CAPITOLO

5

Acidi e basi

Essere un acido non è una proprietà fissa, ma un ruolo: dipende da chi riceve il protone.

OBIETTIVI

1. Riconoscere acidi e basi secondo Brønsted–Lowry e secondo Lewis e individuare le coppie coniugate.
2. Usare il prodotto ionico dell'acqua e calcolare pH e pOH di soluzioni di acidi e basi forti.
3. Distinguere la forza di un acido dalla sua concentrazione e calcolare il pH di acidi e basi deboli con K_a e K_b.
4. Prevedere se la soluzione di un sale è acida, basica o neutra e spiegare come funziona un tampone, anche nel sangue.
5. Leggere una curva di titolazione e scegliere l'indicatore adatto.
6. Collegare il pH all'ambiente: piogge acide, monumenti e acidificazione degli oceani.

INDICE DEL CAPITOLO

5.1 Che cosa sono gli acidi e le basi 2
5.2 L'acqua e la scala del pH 5
5.3 Acidi e basi forti e deboli 9
5.4 I sali e le soluzioni tampone 13
5.5 Le titolazioni acido-base 15
5.6 Acidi e basi nell'ambiente 18

Scienze naturali 4 · Parte III · Acidi e basi, ossidoriduzioni, chimica del carbonio · versione 1.0
Capitolo 5: Acidi e basi · pagine 127–150 del volume completo · estratto per lo studio

Il succo di limone è aspro, il sapone scivola fra le dita, il bicarbonato fa schiuma quando incontra l'aceto. Da secoli i chimici dividono molte sostanze in due famiglie opposte, gli acidi e le basi, e sanno che, mescolate, si «spengono» a vicenda. Dietro quei sapori e quelle schiume c'è una particella minuscola, il protone, che passa da una molecola all'altra.

In questo capitolo impari a seguire quel passaggio. Le teorie di Brønsted e Lowry e di Lewis allargano la definizione di acido e di base che conosci; la **scala del pH** misura l'acidità con un solo numero; la costante di ionizzazione distingue un acido forte da uno debole. Vedrai poi perché la soluzione di un sale può essere acida o basica, come una **soluzione tampone** mantiene il pH del sangue fra 7,35 e 7,45 e come una titolazione rivela quanto acido c'è in un aceto. Infine userai il pH per leggere due problemi ambientali: le piogge acide e l'acidificazione degli oceani.

5.1 Che cosa sono gli acidi e le basi

DA RICORDARE

Richiamo · Acidi e basi secondo Arrhenius (cap. 2). Per Svante Arrhenius (1884) un acido è una sostanza che in acqua libera ioni idrogeno, H^+, e una base è una sostanza che libera ioni idrossido, OH^-: $HCl(aq) \rightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$; $NaOH(s) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$. Nella **neutralizzazione** gli ioni dell'acido e della base formano acqua, $H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(l)$, e in soluzione resta un sale.

La teoria di Arrhenius funziona bene per gli acidi e gli idrossidi più comuni, ma ha due limiti. Il primo: l'ammoniaca, NH_3, rende basica l'acqua e neutralizza gli acidi, eppure nella sua formula non c'è alcun gruppo OH. Il secondo: la teoria vale solo in acqua, mentre acidi e basi reagiscono anche altrove. I vapori di acido cloridrico e di ammoniaca, quando si incontrano nell'aria, formano un fumo bianco di cloruro di ammonio, $HCl(g) + NH_3(g) \rightarrow NH_4Cl(s)$: è una neutralizzazione, ma senza acqua e senza ioni OH^-.

C'è poi un problema più sottile. Lo ione H^+ è un protone nudo e in acqua non resta libero: come hai visto nel cap. 2, si lega a una molecola d'acqua e forma lo ione ossonio, H_3O^+; il legame è dativo, perché entrambi gli elettroni vengono da una coppia solitaria dell'ossigeno (*Scienze naturali 3*, cap. 6). Una buona teoria degli acidi deve quindi descrivere il passaggio del protone da una specie all'altra.

5.1.1 La teoria di Brønsted e Lowry

Nel 1923 il danese Johannes Nicolaus Brønsted e l'inglese Thomas Martin Lowry proposero, indipendentemente, una definizione basata sul trasferimento del protone. Un **acido di Brønsted–**

Lowry è una specie chimica che cede un protone; una **base di Brønsted–Lowry** è una specie che lo acquista. Una reazione acido-base è quindi un passaggio di protone dall'acido alla base:

$$HCl(g) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

L'acido cloridrico è l'acido, l'acqua è la base: il protone passa da HCl alla coppia solitaria dell'ossigeno. Con l'ammoniaca i ruoli dell'acqua si invertono:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

Qui è l'acqua a cedere il protone, quindi fa da acido, e l'ammoniaca lo accetta con la coppia solitaria dell'azoto. La doppia freccia indica che la reazione è reversibile e raggiunge un equilibrio (cap. 4), nel quale la maggior parte dell'ammoniaca non ha reagito con l'acqua. Per essere una base, dunque, non serve contenere OH^-: basta avere una coppia di elettroni con cui legare un protone. Anche la reazione fra HCl e NH_3 gassosi è un trasferimento di protone, e la teoria la descrive senza bisogno di acqua. D'ora in poi scriveremo talvolta $H^+(aq)$ come abbreviazione di $H_3O^+(aq)$, come si fa comunemente.

5.1.2 Le coppie coniugate

Quando un acido perde un protone diventa una specie capace di riprenderlo, cioè una base: HCl diventa Cl^-, NH_4^+ diventa NH_3. Un acido e la base che ne differisce per un solo protone formano una **coppia coniugata** acido-base: HCl/Cl^-, H_3O^+/H_2O, NH_4^+/NH_3, H_2O/OH^-. Ogni reazione acido-base coinvolge due coppie coniugate (Figura 5.1):

$$\text{acido 1} + \text{base 2} \rightleftarrows \text{base 1} + \text{acido 2}$$

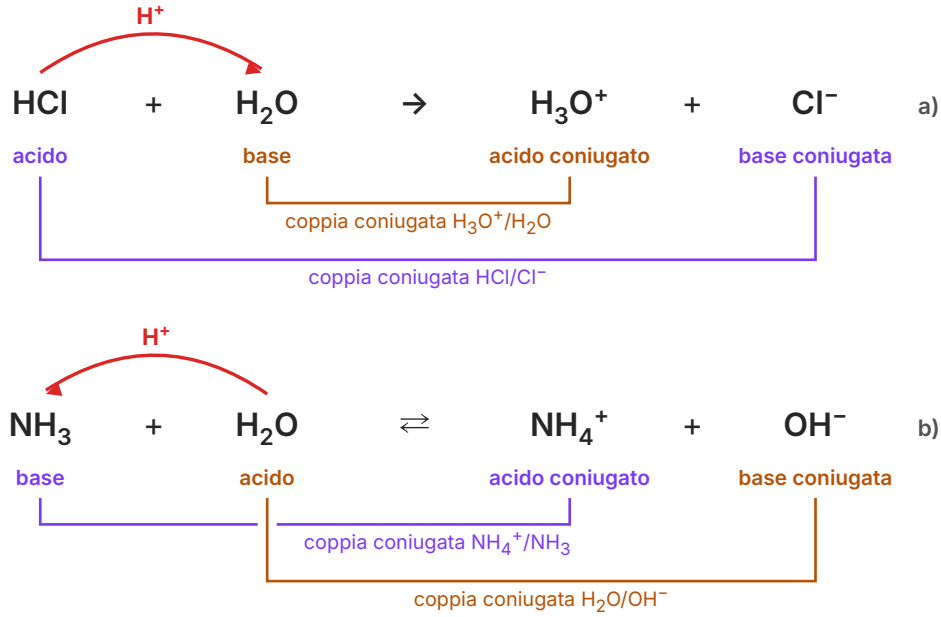


Figura 5.1 Le coppie coniugate in due reazioni acido-base. a) HCl cede un protone all'acqua, che fa da base. b) L'acqua cede un protone all'ammoniaca e fa da acido. Le frecce rosse indicano il passaggio del protone (H^+); le parentesi uniscono l'acido e la base di ciascuna coppia, che differiscono per un solo H^+.

Anche la reazione inversa è una reazione acido-base: nell'equilibrio dell'ammoniaca lo ione NH_4^+ può restituire il protone allo ione OH^-. L'acqua si comporta da base con HCl e da acido con NH_3: è una **sostanza anfotera**, cioè una specie che può agire da acido o da base secondo la specie con cui reagisce. È anfotero anche lo ione idrogenocarbonato, HCO_3^-, il «bicarbonato» (*Scienze naturali 3*, cap. 8):

$$HCO_3^- + H_3O^+ \rightarrow H_2CO_3 + H_2O \qquad HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

Questa doppia capacità è alla base del principale sistema tampone del sangue, che studierai più avanti in questo capitolo. Fra un acido e la sua base coniugata c'è una regola generale: **più un acido cede facilmente il protone, meno la sua base coniugata tende a riprenderlo**. L'acido cloridrico cede il protone all'acqua quasi del tutto, e lo ione Cl^- non mostra in pratica alcuna tendenza a riprenderlo; lo ione NH_4^+ lo cede con difficoltà, e la sua base coniugata, NH_3, è una base apprezzabile.

5.1.3 La teoria di Lewis

Sempre nel 1923 lo statunitense Gilbert Newton Lewis, lo stesso delle formule di Lewis (*Scienze naturali 3*, cap. 6), propose una definizione ancora più ampia, che guarda agli elettroni invece

che ai protoni. Un **acido di Lewis** è una specie che accetta una coppia di elettroni per formare un legame; una **base di Lewis** è una specie che la cede. Il legame che si forma è un legame dativo. L'esempio classico è la reazione fra il trifluoruro di boro e l'ammoniaca (Figura 5.2): il boro di BF_3 ha solo sei elettroni di valenza, e quindi un orbitale vuoto, mentre l'azoto di NH_3 ha una coppia solitaria. Non c'è alcun protone che passa, eppure è una reazione acido-base.

