

ACIDI, BASI E TAMPONI



ACIDI

- Secondo il chimico svedese **Arrhenius** (Nobel per la chimica nel 1903) ***gli acidi possono essere definiti come composti che in soluzione acquosa liberano ioni idrogeno (H^+), cioè protoni (atomi di idrogeno che hanno perso l'unico elettrone).***
- Successivamente, nel 1923, Brønsted e Lowry ampliarono il concetto di acido non limitandolo alle soluzioni acquose e definendolo come ***una sostanza in grado di donare protoni ad un'altra sostanza, che invece viene chiamata base.***

Gli ioni idrogeno, che in realtà sono presenti in ambiente acquoso come ioni H_3O^+ (ioni ossonio) e non come H^+ , sono i responsabili delle particolari proprietà degli acidi.



TABELLA 7.1 Acidi comuni

HCl	Acido cloridrico
H ₂ SO ₄	Acido solforico
HNO ₃	Acido nitrico
H ₂ CO ₃	Acido carbonico
H ₃ PO ₄	Acido fosforico
CH ₃ COOH	Acido acetico



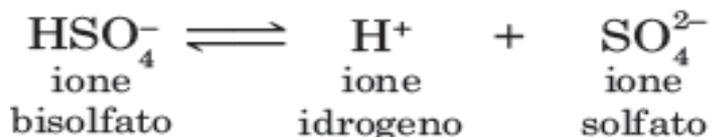
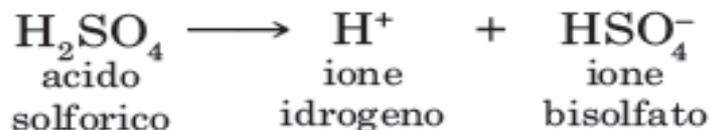
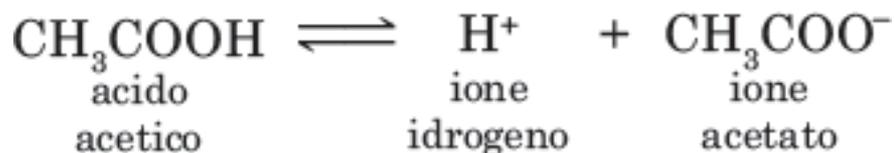
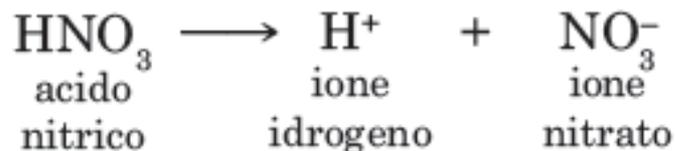
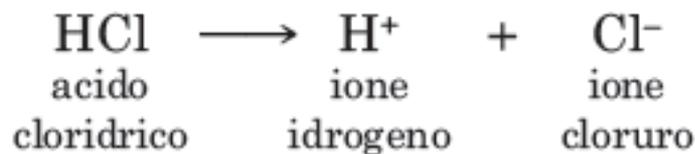
Autori vari

Elementi di chimica e biochimica

EdiSES Edizioni



Spesso per semplicità si omette la molecola di acqua sia tra i reagenti che tra i prodotti e gli acidi si indicano molto più semplicemente come indicato di seguito. Quindi, anche se la notazione più corretta per la rappresentazione degli ioni idrogeno in soluzione è H_3O^+ , per semplicità si continuerà a usare la notazione H^+ .

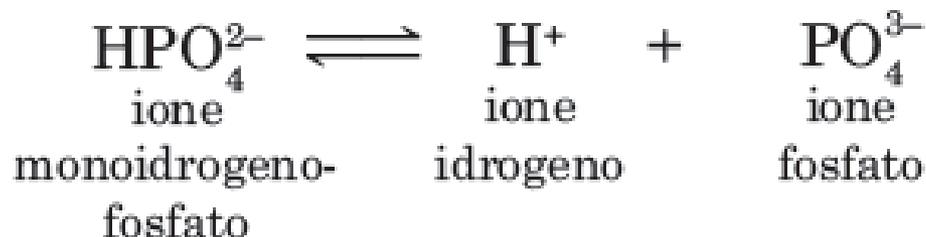
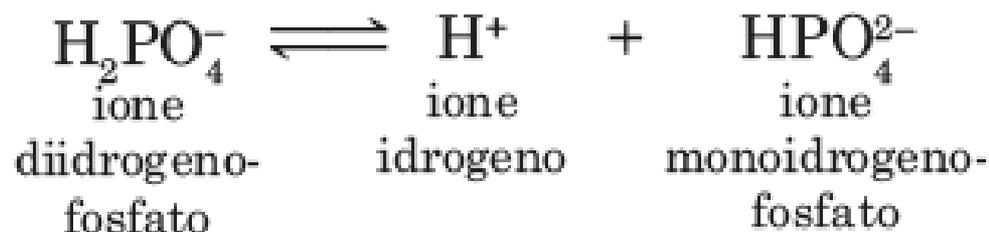
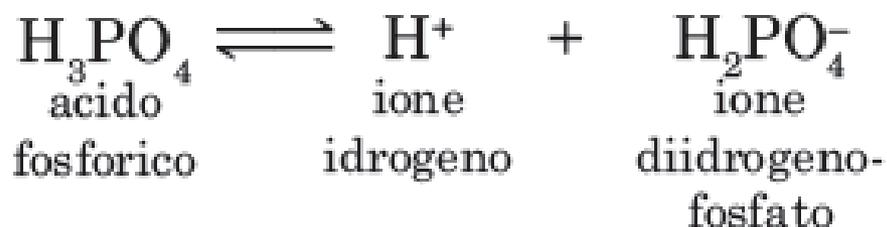


