

Unità didattica 4.1

Acidi, basi, sali, pH, soluzioni tampone

- La teoria di Arrhenius. La teoria di Bronsted e Lowry. Cenni sulla teoria di Lewis. La reazione di autoprotolisi dell'acqua. La K_w . Il concetto di pH e pOH. Costanti di dissociazione, K_a e K_b .
- Acidi forti e acidi deboli, pK_a e pK_b .
- Indicatori di pH. Il pH di una soluzione di acido/base forte o di acido/base debole. Acidi poliprotici e basi poliprotiche. Forza relativa di un acido e di una base.
- Reazioni acido-base. Relazione tra la struttura chimica e la forza degli acidi.
- I sali, comportamento acido o basico dei sali in acqua, costante di idrolisi. Solubilità e pH, esempi di interesse biomedico: ossalato di calcio e fosfato di calcio e urato di sodio
- Soluzioni tampone, esempi di tamponi di acidi deboli e basi deboli. L'equazione di Henderson e Hasselbalch. Efficienza di un sistema tampone. L'equilibrio acido-base nei fluidi biologici: il tampone acido carbonico/bicarbonato, il tampone diidrogeno fosfato/ idrogenofosfato, le proteine come sistemi tampone. Il pH del sangue e i tamponi del sangue. L'importanza e la funzione dei tamponi in ambito biomedico.



Figura 9.1 Il tornasole (litmus) colora in rosso una sostanza acida e in blu una sostanza basica.

LA TEORIA DI ARRHENIUS

- ❖ Un **acido generico** (HA) è un composto in grado di dissociarsi in acqua, rilasciando idrogenioni o ioni H^+ secondo la reazione:



costante di dissociazione dell'acido K_a :

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

- ❖ Una **base generica** (BOH) è un composto in grado di dissociarsi, in soluzione acquosa, rilasciando ossidrioni o ioni OH^- secondo la reazione:



costante di dissociazione della base K_b :

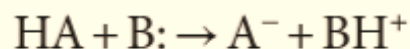
$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}$$

Dall'unione di un acido e di una base si ottiene un **sale** e acqua:

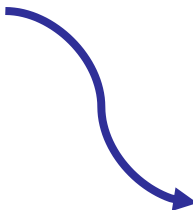
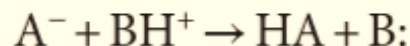


LA TEORIA DI BRØNSTED E LOWRY

- **acido** un composto in grado di rilasciare ioni H^+ in presenza di un altro composto in grado di accettarli;
- **base** un composto in grado di accettare e quindi legare ioni H^+ .



La reazione è reversibile e, se riscritta da destra verso sinistra, diventa:



In questa reazione BH^+ cede il protone, quindi è l'acido, mentre A^- lega il protone, quindi è una base. Diremo quindi che A^- è la **base coniugata di AH**, mentre BH^+ è l'**acido coniugato di B:**.

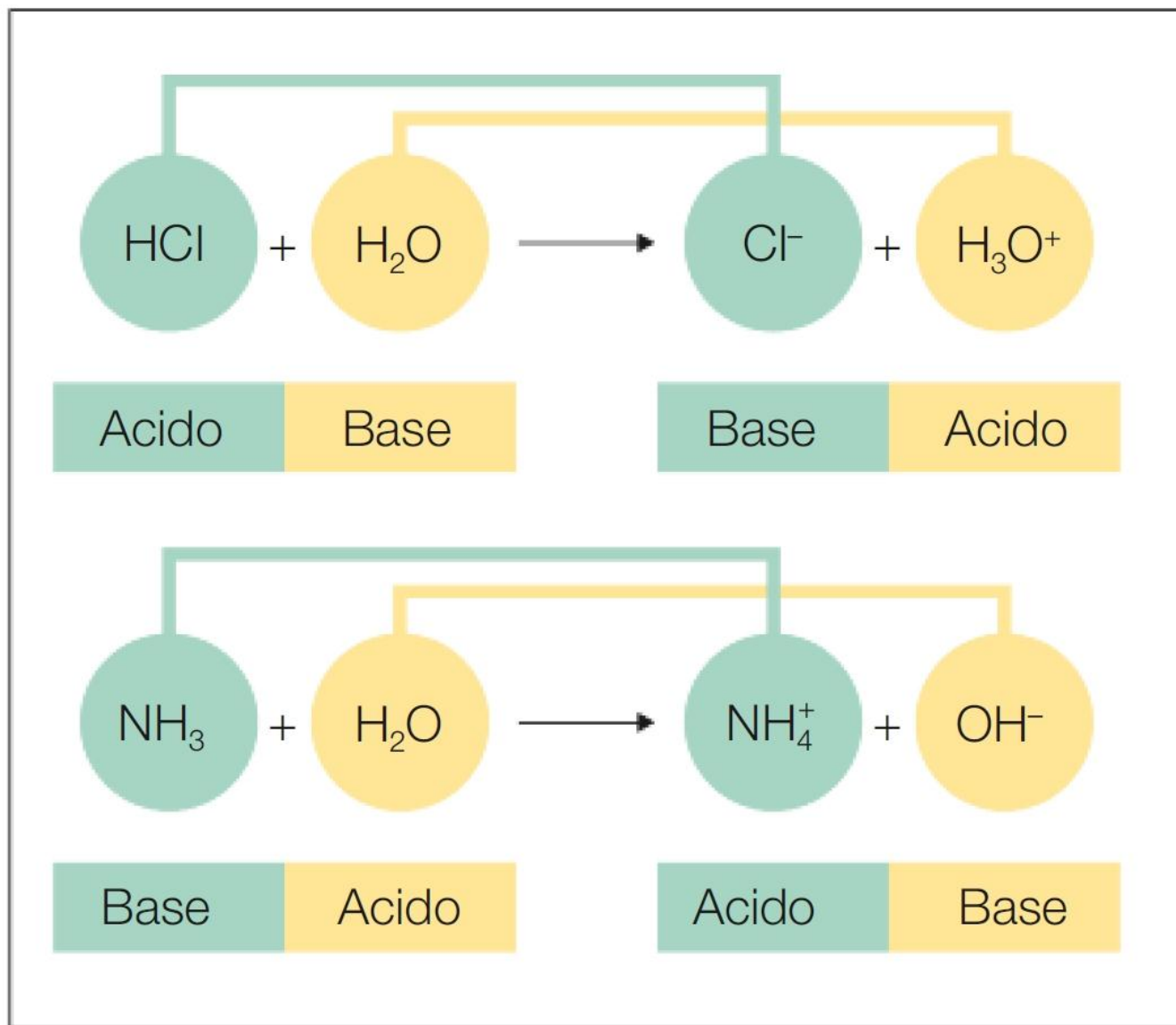


Figura 9.2 Esempi di coppie acido-base coniugati.