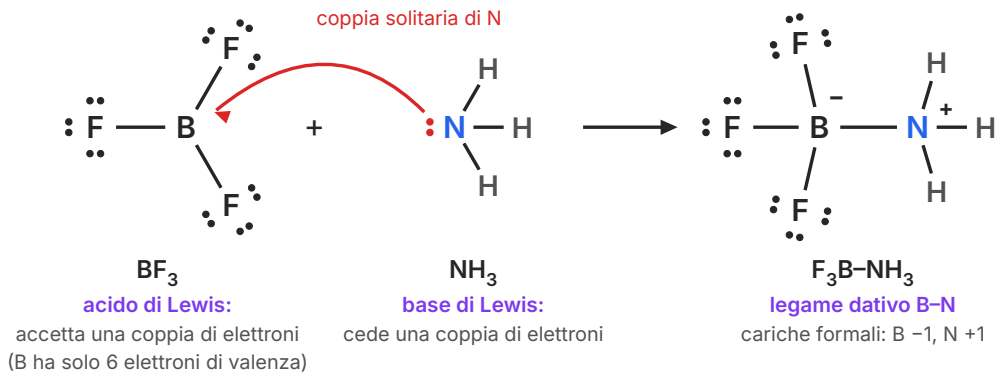


Figura 5.2 La reazione fra BF_3, acido di Lewis, e NH_3, base di Lewis. La freccia curva indica la coppia solitaria dell'azoto che forma il legame dativo B–N. Nel prodotto il boro ha quattro legami e carica formale −1, l'azoto carica formale +1; la molecola nel suo insieme è neutra. Sono disegnate le coppie solitarie del fluoro.

La definizione di Lewis comprende quella di Brønsted e Lowry: per accettare un protone una base deve usare una coppia solitaria, quindi ogni base di Brønsted è anche una base di Lewis, e il protone stesso, che non ha elettroni, è un acido di Lewis. In più, la teoria di Lewis include fra gli acidi molte specie senza idrogeno, come molti cationi metallici: in acqua lo ione Cu^{2+} lega sei molecole d'acqua attraverso le coppie solitarie dell'ossigeno, e lo ione che si forma dà il colore azzurro alle soluzioni di solfato di rame(II). In questo capitolo, che riguarda le soluzioni acquose, useremo quasi sempre la teoria di Brønsted e Lowry.

5.2 L'acqua e la scala del pH

5.2.1 L'autoionizzazione dell'acqua

Anche l'acqua più pura conduce un po' di corrente elettrica, pochissima: contiene ioni prodotti dall'acqua stessa. Una molecola d'acqua cede un protone a un'altra, che fa da base:

$$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$$

È l'**autoionizzazione dell'acqua**, un'altra prova del suo carattere anfotero. L'equilibrio è spostato moltissimo verso sinistra: a 25 °C un litro d'acqua pura contiene circa 55,5 mol di molecole,

ma solo $1{,}0 \times 10^{-7}$ mol di ioni H_3O^+, circa uno ione ogni 550 milioni di molecole. Applicando la legge dell'azione di massa (cap. 4) e omettendo, come per ogni liquido puro, l'acqua dall'espressione, si ottiene il **prodotto ionico dell'acqua**:

$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14} \qquad (\text{a } 25\ ^\circ\text{C})$$

Come le altre costanti di equilibrio di questo volume, K_w si scrive senza unità di misura; le concentrazioni fra parentesi quadre sono in mol/L. La relazione vale non solo nell'acqua pura, ma in ogni soluzione acquosa diluita: se $[H_3O^+]$ aumenta, $[OH^-]$ diminuisce, in modo che il prodotto resti costante. Una soluzione è **neutra** quando $[H_3O^+] = [OH^-]$, come nell'acqua pura, dove a 25 °C entrambe valgono $1{,}0 \times 10^{-7}$ mol/L; è **acida** quando $[H_3O^+] > [OH^-]$ e **basica** quando $[H_3O^+] < [OH^-]$. K_w, come ogni costante di equilibrio, dipende dalla temperatura: a 37 °C vale circa $2{,}4 \times 10^{-14}$.

Esempio. In una soluzione a 25 °C $[OH^-] = 2{,}0 \times 10^{-3}$ mol/L. Allora $[H_3O^+] = K_w/[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14} / 2{,}0 \times 10^{-3} = 5{,}0 \times 10^{-12}$ mol/L: la soluzione è basica.

5.2.2 Il pH

Concentrazioni come $5{,}0 \times 10^{-12}$ mol/L sono scomode da confrontare. Nel 1909 il danese Søren Sørensen, che nel laboratorio Carlsberg di Copenaghen studiava come l'attività degli enzimi dipende dall'acidità, propose di usare soltanto l'esponente. L'idea è semplice: se $[H_3O^+] = 10^{-x}$ mol/L, il pH è x. Una soluzione con $[H_3O^+] = 10^{-3}$ mol/L ha pH 3; l'acqua pura, con 10^{-7} mol/L, ha pH 7; una soluzione con 10^{-12} mol/L ha pH 12. Per le concentrazioni che non sono potenze esatte di 10 serve la definizione generale: il **pH** è l'opposto del logaritmo decimale della concentrazione molare degli ioni ossonio.

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+]$$

DA RICORDARE

Il logaritmo decimale in due righe. Il logaritmo decimale di un numero è l'esponente a cui bisogna elevare 10 per ottenerlo: $\log 10^3 = 3$, $\log 10^{-7} = -7$, $\log 1 = 0$. Per gli altri numeri si usa il tasto **log** della calcolatrice: $\log (2{,}0 \times 10^{-3}) = -2{,}70$, quindi pH = 2,70. Per tornare indietro si usa il tasto 10^x: se pH = 4,30, $[H_3O^+] = 10^{-4{,}30} = 5{,}0 \times 10^{-5}$ mol/L. In Matematica studi quest'anno i logaritmi in generale.

Allo stesso modo si definisce il **pOH** $= -\log [OH^-]$. Prendendo il logaritmo di entrambi i membri di $K_w = [H_3O^+][OH^-]$ e cambiando segno si ottiene una relazione molto comoda: a 25 °C pH + pOH = 14,00. Una soluzione acida ha pH < 7, una neutra pH = 7,00, una basica pH > 7, sempre a 25 °C.

Poiché la scala è logaritmica, **una unità di pH corrisponde a un fattore 10** nella concentrazione: una soluzione a pH 3 ha $[H_3O^+]$ dieci volte maggiore di una a pH 4 e mille volte maggiore

di una a pH 6. Nei calcoli, il numero di cifre decimali del pH è uguale al numero di cifre significative della concentrazione: $[H_3O^+] = 2{,}0 \times 10^{-3}$ mol/L, con due cifre significative, dà pH 2,70, con due decimali. In questo libro il pH si scrive sempre con due decimali.

IN SINTESI

Acqua, pH e pOH (a 25 °C)

$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}$ $\quad pH = -\log [H_3O^+]$ $\quad pOH = -\log [OH^-]$ $\quad pH + pOH = 14{,}00$

$[H_3O^+] = 10^{-pH}$ $\quad$ neutra: pH = 7,00 $\quad$ acida: pH < 7 $\quad$ basica: pH > 7

La Figura 5.3 colloca sulla scala alcune soluzioni di tutti i giorni. Il succo gastrico è acido per l'acido cloridrico prodotto dalle cellule dello stomaco (cap. 8); il sangue resta in un intervallo molto stretto, fra 7,35 e 7,45; l'acqua di mare è debolmente basica. I valori sono indicativi: dipendono dal campione e dalla temperatura.

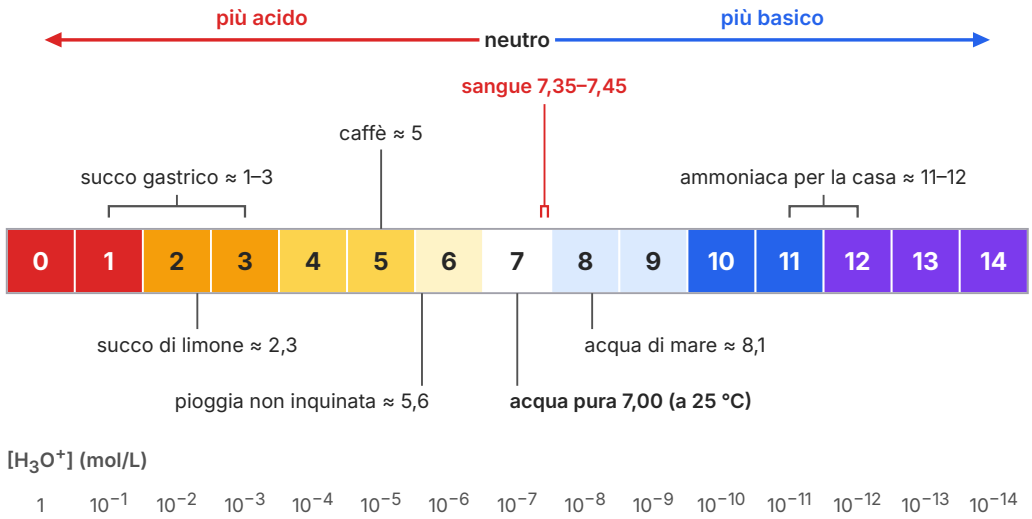


Figura 5.3 La scala del pH a 25 °C con alcuni valori indicativi. Sotto la scala, la concentrazione degli ioni ossonio corrispondente a ogni valore intero: a ogni unità di pH $[H_3O^+]$ cambia di un fattore 10. Il pH della pioggia non inquinata è calcolato più avanti nel capitolo.