**GLI ACIDI FORTI SONO
COMPLETAMENTE
DISSOCIATI IN SOLUZIONE,
MENTRE GLI ACIDI DEBOLI
SONO SOLO PARZIALMENTE
IONIZZATI.**

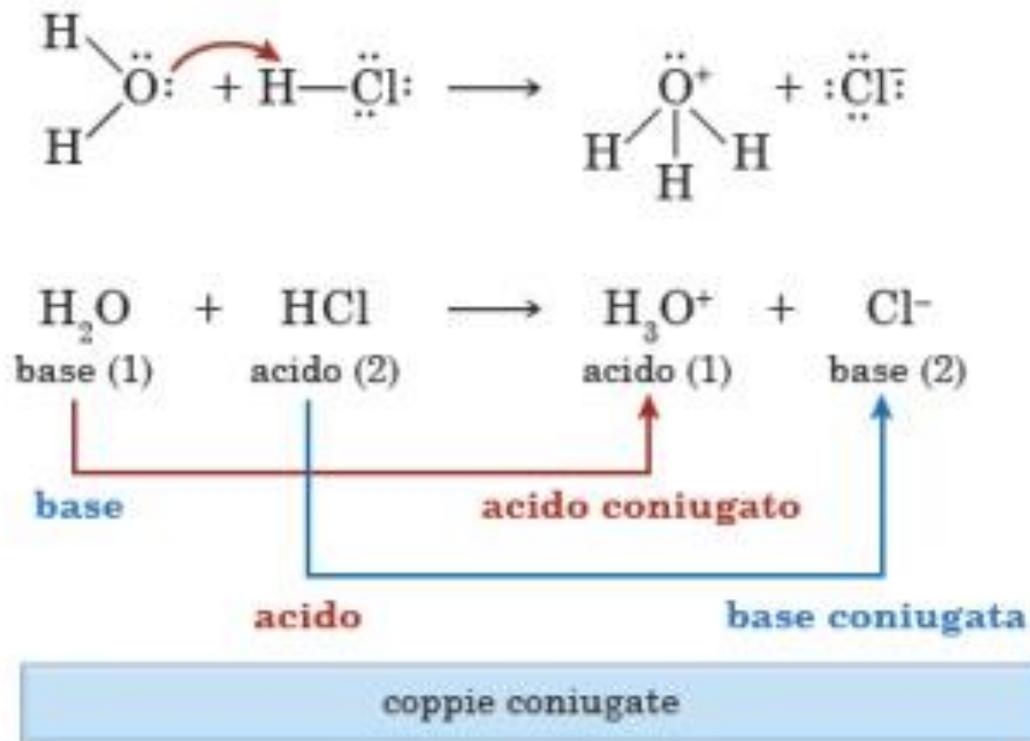
Gli **acidi cloridrico, nitrico e acetico** sono detti acidi monoprotici perché liberano un solo ione idrogeno in soluzione. **L'acido solforico** è un acido diprotico, cioè genera due ioni H^+ per molecola in soluzione.



L'acido fosforico (H_3PO_4) è un acido triprotico, come indicato dalle seguenti reazioni di dissociazione.



COPPIE CONIUGATE ACIDO-BASE



Nelle soluzioni contenenti sostanze con comportamento acido, tra i reagenti sono presenti sempre due specie molecolari: una che si comporta da **base (es. acqua)** e una che si comporta da **acido (es. acido cloridrico)**. Nei prodotti, invece, sono presenti le loro **“coppie coniugate”** con comportamento inverso: ad un acido (es. HCl) corrisponde una base coniugata (Cl^-) e ad una base (es. H_2O) corrisponde un acido coniugato (H_3O^+). *Si noti che i costituenti di una coppia coniugata acido-base differiscono tra di loro per un protone (H^+)*



TABELLA 7.2 Principali coppie coniugate

Acido	Base
H_2O	OH^-
H_3O^+	H_2O
H_2CO_3	HCO_3^-
HCO_3^-	CO_3^{2-}
H_3PO_4	H_2PO_4^-
H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}
HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}
NH_4^+	NH_3
CH_3COOH	CH_3COO^-



Autori vari

Elementi di chimica e biochimica

Edises Edizioni

PROPRIETÀ DEGLI ACIDI

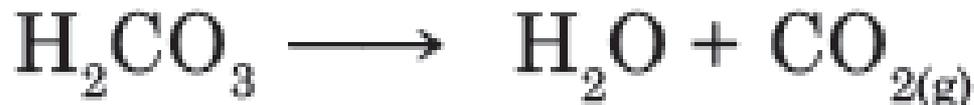
Neutralizzazione

La reazione degli acidi con alcuni idrossidi (composti basici) viene detta **neutralizzazione**, cioè **l'acido neutralizza la base per formare acqua e un sale**.

- Ad esempio, l'acido solforico reagisce con l'idrossido di sodio (base) per formare acqua e solfato di sodio.



- Gli acidi reagiscono con i carbonati e i bicarbonati per formare anidride carbonica, acqua e altri sali. Ad esempio:



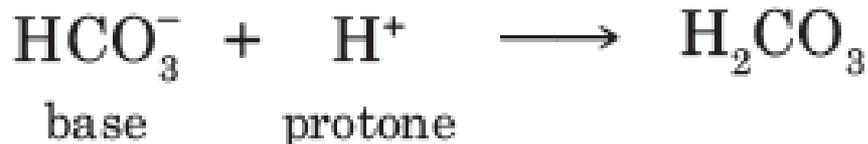
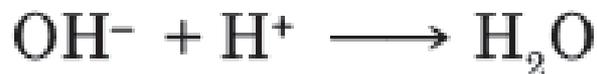
BASI

- ❑ Le basi, secondo **Arrhenius**, possono essere definite come quelle **sostanze che in soluzione acquosa liberano ioni idrossido (OH⁻), cioè fanno aumentare la concentrazione degli ioni idrossido nell'acqua.**

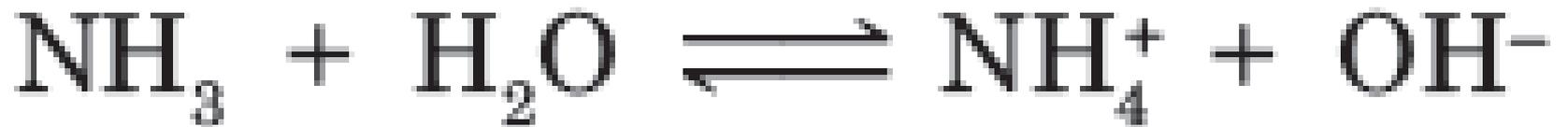


- ❑ Una definizione più generale delle basi è quella di **Brønsted**: **una base è una sostanza capace di accettare protoni.**

In accordo con questa definizione, le sostanze che producono ioni idrossido in soluzione sono basi, così come lo sono quelle come gli ioni bicarbonato, perché questi ioni sono liberi di accettare protoni (ioni idrogeno), come viene indicato dalle seguenti reazioni.



Le **basi forti** sono altamente ionizzate e hanno una grande tendenza ad attrarre protoni. L'ammoniaca (NH_3) è una base secondo la definizione di Brønsted perché accetta un protone dall'acqua o dagli acidi.



$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (l'alcol etilico) non è una base perché non accetta protoni, in quanto non è dissociato in acqua.



TABELLA 7.3 Basi comunemente usate

NaOH	Idrossido di sodio
NH ₃	Ammoniaca
KOH	Idrossido di potassio
Ca(OH) ₂	Idrossido di calcio
Mg(OH) ₂	Idrossido di magnesio



Autori vari

Elementi di chimica e biochimica

Edises Edizioni

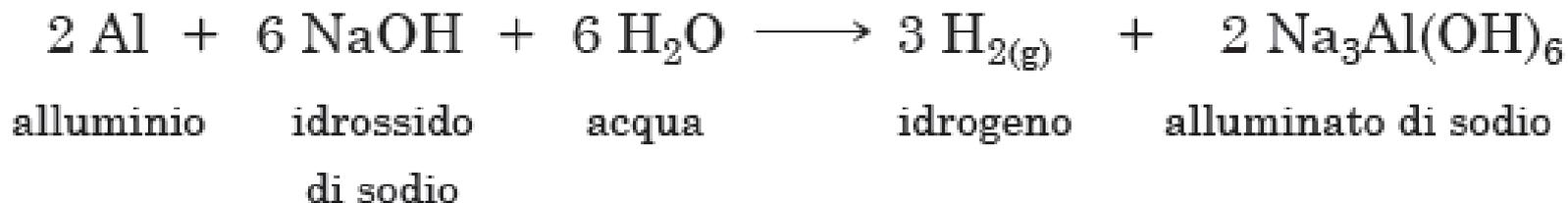


PROPRIETÀ DELLE BASI

- Le soluzioni di basi presentano un aspetto viscido e saponoso e hanno un gusto pungente e amaro. **Le basi neutralizzano gli acidi per formare sali e acqua**; ad esempio:



Le basi forti reagiscono con alcuni metalli e producono idrogeno gassoso, ad esempio:



ACIDI E BASI FORTI E DEBOLI

- Non tutti gli acidi o le basi in soluzione acquosa reagiscono completamente con l'acqua come nel caso di HCl o di NaOH.
- Alcuni composti, ad esempio, pur comportandosi da acidi, non cedono completamente i loro H⁺ all'acqua, rimanendo in soluzione in parte nella forma indissociata e in parte in quella dissociata; le due forme sono in equilibrio dinamico tra loro, come nell'esempio riportato di seguito.

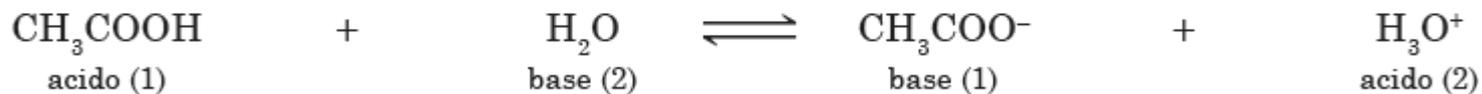
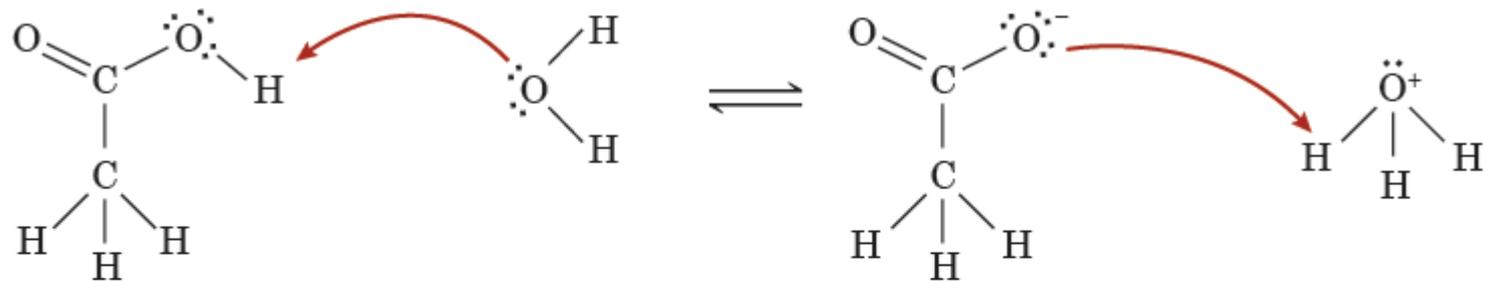
Per un generico acido (AH) in soluzione si ha:



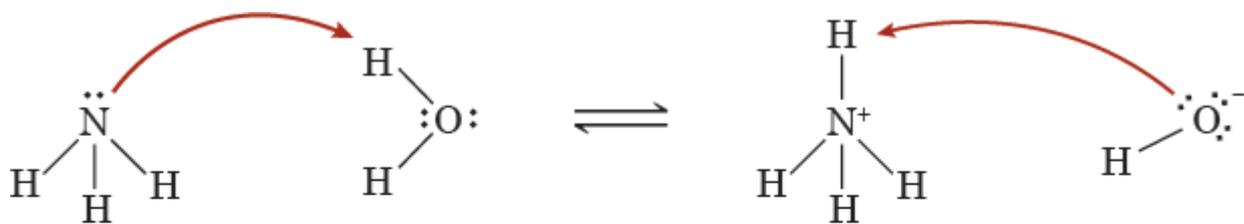
e la costante di equilibrio è:

$$K_{\text{eq}} = [\text{A}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{AH}]$$





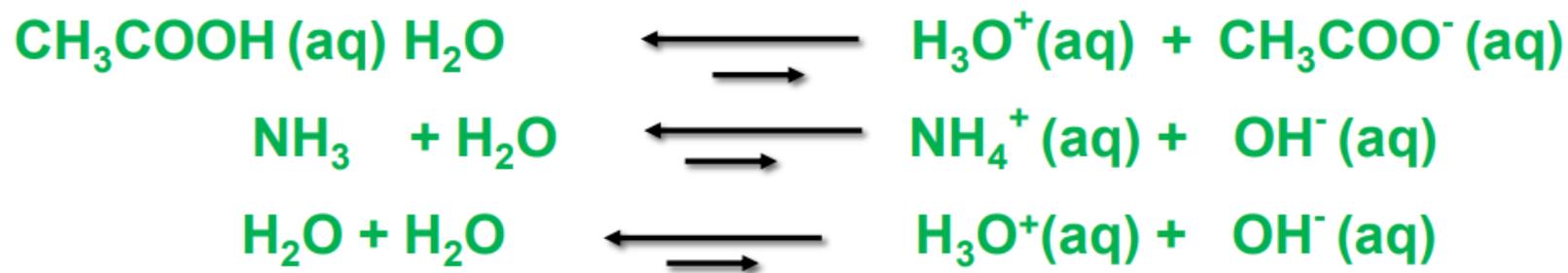
acido acetico \rightleftharpoons ione acetato



ammoniaca \rightleftharpoons ione ammonio



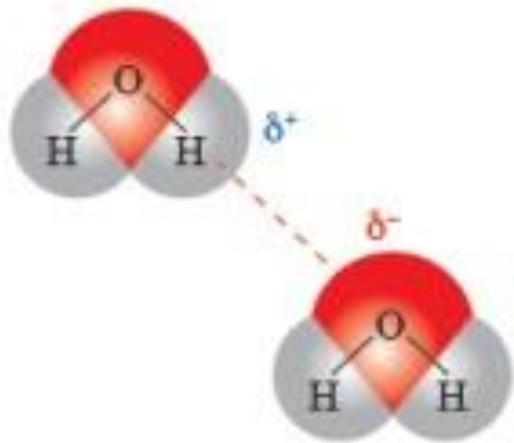
Esempi di elettroliti deboli in cui la dissociazione è solo parziale:



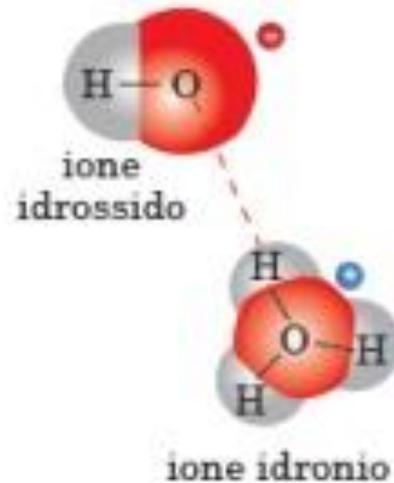
- Si definiscono **acidi o basi forti** quei composti che in soluzione acquosa reagiscono completamente con l'acqua ($K_{eq} \gg 1$) e **acidi o basi deboli** quei composti che in soluzione acquosa sono in equilibrio con la loro forma dissociata ($K_{eq} < 10^{-4}$); in tutti gli altri casi si parla di acidi o basi di media forza.
- Si ricordi, infine, che se si considera una coppia coniugata acido-base secondo Brønsted-Lowry si osserverà che **più l'acido è forte, più la base coniugata è debole e viceversa**. Ad esempio, l'acido cloridrico (HCl), un acido forte, ha una tendenza fortissima a cedere il suo protone ad una base (es. acqua) trasformandosi in ione Cl^- . Di conseguenza Cl^- (la base coniugata di HCl) avrà una tendenza bassissima a legarsi ad un protone, cioè a comportarsi da base.



IONIZZAZIONE DELL'ACQUA



molecole di acqua
legate da legame idrogeno



la formazione di ioni idrossido
e idronio da molecole
di acqua legate da legame idrogeno

Anche se l'acqua pura non conduce la corrente, determinazioni fisiche molto più accurate evidenziano che un piccolissimo numero di molecole nell'acqua pura è ionizzato. La reazione può essere scritta come segue:



o meglio, secondo la teoria di Brønsted-Lowry:



La costante di equilibrio della reazione

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,86 \times 10^{-16}$$

La concentrazione dell'acqua (peso molecolare 18) si può ritenere praticamente costante, poiché a 25°C solo una molecola di acqua ogni 10 milioni è ionizzata (si dissocia), ovvero è possibile trascurare la piccolissima quota di molecole di acqua ionizzate, per questo motivo la si può inglobare nella K_{eq} , assumendo che 1 l acqua = 1000 g.

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1000 \text{ g} / 18 = 55,5 \text{ mol/l}$$

dove la notazione [] indica la concentrazione in mol/l.

È possibile sostituire 55,5 mol/l nell'equazione e si ottiene:

$$K_{\text{w}} \text{ (prodotto ionico dell'acqua)} = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$$

da cui: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7}$

la concentrazione degli ioni idrogeno e degli ioni idrossido è identica, l'acqua pura si dice neutra.



pH

Il termine pH viene utilizzato per indicare qual è la concentrazione degli ioni H^+ in soluzione, cioè qual è la sua “acidità”.

Dal punto di vista matematico, il pH è definito come il logaritmo decimale (log) negativo della concentrazione degli ioni idrogeno, cioè

$$pH = -\log [H^+]$$

Il logaritmo di 10^{-2} è -2 e il logaritmo di 10^{-12} è -12 . Quindi una soluzione che ha $[H_3O^+] = 10^{-4}$ ha $pH = 4$; cioè

$$pH = -\log [H^+] = -\log 10^{-4} = -(-4) = 4$$

Un pH = 7 indica che la soluzione è neutra perché $[H^+] = [OH^-]$.

- **Valori di pH minori di 7 indicano che la soluzione è acida, tra 5 e 7 che la soluzione è debolmente acida, tra 2 e 5 che la soluzione è moderatamente acida, minori di 2 che la soluzione è fortemente acida.**
- **Valori di pH maggiori di 7 indicano che la soluzione è basica, compresi tra 7 e 9 che la soluzione è debolmente basica, tra 9 e 12 che la soluzione è moderatamente basica, maggiori di 12 che la soluzione è fortemente basica**



TABELLA 7.4 Concentrazioni dello ione idrogeno con corrispondenti valori di pH

Notazione decimale	Notazione scientifica	pH
1,0	$1,0 \times 10^0$	0,000
0,10	$1,0 \times 10^{-1}$	1,00
0,010	$1,0 \times 10^{-2}$	2,00
0,0010	$1,0 \times 10^{-3}$	3,00
0,000010	$1,0 \times 10^{-5}$	5,00
0,00000010	$1,0 \times 10^{-7}$	7,00
0,0000000010	$1,0 \times 10^{-9}$	9,00

