

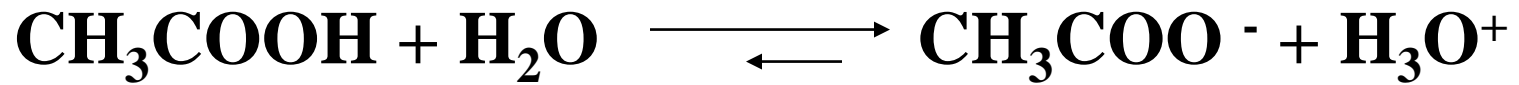
Le soluzioni tampone

Se in una soluzione acquosa sono presenti un acido debole e la sua base coniugata (CH_3COOH e CH_3COO^- ; H_2CO_3 e HCO_3^- , etc.) si ha una soluzione tampone

(o come detto in alcuni testi anche quando sono presenti un acido debole ed un suo sale con una base forte)

Le soluzioni tampone hanno **proprietà** chimiche peculiari:

Il pH tende a rimanere costante per piccole aggiunte di acidi e basi forti



Il CH_3COO^- tampona piccole aggiunte di H^+ perché è una base. Quando si aggiunge una piccola quantità di OH^- , invece, viene neutralizzata dalla reazione con H_3O^+ favorendo la dissociazione dell'acido acetico.

Se calcoliamo la costante di equilibrio abbiamo:

$$\mathbf{K_a} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

dalla quale con opportuni passaggi matematici si ha:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \mathbf{K_a} \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Se applichiamo il logaritmo negativo (p), abbiamo:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \text{ o sale o base coniugata}}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \text{ o acido debole}}$$



Questa è l'equazione di Henderson-Hasselbalch

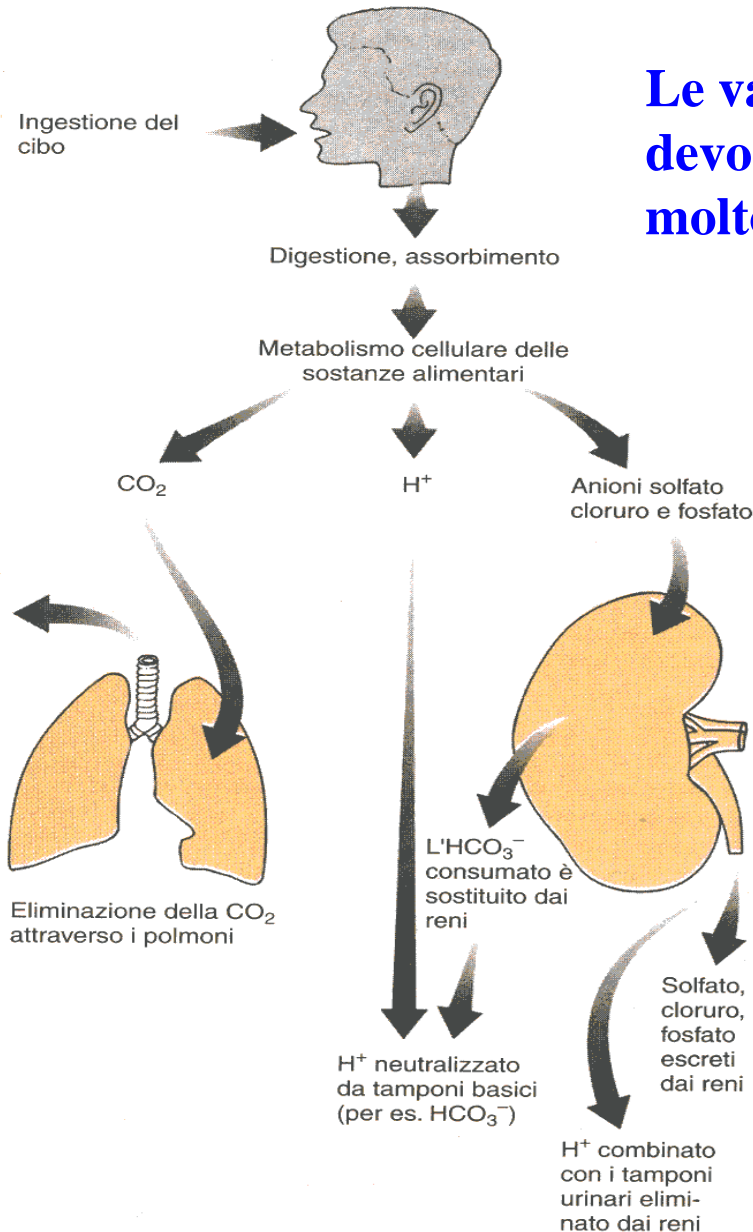
Se le concentrazioni delle due specie CH_3COOH e CH_3COO^- sono uguali, $\text{pH}=\text{pK}_a$ e si ha il massimo potere tamponante.

IMP.!!! Un tampone funziona bene se il $\text{pK}_a - 1 < \text{pH della soluzione} < \text{pK}_a + 1$

Regolazione acido base:

Produzione metabolica ed eliminazione di acidi ed alcali

Le variazioni di pH nei liquidi organici devono essere mantenute entro limiti molto ristretti (mammiferi tra 6.8 – 7.8)

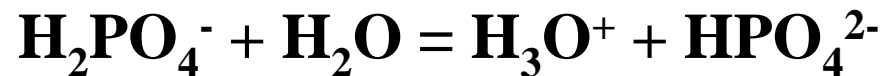


Liquidi corporei	pH
Bile cistica	5,6 – 8,0
Citoplasma cellule muscolari scheletriche	6,9
Feci	5,9 – 8,5
Liquido cerebro-spinale	7,35
Saliva	5,8 – 7,1
Sangue arterioso	7,40
Sangue venoso	7,35
Succo gastrico	0,7 – 3,8
Succo intestinale	7,0 – 8,0
Succo pancreatico	7,5 – 8,8
Urina	4,5 – 8,0

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)

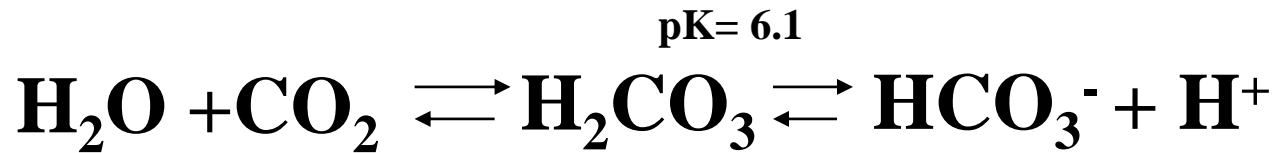


3. proteine - anioni proteinato (proteina = H^+ + ione proteinato)

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.**

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

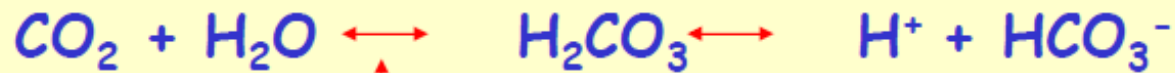
Se si abbassa il pH nel sangue, lo ione HCO_3^- si protona a dare H_2CO_3 che, in eccesso, si dissocia a dare $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

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)

Trasporto CO_2

- Fisicamente disciolta (5 -7%)
0.06 ml/100 ml sangue per mmHg
Sangue arterioso pCO_2 (40 mmHg) 2.4 ml/100 ml
Sangue venoso pCO_2 (46 mmHg) 2.7 ml/100 ml
- Legata alle proteine (legami carbaminici, 20%)
- Sotto forma di HCO_3^- (70%)