5.2.3 Come si misura il pH

Il modo più antico per riconoscere un acido è un **indicatore**, una sostanza che cambia colore secondo il pH (cap. 2). Un indicatore è un acido debole, che si può scrivere HIn, la cui forma acida HIn ha un colore diverso da quello della base coniugata In^-: $HIn + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + In^-$. In ambiente acido prevale HIn, in ambiente basico In^-. Ogni indicatore cambia colore in un **intervallo di viraggio** ampio in genere una o due unità di pH, caratteristico della sostanza (Tabella

D.3 dell'appendice): la fenolftaleina, per esempio, è incolore sotto pH 8,2 e rosa-fucsia sopra pH 10,0.

ESEMPIO SVOLTO

Un indicatore dalla cucina

Obiettivo. Preparare un indicatore naturale dal cavolo rosso e stimare il pH di alcune sostanze di casa, confrontandolo con la cartina indicatrice universale.

Materiali. Un quarto di cavolo rosso, acqua calda (dal bollitore, versata dall'insegnante), un colino, un becher, provette in un portaprovette, contagocce, cartine indicatrici universali. Campioni: succo di limone, aceto, acqua del rubinetto, acqua minerale gassata, latte, soluzione di bicarbonato di sodio, acqua saponata, un detergente per vetri all'ammoniaca diluito dall'insegnante.

Procedimento. Taglia il cavolo a pezzetti, coprilo d'acqua calda e lascia riposare dieci minuti; filtra il liquido viola. In ogni provetta versa circa 2 mL di campione e aggiungi 1 mL di estratto; annota il colore. Con una bacchetta pulita porta una goccia di ogni campione su una cartina indicatrice e leggi il pH.

Sicurezza. Occhiali e guanti. Non usare candeggina né disgorganti, e non mescolare mai fra loro i prodotti per la pulizia: la candeggina con un acido o con l'ammoniaca libera gas tossici. I campioni non si assaggiano. A fine esperienza i liquidi, molto diluiti, si versano nel lavandino con abbondante acqua; il detergente all'ammoniaca va raccolto nel contenitore indicato dall'insegnante.

Risultato atteso. L'estratto di cavolo rosso è rosso con gli acidi più forti (limone, aceto), viola vicino alla neutralità, blu-verde con il bicarbonato e verde-giallo con i campioni più basici. I pigmenti responsabili del cambiamento sono gli antociani.

Domande. 1) Ordina i campioni dal più acido al più basico. 2) Perché l'acqua minerale gassata è più acida dell'acqua del rubinetto? 3) Quale dei due metodi è più preciso, e perché nessuno dei due vale un pH-metro?

La **cartina indicatrice universale** è impregnata di una miscela di indicatori e assume un colore diverso per ogni unità di pH; si confronta con una scala stampata sulla confezione. Per misure precise si usa il **pH-metro**, che ha un elettrodo a vetro immerso nella soluzione. Il pH-metro misura una differenza di potenziale elettrico che a 25 °C varia di circa 59 mV per ogni unità di pH; prima dell'uso si tara con soluzioni tampone di pH noto e poi fornisce il pH con due decimali.

5.3 Acidi e basi forti e deboli

5.3.1 Acidi e basi forti

Un **acido forte** è un acido che in soluzione acquosa diluita è ionizzato in pratica completamente: ogni molecola cede il suo protone all'acqua, e la reazione si scrive con una sola freccia. Sono pochi, e conviene ricordarli: HCl, HBr, HI, HNO_3, $HClO_4$ e H_2SO_4 per la sola prima ionizzazione (Tabella D.2 dell'appendice). In una soluzione di un acido forte monoprotico la concentrazione degli ioni ossonio è uguale alla concentrazione dell'acido: in HCl 0,010 M, $[H_3O^+]$ = 0,010 mol/L e pH = 2,00. Gli ioni H_3O^+ provenienti dall'acqua, 10^{-7} mol/L o meno, sono trascurabili.

Una **base forte** si dissocia completamente in acqua liberando ioni OH^-. Sono forti gli idrossidi dei metalli alcalini (LiOH, NaOH, KOH) e quelli di calcio, stronzio e bario, nei limiti della loro solubilità. In NaOH 0,010 M, $[OH^-]$ = 0,010 mol/L, pOH = 2,00 e pH = 12,00; in $Ca(OH)_2$ ogni unità formula libera due ioni OH^-, quindi $[OH^-]$ è il doppio della concentrazione della base.

Diluire dieci volte una soluzione di un acido forte riduce di dieci volte $[H_3O^+]$ e quindi alza il pH di una unità; diluire dieci volte una base forte abbassa il pH di una unità. Diluendo ancora, il pH si avvicina a 7, il valore dell'acqua, ma non lo oltrepassa: un acido, per quanto diluito, non diventa una soluzione basica.

ESEMPIO SVOLTO

Il pH di acidi e basi forti

Problema. a) Calcola il pH di una soluzione di HCl 0,020 M. b) Calcola pOH e pH di una soluzione di NaOH 0,0050 M. c) Si prelevano 10,0 mL della soluzione di HCl e si portano a 100,0 mL con acqua: qual è il nuovo pH?

Soluzione. a) HCl è un acido forte: $[H_3O^+]$ = 0,020 mol/L; pH = −log 0,020 = 1,70. b) NaOH è una base forte: $[OH^-]$ = 0,0050 mol/L; pOH = −log 0,0050 = 2,30; pH = 14,00 − 2,30 = 11,70. c) Il volume aumenta di 10 volte, quindi la concentrazione diventa 0,0020 mol/L ($c_1V_1 = c_2V_2$, cap. 1): pH = −log 0,0020 = 2,70.

Risultato. pH 1,70; pOH 2,30 e pH 11,70; dopo la diluizione pH 2,70, una unità in più, come previsto.

ERRORE FREQUENTE

«Acido forte» non vuol dire «acido concentrato». **Forte** e **debole** descrivono quanto l'acido è ionizzato; **concentrato** e **diluito** dicono quanto acido è sciolto in un litro. Una soluzione di HCl 0,0001 M è diluita ma resta di un acido forte; l'aceto contiene acido acetico circa 1 M, abbastanza concentrato, ma l'acido acetico è debole.

Un secondo tranello: una soluzione di HCl $1{,}0 \times 10^{-8}$ M non ha pH 8, che sarebbe basico. A una concentrazione così bassa gli ioni H_3O^+ dell'acqua stessa (10^{-7} mol/L) prevalgono su quelli dell'acido, e il pH resta di poco inferiore a 7.

5.3.2 Acidi e basi deboli

Un **acido debole** è ionizzato solo in parte: in soluzione si stabilisce un equilibrio fra le molecole intatte e gli ioni. Per l'acido acetico (acido etanoico), l'acido dell'aceto:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

Scrivendo la legge dell'azione di massa e omettendo l'acqua, il solvente, si ottiene la **costante di ionizzazione acida**, K_a. Per un acido generico HA:

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

Più K_a è grande, più l'equilibrio è spostato a destra e più l'acido è forte. Al posto di K_a si usa spesso $pK_a = -\log K_a$: un acido è tanto più forte quanto più piccolo è il suo pK_a. Per l'acido acetico $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$, per l'acido fluoridrico $6{,}3 \times 10^{-4}$: HF è più forte, anche se resta un acido debole. Le costanti dei principali acidi deboli sono nella Tabella D.1 dell'appendice; la Tabella 5.1 ne riporta alcune insieme alle basi coniugate.

Tabella 5.1 Alcune coppie coniugate in ordine di forza dell'acido decrescente (dati della Tabella D.1 dell'appendice, a 25 °C). Scendendo, l'acido diventa più debole e la sua base coniugata più forte; per la base coniugata $K_b = K_w/K_a$.

Acido	Base coniugata	K_a	K_b della base coniugata
HCl	Cl^-	acido forte	trascurabile
HF	F^-	$6{,}3 \times 10^{-4}$	$1{,}6 \times 10^{-11}$
CH_3COOH	CH_3COO^-	$1{,}8 \times 10^{-5}$	$5{,}6 \times 10^{-10}$
H_2CO_3	HCO_3^-	$4{,}5 \times 10^{-7}$	$2{,}2 \times 10^{-8}$
NH_4^+	NH_3	$5{,}6 \times 10^{-10}$	$1{,}8 \times 10^{-5}$
HCO_3^-	CO_3^{2-}	$4{,}7 \times 10^{-11}$	$2{,}1 \times 10^{-4}$

Forza e concentrazione sono indipendenti. La Figura 5.4 confronta due soluzioni con la stessa concentrazione, 0,10 M: nell'acido cloridrico tutte le molecole sono ionizzate, nell'acido fluoridrico meno di una su dieci (circa l'8 %), e il pH è più alto di oltre un'unità. Una soluzione molto diluita di un acido forte e una più concentrata di un acido debole possono invece avere lo stesso pH.