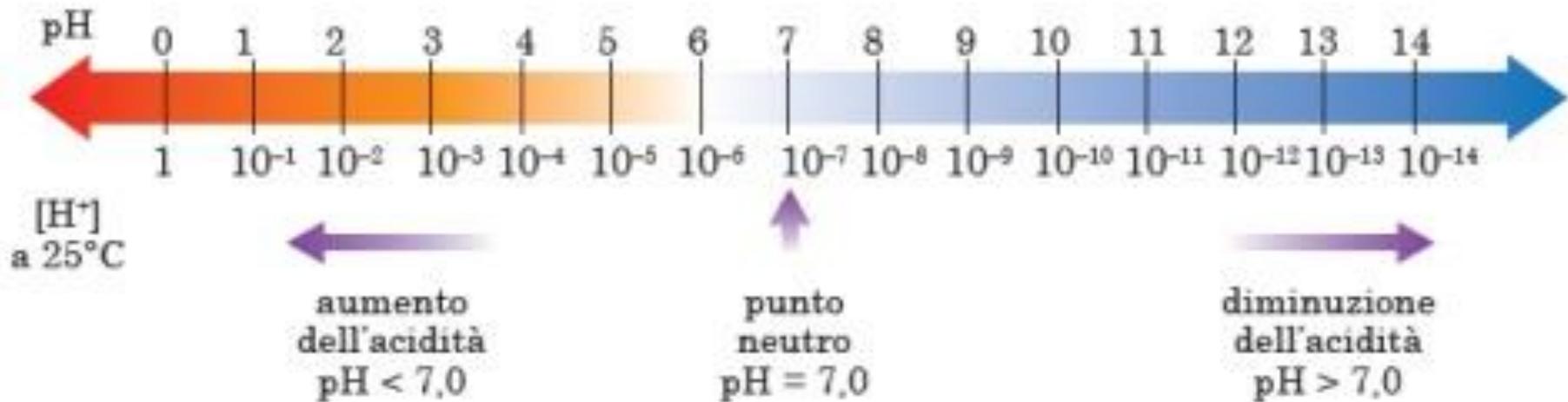


Autori vari

Elementi di chimica e biochimica

EdiSES Edizioni





- ❖ Il pH, oltre che essere calcolato come appena visto, può essere misurato sperimentalmente attraverso l'impiego di **metodi colorimetrici che prevedono l'uso di particolari cartine indicatrici (una delle più note è quella tornasole)** imbevute di sostanze che variano la loro colorazione al variare del valore di pH.
- ❖ Inoltre, il pH può essere misurato con maggior precisione utilizzando appositi strumenti, i **pHmetri**, basati su metodi potenziometrici.



TABELLA 7.5 Concentrazioni dello ione idrogeno con corrispondenti valori di pH

Liquido corporeo	Intervallo di pH	Sostanza liquida	Intervallo di pH
Sangue	7,35 – 7,45	Caffè	4,8 – 5,2
Succo gastrico	1,6 – 1,8	Uovo	7,6 – 8
Bile	7,8 – 8,6	Succo di limone	2,8 – 3,4
Urina	5,5 – 7,5	Latte	6,3 – 6,6
Saliva	6,5 – 7,4	Acqua potabile	6,5 – 8,0



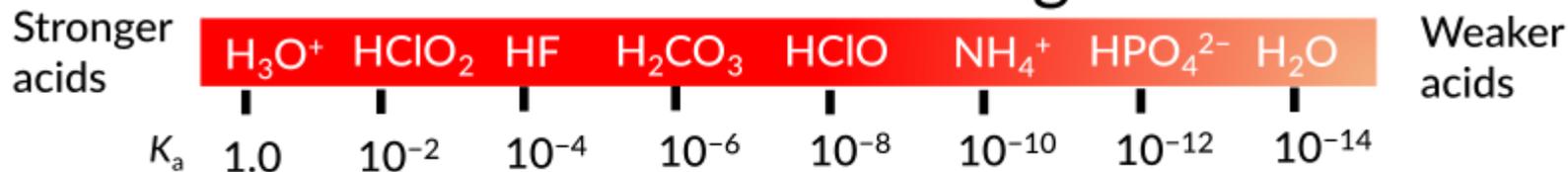
Autori vari

Elementi di chimica e biochimica

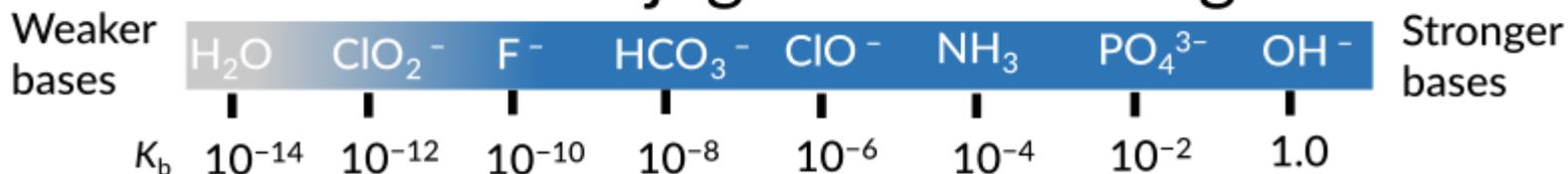
Edises Edizioni



Relative acid strength

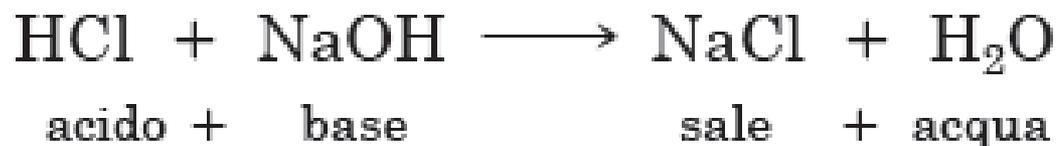


Relative conjugate base strength



SALI

I sali si formano per reazione di un acido con una base, ad esempio:



Questo tipo di reazione viene chiamata di **neutralizzazione**. Molti sali sono solubili in acqua (es. cloruro di sodio, NaCl), mentre altri sono classificati come poco solubili o insolubili (es. carbonato di calcio, CaCO₃).



