

Acidi e basi

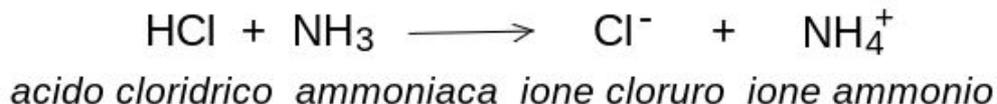
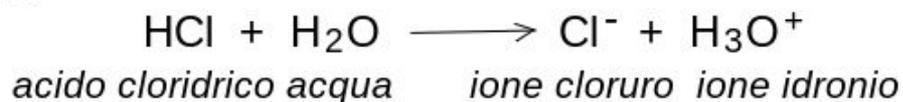
In passato il concetto di acido è stato a lungo definito in relazione a **proprietà organolettiche** delle soluzioni; infatti l'uomo ha sulla lingua recettori per il sapore acido.

All'inizio del 1900 il chimico svedese Svante Arrhenius dimostrò che **l'acidità di una soluzione dipende dal suo contenuto di ione idrogeno H^+** .

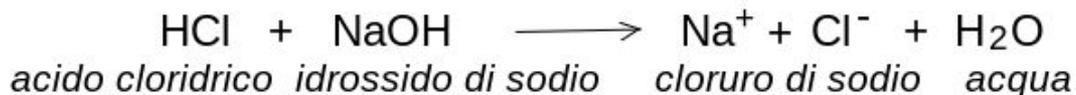
L'ipotesi di Arrhenius fu ampliata e migliorata da **Bronsted e Lowry**.

- 1) Un **acido** è una sostanza capace di liberare ioni idrogeno in soluzione.
- 2) Lo ione idrogeno non rimane isolato ma si combina con altre molecole presenti in soluzione, siano esse il solvente o un soluto.
- 3) Qualunque sostanza capace di combinarsi chimicamente con lo ione idrogeno è definita una **base**.

Ad esempio:

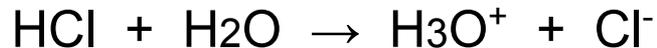


- 4) Mescolando un acido e una base si osserva la reazione di salificazione:

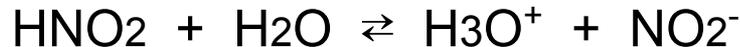


ACIDI FORTI E ACIDI DEBOLI

Un acido è definito **forte** se la sua dissociazione in acqua è una reazione chimica irreversibile. Un esempio è dato dall'acido cloridrico:



Un acido è definito **debole** se la sua dissociazione in acqua è una reazione reversibile. Un esempio è dato dall'acido nitroso:



Tutte le reazioni reversibili raggiungono una **condizione di equilibrio** secondo la **legge di azione delle masse**:

$$K = \frac{[\text{NO}_2^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]}$$

(K è la costante di equilibrio, e le parentesi quadre indicano concentrazioni).

Il pH

La concentrazione di ione idrogeno in soluzione può variare entro limiti molto ampi. Per questa ragione si preferisce in genere indicarla usando la **notazione logaritmica** del pH, definito come il logaritmo decimale cambiato di segno della concentrazione dello ione idrogeno:

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Spesso è conveniente utilizzare nelle proprie formule la concentrazione di ione idrogeno per poi convertirla, ove richiesto, nel pH.

Sono disponibili strumenti di laboratorio che misurano direttamente il pH delle soluzioni (pHmetri).

Il pH dell'acqua, degli acidi e delle basi

L'acqua pura può andare incontro a una dissociazione acido-base nella quale una molecola si comporta come un acido e cede uno ione idrogeno ad un'altra molecola che si comporta come base. Questa reazione si chiama **autoprotolisi**:



L'autoprotolisi è una reazione reversibile, obbedisce alla legge di azione delle masse e il prodotto delle concentrazioni dello ione idronio e dello ione ossidrile è costante:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

Alla temperatura di 25°C le concentrazioni dei due ioni sono:

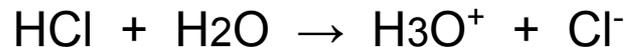
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M}; \quad \text{pH} = 7$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}; \quad \text{pOH} = 7$$

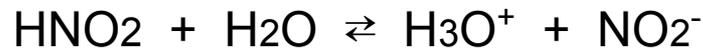
L'**acido forte** dissocia interamente; pertanto la concentrazione di ione idronio nella soluzione di un acido forte è pari alla concentrazione iniziale dell'acido:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{moli di acido} / \text{litro di soluzione}$$