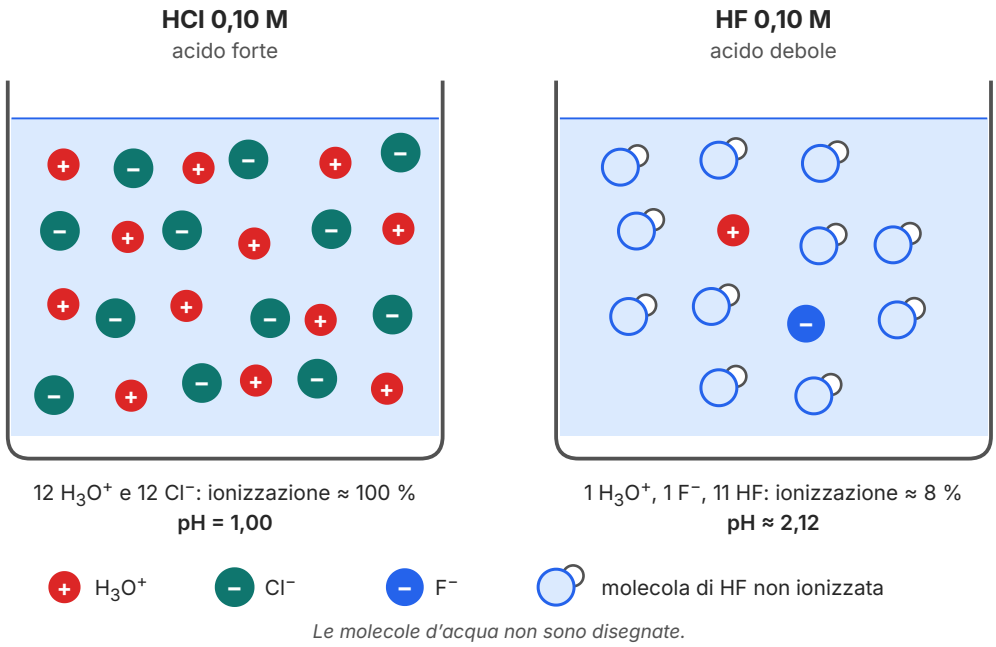


Figura 5.4 Un acido forte e un acido debole alla stessa concentrazione (0,10 M; schema). In HCl ogni molecola ha ceduto il protone all'acqua. In HF, con $K_a = 6{,}3 \times 10^{-4}$, all'equilibrio è ionizzato circa l'8 % delle molecole (il calcolo è nell'Approfondimento più avanti): nel disegno 1 molecola su 12.

Le basi deboli si trattano allo stesso modo. Una base debole B accetta un protone dall'acqua in un equilibrio, $B + H_2O \rightleftarrows BH^+ + OH^-$, descritto dalla **costante di ionizzazione basica** $K_b = [BH^+][OH^-]/[B]$. Per l'ammoniaca $K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$.

5.3.3 Il pH di un acido debole

Se in un litro si sciolgono c moli di un acido debole HA e ne ionizzano x, all'equilibrio $[H_3O^+] = [A^-] = x$ e $[HA] = c - x$ (gli ioni dell'acqua sono trascurabili). Allora $K_a = x^2/(c - x)$. Se l'acido è abbastanza debole, x è molto piccolo rispetto a c, e $c - x \approx c$. Si ottiene una formula semplice:

$$[H_3O^+] \approx \sqrt{(K_a \cdot c)} \qquad \text{(valida se } K_a \ll c\text{)}$$

Dopo il calcolo si controlla sempre l'approssimazione: la frazione ionizzata, x/c, deve essere inferiore al 5 %. Se non lo è, come per HF 0,10 M (circa 8 %), bisogna risolvere l'equazione di se-

condo grado (Approfondimento più avanti). Per una base debole vale la formula analoga $[OH^-] \approx \sqrt{(K_b \cdot c)}$.

ESEMPIO SVOLTO

Il pH di un acido e di una base deboli

Problema. a) Calcola il pH di una soluzione di acido acetico 0,10 M e confrontalo con quello di HCl 0,10 M. b) Calcola il pH di una soluzione di ammoniaca 0,10 M.

Soluzione. a) $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$, molto minore di $c = 0{,}10$. $[H_3O^+] \approx \sqrt{(1{,}8 \times 10^{-5} \times 0{,}10)} = \sqrt{(1{,}8 \times 10^{-6})} = 1{,}3 \times 10^{-3}$ mol/L; pH = 2,87. Controllo: $1{,}3 \times 10^{-3}/0{,}10 = 1{,}3$ %, meno del 5 %: l'approssimazione è valida. Per HCl 0,10 M, acido forte, pH = 1,00. b) $K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$: $[OH^-] \approx \sqrt{(1{,}8 \times 10^{-5} \times 0{,}10)} = 1{,}3 \times 10^{-3}$ mol/L; pOH = 2,87; pH = 14,00 − 2,87 = 11,13.

Risultato. Acido acetico 0,10 M: pH 2,87, ionizzato all'1,3 %; la sua soluzione ha $[H_3O^+]$ circa 75 volte minore di quella di HCl alla stessa concentrazione. Ammoniaca 0,10 M: pH 11,13.

5.3.4 La relazione fra K_a e K_b

Lo ione acetato, base coniugata dell'acido acetico, reagisce con l'acqua: $CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$. Moltiplicando la K_a dell'acido per la K_b della sua base coniugata, le concentrazioni di CH_3COOH e CH_3COO^- si semplificano:

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

Per ogni coppia coniugata, quindi, $K_a \cdot K_b = K_w$, cioè $pK_a + pK_b = 14{,}00$ a 25 °C. Per lo ione acetato $K_b = 1{,}0 \times 10^{-14}/1{,}8 \times 10^{-5} = 5{,}6 \times 10^{-10}$. È la forma quantitativa della regola del primo paragrafo: se K_a è grande, K_b è piccola. La base coniugata di un acido forte, come Cl^- o NO_3^-, ha una basicità trascurabile; la base coniugata di un acido debole è una base debole.

IN SINTESI

Acidi e basi deboli

$K_a = [H_3O^+][A^-]/[HA]$ $K_b = [BH^+][OH^-]/[B]$ $pK_a = -\log K_a$

$[H_3O^+] \approx \sqrt{(K_a \cdot c)}$ $[OH^-] \approx \sqrt{(K_b \cdot c)}$ (controllo: ionizzazione < 5 %)

coppia coniugata: $K_a \cdot K_b = K_w$ $pK_a + pK_b = 14{,}00$ (25 °C)

5.3.5 Gli acidi poliprotici

Alcuni acidi possono cedere più di un protone: l'acido solforico, H_2SO_4, l'acido carbonico, H_2CO_3, l'acido fosforico, H_3PO_4. Sono **acidi poliprotici**, e cedono i protoni uno alla volta, ciascuno con la sua costante. Per l'acido fosforico:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^- \ (K_{a1} = 6{,}9 \times 10^{-3}) \qquad H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-} \ (K_{a2} = 6{,}2 \times 10^{-8})$$
$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-} \ (K_{a3} = 4{,}8 \times 10^{-13})$$

Ogni costante è molto più piccola della precedente, perché è sempre più difficile strappare un protone, positivo, a uno ione che è già negativo. Per questo il pH di una soluzione di un acido poliprotico dipende quasi solo dalla prima ionizzazione. Nell'acido carbonico la situazione è particolare: la CO_2 sciolta in acqua resta per la maggior parte come $CO_2(aq)$ e solo in piccola parte forma H_2CO_3; la K_{a1} dell'appendice, $4{,}5 \times 10^{-7}$, si riferisce a tutta la CO_2 disciolta.

5.4 I sali e le soluzioni tampone

5.4.1 L'idrolisi salina

La neutralizzazione di un acido con una base produce un sale, ma la soluzione di un sale non è sempre neutra. A 25 °C una soluzione 0,10 M di NaCl ha pH 7,00, una di cloruro di ammonio, NH_4Cl, pH 5,13, una di acetato di sodio, CH_3COONa, pH 8,87. La causa è l'**idrolisi salina** (dal greco ὕδωρ, «acqua», e λύσις, «scioglimento»): uno degli ioni del sale è un acido o una base di Brønsted e reagisce con l'acqua, cambiando il pH.

Per prevederla basta chiedersi da quale acido e da quale base proviene ciascuno ione. Gli ioni che derivano da acidi forti (Cl^-, NO_3^-) o da basi forti (Na^+, K^+) non reagiscono con l'acqua in modo apprezzabile: la soluzione di NaCl o di KNO_3 è neutra. Lo ione ammonio, acido coniugato della base debole NH_3, cede un protone all'acqua e rende la soluzione acida; lo ione acetato, base coniugata dell'acido debole acetico, acquista un protone e la rende basica:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+ \qquad CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

Tabella 5.2 Il pH delle soluzioni dei sali, secondo l'acido e la base da cui derivano gli ioni (a 25 °C). I valori di pH sono calcolati per soluzioni 0,10 M; per $NaHCO_3$ il valore è indicativo.

Il sale deriva da	Esempio	Ione che reagisce con l'acqua	Soluzione	pH
acido forte + base forte	NaCl, KNO_3	nessuno	neutra	7,00
acido forte + base debole	NH_4Cl	NH_4^+ (acido)	acida	5,13
acido debole + base forte	CH_3COONa	CH_3COO^- (base)	basica	8,87
acido debole + base forte	$NaHCO_3$	HCO_3^- (anfotero, prevale la basicità)	debolmente basica	≈ 8,3
acido debole + base debole	CH_3COONH_4	entrambi; $K_a(NH_4^+) = K_b(CH_3COO^-)$	circa neutra	≈ 7

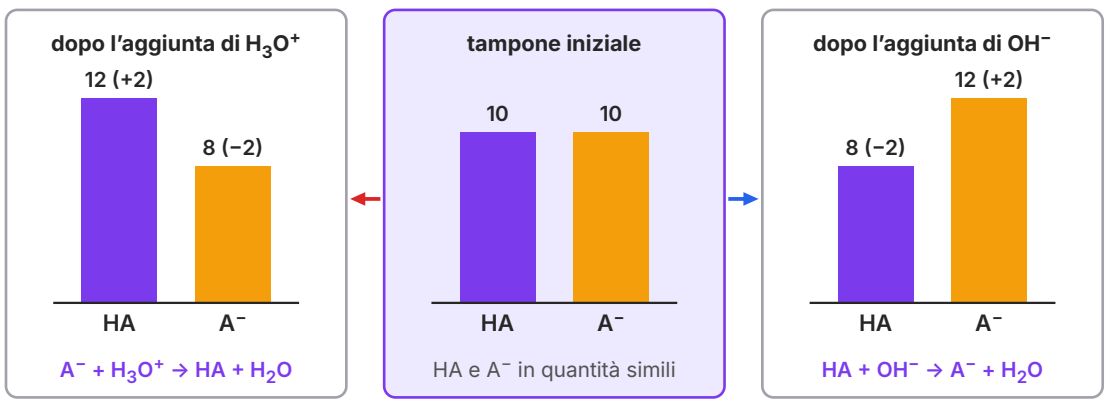
Il pH si calcola come per un acido o una base deboli: per NH_4Cl 0,10 M, $[H_3O^+] \approx \sqrt{(5{,}6 \times 10^{-10} \times 0{,}10)} = 7{,}5 \times 10^{-6}$ mol/L, pH 5,13. Lo ione idrogenocarbonato, anfotero, può sia cedere sia acquistare un protone; poiché come base ($K_b = K_w/K_{a1} = 2{,}2 \times 10^{-8}$) è più forte che come acido ($K_{a2} = 4{,}7 \times 10^{-11}$), la soluzione di bicarbonato di sodio è debolmente basica, con pH circa 8,3. La Tabella 5.2 riassume i casi.