PH DELLE SOLUZIONI ACQUOSE DEI SALI

- Come regola pratica si può ricordare, quindi, che un sale come l'acetato di sodio, derivante da un acido debole (CH_3COOH) e una base forte (NaOH), impartisce alla soluzione un carattere basico.



- quando un sale (es. cloruro d'ammonio, NH_4Cl) deriva da un acido forte (HCl) e una base debole (NH_3), interagisce con l'acqua formando una soluzione acida.



In generale, quindi, **il pH delle soluzioni acquose di sali dipende dalla forza relativa degli ioni che si liberano in soluzione.** Un sale come l'acetato d'ammonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), che in acqua libera lo ione acetato (una base) e lo ione ammonio (un acido), che hanno la stessa forza, non fa variare il pH neutro dell'acqua, che rimane quindi uguale a 7. Una soluzione del sale NH_4CN (cianuro d'ammonio), derivante da un acido debole come l'acido cianidrico (HCN) e una base medio-debole come l'ammoniaca (NH_3), sarà basica in quanto lo ione basico CN^- è più forte dello ione acido NH_4^+ , entrambi presenti in soluzione.



Poiché i sali possono essere considerati come il prodotto di reazioni di neutralizzazione possiamo anche classificare il loro comportamento in base all'acido e alla base da cui provengono

sale da acido forte-base forte

sz. neutra

sale da acido forte-base debole

sz. acida

sale da acido debole-base forte

sz. basica

sale da acido debole-base debole

{ sz. acida se $K_a > K_b$
sz. basica se $K_b > K_a$

Se entrambi gli ioni del sale sono i coniugati di una acido e di una base debole, la soluzione risulterà acida o basica a seconda se lo ione acido è più forte di quello basico (la base coniugata del catione è più debole dell'acido coniugato dell'anione) o viceversa.



SOLUZIONI TAMPONE

Tamponi

- Quando piccole quantità di acido o di base vengono aggiunte a una soluzione tampone, il pH non cambia in modo apprezzabile.
- Una soluzione tampone viene definita come una soluzione che resiste alle variazioni di pH dovute all'aggiunta di moderate quantità di acidi o di basi.
- Le soluzioni tampone o tamponi sono presenti nei liquidi biologici e sono responsabili del mantenimento del pH di questi liquidi a valori definiti.

Il pH normale del sangue è tra 7,35 e 7,45.

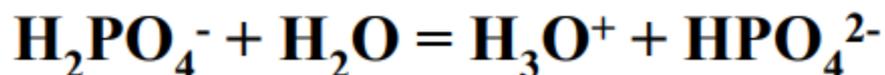
Anche una piccola variazione di questo pH può causare una condizione patologica. Quando il pH del sangue è minore di 7,35, la condizione viene chiamata acidosi; l'alcalosi, invece, è una condizione patologica in cui il pH del sangue è maggiore di 7,45.



Il pH dei fluidi dell'organismo, in particolare del sangue, è regolato attraverso un complesso meccanismo omeostatico.

Dal punto di vista chimico, ad esso concorrono principalmente tre sistemi tampone:

1. diidrogenofosfato - idrogenofosfato



2. acido carbonico - idrogenocarbonato (o bicarbonato)



3. proteine - anioni proteinato (proteina = H^+ + ione proteinato)

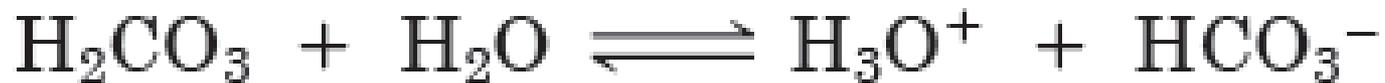
Il pH del sangue deve essere mantenuto entro limiti abbastanza rigidi. Il valore normale nel sangue arterioso è 7.4: già a valori inferiori a 7.35 e superiori a 7.45, i patologi parlano rispettivamente di *acidosi* e *alcalosi*.

**Valori di pH inferiori a 7 e superiori a 7.8
sono incompatibili con la vita.**

Un sistema tampone è costituito da un acido debole e un suo sale con una base forte oppure da una base debole e un suo sale con un acido forte.