Si deve notare che l'acido originario non esiste più in soluzione in quanto si è totalmente dissociato negli ioni che lo costituiscono:



L'**acido debole** si dissocia solo in parte e la concentrazione di ione idronio deve essere calcolata a partire dalla legge di azione delle masse:

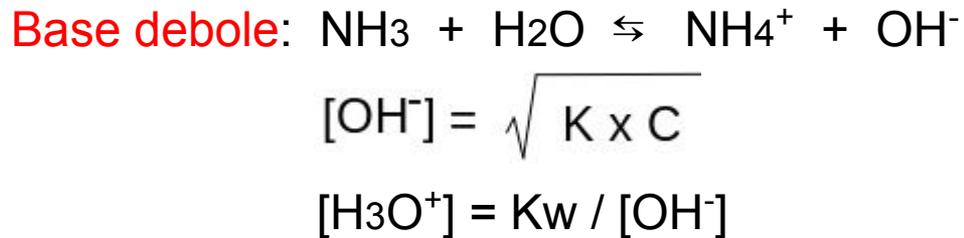
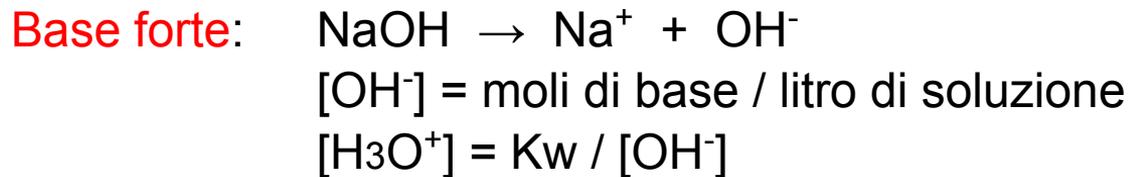


$$K = \frac{[\text{NO}_2^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]}$$

Assumendo che $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{NO}_2^-]$ e che $[\text{HNO}_2] \approx C$ (concentrazione dell'acido), otteniamo:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K \times C}$$

Nel caso delle basi forti e deboli si segue un ragionamento analogo a quello degli acidi, con l'avvertenza che però si deve calcolare la concentrazione dello ione ossidrile anziché quella dello ione idronio; quest'ultima sarà poi ottenuta grazie alla costante di autoprotolisi dell'acqua.

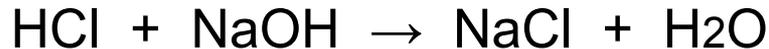


SALI

Un **sale** è un composto nel quale **uno o più ioni negativi sono legati ad uno o più ioni positivi** per attrazione elettrostatica. Quando il sale viene disciolto in acqua si dissocia negli ioni che lo costituiscono a causa dell'elevata costante dielettrica dell'acqua che indebolisce i legami ionici:

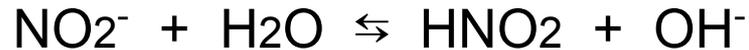


Un sale può (anche) essere ottenuto in laboratorio facendo reagire tra loro un acido e una base:



IDROLISI SALINA

Se si discioglie in acqua il sale di un acido debole (cioè un composto nel quale lo ione idrogeno è stato sostituito con un diverso ione positivo), si osserva una reazione chimica chiamata **idrolisi**, che **cambia il pH** della soluzione. Ad esempio:



Lo stesso accade se si discioglie in acqua il sale di una base debole:



SOLUZIONI TAMPONE

Se si disciolgono in acqua insieme un acido debole e un suo sale o una base debole e un suo sale si ottiene una **soluzione tampone**.

La caratteristica fondamentale delle soluzioni tampone è la loro capacità di opporsi alle variazioni del pH in caso alla soluzione sia aggiunto un acido o una base. Questa caratteristica è molto rilevante in medicina e tutte le soluzioni del nostro organismo, come ad esempio il plasma del sangue o il liquido intracellulare contengono vari sistemi tampone che ne mantengono costante il pH.