5.4.2 Le soluzioni tampone

Una goccia, circa 0,05 mL, di HCl 1 M in un litro d'acqua pura porta il pH da 7,00 a 4,30. La stessa goccia in un litro di sangue non cambia il pH in modo misurabile. Il sangue è una **soluzione tampone**: una soluzione che contiene un acido debole e la sua base coniugata (o una base debole e il suo acido coniugato) in quantità confrontabili, e che per questo varia molto poco il proprio pH quando si aggiungono piccole quantità di un acido o di una base forti, o quando si diluisce. Una miscela di acido acetico e acetato di sodio, o di ammoniaca e cloruro di ammonio, è un tampone.

Il meccanismo è chiaro con le coppie coniugate (Figura 5.5). Se si aggiunge un acido forte, gli ioni H_3O^+ reagiscono con la base del tampone; se si aggiunge una base forte, gli ioni OH^- reagiscono con l'acido del tampone:

$$CH_3COO^- + H_3O^+ \rightarrow CH_3COOH + H_2O \qquad CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$$



In ogni caso il rapporto $[A^-]/[HA]$ cambia poco, e con esso il pH.

Figura 5.5 Come funziona una soluzione tampone (schema; HA e A^- sono, per esempio, CH_3COOH e CH_3COO^-; i numeri sono quantità relative). Al centro il tampone contiene quantità uguali delle due specie. L'aggiunta di H_3O^+ (a sinistra) consuma un po' di A^- e produce HA; l'aggiunta di OH^- (a destra) fa il contrario.

In entrambi i casi un acido o una base forte vengono sostituiti da un acido o da una base deboli, e il rapporto fra le concentrazioni della base e dell'acido del tampone cambia di poco; poiché il

pH dipende proprio da quel rapporto (Approfondimento più avanti), cambia di poco anche il pH. Un tampone non mantiene il pH *assolutamente* costante, e funziona solo finché nessuno dei due componenti è esaurito: la quantità di acido o di base forte che un tampone può neutralizzare si chiama **capacità tampone**, ed è tanto maggiore quanto più è concentrato. Un tampone funziona al meglio a un pH vicino al pK_a del suo acido.

5.4.3 Il tampone del sangue

Nel sangue il tampone principale è la coppia acido carbonico/idrogenocarbonato, legata alla CO_2 prodotta dalle cellule:

$$CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_2CO_3(aq) \qquad H_2CO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq)$$

Quando i muscoli che lavorano intensamente riversano nel sangue acido lattico, gli ioni H_3O^+ reagiscono con HCO_3^- e formano H_2CO_3, che si scinde in CO_2 e acqua; la CO_2 in eccesso viene eliminata con l'espirazione. Il sistema è efficace perché è aperto: i **polmoni** regolano la quantità di CO_2 in pochi minuti, respirando più in fretta o più a fondo (cap. 9), e i **reni** eliminano ioni H^+ con l'urina e recuperano HCO_3^-, in ore o giorni (cap. 12). Contribuiscono al controllo anche i fosfati e le proteine, fra cui l'emoglobina. È un esempio di omeostasi: tre sistemi diversi, il sangue, l'apparato respiratorio e quello urinario, cooperano per un solo valore.

COLLEGAMENTI

Salute · Quando il pH del sangue esce dall'intervallo. Si parla di **acidosi** quando il pH del sangue arterioso scende sotto 7,35 e di **alcalosi** quando supera 7,45. Un'acidosi può comparire se la respirazione è insufficiente e la CO_2 si accumula, o se l'organismo produce troppi acidi, come nel diabete non controllato (sul diabete vedi cap. 13). Al contrario, un'iperventilazione, cioè un respiro troppo rapido e profondo, per esempio durante un attacco di ansia, elimina troppa CO_2: l'equilibrio si sposta a sinistra, $[H_3O^+]$ diminuisce e si ha un'alcalosi, con capogiri e formicolii. Sono situazioni che valuta un medico; qui servono a capire che il pH del sangue è il risultato di un equilibrio sempre attivo, regolato da polmoni e reni.

5.5 Le titolazioni acido-base

Nel cap. 2 hai usato la titolazione per misurare la concentrazione di un acido: da una buretta si aggiunge una soluzione di base a concentrazione nota, il **titolante**, fino al **punto di equivalenza**, quando le moli di OH^- aggiunte sono uguali alle moli di acido presenti (per un acido monoprotico). Ora puoi seguire come cambia il pH durante la titolazione, e capire come si sceglie l'indicatore.

5.5.1 Le curve di titolazione

Una **curva di titolazione** è il grafico del pH della soluzione in funzione del volume di titolante aggiunto. La Figura 5.6 mostra due curve, calcolate per 25,00 mL di una soluzione 0,100 M di un acido titolata con NaOH 0,100 M: in un caso l'acido è HCl, forte, nell'altro l'acido acetico, debole. Il punto di equivalenza è per entrambi a 25,00 mL.

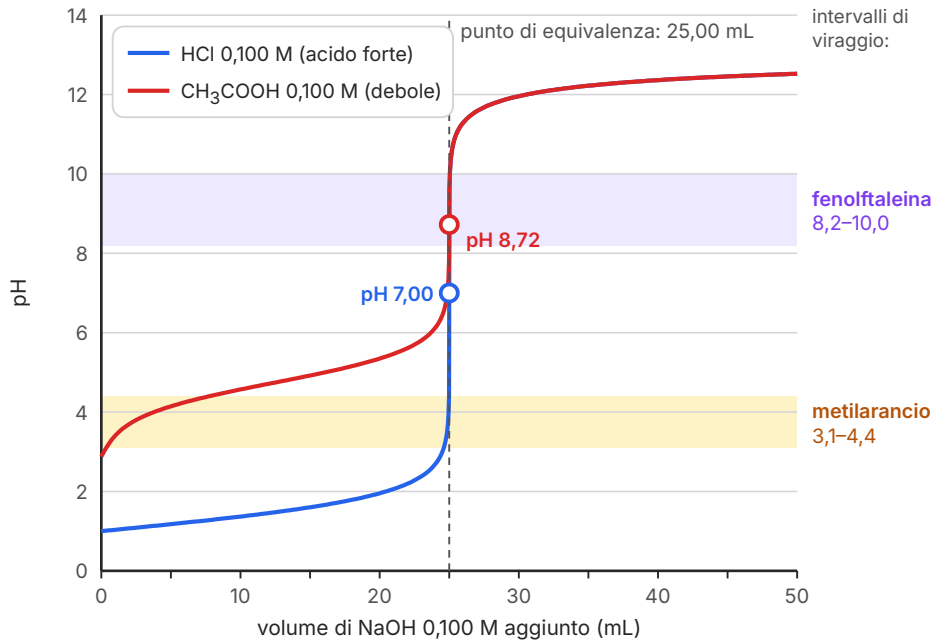


Figura 5.6 Curve di titolazione di 25,00 mL di HCl 0,100 M (in blu) e di CH_3COOH 0,100 M (in rosso) con NaOH 0,100 M, a 25 °C (calcolate). Le fasce colorate sono gli intervalli di viraggio della fenolftaleina e del metilarancio (Tabella D.3 dell'appendice). Al punto di equivalenza il pH è 7,00 per l'acido forte e 8,72 per l'acido debole; oltre l'equivalenza il pH dipende solo dalla NaOH in eccesso e le due curve coincidono.

Nella titolazione **acido forte–base forte** il pH parte da 1,00 e sale lentamente: con 24,00 mL di base è ancora 2,69. Vicino all'equivalenza c'è un salto quasi verticale: fra 24,90 mL (pH 3,70) e 25,10 mL (pH 10,30), cioè con circa quattro gocce di titolante, il pH cambia di 6,6 unità. Al punto di equivalenza il pH è 7,00, perché la soluzione contiene solo NaCl e acqua, entrambi neutri; poi l'eccesso di OH^- porta il pH verso quello del titolante.

Nella titolazione **acido debole–base forte** la curva parte più in alto, da circa 2,9, perché l'acido è debole. Dopo una prima salita c'è un tratto quasi piatto: l'acido acetico rimasto e lo ione acetato che si forma costituiscono un tampone. A metà dell'aggiunta, 12,50 mL, le due specie sono in quantità uguali e il pH, circa 4,7, è vicino al pK_a dell'acido. Il salto finale è più corto,

e al punto di equivalenza il pH è 8,72, maggiore di 7: la soluzione contiene acetato di sodio, basico per idrolisi.

