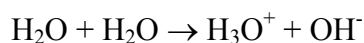


Concetti fondamentali su acidità e basicità delle soluzioni acquose

Le molecole H_2O dell'acqua liquida pura possono andare incontro a dissociazione. Il processo può essere descritto come una reazione chimica



la quale interessa una frazione minima delle molecole “ H_2O ” presenti in un litro di acqua. Infatti, alla temperatura di 25°C , la concentrazione delle specie H_3O^+ e OH^- nell'acqua liquida pura è:

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \approx 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}.$$

Gli ioni H_3O^+ e OH^- tendono naturalmente a ri-associarsi, poiché due cariche elettriche di segno opposto si attirano; ma tutte le volte che una coppia (H_3O^+ , OH^-) si ri-associa per formare due molecole di H_2O , altre due molecole di H_2O si dissociano. Questa situazione viene descritta in modo rigoroso dalla Termodinamica Chimica come un “Equilibrio Chimico” (vedi Chimica Fisica). A questo punto del corso basterà sapere che, come conseguenza del fatto che la dissociazione dell'acqua è un equilibrio chimico, il **prodotto ionico dell'acqua**

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

è costante a temperatura costante ($K_W = 10^{-14}$ a 25°C) e **dipende solamente dalla temperatura e non** dalla presenza di altri composti disciolti nell'acqua (soluti).

Questa eccezionale proprietà di K_W permette di prevedere che, se $[\text{H}_3\text{O}^+]$ aumenta per aggiunta di un acido, cioè $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, si verificherà una concomitante diminuzione di $[\text{OH}^-]$, in modo che il prodotto tra i valori di queste due concentrazioni si mantenga uguale a 10^{-14} (se non è stata variata la temperatura). Analogamente, se si scioglie in acqua una base e si provoca così un aumento di $[\text{OH}^-]$ (cioè $[\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$), si verificherà una concomitante diminuzione di $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Basterà quindi conoscere il valore di $[\text{H}_3\text{O}^+]$ per ricavare quello di $[\text{OH}^-]$:

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14} / [\text{H}_3\text{O}^+].$$

La espressione corretta di K_W è

$$K_W = a(\text{H}_3\text{O}^+) \times a(\text{OH}^-)$$

dove “ a ” sta per “attività termodinamica”. Questa grandezza è espressa da un numero puro il cui valore è compreso tra 0 e 1: ad esempio:

$$0 < a(\text{H}_3\text{O}^+) \leq 1$$

Ne viene che anche K_W è un numero puro uguale a 10^{-14} (per $T = 25^\circ\text{C}$). Per concentrazioni molto piccole, cioè minori di $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, è lecito sostituire l'attività termodinamica con la concentrazione molare. Ciò significa che per $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ si può utilizzare l'espressione approssimata

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

avendo tuttavia chiaro in mente che K_W resta sempre un numero puro e che **la sostituzione riguarda solamente i valori numerici di $a(\text{H}_3\text{O}^+)$ e $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e non le rispettive dimensioni.**

E' consuetudine esprimere l'acidità di una soluzione in scala logaritmica in base 10. A questo scopo si definisce una grandezza importante e ricorrente in quasi tutte le problematiche della chimica delle soluzioni acquose:

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

dove il simbolo "p" è un modo abbreviato di indicare "-log₁₀" e "H" sta per "*a*(H₃O⁺)".

E' bene ricordare che si può definire il logaritmo di un numero puro e non di una grandezza dimensionale: quindi il pH è il "-log₁₀" del numero che corrisponde all'attività termodinamica degli ioni H₃O⁺ o del valore numerico della corrispondente concentrazione molare.

Quando *a*(H₃O⁺) = 1 pH = 0. In queste condizioni

$$a(\text{OH}^-) = K_w / a(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-14} / 1 = 10^{-14}$$

quindi

$$\text{pOH} = 14.$$

In generale,

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH}.$$

Poiché il valore minimo di *a*(H₃O⁺) è 10⁻¹⁴, mentre il suo valore massimo è 1,

$$0 \leq \text{pH} \leq 14.$$

Nell'acqua liquida pura,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx a(\text{H}_3\text{O}^+) = -a(\text{OH}^-) \approx [\text{OH}^-] = 10^{-7}.$$