Tre sono le differenze principali tra la teoria di Brønsted-Lowry e quella di Arrhenius:

- la prima, come già detto, è che **lo ione H^+ non può esistere libero**: in soluzione acquosa esso sarà sempre legato all'acqua formando lo ione H_3O^+ , detto comunemente *idrogenione*, anche se il nome ufficiale dovrebbe essere *catione ossonio*;
- la seconda differenza, più rilevante dal punto di vista pratico, è che **un acido può essere tale solo in presenza di una base**, mentre nella teoria di Arrhenius gli acidi in presenza di basi reagivano formando un sale, con la conseguente scomparsa sia dell'acido sia della base;
- la terza differenza è che **a ogni acido corrisponde una base coniugata**, quindi i due concetti, acido e base, non sono più antitetici ma sono, per così dire, due facce di una sola medaglia. Come vedremo, quindi, un'unica costante di dissociazione permette di conoscere sia il comportamento di un acido sia quello della sua base coniugata.

CENNI SULLA TEORIA DI LEWIS

- ✓ un acido di Lewis è un accettore di coppie di elettroni
- ✓ una base di Lewis è un donatore di coppie di elettroni

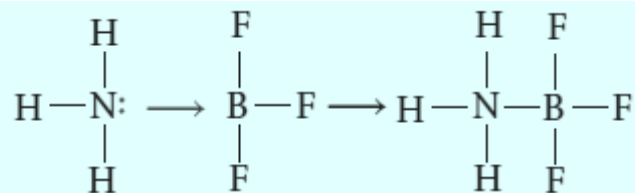
- Secondo questa definizione, sono acidi le specie chimiche che hanno un orbitale libero in grado di accettare coppie di elettroni. Le basi di Lewis, viceversa, sono in grado di condividere delle coppie di elettroni con gli acidi di Lewis. Il legame che si forma è chiamato **covalente coordinato** ed è dovuto a elettroni che provengono da un solo atomo, pertanto viene detto anche legame **covalente dativo**.
- Questa definizione più generale fa rientrare nella definizione di acidi e basi anche sostanze che non lo sono per le altre teorie. Un esempio sono gli ioni metallici. Per esempio, il Fe^{2+} , Ag^+ e Cu^{2+} sono considerati acidi in quanto possono accettare elettroni da specie basiche.

ESEMPI:



la reazione tra l'ammoniaca (NH₃), base di Lewis in quanto l'atomo di azoto ha un doppietto disponibile alla condivisione, e lo ione H⁺, acido di Lewis

reazione tra BF₃, acido di Lewis in quanto ha un orbitale vuoto nell'atomo di boro, ed NH₃, che si può rappresentare in questo modo:



LA REAZIONE DI AUTOPROLISI DELL'ACQUA



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 3,2 \cdot 10^{-18}$$

la concentrazione dell'acqua indissociata all'equilibrio è circa uguale alla concentrazione dell'acqua totale - cioè pari a 55,5 M - il suo valore può essere inglobato nella costante di equilibrio.

$$K_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

$$K_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}]^2 = 3,2 \cdot 10^{-18} \cdot (55,5)^2$$

$$K_{\text{w}} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

La costante K_{w} è detta **costante del prodotto ionico dell'acqua** e il suo valore, come risulta dai calcoli sopra riportati, è $1,0 \cdot 10^{-14}$ a 25 °C.

- se in una soluzione la **concentrazione di H_3O^+ è maggiore della concentrazione di OH^-** , la soluzione si dice **acida**;
- se la **concentrazione di OH^- è maggiore della concentrazione di H_3O^+** , la soluzione si dice **basica**;
- se **H_3O^+ e OH^- hanno la stessa concentrazione**, la soluzione si dice **neutra**.

pH e pOH

Si definisce quindi **pH il logaritmo negativo, in base 10, della concentrazione degli ioni H_3O^+ :**

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

ovvero il logaritmo del reciproco della concentrazione di idrogenioni:

$$\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Si noti che il **simbolo “p”** indica sempre **il logaritmo in base 10 cambiato di segno.**

Analogamente, si definisce **pOH il logaritmo negativo, in base 10, della concentrazione di OH^- :**

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

In una soluzione neutra, la concentrazione degli idrogenioni è uguale a quella degli ossidrioni, quindi dovremo avere:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

Infatti $10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$, che corrisponde al valore di K_w .

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w = 14$$

e nell'acqua pura $\text{pH} = \text{pOH} = 7$. Una **soluzione neutra** avrà quindi un **pH=7**.

- In una **soluzione acida** ($\text{H}_3\text{O}^+ > \text{OH}^-$) la concentrazione di H_3O^+ sarà maggiore di 10^{-7} , quindi si avrà un **pH<7**.
- In una **soluzione basica** ($\text{H}_3\text{O}^+ < \text{OH}^-$) la concentrazione di H_3O^+ sarà minore di 10^{-7} , quindi si avrà un **pH > 7**.

Figura 9.3 Intervallo dei valori di pH nelle soluzioni acide e basiche.

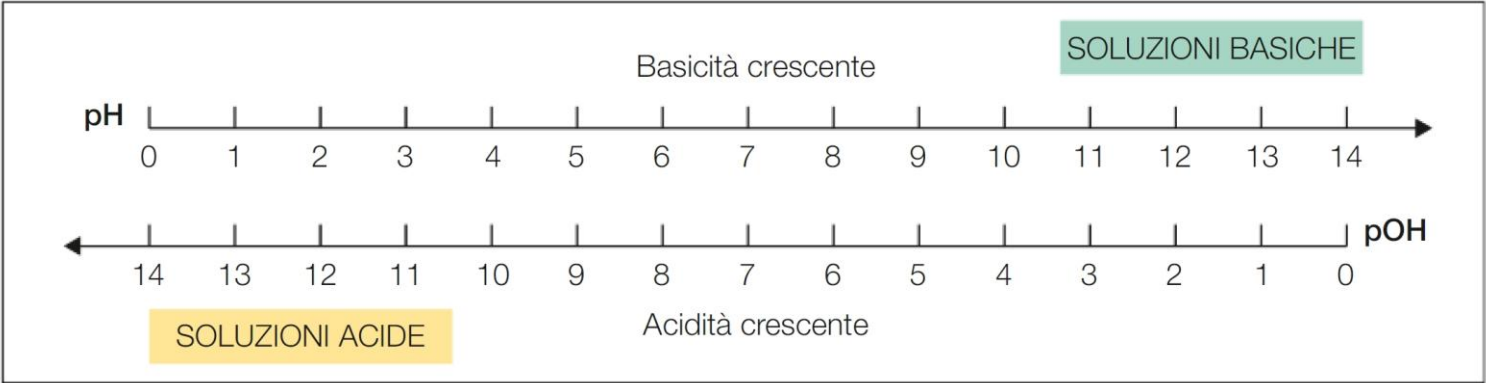


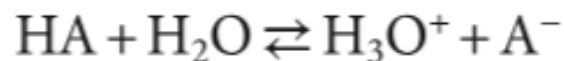
Tabella 9.1 Tabella di conversione tra le concentrazioni molari degli idrogenioni e i relativi valori di pH.

[H ₃ O ⁺]	10 ⁰	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷
pH	0	1	2	3	4	5	6	7

[H ₃ O ⁺]		10 ⁻⁸	10 ⁻⁹	10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹¹	10 ⁻¹²	10 ⁻¹³	10 ⁻¹⁴
pH		8	9	10	11	12	13	14

COSTANTI DI DISSOCIAZIONE, K_a e K_b

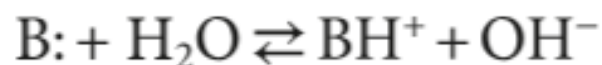
Per un acido:



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = K_a$$

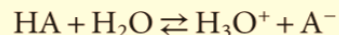
Per una base:



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B:}][\text{H}_2\text{O}]}$$

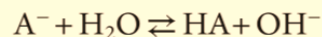
$$K_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B:}]} = K_b$$

Consideriamo nuovamente un acido generico HA in acqua:



L'acido si dissocia cedendo uno ione H^+ all'acqua e si trasforma nella sua base coniugata A^- .

Si consideri ora il comportamento in acqua di una base, ma utilizzando la base coniugata di HA:



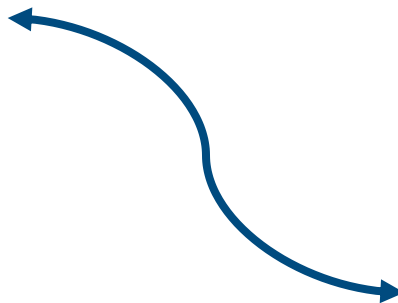
La base A^- strappa un H^+ all'acqua formando l'acido HA, e avrà una costante di dissociazione:

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

In entrambe le espressioni compaiono HA e A^- ; moltiplicando K_a per K_b e semplificando, si ottiene:

$$\begin{aligned} K_a K_b &= \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \cdot \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \\ &= [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w \end{aligned}$$

Secondo il modello di Brønsted e Lowry



cioè:

$$K_a K_b = K_w$$

Possiamo quindi concludere che **il prodotto tra la costante di dissociazione di un acido e la costante di dissociazione della sua base coniugata è uguale al prodotto ionico dell'acqua.**

In pratica, conoscendo la K_b è immediatamente possibile conoscere il valore della K_a dell'acido coniugato, e viceversa.

ACIDI FORTI E ACIDI DEBOLI, pK_a E pK_b

La forza di un acido ci indica la tendenza dell'acido a cedere il suo protone.

- In generale si considera **forte** un acido che ha una **costante di dissociazione acida (K_a)** maggiore di 10^{-2} . In soluzione diluita, **questi acidi sono completamente dissociati**.
- Definiamo invece **acido debole** un acido che, anche in **soluzione diluita, non è completamente dissociato**

Tabella 9.2 Acidi forti.

Nome	Formula
Acido cloridrico	HCl
Acido bromidrico	HBr
Acido iodidrico	HI
Acido perclorico	HClO ₄
Acido nitrico	HNO ₃

Tabella 9.3 Acidi deboli.

Nome	Formula	K_a (a 25 °C)	K_b (a 25 °C)
Acido fluoridrico	HF	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-11}$
Acido acetilsalicilico	$\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-11}$
Acido formico	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-11}$
Acido lattico	$\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-11}$
Acido benzoico	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$
Acido acetico	CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-10}$
Acido cianidrico	HCN	$4,9 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Ione ammonio	NH_4^+	$5,6 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$

- A determinare il valore della costante di dissociazione sarà la stabilità relativa della forma indissociata, l'acido HA, e quella della forma dissociata, la base coniugata A".

IL CALCOLO DEL PH DI UNA SOLUZIONE DI ACIDO FORTE O DI ACIDO DEBOLE

- ❑ Il **pH di una soluzione di un acido forte** si calcola facilmente: la **concentrazione di idrogenioni in soluzione è uguale alla concentrazione dell'acido**, dato che tutto l'acido aggiunto alla soluzione libera i suoi idrogenioni. In realtà, in soluzione ci sono anche gli idrogenioni provenienti dalla dissociazione dell'acqua, ma la loro concentrazione sarà di norma trascurabile, a meno che l'acido non sia molto diluito, a una concentrazione inferiore a 10^{-6} M.
- ❑ Il **pH per la soluzione di una base forte (un idrossido)**: la **concentrazione di ioni OH^- è uguale alla concentrazione della base**; trovato il pOH, si determina il pH dalla relazione
$$pH + pOH = pK_w = 14.$$

Il pH di una soluzione di un acido o di una base debole è invece più complesso da calcolare

Tabella 9.4 Acidi poliprotici.

Nome	Formula	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
Acido solforico	H_2SO_4	Molto grande	$1,2 \cdot 10^{-2}$	
Acido solforoso	H_2SO_3	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	
Acido solfidrico	H_2S	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$\sim 1,0 \cdot 10^{-15}$	
Acido carbonico (*)	H_2CO_3	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	
Acido fosforico	H_3PO_4	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$3,6 \cdot 10^{-13}$

(*) La K_{a1} dell'acido carbonico in realtà si riferisce all'equilibrio $CO_2 + 2 H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+$ (vedi paragrafo 8.7).

ELETTROLITI ANFOTERI: composti che, in funzione del pH della soluzione, possono comportarsi sia da acidi sia da basi.

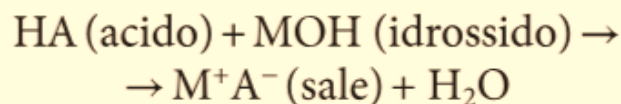
Il più comune **elettrolita anfotero è l'acqua** che può sia acquistare idrogenioni dagli acidi sia cedere idrogenioni alle basi.

ESEMPIO:

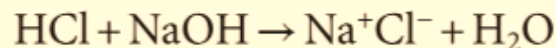


REAZIONI ACIDO-BASE

Secondo la **teoria di Arrhenius**, un **sale** è il composto che si ottiene dalla reazione di un acido con una base. Questa definizione deriva dal fatto che tale teoria considera le basi, cioè gli idrossidi, come composti che possono rilasciare un gruppo OH^- , e facendo reagire un acido con un idrossido si ottiene appunto un sale e acqua:



Esempio



Con la **teoria di Brønsted-Lowry** le basi non sono più solo gli idrossidi, anzi sono strettamente correlate agli acidi nella coppia acido-base coniugata, quindi la vecchia definizione di sali non può più essere valida.

sali come composti in cui gli idrogenioni di un acido sono stati sostituiti da qualunque altro ione positivo.

IL pH DELLE SOLUZIONI SALINE

Tabella 9.5 Soluzioni saline e loro pH.

Sale	Caratteristiche del catione	Caratteristiche dell'anione	pH della soluzione
NaCl	Na^+ , ione né acido né basico (metallo M^+)	Cl^- , base coniugata di acido forte	Neutro
NH_4Cl	NH_4^+ , acido coniugato di base debole	Cl^- , base coniugata di acido forte	Acido
NaHCO_3	Na^+ , ione né acido né basico (metallo M^+)	HCO_3^- , ione bicarbonato: base coniugata di un acido debole	Basico
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	NH_4^+ , acido coniugato di base debole: acido con $K_a 5,6 \cdot 10^{-10}$	CH_3COO^- , ione acetato: base coniugata di un acido debole	Neutro (perché NH_4^+ è un acido della stessa forza della base CH_3COO^-)

Il pH della soluzione risulterà neutra, acida o basica a seconda delle caratteristiche degli ioni in cui si dissocia il sale stesso.

