CAPITOLO

4

Acidi e basi

Un protone che passa da una molecola all'altra: è tutto qui, e da questo piccolo scambio dipendono il sapore di un limone, il respiro e il colore di un lago.

OBIETTIVI

1. Riconoscere acidi e basi secondo Brønsted–Lowry e secondo Lewis e individuare le coppie coniugate.
2. Usare K_w, il pH e il pOH, e misurare il pH con indicatori e pH-metro.
3. Calcolare il pH di soluzioni di acidi e basi forti e deboli, con K_a e K_b.
4. Prevedere il pH di una soluzione salina e calcolare il pH di un tampone con l'equazione di Henderson–Hasselbalch.
5. Leggere una curva di titolazione e scegliere l'indicatore adatto.
6. Spiegare il ruolo degli acidi nell'ambiente e del tampone nel sangue.

INDICE DEL CAPITOLO

4.1 Acidi e basi secondo Brønsted–Lowry e secondo Lewis 2
4.2 L'acqua, il pH e la sua misura 6
4.3 Acidi e basi forti e deboli 9
4.4 I sali in acqua e le soluzioni tampone 13
4.5 Le titolazioni acido-base 17
4.6 Gli acidi nell'ambiente 19

Scienze naturali 4 · Parte II · Acidi e basi, ossidoriduzioni, chimica del carbonio · versione 1.0
Capitolo 4: Acidi e basi · pagine 109–134 del volume completo · estratto per lo studio

Spremi mezzo limone in un bicchiere d'acqua e immergi una striscia di cartina indicatrice: diventa rossa. Ripeti con un cucchiaino di bicarbonato sciolto in acqua: diventa verde-azzurra. Lo stesso gesto, con il succo di cavolo rosso al posto della cartina, colora la cucina di rosso, viola, blu e verde. Dietro questi colori c'è una sola grandezza, il **pH**, che misura l'acidità di una soluzione e che governa moltissimi fenomeni: la digestione nello stomaco, la vita delle cellule, il sapore di una bibita, la salute di un lago, la conservazione delle statue di marmo.

Nel volume dello scorso anno hai incontrato gli acidi e le basi nella forma proposta da Arrhenius e hai usato la neutralizzazione nelle titolazioni. Qui allarghi il quadro con due teorie più generali, quella di Brønsted e Lowry e quella di Lewis; impari a calcolare il pH di soluzioni di acidi e basi forti e deboli e di sali; scopri come funzionano le soluzioni tampone, che tengono il pH quasi costante e senza le quali il nostro sangue non potrebbe funzionare; leggi una curva di titolazione per scegliere l'indicatore giusto; e infine guardi agli acidi nell'ambiente, dalle piogge acide agli oceani. Ti serviranno i logaritmi in base 10 e gli equilibri del cap. 3: una costante di acidità è una costante di equilibrio come le altre.

4.1 Acidi e basi secondo Brønsted–Lowry e secondo Lewis

DA RICORDARE

Richiamo · Acidi e basi di Arrhenius. In *Scienze naturali 3*, cap. 10, hai definito un acido come una sostanza che in acqua libera ioni H^+ e una base come una sostanza che in acqua libera ioni OH^-. La neutralizzazione fra un acido forte e una base forte ha equazione ionica netta $H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(l)$, e gli altri ioni restano spettatori. Al punto di equivalenza di una titolazione le moli di H^+ cedute dall'acido uguagliano le moli di OH^- cedute dalla base.

La teoria di Arrhenius funziona bene per HCl o NaOH, ma lascia fuori molti casi. L'ammoniaca, NH_3, non contiene ioni OH^-, eppure le sue soluzioni sono basiche, fanno virare la fenolftaleina e neutralizzano gli acidi. E se si avvicinano due batuffoli imbevuti uno di acido cloridrico concentrato e l'altro di ammoniaca concentrata (un esperimento che si fa solo come dimostrazione dell'insegnante, sotto cappa), fra i due compare un fumo bianco di cloruro d'ammonio: $HCl(g) + NH_3(g) \rightarrow NH_4Cl(s)$. È chiaramente una reazione fra un acido e una base, ma avviene fra due gas, senza acqua, e quindi per Arrhenius non avrebbe senso. Servono definizioni che non dipendano dall'acqua.

4.1.1 La teoria di Brønsted e Lowry

Nel 1923 il danese Johannes Brønsted e l'inglese Thomas Lowry, in modo indipendente, proposero di guardare non a che cosa una sostanza libera in acqua, ma a che cosa scambia con un'altra: un **protone**, cioè uno ione H^+ (un atomo di idrogeno senza il suo elettrone). Un **acido di Brønsted–Lowry** è una specie che cede un protone; una **base di Brønsted–Lowry** è una specie che acquista un protone. Una reazione acido-base è quindi un **trasferimento di protone**, e richiede sempre due partner: un acido non può cedere un protone se non c'è una base che lo prende.

Quando il cloruro di idrogeno si scioglie in acqua, il protone passa dalla molecola di HCl a una molecola d'acqua, che lo lega con una delle sue coppie solitarie:

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

Lo ione H_3O^+ si chiama **ione ossonio** (o idronio). Un protone isolato in acqua non esiste: è sempre legato ad almeno una molecola d'acqua, e H_3O^+ è il modo più semplice di scriverlo. Per brevità si continua spesso a scrivere $H^+(aq)$, sapendo che significa H_3O^+; in questo capitolo useremo le due scritture come equivalenti. Nella reazione con l'ammoniaca, invece, è l'acqua a cedere il protone e l'ammoniaca ad acquistarlo:

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

Ecco spiegata la basicità dell'ammoniaca: non contiene OH^-, ma li produce strappando protoni all'acqua. E la reazione fra HCl e NH_3 gassosi è un trasferimento di protone come gli altri, senza bisogno di un solvente. La teoria di Brønsted–Lowry include tutti gli acidi e le basi di Arrhenius e ne aggiunge molti altri.

4.1.2 Coppie coniugate e sostanze anfotere

Le reazioni di trasferimento del protone sono in genere reversibili. Considera l'acido acetico in acqua (Figura 4.1):

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

Nella reazione diretta CH_3COOH cede il protone all'acqua; nella reazione inversa lo ione acetato, CH_3COO^-, riprende un protone da H_3O^+. Quindi anche CH_3COO^- è una base e H_3O^+ è un acido. Due specie che differiscono soltanto per un protone formano una **coppia coniugata** acido/base: CH_3COOH/CH_3COO^- e H_3O^+/H_2O. In ogni reazione acido-base ci sono due coppie coniugate, e il protone passa dall'acido di una coppia alla base dell'altra. La base coniugata di un acido si ottiene togliendo un H^+ (e la carica scende di un'unità); l'acido coniugato di una base si ottiene aggiungendo un H^+.

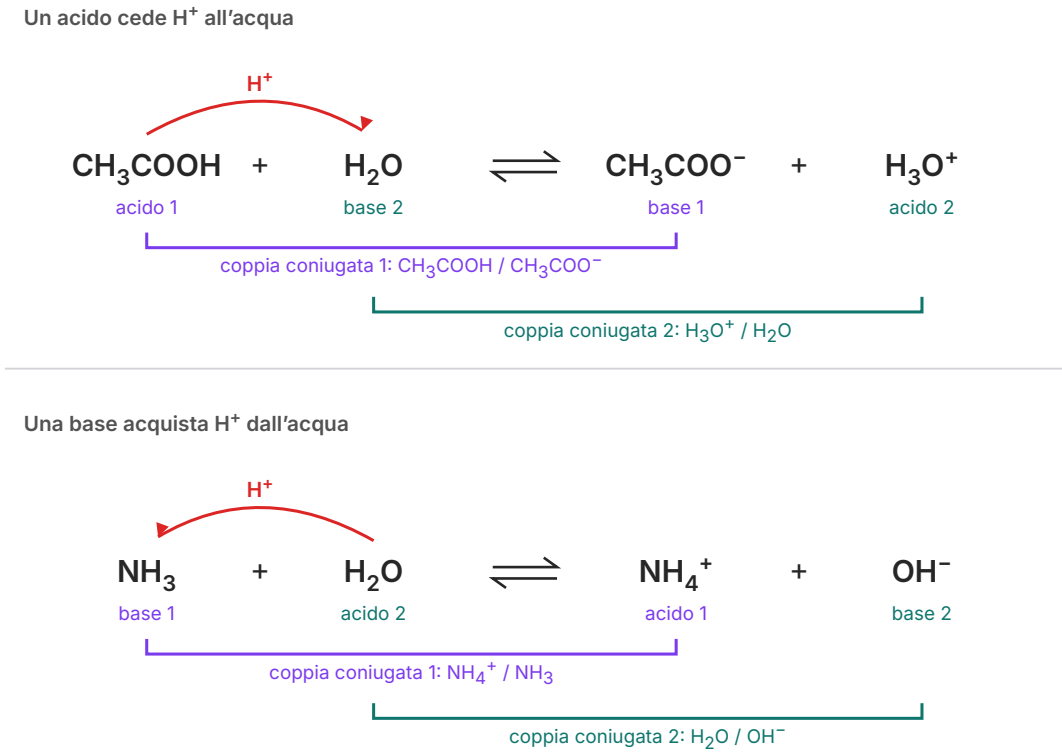


Figura 4.1 Le coppie coniugate di Brønsted–Lowry. In alto l'acido acetico cede un protone (freccia rossa) all'acqua, che fa da base; in basso l'ammoniaca acquista un protone dall'acqua, che fa da acido. Le parentesi collegano i due membri di ciascuna coppia coniugata.

Nelle due reazioni della figura l'acqua si comporta una volta da base e una volta da acido. Una specie capace di cedere oppure di acquistare un protone, a seconda del partner, si dice **anfotera** (o anfiprotica). Oltre all'acqua è anfotero lo ione idrogenocarbonato, HCO_3^-, che con un acido diventa acido carbonico e con una base diventa ione carbonato:

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

Proprio questa doppia natura fa del bicarbonato un antiacido e, come vedrai nel par. 4, un componente chiave del tampone del sangue.