Per spiegare il funzionamento di una soluzione tampone prendiamo l'esempio di una soluzione contenente l'acido debole HCOOH e il sale HCOONa. Le reazioni di questi due composti in soluzione sono:



La prima reazione è reversibile ed obbedisce alla legge di azione delle masse, mentre la seconda è irreversibile; quindi scriviamo:

$$K = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]}$$

Poiché il sale è interamente dissociato negli ioni che lo costituiscono mentre l'acido lo è solo in parte, possiamo approssimare $[\text{HCOO}^-] \approx C_s$ e $[\text{HCOOH}] \approx C_a$; otteniamo:

$$K = \frac{C_s [\text{H}_3\text{O}^+]}{C_a} \quad \text{e} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = K \frac{C_a}{C_s}$$

La formula $[H_3O^+] = K \frac{C_a}{C_s}$ ci dimostra che in un tampone la concentrazione dello ione idrogeno dipende dalla costante di dissociazione dell'acido e dal rapporto tra le concentrazioni dell'acido e del sale; finché queste non cambiano, neppure il pH può cambiare.

INDICATORI DEL pH

Gli indicatori del pH sono acidi o basi deboli il cui colore cambia a seconda che si trovino nella forma dissociata o indissociata. Ad esempio il blu di bromofenolo (HBB) è un acido debole con $K_a \approx 10^{-4}$ M che ha un colore arancione nella forma indissociata e blu nella forma dissociata:



PERCHE' UNA SOSTANZA HA UN COLORE?

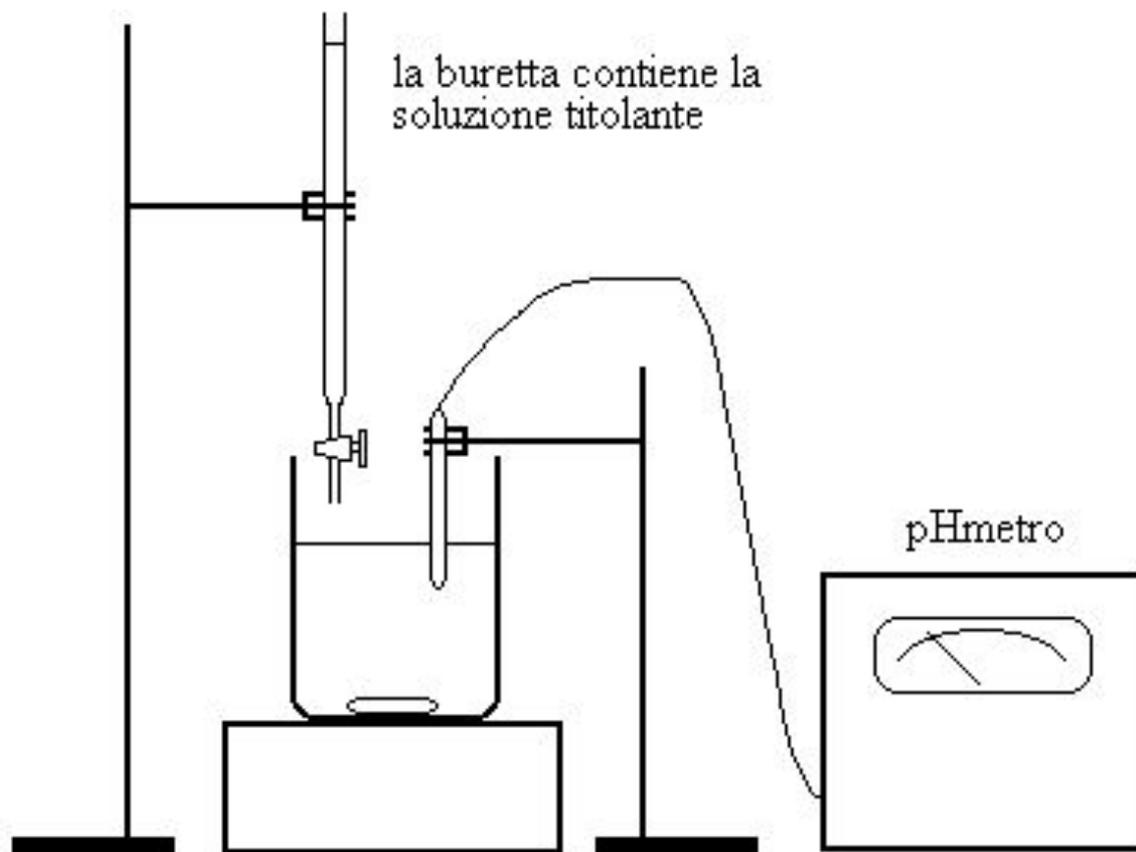
Possiamo chiederci perché una sostanza ha un colore e perché può cambiare colore in una reazione chimica. Senza scendere troppo nel dettaglio, se una sostanza viene illuminata con **luce bianca, cioè luce che contiene una miscela di tutti i colori** (lunghezze d'onda), può accadere che alcuni colori siano assorbiti dalla sostanza e l'energia elettromagnetica della radiazione può essere utilizzata dalla sostanza per aumentare il livello energetico di uno dei suoi elettroni. La sostanza rifletterà o trasmetterà una luce non più bianca, ma **colorata**, del colore complementare a quello assorbito. **Se la sostanza va incontro ad una reazione chimica il livello energetico dei suoi elettroni cambia** e di conseguenza cambia anche il colore della luce che può assorbire.

TITOLAZIONI ACIDO-BASE

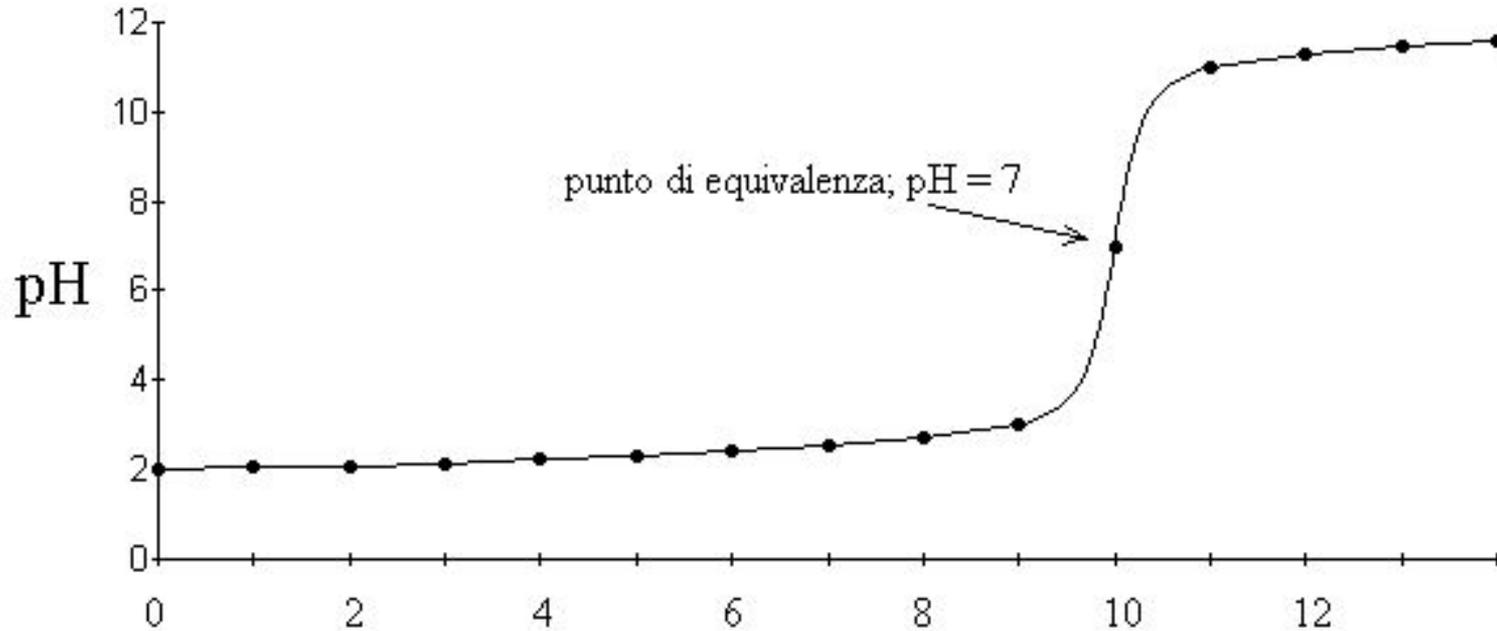
Una titolazione acido-base è una procedura sperimentale nella quale **si fa reagire un acido con una base e si misura il pH** della soluzione risultante. La si può mettere in atto per vari scopi:

- determinare la concentrazione dell'acido, se è nota quella della base, o viceversa
- determinare la K_a dell'acido (se è un acido debole) o la K_b della base (se è una base debole)
- determinare il cosiddetto "potere tampone" di una soluzione a composizione ignota