- Le soluzioni di sali che contengono lo **ione di un metallo alcalino** e la **base coniugata di un acido debole** possono essere **basiche**.
- Le soluzioni di sali che contengono come **ione positivo l'acido coniugato di una base debole**, abbinato alla base coniugata di un acido forte, possono essere **acide**.
- Le soluzioni di sali che contengono uno **ione di un metallo alcalino** e la **base coniugata di un acido forte** sono **neutre**.

Le reazioni acido-base in medicina: gli antiacidi

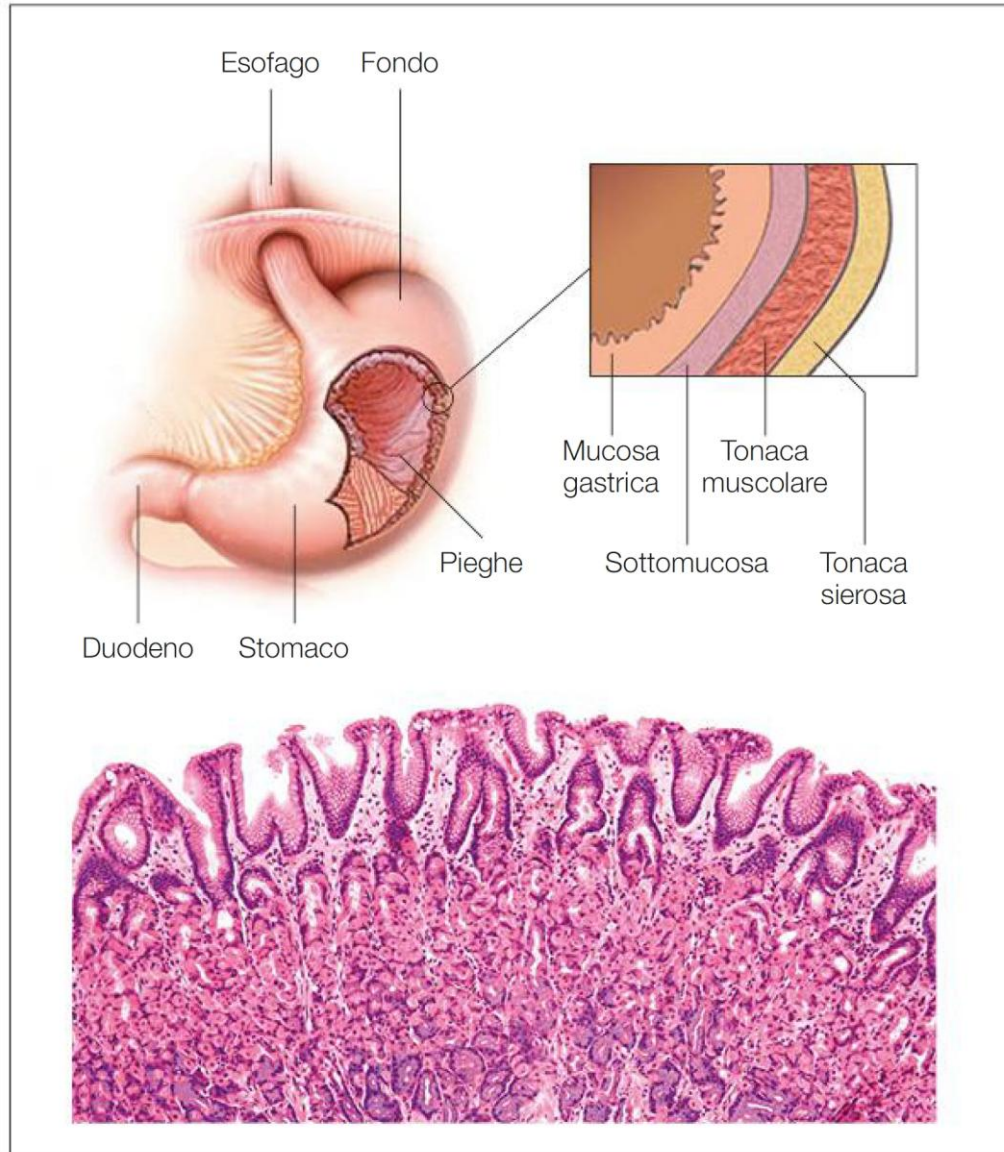
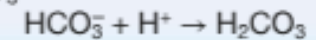


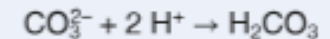
Figura 9.4 Stomaco e mucosa gastrica (in basso).

Tabella 9.6 Meccanismo d'azione dei principi attivi contenuti in alcuni antiacidi da banco.

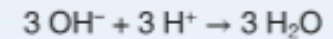
Bicarbonato di sodio



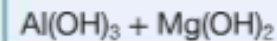
Carbonato di calcio



Idrossido di alluminio

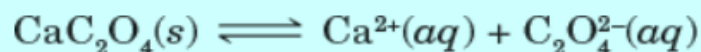


Idrossido di alluminio + idrossido di magnesio



La **solubilità** di un composto ionico in acqua può essere influenzata in modo significativo dal **pH** della soluzione. In particolare, composti poco solubili, come **ossalato di calcio** (CaC_2O_4) e **fosfato di calcio** ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), assumono un ruolo rilevante in ambito biomedico per la loro tendenza a **precipitare nei tessuti** o nei liquidi biologici in condizioni di pH alterato.

L'**ossalato di calcio**, responsabile della formazione dei calcoli renali più comuni, è poco solubile in acqua, ma la sua solubilità **aumenta in ambiente acido**. In soluzione acquosa, il sale si dissocia secondo l'equilibrio:



In presenza di un eccesso di ioni H_3O^+ , l'anione ossalato viene protonato ad **acido ossalico** ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), riducendo così la concentrazione di $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ libero in soluzione. Per il principio di Le Chatelier, questo provoca uno spostamento dell'equilibrio verso destra e quindi una **maggiore solubilizzazione** del sale. Al contrario, un **pH alcalino** favorisce la deprotonazione dell'acido ossalico e, di conseguenza, la **precipitazione** del sale come CaC_2O_4 solido.

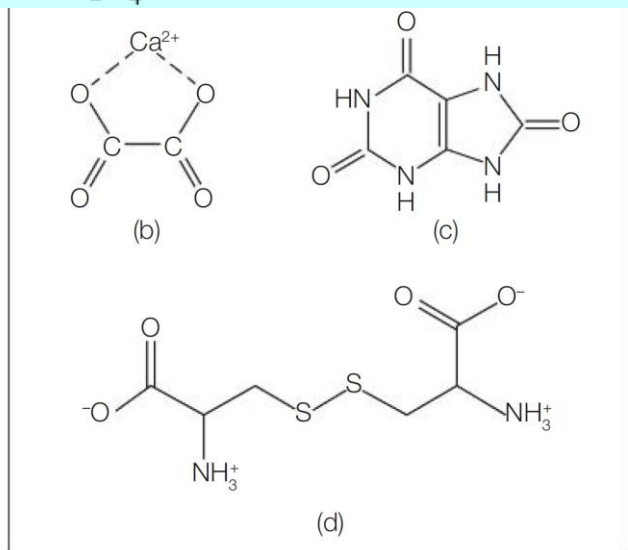
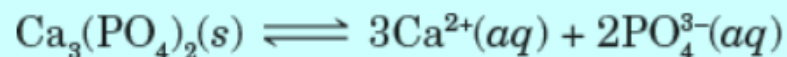


Figura 9.6 (a) Calcoli di ossalato di calcio. Formule di struttura dell'ossalato di calcio (b), dell'acido urico (c) e della cistina (d).