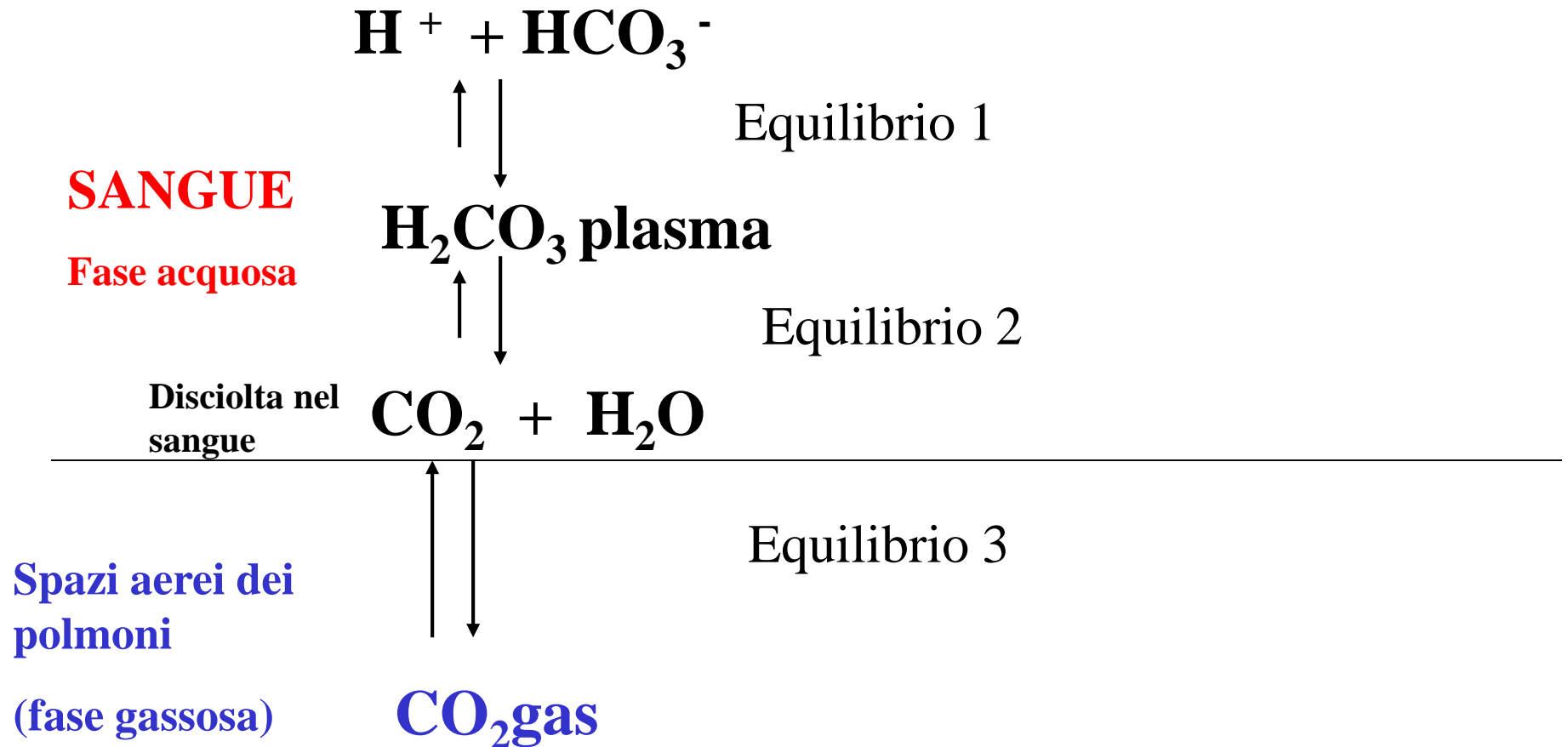


Anidrasi
carbonica
nei globuli rossi

Es. Il più efficace tampone fisiologico a pH 7.4

Il tampone **ACIDO CARBONICO /BICARBONATO**

(sangue- polmoni) $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$



Il principale tampone biologico, sia per la sua quantità che per la sua funzione biologica, è però il sangue.

Il pH del sangue deve rimanere costante, ovvero **7.4**, altrimenti si possono manifestare il **coma acidotico** ($\text{pH} < 7.0$) o la **tetania alcalotica** ($\text{pH} > 7.8$).

Pertanto **le variazioni massime** dal pH ottimale di 7.4 **non possono superare il valore di ± 0.4** per non andare incontro a pericolose patologie o a morte

Le oscillazioni del pH fisiologico dipendono da:

- **processi metabolici** che possono produrre acidi organici (acido lattico, acido β -idrossibutirrico, acido acetacetico, etc) e acidi inorganici (acido carbonico, ione diidrogenofosfato).
- **dall'alimentazione** che può far introdurre sali alcalini di Na^+ , K^+ , Ca^{++} e Mg^{++} .

In particolare i carnivori hanno una dieta ricca di composti acidi e sono quindi prevalentemente tendenti all'acidosi, mentre l'inverso succede agli erbivori (tendenza all'alcalosi).

Riassumendo...

Da sapere!!!!