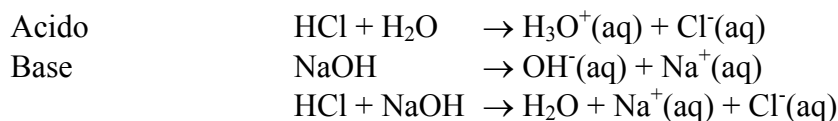
Si dice quindi che l'acqua liquida pura ha pH = 7 (a T = 25°C). Il valore pH = 7 indica la situazione in cui [H₃O⁺] = [OH⁻]: questa situazione viene denominata "**neutralità**". In generale in una soluzione acquosa "neutra" *a*(OH⁻) = *a*(H₃O⁺) = 10⁻⁷.

Soluzioni acquose con pH < 7 sono dette "acide" ([H₃O⁺] > [OH⁻]); soluzioni acquose con pH > 7 sono dette "basiche" o "alcaline".

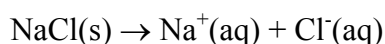
Neutralizzare una soluzione acida significa aggiungere ad essa una base, sotto forma di sostanza pura (solida, liquida o gassosa) o sotto forma di soluzione acquosa, fino a portare il pH al valore 7. Analogamente si neutralizza una soluzione basica aggiungendo ad essa un acido.

E' molto importante chiarire che la neutralizzazione di un acido con una base è una reazione nella quale il "prodotto" è H₂O. Gli altri ioni presenti in soluzione restano solvatati, a meno che non siano in grado di formare un composto insolubile in acqua il quale si separa dalla soluzione, abitualmente sotto forma di "precipitato" solido.

Alcuni esempi.



Lo stato finale è lo stesso che si ottiene sciogliendo in acqua il sale solido NaCl:



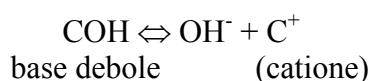
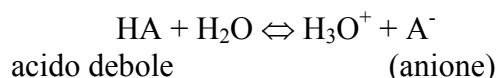
Per questo motivo si trova spesso la imprecisa affermazione che un sale (sostanza solida cristallina) è il prodotto della reazione tra un acido e una base.

Alcuni acidi e basi sciolti in acqua si dissociano completamente, cioè tutte le loro molecole si suddividono in ioni H_3O^+ e anione (se si tratta di acidi) o in ioni OH^- e cationi (se si tratta di basi).

Questi composti vengono denominati rispettivamente “**acidi forti**” e “**basi forti**”.

La maggior parte degli acidi e delle basi tuttavia non va incontro ad una dissociazione completa, poiché solamente una piccola frazione delle loro molecole produce ioni H_3O^+ (se acidi) o ioni OH^- (se basi). Questi composti vengono denominati rispettivamente “**acidi deboli**” e “**basi deboli**”.

In questi casi il processo di dissociazione viene descritto come un equilibrio chimico (analogamente a quanto visto per H_2O):



Per questi composti si definisce una costante di dissociazione, K_a per gli acidi, K_b per le basi, espressa da un numero puro e dipendente solamente dalla temperatura. Per soluzioni molto diluite, cioè quando $[\text{HA}] \leq 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, la K_a si può approssimare con l'espressione:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

dove i valori numerici delle concentrazioni molari sono approssimazioni dei valori delle corrispondenti attività termodinamiche. Tenendo presente che

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = \text{conc}_{\text{tot}}$$

possiamo definire un “grado di dissociazione”:

$$0 \leq (\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{\text{conc}_{\text{tot}}}) \leq 1$$

ovvero

$$[\text{A}^-] = \alpha \times \text{conc}_{\text{tot}}$$

e

$$[\text{HA}] = (1 - \alpha) \times \text{conc}_{\text{tot}}$$

Poiché il numero degli ioni H_3O^+ provenienti dalla dissociazione dell'acido debole è comunque molto maggiore del numero degli ioni H_3O^+ provenienti dalla dissociazione dell'acqua, possiamo assumere che:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = \alpha \times \text{conc}_{\text{tot}}$$

Ne viene che

$$K_a = \frac{(\alpha \times \text{conc}_{\text{tot}})(\alpha \times \text{conc}_{\text{tot}})}{(1 - \alpha) \times \text{conc}_{\text{tot}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{(1 - \alpha) \times \text{conc}_{\text{tot}}}$$

Se l'acido è veramente debole, $\alpha \ll 1$ e quindi :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{(\text{conc}_{\text{tot}})}$$

cioè,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_a \text{ conc}_{\text{tot}})^{1/2}$$

ovvero,

$$-\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pH} = 0.5 [\text{p}K_a - \log_{10}(\text{conc}_{\text{tot}})]$$

dove, naturalmente, $\text{p}K_a = -\log_{10}(K_a)$. Se $K_a = 10^{-4}$ e $\text{conc}_{\text{tot}} = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, allora,

$$\text{pH} = 0.5 (4 + 3) = 3.5.$$

Ancora una volta è importante ricordare che tutte le grandezze che hanno una “dimensione”, come $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e conc_{tot} , vengono utilizzate in queste valutazioni **con il solo valore numerico** che accompagna la dimensione “ mol L^{-1} ”.

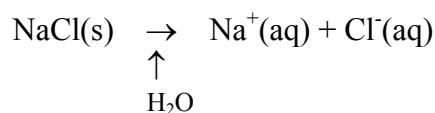
Con procedura analoga si ricava per la soluzione acquosa di una base debole:

$$\text{pOH} = 0.5 [\text{p}K_b - \log_{10}(\text{conc}_{\text{tot}})]$$

ovvero

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH} = 14 - 0.5 [\text{p}K_a - \log_{10}(\text{conc}_{\text{tot}})].$$

I sali sono sostanze solide ioniche, cioè costituite da cationi e anioni disposti ordinatamente all'interno di un reticolo cristallino. Molti sali si sciolgono in acqua grazie al fatto che questo solvente ha costante dielettrica elevata (80 volte maggiore di quella del vuoto) e pertanto riduce le forze elettrostatiche che “tengono insieme” il reticolo cristallino del sale. La dissoluzione di un sale in acqua è quindi il processo di trasformazione di un reticolo cristallino ordinato in una dispersione di ioni “**solvatati**” da molecole H_2O .

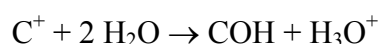


La separazione dei cationi dagli anioni è spontanea e irreversibile fino a quando il numero di grammo.molecole di sale disciolte in un litro di soluzione raggiunge un valore limite, denominato **solubilità**, il quale dipende da:

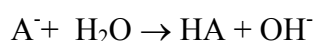
- Temperatura,
- presenza di altri soluti nella stessa soluzione e, in particolare, di quelli che hanno una specie ionica in comune col sale considerato (ad es. AgCl e NaCl)

Non è possibile sciogliere una quantità di sale che porterebbe ad una concentrazione in soluzione superiore alla sua solubilità; il sale in eccesso resta separato come “corpo di fondo” allo stato solido.

Gli ioni solvatati provenienti dalla dissoluzione di un sale possono in alcuni casi favorire la dissociazione delle molecole di acqua. Ad esempio, un catione C^+ può reagire con H_2O :



Formando la base debole (cioè poco dissociata) COH e ioni H_3O^+ . La soluzione è acida, cioè con $\text{pH} < 7$. Analogamente,



Dove HA è un acido debole. La soluzione è basica, cioè con $\text{pH} > 7$.

Queste reazioni degli ioni dei sali con H_2O sono dette di “**idrolisi**” poiché producono la dissociazione dell’acqua e hanno come conseguenza l’abbassamento o l’innalzamento del pH della soluzione.

Si avrà idrolisi tutte le volte che il catione e/o l’anione di un sale possono formare, reagendo con H_2O , un acido e/o una base debole.

Tutti gli altri sali che non danno idrolisi si sciolgono in acqua senza provocare variazioni di pH: Ad esempio, le soluzioni acquose di NaCl sono tutte neutre ($\text{pH} = 7$).

Poiché, al pari della dissociazione di acidi e basi deboli, anche la idrolisi interessa solamente una piccola frazione dei cationi e degli anioni che danno luogo a questo fenomeno, si definisce una costante di idrolisi:

$$K_i = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

per l’idrolisi acida, e

$$K_i = \frac{[\text{OH}^-][\text{COH}]}{[\text{C}^+]}$$

per l’idrolisi basica.

E’ facile constatare, confrontando l’espressione di K_i con quella di K_a e/o di K_b , che

$$K_i \times K_a = [\text{H}^+\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14}$$

Questo significa che l’idrolisi e il conseguente valore del pH della soluzione dove essa si verifica sono in realtà dipendenti dalla costante di dissociazione dell’acido o della base debole a cui corrisponde lo ione, A^- o C^+ , che interagisce con l’acqua.

Un’altra situazione molto comune, se non addirittura ubiquitaria, nei sistemi biologici è quella che si può schematizzare con un sistema semplice consistente in una soluzione acquosa nella quale siano contemporaneamente presenti un acido debole (o una base debole) e un suo sale, capace di dare idrolisi. La dissociazione dell’acido debole HA è ancora meno rilevante di quanto si verifica quando l’acido debole è presente in soluzione da solo, poiché ora la soluzione contiene già ioni A^- provenienti dal sale. Allo stesso tempo, la reazione di idrolisi promossa dall’anione A^- è meno pronunciata a causa della presenza di acido indissociato HA, introdotto come tale nella soluzione. Ne viene che sono più che lecite le approssimazioni:

$$[\text{HA}] = \text{conc}_{\text{acido}} \quad \text{e} \quad [\text{A}^-] = \text{conc}_{\text{sale}}$$

Se utilizziamo queste approssimazioni nella espressione di K_a , abbiamo:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \text{conc}_{\text{sale}}}{\text{conc}_{\text{acido}}}$$

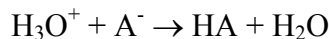
ovvero,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{\text{conc}_{\text{acido}}}{\text{conc}_{\text{sale}}}$$

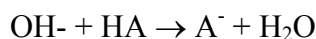
cioè,

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log_{10} \frac{\text{conc}_{\text{acido}}}{\text{conc}_{\text{sale}}}$$

E' facile constatare che una variazione del volume della soluzione agisce contemporaneamente sia su $\text{conc}_{\text{acido}}$ che su $\text{conc}_{\text{sale}}$. Ne viene che il pH di questa soluzione è indifferente all'aumento e alla diminuzione della concentrazione. Allo stesso tempo, se si aggiunge alla soluzione un acido forte, cioè completamente dissociato in ioni H_3O^+ e anioni (che non danno idrolisi), si verificherà immediatamente la reazione:



In pratica l'aggiunta di un acido forte si traduce in un aumento del numero di molecole di acido debole: la corrispondente variazione di pH è dunque modesta. Se alla soluzione si aggiunge una base forte, si ha la reazione:



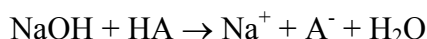
cioè l'aggiunta di base forte si traduce in un aumento del numero di anioni A^- che danno idrolisi, cioè producono ioni OH^- , ma in misura molto inferiore a quella dell'aggiunta diretta di una base forte.

Per questi due motivi, indifferenza di pH alla variazione di volume e scarsa variazione del pH all'aggiunta di acidi e basi forti, la soluzione viene denominata **soluzione tampone**.

Per completezza si riporta il pH di una soluzione tampone costituita da una base debole e un suo sale:

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_b + \log_{10} \frac{\text{conc}_{\text{base}}}{\text{conc}_{\text{sale}}}$$

Per preparare una soluzione tampone, acido debole + sale (formato dall'anione dello stesso acido e catione di una base forte), si devono mescolare una soluzione di acido debole con una soluzione di base forte, ad es. NaOH, in proporzioni tali per cui il numero di grammolecole di acido debole sia superiore al numero di grammolecole di base forte. In questo modo, tutta la base forte verrà neutralizzata a formare catione e anione del sale,



mentre resterà un eccesso di acido debole, HA. Se, per esempio, la concentrazione molare della soluzione di acido debole è 0.1 M e quella della soluzione di NaOH è 0.25 M, il rispettivo numero di grammolecole è:

$$n_{\text{acido}} = V_{\text{acido}} \times 0.1, n_{\text{base}} = V_{\text{base}} \times 0.25$$

dove V_{acido} e V_{base} sono i volumi (entrambi espressi nelle stesse unità di misura) delle due soluzioni che vengono mescolate. Per formare la soluzione tampone è necessario che sia

$$n_{\text{acido}} > n_{\text{base}}$$

Se $V_{\text{base}} = 40 \text{ mL}$, allora possiamo dire che $n_{\text{base}} = 40 \times 0.25 = 10 \text{ mmoli}$, che verranno completamente neutralizzate (cioè formeranno anione e catione del sale) da altrettante mmoli di acido debole.

Se $V_{\text{acido}} = 150 \text{ mL}$, $n_{\text{acido}} = 150 \times 0.1 = 15 \text{ mmoli}$: 10 di queste servono a neutralizzare la base forte, mentre 5 mmoli restano in eccesso. In definitiva, la soluzione tampone conterrà 5 mmoli di acido e 10 mmoli di sale.

Ne viene che:

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log_{10} \frac{n_{\text{acido}} - n_{\text{base}}}{n_{\text{base}}} = \text{pK}_a - \log_{10} \frac{5}{10} = 0.3 + \text{pK}_a$$

Analogamente, se la soluzione tampone viene preparata mescolando una soluzione di base debole con una soluzione di acido forte, in modo che vi sia un eccesso di grammolecole di base debole, il pH finale sarà:

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_b + \log_{10} \frac{n_{\text{base}} - n_{\text{acido}}}{n_{\text{acido}}}$$

La curva di titolazione

Se ad una soluzione di acido monovalente (o monoprotico, cioè con un solo idrogeno acido per molecola, ad es. HCl) si aggiungono successive quote di una soluzione di base forte pure monovalente (ad es. NaOH), il pH del sistema aumenta.

Quando il numero di moli di base forte aggiunte uguaglia il numero iniziale di moli di acido il pH varia bruscamente, passando da valori acidi a valori basici.

Questo brusco cambiamento viene denominato “**viraggio**” poiché corrisponde ad un cambiamento di colore della soluzione se ad essa è stato aggiunto un “**indicatore**” (un esempio classico è il **tornasole**), cioè una sostanza che a $\text{pH} < 7$ assume una colorazione differente da quella che assume a $\text{pH} > 7$.

Il punto di viraggio indica quindi la raggiunta equivalenza tra acido e base. Se la concentrazione della soluzione di base è nota, è possibile risalire al numero di moli di base aggiunte quando si osserva il viraggio. Questo numero è uguale a quello delle moli iniziali di acido. Se il volume della soluzione di acido (espresso in L) è noto, è immediato risalire alla concentrazione, cioè al “**titolo**”, della soluzione di acido. Per questo motivo la curva che descrive l’andamento del pH man mano che si aggiunge base è detta **curva di titolazione**.

Se l’acido di partenza è un acido forte, al punto di equivalenza $\text{pH} = 7$, poiché nella soluzione sono presenti solamente ioni che non danno idrolisi (ad es. Na^+ e Cl^-). Se invece l’acido di partenza è debole (ad es. CH_3COOH), al punto di equivalenza il sistema equivale ad una soluzione di un sale che dà idrolisi basica: quindi con $\text{pH} > 7$ (poco superiore a 7).

Il calcolo del pH al punto di equivalenza della titolazione di un acido debole con una base forte è semplice: il sistema è una soluzione di sale con costante di idrolisi basica $K_i = K_w/K_a$. In altri termini è come se avessimo una soluzione di base debole con costante di dissociazione K_i :