Fra la forza di un acido e quella della sua base coniugata c'è un legame preciso: **più un acido è forte, cioè più facilmente cede il protone, più debole è la sua base coniugata**, che tende poco a riprenderlo. HCl cede il protone all'acqua in modo praticamente completo, e infatti lo ione Cl^- non mostra alcuna tendenza a riacquistarlo: in acqua è una base trascurabile. L'acido

acetico invece cede il protone solo in piccola parte, perché lo ione acetato è una base abbastanza forte da riprenderselo. Nel par. 3 questa relazione diventerà quantitativa.

4.1.3 La teoria di Lewis

Sempre nel 1923 l'americano Gilbert N. Lewis propose una definizione ancora più ampia, basata sugli elettroni anziché sui protoni. Una **base di Lewis** è una specie che dona una coppia di elettroni per formare un legame; un **acido di Lewis** è una specie che accetta quella coppia. Il legame che si forma è un legame dativo, come quelli che hai studiato in *Scienze naturali 3*, cap. 6, e il prodotto si chiama **addotto**.

L'esempio classico è la reazione fra trifluoruro di boro e ammoniaca (Figura 4.2). In BF_3 il boro ha soltanto sei elettroni di valenza e un orbitale vuoto; la molecola è trigonale planare. L'azoto di NH_3 ha una coppia solitaria, che va a occupare l'orbitale vuoto del boro: si forma il legame B–N e nell'addotto $F_3B–NH_3$ entrambi gli atomi centrali hanno quattro domini elettronici e geometria tetraedrica. Nessun protone passa da una molecola all'altra, eppure la reazione ha tutti i caratteri di una neutralizzazione.

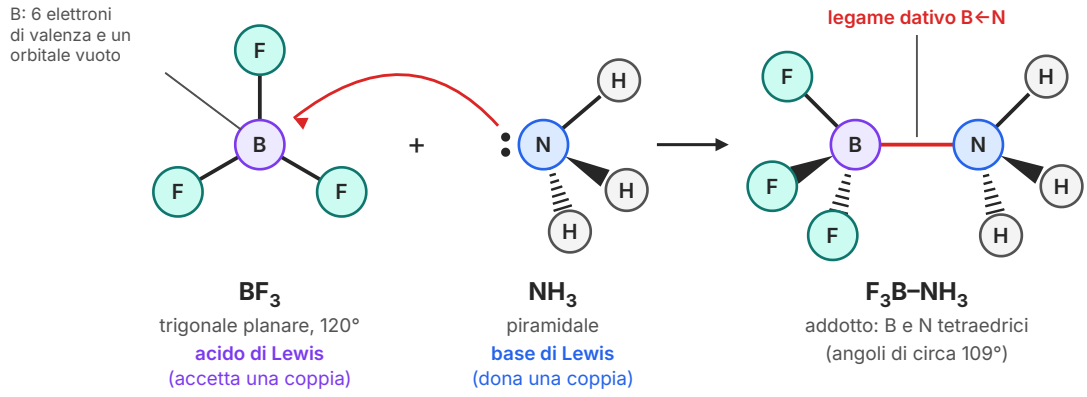


Figura 4.2 La reazione acido-base di Lewis fra BF_3 e NH_3. La freccia curva indica che la coppia solitaria dell'azoto forma il nuovo legame con il boro. Cunei pieni: legami verso chi guarda; cunei tratteggiati: legami dietro il piano del foglio.

Ogni base di Brønsted è anche una base di Lewis, perché per legare un protone deve offrirgli una coppia di elettroni: lo stesso H^+, che ha un orbitale vuoto, è l'acido di Lewis più semplice. La teoria di Lewis però riconosce come acidi anche specie senza idrogeno, come BF_3, $AlCl_3$ o i cationi metallici. In acqua uno ione Al^{3+} si circonda di sei molecole d'acqua, ciascuna legata con una coppia solitaria dell'ossigeno: Al^{3+} è l'acido di Lewis, le molecole d'acqua sono le basi. La forte carica positiva dello ione attira a sé gli elettroni dei legami O–H delle molecole legate, che cedono più facilmente un protone: per questo le soluzioni di cloruro di alluminio o di cloruro di ferro(III) sono acide. Le tre teorie non si contraddicono: Arrhenius descrive bene le soluzioni

acquose di acidi e idrossidi, Brønsted–Lowry tutti i trasferimenti di protone, Lewis anche le reazioni senza protoni. Nel resto del capitolo, che riguarda le soluzioni acquose, useremo la definizione di Brønsted–Lowry.

4.2 L'acqua, il pH e la sua misura

4.2.1 Il prodotto ionico dell'acqua

Anche l'acqua più pura conduce un poco la corrente elettrica, segno che contiene ioni. Il motivo è che l'acqua, essendo anfotera, reagisce con sé stessa: una molecola cede un protone a un'altra. È l'**autoionizzazione dell'acqua**:

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

L'equilibrio è spostatissimo a sinistra: a 25 °C solo due molecole su circa un miliardo sono ionizzate in un dato istante. Scrivendo la costante di equilibrio come nel cap. 3, l'acqua liquida, che è il solvente, non compare, e si ottiene il **prodotto ionico dell'acqua**:

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

Questa relazione vale **in qualunque soluzione acquosa**, non solo nell'acqua pura: se aggiungi un acido, $[H_3O^+]$ cresce e $[OH^-]$ deve diminuire in proporzione, perché il loro prodotto resta uguale a K_w. Nell'acqua pura i due ioni nascono in coppia, quindi $[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{(1{,}0 \times 10^{-14})} = 1{,}0 \times 10^{-7}$ mol/L. Una soluzione è **neutra** quando $[H_3O^+] = [OH^-]$, **acida** quando $[H_3O^+] > [OH^-]$, **basica** quando $[H_3O^+] < [OH^-]$.

Come ogni costante di equilibrio, K_w dipende dalla temperatura: l'autoionizzazione è endotermica e K_w cresce scaldando. A 37 °C, la temperatura del corpo, vale circa $2{,}4 \times 10^{-14}$ (dati CRC), e l'acqua neutra ha $[H_3O^+] = [OH^-] \approx 1{,}6 \times 10^{-7}$ mol/L. Neutro significa sempre $[H_3O^+] = [OH^-]$, non «pH 7»: il valore 7 vale solo a 25 °C.

4.2.2 La scala del pH

Le concentrazioni di H_3O^+ nelle soluzioni comuni vanno da circa 1 mol/L a meno di 10^{-14} mol/L: quattordici ordini di grandezza, scomodi da scrivere e da confrontare. Nel 1909 il chimico danese Søren Sørensen, che lavorava al Laboratorio Carlsberg di Copenaghen studiando gli enzimi, propose di usare il logaritmo. Si definisce **pH**:

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

dove $[H_3O^+]$ è espressa in mol/L e il logaritmo è in base 10. Il segno meno serve a rendere positivi i valori usuali. Allo stesso modo si definisce il **pOH** $= -\log [OH^-]$. Prendendo il logaritmo di K_w si ottiene una relazione comodissima: a 25 °C

$$pH + pOH = 14{,}00$$

Nell'acqua pura a 25 °C il pH vale 7,00; le soluzioni acide hanno pH < 7, quelle basiche pH > 7. Poiché la scala è logaritmica, **una unità di pH corrisponde a un fattore 10** nella concentrazione di H_3O^+: una soluzione a pH 3 è dieci volte più acida di una a pH 4 e mille volte più acida di una a pH 6. E un pH che scende da 8,2 a 8,1, cioè «di appena un decimo», corrisponde a un aumento di $[H_3O^+]$ di $10^{0{,}1} \approx 1{,}26$ volte, cioè del 26 %. La Figura 4.3 riporta i valori indicativi di alcuni liquidi comuni.

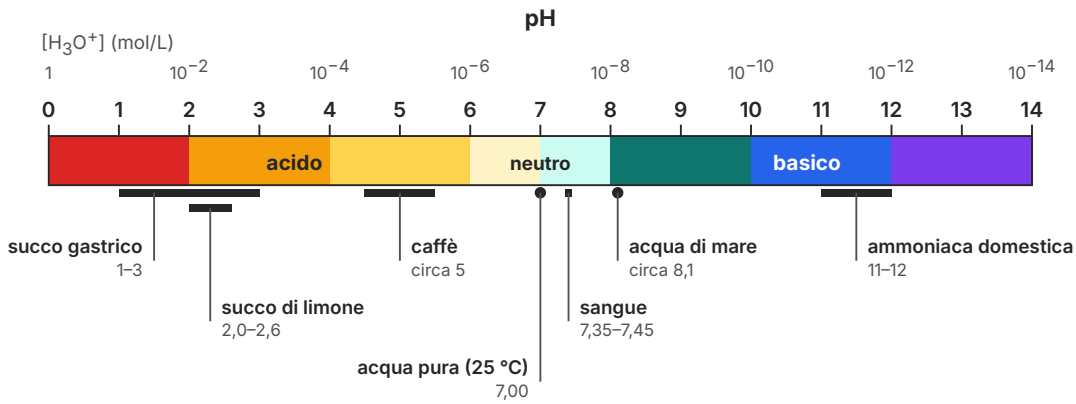


Figura 4.3 La scala del pH a 25 °C, con la concentrazione di H_3O^+ corrispondente e i valori indicativi di alcuni liquidi (gli intervalli variano da campione a campione; per il sangue è riportato l'intervallo normale). Il pH del sangue si riferisce a 37 °C.

Due avvertenze. La prima riguarda le cifre significative: in un pH contano solo le cifre *decimali*, perché la parte intera indica soltanto la potenza di 10. Se $[H_3O^+] = 2{,}5 \times 10^{-3}$ mol/L (due cifre significative), il pH si scrive 2,60, con due decimali. In questo libro i pH si danno con due decimali. La seconda: la scala non è limitata fra 0 e 14. Una soluzione di HCl 2,0 M avrebbe pH = −log 2,0 = −0,30, e una di NaOH 2,0 M pH 14,30; a concentrazioni così alte il calcolo è solo approssimato, perché gli ioni interagiscono fra loro, ma valori negativi o maggiori di 14 sono possibili.

4.2.3 Misurare il pH

Il modo più antico di stimare il pH è un indicatore, già incontrato lo scorso anno. Ora puoi capire come funziona: un indicatore è un acido debole, che indichiamo con HIn, la cui forma acida e la cui base coniugata hanno colori diversi:

$$\mathrm{HIn\ (colore\ acido)} + \mathrm{H_2O} \rightleftarrows \mathrm{In^-\ (colore\ basico)} + \mathrm{H_3O^+}$$

In una soluzione molto acida l'equilibrio è spostato a sinistra e prevale il colore di HIn; in una soluzione basica prevale In^-. L'occhio percepisce il cambiamento di colore quando il rapporto fra le due forme passa da circa 10 : 1 a circa 1 : 10, cioè in un intervallo di circa due unità di pH chiamato **intervallo di viraggio**. Ogni indicatore ha il suo (tabella dell'appendice): il metilarancio vira fra 3,1 e 4,4, il blu di bromotimolo fra 6,0 e 7,6, la fenolftaleina fra 8,2 e 10,0. Un indicatore dice quindi soltanto se il pH è sopra o sotto il suo intervallo. La **cartina indicatrice universale** è impregnata di una miscela di indicatori scelta in modo che il colore cambi gradualmente lungo tutta la scala, e permette di stimare il pH a circa un'unità.

Per misure precise si usa il **pH-metro**: un elettrodo a vetro immerso nella soluzione sviluppa una differenza di potenziale che dipende da $[H_3O^+]$ (il legame fra concentrazioni e potenziali elettrici è l'argomento del cap. 5), e lo strumento la converte in pH, di solito al centesimo. Prima dell'uso va tarato con due o tre soluzioni a pH noto, per esempio 4,00, 7,00 e 10,00.

ESPERIENZA DI LABORATORIO

Il pH di casa con il cavolo rosso

Obiettivo. Preparare un indicatore naturale e classificare alcune sostanze di uso domestico come acide, neutre o basiche, confrontando il risultato con la cartina universale.

Materiali. Un quarto di cavolo rosso, acqua calda (non bollente), un colino, provette o bicchierini trasparenti, contagocce, cartina indicatrice universale. Campioni: succo di limone, aceto, acqua frizzante, acqua del rubinetto, latte, soluzione di bicarbonato di sodio (un cucchiaino in 100 mL), acqua saponata con sapone di Marsiglia.

Procedimento. Taglia il cavolo a pezzetti, lascialo in infusione 10 minuti in circa 300 mL di acqua calda e filtra: il liquido viola è l'indicatore. Metti in ogni provetta 5 mL di campione e 1 mL di estratto, agita e annota il colore. Su una striscia di cartina deposita una goccia di ogni campione e stima il pH. Ordina le provette dal rosso al verde.

Sicurezza. Occhiali protettivi; non assaggiare nulla; **non usare** candeggina, sgorgatori o anticalcare, che sono corrosivi e possono liberare gas tossici se mescolati. Lava le provette con molta acqua.

Risultato atteso. I pigmenti del cavolo (antociani) sono rossi in ambiente acido, viola vicino alla neutralità, blu e poi verdi in ambiente basico. Limone e aceto danno rosso, l'acqua frizzante rosa-violetto, latte e acqua del rubinetto viola, il bicarbonato blu-verde, l'acqua saponata verde. L'ordine coincide con quello della cartina.

Domande. 1) Perché l'acqua frizzante è leggermente acida? 2) Perché l'estratto non permette di distinguere pH 2 da pH 3, mentre il pH-metro sì? 3) Proponi un modo per verificare che il colore dipende dal pH e non dalla sostanza presente.

4.3 Acidi e basi forti e deboli

4.3.1 Acidi e basi forti

Un **acido forte** in soluzione acquosa diluita cede il protone all'acqua in modo praticamente completo: la reazione si scrive con la freccia semplice, e in soluzione non restano molecole indissociate. Gli acidi forti più comuni sono pochi (HCl, HBr, HI, HNO_3, $HClO_4$ e H_2SO_4 per la sola prima ionizzazione, come elenca l'appendice). Allo stesso modo una **base forte** è completamente dissociata: sono basi forti gli idrossidi dei metalli alcalini e quelli di calcio, stronzio e bario, nei limiti della loro solubilità. Per queste sostanze il calcolo del pH è immediato: $[H_3O^+]$ è uguale alla concentrazione dell'acido e, per una base, $[OH^-]$ è uguale alla sua concentrazione moltiplicata per il numero di OH^- per unità formula (due per $Ca(OH)_2$), perché il contributo dell'autoionizzazione dell'acqua, al massimo 10^{-7} mol/L, è trascurabile.

ESEMPIO SVOLTO

Il pH di acidi e basi forti, e la diluizione

Problema. Calcola il pH di: a) una soluzione di HNO_3 0,025 M; b) la stessa soluzione dopo aver diluito 10,0 mL a 250,0 mL; c) una soluzione di $Ca(OH)_2$ 0,0020 M.

Soluzione. a) HNO_3 è forte: $[H_3O^+] = 0{,}025$ mol/L; pH = −log 0,025 = 1,60. b) Diluendo, le moli di acido restano le stesse e il volume cresce di 25 volte: $c = 0{,}025 \times 10{,}0/250{,}0 = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol/L; pH = 3,00. c) Ogni unità formula di $Ca(OH)_2$ libera due ioni OH^-: $[OH^-] = 2 \times 0{,}0020 = 0{,}0040$ mol/L; pOH = −log 0,0040 = 2,40; pH = 14,00 − 2,40 = 11,60.

Risultato. a) 1,60; b) 3,00; c) 11,60. Nota che diluire 25 volte fa salire il pH di log 25 ≈ 1,40 unità: il pH di un acido forte cresce di un'unità per ogni diluizione di 10 volte.

ERRORE FREQUENTE

«HCl $1{,}0 \times 10^{-8}$ M ha pH 8». Una soluzione di acido, per quanto diluita, non può essere basica. Quando la concentrazione dell'acido si avvicina a 10^{-7} mol/L, gli ioni H_3O^+ che vengono dall'acqua non sono più trascurabili. Risolvendo insieme K_w e il bilancio delle cariche si trova $[H_3O^+] \approx 1{,}05 \times 10^{-7}$ mol/L e pH ≈ 6,98: appena sotto la neutralità, come deve essere.

«Il pH va sempre da 0 a 14» e «neutro vuol dire pH 7». Il pH può essere negativo o maggiore di 14 in soluzioni molto concentrate, e la neutralità corrisponde a pH 7 solo a 25 °C.

4.3.2 Acidi e basi deboli: le costanti K_a e K_b

La maggior parte degli acidi è **debole**: in acqua cede il protone solo in parte, e si stabilisce un equilibrio in cui le molecole indissociate sono la grande maggioranza. Per un generico acido

debole HA:

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + A^-(aq) \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

La costante di equilibrio K_a si chiama **costante di acidità** (o di ionizzazione acida). Come in K_w, l'acqua solvente non compare; come tutte le costanti di questo volume, K_a si scrive senza unità di misura (le concentrazioni stanno al posto delle attività, cap. 3). Più grande è K_a, più l'equilibrio è spostato a destra e più l'acido è forte. Poiché i valori coprono molti ordini di grandezza, si usa anche il **pK_a** = −log K_a: **più piccolo è il pK_a, più forte è l'acido**. L'appendice riporta K_a e pK_a degli acidi deboli più comuni; per l'acido acetico $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$ e pK_a = 4,76 (il pK_a viene dal valore non arrotondato, $1{,}75 \times 10^{-5}$).

Per una base debole B, che acquista un protone dall'acqua, si definisce in modo analogo la **costante di basicità**:

$$B(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows BH^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

Per l'ammoniaca $K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$. Moltiplicando la K_a di un acido per la K_b della sua base coniugata (per esempio CH_3COOH e CH_3COO^-) le concentrazioni di HA e A^- si semplificano e resta $[H_3O^+][OH^-]$. Quindi, per ogni coppia coniugata:

$$K_a \cdot K_b = K_w \qquad pK_a + pK_b = 14{,}00 \qquad (\text{a } 25\ ^\circ\text{C})$$

È la forma quantitativa della regola del par. 1: se K_a è grande, K_b è piccola. La Tabella 4.1 lo mostra per alcune coppie: l'acido fluoridrico è l'acido più forte della lista e lo ione fluoruro la base più debole; lo ione ammonio è un acido debolissimo e l'ammoniaca una base discreta.

Tabella 4.1 Forza di alcuni acidi deboli e delle loro basi coniugate a 25 °C. I valori di K_a sono quelli dell'appendice; $K_b = K_w/K_a$.

Acido	K_a	Base coniugata	K_b
HF	$6{,}3 \times 10^{-4}$	F^-	$1{,}6 \times 10^{-11}$
CH_3COOH	$1{,}8 \times 10^{-5}$	CH_3COO^-	$5{,}6 \times 10^{-10}$
H_2CO_3	$4{,}5 \times 10^{-7}$	HCO_3^-	$2{,}2 \times 10^{-8}$
HClO	$4{,}0 \times 10^{-8}$	ClO^-	$2{,}5 \times 10^{-7}$
NH_4^+	$5{,}6 \times 10^{-10}$	NH_3	$1{,}8 \times 10^{-5}$

Attenzione a non confondere la **forza** di un acido con la sua **concentrazione**. La forza è una proprietà della sostanza, misurata da K_a; la concentrazione dice quanto acido abbiamo messo nell'acqua. Si può avere una soluzione concentrata di un acido debole (l'aceto contiene acido acetico circa 0,8 M) e una soluzione diluita di un acido forte (HCl 0,001 M). La Figura 4.4 con-

fronta due acidi alla stessa concentrazione, 0,10 M: l'acido cloridrico è tutto ionizzato, l'acido fluoridrico solo per circa l'8 %.

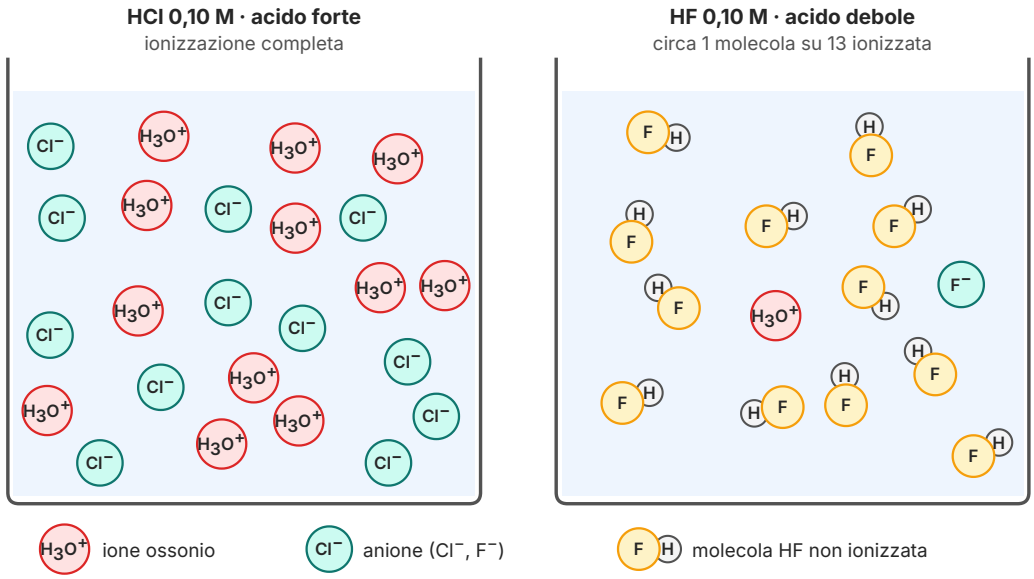


Figura 4.4 Un acido forte e un acido debole alla stessa concentrazione, 0,10 mol/L, a livello delle particelle (schema non in scala; le molecole d'acqua del solvente non sono disegnate). Nel caso di HF il numero di particelle ionizzate corrisponde a quanto si calcola con $K_a = 6{,}3 \times 10^{-4}$: circa il 7,6 % delle molecole.

ERRORE FREQUENTE

«Forte vuol dire concentrato, debole vuol dire diluito». Forte e debole descrivono la frazione di molecole che cede il protone; concentrato e diluito la quantità di soluto per litro. HCl 0,001 M è un acido forte diluito; l'aceto è una soluzione abbastanza concentrata di un acido debole. Per la stessa ragione non si dice «acido concentrato» per intendere «acido forte».

«La base coniugata di un acido forte è una base forte». È il contrario: proprio perché HCl cede il protone in modo completo, Cl^- non ha tendenza a riprenderlo ed è una base trascurabile. Le basi coniugate degli acidi forti non modificano il pH.

4.3.3 Il pH di un acido debole o di una base debole

Per calcolare il pH di una soluzione di acido debole si usa la tabella «iniziale – variazione – equilibrio» del cap. 3. Se la concentrazione iniziale dell'acido è c e all'equilibrio si sono ionizzate x mol/L, allora $[H_3O^+] = [A^-] = x$ e $[HA] = c - x$ (trascuriamo gli H_3O^+ dell'acqua):

$$K_a = \frac{x^2}{c - x}$$

Quando l'acido è debole e non troppo diluito, x è piccolo rispetto a c e si può approssimare $c - x \approx c$. Si ottiene $x = \sqrt{(K_a \cdot c)}$. L'approssimazione va però **controllata**: si accetta se x è minore del 5 % di c (la «regola del 5 %»); altrimenti si risolve l'equazione di secondo grado $x^2 + K_a x - K_a c = 0$, di cui si tiene la radice positiva. Per una base debole il procedimento è identico, con K_b al posto di K_a e $[OH^-]$ al posto di $[H_3O^+]$.

ESEMPIO SVOLTO

Acido acetico, acido fluoridrico, ammoniaca

Problema. Calcola il pH di: a) CH_3COOH 0,10 M; b) HF 0,010 M; c) NH_3 0,10 M.

Soluzione. a) $x = \sqrt{(1{,}8 \times 10^{-5} \times 0{,}10)} = 1{,}3 \times 10^{-3}$ mol/L. Controllo: $1{,}3 \times 10^{-3}/0{,}10 = 1{,}3\ \% < 5\ \%$, l'approssimazione è accettabile. $pH = -\log(1{,}34 \times 10^{-3}) = 2{,}87$.

b) Con l'approssimazione: $x = \sqrt{(6{,}3 \times 10^{-4} \times 0{,}010)} = 2{,}5 \times 10^{-3}$ mol/L, cioè il 25 % di c: troppo. Si risolve $x^2 + 6{,}3 \times 10^{-4} x - 6{,}3 \times 10^{-6} = 0$: $x = [-6{,}3 \times 10^{-4} + \sqrt{((6{,}3 \times 10^{-4})^2 + 4 \times 6{,}3 \times 10^{-6})}]/2 = 2{,}2 \times 10^{-3}$ mol/L; pH = 2,65 (con l'approssimazione si sarebbe trovato 2,60).

c) $NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$; $[OH^-] = \sqrt{(1{,}8 \times 10^{-5} \times 0{,}10)} = 1{,}3 \times 10^{-3}$ mol/L (1,3 %, approssimazione accettabile); pOH = 2,87; pH = 14,00 − 2,87 = 11,13.

Risultato. a) 2,87; b) 2,65; c) 11,13. Un acido forte 0,10 M avrebbe pH 1,00: l'acido acetico alla stessa concentrazione è quasi due unità di pH meno acido.

Il rapporto fra la concentrazione dell'acido ionizzato e quella iniziale, espresso in percentuale, è il **grado di ionizzazione** (o percentuale di ionizzazione): per l'acido acetico 0,10 M è dell'1,3 %. Il grado di ionizzazione **cresce con la diluizione**: per l'acido acetico 0,010 M sale al 4,2 % e per 0,0010 M al 12,5 % (calcolati con l'equazione di secondo grado). È il principio di Le Châtelier del cap. 3: diluendo, le particelle in soluzione diminuiscono e l'equilibrio si sposta verso il lato che ne contiene di più, cioè verso gli ioni. Il pH comunque sale, perché la concentrazione totale cala più in fretta di quanto cresca la frazione ionizzata: da 2,88 a 3,38 (valori esatti; l'approssimazione dell'esempio dà 2,87 e 3,37) per una diluizione di 10 volte, mezza unità invece di una unità intera come per un acido forte.

4.3.4 Gli acidi poliprotici

Alcuni acidi possono cedere più di un protone: sono gli **acidi poliprotici**, come l'acido carbonico H_2CO_3 (diprotico) e l'acido fosforico H_3PO_4 (triprotico). I protoni si cedono uno alla volta, ciascuno con la propria costante:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^- \qquad K_{a1} = 6{,}9 \times 10^{-3}$$

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_{a2} = 6{,}2 \times 10^{-8}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-} \qquad K_{a3} = 4{,}8 \times 10^{-13}$$

Le costanti successive diminuiscono di molti ordini di grandezza ($K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$), perché è sempre più difficile strappare un protone a uno ione via via più negativo. Ne segue una semplificazione importante: **il pH di un acido poliprotico si calcola dalla sola prima ionizzazione**, dato che le successive aggiungono una quantità trascurabile di H_3O^+. Per H_3PO_4 0,10 M l'approssimazione darebbe il 26 %, quindi si risolve l'equazione di secondo grado con K_{a1}: $[H_3O^+] = 2{,}3 \times 10^{-2}$ mol/L e pH = 1,64. L'acido solforico è un caso a parte: la prima ionizzazione è completa, la seconda (HSO_4^-, $K_a = 1{,}0 \times 10^{-2}$) è quella di un acido debole ma non debolissimo.

4.3.5 Perché un acido è forte o debole

La forza di un acido dipende dalla sua struttura, e alcune tendenze si capiscono con quanto sai sui legami. Negli **idracidi** conta soprattutto la forza del legame H–X: HCl, HBr e HI sono forti, mentre HF, pur con il fluoro più elettronegativo di tutti, è debole. Il legame H–F è molto più forte del legame H–Cl (le energie di legame sono circa 570 e 430 kJ/mol, dati CRC) e il piccolo ione F^- è fortemente idratato e tende a legare di nuovo il protone. Negli **ossiacidi** il protone acido è legato a un ossigeno, H–O–Z. Fra gli ossiacidi del cloro la forza cresce con il numero di atomi di ossigeno: HClO ($K_a = 4{,}0 \times 10^{-8}$) è debole, $HClO_4$ è uno degli acidi più forti. Gli ossigeni in più, molto elettronegativi, attirano elettroni dal legame O–H, che si polarizza e si rompe più facilmente; e nell'anione la carica negativa si distribuisce su più atomi di ossigeno, cosa che lo stabilizza. Anche gli **acidi carbossilici**, come l'acido acetico, devono la loro acidità al gruppo –COOH: nell'anione carbossilato la carica è condivisa fra i due atomi di ossigeno, i cui legami con il carbonio diventano uguali. Ne riparlerai nel cap. 6. Un gruppo –OH legato a un carbonio senza altri ossigeni vicini, come quello dell'etanolo, non cede invece il protone all'acqua in misura apprezzabile: l'etanolo in acqua è praticamente neutro, e non è certo una base, anche se la sua formula contiene «OH».

4.4 I sali in acqua e le soluzioni tampone

4.4.1 L'idrolisi salina

Una neutralizzazione produce un sale, ma una soluzione di sale non è sempre neutra. Il cloruro di sodio dà una soluzione neutra; il cloruro d'ammonio, usato come fertilizzante, una soluzione acida; l'acetato di sodio una soluzione basica. Il motivo è che gli ioni del sale possono comportarsi da acidi o da basi di Brønsted verso l'acqua: si parla di **idrolisi salina**. Basta chiedersi, per ogni ione, da quale acido o base proviene (Tabella 4.2).

- Gli ioni che sono basi coniugate di acidi forti (Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, ClO_4^-) e i cationi dei metalli alcalini e alcalino-terrosi (Na^+, K^+, Ca^{2+}...) non reagiscono con l'acqua. Un sale formato solo da ioni di questo tipo, come NaCl o KNO_3, dà una soluzione neutra.
- Un catione che è l'acido coniugato di una base debole, come NH_4^+, cede un protone all'acqua: $NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$. La soluzione di NH_4Cl è acida.

- Un anione che è la base coniugata di un acido debole, come CH_3COO^-, F^- o CO_3^{2-}, acquista un protone dall'acqua: $CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$. La soluzione di CH_3COONa è basica.

Tabella 4.2 Il comportamento in acqua dei sali che contengono uno solo ione capace di reagire con l'acqua.

Sale	Ione che reagisce	Reazione con l'acqua	Soluzione
NaCl, KNO_3	nessuno	—	neutra (pH 7)
NH_4Cl, NH_4NO_3	NH_4^+ (acido coniugato di NH_3)	$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$	acida (pH < 7)
CH_3COONa, NaF	CH_3COO^-, F^- (basi coniugate)	$A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^-$	basica (pH > 7)
Na_2CO_3, $NaHCO_3$	CO_3^{2-}, HCO_3^-	$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$; $HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$	basica (pH > 7)

Per calcolare il pH si tratta lo ione come un acido o una base debole, con la costante ricavata da $K_a \cdot K_b = K_w$.

ESEMPIO SVOLTO

Il pH di un sale acido e di un sale basico

Problema. Calcola il pH di: a) una soluzione di NH_4Cl 0,10 M; b) una soluzione di CH_3COONa 0,10 M.

Soluzione. a) Cl^- è spettatore; NH_4^+ è un acido debole con $K_a = 5{,}6 \times 10^{-10}$ (appendice). $[H_3O^+] = \sqrt{(5{,}6 \times 10^{-10} \times 0{,}10)} = 7{,}5 \times 10^{-6}$ mol/L (ampiamente sotto il 5 %); pH = 5,13.

b) Na^+ è spettatore; CH_3COO^- è una base debole con $K_b = K_w/K_a = 1{,}0 \times 10^{-14}/1{,}8 \times 10^{-5} = 5{,}6 \times 10^{-10}$. $[OH^-] = \sqrt{(5{,}6 \times 10^{-10} \times 0{,}10)} = 7{,}5 \times 10^{-6}$ mol/L; pOH = 5,13; pH = 14,00 − 5,13 = 8,87.

Risultato. a) pH 5,13; b) pH 8,87. I due valori sono simmetrici rispetto a 7 perché, per caso, K_a di NH_4^+ e K_b di CH_3COO^- sono quasi uguali.

4.4.2 Le soluzioni tampone

Aggiungi 0,010 mol di HCl a un litro d'acqua pura: il pH crolla da 7,00 a 2,00. Aggiungi la stessa quantità di acido a un litro di una soluzione che contiene 0,10 mol di acido acetico e 0,10 mol di acetato di sodio: il pH passa da 4,76 a 4,67, meno di un decimo di unità. La seconda soluzione è una **soluzione tampone**: una soluzione che **limita le variazioni di pH** quando si aggiungono piccole quantità di acido o di base, o quando la si diluisce. Un tampone contiene in quantità paragonabili **un acido debole e la sua base coniugata** (come CH_3COOH e CH_3COO^-, aggiunto come sale sodico) oppure **una base debole e il suo acido coniugato** (come NH_3 e NH_4^+).

Il meccanismo è nella coppia coniugata (Figura 4.5). Se si aggiunge un acido forte, la base del tampone ne consuma gli ioni H_3O^+ trasformandoli in acido debole; se si aggiunge una base forte, l'acido del tampone ne consuma gli ioni OH^-:

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

In entrambi i casi l'acido o la base forte vengono sostituiti da una quantità uguale di acido o base debole, che modifica poco il pH. Cambia soltanto, di poco, il rapporto fra le due forme della coppia.

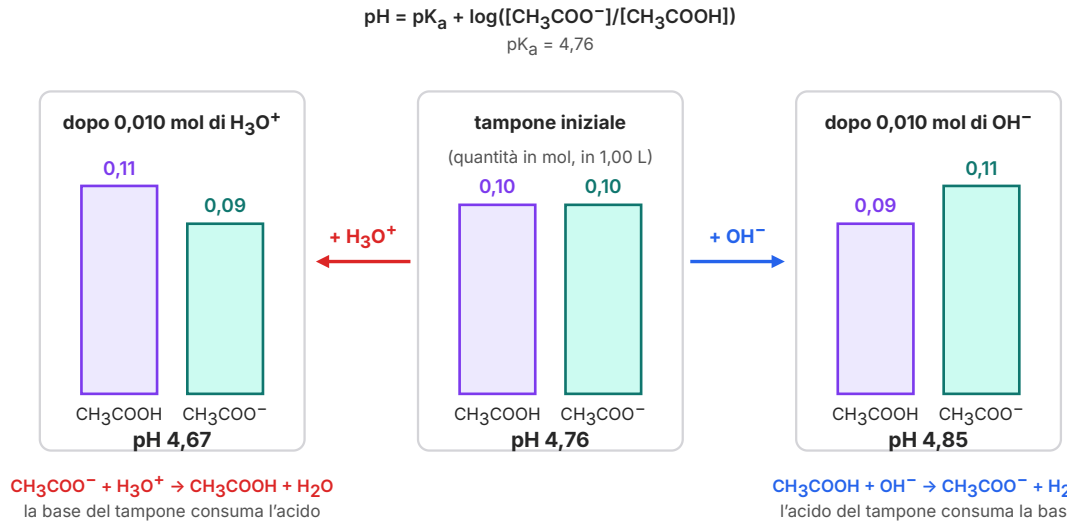


Figura 4.5 Come lavora un tampone acetato (1,00 L con 0,10 mol di CH_3COOH e 0,10 mol di CH_3COO^-). L'acido aggiunto è consumato dallo ione acetato, la base aggiunta dall'acido acetico: cambia solo il rapporto fra le due forme e il pH varia di meno di un decimo di unità.

Per calcolare il pH di un tampone basta riscrivere K_a mettendo in evidenza $[H_3O^+]$ e prendere il logaritmo cambiato di segno. Si ottiene l'**equazione di Henderson–Hasselbalch**:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

In un tampone l'acido debole è poco ionizzato e la base coniugata reagisce poco con l'acqua, quindi [HA] e $[A^-]$ sono in pratica quelle introdotte. Poiché HA e A^- stanno nello stesso volume, al posto delle concentrazioni si possono usare le **moli**. L'equazione mostra due fatti. Quando $[A^-] = [HA]$, il logaritmo vale zero e **$pH = pK_a$**: per preparare un tampone a un certo pH si sceglie un acido con pK_a vicino a quel valore. E il pH dipende dal *rapporto* fra le due concentrazioni, non dal loro valore assoluto: diluendo il tampone, il rapporto non cambia e il pH resta quasi uguale.

ESEMPIO SVOLTO

Un tampone acetato messo alla prova

Problema. Un litro di soluzione contiene 0,10 mol di CH_3COOH e 0,10 mol di CH_3COONa. Calcola il pH, poi il pH dopo l'aggiunta di 0,010 mol di HCl e, in alternativa, di 0,010 mol di NaOH (variazione di volume trascurabile). Confronta con un litro di acqua pura.

Soluzione. Tampone: pH = 4,76 + log(0,10/0,10) = 4,76. Con HCl: $CH_3COO^- + H_3O^+ \rightarrow CH_3COOH + H_2O$ consuma 0,010 mol di acetato e forma 0,010 mol di acido acetico: CH_3COO^- = 0,09 mol, CH_3COOH = 0,11 mol; pH = 4,76 + log(0,09/0,11) = 4,67. Con NaOH: CH_3COOH = 0,09 mol, CH_3COO^- = 0,11 mol; pH = 4,76 + log(0,11/0,09) = 4,85. Acqua pura: con 0,010 mol di HCl $[H_3O^+]$ = 0,010 mol/L e pH = 2,00; con 0,010 mol di NaOH pH = 12,00.

Risultato. Il tampone passa da 4,76 a 4,67 o a 4,85 (variazione ±0,09); l'acqua pura da 7,00 a 2,00 o a 12,00 (±5 unità).

Un tampone però non è un pozzo senza fondo. La **capacità tamponante** è la quantità di acido o di base forte che un tampone può neutralizzare prima che il suo pH cambi in modo sensibile, per esempio di un'unità. È tanto maggiore quanto più sono concentrati i componenti, ed è massima quando $[A^-] = [HA]$. Se si aggiungesse acido in quantità pari a tutta la base presente, il tampone sarebbe esaurito. In pratica un tampone funziona bene per pH compresi fra $pK_a - 1$ e $pK_a + 1$, cioè per rapporti $[A^-]/[HA]$ fra 1/10 e 10.

IN SINTESI

- Prodotto ionico dell'acqua: $K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}$ a 25 °C.
- $pH = -\log [H_3O^+]$; $pOH = -\log [OH^-]$; $pH + pOH = 14{,}00$ a 25 °C; $[H_3O^+] = 10^{-pH}$.
- Acido forte: $[H_3O^+] = c$; base forte: $[OH^-] = c \times$ (numero di OH^- per unità formula).
- Acido debole: $[H_3O^+] \approx \sqrt{(K_a \cdot c)}$ se il risultato è < 5 % di c; altrimenti si risolve $x^2 + K_a x - K_a c = 0$. Base debole: lo stesso con K_b e $[OH^-]$.
- Coppia coniugata: $K_a \cdot K_b = K_w$; $pK_a + pK_b = 14{,}00$.
- Tampone (Henderson–Hasselbalch): $pH = pK_a + \log([A^-]/[HA])$; se $[A^-] = [HA]$, $pH = pK_a$.

COLLEGAMENTI

Educazione alla salute · Il tampone del sangue. Il pH del sangue arterioso resta normalmente fra 7,35 e 7,45. Il tampone principale è la coppia CO_2/HCO_3^-: il diossido di carbonio prodotto dalle cellule si scioglie nel plasma e, con l'acqua, forma acido carbonico, che cede un protone dando idrogenocarbonato: $CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$. Nel sangue, a 37 °C, si usa un pK_a' «apparente» di circa 6,1, diverso dal valore dell'appendice (6,35 a 25 °C) perché la temperatura e la composizione salina del plasma sono diverse e perché la forma acida è quasi tutta CO_2 disciolta, non H_2CO_3. Con valori tipici di circa 24 mmol/L di HCO_3^- e 1,2 mmol/L di CO_2 disciolta, il rapporto è 20 : 1 e pH = 6,1 + log 20 = 7,40.

Un pH così lontano dal pK_a' non darebbe un buon tampone in una provetta chiusa. Nel corpo però il sistema è **aperto**: i polmoni regolano in pochi minuti la quantità di CO_2 eliminando più o meno gas con il respiro (cap. 8), e i reni, in ore o giorni, eliminano H^+ con l'urina e recuperano o producono HCO_3^- (cap. 11). Se il pH scende sotto 7,35 si parla di **acidosi**, se sale sopra 7,45 di **alcalosi**. Una respirazione troppo rapida e profonda, per esempio in un attacco d'ansia, elimina troppa CO_2 e alza il pH (alcalosi respiratoria). Dentro le cellule lavora soprattutto il tampone fosfato $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ (pK_a = 7,21 a 25 °C), insieme alle proteine.

4.5 Le titolazioni acido-base

Lo scorso anno hai usato la titolazione per determinare la concentrazione di un acido: al punto di equivalenza le moli di base aggiunte corrispondono esattamente a quelle di acido presenti, secondo la stechiometria della reazione. Ora puoi seguire il pH durante tutta l'aggiunta. Il grafico del pH in funzione del volume di titolante si chiama **curva di titolazione**; la Figura 4.6 ne mostra due, calcolate per 25,00 mL di acido 0,100 M titolati con NaOH 0,100 M.

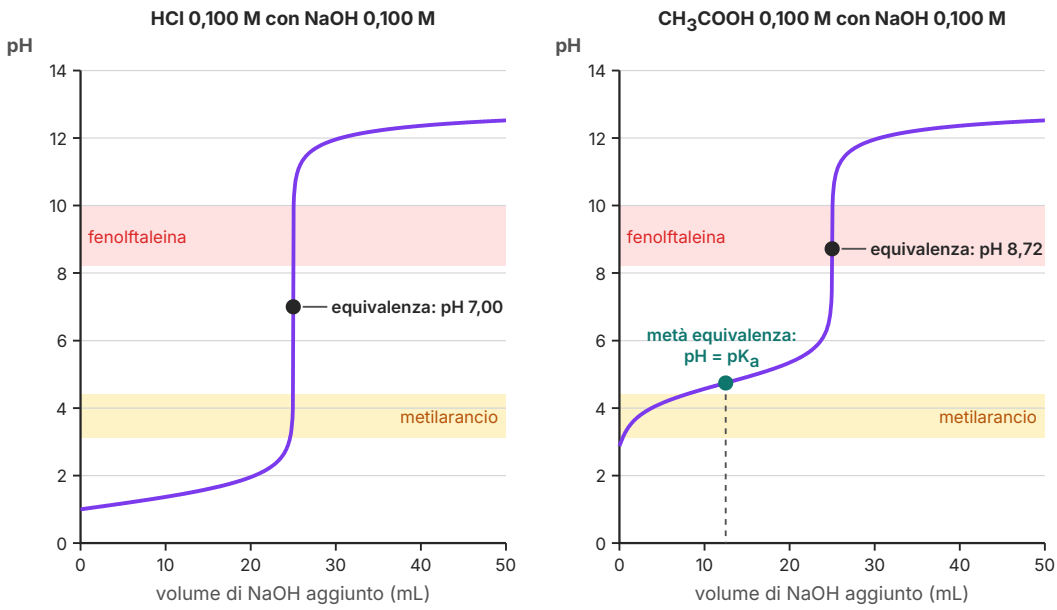


Figura 4.6 Curve di titolazione calcolate: a sinistra 25,00 mL di HCl 0,100 M, a destra 25,00 mL di CH_3COOH 0,100 M (K_a = 1,8 × 10^{-5}), titolati con NaOH 0,100 M. Le fasce colorate sono gli intervalli di viraggio del metilarancio e della fenolftaleina.

Acido forte con base forte. All'inizio il pH è quello di HCl 0,100 M, cioè 1,00. Per buona parte dell'aggiunta il pH sale lentamente, perché la soluzione contiene ancora molto acido: con 20,00 mL di base è appena 1,95. Vicino al punto di equivalenza la situazione cambia di colpo: con 24,95 mL il pH è 4,00, con 25,05 mL è 10,00. Una goccia di titolante (0,05 mL circa) fa salire il pH di sei unità. Al punto di equivalenza, 25,00 mL, la soluzione contiene solo NaCl e acqua e il pH è 7,00. Oltre, il pH è quello dell'eccesso di NaOH.

Acido debole con base forte. Il pH iniziale è più alto (2,88, quello dell'acido acetico 0,100 M). Dopo un primo aumento, la curva si appiattisce: in soluzione ci sono insieme l'acido acetico rimasto e lo ione acetato formato dalla neutralizzazione, cioè **un tampone**. A metà dell'aggiunta (12,50 mL) metà dell'acido è stato trasformato in acetato, $[A^-] = [HA]$ e, per l'equazione di Henderson–Hasselbalch, **pH = pK_a**: dalla curva si può leggere il pK_a di un acido sconosciuto. Il salto finale è più corto, da circa 7,4 a 10, e il punto di equivalenza cade a pH 8,72, non a 7: a quel punto la soluzione contiene acetato di sodio 0,0500 M, che come hai visto è basico.

L'indicatore cambia colore in un punto della curva che si chiama **punto di viraggio** (o punto finale), e che va distinto dal punto di equivalenza: il primo si osserva, il secondo si calcola. Una titolazione è accurata quando i due coincidono entro una goccia, cioè quando **l'intervallo di viraggio dell'indicatore cade dentro il salto verticale della curva**. Per acido forte e base forte il salto va da 4 a 10 e quasi tutti gli indicatori comuni vanno bene. Per acido acetico e NaOH serve

un indicatore che viri in ambiente basico, come la fenolftaleina; il metilarancio cambierebbe colore già dopo pochi millilitri, nella zona tampone, e l'errore sarebbe enorme.

ESPERIENZA DI LABORATORIO

Quanto acido acetico c'è nell'aceto di mele?

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

Materiali. Aceto di mele (etichetta: acidità 5 %), NaOH 0,100 M, fenolftaleina, buretta da 50 mL con supporto, pipette tarate da 10,00 e 25,00 mL, matraccio da 100,0 mL, beute, acqua distillata.

Procedimento. Con la pipetta preleva 10,00 mL di aceto, trasferiscili nel matraccio e porta a volume con acqua distillata. Preleva 25,00 mL della soluzione diluita, mettili in una beuta con 2 gocce di fenolftaleina e titola con NaOH fino al primo rosa che persiste per 30 secondi. Ripeti almeno tre volte.

Sicurezza. Occhiali e guanti: NaOH 0,1 M è irritante per gli occhi e la pelle. La soluzione di fenolftaleina contiene etanolo, infiammabile: nessuna fiamma sul banco. Si pipetta solo con la propipetta, mai con la bocca. Gli schizzi si lavano con molta acqua.

Risultato atteso (dati di esempio). Volume medio di NaOH: 20,85 mL. Moli di NaOH = 0,100 × 0,020 85 = 2,085 × 10^{-3} mol = moli di CH_3COOH in 25,00 mL di soluzione diluita; nei 100,0 mL, cioè nei 10,00 mL di aceto, ce ne sono quattro volte tante, 8,34 × 10^{-3} mol. Concentrazione nell'aceto: 8,34 × 10^{-3}/0,010 00 = 0,834 M; in massa 0,834 × 60,05 = 50,1 g/L, cioè 5,01 g in 100 mL. Il valore concorda con l'etichetta.

Domande. 1) Perché si diluisce l'aceto prima di titolarlo? 2) Perché la fenolftaleina va bene e il metilarancio no (Figura 4.6)? 3) L'aceto contiene anche piccole quantità di altri acidi: il risultato li include?

4.6 Gli acidi nell'ambiente

Anche la pioggia più pulita è leggermente acida. L'aria contiene diossido di carbonio, oggi circa 420 parti per milione in volume (media globale del 2023, NOAA), cioè una pressione parziale di circa 4,2 × 10^{-4} atm. Una parte si scioglie nelle gocce secondo la legge di Henry (*Scienze naturali 3*, cap. 9), con una costante di circa 3,4 × 10^{-2} mol/(L·atm) a 25 °C (dati CRC): la concentrazione di CO_2 disciolta è circa 1,4 × 10^{-5} mol/L. Trattandola come acido carbonico con K_{a1} = 4,5 × 10^{-7}, si ha $[H_3O^+]$ = √(4,5 × 10^{-7} × 1,4 × 10^{-5}) = 2,5 × 10^{-6} mol/L e pH ≈ 5,6. Per questo si parla di **pioggia acida** quando il pH è inferiore a circa 5,6.

Le piogge acide vere e proprie sono dovute soprattutto a due inquinanti. Il diossido di zolfo, SO_2, viene dalla combustione del carbone e dei combustibili che contengono zolfo (e in parte dai vulcani); nell'atmosfera si ossida a SO_3, che con l'acqua forma acido solforico. Gli ossidi di

azoto, indicati come NO_x, si formano dall'azoto e dall'ossigeno dell'aria nelle combustioni ad alta temperatura, come nei motori, e danno acido nitrico. In forma semplificata:

$$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3 \qquad SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \qquad 4NO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4HNO_3$$

Gli acidi forti così prodotti abbassano il pH della pioggia anche sotto 5, danneggiano foreste e laghi e liberano dal suolo ioni come Al^{3+}, tossici per pesci e piante. Attaccano anche il marmo e i calcari dei monumenti (*Scienze naturali 3*, cap. 12): $CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2O + CO_2$. Il solfato di calcio che si forma è più solubile del carbonato e, inglobando polveri e fuliggine, dà le «croste nere» che si vedono sulle facciate delle città. Grazie alla desolforazione dei fumi, ai combustibili a basso tenore di zolfo e alle marmitte catalitiche (cap. 2), in Europa le emissioni di SO_2 e le piogge acide sono molto diminuite rispetto agli anni Ottanta.

Un fenomeno diverso, più lento e su scala planetaria, è l'**acidificazione degli oceani**. Gli oceani assorbono una parte importante del CO_2 emesso dalle attività umane; il gas disciolto forma acido carbonico, che abbassa il pH dell'acqua di mare, oggi intorno a 8,1. Gli H_3O^+ prodotti reagiscono con gli ioni carbonato, $CO_3^{2-} + H_3O^+ \rightarrow HCO_3^- + H_2O$, e i carbonati diventano meno disponibili per gli organismi che costruiscono gusci e scheletri di $CaCO_3$, come coralli, molluschi e parte del plancton. Il Sesto rapporto di valutazione dell'IPCC (2021) giudica praticamente certo che le emissioni umane di CO_2 siano la causa principale dell'attuale acidificazione della superficie degli oceani.

COLLEGAMENTI

Ambiente e Agenda 2030 · Laghi su graniti e laghi su calcari. Le piogge acide colpiscono in modo diverso territori diversi. Un lago in un bacino di calcari o dolomie riceve acque ricche di HCO_3^- e CO_3^{2-}, che neutralizzano gli acidi in arrivo: il bacino ha una sua «capacità tamponante». Un lago su graniti o altre rocce silicatiche, poveri di carbonati, non ha questa difesa e si acidifica molto più facilmente. Gli obiettivi 13 (lotta al cambiamento climatico) e 14 (la vita sott'acqua, con il traguardo 14.3 dedicato proprio all'acidificazione degli oceani) dell'Agenda 2030 legano questi temi alla riduzione delle emissioni di CO_2, di SO_2 e di NO_x.

SINTESI

- Secondo Brønsted e Lowry un acido cede un protone e una base lo acquista; ogni reazione acido-base è un trasferimento di protone fra due coppie coniugate. Più un acido è forte, più debole è la sua base coniugata.
- Le specie anfotere, come H_2O e HCO_3^-, possono comportarsi da acido o da base. Secondo Lewis un acido accetta una coppia di elettroni e una base la dona ($BF_3 + NH_3 \rightarrow F_3B{-}NH_3$).
- L'acqua si autoionizza: $K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}$ a 25 °C, in ogni soluzione acquosa. Neutro significa $[H_3O^+] = [OH^-]$.
- $pH = -\log [H_3O^+]$; a 25 °C pH + pOH = 14,00. Una unità di pH corrisponde a un fattore 10; il pH si scrive con tanti decimali quante sono le cifre significative della concentrazione.
- Il pH si misura con indicatori (acidi deboli con un intervallo di viraggio di circa due unità), con la cartina universale o con il pH-metro.
- Acidi e basi forti sono del tutto ionizzati e $[H_3O^+]$ o $[OH^-]$ si ricavano direttamente dalla concentrazione; in soluzioni diluitissime conta anche l'acqua.
- Gli acidi deboli sono descritti da K_a (o pK_a), le basi deboli da K_b; $K_a \cdot K_b = K_w$. Il pH si calcola con $[H_3O^+] \approx \sqrt{(K_a \cdot c)}$, controllando la regola del 5 %. Il grado di ionizzazione cresce con la diluizione.
- Negli acidi poliprotici $K_{a1} \gg K_{a2}$: il pH si calcola dalla prima ionizzazione. La forza degli acidi dipende dalla struttura (forza del legame H–X, numero di ossigeni negli ossiacidi).
- Gli ioni di un sale possono reagire con l'acqua (idrolisi): NH_4Cl dà una soluzione acida, CH_3COONa basica, NaCl neutra.
- Un tampone (acido debole + base coniugata) limita le variazioni di pH; $pH = pK_a + \log([A^-]/[HA])$. Il tampone CO_2/HCO_3^-, regolato da polmoni e reni, mantiene il sangue fra 7,35 e 7,45.
- Nelle curve di titolazione il pH salta bruscamente vicino al punto di equivalenza; per un acido debole il punto di equivalenza è basico e a metà titolazione $pH = pK_a$. L'indicatore deve virare dentro il salto.
- La pioggia naturale ha pH ≈ 5,6 per il CO_2 disciolto; SO_2 e NO_x causano le piogge acide; il CO_2 assorbito 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.** dona una coppia di elettroni
   - **B.** in acqua libera ioni OH^-
   - **C.** acquista un protone
   - **D.** contiene un gruppo –OH

2. ● La base coniugata dello ione idrogenocarbonato, HCO_3^-, è:
   - **A.** H_2CO_3
   - **B.** CO_2
   - **C.** OH^-
   - **D.** CO_3^{2-}

3. ● A 25 °C una soluzione con $[H_3O^+] = 1{,}0 \times 10^{-5}$ mol/L ha pH:
   - **A.** 5,00
   - **B.** 9,00
   - **C.** −5,00
   - **D.** 1,0

4. ●● Nella reazione $BF_3 + F^- \rightarrow BF_4^-$, lo ione fluoruro si comporta da:
   - **A.** acido di Lewis
   - **B.** base di Lewis
   - **C.** acido di Brønsted
   - **D.** ossidante

5. ●● Quale di queste soluzioni, tutte 0,10 M, ha il pH più basso? (Usa l'appendice.)
   - **A.** CH_3COOH
   - **B.** HClO
   - **C.** HCN
   - **D.** HF

6. ●● Quale sale, sciolto in acqua alla concentrazione 0,10 M, dà una soluzione basica?
   - **A.** NaCl
   - **B.** NH_4Cl
   - **C.** CH_3COONa
   - **D.** KNO_3

7. ●● Si ottiene una soluzione tampone mescolando in quantità paragonabili:
   A. NH_3 e NH_4Cl
   B. HCl e NaCl
   C. NaOH e NaCl
   D. HNO_3 e KNO_3

8. ●●● Nella titolazione di acido acetico con NaOH, al punto di equivalenza il pH è:
   A. minore di 7, perché resta dell'acido acetico
   B. maggiore di 7, perché lo ione acetato è una base debole
   C. uguale a 7, come in ogni neutralizzazione
   D. uguale al pK_a dell'acido acetico

9. ●●● Una soluzione di acido acetico 0,10 M viene diluita 10 volte. Che cosa succede?
   A. il pH aumenta di 1 e il grado di ionizzazione resta uguale
   B. il pH diminuisce, perché aumenta la frazione ionizzata
   C. il grado di ionizzazione diminuisce
   D. il pH aumenta di circa 0,5 e il grado di ionizzazione aumenta

Vero o falso

10. ● Un acido forte è sempre una soluzione concentrata.

11. ● In ogni soluzione acquosa a 25 °C vale $[H_3O^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}$.

12. ●● La base coniugata di un acido forte, per esempio Cl^-, è una base forte.

13. ●● Una soluzione di HCl $1{,}0 \times 10^{-8}$ M ha pH 8,00.

14. ●● Il pH di una soluzione non può mai essere negativo.

15. ●●● Nel punto di equivalenza di qualunque titolazione acido-base il pH vale 7.

Applicare

16. ● Calcola il pH e il pOH di una soluzione di HNO_3 0,0040 M.

17. ● Calcola il pH di una soluzione di KOH $2{,}5 \times 10^{-3}$ M.

18. ●● Una soluzione ha pH 3,70 a 25 °C. Calcola $[H_3O^+]$ e $[OH^-]$.

19. ●● Si prelevano 25,0 mL di HCl 0,200 M e si diluiscono con acqua fino a 500,0 mL. Calcola il pH della soluzione ottenuta.

20. ●● Calcola il pH e il grado di ionizzazione di una soluzione di acido metanoico (formico), HCOOH, 0,050 M. Verifica se l'approssimazione $x \ll c$ è accettabile.

21. ●● Calcola il pH di una soluzione di ammoniaca 0,050 M.

22. ●● Calcola K_b dello ione cianuro, CN^-, e stabilisci se è una base più forte o più debole dello ione acetato.

23. ●●● Calcola il pH di una soluzione di cloruro d'ammonio 0,20 M.

24. ●●● Un litro di tampone contiene 0,20 mol di NH_3 e 0,10 mol di NH_4Cl. Calcola il pH (pK_a di NH_4^+ = 9,25) e il pH dopo l'aggiunta di 0,020 mol di HCl.

25. ●●● Vuoi preparare 1,00 L di tampone acetato a pH 5,00 partendo da 0,100 mol di CH_3COOH. Quale rapporto $[CH_3COO^-]/[CH_3COOH]$ serve, e quanti grammi di acetato di sodio, CH_3COONa, devi sciogliere?

Leggere dati e figure

26. ● Usando la Figura 4.3, calcola quante volte è maggiore $[H_3O^+]$ in un succo di limone a pH 2,3 rispetto a un caffè a pH 5,0.

27. ●● Osserva la Figura 4.6. Per ciascuna delle due titolazioni, quale dei due indicatori segnati è adatto? Spiega perché il metilarancio non va bene per l'acido acetico.

28. ●● Nella curva di destra della Figura 4.6 leggi il pH a metà dell'aggiunta (12,50 mL di NaOH). Che cosa ricavi per il pK_a e per K_a dell'acido acetico? Confronta con l'appendice.

29. ●●● Usando la Tabella 4.1, ordina le cinque basi coniugate dalla più forte alla più debole. Poi prevedi se l'equilibrio $HF + CH_3COO^- \rightleftarrows F^- + CH_3COOH$ è spostato a destra o a sinistra e calcolane la costante.

Indagare e argomentare

30. ●● Progetta un esperimento per dimostrare che un tampone acetato resiste alle aggiunte di acido meglio dell'acqua distillata. Indica le soluzioni, le quantità, la variabile indipendente e quella dipendente, il controllo, lo strumento di misura e le norme di sicurezza.

31. ●●● Il pK_a' del tampone CO_2/HCO_3^- nel sangue è circa 6,1, eppure il sangue è mantenuto a pH 7,4. Spiega perché questo tampone funziona comunque e che cosa succede al pH del sangue se una persona respira molto velocemente e profondamente per alcuni minuti.

32. ●●● Spiega perché la pioggia non inquinata ha un pH di circa 5,6 e non 7, quali sostanze rendono le piogge più acide e perché un lago in una zona di graniti si acidifica più facilmente di uno in una zona calcarea.

PER APPROFONDIRE

- [ATK] P. Atkins, L. Jones, L. Laverman, *Chemical Principles*: i capitoli su acidi e basi e sugli equilibri in soluzione acquosa, con la discussione della struttura molecolare e della forza degli acidi.
- [TRO] N. J. Tro, *Chemistry: A Molecular Approach*: molti esempi numerici sul pH di acidi deboli, sali e tamponi e sulle curve di titolazione.
- [SIL] D. U. Silverthorn, *Human Physiology*: il capitolo sull'equilibrio acido-base dell'organismo, con il ruolo dei polmoni e dei reni.
- [CRC] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*: le tabelle delle costanti di dissociazione e del prodotto ionico dell'acqua a varie temperature.

Glossario del capitolo

Acidificazione degli oceani
Diminuzione del pH dell'acqua di mare dovuta all'assorbimento del CO_2 atmosferico, che forma acido carbonico e riduce gli ioni carbonato disponibili.

Acido di Brønsted–Lowry
Specie chimica che in una reazione cede un protone (H^+) a un'altra specie.

Acido di Lewis
Specie chimica che accetta una coppia di elettroni per formare un legame (per esempio BF_3, i cationi metallici, H^+).

Acido forte / acido debole
Un acido forte in soluzione acquosa diluita cede il protone in modo praticamente completo; un acido debole solo in parte, con un equilibrio descritto da K_a.

Acido poliprotico
Acido che può cedere più di un protone, uno alla volta, con costanti di acidità successive sempre più piccole (H_2CO_3, H_3PO_4).

Anfotero
Detto di una specie che può comportarsi sia da acido sia da base, a seconda del partner (H_2O, HCO_3^-).

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 in una reazione acquista un protone da un'altra specie.

Base di Lewis
Specie chimica che dona una coppia di elettroni per formare un legame (per esempio NH_3, H_2O, F^-).

Capacità tamponante
Quantità di acido o di base forte che una soluzione tampone può neutralizzare senza che il suo pH cambi in modo sensibile.

Coppia coniugata
Coppia di specie che differiscono per un solo protone, come CH_3COOH/CH_3COO^- o NH_4^+/NH_3.

Costante di acidità
Costante dell'equilibrio $HA + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^-$; misura la forza di un acido. $pK_a = -\log K_a$.

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

Grado di ionizzazione
Frazione (o percentuale) delle molecole di un acido o di una base debole che risultano ionizzate all'equilibrio; cresce con la diluizione.

Idrolisi salina
Reazione con l'acqua degli ioni di un sale che sono acidi o basi coniugati deboli; rende la soluzione acida o basica.

Prodotto ionico dell'acqua
Prodotto $[H_3O^+][OH^-]$, costante in ogni soluzione acquosa a temperatura data: $1{,}0 \times 10^{-14}$ a 25 °C.

Punto di viraggio
Punto di una titolazione in cui l'indicatore cambia colore; coincide con il punto di equivalenza se l'indicatore è scelto bene.

Scala del pH
Scala logaritmica dell'acidità: il pH è il logaritmo decimale, cambiato di segno, della concentrazione molare di H_3O^+, $pH = -\log [H_3O^+]$.

Soluzione tampone
Soluzione di un acido debole e della sua base coniugata (o di una base debole e del suo acido coniugato) che limita le variazioni di pH.

Soluzioni

1. C. Una base di Brønsted–Lowry è un accettore di protoni; A è la definizione di Lewis, B quella di Arrhenius.

2. D. Si toglie un H^+: $HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-}$. H_2CO_3 è invece il suo acido coniugato.

3. A. pH = $-\log(1{,}0 \times 10^{-5}) = 5{,}00$.

4. B. F^- dona una coppia di elettroni al boro, che ha un orbitale vuoto: è una base di Lewis.

5. D. A parità di concentrazione è più acido l'acido con K_a maggiore: HF ($6{,}3 \times 10^{-4}$).

6. C. CH_3COO^- è la base coniugata di un acido debole e acquista protoni dall'acqua, liberando OH^-.

7. A. NH_3 è una base debole e NH_4^+ il suo acido coniugato. Le altre coppie contengono un acido o una base forte e il sale di un acido forte.

8. B. Al punto di equivalenza c'è una soluzione di acetato di sodio, basica per idrolisi (pH 8,72 nella Figura 4.6).

9. D. Il pH passa da 2,88 a 3,38 (+0,50) e il grado di ionizzazione dall'1,3 % al 4,2 %: diluendo l'equilibrio si sposta verso gli ioni.

10. F. Forza e concentrazione sono indipendenti: HCl 0,001 M è un acido forte diluito.

11. V. K_w vale in ogni soluzione acquosa, non solo nell'acqua pura.

12. F. Cl^- è una base trascurabile: più l'acido è forte, più la sua base coniugata è debole.

13. F. Bisogna considerare anche gli H_3O^+ dell'acqua: $[H_3O^+] \approx 1{,}05 \times 10^{-7}$ mol/L, pH ≈ 6,98.

14. F. Per $[H_3O^+] > 1$ mol/L il pH è negativo: per esempio HCl 2,0 M ha pH ≈ −0,30 (valore approssimato a concentrazioni così alte).

15. F. È 7 solo per acido forte con base forte; con un acido debole titolato da una base forte è maggiore di 7, con una base debole titolata da un acido forte è minore di 7.

16. pH = $-\log 0{,}0040 = 2{,}40$; pOH = 14,00 − 2,40 = 11,60.

17. $[OH^-] = 2{,}5 \times 10^{-3}$ mol/L; pOH = 2,60; pH = 11,40.

18. $[H_3O^+] = 10^{-3{,}70} = 2{,}0 \times 10^{-4}$ mol/L; $[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}/2{,}0 \times 10^{-4} = 5{,}0 \times 10^{-11}$ mol/L.

19. $c = 0{,}200 \times 25{,}0/500{,}0 = 0{,}0100$ mol/L; pH = 2,00.

20. Approssimazione: $x = \sqrt{(1{,}8 \times 10^{-4} \times 0{,}050)} = 3{,}0 \times 10^{-3}$ mol/L, cioè il 6,0 % di c: supera il 5 %. Equazione di secondo grado: $x^2 + 1{,}8 \times 10^{-4}x - 9{,}0 \times 10^{-6} = 0$, $x = 2{,}9 \times 10^{-3}$ mol/L; pH = 2,54; grado di ionizzazione 5,8 %.

21. $[OH^-] = \sqrt{(1{,}8 \times 10^{-5} \times 0{,}050)} = 9{,}5 \times 10^{-4}$ mol/L (1,9 %, approssimazione accettabile); pOH = 3,02; pH = 10,98.

22. $K_b(CN^-) = 1{,}0 \times 10^{-14}/6{,}2 \times 10^{-10} = 1{,}6 \times 10^{-5}$; $K_b(CH_3COO^-) = 5{,}6 \times 10^{-10}$. CN^- è una base molto più forte, perché HCN è un acido molto più debole dell'acido acetico.

23. NH_4^+ è un acido debole con $K_a = 5{,}6 \times 10^{-10}$: $[H_3O^+] = \sqrt{(5{,}6 \times 10^{-10} \times 0{,}20)} = 1{,}1 \times 10^{-5}$ mol/L; pH = 4,98.

24. pH = 9,25 + log(0,20/0,10) = 9,55. HCl reagisce con NH_3: $NH_3 + H_3O^+ \rightarrow NH_4^+ + H_2O$; restano 0,18 mol di NH_3 e 0,12 mol di NH_4^+; pH = 9,25 + log(0,18/0,12) = 9,43.

25. $\log([A^-]/[HA]) = 5{,}00 - 4{,}76 = 0{,}24$, quindi il rapporto è $10^{0{,}24} = 1{,}74$. Servono $1{,}74 \times 0{,}100 = 0{,}174$ mol di CH_3COONa; M = 82,03 g/mol; massa = 14,3 g.

26. $10^{5{,}0 - 2{,}3} = 10^{2{,}7} \approx 5 \times 10^2$: circa 500 volte.

27. HCl–NaOH: vanno bene entrambi, perché il salto va da circa 4 a 10 (il metilarancio vira alla fine del suo intervallo, intorno a 4,4, a meno di una goccia dall'equivalenza). CH_3COOH–NaOH: solo la fenolftaleina (8,2–10,0), che cade dentro il salto intor-

no a 8,7. Il metilarancio virerebbe già nella zona tampone, dopo pochi millilitri (a pH 4,4 se ne sono aggiunti circa 8 mL), molto prima dell'equivalenza.

28. Si legge pH ≈ 4,7–4,8. A metà titolazione $[A^-] = [HA]$, quindi $pK_a \approx 4{,}7–4{,}8$ e $K_a = 10^{-pK_a} \approx 2 \times 10^{-5}$, in accordo con l'appendice ($1{,}8 \times 10^{-5}$, pK_a 4,76).

29. Dalla più forte alla più debole: NH_3 ($1{,}8 \times 10^{-5}$) > ClO^- ($2{,}5 \times 10^{-7}$) > HCO_3^- ($2{,}2 \times 10^{-8}$) > CH_3COO^- ($5{,}6 \times 10^{-10}$) > F^- ($1{,}6 \times 10^{-11}$). L'equilibrio favorisce la formazione dell'acido più debole e della base più debole: HF (acido più forte) cede il protone a CH_3COO^-; è spostato a destra. $K = K_a(HF)/K_a(CH_3COOH) = 6{,}3 \times 10^{-4}/1{,}8 \times 10^{-5} = 35$.

30. Traccia: due becher con lo stesso volume (per esempio 50 mL) di acqua distillata e di tampone acetato 0,10 M/0,10 M; variabile indipendente: volume di HCl 0,10 M aggiunto, a porzioni di 1 mL con una buretta; variabile dipendente: pH misurato con il pH-metro tarato (o cartina universale); variabili controllate: volumi, temperatura, agitazione; il becher di acqua è il controllo. Si riportano in grafico i pH contro i volumi aggiunti e si confrontano le pendenze. Sicurezza: occhiali e guanti, soluzioni diluite, nessuna pipettatura a bocca, raccolta degli scarti.

31. Traccia: il sistema è aperto. Il rapporto $HCO_3^-/CO_2 \approx 20$ dà pH 7,40; quando il sangue riceve acido, il CO_2 formato viene eliminato dai polmoni, e i reni eliminano H^+ e recuperano HCO_3^-: le concentrazioni dei due componenti sono regolate continuamente, cosa impossibile in una provetta. Con una iperventilazione si elimina troppa CO_2: l'equilibrio $CO_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$ si sposta a sinistra, $[H^+]$ diminuisce e il pH sale oltre 7,45 (alcalosi respiratoria).

32. Traccia: il CO_2 atmosferico (circa 420 ppm) si scioglie nelle gocce e forma acido carbonico, debole, che porta il pH a circa 5,6. SO_2 e NO_x, prodotti dalle combustioni, si trasformano in acido solforico e nitrico, forti, e abbassano il pH anche sotto 5. Nelle zone calcaree le acque contengono HCO_3^- e CO_3^{2-}, che neutralizzano gli acidi (tamponano); i graniti, silicatici, non cedono carbonati e il lago non ha questa difesa.