

# SOLUZIONE TAMPONE

Soluzione il cui pH non è modificato dall'aggiunta di modiche quantità di acido o di base forti

Una soluzione tampone è costituita da



**Acido debole** in presenza  
della propria **base**  
**coniugata**



**Base debole** in presenza  
del proprio **acido**  
**coniugato**



## Acido acetico

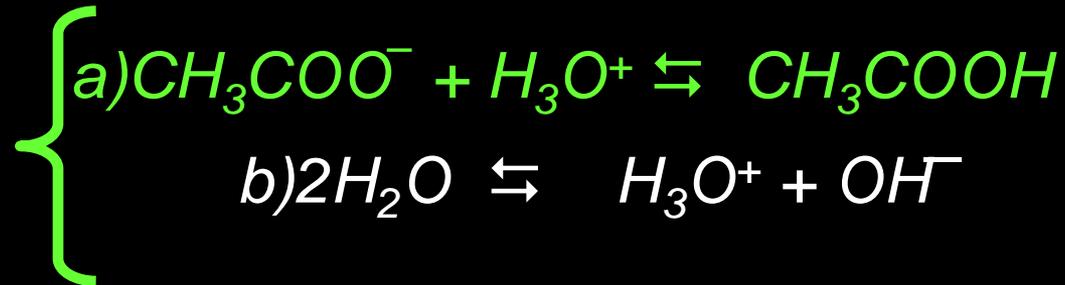


## Acetato di sodio

(sale quindi  
completamente  
dissociato)



$\text{CH}_3\text{COO}^-$  proveniente dalla dissociazione del sale sottrae  $\text{H}_3\text{O}^+$  all' $\text{H}_2\text{O}$  per riformare  $\text{CH}_3\text{COOH}$



Sommando le reazioni **a** e **b** si ottiene la reazione globale

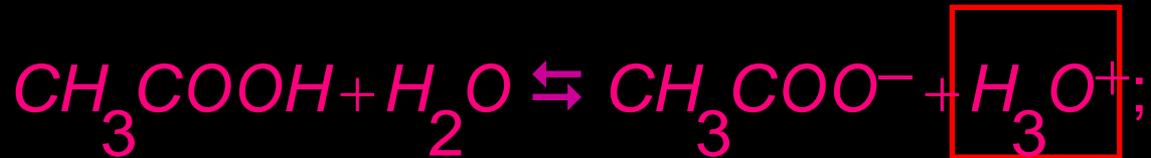


che coesiste in soluzione con la reazione di dissociazione dell'acido acetico



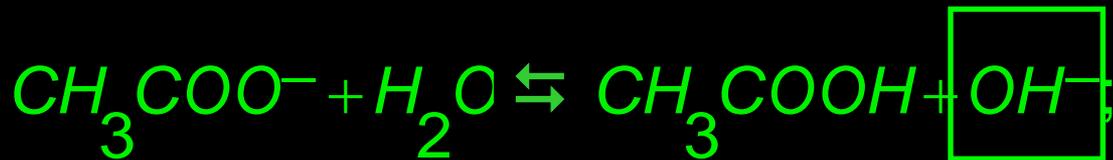
**1: Acido acetico**

**Supponiamo di aggiungere  $H^+$**



**2: Acetato di sodio**

**Supponiamo di aggiungere  $OH^-$**



**Aggiunte di  $H_3O^+$  spostano l'equilibrio 2 verso destra;**  
**L'acido acetico neoformato è presente anche in equilibrio 1;**  
**Una parte di  $H^+$  avrà formato una parte di acido a spese di  $CH_3COO^-$ , cioè la  $[CH_3COO^-]$  diminuisce e  $[CH_3COOH]$  aumenta**

**Aggiunte di  $OH^-$  spostano l'equilibrio 1 verso destra;**  
**L'acetato neoformato è presente anche in equilibrio 2;**  
**Una parte di  $OH^-$  avrà formato una parte di base a spese di  $CH_3COOH$ , cioè la  $[CH_3COO^-]$  aumenta e  $[CH_3COOH]$  diminuisce**

# SOLUZIONI TAMPONE

Acido debole in presenza della propria base coniugata



$\text{CH}_3\text{COONa}$  è un sale, quindi in soluzione acquosa

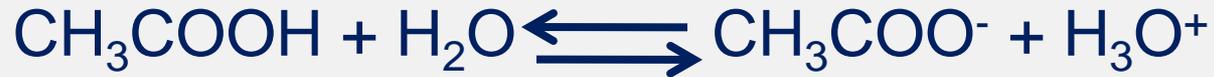


$\text{CH}_3\text{COOH}$  è un acido debole, quindi in soluzione acquosa



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

# SOLUZIONI TAMPONE



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

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

Applicando il  $-\log$

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

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

# SOLUZIONI TAMPONE



$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

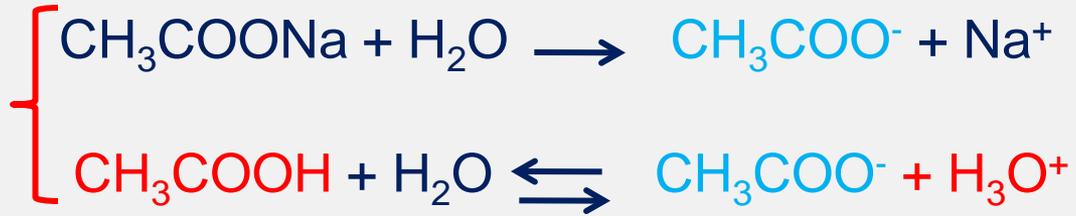
Indicando con **Ca** la  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  e con **Cs** la  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{\text{Cs}}{\text{Ca}}$$

EQUAZIONE DI HENDERSON  
HASSELBACH

Il **massimo potere tamponante** si ha quando  $\text{pH} = \text{pKa}$   
quindi quando  $\text{Cs} = \text{Ca}$

# TAMPONAMENTO DALL'AGGIUNTA DI UN ACIDO



Si aggiunga un **acido**, quindi  $\text{H}_3\text{O}^+$ :

gli  $\text{H}_3\text{O}^+$  aggiunti consumano  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  riformando  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , l'equilibrio si sposta **a sinistra** ( $\leftarrow$ )

Prima dell'aggiunta

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \text{Ca}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \text{Cs}$$

Dopo l'aggiunta

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \text{Ca} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ aggiunti}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \text{Cs} - \text{H}_3\text{O}^+ \text{ aggiunti}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ finale} = K_a \frac{\text{Ca} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ aggiunti}}{\text{Cs} - \text{H}_3\text{O}^+ \text{ aggiunti}}$$

Per aggiunte di  $\text{H}_3\text{O}^+$  almeno 50 volte minore della quantità delle specie tamponanti il pH della soluzione si mantiene costante

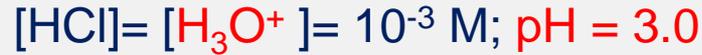
## TAMPONAMENTO DALL'AGGIUNTA DI UN ACIDO

Si aggiunga 1 meq di HCl in 1 L di :

a) H<sub>2</sub>O



1 meq di HCl = 0.001 eq = 0.001 mol; 0.001 mol/L = 0.001 M = 10<sup>-3</sup> M



Si aggiunga 1 meq di HCl in 1 L di :

b) Soluzione contenente 0.1 M di CH<sub>3</sub>COOH e 0.1 M di CH<sub>3</sub>COONa



## TAMPONAMENTO DALL'AGGIUNTA DI UN ACIDO

Si aggiunga 1 meq di HCl in 1 L di :



1 meq di HCl = 0.001 eq = 0.001 mol; 0.001 mol/L = 0.001 M =  $10^{-3}$  M  
[HCl] =  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3}$  M; pH = 3.0 →

Si aggiunga 1 meq di HCl in 1 L di :

b) Soluzione contenente 0.1 M di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e 0.1 M di  $\text{CH}_3\text{COONa}$



