

Il pH di un sistema tampone è determinato dall'insieme degli equilibri acido-base che si realizzano nell'acqua per effetto delle specie chimiche utilizzate per la sua preparazione.

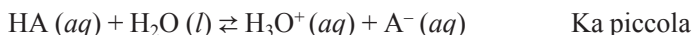
Vogliamo mostrare come una riflessione su questi equilibri consenta di pervenire a una relazione relativamente semplice in base alla quale si può determinare a priori e con buona approssimazione il pH di un sistema.

Consideriamo come esempio la preparazione di un tampone acido; a tal fine aggiungiamo nella soluzione di un generico acido debole HA un suo sale alcalino, per esempio KA, che sciogliendosi nella soluzione libera gli ioni che lo costituiscono:

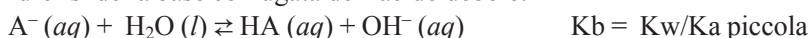


In base a queste premesse, gli equilibri acido-base che si realizzano nel sistema sono i seguenti.

Ionizzazione dell'acido debole:



Idrolisi della base coniugata dell'acido debole:



Lo ione  $\text{K}^+$ , come gli ioni di tutti i metalli alcalini, non dà luogo ad alcun equilibrio acido-base e pertanto non compare nelle equazioni riportate.

Per raggiungere il nostro obiettivo, quello cioè di determinare il pH del sistema, è utile scrivere l'espressione della costante dell'equilibrio in cui è presente lo ione idronio:

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

Da questa espressione possiamo esplicitare la concentrazione degli ioni idronio:

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

HA è un acido debole quindi solo una piccola percentuale di molecole, in seguito a ionizzazione, produce la specie  $\text{A}^-$ . Inoltre, dato che la soluzione contiene ioni  $\text{A}^-$  provenienti dalla dissoluzione del sale, questo equilibrio di ionizzazione è ancor più spostato a sinistra. D'altra parte il contributo alla concentrazione di HA dovuto all'equilibrio di idrolisi è trascurabile perché anche questo equilibrio è completamente spostato a sinistra. È ragionevole quindi ritenere che all'equilibrio il valore di  $[\text{HA}]$  coincida con la concentrazione molare nominale  $C_a$  dell'acido debole e che il valore di  $[\text{A}^-]$  coincida con il valore della concentrazione molare nominale  $C_s$  del sale.

Pertanto per un tampone acido la relazione che consente di ricavare la concentrazione degli ioni idronio è la seguente:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_a}{C_s}$$

Sapendo che  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ , siamo finalmente in grado di scrivere l'espressione che consente il calcolo del pH di un sistema tampone acido:

$$\text{pH} = -\log \left( K_a \frac{C_a}{C_s} \right)$$

Ora possiamo applicare questa relazione riferendoci a un esempio concreto.

Supponiamo dunque di voler calcolare il pH di una soluzione tampone, ottenuta sciogliendo 12,3 g di acetato di sodio in 500 mL di soluzione 0,500 mol/L di acido acetico ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ).

Considerando trascurabile la variazione di volume della soluzione dovuta all'aggiunta del sale solido, ne consegue che la concentrazione dell'acido  $C_a$  non cambia. La concentrazione molare del sale si calcola nel seguente modo:

$$C_s = \frac{n}{V} = \frac{12,3 \text{ g} / 82,03 \text{ g/mol}}{0,500 \text{ L}} = 0,300 \text{ mol/L}$$

Ora siamo in grado di ricavare il pH della soluzione tampone:

$$\text{pH} = -\log \left( 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{0,500}{0,300} \right) = 4,5$$

### Prova tu

Uno studente versa in un recipiente:

- 250 mL di una soluzione 0,100 M di acido benzoico
- 200 mL di una soluzione 0,200 M di benzoato di potassio
- acqua distillata fino a un volume totale di 500 mL.

Calcola il pH della soluzione tampone così ottenuta.

### Per saperne di più

Un complesso sistema tampone, a cui partecipa anche l'equilibrio  $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$ , regola il pH del sangue umano.

Nel sangue arterioso, il valore normale di 7,41 deve rimanere costante. A valori inferiori a 7,38 e superiori a 7,45 i medici parlano rispettivamente di acidosi e alcalosi.

Se queste condizioni non vengono compensate, si può andare incontro a una serie di manifestazioni patologiche, fino al coma.

Valori di pH inferiori a 7 e superiori a 7,8 sono incompatibili con la vita.

Sebbene il sangue venoso trasporti molta più anidride carbonica di quello arterioso, i tamponi del sangue sono così efficienti che il pH del sangue venoso è più acido di quello arterioso di solo 0,01-0,02 unità.