Un comportamento simile si osserva per il **fosfato di calcio**, un costituente essenziale di ossa e denti, che può tuttavia precipitare anche in tessuti molli quando le condizioni fisiologiche sono alterate. La sua dissociazione avviene secondo:



Il pH incide fortemente sulla forma predominante dell'anione fosfato in soluzione: a **pH basso**, l'equilibrio acido-base tra PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} e H_2PO_4^- è spostato verso le specie protonate, riducendo la concentrazione di PO_4^{3-} disponibile per la precipitazione del sale. Pertanto, il **fosfato di calcio è più solubile in ambiente acido**. In ambiente basico, invece, la maggiore presenza di PO_4^{3-} favorisce la formazione di precipitato.

Dal punto di vista clinico, la comprensione del legame tra **pH e solubilità** di sali poco solubili come CaC_2O_4 e $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ è fondamentale per la prevenzione e il trattamento di condizioni patologiche come **litiasi renale**, **calcificazioni tissutali** e **decalcificazione ossea** (condizione riscontrabile nell'osteoporosi o nell'osteomalacia). Il controllo del pH urinario, ad esempio, è una strategia terapeutica adottata per modulare la solubilità dei sali di calcio e prevenirne la precipitazione.

Un esempio di equilibrio di solubilità influenzato dal pH è rappresentato dall'**urato di sodio (urato monosodico)**: $\text{NaUr(s)} \rightleftharpoons \text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{Ur}^- (\text{aq})$

Lo ione urato deriva dalla dissociazione dell'acido urico secondo l'equilibrio:
 $\text{HUr (aq)} \rightleftharpoons \text{H}^+ (\text{aq}) + \text{Ur}^- (\text{aq})$

In **ambiente acido** l'equilibrio è spostato verso la forma indissociata dell'acido urico, con conseguente diminuzione della concentrazione dello ione urato in soluzione. **All'aumentare del pH** aumenta invece la concentrazione di Ur^- e, quando il prodotto ionico supera il prodotto di solubilità, può verificarsi la precipitazione dell'urato di sodio (urato monosodico).

In clinica: La deposizione di cristalli di urato monosodico nelle articolazioni è responsabile della **gotta**, una delle principali manifestazioni cliniche associate all'alterazione di questo equilibrio di solubilità.

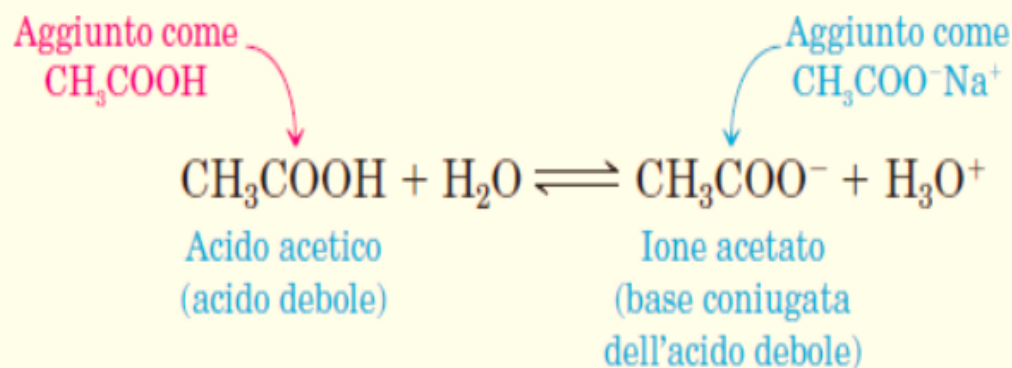
Un comportamento complementare si osserva nella **formazione dei calcoli renali** di acido urico. In questo caso è la forma indissociata dell'acido urico (HUr), e non il sale sodico, a essere poco solubile: di conseguenza, la precipitazione è favorita nelle urine acide, mentre l'alcalinizzazione ne aumenta la solubilità

SOLUZIONI TAMPONE

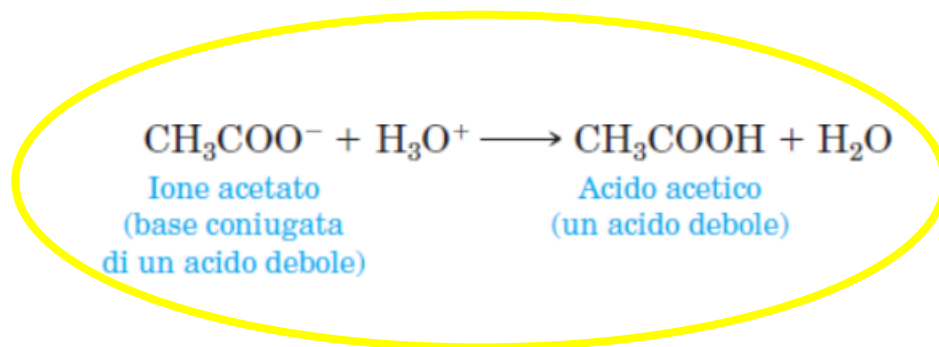
- ❖ il pH all'interno e all'esterno delle cellule deve essere accuratamente controllato e le eventuali variazioni devono essere mantenute entro limiti molto ristretti; in particolare, **il pH del sangue è mantenuto su valori comprese tra 7,35 e 7,45.**
- ❖ Per impedire che il pH cambi nel corso delle reazioni si utilizzano delle soluzioni che, sfruttando il principio dell'equilibrio mobile nella dissociazione di un acido debole, si oppongono alle variazioni di pH: queste soluzioni sono dette ***soluzioni tampone***.

Si definisce soluzione tampone una soluzione in grado di mantenere costante il pH per piccole aggiunte di acidi o di basi.

I tamponi più comuni contengono circa la stessa quantità molare di un acido debole e di un suo sale. In altre parole, essi sono composti da quantità circa uguali di un acido debole e della sua base coniugata. Per esempio, se si sciolgono 1.0 moli di acido acetico (un acido debole) e 1.0 moli della sua base coniugata (sotto forma di CH_3COONa , acetato di sodio) in 1.0 L di acqua, si ha una buona soluzione tampone. L'equilibrio di questa soluzione tampone è:

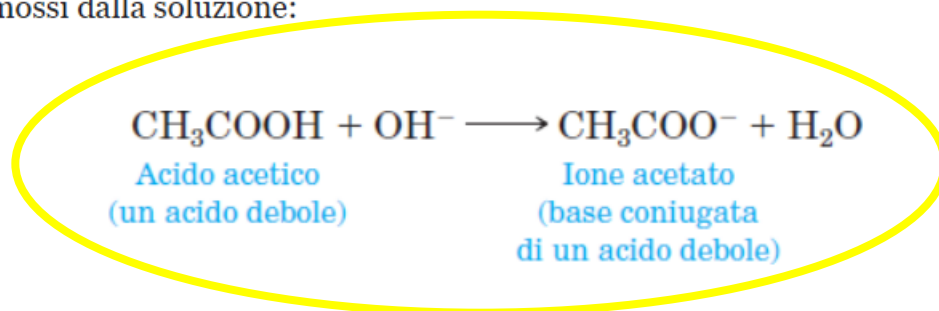


Un tampone resiste alle modifiche del pH dovute all'aggiunta di piccole quantità di acido o di base. Per capire come ciò avviene, si userà come esempio un tampone acido acetico-acetato di sodio. Se un acido forte come HCl viene aggiunto a questa soluzione tampone, gli ioni H_3O^+ aggiunti reagiscono con gli ioni CH_3COO^- e vengono rimossi dalla soluzione.



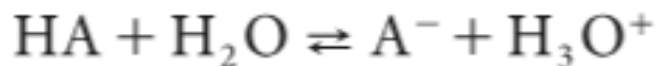
C'è un leggero aumento della concentrazione di CH_3COOH e una leggera diminuzione della concentrazione di CH_3COO^- , ma non c'è nessun cambiamento ragguardevole di pH. Diciamo che questa soluzione è tamponata perché resiste al cambiamento di pH in seguito all'aggiunta di piccole quantità di un acido forte.

Se NaOH o un'altra base forte è aggiunta alla soluzione tampone, gli ioni OH^- aggiunti reagiscono con le molecole di CH_3COOH e sono rimossi dalla soluzione:



Qui c'è una leggera diminuzione della concentrazione di CH_3COOH così come un lieve aumento della concentrazione di CH_3COO^- , ma, di nuovo, non vi è nessun cambiamento di pH apprezzabile.

Una soluzione tampone sfrutta le proprietà dell'equilibrio di dissociazione di un acido, ed è formata da un acido debole HA e da un sale della sua base coniugata A⁻:



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

$$\frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_a} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

equazione di Henderson-Hasselbalch

mette in relazione il pH di una soluzione con il pKa dell'acido debole e con il rapporto tra la forma dissociata (la base coniugata) e quella indissociata dell'acido.

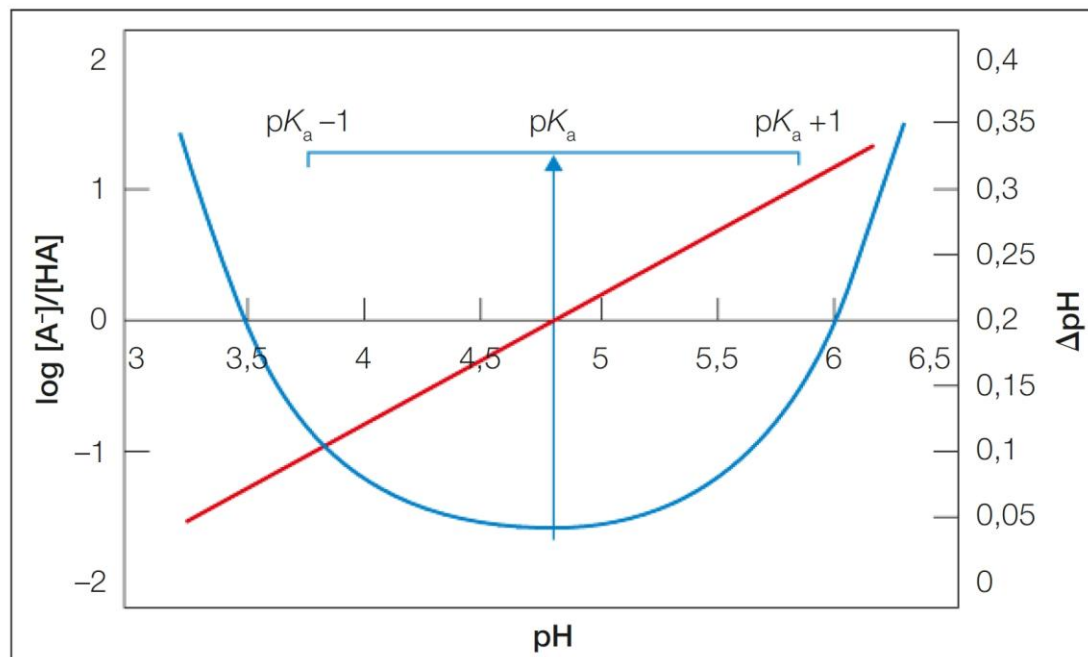


Figura 9.7 Effetto del rapporto $[A^-]/[HA]$ sul potere tampone di una soluzione 100 mM di acido acetico/acetato di sodio ($pK_a = 4,74$). Sull'asse a sinistra è indicato il logaritmo del rapporto $[A^-]/[HA]$ (linea rossa), mentre sull'asse a destra (linea blu) è indicata la variazione di pH per l'aggiunta di una base forte alla concentrazione finale 3 mM.

Dall'equazione di Henderson-Hasselbalch si ricava che una soluzione formata da una coppia acido debole/base coniugata **ha il massimo potere tampone quando la concentrazione della base coniugata è uguale a quella dell'acido debole, e questo avviene quando il pH della soluzione è uguale al pK dell'acido (Figura 9.7).**

EFFICIENZA DI UN TAMPONE

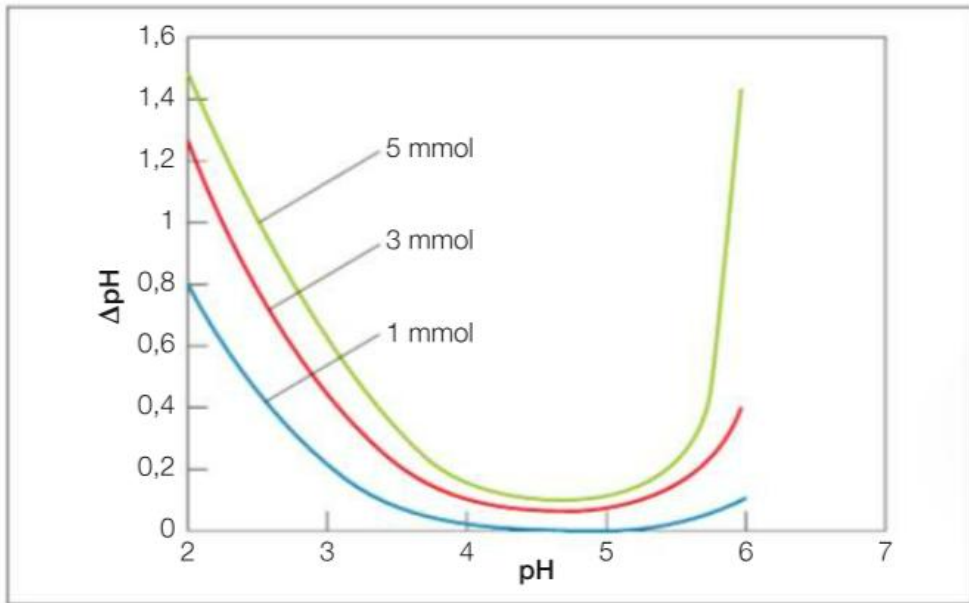


Figura 9.8 Variazioni del pH di una soluzione tampone 100 mM di acido acetico/acetato di sodio in seguito all'aggiunta di una base forte in concentrazioni crescenti.

In pratica, quindi, per realizzare una soluzione tampone funzionante è necessario conoscere due parametri:

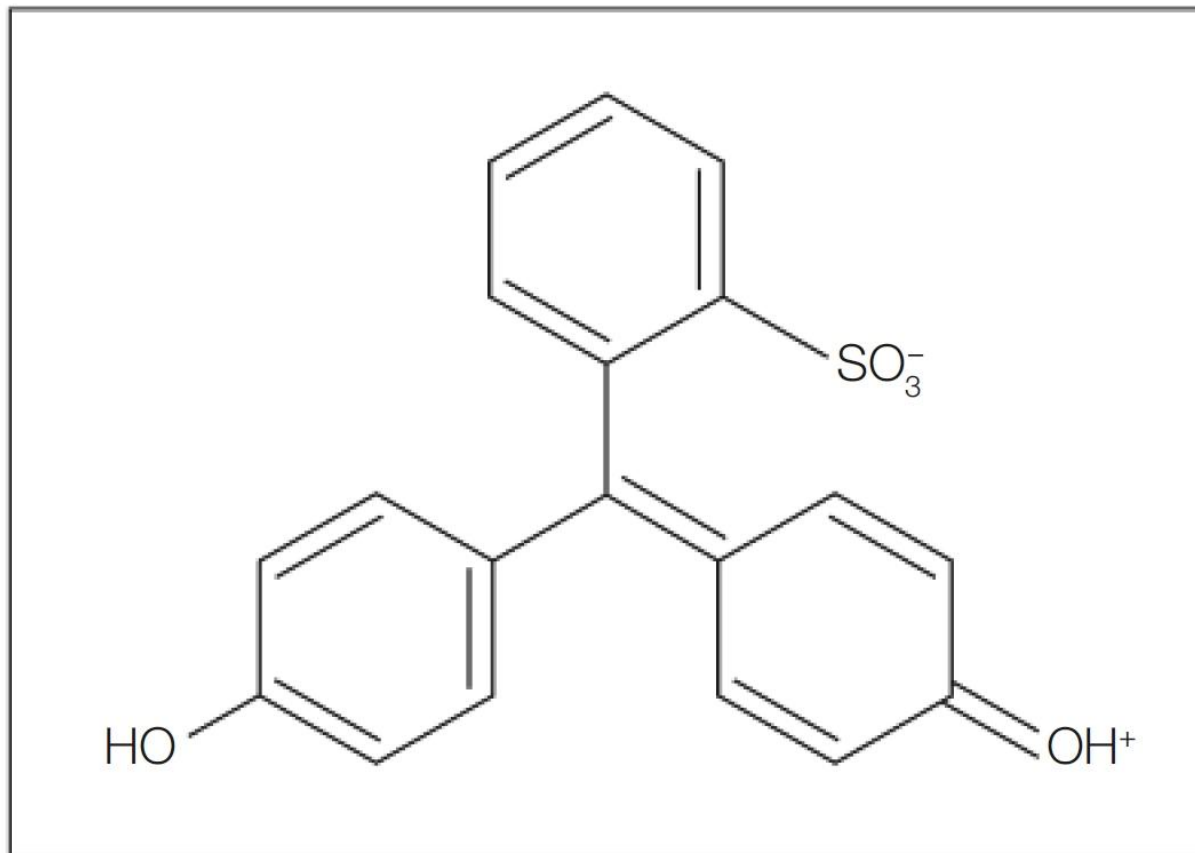
- il pH al quale deve funzionare il tampone;
- la quantità di acido o base che verrà aggiunta alla soluzione.

All'aumentare della quantità di base aggiunta, l'intervallo di pH in cui il tampone riesce a essere efficace si fa via via più ristretto.

la quantità di acido o base aggiunto deve essere inferiore al 5% della concentrazione del tampone

gli indicatori di pH sono acidi o basi deboli, la cui molecola in forma indissociata e dissociata assume colori diversi.

Figura 9.9 Formula di struttura del rosso fenolo, un comune indicatore di pH.



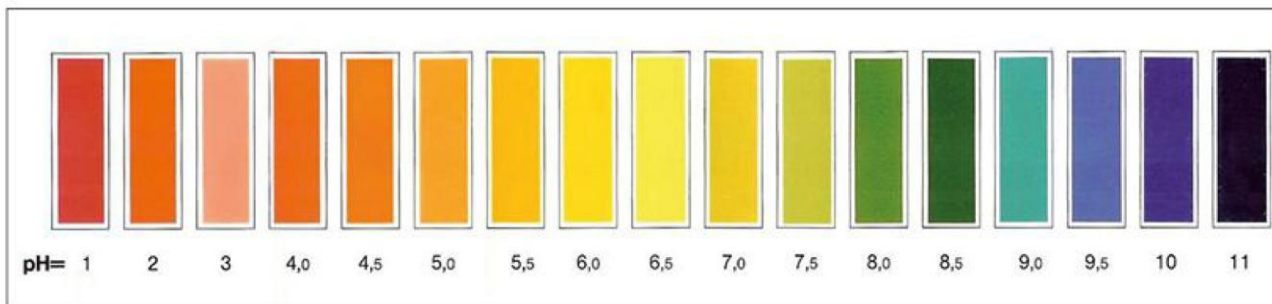


Figura 9.10 La cartina imbevuta di indicatore universale assume colori diversi a seconda del pH.

Tabella 9.7 Intervalli di viraggio e variazioni di colore di alcuni indicatori di pH(*).

Indicatore	pK_a	Campo di pH del viraggio	Colore della forma acida		Colore della forma basica
Blu timolo	1,7	1,2 ÷ 2,8	Rosso		Giallo
Metilarancio	3,4	3,2 ÷ 4,4	Rosso		Giallo
Blu bromofenolo	3,9	3,0 ÷ 4,6	Giallo		Blu
Verde bromocresolo	4,7	3,8 ÷ 5,4	Giallo		Blu
Rosso metile	5,0	4,8 ÷ 6,0	Rosso		Giallo
Tornasole	6,5	5,0 ÷ 8,0	Rosso		Blu
Blu bromotimolo	7,1	6,0 ÷ 7,6	Giallo		Blu
Rosso fenolo	7,7	6,6 ÷ 8,0	Giallo		Rosso
Blu timolo	8,9	8,0 ÷ 9,6	Giallo		Blu
Fenolftaleina	9,4	8,2 ÷ 10,0	Incolore		Rosa
Giallo alizarina R	11,2	10,1 ÷ 12,0	Giallo		Rosso
Alizarina	11,7	11,0 ÷ 12,4	Rosso		Violetto

(*) Il colore delle forme acide e basiche costituisce solo una rappresentazione simbolica del colore effettivo.

I TAMPONI NEL SANGUE

Il pH nel sangue deve essere sempre mantenuto entro limiti molto stretti, 7,35-7,45, valori che corrispondono a una concentrazione di idrogenioni compresa tra 35 nmol/L (pH 7,45, infatti $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,45}$ mol/L = 35 nmol/L) e 45 nmol/L (pH 7,35).

Se non viene rispettato tale range, si possono manifestare:

- ✓ **coma acidotico**, se $\text{pH} < 7,0$;
- ✓ **tetania alcalotica**, se $\text{pH} > 7,5$.

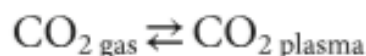
Valori di pH inferiori a 6,9 e superiori a 7,6 sono incompatibili con la vita.

Il plasma sanguigno costituisce un sistema tampone misto, in cui i tamponi principali sono:

- **tampone bicarbonato**, $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$;
- **tampone fosfato**, $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$;
- **tampone proteina/proteinato** (l'anione proteinato è la base coniugata che si ottiene dalla ionizzazione di una proteina).

TAMPONE BICARBONATO

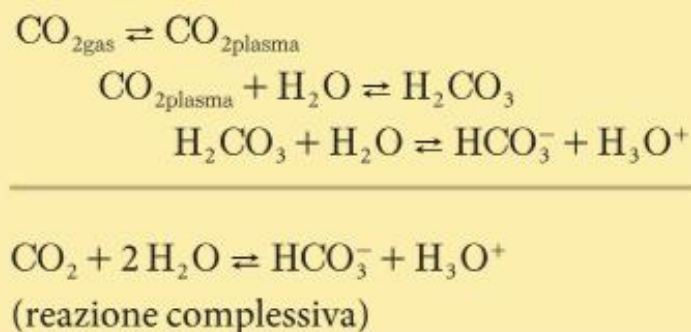
Il CO_2 si scioglie in acqua e, come per tutti i gas, la sua concentrazione in soluzione è proporzionale alla pressione parziale del gas. La concentrazione di diossido di carbonio nel plasma si può quindi calcolare tenendo conto della pressione alveolare del CO_2 e del coefficiente di solubilità:



dove:

$$[\text{CO}_2]_{\text{plasma}} = p\text{CO}_2 \cdot \text{coefficiente di solubilità (k)}$$

In acqua il CO_2 reagisce formando acido carbonico, che a sua volta si dissocia dando luogo a equilibri multipli (paragrafo 8.7), che possiamo sommare per ottenere la reazione complessiva:



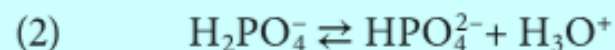
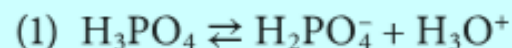
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{k p\text{CO}_2}$$

$$\begin{aligned} [\text{CO}_2]_{\text{plasma}} &= p\text{CO}_2 \cdot \text{coefficiente di solubilità (k)} = \\ &= 5,3 \text{ kPa} \cdot 0,227 \text{ mmoli/L} \cdot \text{kPa} = 1,2 \text{ mM} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 6,1 + \log \frac{24}{1,2} = 6,1 + 1,3 = 7,40$$

TAMPONE FOSFATO E PROTEINA/PROTEINATO

Lo ione fosfato ha una bassa concentrazione nel sangue (circa 1,5 mM) e il suo effetto tampone è pertanto meno rilevante di quello del CO_2 e delle proteine. Gli equilibri di dissociazione dell'acido fosforico, trascurando ancora una volta l'acqua, sono i seguenti:



I tre pK_a a 37 °C sono rispettivamente: $\text{pK}_{a1} = 2,5$; $\text{pK}_{a2} = 7,1$; $\text{pK}_{a3} = 12$.

I principali tamponi proteici del sangue, ovvero i tamponi proteina/proteinato, sono rappresentati dall'albumina plasmatica (tampone extracellulare) e soprattutto dall'**emoglobina (Hb)**, la proteina contenuta nei globuli rossi e capace di combinarsi reversibilmente con l'ossigeno.

il tampone fosfato nel sangue è effettivamente costituito dalla sola coppia $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$; le altre specie presentano invece una concentrazione trascurabile.

L'EMOGLOBINA COME TAMPONE

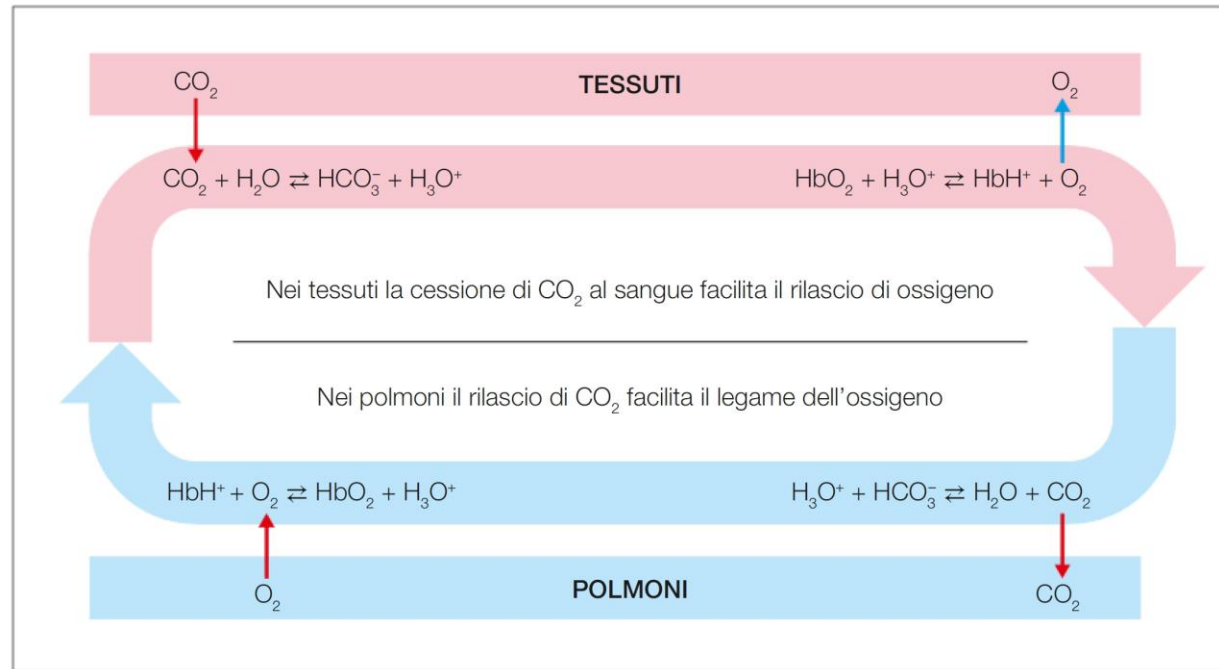


Figura 9.11 Influenza del pH sul trasporto dell'ossigeno da parte dell'emoglobina. Il CO₂ prodotto dai tessuti provoca un aumento della concentrazione di idrogenioni che, legandosi preferenzialmente alla forma deossi-, facilitano il rilascio di ossigeno. Nei polmoni il CO₂ viene rilasciato con la respirazione provocando una diminuzione della concentrazione di H₃O⁺; tale diminuzione, unita alla maggior pressione parziale di ossigeno, facilita la formazione di HbO₂.

La capacità dell'emoglobina di funzionare come tampone al pH del sangue influenza l'affinità della molecola per l'ossigeno (effetto Bohr). Il pKa apparente dell'Hb dipende dal suo stato di ossigenazione: la deossi-emoglobina (Hb, con pKa 7,8) è un acido più debole dell'ossi-emoglobina (HbO₂, con pKa 7,0). Pertanto, entrambe le forme, Hb e HbO₂, sono tamponi efficienti perché il loro pKa differisce di poco (0,4 unità pH) dal pH fisiologico.