

## DEFINIZIONE ACIDO/BASE SECONDO BRONSTED-LOWRY

Una reazione acido/base coinvolge un trasferimento di protone: l'acido è il donatore di protone e la base è l'accettore del protone.

Questa definizione spiega al meglio il comportamento delle specie sia in ambiente acquoso che gassoso.

Precedente definizione di Arrenius diceva che l'acido liberava  $H^+$  e la base  $OH^-$ , era una definizione che andava bene per reazioni in soluzione acquosa ma no in ambiente gassoso.

es:  $HCl$  (acido) +  $H_2O$  (base)  $\rightarrow H_3O^+ + Cl^-$

$NH_3$  (base) +  $H_2O$  (acido)  $\leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$

ambiente gassoso

$NH_3$  (g) +  $HCl$  (g)  $\rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

Più grande è la tendenza a donare protone, più forte è l'acido. Lo stesso vale per le basi, e allo stesso tempo una base forte che cattura un protone, non lo rilascerà.

Gli acidi sono raggruppati come forti, deboli e non acidi avendo come riferimento  $H_3O^+$  e  $H_2O$ :

**Acido forte:** più forte di  $H_3O^+$ ;  $K_a > 10^2$

**Acido Debole:** più debole di  $H_3O^+$  ma più forte di  $H_2O$ ;  $K_a$  tra  $10^{-1}$  e  $10^{-14}$

**Non acido:** più debole di  $H_2O$ ;  $K_a < 10^{-14}$

Un acido per essere tale oltre a possedere H deve anche poterlo trasferire all'acqua. Non tutti gli H sono trasferibili all'acqua, di solito quelli legati ad elementi elettronegativi come O, F, Cl, Br, I e S ad eccezione di HCN.

$CH_3COOH$

### Equilibrio acido-base

$HA + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + A^-$

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

$HA$  forte +  $H_2O \rightarrow H_3O^+ + A^-$  (dissociato al 100%)

nn rimangono molecole di  $HA$       ci sono solo  $A^-$  e  $H_3O^+$

$HA$  debole +  $H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$  (poco dissociato)

rimangono molte molecole di  $HA$       piccola quantità di ioni  $A^-$  e  $H_3O^+$

Base debole

$B + H_2O \leftrightarrow BH^+ + OH^-$

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

**TABLE 14.1**  
COMMON CONJUGATE ACID-BASE PAIRS

	ACID			CONJUGATE BASE	
	Name	Formula	Condensed Structure	Formula	Name
A	Perchloric acid	HClO <sub>4</sub>	HOCIO <sub>3</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Perchlorate ion
	Sulfuric acid	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(HO) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Hydrogen sulfate ion
	Hydriodic acid	HI		I <sup>-</sup>	Iodide ion
	Hydrobromic acid	HBr		Br <sup>-</sup>	Bromide ion
	Hydrochloric acid	HCl		Cl <sup>-</sup>	Chloride ion
	Nitric acid	HNO <sub>3</sub>	HONO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitrate ion
	Hydronium ion	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>		H <sub>2</sub> O	Water
	Sulfurous acid	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	(HO) <sub>2</sub> SO	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Hydrogen sulfite ion
	Hydrogen sulfate ion	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HOSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Sulfate ion
	Phosphoric acid	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	(HO) <sub>3</sub> PO	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Dihydrogen phosphate ion
B	Phosphorous acid	H <sub>2</sub> PHO <sub>3</sub>	(HO) <sub>2</sub> PHO	HPO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Hydrogen phosphite ion
	Nitrous acid	HNO <sub>2</sub>	HONO	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Nitrite ion
	Hydrofluoric acid	HF		F <sup>-</sup>	Fluoride ion
	Acetic acid	HC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Acetate ion
	Carbonic acid	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O(H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	(HO) <sub>2</sub> CO	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Hydrogen carbonate ion
	Hydrogen sulfide	H <sub>2</sub> S		HS <sup>-</sup>	Hydrosulfide ion
	Hydrogen sulfite ion	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HOSO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Sulfite ion
	Dihydrogen phosphate ion	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	(HO) <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Hydrogen phosphate ion
	Ammonium ion	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		NH <sub>3</sub>	Ammonia
	Hydrocyanic acid	HCN		CN <sup>-</sup>	Cyanide ion
C	Hydrogen carbonate ion	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HOCO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Carbonate ion
	Hydrogen peroxide	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HOOH	HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Hydroperoxide ion
	Hydrogen phosphate ion	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HOPO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Phosphate ion
	Hydrosulfide ion	HS <sup>-</sup>		S <sup>2-</sup>	Sulfide ion
	Water	H <sub>2</sub> O	HOH	OH <sup>-</sup>	Hydroxide ion
	Ammonia	NH <sub>3</sub>		NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Amide ion
	Hydrogen	H <sub>2</sub>		H <sup>-</sup>	Hydride ion <sup>†</sup>
	Methane	CH <sub>4</sub>		CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Methide ion <sup>†</sup>

↑ increasing strength as an acid

↓ increasing strength as a base

GROUP OF ACIDS	ARBITRARY CLASSIFICATION	RANGE OF $K_a^1$ VALUES
A	strong	greater than 10 <sup>2</sup>
B	weak	10 <sup>-1</sup> to 10 <sup>-14</sup>
C	nonacidic	less than 10 <sup>-14</sup>

<sup>†</sup> These bases are not formed directly from H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>, respectively.  
<sup>†</sup> Discussed later in this section.

### Acidi poliprotici

Acidi che donano più di un protone sono chiamati poliprotici:

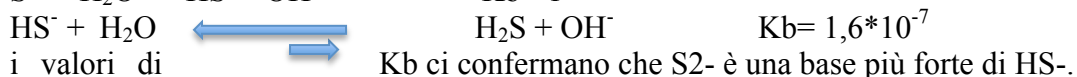
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diprotico

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> triprotico

Tali acidi rilasciano un protone per volta.



HS<sup>-</sup> è un acido molto più debole rispetto al primo, perchè ha una carica negativa e tenderà molto più difficilmente a rilasciare un protone. Al contrario S<sup>2-</sup> ha 2 cariche negative e accetterà molto più volentieri un protone rispetto a HS<sup>-</sup>. Le basi coniugate ottenute sono di conseguenza basi poliprotiche.



Definizione ancora più estesa di acido base è quella di Lewis:

una base di Lewis fornisce un doppietto elettronico per formare un legame covalente, l'acido accetta il doppietto. Grazie a questa definizione si spiega l'acidità di sostanze come AlCl<sub>3</sub>, e vale per gli altri acidi e basi. In NH<sub>3</sub> l'azoto può donare un doppietto al protone che manca di elettroni.

## pH

pH sta per "power of Hydrogen" ed è  $-\log [\text{H}^+]$

va da 0 a 14 ma può essere anche negativo o maggiore di 14.

pH=7 soluzione neutra

pH < 7 soluzione acida

pH > 7 soluzione basica

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w = 14$$

Acidi forti

HCl

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

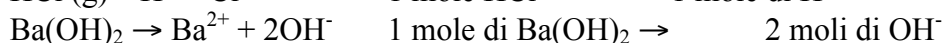
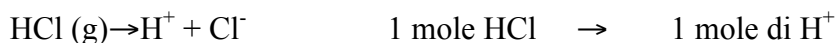
HNO<sub>3</sub>

Basi forti

NaOH

Ba(OH)<sub>2</sub>

per acidi e basi forti la conc di H o OH è uguale alla concentrazione del soluto moltiplicato per il numero delle moli di H o OH prodotte dalla dissoluzione di una mole del soluto



se una soluzione è estremamente diluita questo metodo non vale più!!!

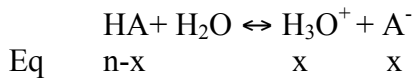
Se abbiamo HCl 10<sup>-10</sup> potremmo dire che il pH è 10!!! ma è sbagliato perchè è pur sempre un acido HCl nn può avere pH basico....In questo caso non possiamo trascurare il contributo degli H<sup>+</sup> provenienti dall'acqua  $10^{-7} + 10^{-10} = 10^{-7}$  il pH sarà lo stesso dell'acqua.

## pH di acidi o basi deboli

Solo una piccola frazione è presente all'equilibrio di ioni H<sup>+</sup> o OH<sup>-</sup>.

Trascurando x al denominatore se si rientra in un errore nel calcolo del pH di  $\pm 0,02$  è accettabile che corrisponde ad un errore di  $\pm 5\%$

!!!



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

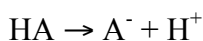
L'approssimazione non si può fare quando  $K_a$  è troppo grande o quando la concentrazione è troppo bassa (soluzione molto diluita)

pH di Acidi poliprotici: assumiamo che gli  $\text{H}^+$  provengono solo dalla prima dissociazione, visto che la seconda ionizzazione è molto più piccola rispetto alla prima, reazione spostata a sinistra per cui la produzione di  $\text{H}^+$  è trascurabile.

### Soluzione tampone

Il pH del sangue umano è normalmente 7.4, in stato di buona salute devia leggermente da questo valore. Se il pH scende sotto 7 o sale sopra 7,8 non è bene perché le velocità di molte reazioni sono catalizzate da enzimi pH sensibili. Chi mantiene il pH costante?

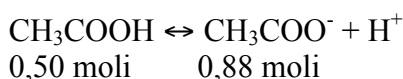
Una serie di reazioni aiuta a mantenere il pH costante. La prima linea di difesa è nel sangue, che deve contenere un acido che reagisce con una base e una base che reagisce con un acido. Non può essere un acido forte come  $\text{HCl}$  e una base forte come  $\text{NaOH}$ ; essi reagirebbero l'un l'altro lasciando quello che è in eccesso. Una base forte e un acido debole si neutralizzerebbero a loro volta a vicenda. Per cui si ha bisogno di un acido e una base debole, in particolare di un acido moderatamente debole e la sua base coniugata: es  $\text{H}_2\text{CO}_3$  e  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$  o  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NH}_3$ . I primi due sono presenti nel sangue. Una soluzione fatta in questo modo si chiama SOLUZIONE TAMPONE.



Quando un acido forte è aggiunto ad una soluzione tampone, esso reagisce con la base  $\text{A}^-$  convertendolo nell'acido coniugato. La soluzione contiene una riserva di acido per consumare la base aggiunta, convertendola in base debole. Il rapporto acido/base cambia, ma con un piccolo effetto sul pH.

Una soluzione tampone ad un dato pH si può preparare sciogliendo il giusto rapporto acido base. Questo si calcola quando si sa la  $K_a$ .

$\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COOH}$  per avere pH 5  $k_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

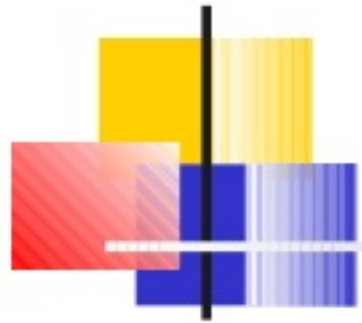
pH= 5

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,75$$

+0,10 moli H<sup>+</sup>

Una soluzione rimane tampone fino a quando la quantità di acido o base aggiunta è molto minore rispetto all'acido o base debole presente nella soluzione tampone. Per cui più acido debole è presente nella soluzione tampone più base potrà aggiungere senza cambiare drasticamente il pH. Il miglior tampone è ottenuto quando le conc di acido e base sono uguali. Si ha un buon potere tamponante se  $0,1 < c_s/c_a < 10$  al di fuori di questi limiti perde le proprietà tamponanti in maniera significativa.

# Sistemi tampone



**Un buffer è una sostanza che si lega reversibilmente a ioni  $H^+$  secondo la seguente regola:**

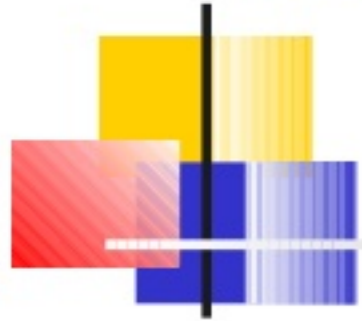


**Se la concentrazione di idrogenioni aumenta, la reazione si sposta a destra, mentre a sinistra se la concentrazione di idrogenioni diminuisce, in modo da minimizzare le variazioni di  $H^+$ .**

**Questi sistemi buffer sono fondamentali per tamponare l'eccesso di  $H^+$  che deriva dall'ingestione esterna e dalla produzione endogena.**

**Vediamo quali sono questi sistemi.**

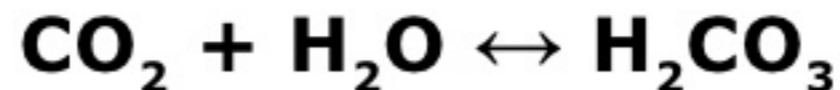
# Sistema bicarbonato-acido carbonico



**Il sistema di buffer più diffuso è il sistema bicarbonato che prevede:**

- ☐ Un acido debole  $\text{H}_2\text{CO}_3$**
- ☐ Un sale di bicarbonato  $\text{NaHCO}_3$**

**L'acido viene formato nell'organismo dalla reazione di idratazione della  $\text{CO}_2$**



**catalizzata dall'enzima anidrasi carbonica che è abbondante nelle pareti degli alveoli polmonari e nelle cellule dell'epitelio tubulare.**



**Il sistema di buffer completo è dato da:**



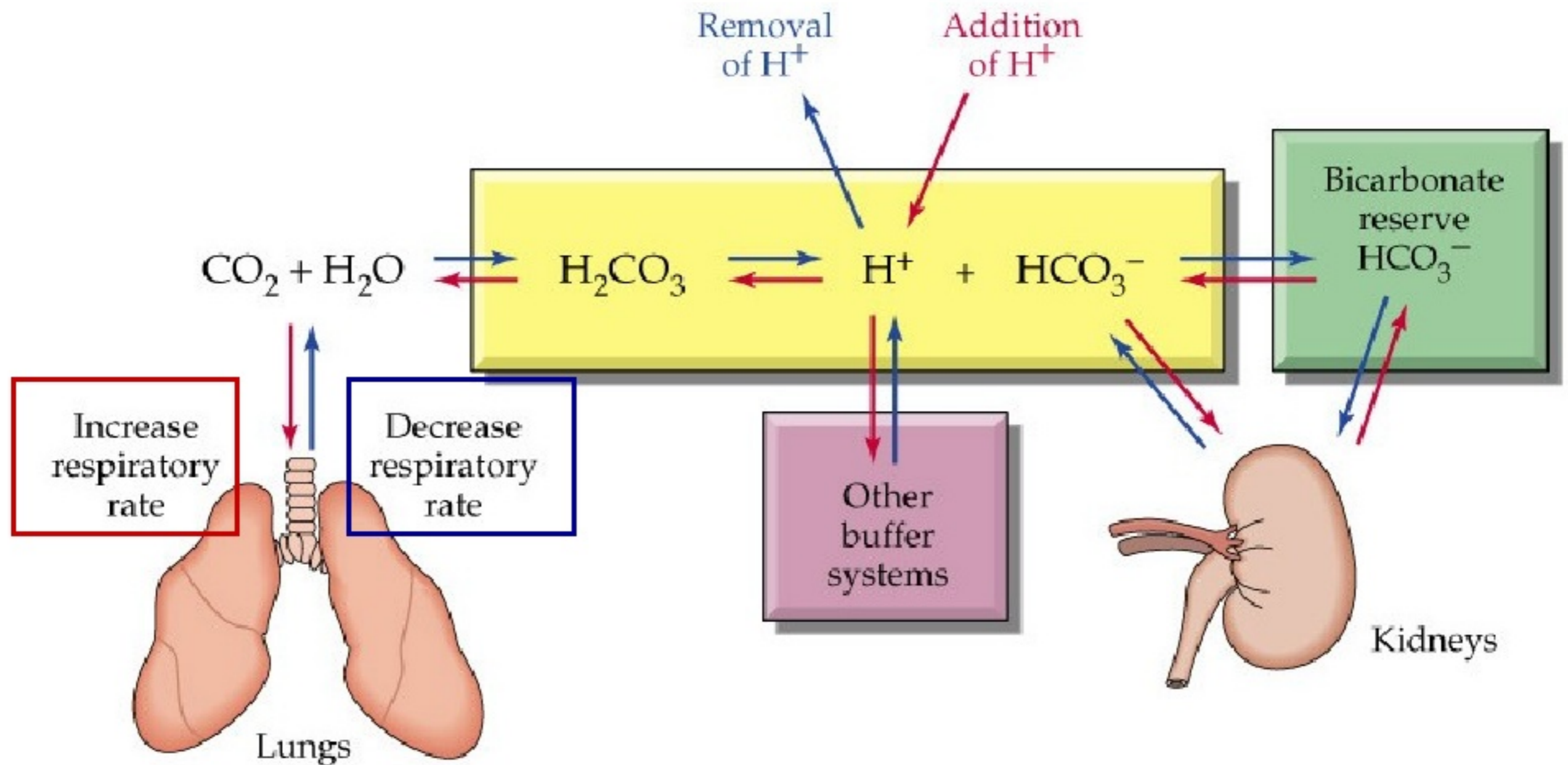
**Quando si aggiunge un acido forte come HCl , l'aumento degli idrogenioni sposta la reazione verso sinistra formando acido carbonico che a sua volta forma CO<sub>2</sub> e acqua. L'eccesso di anidride carbonica stimola l'attività respiratoria per eliminarla. Quando si aggiunge una base forte come NaOH questa si combina con acido carbonico per formare ione bicarbonato. In questo modo una base forte (NaOH) è sostituita da una base debole (NaHCO<sub>3</sub>). L'acido carbonico diminuisce nel processo di titolazione e quindi la CO<sub>2</sub> a sua volta diminuisce per idratarsi e formare nuovo H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> . La respirazione viene rallentata e così l'eliminazione di CO<sub>2</sub>.**



## Costante di dissociazione dell'acido carbonico



$$K' = (\text{H}^+ \times \text{HCO}_3^-) / \text{H}_2\text{CO}_3$$



**Il tampone fosfato è meno importante del sistema bicarbonato perché nei fluidi extracellulari è molto meno concentrato. Risulta invece un sistema importante a livello renale perché il fosfato si concentra nel tubulo renale ed inoltre il pH nel tubulo è inferiore a 7.4 portandosi quindi molto vicino al pK del sistema fosfato che quindi ha un ottimo potere tampone.**

**Il sistema fosfato è un ottimo tampone intracellulare dove risulta molto concentrato ed inoltre anche qui il pH intracellulare è molto vicino al pK del sistema rendendolo quindi molto efficace.**