Ci sono diversi sistemi tampone nei liquidi biologici;

acido carbonico (H_2CO_3 , un acido debole) e dal bicarbonato di sodio (NaHCO_3). In una soluzione acquosa contenente H_2CO_3 e NaHCO_3 si verifica il seguente equilibrio (lo ione Na^+ può essere trascurato):

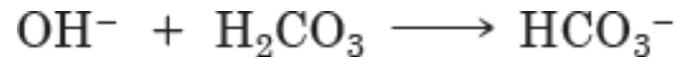


Si supponga che un acido, per esempio HCl, entri nel flusso sanguigno. L'acido cloridrico libera ioni H^+ che reagiscono con gli ioni HCO_3^- del sistema tampone, poiché in una reazione all'equilibrio, se si perturba il sistema, questo tenderà a reagire in modo da ripristinarlo. In questo caso l'aggiunta di HCl aumenta la concentrazione di ioni H^+ , ovvero di H_3O^+ , e quindi l'equilibrio viene alterato. Il sistema reagisce in modo da annullare le variazioni, ovvero si forma dell'altro acido (H_2CO_3 , la reazione si sposta verso sinistra) e la concentrazione di H^+ ritorna simile a quella iniziale (il valore di pH non cambia apprezzabilmente).

In pratica, gli ioni H^+ liberati dall'acido HCl verranno neutralizzati dalla base HCO_3^- (ione bicarbonato) secondo la reazione:



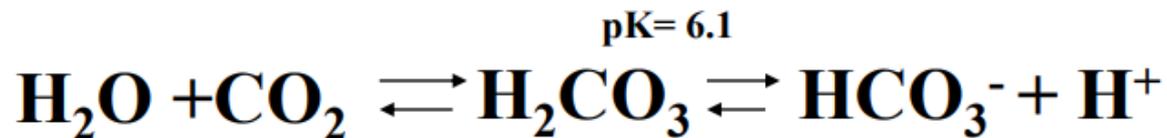
- ✓ **L'acido carbonico, H_2CO_3** , prodotto fa parte del sistema tampone ed è anche poco ionizzato, per cui si ha solo una piccolissima variazione del pH sanguigno. Gli ioni H^+ vengono prodotti nell'organismo umano in vari processi metabolici. Quando essi entrano nel circolo sanguigno, vengono rimossi da questa reazione o una analoga di altri sistemi tampone.
- In modo speculare, gli ioni **OH^-** liberati in soluzione da una base come l'idrossido di sodio, $NaOH$, reagiranno con l'acido carbonico H_2CO_3 del sistema tampone, che li neutralizzerà formando acqua e ione bicarbonato, HCO_3^- , secondo la reazione:



In definitiva, se un acido o una base viene aggiunto al sistema tampone, si formeranno i composti costituenti il tampone stesso (H_2CO_3 o HCO_3^-) e quindi il pH del sangue non varierà, perché il sistema tampone avrà eliminato gli ioni H^+ o OH^- in eccesso.



Lo ione HCO_3^- costituisce il sistema tampone più importante del sangue e si trova in una condizione di equilibrio dinamico, in risposta alle variazioni del pH e alla concentrazione di CO_2 nei vari tessuti umani.



Se si alcalinizza il pH nel sangue, H_2O e CO_2 reagiscono a dare H_2CO_3 che dissocia un H^+ e lo ione HCO_3^- acidificando il sangue

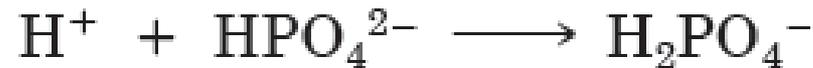
Se si abbassa il pH nel sangue, lo ione HCO_3^- si protona a dare H_2CO_3 che, in eccesso, si dissocia a dare $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

IMP!!! Il tampone acido carbonico bicarbonato tamponerebbe da pH 5.1 a pH 7.1 ma le concentrazioni di CO_2 e ione bicarbonato (HCO_3^-) nel nostro organismo sono tali da renderlo efficace a pH 7.4)



TAMPONE FOSFATO

Il principale tampone intracellulare è il sistema tampone fosfato, che è costituito da una **miscela di ioni monoidrogenofosfato (HPO_4^{2-}) e ioni diidrogenofosfato (H_2PO_4^-)**. Un eccesso di acido reagisce con gli ioni monoidrogenofosfato:



mentre un eccesso di base (OH^-) reagisce con gli ioni diidrogeno fosfato:



In ciascuno dei casi trattati *il pH non varia sensibilmente*.



CONCETTI CHIAVE

- Secondo la teoria di Brønsted un **acido** è un composto che può donare protoni, mentre una **base** è un composto che può accettare protoni (protone = H^+ = ione idrogeno).
- La concentrazione degli **ioni idrogeno (H^+)** è utilizzata per caratterizzare le soluzioni degli acidi.
- La concentrazione degli ioni idrossido (OH^-) è utilizzata per caratterizzare le soluzioni delle basi.
- La concentrazione degli ioni H^+ si esprime con il corrispondente valore del logaritmo negativo, chiamato **pH**.



•Il **pH di una soluzione** che contiene un acido o una base dipende da:

- 1) concentrazione di ioni H^+ (o OH^-) presenti in soluzione (dalla concentrazione di acido o base);
- 2) forza dell'acido o della base, ovvero tendenza a ionizzarsi in acqua (K_{eq}).

•Una **soluzione tampone** è una soluzione che non mostra apprezzabili variazioni di pH per aggiunta di piccole quantità di acidi forti o basi forti.

•Le **soluzioni tampone** contengono una coppia coniugata acido-base costituita da:

- 1) base debole (es. NH_3) e un suo sale con un acido forte (es. NH_4Cl);
- 2) acido debole (es. H_2CO_3) e un suo sale con una base forte (es. $NaHCO_3$).