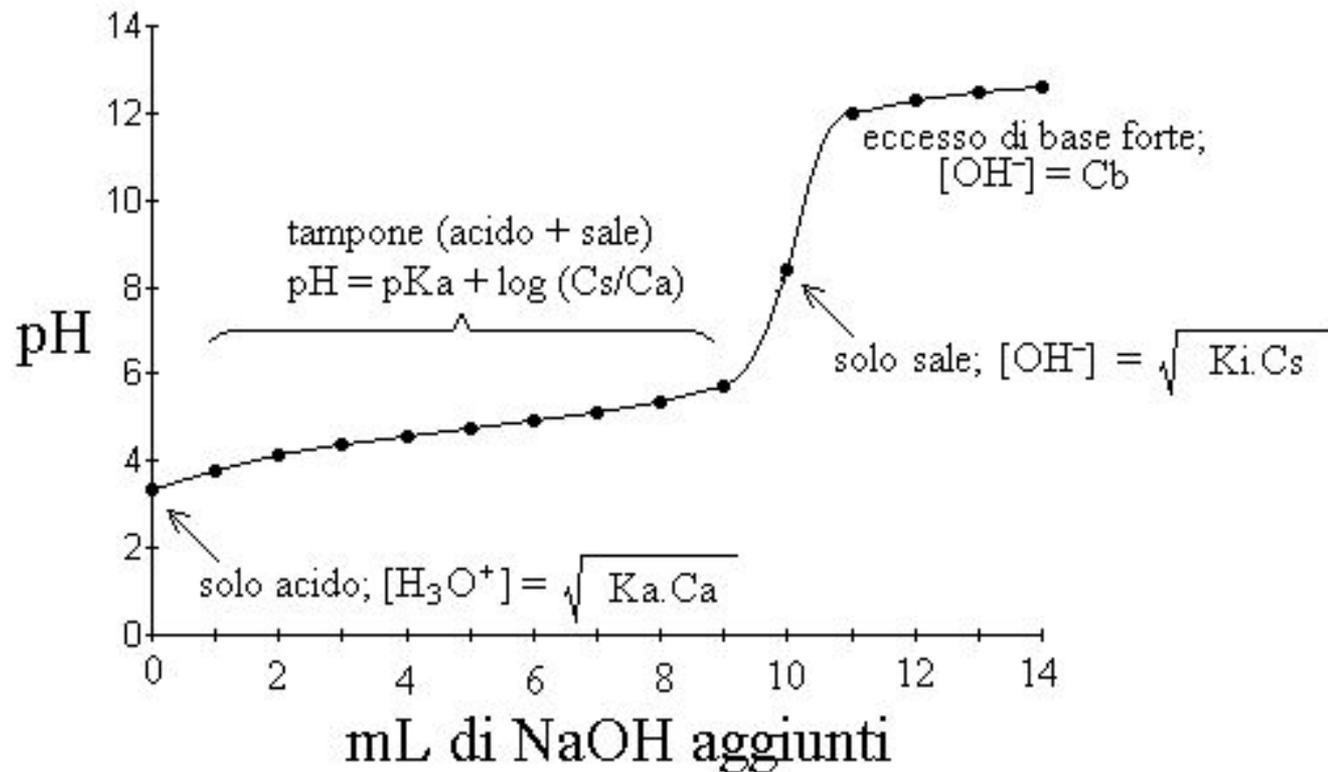
APPARATO PER UNA TITOLAZIONE ACIDO-BASE



TITOLAZIONE DI ACIDO FORTE CON BASE FORTE



TITOLAZIONE DI ACIDO DEBOLE CON BASE FORTE



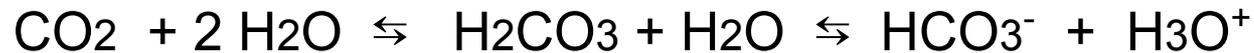
I TAMPONI DEL SANGUE

Gli organismi viventi sono costituiti in larga misura da **acqua** sotto forma di liquido intracellulare e liquidi extracellulari, tra i quali il **sangue**. Le funzioni biologiche richiedono che **il pH sia mantenuto costante**.

Nel sangue di tutti i mammiferi la costanza del pH è assicurata da vari **sistemi tampone**; i più importanti tra questi sono **le proteine e il sistema del bicarbonato**.

IL TAMPONE BICARBONATO

La respirazione cellulare produce CO₂. Questa reagisce con l'acqua per formare l'acido carbonico, che a sua volta dissocia in **ione bicarbonato** e ione idronio:



L'acido carbonico è presente nel sangue ad una concentrazione molto bassa e può essere ignorato; la reazione può essere riscritta come:



