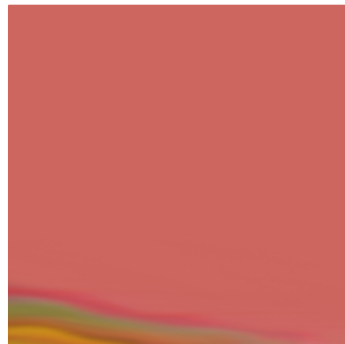
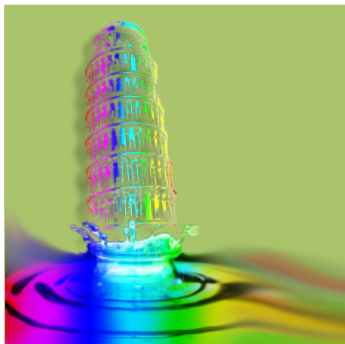
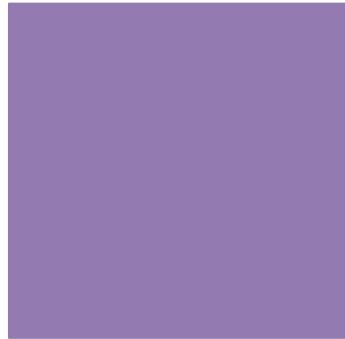




CENTRO E. PIAGGIO

Bioengineering and Robotics Research Center



Soluzioni tampone

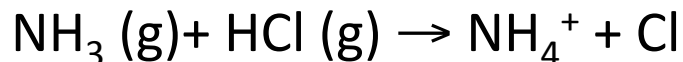
Francesca Montemurro

DEFINIZIONE ACIDO BASE

✓ **ARRENIUS**: acido libera H^+ e la base OH^- , era una definizione che andava bene per reazioni in soluzione acquosa ma non in ambiente gassoso.



ambiente gassoso



✓ **BRONSTED-LOWRY**: acido è il donatore di protone e la base è l'accettore del protone

✓ **LEWIS**: una base di Lewis fornisce un doppietto elettronico per formare un legame covalente, l'acido accetta il doppietto. $AlCl_3$ (Acido), $:NH_3$ (base)



ACIDI FORTI E DEBOLI



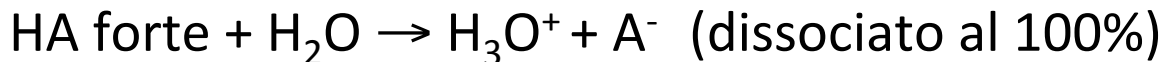
- Gli acidi sono raggruppati come forti, deboli e non acidi avendo come riferimento H_3O^+ e H_2O :
- **Acido forte:** più forte di H_3O^+ ; $K_a > 10^2$
- **Acido Debole:** più debole di H_3O^+ ma più forte di H_2O ; K_a tra 10^{-1} e 10^{-14}
- **Non acido:** più debole di H_2O ; $K_a < 10^{-14}$
- Un acido per essere tale oltre a possedere H deve anche poterlo trasferire all'acqua. Non tutti gli H sono trasferibili all'acqua, di solito quelli legati ad elementi elettronegativi come O, F, Cl, Br, I e S ad eccezione di HCN

EQUILIBRIO ACIDO BASE

- *Acido debole*



$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$



- *Base debole*



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

		ACID			CONJUGATE BASE	
		Name	Formula	Condensed Structure	Formula	Name
A	↑ increasing strength as an acid	Perchloric acid	HClO ₄	HOCIO ₃	ClO ₄ ⁻	Perchlorate ion
		Sulfuric acid	H ₂ SO ₄	(HO) ₂ SO ₂	HSO ₄ ⁻	Hydrogen sulfate ion
		Hydriodic acid	HI		I ⁻	Iodide ion
		Hydrobromic acid	HBr		Br ⁻	Bromide ion
		Hydrochloric acid	HCl		Cl ⁻	Chloride ion
		Nitric acid	HNO ₃	HONO ₂	NO ₃ ⁻	Nitrate ion
		Hydronium ion	H ₃ O ⁺		H ₂ O	Water
		Sulfurous acid	H ₂ SO ₃	(HO) ₂ SO	HSO ₃ ⁻	Hydrogen sulfite ion
		Hydrogen sulfate ion	HSO ₄ ⁻	HOSO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Sulfate ion
		Phosphoric acid	H ₃ PO ₄	(HO) ₃ PO	H ₂ PO ₄ ⁻	Dihydrogen phosphate ion
B	↑ increasing strength as an acid	Phosphorous acid	H ₂ PHO ₃	(HO) ₂ PHO	HPO ₃ ⁻	Hydrogen phosphite ion
		Nitrous acid	HNO ₂	HONO	NO ₂ ⁻	Nitrite ion
		Hydrofluoric acid	HF		F ⁻	Fluoride ion
		Acetic acid	HC ₂ H ₃ O ₂	CH ₃ COOH	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	Acetate ion
		Carbonic acid	CO ₂ + H ₂ O(H ₂ CO ₃)	(HO) ₂ CO	HCO ₃ ⁻	Hydrogen carbonate ion
		Hydrogen sulfide	H ₂ S		HS ⁻	Hydrosulfide ion
		Hydrogen sulfite ion	HSO ₃ ⁻	HOSO ₂ ⁻	SO ₃ ²⁻	Sulfite ion
		Dihydrogen phosphate ion	H ₂ PO ₄ ⁻	(HO) ₂ PO ₂ ⁻	HPO ₄ ²⁻	Hydrogen phosphate ion
		Ammonium ion	NH ₄ ⁺		NH ₃	Ammonia
		Hydrocyanic acid	HCN		CN ⁻	Cyanide ion
C	↑ increasing strength as an acid	Hydrogen carbonate ion	HCO ₃ ⁻	HOCO ₂ ⁻	CO ₃ ²⁻	Carbonate ion
		Hydrogen peroxide	H ₂ O ₂	HOOH	HO ₂ ⁻	Hydroperoxide ion
		Hydrogen phosphate ion	HPO ₄ ²⁻	HOPO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Phosphate ion
		Hydrosulfide ion	HS ⁻		S ²⁻	Sulfide ion
		Water	H ₂ O	HOH	OH ⁻	Hydroxide ion
		Ammonia	NH ₃		NH ₂ ⁻	Amide ion
		Hydrogen	H ₂		H ⁻	Hydride ion [†]
Methane	CH ₄		CH ₃ ⁻	Methide ion [†]		

GROUP OF ACIDS	ARBITRARY CLASSIFICATION	RANGE OF K _a ¹ VALUES
A	strong	greater than 10 ²
B	weak	10 ⁻¹ to 10 ⁻¹⁴
C	nonacidic	less than 10 ⁻¹⁴

¹ These bases are not formed directly from H₂ and CH₄, respectively.
[†] Discussed later in this section.



ACIDI POLIPROTICI

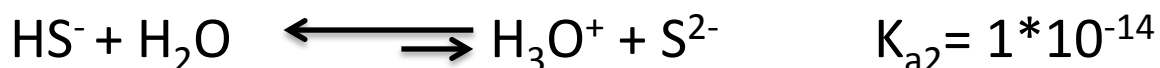
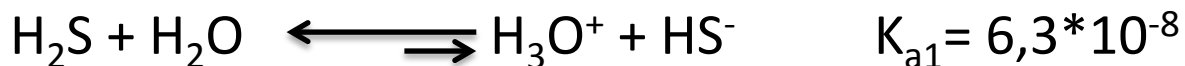


- Acidi che donano più di un protone

H_2SO_4 diprotico

H_3PO_4 triprotico

Rilasciano un protone per volta



Dopo ogni dissociazione l'acido diventa sempre più debole (ha HS^- carica negativa e difficilmente perde H^+)

Di conseguenza le basi coniugate sono basi poliprotiche



pH acido/base forte



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

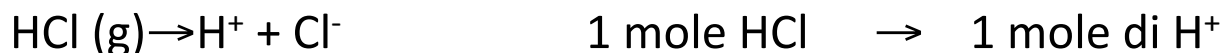
pH=7 soluzione neutra

pH < 7 soluzione acida

pH > 7 soluzione basica

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w = 14$$

Acido/base forte



se una soluzione è estremamente diluita questo metodo non vale più!!!

HCl 10^{-10} pH è 10!!! **Sbagliato**

HCl è un acido, non possiamo trascurare il contributo degli H^+ provenienti dall'acqua $10^{-7} + 10^{-10} = 10^{-7}$ il pH sarà lo stesso dell'acqua



pH acido/base debole



- **Acido/base debole**



Eq n-x x x

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[x][x]}{[HA - x]}$$

$$x = \sqrt{ka[HA]}$$

x si trascura se si rientra in un errore nel calcolo del pH di $\pm 0,02$ errore di $\pm 5\%$

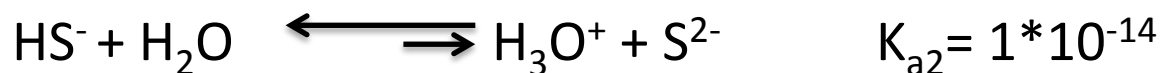
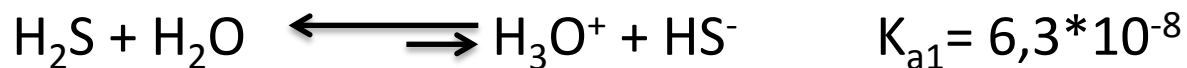
Se K_a è troppo grande o quando la concentrazione è troppo bassa (soluzione molto diluita) x non può essere trascurata



pH acidi poliprotici



- H^+ provengono solo dalla prima dissociazione, visto che la seconda ionizzazione è molto più piccola rispetto alla prima





Soluzione Tampone/1



- pH sangue= 7.4 >7.8, <6.8 è letale

Le soluzioni tampone aiutano a mantenere il pH a 7.4

- **Da cosa sono formate?**

Acido moderatamente debole (Ca) e la sua base coniugata (Cs) (in quantità rilevanti)

Es. H_2CO_3 e HCO_3^- , H_3PO_4 e H_2PO_4^-

(entrambe presenti nel corpo umano)

No acido o base forti



Soluzione Tampone/2



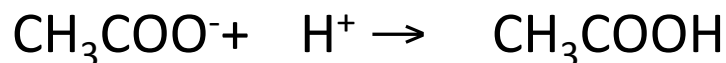
0,05 0,05

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

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

$$pH = 4,7$$

+ 0,01 moli di HCl



0,05 0,01 0,05

0,04 / 0,06



0,06 0,05

$$K_a = \frac{[0,05] \cdot [\text{H}^+]}{[0,06]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

nuovo $pH = 4,66$

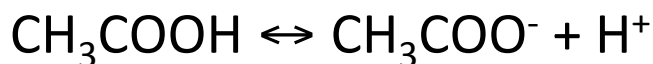


Soluzione Tampone/3



- Una soluzione tampone ad un dato pH si può preparare sciogliendo il giusto rapporto acido base. Questo si calcola quando si sa la K_a .

- $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COOH}$ per avere pH 5 $k_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [10^{-5}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,75 \quad \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \\ 0,50 \text{ moli} \quad 0,88 \text{ moli} \end{array}$$



Soluzione Tampone/4

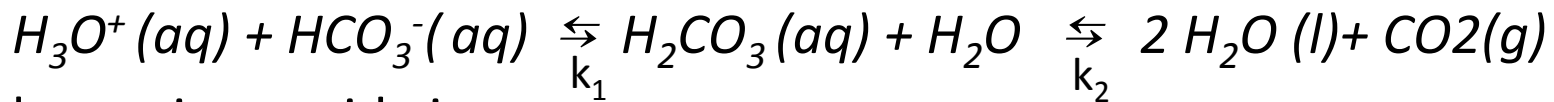


- $0,1 < c_s/c_a < 10$ range di funzionamento $\text{pH} \pm 1$; al di fuori di questi limiti perde le proprietà tamponanti in maniera significativa.
- $c_s/c_a = 1$ soluzione tampone ottimale
- Si ha un tampone fino a quando la quantità di acido o base aggiunta è molto minore rispetto all'acido o base debole presente nella soluzione tampone

+ Soluzione tampone bicarbonato nel corpo umano/1

- Durante l'esercizio fisico, il metabolismo aumenta con maggiore consumo di glucosio per fornire energia e CO_2 e H^+
- \uparrow pH sanguigno se non ci fosse un sistema tampone
- I reni sono deputati ad eliminare protoni o altri componenti del sistema tampone in eccesso, ma questo è un processo relativamente lento
- I polmoni esercitano un controllo più veloce del pH del sangue, rimuovendo CO_2 aumentando la frequenza di respirazione.

+ Soluzione tampone bicarbonato nel corpo umano/2



k_1 reazione acida inversa

k_2 reazione non acida

$$K_1 = \frac{[H_2CO_3]}{[H^+][HCO_3^-]} \quad K_a = \frac{1}{K_1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

K_2 è una reazione di equilibrio, non acida ma contemporanea a quella acida

$$K_2 = \frac{[CO_2]}{[H_2CO_3]} [H_2CO_3] = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{K_a} = \frac{[CO_2]}{K_2} [H^+] = \left(\frac{K_a}{K_2}\right) \left(\frac{[CO_2]}{[HCO_3^-]}\right)$$

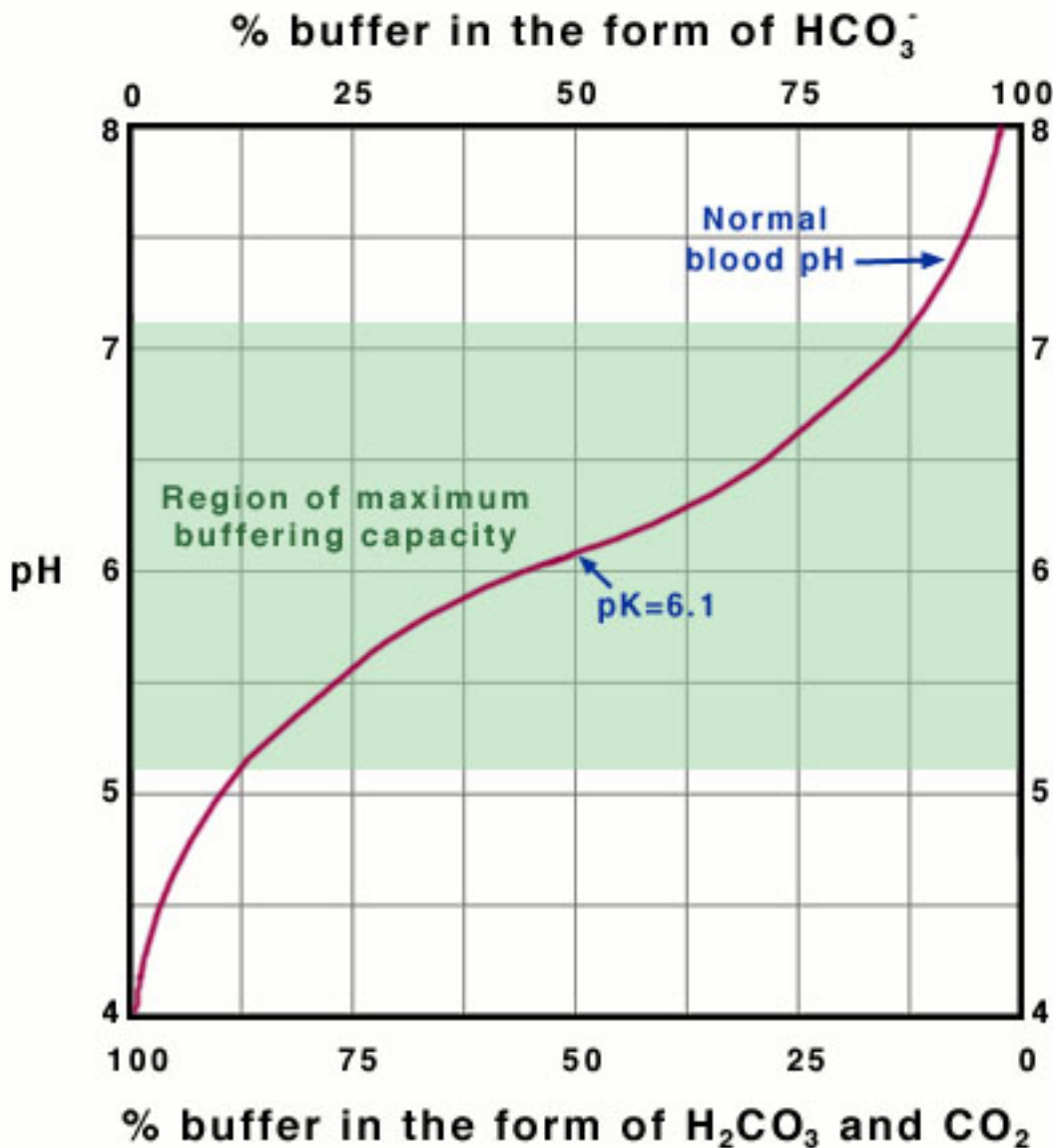
$$-\log[H^+] = -\log(K) - \log\left(\frac{[CO_2]}{[HCO_3^-]}\right)$$

$$pH = pK - \log\left(\frac{[CO_2]}{[HCO_3^-]}\right)$$

$$[H^+] = \left(\frac{K_a}{K_2}\right) \left(\frac{[CO_2]}{[HCO_3^-]}\right)$$

pH=pK= 6.1 ottimale

+ Soluzione tampone bicarbonato nel corpo umano/3



- A pH 7,4 siamo al di fuori della max capacità tamponante!!!
ma siamo in un sistema aperto per cui è facile avere un rifornimento di CO_2 . Di norma l'organismo produce più metaboliti acidi per cui una maggiore concentrazione di bicarbonato è un vantaggio!!!!
- HCO_3^- nelle soluzioni da dialisi > fisiologico, per favorire la sua diffusione nel sangue in modo da andare a tamponare l'acidosi che i pazienti spesso presentano.

+ Altre soluzioni tampone nel sangue:

Tampone Fosfato

- Il sistema $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ si trova in bassa concentrazione nel sangue, ma ha un pH di funzionamento ottimale $\text{pH}=\text{pKa}$ di 6.8 per cui al pH fisiologico lavora nel suo range.

+ Altre soluzioni tampone nel sangue:

Emoglobina

- Anche l'emoglobina agisce come sistema tampone visto che può legare reversibilmente sia H^+ (alle proteine) che O_2 al gruppo eme. Durante l'esercizio fisico l'emoglobina lega l'eccesso di protoni e allo stesso tempo rilascia ossigeno che viene utilizzato dal muscolo