5.5.2 Punto di equivalenza e punto di viraggio

Il punto di equivalenza è quello che si vuole trovare; ciò che si vede è il **punto di viraggio**, il momento in cui l'indicatore cambia colore. Una titolazione è accurata se i due punti coincidono entro una goccia, e questo accade se l'intervallo di viraggio dell'indicatore cade tutto dentro il salto verticale della curva. La fenolftaleina (8,2–10,0) va bene in entrambe le titolazioni della Figura 5.6. Il metilarancio (3,1–4,4) può servire, con un piccolo errore, per l'acido forte, ma non per l'acido acetico: cambierebbe colore già dopo pochi millilitri, molto prima dell'equivalenza. In generale, per titolare un acido debole con una base forte serve un indicatore che vira in ambiente basico.

ESEMPIO SVOLTO

Quanto acido c'è nell'aceto?

Obiettivo. Determinare la concentrazione di acido acetico in un aceto di vino del commercio con una titolazione, e confrontarla con l'«acidità» indicata in etichetta, espressa in grammi di acido acetico per 100 mL.

Materiali. Aceto di vino (sull'etichetta di molti aceti si legge «acidità 6 %»), soluzione di NaOH 0,100 M preparata dall'insegnante, fenolftaleina, buretta da 50 mL su sostegno, pipetta tarata da 10 mL con propipetta, matraccio tarato da 100 mL, beute da 250 mL, acqua distillata.

Procedimento. Con la pipetta preleva 10,00 mL di aceto e diluiscili a 100,0 mL nel matraccio (diluizione 1 : 10). Preleva 10,00 mL della soluzione diluita, versali in una beuta con circa 20 mL d'acqua distillata e 2–3 gocce di fenolftaleina. Riempi la buretta con NaOH, annota il livello e aggiungi il titolante agitando, prima rapidamente, poi goccia a goccia, fino a quando un colore rosa tenue persiste per 30 secondi. Ripeti tre volte.

Sicurezza. Occhiali e guanti: NaOH 0,1 M può irritare gli occhi e la pelle. Si pipetta solo con la propipetta, mai con la bocca. Le soluzioni titolate, ormai quasi neutre, si raccolgono nel contenitore indicato dall'insegnante.

Risultato atteso (dati di esempio). Volume medio di NaOH: 9,85 mL. Moli di NaOH = 0,100 mol/L × 0,00985 L = $9{,}85 \times 10^{-4}$ mol = moli di acido acetico in 10,00 mL di soluzione diluita, che è quindi 0,0985 M; l'aceto, dieci volte più concentrato, è 0,985 M. In massa: 0,985 mol/L × 60,05 g/mol = 59,2 g/L, cioè circa 5,9 g in 100 mL, vicino al 6 % dell'etichetta.

Domande. 1) Perché si usa la fenolftaleina e non il metilarancio? 2) Perché l'aceto si diluisce prima di titolarlo? 3) L'acqua aggiunta nella beuta cambia il volume di NaOH necessario?

5.6 Acidi e basi nell'ambiente

5.6.1 Le piogge acide

Anche la pioggia più pulita è leggermente acida, perché scioglie la CO_2 dell'aria e forma acido carbonico. Il calcolo usa la legge di Henry (cap. 1). Nei primi anni Venti del nostro secolo la CO_2 è circa 420 ppm dell'aria, una pressione parziale di $4{,}2 \times 10^{-4}$ atm; con $k \approx 3{,}4 \times 10^{-2}$ mol/(L·atm) a 25 °C, la CO_2 disciolta è $C = k \cdot P \approx 1{,}4 \times 10^{-5}$ mol/L. Con la K_{a1} dell'appendice, $[H_3O^+] \approx \sqrt{(4{,}5 \times 10^{-7} \times 1{,}4 \times 10^{-5})} = 2{,}5 \times 10^{-6}$ mol/L, cioè pH ≈ 5,6. Qui la regola del 5 % non serve: la CO_2 che reagisce è subito rimpiazzata da quella dell'aria, e la sua concentrazione resta costante. Si chiamano **piogge acide** le precipitazioni con pH inferiore a questo valore, dovute soprattutto a ossidi di zolfo e di azoto prodotti dalle attività umane. Il carbone e i derivati del petrolio contengono un po' di zolfo, che bruciando forma SO_2; nell'aria questo si ossida e con l'acqua dà acido solforico. Alle alte temperature dei motori e delle centrali l'azoto e l'ossigeno dell'aria reagiscono e formano ossidi di azoto, che danno acido nitrico:

$$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3 \qquad SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \qquad 3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO$$

Le piogge acide abbassano il pH di laghi e suoli poveri di carbonati, danneggiano le foreste e corrodono i monumenti. Il marmo e molti calcari sono carbonato di calcio (*Scienze naturali 3*, cap. 10), che reagisce con l'acido solforico (cap. 2): $CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + CO_2 + H_2O$. Il solfato di calcio che si forma, idratato ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), è il gesso, più solubile del carbonato e meno compatto: sulle superfici riparate dalla pioggia forma, insieme alle particelle di fuliggine, le «croste nere» che i restauratori devono rimuovere da statue e facciate (un tema che incontri anche in Storia dell'arte). Il problema si combatte alla fonte: combustibili con meno zolfo e impianti di desolforazione nelle centrali hanno ridotto molto, dagli anni Ottanta, le emissioni di zolfo in Europa, e le marmitte catalitiche (cap. 4) riducono quelle di ossidi di azoto delle automobili.

5.6.2 L'acidificazione degli oceani

Gli oceani assorbono una parte della CO_2 emessa dalle attività umane. Sciogliendosi, la CO_2 forma acido carbonico e libera ioni H_3O^+, che reagiscono con gli ioni carbonato dell'acqua di mare: $CO_2 + H_2O + CO_3^{2-} \rightarrow 2HCO_3^-$. Il pH diminuisce e diminuiscono anche gli ioni CO_3^{2-}, di cui coralli, molluschi e molti organismi del plancton hanno bisogno per costruire gusci e scheletri di carbonato di calcio. Secondo il sesto rapporto dell'IPCC (AR6, 2021), le emissioni di CO_2 di origine umana sono la causa principale dell'attuale acidificazione della superficie degli oceani aperti. «Acidificazione» indica una diminuzione del pH, non che il mare diventi acido: con pH intorno a 8,1 resta debolmente basico. Il tema riguarda gli obiettivi 13 (lotta al cambiamento climatico) e 14 (la vita sott'acqua) dell'Agenda 2030.

APPROFONDIMENTO

Approfondimento · Il pH di un acido debole con l'equazione di secondo grado

Quando la ionizzazione supera il 5 %, l'approssimazione $c - x \approx c$ non è più valida. Si riscrive $K_a = x^2/(c - x)$ come $x^2 + K_a x - K_a c = 0$ e si prende la soluzione positiva: $x = (-K_a + \sqrt{(K_a{}^2 + 4K_a c)})/2$.

Per HF 0,10 M ($K_a = 6{,}3 \times 10^{-4}$) la formula approssimata dà $x = 7{,}9 \times 10^{-3}$ mol/L, cioè il 7,9 %: troppo. L'equazione dà $x = 7{,}6 \times 10^{-3}$ mol/L, ionizzazione 7,6 %, pH = 2,12 (contro 2,10 dell'approssimazione). La differenza è piccola, ma cresce quando l'acido è più diluito: la frazione ionizzata di un acido debole aumenta con la diluizione.

APPROFONDIMENTO

Approfondimento · L'equazione di Henderson–Hasselbalch

Ricavando $[H_3O^+]$ dalla K_a e prendendo −log di entrambi i membri si ottiene il pH di un tampone formato da un acido HA e dalla sua base coniugata:

$$pH = pK_a + \log([A^-]/[HA])$$

Se acido e base sono in quantità uguali, $pH = pK_a$. Un tampone fosfato con 0,10 mol di $H_2PO_4^-$ e 0,10 mol di HPO_4^{2-} in 1,00 L ($pK_a = 7{,}21$) ha pH 7,21. Aggiungendo 0,010 mol di HCl, 0,010 mol di HPO_4^{2-} si trasformano in $H_2PO_4^-$: le quantità diventano 0,09 e 0,11 mol e pH = 7,21 + log (0,09/0,11) = 7,12. La stessa quantità di HCl in 1,00 L d'acqua pura porterebbe il pH da 7,00 a 2,00. La coppia $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ è uno dei tamponi all'interno delle cellule.

SINTESI

- Per Brønsted e Lowry (1923) un acido cede un protone e una base lo acquista; in acqua il protone forma lo ione ossonio, H_3O^+. Una base non deve contenere OH^-: basta una coppia solitaria.
- Un acido e la base che ne differisce per un protone formano una coppia coniugata; ogni reazione acido-base coinvolge due coppie. L'acqua e HCO_3^- sono anfoteri.
- Per Lewis un acido accetta una coppia di elettroni e una base la cede, formando un legame dativo ($BF_3 + NH_3$).
- L'acqua si autoionizza: $K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}$ a 25 °C. Una soluzione è neutra quando $[H_3O^+] = [OH^-]$.
- $pH = -\log [H_3O^+]$, $pOH = -\log [OH^-]$, $pH + pOH = 14{,}00$ a 25 °C; una unità di pH corrisponde a un fattore 10. Il pH si misura con indicatori, cartina universale o pH-metro.
- Gli acidi e le basi forti sono ionizzati completamente: $[H_3O^+]$ o $[OH^-]$ si ricava direttamente dalla concentrazione. Forte non significa concentrato.
- Gli acidi deboli sono ionizzati in parte; la loro forza è misurata da K_a (o pK_a). Se la ionizzazione è sotto il 5 %, $[H_3O^+] \approx \sqrt{(K_a \cdot c)}$; per le basi $[OH^-] \approx \sqrt{(K_b \cdot c)}$.
- Per una coppia coniugata $K_a \cdot K_b = K_w$: più l'acido è forte, più la sua base coniugata è debole. Gli acidi poliprotici cedono i protoni uno alla volta, con $K_{a1} \gg K_{a2}$.
- Per idrolisi salina le soluzioni dei sali possono essere neutre (NaCl), acide (NH_4Cl) o basiche (CH_3COONa, $NaHCO_3$).
- Un tampone (acido debole + base coniugata) neutralizza piccole aggiunte di acido o di base e limita la variazione del pH. Il tampone CO_2/HCO_3^- del sangue, regolato da polmoni e reni, mantiene il pH fra 7,35 e 7,45.
- Nella curva di titolazione il pH cambia bruscamente vicino al punto di equivalenza, che è a pH 7 per acido forte–base forte e sopra 7 per acido debole–base forte. L'indicatore va scelto con l'intervallo di viraggio dentro il salto.
- La pioggia non inquinata ha pH ≈ 5,6; gli ossidi di zolfo e di azoto causano le piogge acide, che corrodono il marmo. La CO_2 assorbita dagli oceani ne abbassa il pH.

ESERCIZI

Comprendere e ricordare

1. ● Secondo la teoria di Brønsted e Lowry, una base è una specie che:

   A. cede un protone

   B. accetta un protone

   C. accetta una coppia di elettroni

   D. libera sempre ioni OH^- in acqua

2. ● La base coniugata dello ione $H_2PO_4^-$ è:

   A. HPO_4^{2-}
   B. H_3PO_4
   C. PO_4^{3-}
   D. OH^-

3. ● Una soluzione a 25 °C ha $[H_3O^+] = 1{,}0 \times 10^{-9}$ mol/L. La soluzione è:

   A. acida, con pH 9
   B. acida, con pH 5
   C. basica, con pH 5
   D. basica, con pH 9

4. ●● Il pH di una soluzione passa da 3 a 5. La concentrazione degli ioni H_3O^+:

   A. si riduce alla metà
   B. aumenta di 100 volte
   C. diminuisce di 100 volte
   D. diminuisce di 2 mol/L

5. ●● Quale di queste specie è anfotera?

   A. HCO_3^-
   B. Cl^-
   C. Na^+
   D. NH_4^+

6. ● Quale di queste soluzioni, tutte 0,10 M, ha il pH più basso?

   A. CH_3COOH
   B. HCl
   C. NH_4Cl
   D. HF

7. ●● La soluzione acquosa di quale sale è basica?

   A. NaCl
   B. KNO_3
   C. NH_4Cl
   D. CH_3COONa

8. ●● Nella titolazione dell'acido acetico con NaOH, il pH al punto di equivalenza è:

   A. uguale a 7, perché acido e base si sono neutralizzati
   B. minore di 7, perché l'acido è debole
   C. maggiore di 7, perché lo ione acetato è una base
   D. maggiore di 7, perché resta NaOH in eccesso

Vero o falso

9. ● Un acido forte è sempre un acido concentrato.

10. ● Nell'acqua pura a 25 °C $[H_3O^+] = [OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-7}$ mol/L.

11. ●● La base coniugata di un acido forte è una base forte.

12. ●● Secondo Lewis, BF_3 è un acido perché accetta una coppia di elettroni dall'ammoniaca.

13. ●● Una soluzione tampone mantiene il pH costante qualunque quantità di acido le si aggiunga.

Applicare

14. ● Calcola pH e pOH di una soluzione di acido nitrico, HNO_3, 0,0040 M.

15. ● Calcola pOH e pH di una soluzione di idrossido di potassio, KOH, 0,025 M.

16. ●● Calcola il pH di una soluzione di idrossido di bario, $Ba(OH)_2$, 0,0050 M.

17. ● Una soluzione di HCl ha pH 2,00. Si diluisce 100 volte con acqua: qual è il nuovo pH?

18. ●● Un succo di limone ha pH 2,30. Calcola $[H_3O^+]$ e $[OH^-]$ a 25 °C.

19. ●● Nelle reazioni $HF + NH_3 \rightleftarrows F^- + NH_4^+$ e $HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows CO_3^{2-} + H_3O^+$ indica l'acido e la base fra i reagenti e scrivi le due coppie coniugate di ciascuna reazione.

20. ●● Calcola il pH di una soluzione di acido metanoico (formico), HCOOH, 0,20 M ($K_a = 1{,}8 \times 10^{-4}$) e verifica che l'approssimazione sia valida.

21. ●●● Calcola il pH di una soluzione di ammoniaca 0,050 M ($K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$) e la percentuale di ammoniaca che ha reagito con l'acqua.

22. ●●● Calcola la K_b dello ione fluoruro, F^-, usando la K_a di HF della Tabella D.1. Una soluzione di fluoruro di sodio è acida, basica o neutra? Calcola il pH di una soluzione di NaF 0,10 M.

Leggere dati e figure

23. ● Usando la Figura 5.3, calcola quante volte la concentrazione degli ioni H_3O^+ del succo di limone è maggiore di quella del caffè.

24. ●●● Osserva la Figura 5.6. a) Perché le due curve partono da pH diversi, se le concentrazioni degli acidi sono uguali? b) Perché al punto di equivalenza i pH sono diversi? c) Il blu di bromotimolo vira fra pH 6,0 e 7,6: sarebbe adatto per la titolazione di HCl? E per quella dell'acido acetico?

25. ●● Usando la Tabella D.1 dell'appendice, ordina dal più forte al più debole gli acidi HF, HCN, HNO_2 e CH_3COOH. Quale ha la base coniugata più forte?

Indagare e argomentare

26. ●●● Progetta un esperimento per mostrare che, a parità di concentrazione, un acido forte e un acido debole si comportano in modo diverso. Usa soluzioni 0,1 M di HCl e di acido acetico. Indica le grandezze che misuri, la variabile che tieni costante, le previsioni e le norme di sicurezza.

27. ●● Durante uno sforzo intenso i muscoli riversano nel sangue acido lattico. Spiega, con le equazioni del tampone CO_2/HCO_3^-, perché il pH del sangue cambia pochissimo, e quale ruolo hanno i polmoni e i reni.

28. ●●● Molte statue di marmo esposte all'aperto nelle città sono state sostituite con copie, e gli originali sono conservati nei musei. Spiega, con le equazioni chimiche, che cosa danneggia il marmo, perché le parti riparate dalla pioggia si coprono di croste nere e quali interventi riducono il problema alla fonte.

Approfondimento

29. ●●● (Approfondimento) Per una soluzione di HF 0,010 M ($K_a = 6{,}3 \times 10^{-4}$) calcola il pH con la formula approssimata e verifica se l'approssimazione è valida; poi calcola il pH con l'equazione di secondo grado.

30. ●●● (Approfondimento) Un tampone contiene 0,20 mol di NH_3 e 0,10 mol di NH_4Cl in 1,00 L (pK_a di $NH_4^+ = 9{,}25$). Calcola il pH con l'equazione di Henderson–Hasselbalch, e poi il pH dopo l'aggiunta di 0,010 mol di HCl.

PER APPROFONDIRE

- [ATK] P. Atkins, L. Jones, L. Laverman, *Chemical Principles*: i capitoli sugli acidi e le basi e sugli equilibri in soluzione acquosa, con le titolazioni e i tamponi.
- [TRO] N. J. Tro, *Chemistry: A Molecular Approach*: molti esempi svolti sul pH di acidi e basi deboli, sull'idrolisi dei sali e sulle curve di titolazione.
- [CRC] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*: le costanti di ionizzazione degli acidi e delle basi, da cui sono tratti i valori dell'appendice.
- [SIL] D. U. Silverthorn, *Human Physiology*: l'equilibrio acido-base dell'organismo e il ruolo di polmoni e reni.

Glossario del capitolo

Acido debole
Acido ionizzato solo in parte, in equilibrio con i suoi ioni; la sua forza è misurata da K_a.

Acido di Brønsted–Lowry
Specie chimica che cede un protone (H^+) a una base.

Acido di Lewis / base di Lewis
Specie che accetta (acido) o cede (base) una coppia di elettroni, formando un legame dativo.

Acido forte / base forte
Acido o base che in soluzione acquosa diluita è ionizzato (o dissociato) in pratica completamente.

Acido poliprotico
Acido che può cedere più di un protone, uno alla volta, ciascuno con la sua costante (H_2CO_3, H_3PO_4).

Acidosi / alcalosi
Condizioni in cui il pH del sangue arterioso scende sotto 7,35 (acidosi) o sale sopra 7,45 (alcalosi).

Autoionizzazione dell'acqua
Reazione in cui una molecola d'acqua cede un protone a un'altra: $2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$.

Base di Brønsted–Lowry
Specie chimica che acquista un protone da un acido; deve avere una coppia solitaria.

Coppia coniugata
Un acido e la base che ne differisce per un solo protone, come NH_4^+/NH_3 o HCl/Cl^-.

Costante di ionizzazione acida
$K_a = [H_3O^+][A^-]/[HA]$, costante di equilibrio della ionizzazione di un acido debole; $pK_a = -\log K_a$.

Costante di ionizzazione basica
$K_b = [BH^+][OH^-]/[B]$, costante di equilibrio della reazione di una base debole con l'acqua.

Curva di titolazione
Grafico del pH in funzione del volume di titolante aggiunto.

Idrolisi salina
Reazione con l'acqua di uno ione di un sale, che si comporta da acido o da base e cambia il pH della soluzione.

Intervallo di viraggio
Intervallo di pH, ampio in genere una o due unità, in cui un indicatore cambia colore.

Piogge acide
Precipitazioni con pH inferiore a circa 5,6, dovute soprattutto agli ossidi di zolfo e di azoto.

Prodotto ionico dell'acqua
$K_w = [H_3O^+][OH^-]$, che vale $1{,}0 \times 10^{-14}$ a 25 °C in ogni soluzione acquosa diluita.

Punto di viraggio
Il punto di una titolazione in cui l'indicatore cambia colore; deve coincidere il più possibile con il punto di equivalenza.

Scala del pH
Scala che misura l'acidità con $pH = -\log [H_3O^+]$; analogamente $pOH = -\log [OH^-]$, e a 25 °C $pH + pOH = 14{,}00$.

Soluzione tampone
Soluzione di un acido debole e della sua base coniugata in quantità confrontabili, che limita le variazioni di pH.

Sostanza anfotera
Specie che può comportarsi da acido o da base secondo la specie con cui reagisce, come H_2O e HCO_3^-.

Soluzioni

1. B. Per Brønsted e Lowry la base accetta un protone. A è la definizione di acido; C quella di acido di Lewis; D quella di base secondo Arrhenius, che non vale per NH_3.

2. A. Togliendo un H^+ a $H_2PO_4^-$ si ottiene HPO_4^{2-}; H_3PO_4 è il suo acido coniugato.

3. D. pH = $-\log(1{,}0 \times 10^{-9}) = 9{,}00 > 7$: basica.

4. C. Due unità di pH in più corrispondono a un fattore $10^2 = 100$ in meno di $[H_3O^+]$ (da 10^{-3} a 10^{-5} mol/L).

5. A. HCO_3^- può cedere un protone ($\rightarrow CO_3^{2-}$) o acquistarlo ($\rightarrow H_2CO_3$). NH_4^+ può solo cederlo; Cl^- e Na^+ non hanno comportamento acido-base apprezzabile.

6. B. HCl è un acido forte: pH 1,00. Gli altri sono acidi deboli e hanno pH più alto.

7. D. Lo ione acetato è la base coniugata di un acido debole e acquista un protone dall'acqua, liberando OH^-. NaCl e KNO_3 danno soluzioni neutre, NH_4Cl acida.

8. C. Al punto di equivalenza non c'è eccesso di NaOH: la soluzione contiene acetato di sodio, e lo ione acetato reagisce con l'acqua formando OH^- (pH 8,72, Figura).

9. F. Forte indica che l'acido è ionizzato completamente; concentrato indica che ce n'è molto per litro. HCl 0,0001 M è un acido forte in soluzione diluita.

10. V. Nell'acqua pura $[H_3O^+] = [OH^-]$ e il loro prodotto è $K_w = 1{,}0 \times 10^{-14}$, quindi ciascuna vale $1{,}0 \times 10^{-7}$ mol/L.

11. F. Vale il contrario: la base coniugata di un acido forte (per esempio Cl^-) ha una basicità trascurabile, perché $K_a \cdot K_b = K_w$.

12. V. Il boro di BF_3 ha un orbitale vuoto e accetta la coppia solitaria dell'azoto, formando un legame dativo.

13. F. Un tampone limita la variazione del pH, ma non la annulla, e funziona solo finché la sua base (o il suo acido) non è esaurita: ha una capacità tampone limitata.

14. HNO_3 è un acido forte: $[H_3O^+] = 0{,}0040$ mol/L; pH = $-\log 0{,}0040 = 2{,}40$; pOH = 14,00 − 2,40 = 11,60.

15. KOH è una base forte: $[OH^-] = 0{,}025$ mol/L; pOH = 1,60; pH = 12,40.

16. $Ba(OH)_2$ libera due ioni OH^- per unità formula: $[OH^-] = 2 \times 0{,}0050 = 0{,}010$ mol/L; pOH = 2,00; pH = 12,00.

17. $[H_3O^+]$ passa da $1{,}0 \times 10^{-2}$ a $1{,}0 \times 10^{-4}$ mol/L: pH = 4,00 (due unità in più per una diluizione di 10^2 volte).

18. $[H_3O^+] = 10^{-2{,}30} = 5{,}0 \times 10^{-3}$ mol/L; $[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}/5{,}0 \times 10^{-3} = 2{,}0 \times 10^{-12}$ mol/L.

19. Prima reazione: HF è l'acido, NH_3 la base; coppie HF/F^- e NH_4^+/NH_3. Seconda reazione: HCO_3^- è l'acido, H_2O la base; coppie HCO_3^-/CO_3^{2-} e H_3O^+/H_2O.

20. $[H_3O^+] \approx \sqrt{(1{,}8 \times 10^{-4} \times 0{,}20)} = \sqrt{(3{,}6 \times 10^{-5})} = 6{,}0 \times 10^{-3}$ mol/L; pH = 2,22. Controllo: $6{,}0 \times 10^{-3}/0{,}20 = 3{,}0$ % < 5 %, approssimazione valida.

21. $[OH^-] \approx \sqrt{(1{,}8 \times 10^{-5} \times 0{,}050)} = \sqrt{(9{,}0 \times 10^{-7})} = 9{,}5 \times 10^{-4}$ mol/L; pOH = 3,02; pH = 10,98. Ha reagito $9{,}5 \times 10^{-4}/0{,}050 = 1{,}9$ % dell'ammoniaca (meno del 5 %: approssimazione valida).

22. $K_b(F^-) = K_w/K_a = 1{,}0 \times 10^{-14}/6{,}3 \times 10^{-4} = 1{,}6 \times 10^{-11}$. F^- è la base coniugata di un acido debole e Na^+ non reagisce: la soluzione è basica. $[OH^-] \approx \sqrt{(1{,}6 \times 10^{-11} \times 0{,}10)} = 1{,}3 \times 10^{-6}$ mol/L; pOH = 5,90; pH = 8,10.

23. Limone pH ≈ 2,3, caffè pH ≈ 5: differenza 2,7 unità, quindi un fattore $10^{2{,}7} \approx 5 \times 10^2$: il succo di limone ha $[H_3O^+]$ circa 500 volte maggiore (valore indicativo, come i pH di partenza).

24. a) HCl è ionizzato completamente (pH iniziale 1,00); l'acido acetico solo all'1,3 % circa (pH ≈ 2,9). b) All'equivalenza la prima soluzione contiene NaCl, neutro (pH 7,00); la seconda acetato di sodio, basico per idrolisi (pH 8,72). c) Per HCl sì: il suo intervallo (6,0–7,6) cade dentro il salto, che va da circa 3,7 a 10,3. Per l'acido acetico no: il pH raggiunge 6,0 già a circa 23,7 mL, nel tratto in pendenza prima del salto, e il colore cambierebbe gradualmente lungo più di un millilitro (oltre 20 gocce), senza un punto di viraggio netto ai 25,00 mL.

25. K_a: HF $6{,}3 \times 10^{-4}$ > HNO_2 $5{,}6 \times 10^{-4}$ > CH_3COOH $1{,}8 \times 10^{-5}$ > HCN $6{,}2 \times 10^{-10}$. La base coniugata più forte è quella dell'acido più debole: CN^- ($K_b = 1{,}6 \times 10^{-5}$).

26. *Traccia di risposta.* Variabile indipendente: il tipo di acido; tenute costanti concentrazione (0,1 M), volume e temperatura. Misure: pH con un pH-metro (previsti circa 1 per HCl e circa 2,9 per l'acido acetico); conducibilità con un conduttimetro o un circuito con lampadina (maggiore per HCl, che ha più ioni); velocità di sviluppo di CO_2 aggiungendo la stessa massa di carbonato di calcio in pezzetti (più rapida in HCl). Controllo: acqua distillata nelle stesse condizioni. Sicurezza: occhiali e guanti, soluzioni diluite preparate dall'insegnante, raccolta dei rifiuti.

27. *Traccia di risposta.* Gli ioni H_3O^+ dell'acido lattico reagiscono con HCO_3^-: $HCO_3^- + H_3O^+ \rightarrow H_2CO_3 + H_2O$; poi $H_2CO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O$. Un acido forte viene così sostituito da un acido debole e il rapporto $[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$ cambia poco. I polmoni eliminano la CO_2 in eccesso, aumentando la ventilazione, in pochi minuti; i reni eliminano H^+ con l'urina e recuperano HCO_3^-, in ore o giorni, ripristinando la riserva del tampone.

28. *Traccia di risposta.* Le piogge acide contengono acido solforico (da SO_2: $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$; $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$) e acido nitrico. L'acido reagisce con il carbonato di calcio: $CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + CO_2 + H_2O$. Dove la pioggia scorre il gesso viene dilavato e la superficie si consuma; dove non arriva, il gesso resta e ingloba fuliggine, formando croste nere. Interventi alla fonte: combustibili a basso tenore di zolfo, desolforazione dei fumi, marmitte catalitiche, meno traffico; per le opere, copie all'aperto e originali in ambienti protetti. Collegamenti: Agenda 2030 (salute, città sostenibili, clima), Storia dell'arte.

29. Approssimazione: $[H_3O^+] \approx \sqrt{(6{,}3 \times 10^{-4} \times 0{,}010)} = 2{,}5 \times 10^{-3}$ mol/L, pH 2,60; ma $2{,}5 \times 10^{-3}/0{,}010 = 25$ %, molto più del 5 %: non valida. Equazione: $x = (-6{,}3 \times 10^{-4} + \sqrt{((6{,}3 \times 10^{-4})^2 + 4 \times 6{,}3 \times 10^{-4} \times 0{,}010)})/2 = 2{,}2 \times 10^{-3}$ mol/L; pH = 2,65 (ionizzazione 22 %).

30. pH = 9,25 + log (0,20/0,10) = 9,25 + 0,30 = 9,55. Dopo l'aggiunta: 0,010 mol di NH_3 diventano NH_4^+ ($NH_3 + H_3O^+ \rightarrow NH_4^+ + H_2O$); NH_3 = 0,19 mol, NH_4^+ = 0,11 mol; pH = 9,25 + log (0,19/0,11) = 9,49.