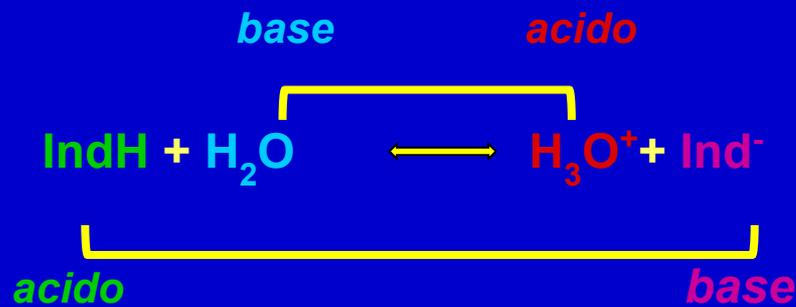


Indicatori di pH

Coloranti organici che disciolti in H_2O indicano il valore di pH della soluzione, dopo essersi disciolta in essa; sono acidi o basi deboli; il colore della molecola deve essere diverso da quello dello ione; la loro concentrazione $[\text{IndH}]$ $[\text{Ind}^-]$ sarà trascurabile rispetto a $[\text{H}_3\text{O}^+]$ da determinare



Soluzione **mix** (~ blu): $\text{pH} = \text{pK}$; $[\text{Ind}^-] = [\text{indH}]$;

Soluzione **verde**: $\text{pH} < \text{pK}$; $[\text{Ind}^-] < [\text{indH}]$;

Soluzione **viola**: $\text{pH} > \text{pK}$; $[\text{Ind}^-] > [\text{indH}]$;

Misura del pH

pH

Acqua di mare	7.4 (7.0 ÷ 7.6)
Plasma sanguigno	7.4
Liquido interstiziale	7.4
Muscolo	6.1
Fegato	6.9
Succo gastrico	1.2 ÷ 3.0
Succo pancreatico	7.8 ÷ 8.0
Saliva	6.3 ÷ 6.8
Latte	6.6
Urina	5 ÷ 8
Pomodoro	4.3
Pompelmo	3.2
Coca-cola	2.8
Limone	2.3

Acidi e Basi

Acido secondo Lewis è un potenziale accettore di una coppia di elettroni

Base secondo Lewis è un potenziale donatore di una coppia di elettroni

Acido secondo Brönsted-Lowry è un donatore di protoni

Base secondo Brönsted-Lowry è un accettore di protoni

Forza degli acidi

Ogni acido avrà una diversa tendenza a cedere il suo protone

Acidi forti lo lasciano prontamente

Acidi deboli avranno maggiore affinità per il loro protone

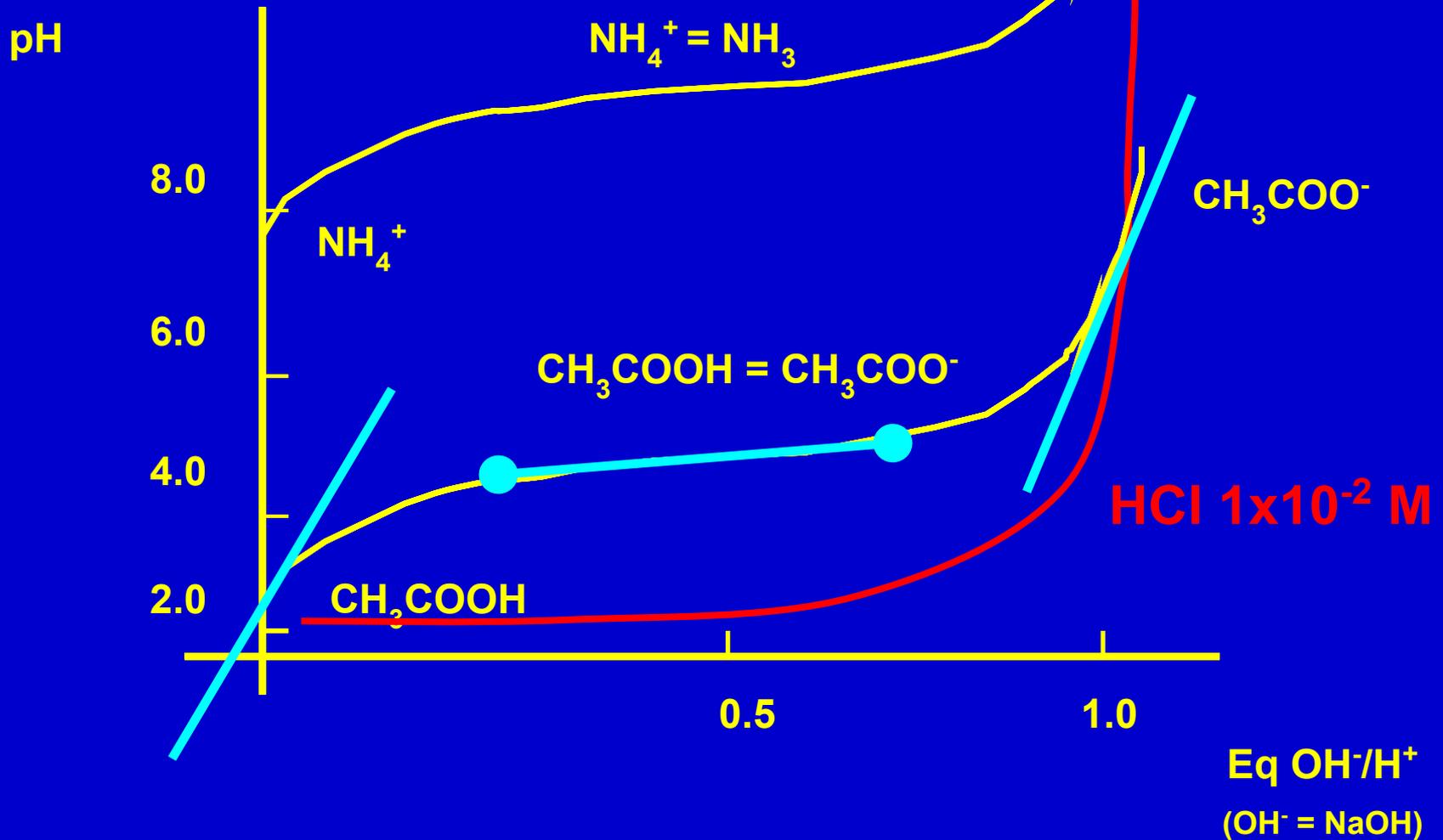
Per un acido generico:



Acido	K_a (M)	pK
HCOOH Ac. formico	1.78×10^{-4}	3.75
CH ₃ COOH Ac. acetico	1.74×10^{-5}	4.76
CH ₃ CHOHCOOH Ac. lattico	1.38×10^{-4}	3.86

N.B.: acidi forti hanno bassi valori di pK

Titolazione di un acido debole



Cosa abbiamo appreso dal grafico precedente?

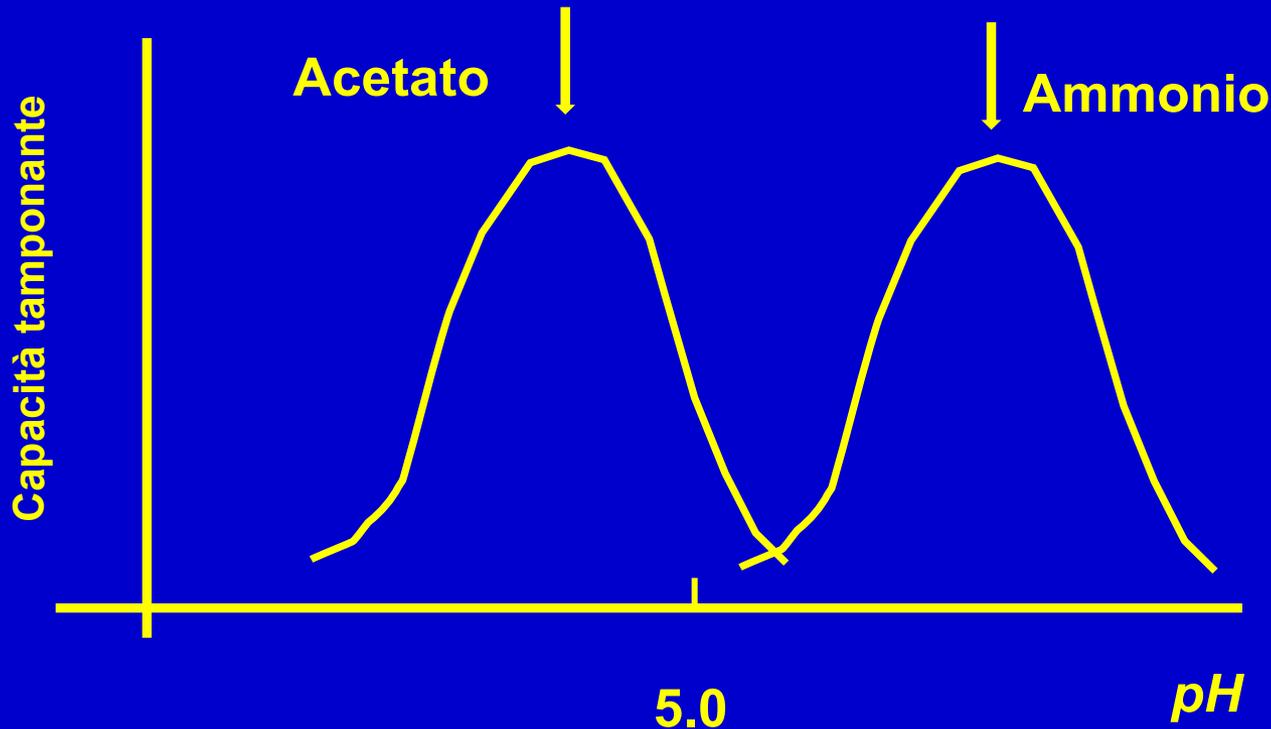
**La curva di titolazione si sposta verso l'alto
al diminuire della forza dell'acido**

**Nel caso dell'acido forte il tamponamento è all'inizio;
All'equivalenza il pH = 7.0;**

**L'acido debole tampona all'equivalenza/2;
Non si osserva un brusco cambio di pH all'equivalenza
ma il pH permane alcalino**

Il massimo del potere tamponante si ha al punto di mezzo; ove $pH = pK$

Att.ne : con gli acidi forti abbiamo osservato il contrario; il tamponamento avveniva all'inizio



Al pK sulla curva di titolazione sono presenti le stesse quantità di HA e A^-

**$A^- = HA$ corrisponde al massimo
del potere tamponante**

***Tamponare significa resistere
ai cambiamenti***

**Questa equazione ci dice che il
tamponamento
sarà efficace quando il rapporto
tra donatore ed accettore sarà
invariato dopo aggiunta
di acido o di base**

Si ricordi che A^- accetta protoni e HA dona protoni

Quanto A^- esiste in una soluzione di acido acetico??

La concentrazione di A^- potrebbe aumentare in soluzione acquosa se A^- provenisse da un composto in grado di rilasciarne in soluzione acquosa una quantità identica alla sua concentrazione analitica;

Prendiamo ad esempio l'acetato, CH_3COO^- , un sale di una base forte con l'acido acetico sarebbe un composto ideale per avere in soluzione tanto acetato quanto sale si è posto in soluzione;

Il rapporto tra CH_3COO^- e CH_3COOH sarà unitario non appena il sale inizia a sciogliersi in soluzione acquosa poiché il **sale è per definizione un elettrolita forte**

Vediamo cosa accade quando si trovano insieme in soluzione acquosa l'acido acetico ed il suo sale con una base forte, l'acetato di sodio

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 $[CH_3COO^-]<$ e $[CH_3COOH]>$

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 $[CH_3COO^-]>$ e $[CH_3COOH]<$

**Sostituiamo nella equazione di Henderson
il termine A^- con la concentrazione analitica
del sale che in acqua è completamente
dissociato secondo:**

**Il termine HA si può sostituire con la
concentrazione analitica dell'acido debole,
essendo questo molto poco dissociato**

***Aggiungiamo 0.01 M di HCl ad una soluzione 0.1 M di tampone acetato a pH 4.75 ed
osserviamo le variazioni di pH;***

**Quale sarebbe stato il pH se al
posto del tampone avessi
avuto 0.1 M di NaCl????**

**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:



**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^- (base o sale) con HA (acido)**

Affinchè il rapporto



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

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

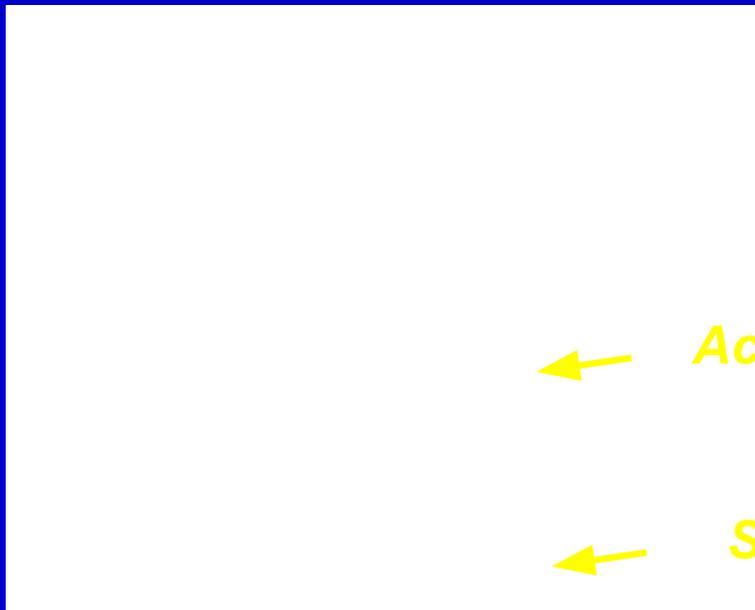


In pratica il range di tamponamento utilizzabile corrisponde a:



Tamponi costituiti da due sali di acido debole poliprotico, ad esempio NaHCO_3 e Na_2CO_3 oppure NaH_2PO_4 e Na_2HPO_4 , il meccanismo di funzionamento è identico a quello già descritto

In soluzione i sali sono completamente dissociati



Questo è il principale tampone intracellulare

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 ~ 7.2 !!*

Dimostrare “matematicamente” perché un tampone acetato non può mantenere un pH assolutamente costante dopo aggiunta di H^+

Abbiamo un tampone contenente 0.01 M HA e 0.01M A^- ;

Poniamo la $K_a = 10^{-5}$;

La concentrazione di H^+ dovrà essere pari a 10^{-5}



Supponiamo di aggiungere 10^{-3} M di H^+ al tampone

Se tutto 10^{-3} M di H^+ aggiunto al tampone reagisce con A^- per dare HA

La nuova concentrazione di [HA] dovrebbe essere 1.1×10^{-2} M e la

nuova concentrazione di [A^-] sarebbe di 0.9×10^{-2} M