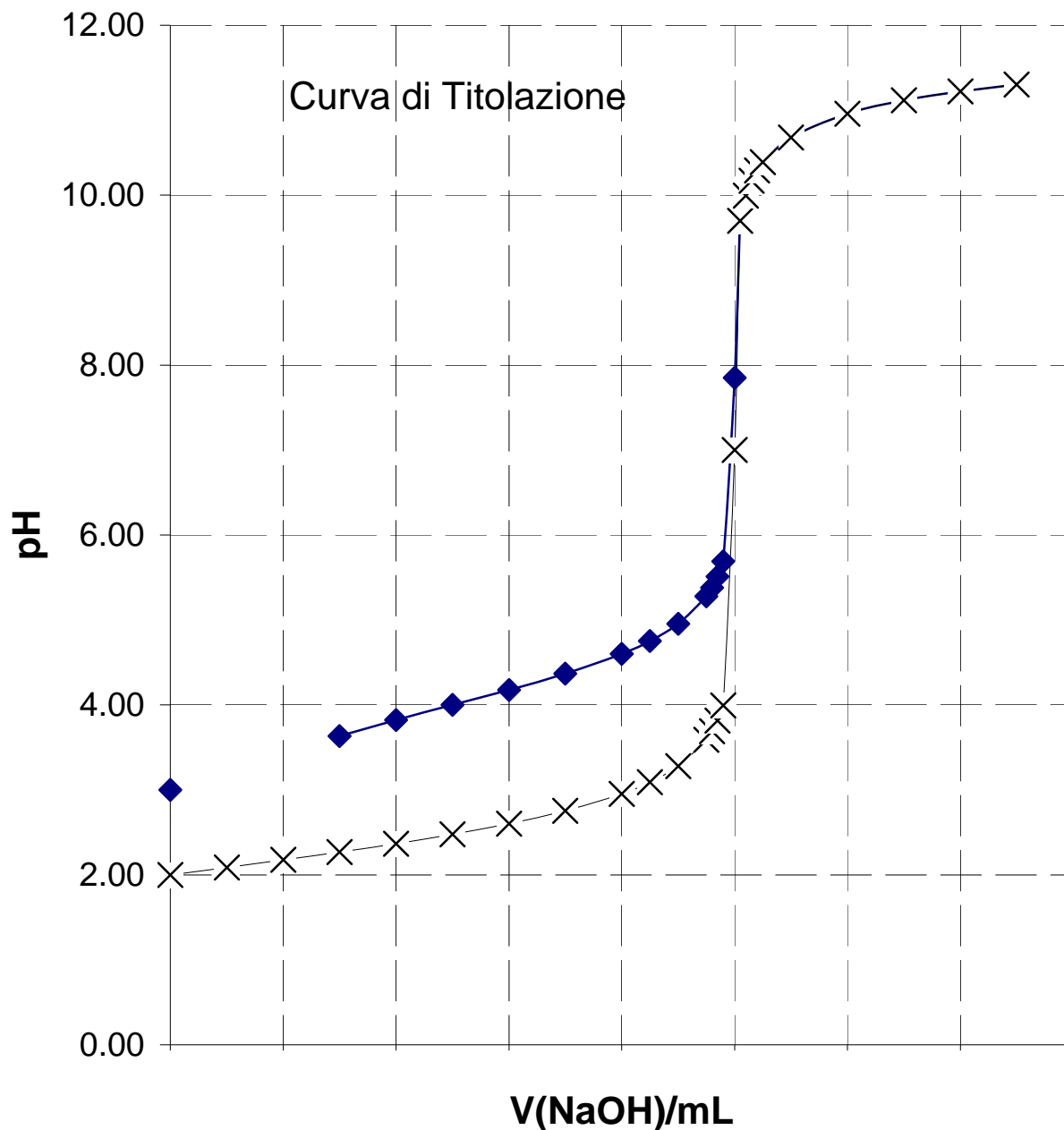
$$\text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_i - \log_{10} c_s)$$

Se la soluzione dell’acido e quella di NaOH hanno la stessa concentrazione, è chiaro che

$$c_s = \frac{1}{2} c_{ai}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \frac{1}{2} \left(\text{pK}_w - \text{pK}_a - \log_{10} \frac{c_a}{2} \right)$$

Superato il punto di equivalenza, il sistema diventa una soluzione di base forte. Basterà tenere conto del fatto che man mano che si aggiunge soluzione di base il volume della soluzione aumenta in uguale misura (poiché è lecito assumere che entrambe le soluzioni abbiano la stessa densità, ad es. uguale a quella dell’acqua liquida pura) per calcolare la concentrazione della base forte e quindi il pH della soluzione.



Nel calcolare il valore del pH alle varie aggiunte di acido o base forte per tracciare la curva di titolazione, si evidenzierà l'effetto dell'approssimazione introdotta nella formula che dà il valore del pH di partenza per la soluzione di acido debole o base debole: l'approssimazione consiste nell'uso del valore della concentrazione molare degli ioni H_3O^+ anziché della rispettiva "attività termodinamica" (vedi Chimica Fisica) e di sostituire la concentrazione molare, [acido] (o [base]), con la concentrazione totale della sostanza. I valori "veri" del pH sono quelli che si ottengono estrapolando la curva di titolazione a V_{NaOH} (ovvero V_{HCl}) = 0.

Una curva di titolazione si ottiene anche aggiungendo acido forte ad una soluzione di base (forte o debole). In questo caso il viraggio è caratterizzato dal brusco passaggio del pH da valori basici a valori acidi.