## TAMPONAMENTO DALL'AGGIUNTA DI UN ACIDO

Si aggiunga 1 meq di HCl in 1 L di :

a) H<sub>2</sub>O



1 meq di HCl = 0.001 eq = 0.001 mol; 0.001 mol/L = 0.001 M = 10<sup>-3</sup> M

$$[\text{HCl}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ M}; \text{pH} = 3.0$$

Si aggiunga 1 meq di HCl in 1 L di :

b) Soluzione contenente 0.1 M di CH<sub>3</sub>COOH e 0.1 M di CH<sub>3</sub>COONa



Prima dell'aggiunta

$$C_a = [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.1 \text{ M}$$

$$C_s = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.1 \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,8 \times 10^{-5} \times \frac{0.1}{0.1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4,74$$

Dopo l'aggiunta di 0.001 M di H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 + 0,001$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,1 - 0,001$$

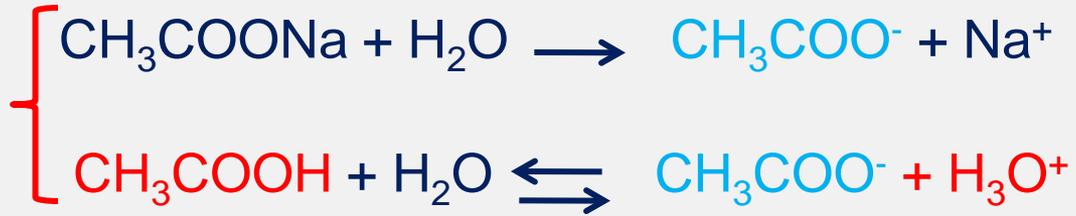
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,8 \times 10^{-5} \times \frac{0,1 + 0,001}{0,1 - 0,001}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,86 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4,73$$

Una soluzione tampone mantiene costante il pH se il rapporto C<sub>a</sub>/C<sub>s</sub> può essere considerato costante dopo l'aggiunta di H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>

# TAMPONAMENTO DALL'AGGIUNTA DI UNA BASE



Si aggiunga una **base**, quindi  $\text{OH}^-$ :

gli  $\text{OH}^-$  aggiunti consumano  $\text{H}_3\text{O}^+$  formando  $\text{H}_2\text{O}$ , l'equilibrio si sposta **a destra** ( $\longrightarrow$ )

Prima dell'aggiunta

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \text{Ca}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \text{Cs}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ finale} = \text{Ka} \frac{\text{Ca} - \text{OH}^- \text{ aggiunti}}{\text{Cs} + \text{OH}^- \text{ aggiunti}}$$

Dopo l'aggiunta

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \text{Ca} - \text{OH}^- \text{ aggiunti}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \text{Cs} + \text{OH}^- \text{ aggiunti}$$

Per aggiunte di  $\text{OH}^-$  almeno 50 volte minore della quantità delle specie tamponanti il pH della soluzione si mantiene costante

## TAMPONAMENTO DALL'AGGIUNTA DI UNA BASE

Si aggiunga 1 meq di NaOH in 1 L di :



1 meq di NaOH = 0.001 eq = 0.001 mol; 0.001 mol/L = 0.001 M =  $10^{-3}$  M  
[NaOH] = [OH<sup>-</sup>] =  $10^{-3}$  M; pOH = 3.0; pH = 11

Si aggiunga 1 meq di NaOH in 1 L di :

b) Soluzione contenente 0.1 M di CH<sub>3</sub>COOH e 0.1 M di CH<sub>3</sub>COONa



Prima dell'aggiunta

$$C_a = [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.1 \text{ M}$$

$$C_s = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.1 \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,8 \times 10^{-5} \times \frac{0.1}{0.1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4,74$$

Dopo l'aggiunta di 0.001 M di OH<sup>-</sup>

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 - 0,001$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,1 + 0,001$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,8 \times 10^{-5} \times \frac{0,1 - 0,001}{0,1 + 0,001}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,76 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4,75$$

Una soluzione tampone mantiene costante il pH se il rapporto  $C_a/C_s$  può essere considerato costante dopo l'aggiunta di OH<sup>-</sup>

# POTERE TAMPONANTE DELLE SOLUZIONI

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{C_s}{C_a}$$

Il massimo potere tamponante si ha quando  $C_s/C_a = 1$  ossia quando  $\text{pH} = \text{pKa}$

Un ottimo potere tamponante si ha quando  $1/10 < C_s/C_a < 10/1$  ossia quando  $\text{pH} = \text{pKa} \pm 1$

**Per  $C_s/C_a = 10/1$ ;  $\log 10/1 = 1$**

**Per  $C_s/C_a = 1/10$ ;  $\log 1/10 = -1$**

***In pratica il range di tamponamento utilizzabile corrisponde a:***

$$\text{pH} = \text{pKa} \pm 1$$

**Un tampone è per definizione qualcosa che resiste ai cambiamenti;  
Nella pratica chimica ci si riferisce ad una miscela di sostanze in grado  
di resistere a grossi cambiamenti in seguito all'aggiunta di  
piccole quantità di  $H^+$  e  $OH^-$**

**In genere possiamo dire che una soluzione di un sale di una base forte  
con un acido debole e l'acido (tampone acido) può parzialmente  
assorbire piccole aggiunte di  $H^+$  e  $OH^-$**

**Aggiunte di  $H^+$  reagiscono con la base coniugata, per formare  
l'acido, togliendo di mezzo  $H^+$**

**Aggiunte di  $OH^-$  reagiscono con l'acido coniugato, per formare  
l'acqua e la base coniugata, togliendo di mezzo  $OH^-$**

**Attenzione: una minima variazione di pH si verifica ma è  
infinitesimamente più piccola rispetto a ciò che accadrebbe  
se il tampone non fosse presente**

**Il cambiamento e la quantità di cambiamento del pH dipenderà dalla CAPACITA' del tampone intesa come:**

$$\frac{[C_{\text{sale}}]}{[C_{\text{acido}}]}, \quad \frac{[A^-]}{[HA]}, \quad pH = pK + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

**In accordo con questa equazione il pH di una soluzione tampone (acido+base coniugata) è indipendente dalla concentrazione;  
Il pH è stabilito solo dal rapporto di A<sup>-</sup> (base o sale) con HA (acido)**

**Affinchè il rapporto  $\frac{[C_{\text{sale}}]}{[C_{\text{acido}}]}$ ;  $\frac{[A^-]}{[HA]}$ , resti il più possibile**

**invariato dopo l'aggiunta di  $H^+$  e/o di  $OH^-$  le aggiunte non dovrebbero superare  $1/50 \div 1/20$  della concentrazione del tampone**

$$pH = pK + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$\frac{[C_{\text{sale}}]}{[C_{\text{acido}}]} = 1.0 \equiv pH = pK;$$

**Per  $C_s/C_a = 1.0$  si ha il massimo del potere tamponante; in questo caso**

**a parità di aggiunte di acido o di base si avrà la MINIMA variazione del rapporto e quindi del pH**

**Affinchè il rapporto  $\frac{[C_{\text{sale}}]}{[C_{\text{acido}}]}$ ,  $\frac{[A^-]}{[HA]}$ , resti il più possibile**

**invariato dopo l'aggiunta di  $H^+$  e/o di  $OH^-$  le aggiunte non dovrebbero superare  $1/50 \div 1/20$  della concentrazione del tampone**

$$pH = pK + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

**Per  $C_s/C_a = 1.0$  si ha il massimo del potere tamponante**

**Per  $C_s/C_a = 10/1$ ;  $\log 10/1 = 1$**

$$\frac{[C_{\text{sale}}]}{[C_{\text{acido}}]} = 1.0 \equiv pH = pK;$$

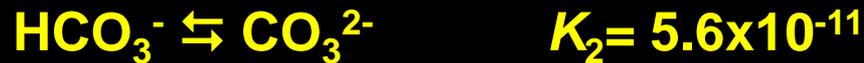
**Per  $C_s/C_a = 1/10$ ;  $\log 1/10 = -1$**

**In pratica il range di tamponamento utilizzabile corrisponde a:**

$$pH = pK \pm 1.0;$$

Per gli **acidi poliprotici** esistono equilibri multipli

### **H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (acido carbonico)**



$K_1 > K_2$ : la prima dissociazione è favorita, il rilascio del primo protone è favorito

### **H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (acido fosforico)**

$$K_1 = 7.5 \times 10^{-3}$$

$$K_2 = 6.2 \times 10^{-8}$$

$$K_3 = 4.8 \times 10^{-13}$$

# DISSOCIAZIONE DEGLI ACIDI POLIPROTICI

## Dissociazione dell'acido carbonico



$$K_a = 4.3 \times 10^{-7}; \text{p}K_a = 6.36$$



$$K_a = 5.6 \times 10^{-11}; \text{p}K_a = 10.35$$

## Dissociazione dell'acido fosforico



$$K_a = 7.6 \times 10^{-3}; \text{p}K_a = 2.12$$



$$K_a = 6.2 \times 10^{-8}; \text{p}K_a = 7.21$$



$$K_a = 2.1 \times 10^{-13}; \text{p}K_a = 12.3$$

**Tamponi costituiti da due sali di acido debole poliprotico, ad esempio  $\text{NaHCO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oppure  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , il meccanismo di funzionamento è identico a quello già descritto**

**In soluzione i sali sono completamente dissociati**



*Acido*

*Base  
coniugata*

$$\text{H}_3\text{O}^+ = K \frac{\left[ \begin{array}{c} \text{H} \text{ PO}_4^- \\ 2 \quad 4 \end{array} \right]}{\left[ \begin{array}{c} \text{HPO}_4^{2-} \\ 4 \end{array} \right]}$$

**← Acido**

**← Sale**

**Questo è il principale  
tampono intracellulare**

# TAMPONI FORMATI DA SALI DI ACIDI POLIPROTICI



$$K_a = 4.3 \times 10^{-7}; \text{p}K_a = 6.36$$



$$K_a = 5.6 \times 10^{-11}; \text{p}K_a = 10.35$$

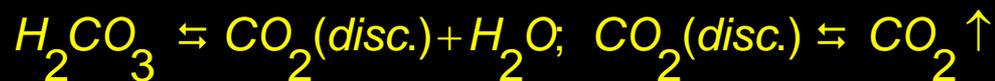
# ***Sistemi Tampone Fisiologici***

## **Tamponi Intracellulari**

**Tampone fosfato  $pK = 7.2$ ;  $H_2PO_4^-$  e  $HPO_4^{--}$  ;  
Funzione modestissima hanno anche i fosfati organici  
(glucosio-6-fosfato ed ATP)**

## **Tamponi Extracellulari; (sangue e fluidi interstiziali)**

**Tampone bicarbonato  $pK = 6.4$  (!!);  $H_2CO_3$  e  $HCO_3^-$  ;**

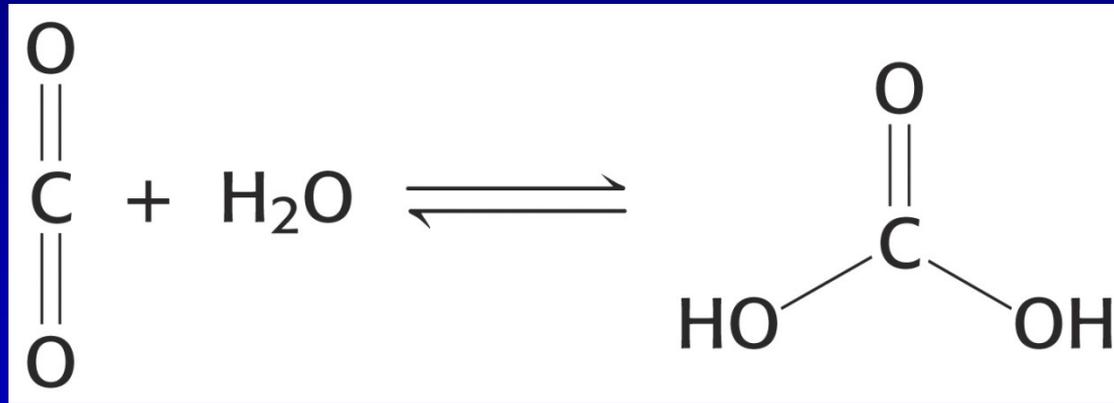


**1 mL di HCl 10 M aggiunto ad 1 L di soluzione fisiologica darà  $pH \approx 2.0$ ;**

**1 mL di HCl 10 M aggiunto ad 1 L di plasma abbasserà  
il pH da 7.4 a  $\sim 7.2$  !!**

La diminuzione di pH a livello dei tessuti (pH 7,2) è dovuta ad un aumento della  $p\text{CO}_2$

L'anidride carbonica va incontro ad una reazione di idratazione catalizzata da un enzima specifico: l'anidrasi carbonica



# POTERE TAMPONANTE DELLE SOLUZIONI

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{C_s}{C_a}$$

Il massimo potere tamponante si ha quando  $C_s/C_a = 1$  ossia quando  $\text{pH} = \text{pKa}$

Un ottimo potere tamponante si ha quando  $1/10 < C_s/C_a < 10/1$  ossia quando  $\text{pH} = \text{pKa} \pm 1$

**Per  $C_s/C_a = 10/1$ ;  $\log 10/1 = 1$**

**Per  $C_s/C_a = 1/10$ ;  $\log 1/10 = -1$**

***In pratica il range di tamponamento utilizzabile corrisponde a:***

$$\text{pH} = \text{pKa} \pm 1$$

# EQUILIBRIO ACIDO BASE NEL SANGUE

## Dissociazione dell'acido carbonico



$$K_a = 4.3 \times 10^{-7}; \text{p}K_a = 6.36$$



$$K_a = 5.6 \times 10^{-11}; \text{p}K_a = 10.35$$

$$\text{pH} = \text{p}K + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$\text{pH del sangue} = 7,4;$$

$$7,4 = 6,4 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \text{ cioè } 1,3 = \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$-\log 1,3 = 20$$

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 20$$

In condizioni fisiologiche la  $[\text{HCO}_3^-]$  è 20 volte superiore a quella di  $\text{H}_2\text{CO}_3$

# EQUILIBRIO ACIDO BASE NEL SANGUE

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{\text{Cs}}{\text{Ca}}$$



$$K_a = 4.3 \times 10^{-7}; \text{pKa} = 6.36$$

$$\text{Cs} = \text{HCO}_3^- ; \text{Ca} = \text{H}_2\text{CO}_3$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{\text{HCO}_3^-}{\text{H}_2\text{CO}_3}$$



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

$$7,4 = 6,1 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$1,3 = \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 20$$

In condizioni di **equilibrio “acido-base” fisiologico** la  $[\text{HCO}_3^-]$  ematica è 20 volte superiore a quella di  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

Il pH del sangue rimane costante (7,4) finchè tale rapporto rimane prossimo a 20

Quando  $\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} > 20$ : **alcalosi**

Quando  $\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} < 20$ : **acidosi**

Il legame dell'O<sub>2</sub> provoca uno spostamento dell'His verso l'eme inducendo un cambiamento della conformazione terziaria e quaternaria. In conseguenza di ciò, alcuni residui amminoacidici si trovano in un ambiente elettrochimico diverso che comporta una diminuzione del loro pK.

Pertanto l'ossiemoglobina ha un grado di acidità maggiore rispetto alla deossiemoglobina

Quindi, in corrispondenza dei **tessuti** la deossiemoglobina sottrae protoni al mezzo mentre in corrispondenza dei **polmoni** la ossiemoglobina rilascia protoni nel mezzo