Il pH del sangue viene pertanto mantenuto più o meno costante dal suo potere tampone dovuto ai tre sistemi acido-base coniugati:

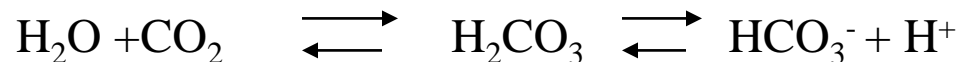
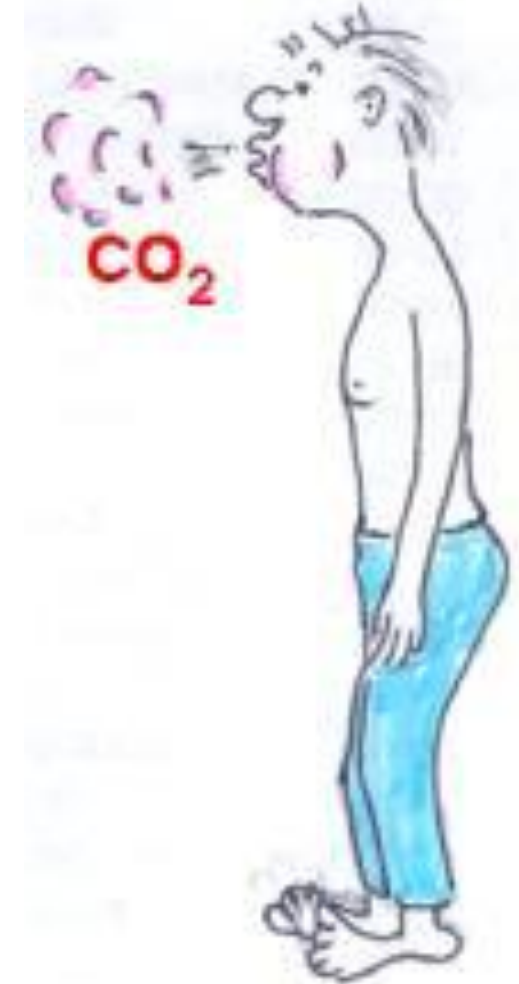
- (1) acido carbonico / bicarbonato,**
- (2) diidrogenofosfato / idrogenofosfato ($\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{--}$)**
- (3) proteine / proteinati (es emoglobina)**

Il primo sistema è il più importante perché viene direttamente regolato dalla respirazione ed è più veloce!!!

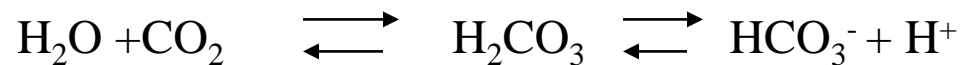
Il pH del sangue non dipende dalla quantità assoluta di bicarbonato e CO₂, ma dal loro rapporto: un aumento o una diminuzione proporzionali dei due composti non fa variare il pH.

Una riduzione dei composti basici (cationi) nel sangue, farebbe diminuire la quantità di bicarbonato senza alterare la quantità di CO₂ disciolto e quindi, diminuendo il rapporto [base]/[acido], si avrebbe un abbassamento del pH del sangue con conseguente **acidosi**.

La diminuzione del pH sanguigno stimola però la respirazione e l'**iperventilazione** che ne consegue porta all'eliminazione della CO₂ in eccesso fino a ristabilire il normale rapporto **[base]/[acido]**.



Un aumento delle basi nel sangue **farebbe aumentare la quantità di CO₂** e di conseguenza anche il rapporto **[base]/[acido]**, per cui si alzerebbe il pH del sangue con conseguente **alcalosi**. In questo caso la respirazione viene inibita, trattenendo così la CO₂ nel sangue con conseguente **aumento della concentrazione di idrogenioni e quindi abbassando il pH**. In tal modo viene compensata l'alcalosi, spostando verso destra la serie di equilibri:

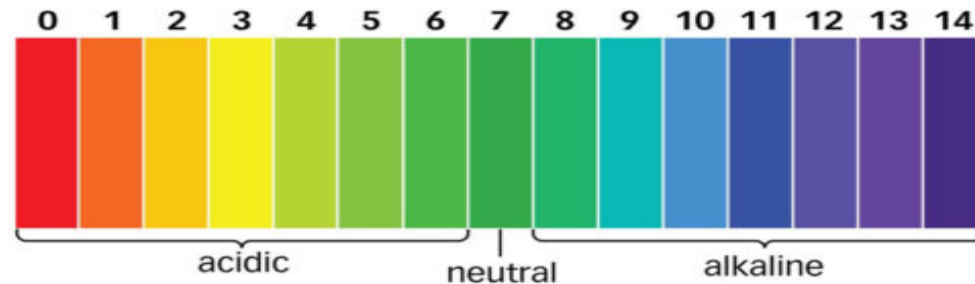


IMPORTANTE!!!!!!!!!!

Il pH del sangue è **7.4** al massimo può variare da 7.35 a 7.45

Se $>$ di 7.45 si ha alcalosi se $<$ di 7.35 si ha acidosi

Se pH è al di sotto di 6.8 o sopra 7.8 si ha morte



GLI INDICATORI DI pH

Per conoscere il pH di una soluzione si può far uso di due metodi:



1) il piaccametro (misuratore di pH), uno strumento che fornisce una misura immediata e precisa dell'acidità della soluzione

2) Indicatori di pH, sostanze chimiche che cambiano colore in funzione del pH della soluzione (es. il the schiarisce per l'aggiunta di alcune gocce di succo di limone)



Ma cos'è un Indicatore di pH ?

Gli indicatori sono composti organici (il famoso tornasole, ad esempio, si ricava dai licheni, altri sono preparati artificialmente) **con caratteristiche di acidi o di basi deboli.** La loro struttura molecolare è molto complessa e pertanto, per studiarne il meccanismo d'azione li considereremo acidi deboli di formula generica HIn . **La loro caratteristica peculiare è quella di avere la molecola indissociata HIn di colore diverso dallo ione In^- (molecola dissociata).**

Gli indicatori vengono sempre usati in quantità minime per non turbare, con la loro presenza, gli equilibri di dissociazione presenti in soluzione, che sono poi quelli di cui si deve valutare il pH.



$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

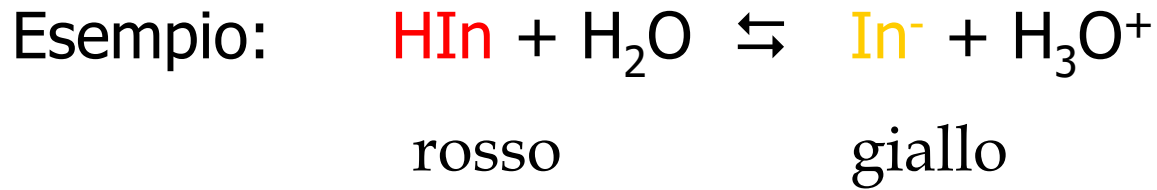
Supponiamo che il $\text{pK In} = 5$

Da questa equazione si ricava immediatamente il colore della soluzione al cambiare del pH. Se l'indicatore fosse posto in una soluzione a $\text{pH} = 5$, poiché anche il pK dell'indicatore è 5, il logaritmo del rapporto $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$ sarebbe uguale a zero e il rapporto $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$ varrebbe 1: il colore sarebbe quindi arancione (misto fra rosso e giallo)

Se la soluzione diventa gialla il pH è maggiore di 5 perché

$$[\text{In}^-]/[\text{HIn}] > 1 \quad \text{pH} > \text{pK}.$$

Se la soluzione diventa rossa il pH della soluzione sarà minore di 5 per lo stesso motivo.



Questo equilibrio è regolato dalla concentrazione di H_3O^+ , cioè dal pH della soluzione. Se in soluzione sono presenti gli ioni H_3O^+ in quantità notevole, l'equilibrio scritto sopra risulterà spostato a sinistra e prevarrà il colore rosso delle molecole indissociate; se in soluzione vi sarà un eccesso di ioni OH^- questi abbasseranno la concentrazione degli ioni H_3O^+ dell'equilibrio, il quale conseguentemente si sposterà verso destra e si noterà il colore giallo dello ione In^- . All'equilibrio di cui sopra, è possibile applicare la legge di Henderson-Hasselbach:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{\text{base coniugata } \text{In}^-}{\text{acido debole } \text{HIn}}$$

Se c'è una maggiore conc di In^- il pH sarà > del pK se c'è una maggiore conc di HIn il pH sarà minore del pK

Es se metto un indicatore (forma dissociata blu e forma indissociata gialla) che ha $pK=5$ in una soluzione e questa diventa giallo il pH della soluzione sarà.....? (risp minore di 5)

Gli indicatori sono in grado solo di specificare se la soluzione in cui vengono immersi ha un pH maggiore o minore del pK dell'indicatore stesso. Quando il pK dell'indicatore è uguale al pH della soluzione si dice che si è sul punto di viraggio perché in corrispondenza di questo punto la soluzione cambierebbe colore per l'aggiunta di piccole quantità di acido o di base



Esempi:

