione tra diossido di carbonio e una soluzione alcalina



Le basi di Lewis sono numerose; le più importanti sono molecole e anioni contenenti atomi elettronegativi quali alogeni, ossigeno, zolfo, carbonio; in alcune di esse vi possono essere anche due o più donatori di specie diversa; è il caso dell'ossido di carbonio CO , dello ione cianuro CN^- e dell'anione tiocianato SCN^- .

La tendenza di una base di Lewis a donare doppietti elettronici dipende da molti fattori, oltre che dall'elettronegatività dell'atomo donatore.

Le basi di Lewis si possono così classificare.

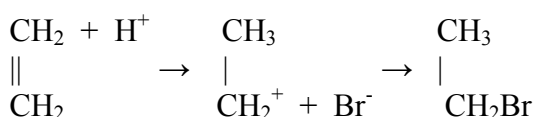
* *Anioni.* I leganti più comuni sono gli ioni alogenuri, cianuro, tiocianato, idrossido.

* *Particelle anionoidi.* Sono particelle di vita brevissima come ad esempio i carbanioni R^- (es. CH_3^- , C_2H_5^-).

* *Molecole aventi uno o più doppietti elettronici non condivisi,* come acqua, acido solfidrico, ammoniaca, fosfano, alcoli e tioli, eteri e tioeteri, aldeidi e chetoni, nitrili.

* *Molecole organiche contenenti doppi legami,* capaci di cedere un doppietto elettronico del doppio legame $\text{C}=\text{C}$. *Esempio.*

L'idrobromurazione dell'etene avviene secondo lo schema



base acido carbocatione intermedio

* *Donatori π*. Gli areni e i loro derivati sono basi di Lewis perché l'anello aromatico, contenente tre doppietti elettronici delocalizzati, può donare elettroni nelle reazioni di sostituzione elettrofila, quali alogenazione, nitratura, solfonazione, reazioni di Friedel-Crafts, di cui si è visto un esempio. Un'altra reazione in cui gli areni sono basi di Lewis è la formazione di complessi a sandwich tra due molecole di arene e un atomo di un metallo di transizione, quale ad esempio $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$.

Gli acidi e le basi di Lewis si classificano in *duri* e *soffici* (tab. 3).

Gli *acidi duri* sono coordinatori aventi piccole dimensioni ed elevata carica elettrica; gli *acidi soffici* hanno grandi dimensioni e piccola carica elettrica. Tra gli acidi duri e soffici vi è una serie di acidi di Lewis con caratteristiche intermedie.

La distinzione tra *basi dure* e *basi soffici* è più semplice: una base è tanto più dura quanto più elettronegativo è il suo atomo donatore di doppietti elettronici.

Tab. 3. Alcuni acidi e alcune basi di Lewis.

<i>Acidi duri</i>	<i>Acidi intermedi</i>	<i>Acidi molli</i>
H^+ Li^+ Na^+ K^+ Be^{2+} Mg^{2+} Ca^{2+} Mn^{2+} Al^{3+} Cr^{3+} Fe^{3+} Co^{3+} BF_3 AlCl_3 AlH_3 SO_3 CO_2	Fe^{2+} Co^{2+} Ni^{2+} Cu^{2+} Zn^{2+} Sn^{2+} Pb^{2+} Sb^{3+} Bi^{3+} SO_2 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$	Cr Mo W Fe Co Ni Pt^{2+} Pt^{4+} Pd^{2+} Cu^+ Ag^+ Au^+ Cd^{2+} Hg^+ Hg^{2+} BH_3 I_2 Br_2
<i>Basi dure</i>	<i>Basi intermedie</i>	<i>Basi molli</i>
H_2O OH^- OR^- ROH R_2O F^- Cl^- ClO_4^- SO_4^{2-} NO_3^- PO_4^{3-} CO_3^{2-} CH_3COO^- NH_3 RNH_2 N_2H_4	Br^- SO_3^{2-} NO_2^- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	I^- H^- R^- R_2S RSH RS^- CN^- SCN^- $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ CO C_2H_4 C_6H_6

Gli *acidi duri* sono in grado di formare legami di coordinazione con le *basi dure*, contenenti atomi molto elettronegativi quali fluoro, ossigeno, azoto, per la forte differenza di elettronegatività tra gli atomi datore e

accettore. Pur essendo il risultato un composto di coordinazione, il legame è prevalentemente di natura elettrostatica.

Gli *acidi soffici* formano facilmente complessi con le *basi soffici*; in questo caso, essendo piccola la differenza di elettronegatività tra datore e accettore, il legame è prevalentemente covalente.

I complessi più stabili si ottengono nelle reazioni acido duro + base dura e acido soffice + base soffice. Esempi.

1) Lo ione alluminio Al^{3+} , per le piccole dimensioni e l'elevata carica elettrica, è un acido duro e forma complessi con basi dure quali acqua, ione fluoruro, ione idrossido.

2) Lo ione argento Ag^+ è un acido soffice e forma difficilmente complessi con le basi dure citate mentre forma facilmente complessi con le basi soffici anione cianuro CN^- , anione tiocianato SCN^- , anione tiosolfato $S_2O_3^{2-}$.