

## Il centenario del pH (1909-2009)

**Dr. FRANCESCO SGAMBATO**

**SERGIO PROZZO, ESTER SGAMBATO,  
ROSA SGAMBATO, LUCA MILANO**

U.O.C. di Medicina Interna  
Ospedale "S. Cuore di Gesù"

### INTRODUZIONE

Il centenario della "invenzione" del pH (1909-2009) partorita dalla mente chimico-matematica del danese Sorensen Soren Peter Lauritz (1868-1939), ci dà lo spunto per riparlare di un argomento, che, pur essendo cruciale nella vita dell'uomo, non gode delle simpatie della maggior parte degli studenti (in medicina e non solo) e della categoria dei medici in generale.

L'artefice involontario di tutta l'antipatia verso questo argomento fu proprio Sorensen a cui va sempre il grande merito di aver inventato una scala per la misurazione degli idrogenioni in una soluzione, ma ci complicò la vita indican-



doli con il simbolo astratto del pH e, quindi, sotto la forma logaritmica, poco digeribile per molti di noi.

Senza questa "sovrastuttura logaritmica", invece, l'equilibrio acido-base è uno degli argomenti più semplice, più utile, più appassionante e finanche più simpatico, ma questo artificio matematico fa perdere di vista il semplice concetto che uno degli attori principali sulla scena della vita è proprio l'idrogeno-ione (e non i logaritmi).

Sorensen (1868-1939) (Fig. 1) creò questa scala numerica per stabilire il grado di acidità o di alcalinità di una soluzione e con questa brillante idea divenne l'inventore del pH.

Sorensen ottenne questo prestigioso e storico risultato lavorando, in qualità di Direttore dal 1901 al 1938, presso il Dipartimento di Chimica del Laboratorio della ditta Carlsberg di Copenhagen.

Ebbene sì, parliamo proprio della ditta produttrice della "birra Carlsberg" (Carlsberg Brewery) in Danimarca, sorta nel 1876, ed il cui laboratorio tanto ha

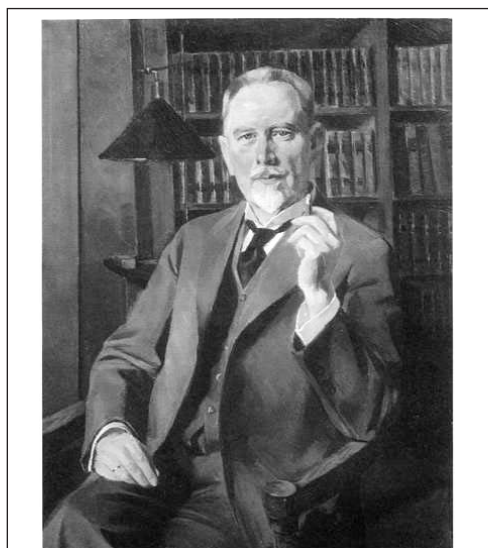


Fig. 1: Sorensen Soren Peter Lauritz (1868-1939) in un ritratto all'età di 59 anni (per gentile concessione della Carlsberg Library) (1).



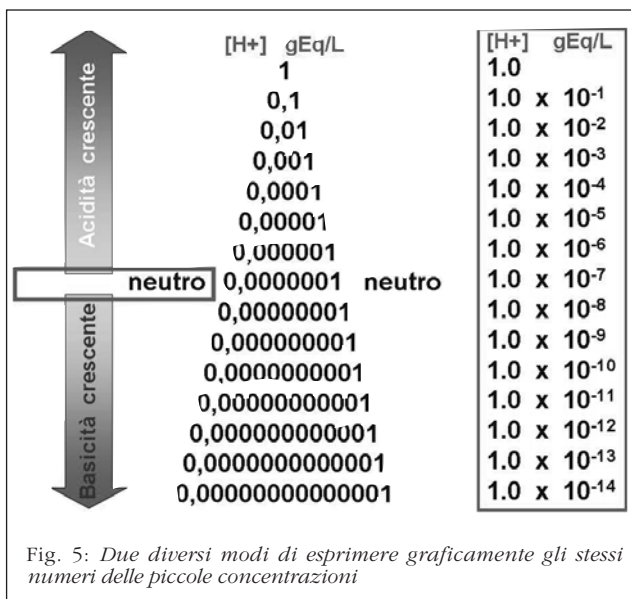
Questi numeri decimali “ingombranti”, possono anche essere scritti, in un altro modo, mediante l’utilizzo dell’“esponente negativo” (numero scritto tipograficamente con un carattere più piccolo in alto a destra del numero 10) il che esprime il numero di volte che la virgola deve essere spostata verso sinistra per ottenere il numero decimale desiderato (Fig. 5).

E’ di facile intuizione rendersi conto che questi numeri sono di difficilissima gestione in tutti i calcoli matematici, tanto più in un’epoca storica in cui non erano ancora disponibili i calcolatori.

Sembrò, quindi, molto ragionevole trasformare in chiave logaritmica questi numeri “scomodi”, ottenendo così numeri più maneggevoli nella pratica corrente.

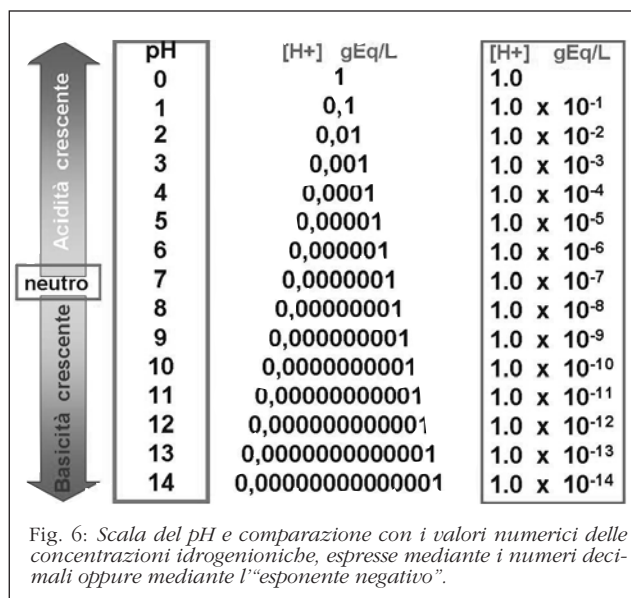
Nel 1909 fu proprio Sorensen, nell’esprimere numericamente la concentrazione idrogenionica delle soluzioni acquose in studio nel suo laboratorio, a suggerire la rimozione dello “scomodo esponente negativo” ed a creare, così, la più conveniente scala del pH in chiave logaritmica da 0 a 14. (Fig. 6)

In questa scala, ogni passaggio da un valore di concentrazione idrogenionica al valore successivo (o al precedente) esprime una variazione di 10 volte in termini di quantità, mentre il pH varia di 1 sola unità, ma in senso inverso.



Infatti, tra il pH e la concentrazione idrogenionica - [H<sup>+</sup>] - esiste un rapporto inverso, ovverosia, più aumenta la [H<sup>+</sup>] e più diminuisce il pH e viceversa, secondo un andamento logaritmico.

Ciò significa che la variazione di una unità nella scala del pH corrisponde ad



una variazione di 10 volte della acidità; una variazione di 2 unità del pH corrisponde ad una variazione di 100 volte, mentre una variazione di 3 unità corrisponde ad una modifica di 1000 volte della acidità, e così via in progressione.

Una soluzione idro-elettrolitica avente un pH di 7 ha una concentrazione idrogenionica dieci volte più bassa di una soluzione con il pH di 6, di 100 volte rispetto ad un pH di 5, e di 1000 volte rispetto ad un pH di 4, etc...

#### METODO DI MISURAZIONE ADOTTATO DA SORENSEN E STORIA DELLA NASCITA E DEL SIGNIFICATO DEL SIMBOLO pH

I primi metodi utilizzati per misurare la concentrazione idrogenionica -  $[H^+]$  - o meglio, per misurare la "attività" degli ioni idrogeno, sfruttavano la capacità che possiede una soluzione elettrolitica di generare una forza elettromotrice, misurabile mediante una pila galvanica.

Dopo le pionieristiche scoperte sull'elettricità da parte degli italiani Luigi Galvani (1791) ed Alessandro Volta (1801), lo svedese Svante Arrhenius enunciò la teoria della dissociazione elettrolitica nel 1887 e il tedesco Wilthem Ostwald nel 1893 rivelò che il fattore decisivo per la generazione della corrente era la concentrazione degli ioni idrogeno e quella degli ioni idrossido nella dissociazione dell'acqua.

È proprio questa dissociazione dell'acqua a determinare la "quantità" di idrogeno libero e l'"attività" dello stesso.

Infatti, in una cella elettrochimica, se si immergono due elettrodi in una soluzione contenente elettroliti, gli ioni disciolti migrano verso gli elettrodi a carica opposta e questa migrazione genera una corrente elettrica, che può essere misurata.

Il dispositivo sperimentale, utilizzato da Sorensen, consisteva di due elettrodi, così descritti testualmente da lui stesso a pag. 20 del suo pionieristico lavoro (3) (Fig. 7):

*"Per tutte le misure di questo genere, io mi sono servito di uno stesso dispositivo sperimentale. La pila con cui misuravamo la forza elettromotrice, consisteva di un elettrodo di calomelano, immerso in una soluzione normale al 10° di Cloruro di Potassio ed un elettrodo ad idrogeno (placca in platino platinata) immersa nella soluzione da esaminare e che serviva da liquido elettrolitico".*

Il pH è misurato utilizzando i 2 elettrodi, uno come "elettrodo referente" (o "di riferimento") e l'altro come "elettrodo indicatore".

Il potenziale dell'elettrodo referente rimane costante ("fixed potential"), mentre il potenziale dell'elettrodo indicatore cambia in base ai vari pH da esaminare e, praticamente, il pH-metro misura una forza elettromotrice (o meglio, l'attività elettrica generata) che può anche non corrispondere alla quantità reale dell'acido contenuto nella soluzione, ma è correlata alla sua "attività idrogenionica" (per tale definizione vedasi meglio la ulteriore spiegazione nei paragrafi successivi).

#### *A. Mesurages électrométriques.*

##### **a. Méthodes de mesure.**

Pour tous les mesurages de ce genre, je me suis servi d'un même dispositif expérimental. La pile dont on mesurait la force électromotrice, consistait en une électrode au calomel plongée dans une solution norm. au 10° de chlorure de potassium. et en une électrode à hydrogène (plaque en platine platinée) immergée dans la solution à examiner et qui servait de liqueur électrolyte.

Compt Rend Trav Carlsberg Lab 1909, 8, 1-168  
Pag. 20 originale

Fig. 7: Testo dalla pag. 20 del lavoro di Sorensen (3), in cui descrive il suo dispositivo sperimentale.

La “soluzione da analizzare” venne indicata arbitrariamente da Sorensen con la lettera alfabetica “p”, comparata alla “soluzione di riferimento”, indicata, sempre arbitrariamente, con la lettera alfabetica “q” e rappresentata da una soluzione standard a pH noto, reso stabile mediante tamponi.

La “Concentrazione di idrogenioni” presenti nella soluzione chiamata “p” venne espressa tipograficamente con il simbolo “Cp” ed essa indicava il numero di grammi-atomi (Moli) di ioni-idrogeno per Litro.

Trattandosi di numeri molto piccoli inferiori ad 1 e, per evitare numericamente gli zeri dopo la virgola (molto scomodi nella fase dei calcoli matematici), divenne quasi indispensabile rappresentarli con il numero 10 avente in alto un esponente numerico negativo ( $10^{-n}$ ), con “n” variabile a seconda della quantità (Fig. 5).

Il passaggio successivo, per evitare lo scomodo esponente negativo, fu quello di esprimerli in chiave logaritmica, cioè indicando quale era il numero (da 1 a 14) con cui il fattore base 10 doveva essere moltiplicato per eguagliare la concentrazione degli idrogeno-ioni (cioè quale doveva essere l’ “esponente” o la “potenza” a cui elevare il numero 10) (Fig. 6).

Il simbolo finale utilizzato per indicare tale numero divenne quello rappresentato nella Fig. 8, in cui “p” era il numero in

questione, da usare quale esponente negativo per il numero 10 (ovverosia, il cosiddetto logaritmo negativo in base 10 della concentrazione degli idrogenioni, cioè la classica definizione del pH):

Nella figura è riprodotto l’originale ed autentico simbolo del pH, come era stato scritto da Sorensen nel suo lavoro del 1909 (a pag. 4 della sua introduzione per la prima volta e nelle pagine successive), ovverosia con una “p” in carattere minuscolo, affiancata da una lettera “H” in carattere maiuscolo, ma in posizione cosiddetta di “pedice” (ai piedi della lettera precedente) come comunemente viene indicato nel linguaggio della stampa tipografica.

Oltre a questa sua originale posizione, poi, non si trattava di una “H” normale isolata, bensì essa era anche sormontata (non affiancata) dal simbolo “+” a testimoniare la carica positiva dello ione idrogeno.

Il simbolo pH+ seguito dal numero corrispondente, esprimeva graficamente per Sorensen, la quantità (o la attività) di ioni idrogeno ( $H^+$ ) presenti nella soluzione da analizzare, indicata, occasionalmente, con la lettera “p”.

Sorensen avrebbe potuto chiamare tale soluzione anche “a” o “b” ed oggi, al posto del “pH”, avremmo parlato di “aH” oppure di “bH”.

Questa più autentica interpretazione “dell’origine e del significato della piccola p in pH” è stata fornita, elegantemente, da Norby in un documentato articolo (6) ed alla stessa conclusione si può arrivare facilmente rileggendo il lavoro originale di Sorensen.

D’altronde, la scelta della “p” era, all’epoca, una convenzione matematica abbastanza diffusa e l’utilizzo delle due lettere “p” e “q” era molto in uso tra i



chimici, i matematici, i genetisti e gli altri sperimentatori dell'epoca. (7)

Lo stesso Cartesio (1596-1650) aveva già utilizzato le lettere "p" e "q" nel marcare alcuni punti sulle curve che aveva disegnato (8) e lo stesso mistero può valere per le lettere dell'elettrocardiogramma (PQRS...) che stranamente furono utilizzate da Einthoven nel 1895 (perchè non ABCD..., per esempio ?) (8, 9) oppure ancora per le branche PQR dello spettroscopio o per il galvanometro di Du Bois-Reymond (7).

Questo, quindi, è il vero motivo della nascita della lettera "p" del pH, anche se, oggi, nell'accezione comunemente utilizzata, essa viene interpretata come abbreviazione della parola "potenza" o "potere" nelle varie lingue: "puissance" (in francese), "potenz" (in tedesco), "power" o "potenzial" (in inglese), "potentia" o "potens" o "pondus" (in latino).

Ovviamente il significato della parola "potenza" non deve essere inteso in senso di "forza" o di "potere", ma nel "significato matematico" di "potenza a cui elevare il numero 10" per eguagliare il valore della concentrazione idrogenionica, cioè nel significato di "esponente" o di "potenziale".

Per esempio, 10 elevato alla potenza di 2, cioè  $10^2$  oppure alla potenza di 5, cioè  $10^5$  oppure, in caso di numeri inferiori ad 1, come nel nostro caso, con un numero 10 elevato ad una potenza con il simbolo negativo (- meno), dal che la dizione "esponente negativo" od ancora "logaritmo negativo in base 10" della concentrazione idrogenionica.

Lo stesso sito-Web del Carlsberg Group fornisce "la sua versione" del vero significato e cioè che il simbolo "pH" esprima l'abbreviazione delle parole "potential of Hydrogen" e consenta "una

semplice ed universale misura della quantità di idrogeno-ioni in una soluzione, il che esprime la sua acidità e come gli idrogenioni reagiscano chimicamente in essa".

Dallo stesso sito si evince che il valore del pH viene misurato, comunemente, durante le fasi operative per la produzione della birra (in cui il controllo della acidità è cruciale) ed il processo di fermentazione viene così monitorizzato per assicurarsi, in definitiva, che la produzione della birra stia avvenendo secondo le regole. (10)

Ovviamente lo stesso vale in tutte le altre molteplici necessità di utilizzo del pH in biologia, in chimica, etc... in quanto esso è importante, anche per la qualità delle acque potabili, per molti prodotti alimentari e per un gran numero di lavorazioni industriali (produzione carta, farmaci, tintura, stampa, etc..) o di processi tecnologici (produzione vino, birra, conservazione latte, carne, etc...).

Nel corso degli anni il simbolo proposto da Sorensen è stato modificato in vario modo fino a raggiungere la grafica attuale (p minuscola ed H maiuscola) cioè pH, utilizzato ancora oggi, da quando fu scelto in maniera definitiva, nel 1917, dalla rivista *Journal of Biological Chemistry*.

Da allora il pH non è stato più modificato: potenza degli Editori o dei tipografi? Fu una scelta dell'Editore o quella di un tipografo, sicuramente stufo di districarsi tra minuscole, maiuscole, pedice e carica ionica soprascritta?

In ogni caso, non potendo mai sapere con estrema precisione che cosa avesse pensato realmente Sorensen e, per non dare personali e forse false interpretazioni aleatorie del suo pensiero, conviene attenersi alle parole testuali utilizzate da egli

Par conséquent, la grandeur de la concentration des ions hydrogène s'exprime par le facteur de normalité de la solution par rapport aux ions hydrogène, facteur indiqué sous la forme d'une puissance négative de 10. Pour les détails, je renvoie mes lecteurs à un autre chapitre (v. p. 28); je me bornerai à mentionner ici que la valeur numérique de l'exposant sera désignée par  $p_{\text{H}}^+$  et appelée exposant des ions hydrogène.

**Compt Rend Trav Carlsberg Lab 1909, 8, 1-168**  
**Pag. 4 originale**  
**Per la prima volta nella storia compare il simbolo del pH**

Fig. 9: Testo dalla pag. 4 del lavoro di Sorensen (3), in cui, per la prima volta nella storia della Medicina, compare il nuovo simbolo del pH nella versione originale.

stesso nel suo lavoro originale del 1909, ove compare il nuovo simbolo nell'introduzione a pag. 4 (Fig. 9) e dove, però, Sorensen non rivela le considerazioni che lo portarono a scegliere la lettera "p".

*"...la grandezza della concentrazione degli ioni idrogeno si esprime mediante il fattore di normalità della soluzione in rapporto agli ioni idrogeno, fattore indicato sotto la forma di una potenza negativa di 10.*

*Per i dettagli, io rinvio i miei lettori ad un altro capitolo (v. p. 28); io mi limito a menzionare qui che il valore numerico dell'esponente sarà designato con  $p_{\text{H}}^+$  e appellato esponente degli ioni idrogeno."*

Seguendo l'indicazione di Sorensen e andando a pag. 28 ritroviamo specificato meglio il suo pensiero (Fig. 10):

*"In tutti i casi trattati nella presente memoria, la  $C_p$  — che significa...in altri termini, il numero di grammi-atomi (moli) di ioni idrogeno per Litro — è più piccola di 1 e può essere posta uguale a  $10^p$ , dove per il numero p io propongo il nome di esponente degli ioni idrogeno e la designazione  $p_{\text{H}}^+$ ." E poi continua: "Per esponente degli ioni idrogeno ( $p_{\text{H}}^+$ ) di una soluzione, noi intendiamo il logaritmo Brigg del valore reciproco del fattore di normalità della soluzione relativamente agli ioni idrogeno" (concentrazione degli ioni idrogeno con il segno invertito).*

[N.d. R. - In pratica, sintetizzando per i neofiti non chimici, la sigla  $C_p$  rappresenta la concentrazione degli ioni idrogeno e il logaritmo Brigg è il logaritmo negativo in base 10 di questa concentra-

Dans tous les cas traités dans le présent mémoire,  $C_p$  — qui signifie, comme nous l'avons dit, le facteur de normalité de la solution sous le rapport des ions hydrogène ou, en d'autres termes, le nombre d'atomes-grammes d'ions hydrogène par litre — est plus petit que 1 et peut être posé égal à  $10^{-p}$ , où pour le nombre  $p$  je propose le nom d'exposant des ions hydrogène et la désignation  $p_{\text{H}}^+$ . Par exposant des ions hydrogène ( $p_{\text{H}}^+$ ) d'une solution, nous entendons donc le logarithme Brigg de la valeur réciproque du facteur de normalité de la solution relativement aux ions hydrogène<sup>1</sup>).

**Compt Rend Trav Carlsberg Lab 1909, 8, 1-168 Pag. 28 originale**

Fig. 10: Testo dalla pag. 28 del lavoro di Sorensen (3), in cui viene specificato il significato della concentrazione idrogenionica della soluzione "p" ( $C_p$ ), nonché il nome da attribuire al simbolo "p" del pH e la spiegazione del logaritmo da esso estrapolato.

zione (logaritmo decimale o volgare o di Enry Briggs)].

Se andiamo, poi, a pag. 8 del lavoro di Sorensen, possiamo trovare una delle spiegazioni per cui egli preferì utilizzare i logaritmi (Fig. 11):

*“In breve, per tutte le reazioni enzimatiche esaminate fino ad oggi, si è potuto riconoscere che le modifiche della velocità con cui la reazione avviene, dipendono non dalla grandezza assoluta, ma dalla grandezza relativa della modifica della concentrazione ionica.*

*Ne consegue che, negli studi di questo genere, non conviene calcolare con i valori assoluti della concentrazione degli ioni idrogeno, ma con i loro logaritmi, cioè con i suddetti esponenti degli ioni.*

*Infatti, espressa in questo modo, una modifica della concentrazione ionica da  $10^5$  a  $10^4$  significherà un cambiamento uguale a quello prodotto con una modifica da  $10^2$  a  $10^1$ .*

*Così, in questo modo è possibile rappresentare graficamente l'influenza della concentrazione degli ioni idrogeno, cioè, come noi l'abbiamo indicato sopra, per mezzo di curve della concentrazione degli ioni idrogeno. Ciò non sarebbe possibile, se l'unità di misura utilizzata sulle ascisse fosse una quantità qualunque di ioni idrogeno, per es., quella corrispondente ad una concentrazione ionica di  $10^7$ .*

*In questo caso, le soluzioni aventi la concentrazione  $10^6$  e  $10^5$  da un lato e quelle  $10^8$  e  $10^9$  dall'altro lato, sarebbero rappresentate dalle ascisse 10 e 100 per le due prime e 0,1 e 0,01 per le due ultime, e se la rappresentazione grafica dovesse abbracciare una quantità ancora più grande di concentrazione ionica, le difficoltà sarebbero anche insormontabili”.*

bref, pour toutes les réactions enzymatiques examinées jusqu'à ce jour, on a pu reconnaître que les modifications de la vitesse avec laquelle la réaction marche, dépendent, non pas de la grandeur absolue, mais de la grandeur relative de la modification de la concentration ionique. Il s'ensuit que dans les études de ce genre, il convient de ne pas calculer avec les valeurs absolues des concentrations des ions hydrogène, mais avec leurs logarithmes, c'est-à-dire, avec lesdits exposants des ions. Exprimée de cette façon, en effet, une modification de la concentration ionique de  $10^5$  à  $10^4$  signifiait un changement égal à celui produit par une modification de  $10^2$  à  $10^1$ . Aussi, par cette voie est-il possible de représenter graphiquement l'influence de la concentration des ions hydrogène, c'est-à-dire, comme nous l'avons indiqué plus haut, au moyen des courbes de la concentration des ions hydrogène. Ceci ne serait guère possible, si l'unité des abscisses était une quantité absolue quelconque d'ions hydrogène, par ex., celle correspondant à une concentration ionique de  $10^7$ . En ce cas, des solutions ayant les concentrations  $10^6$  et  $10^5$ , d'un côté, et, de l'autre,  $10^8$  et  $10^9$ , seraient représentées par les abscisses 10 et 100 pour les deux premières solutions et 0,1 et 0,01 pour les deux dernières, et si la représentation graphique avait embrassé une étendue encore plus grande de concentration ionique, les difficultés seraient même insurmontables.

Compt Rend Trav Carlsberg Lab 1909, 8, 1-168  
Pag. 7-8 originale

Fig. 11: Testo dalla pag. 8 del lavoro di Sorensen (3) in cui Egli spiega il perché della scelta dei logaritmi.

### **MA, IN MEDICINA, È PROPRIO INDISPENSABILE, UTILIZZARE I LOGARITMI NEGATIVI PER MISURARE GLI IDROGENIONI?**

Il logaritmo (per giunta, anche negativo) era l'unica possibilità per eliminare i numeri inferiori ad 1 con tanti zero dopo la virgola?

La risposta è sicuramente: NO! e non è difficile dimostrarlo.

Se la fantasia dei ricercatori fosse stata più “banale” e meno “ricercata”, la soluzione del problema poteva essere trovata nell'utilizzare, al posto del pH, una nuova unità di misura che sostituisse i grammo-atomi per Litro ed anche i milliEquivalenti per Litro (mEq/L).

L'uovo di Colombo poteva essere (come poi è avvenuto) l'invenzione del micro-milliEquivalente, più simpaticamente appellato nanoEquivalente (nEq) che all'epoca, forse, non esisteva ancora (Fig. 12).



Con questa nuova unità di misura il valore della neutralità corrisponde a 100 nanoEquivalenti e il valore normale della concentrazione idrogenionica del sangue umano è 40.

Infatti, se viene espresso in grammi, il valore normale 7.40 del pH è: 0,00000004 grammi per litro con sette zeri dopo la virgola, seguiti dal numero 4 (il che corrisponde ad un numero esponenziale negativo di  $1.0 \times 10^{-7.4}$  e, cioè, ad un pH di 7.40).

Considerato che il “gram-

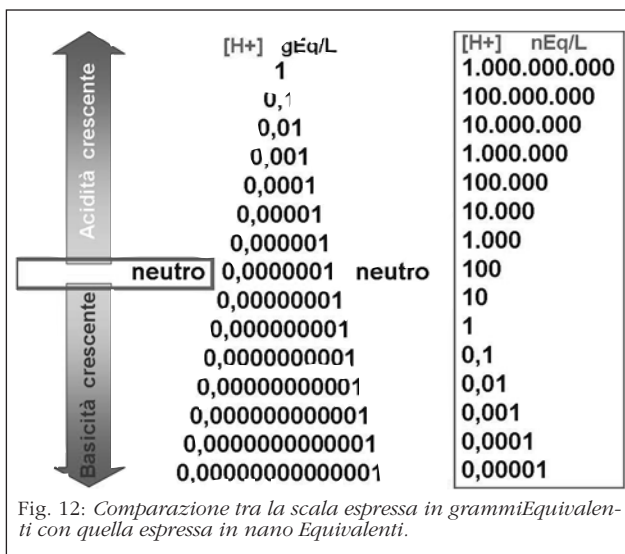


Fig. 12: Comparazione tra la scala espressa in grammiEquivalenti con quella espressa in nano Equivalenti.

<b>gEq</b>	<b>1</b>	<b>unità</b> Fig. 13
<b>mEq</b>	<b>1/1.000</b>	<b>millesimo</b>
<b>μEq</b>	<b>1/1.000.000</b>	<b>millesimo</b>
<b>nEq</b>	<b>1/1.000.000.000</b>	<b>miliardesimo</b>
<b>pEq</b>	<b>1/1.000.000.000.000</b>	<b>bilionesimo</b>

Fig. 13: Comparazione delle unità di misura. Il nano Equivalente (nEq) rappresenta la miliardesima parte del grammo.

mo” è un miliardo di volte più grande del “nano” (fig. 13), se si trasforma questo numero in nanoEquivalenti, si ottiene il semplice numero 40 (spostando la virgola di nove volte verso destra), il che è molto più facile da gestire sia rispetto al lungo numero decimale, sia rispetto al pH 7,40 che al numero esponenziale negativo  $1.0 \times 10^{-7.4}$ .

Facendo le dovute sostituzioni come nella figura 14, si ha un tipo diverso di scala della concentrazione idroge-

nica, con numeri più “umani”, di tipo matematico semplice, più popolari, più alla portata di uno studente di media cultura e di medio amore verso la Matematica e la Chimica, senza le complicazioni logaritmiche, indiscutibilmente antipatiche, e soprattutto senza l’esponente negativo.

Con l’utilizzo dei nanoEquivalenti, tutti i ragionamenti vengono portati avanti in chiave lineare, con un rapporto

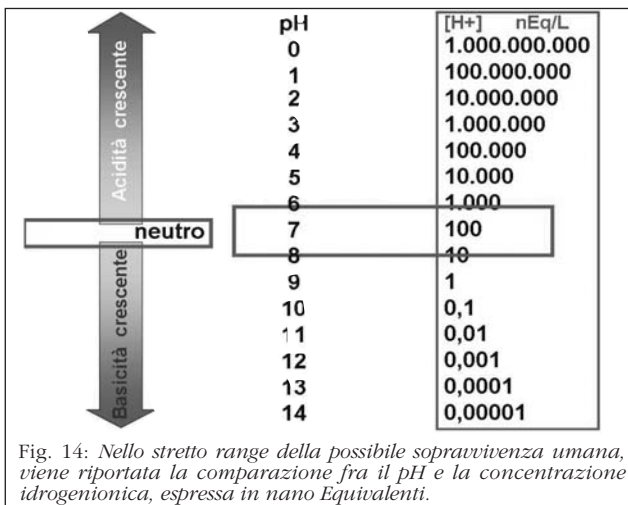


Fig. 14: Nello stretto range della possibile sopravvivenza umana, viene riportata la comparazione fra il pH e la concentrazione idrogenionica, espressa in nano Equivalenti.

diretto (non invertito) tra l'aumento degli idrogenioni e l'aumento corrispondente dei nanoEquivalenti, ad espressione dell'aumento dell'acidità della soluzione in studio (sangue o altro).

Con questa scala, infatti, più aumentano gli idrogenioni e più aumentano i nano Equivalenti (e viceversa nel senso della diminuzione).

E' indiscutibile che il numero 40 è molto più maneggevole (eliminando inutili sovrastrutture mentali) e, nel caso specifico del sangue umano, poi, le evidenze a favore di questa tesi sono ancora più incontrovertibili, perchè il range della compatibilità con la vita e, quindi il range dello studio, è ancora più ristretto.

Conosciamo bene, infatti, che l'ambito di sopravvivenza umana compatibile con una particolare concentrazione idrogenionica oscilla tra i valori di pH 7,8 e 6,8. Al di fuori di questo range i metabolismi cellulari si bloccano, le reazioni enzimatiche ribosomiali cessano di avvenire e la vita dell'organismo si interrompe (Fig. 15).

Nella fig. 15 si evidenzia chiaramente che la condizione di neutralità ionica (pH 7,0) coincide con il valore di 100 nanoEquivalenti, mentre il valore normale fisiologico del sangue umano (pH 7,40) corrisponde a 40 nanoEquivalenti ed il valore di pH 8 corrisponde a 10 nanoEquivalenti.

Gli estremi compatibili con la vita (pH 7,80 e pH 6,80) sono espressi dai numeri 16 e 160 nanoEquivalenti, che rappresentano numeri molto familiari per tutti.

In questa maniera, anche i meno dotati in cultura generale, e con scarsa

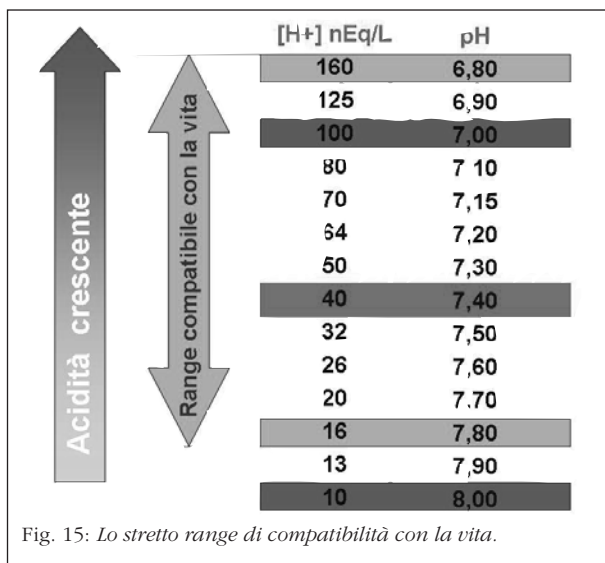


Fig. 15: Lo stretto range di compatibilità con la vita.

attrazione verso la Matematica, sono in grado di capire con facilità che più aumentano i nano Equivalenti e più aumenta l'acidità, con un rapporto numerico lineare, che può essere anche seguito nelle sue variazioni di singole unità rispetto alla norma, come per esempio 40, 41, 42, etc... (ed ovviamente anche nel senso inverso della scala, più diminuiscono i nanoEquivalenti, 39, 38, 37, etc..., e più diminuisce l'acidità).

Questo modo di esprimere la concentrazione idrogenionica consente a chiunque di valutare facilmente l'entità della eventuale anomalia, rispetto alle condizioni fisiologiche, come avviene per la Glicemia, la Sodiemia, la Potassiemia, etc... grazie all'utilizzo della loro semplice unità di misura decimale.

D'altronde gli apparecchi per la valutazione del pH (pH-metri) misurano la "concentrazione" (o la "attività" degli idrogenioni - vedi paragrafo successivo) e, solo successivamente, questi numeri vengono trasformati (dal computer installato all'interno della macchina) in chiave logaritmica, il che oscura la grandezza

dei cambiamenti e può far sottovalutare l'entità delle variazioni.

Basterebbe, invece, che l'apparecchio analizzatore ci desse il numero originario degli idrogenioni espressi semplicemente sotto forma di nano Equivalenti.

Nell'attuale situazione ("logaritmica") del pH, invece, l'apprendimento, che poteva essere semplice, è diventato una materia di elite.

Ma la Medicina non può e non deve essere elitaria, perchè "gioca" con la vita delle Persone e tutti devono essere in grado di capire bene e in maniera rapida.

Tra l'altro, poi, la impostazione logaritmica, risulta misteriosa e incomprensibile anche per gli stessi "iniziati", i cosiddetti esperti sul tema, considerato che la letteratura è piena di commenti ironici o drastici verso questo tipo di didattica (e la nostra condivisione è totale):

*"Con tutto il rispetto per il brillante contributo di S. P. L. Sorensen alle nostre conoscenze sul pH e sui tamponi, l'insegnamento continuo del concetto di pH è stato un disastro educativo" (11)*

*"Questo metodo didattico di insegnamento dell'equilibrio acido-base, secondo l'utilizzo dell'equazione di Henderson-Hasselbalch con i logaritmi, ha mostrato indiscutibilmente un evidente fallimento" (12)*

*"L'oggetto di questa relazione costituisce uno degli argomenti più ostici della scienza medica..." (13)*

*"Il concetto di pH è una delle idee più confuse in Chimica ed in Biochimica..." (14)*

*"Alcuni trovano una perplessità e, senza dubbio, la loro nebbia ha qualcosa a che fare con quel logaritmo negativo" (15)*

L'Autrice, in lingua inglese, ha trovato finanche una assonanza in rima fra le parole "nebbia" e "logaritmo" ("fog" e "log"):

*"Some find it a puzzlement.  
Doubtless their fog  
Has something to do  
with that negative log" (15)*

*"Quando Dio creò il mondo, cominciò, presumibilmente, con l'idrogeno. L'idrogeno è il primo elemento della tavola periodica .....*

*In principio c'era il caos e l'idrogeno, alla fine rimase, tra gli altri risultati della creazione, l'equilibrio acido-base e il medico spesso confuso..." (16)*

*"Qui si gioca la vita dell'uomo, eppure i medici si comportano verso l'Equilibrio Acido-Base come molti cattolici verso la Bibbia: "ne hanno un grande rispetto e questo rispetto lo dimostrano standone il più lontano possibile (Paul Claudel, scrittore francese, citato da Gianfranco Ravasi, grande studioso di testi sacri)". (17) (18)*

*"L'equazione di Henderson è ovviamente più facile da usare rispetto alla classica formula di Henderson-Hasselbalch, per il fatto che non contiene logaritmi". (19)*

*"Quando parliamo di incrementi o di decrementi dell'acidità, il pH varia inversamente alla [H+]. Questo è confondente". (20).*

*"Molti studenti vengono confusi, principalmente, dal fatto che i più alti valori di pH corrispondono alle più basse acidità. Questo è solo un problema minore nell'insegnamento del pH... La concentrazione idrogenionica è, almeno, una quantità reale che gli studenti possono capire" (2)*

*"Vi sono probabilmente pochi aspetti della medicina che danno al medico medio maggiori difficoltà come i disturbi dell'equilibrio acido-base.*

*Nello sforzo di semplificare l'analisi di questi disturbi sono stati pubblicati diversi nomogrammi, ma il loro alto numero testimonia la loro apparente mancanza di successo". (19)*

*“L’origine del simbolo pH ha confuso generazioni di studenti, fotografi e giardinieri”. (21)*

***“Nell’organismo umano, in fondo, ci sono gli idrogenioni e non i logaritmi degli idrogenioni, che i Medici, notoriamente, non sanno calcolare”. (22, 23)***

*“Sfortunatamente, il pH sopravvisse ed ha continuato a sconcertare generazioni di studenti in Medicina. Comunque, nell’era della nanotecnologia, il concetto di una concentrazione nanomolare può ora mostrarsi più accettabile e può aiutare a demistificare il capitolo dell’equilibrio acido-base.” (24)*

*“Se il Medico non è naturalmente inclinato verso la chimica (ndR = e, ahimè, questo è il caso di molti di noi !), egli si fa venire la pelle d’oca e gira al largo verso un’ altra via quando tali fenomeni, come acidi, basi, tamponi, curve di titolazione e pH, si profilano all’orizzonte medico.” (16)*

*“La materia è ostica non tanto per la difficoltà, quanto per il fatto che la maggior parte dei Medici ha abbracciato la Medicina in odio alla matematica, chimica e numeri in genere, e prova una ripulsa quando è costretto ad affrontare problemi nei quali compaiono operazioni diverse dalle quattro elementari”. (25)*

*“In nessun capitolo della biologia e della medicina vi è una confusione più sfrenata ed una chiarezza concettuale più difficile da ottenere, che nel capitolo dell’equilibrio acido-base” (26)*

La natura umana si deve difendere dall’eccesso degli idrogenioni, che sono misurabili come tutte le altre sostanze in termini di quantità, oppure anche in termini di attività elettrica, ma sempre espressi con unità di misura semplici e comprensibili da tutti.

Nessuno si sognerebbe, oggi, di “sem-

plificare” la rappresentazione della concentrazione del Sodio o del Potassio o della Glicemia adottando come unità di misura il logaritmo del reciproco dei loro valori.

Questo, invece, è quanto viene fatto, da un secolo, per la concentrazione dello ione-idrogeno, che è l’unico ad essere rappresentato così, tra tutti gli altri componenti del sangue umano analizzati in laboratorio, i quali vengono, invece, misurati in termini di “quantità per unità di volume”, con numeri semplici decimali e senza “inversioni reciproche” o altri equilibrismi a testa in giù.

Tra l’altro, poi, nel range della normale vivibilità (tra pH 6,8 e pH 7,8) il rapporto fra i nanoEquivalenti ed i valori del pH mantiene una correlazione quasi perfettamente lineare (Fig. 16), il che consente facilmente di passare da una scala all’altra e non esiste alcuna necessità di “complicarsi” la vita utilizzando la scala più contorta, cioè quella logaritmica. (Fig. 16).

Questa via disagiata per tutti, quindi, è praticamente “superflua” in Medicina e, tra l’altro, finisce per diventare “dannosa” per molti Pazienti.

*“La precisione, con cui i moderni apparecchi sono in grado di misurare i valori del pH, supera la capacità delle nostre conoscenze per interpretare esattamente ciò che i numeri significano” (15).*

Questa frase fu enunciata nel 1979 ed, oggi, anche se sono migliorate moltissimo le strumentazioni analitiche per misurare gli idrogenioni (27), permangono le stesse problematiche interpretative dei dati messi a nostra disposizione.

Alla domanda, quindi, posta nel titolo: “Ma, in Medicina, è proprio indispensabile utilizzare i logaritmi negativi per misurare gli idrogenioni?” la risposta finale è sicuramente: “No!”

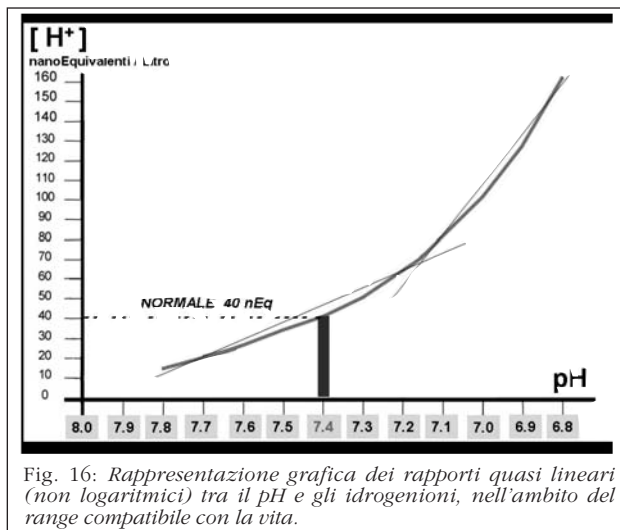


Fig. 16: Rappresentazione grafica dei rapporti quasi lineari (non logaritmici) tra il pH e gli idrogenioni, nell'ambito del range compatibile con la vita.

**PARAGRAFO PER COLORO CHE UGUALMENTE AMANO APPROFONDIRE GLI ASPETTI CHIMICO - MATEMATICI**

Precisiamo subito che, in questo ambito scientifico, molta confusione nasce da problemi di alta rilevanza in chimica pura, ma poco significativi in ambito medico clinico pratico, cui vuole fare riferimento questo nostro lavoro.

In ogni caso è necessario ed utile sapere che esistono differenze di significato fra il concetto di “quantità idrogenionica”, quello di “concentrazione idrogenionica” e quello di “attività degli ioni idrogeno” (o “concentrazione idrogenionica realmente efficace”).

L'idrogeno è formato da un nucleo, costituito da un neutrone e un protone carico positivo, e un elettrone, che ruota intorno ad esso, come satellite carico negativamente. Quando l'atomo di idrogeno perde l'elettrone, il protone con carica positiva (o ione idrogeno) diventa “attivo” e genera la “attività chimica”. Esso diventa una sorta di chimico “agitatore” che suscita un elevato grado di reattività ed instabilità tra “i suoi vicini di casa”, ionici e molecolari. (16)

L'acidità in una soluzione acquosa è dovuta proprio alla presenza degli idrogeno-ioni liberi (H+).

Il grado di acidità è espresso in termini di concentrazione di H+, con il simbolo delle parentesi quadre [H+], per significare le “moli per litro” e bisogna tener conto che, per quanto riguarda l'Idrogeno, la Concentrazione e la Molarità hanno lo stesso valore matematico perché l' Idrogeno ha peso atomico 1.

La mole (come utile promemoria per gli altri smemorati come noi) rappresenta per definizione: “la quantità di particelle pari al peso molecolare della sostanza (espressa in grammi)”.

La [H+] rappresenta, quindi, la concentrazione molare di ioni H+ in una soluzione ed è quindi una descrizione “quantitativa” della sua acidità espressa in moli.

Tuttavia gli ioni idrogeno in una soluzione non sono protoni liberi di fluttuare, naturalmente. Essi sono in realtà collegati alle altre molecole del solvente e, per questo motivo, gli ioni H+ in acqua vengono spesso descritti come ioni idronio, H3O+, e la acidità viene espressa come [H3O+].

(Anche questa è una semplificazione, in quanto l'idrogeno-ione H+ in una soluzione acquosa è più probabilmente legato ad un grappolo di molecole d'acqua). (15)

E' importante sapere, però, che “quando la [H+] aumenta, la concentrazione “effettiva” di ioni H+ diventa progressivamente minore di quanto ci si possa attendere, a causa delle “crescenti attrazioni” tra gli ioni, le quali si genera-

no quando le concentrazioni diventano più alte.

Questa “concentrazione effettiva” rappresenta la vera “attività” degli ioni idrogeno (o concentrazione idrogenionica “realmente efficace”).

Questa è la misurazione considerata più corretta, anche se, di solito, il pH viene calcolato a partire dalla semplice relazione inversa con il logaritmo della concentrazione idrogenionica, ma bisogna tener conto sempre che il pH tende a diventare meno attendibile alle concentrazioni più elevate degli idrogenioni. (15)

Pertanto, è utile memorizzare che gli apparecchi di laboratorio misurano in primis le “differenze di potenziale” e le “attività”, e poi questi valori vengono trasformati in “concentrazioni”.

Gli elettrodi misuratori non rispondono alle “concentrazioni” ma alle “attività elettriche” e la presenza di altri potenziali elettrici all’interno della soluzione (e di grandezza sconosciuta) oscurano qualsiasi misurazione.

La misurazione perfetta, quindi, diventa attendibile solo in condizioni ideali.

“E’ vero che quando Sorensen per primo propose la scala del pH, esso fu definito in termini di concentrazione di ioni idrogeno. Questa definizione, ormai obsoleta da tempo, continua ad essere fonte di confusione. Bisogna rendersi conto che le misure reali del pH con vari metodi riguardano non la concentrazione, ma l’attività dello ione idrogeno”. (28)

In definitiva la procedura, comunemente adottata, non è concettualmente esatta, per cui “non si è legittimati a convertire sperimentalmente i valori misurati di “attività elettrica” in “concentrazioni di ione idrogeno” (28), ma dal punto di vista pratico nel sangue umano, la “concentrazione” degli H<sup>+</sup> è diluita quasi

all’infinito, per cui si può assumere tranquillamente la misura della “attività” quale misura della “concentrazione” (13), in quanto “questa distinzione teorica può essere tranquillamente ignorata nella pratica clinica” (29).

Inoltre, se una sostanza disciolta in acqua (come l’Idrogeno) è dissociata, essa ha una carica e cioè una sua attività elettrica (o ionica) ed è, quindi, più corretto parlarne in termini di Equivalenza e di Normalità (moli x equivalenti / Litro) non di Molarità ( moli / Litro).

Nel caso dell’ H<sup>+</sup>, però, che è monovalente, la Normalità e la Molarità coincidono, come pure la sua Concentrazione, che nel caso della piccolissima quantità degli Idrogenioni, viene, oggi, comunemente espressa sotto la forma di nano Equivalenti (valore normale = 40 nEq / Litro, range 36-44) .

**A) PER I NEOFITI, CHE SI AVVICINANO DA POCO TEMPO A QUESTI TEMI, PUÒ ESSERE UTILE PRECISARE, IN PRIMA ISTANZA, CHE COSA È UN LOGARITMO.**

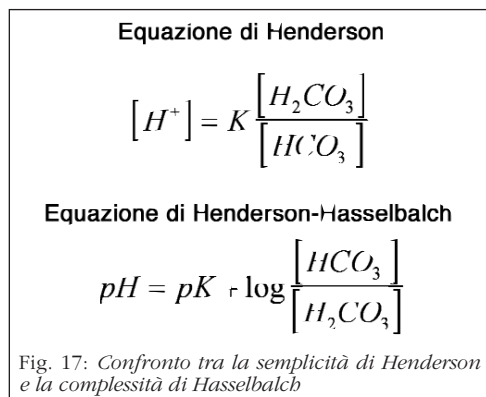
Di sicuro è uno di quegli elementi matematici che più fanno confondere le idee alla maggior parte degli studenti (in Medicina e non solo) quando si avvicinano al tema dell’equilibrio acido-base.

E’ notoria l’avversione degli Studenti in generale per questa componente matematica, come rilevato da tutti gli Autori, vecchi e nuovi, che si sono occupati di questa tematica (30, 31)

Di conseguenza, il logaritmo è il maggior responsabile della scarsa conoscenza del grande capitolo della Fisiologia relativo all’equilibrio acido-base, che, indiscutibilmente, è cruciale nel mantenimento della vita, specie nelle condizioni patologiche critiche.

La didattica dell’equilibrio acido-base, infatti, è stata per molto tempo impostata sulla famigerata equazione di Henderson

– Hasselbalch (Fig. 17), in cui sono presenti “appena” (sic!) quattro entità logaritmiche: il pH, il pK ed i due logaritmi dell’acido carbonico ( $H_2CO_3$ ) e del bicarbonato ( $HCO_3^-$ ).



“Henderson nel 1908 era stato un pioniere nel creare la sua più familiare equazione, ma, sfortunatamente, otto anni più tardi, nel 1916, Hasselbalch rovinò gli sforzi di Henderson, adottando i non necessari logaritmi, per produrre la terrorizzante equazione di Henderson-Hasselbalch”. (32)

Questa formula sostituì la molto più semplice equazione di Henderson (Fig. 17), in cui i logaritmi non comparivano, e che già esprimeva benissimo lo stesso concetto alla portata di tutti.

Ma la ricerca della semplicità non è obiettivo di tutti.

Così fu che la formula di Henderson-Hasselbalch si impose nel metodo didattico di insegnamento dell’equilibrio acido-base, mostrando alla distanza, indiscutibilmente, un evidente fallimento. (12)

Di chi la colpa?

La colpa è, senza alcuna ombra di dubbio, dei logaritmi negativi, capaci di confondere le idee alla maggior parte degli studenti in Medicina, i quali hanno mostrato scarsa dimestichezza con questo “artificio matematico”, che è finito per diventare “misterioso”, “ostico” o “da evi-

tare accuratamente”, ed il tutto, involontariamente, a scapito dei Pazienti.

E’ notoria, infatti, una vera e propria avversione anche dei Medici per questo pur importantissimo argomento, definito classicamente “ostico” ed evitato accuratamente da numerose generazioni, che si portano dietro questa grave lacuna culturale nella loro formazione di base.

Lacuna che, purtroppo, finisce per incidere in maniera grave sulla vita delle persone capitate sotto la nostra gestione clinica, quando bisogna prendere decisioni terapeutiche nelle situazioni di emergenza, nei Pronto Soccorso, nelle Terapie Semi-intensive, nelle Rianimazioni, etc... nei casi clinici di squilibri acido-base ed idro-elettrolitico.

Purtroppo, nelle attuali condizioni didattiche, per conoscere l’equilibrio acido-base bisogna conoscere il pH e per capire il pH bisogna aver chiaro il concetto di logaritmo e, come afferma Ferguson: “Il concetto di pH è una delle idee più confuse in Chimica ed in Biochimica ...Per molti studenti (ed io aggiungo, quasi tutti) la necessità di dover conoscere i logaritmi è una cattiva notizia”. (14)

Lo stesso Narins R. G., uno dei massimi esperti in tema di equilibrio acido-base, dichiarò nel 1980: “The Henderson-Hasselbalch equation, with its reliance on logarithms and antilogarithms, is long and cumbersome and has been known to humble even the strongest of us”.

“L’equazione di Henderson-Hasselbalch, con il suo riferirsi a logaritmi ed anti-logaritmi, è lunga e complicata ed è stata riconosciuta mortificare anche i più forti di noi”. (33)

Ovviamente, non mancarono le opinioni contrarie (34, 35):

“I logaritmi negativi sono confondenti solo per coloro che non hanno voluto sopportare i modesti dolori necessari per

*imparare a lavorare con loro” (34) ma giustamente qualche altro rispose: “Anche noi, abbiamo imparato ad avere confidenza con la scala del pH, ma siamo convinti che l’uso della [H<sup>+</sup>] sia più chiara e molto più facile da insegnare”. (36)*

In fondo, però, se ci si avvicina al tema con buona volontà, senza soggezione, con umiltà e senza prevenzioni (senza, cioè, freni inibitori pre-costituiti), si può scoprire che l’argomento è semplice da digerire e da fare proprio, senza grande dispendio di energie.

Il logaritmo di un numero qualsiasi è la potenza a cui il numero base 10 deve essere elevato per eguagliare quel numero. Per esempio, il logaritmo del numero 100 è 2, infatti, elevando il numero 10 alla potenza di 2 ( $1 \times 10^2$ ) si ottiene 100.

Il logaritmo di 10 è 1 ( $1 \times 10^1 = 10$ )

Il logaritmo di 1 è, in qualsiasi base, uguale a 0 (zero)

Quando il numero in questione è inferiore ad 1, il logaritmo corrispondente sarà con il segno negativo.

Il logaritmo di 0,1 è -1 ( $1 \times 10^{-1} = 0,1$ )

Il logaritmo di 0,01 è -2 ( $1 \times 10^{-2} = 0,01$ )

In conclusione, quindi, non è difficile, ma, visto che l’utilizzo dei logaritmi *non è indispensabile in Medicina*, perché rendere complicato ciò che è facile da apprendere senza superflue sovrapposizioni?

Un altro punto a sfavore dei logaritmi, poi, è anche di tipo tecnico in quanto i logaritmi appiattiscono le differenze e fanno sottovalutare le variazioni rispetto alla norma.

Quando il pH cambia di sole 0,3 unità, apparentemente minime, per esempio da 7.4 a 7.1, la concentrazione idrogenionica già raddoppia, da 40 ad 80 nanoEquivalenti raggiungendo livelli pericolosi per la vita (Fig. 15).

Di conseguenza, con l’utilizzo dei nanoEquivalenti, le entità delle variazioni della

concentrazione idrogenionica sarebbero più facili da interpretare e farebbero scattare in anticipo i meccanismi di allarme per la eventuale loro correzione.

## **B) IN SECONDA ISTANZA, CHIARIAMO, PRATICAMENTE, CHE COSA È IL PH E QUALI SONO LE ACROBAZIE DA EFFETTUARE PER CALCOLARLO.**

Il pH è il “logaritmo *negativo* della concentrazione degli idrogenioni”, cioè quella potenza a cui bisogna elevare il numero 10 per eguagliare la concentrazione degli idrogenioni misurati.

L’*esponente della potenza* che esprime la concentrazione degli ioni H<sup>+</sup>, cambiato di segno, diventa immediatamente il pH. (Fig. 6)

Quando la [H<sup>+</sup>] è di 0,01, cioè  $10^{-2}$ , allora il pH dovrebbe essere pari a -2, e quando la [H<sup>+</sup>] è 0,0001, cioè  $10^{-4}$ , allora il pH dovrebbe essere -4.

Infatti, come abbiamo detto, tutti i logaritmi dei numeri più piccoli di 1 si esprimono con numeri negativi, mentre quelli dei numeri più grandi di 1 risultano in numeri positivi.

Il pH del sangue, che è un logaritmo di un numero inferiore ad 1, dovrebbe risultare negativo, ma Sorensen ritenne più conveniente esprimere la scala del pH con numeri positivi e, invertendo gli addendi, definì il pH come il logaritmo negativo della [H<sup>+</sup>]

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

A causa di questo cambiamento arbitrario del segno numerico, da negativo a positivo, ne consegue che più è alta la concentrazione degli idrogenioni più è basso il pH.

E questa è la spiegazione per chiarire uno dei principali motivi di confusione per gli studenti. Infatti la loro domanda più classica è la seguente: “*If pH is a measure of acidity, then how is it that pH goes*



*up when the acidity goes down?” “Se il pH è una misura dell’acidità, poi com’è che il pH sale quando l’acidità scende?” (15)*

Nel sangue la concentrazione normale degli idrogenioni è pari a 0,00000004 grammi equivalenti per Litro ed il logaritmo di 0,00000004 è uguale a 7.40 (10 elevato a -7.40 cioè  $10^{-7.4} = 0,00000004$ ).

In un interessante studio sulla reale conoscenza del pH da parte degli studenti, l’Autore Watters riportò, come sottotitolo del suo articolo, la risposta che gli aveva dato uno studente durante le sue interviste:

*“I don’t know what the log actually is, i only know where the button is on my calculator” “Io non so che cosa è il logaritmo attualmente, io so solo dove è il tasto sulla mia calcolatrice”. (31)*

Importante, quindi, è procurarsi una buona calcolatrice che preveda anche il calcolo dei logaritmi ed i problemi di calcolo matematico sono risolti, altrimenti essa non serve al nostro scopo.

Le soluzioni acide, ricche di idrogenioni, hanno un pH inferiore a 7 e le soluzioni basiche (povere di idrogenioni) hanno un pH superiore a 7.

Le soluzioni neutre hanno un pH perfettamente uguale a 7.

Il sangue ha un pH di 7.40, lievemente alcalino.

## CONCLUSIONI

Non si ha l’ardire di pensare di poter eliminare il pH dal mondo scientifico, in particolare da quello chimico e biochimico, ma sicuramente bisognerà battersi, finchè ne avremo forza, per farlo scomparire dalla didattica iniziale dell’equilibrio acido-base in Medicina.

Il dibattito su questo delicato argomento non è nato adesso, ma va avanti da almeno cinquant’anni, e negli ultimi anni si sta risolvendo a favore dei nano Equi-

valenti contro i logaritmi, cioè a favore di Henderson contro Hasselbalch (finalmente!!). (Queste citazioni bibliografiche sono elencate in ordine di anno di apparizione nella letteratura mondiale 37, 38, 30, 16, 39-43, 28, 44, 45, 46, 47, 17-18, 48, 2).

La presenza del pH e dei logaritmi non aggiunge nulla alla comprensione di questa cruciale tematica della Fisiologia e della Patologia generale ed, anzi, è *dannosa* per la classe medica (giovanile e non) e per tutti i Pazienti che si affidano alle nostre cure.

Il pH (logaritmo negativo in base 10 della concentrazione idrogenionica) e l’equazione di Henderson - Hasselbalch sono praticamente *“superflui”* ai fini della comprensione nella didattica in Medicina e possono essere sostituiti, con estrema semplicità, rispettivamente, dalla concentrazione idrogenionica (in sigla [H<sup>+</sup>]) e dalla originaria equazione di Henderson.

L’auspicio è che, chiunque abbia responsabilità didattiche (e tenga a cuore l’amore per il trasferimento della cultura alle nuove generazioni di Medici e, quindi, la vita dei propri Pazienti) si impegni ad escludere gli *“artifici matematici”* e le *“formule ingombranti”*, che aiutano solo a complicare l’approccio al tema ed a creare la nota avversione che, poi, gli studenti trascinano con sé, per tutta la loro vita professionale.

Avversione che fa escludere, dalle proprie nozioni di base, un capitolo molto importante, tra l’altro vitale in molte condizioni cliniche, e che, una volta appreso con semplicità, senza gli odiosi e superflui logaritmi negativi, diventa uno degli argomenti più affascinanti ed amabili della Fisiopatologia generale.

Non si può, quindi, non condividere l’appello lanciato da Seeman (11): *“Unisciti alla crociata di sostituire l’insegna-*

mento del pH con l'insegnamento della concentrazione di protoni in tutti i corsi di laurea. Abbiamo bisogno di una organizzazione per promuovere questa causa" (N.d.r. = che anche noi consideriamo, senza alcun dubbio, benefica).

Altra conquista da ottenere, in ambito industriale, è che le aziende produttrici di emogasanalizzatori impostino il software degli apparecchi in modo da aggiungere sui referti anche il valore degli idrogenioni [H<sup>+</sup>] (espressi in nanoEquivalenti) prima del valore del pH.

Di sicuro, poi, è esperienza comune che una volta che il tema sia stato piacevolmente appreso senza i logaritmi, successivamente diventa facile capirlo anche con la equazione di Henderson-Hasselbalch (con i logaritmi).

A questo punto, chi ama ancora utilizzare i logaritmi può sempre continuare a farlo, perpetuando il suo masochismo biochimico-matematico, ma, almeno, eviti alle nuove generazioni il suo involontario sadismo didattico in Medicina.

#### BIBLIOGRAFIA

1) Holter H, Moller K M - The Carlsberg Laboratory 1876-1976. Carlsberg Foundation. Rhodos Publishing House, Copenhagen, 1976.

2) Myers R J - One-Hundred Years of pH. *Journ Chem Educ* 2010, 87, 1, 30-32.

3) Sørensen S P L - Études enzymatiques. II. Sur la mesure et l'importance de la concentration des ions hydrogène dans les réactions enzymatiques. *Compt. rend. du Lab. de Carlsberg Compt. Rend. Trav. Carlsberg Lab.* 1909, 8, 1-168

4) Sørensen S P L - Enzymstudien. II. Mitteilung. Über die Messung und die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration bei enzymatischen Prozessen. *Biochem. Zeitschr.* 1909, 21, 131-304, and 22, 352-356

5) Sørensen S P L - Enzymstudier II. Om Maalingen og Betydningen af Brintionkoncentrationen ved enzymatiske Pro-

cesser. *Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet*, 1909, 8, 1-168.

6) Nørby J G - The origin and the meaning of the little p in pH. *Trends Biochem. Sc.* 2000, 25, 36-37.

7) Myers R J - Who Put the "p" in the pH Symbol and Why Was It Chosen? In Book of Abstracts, Proceedings of the 219th ACS National Meeting, San Francisco, CA, 2000, 26-30.

8) Hurst J W - Naming of the Waves in the ECG, With a Brief Account of Their Genesis. *Circulation.* 1998, 98, 1937-1942.

9) Anonymous - Why is that ecg has PQRSTU waves and not other alphabets? - <http://answers.yahoo.com/question>

10) Sito Web Carlsberg Group - Sørensen Invents the pH Scale. <http://www.carlsberggroup.com>.

11) Seeman P - The pH Concept. *Science* 1972, 177, 835-836.

12) Po, H.N.; Senozan, N.M. - The Henderson-Hasselbalch Equation: Its History and Limitations. *J Chem Educ* 2001, 78 (11), 1499-1503.

13) Polli E., Fieschi A. et Al. - Le alterazioni dell'equilibrio acido-base. Atti 74° Congr. Soc. Ital. Med. Int. (SIMI), Introduzione XV, 1973.

14) Ferguson J B - Exercise 4: Titration of an Amino Acid. <http://biology.bard.edu/ferguson/course>

15) Kolb, D. - The pH Concept. *J. Chem. Education* 1979, 56, 49-53.

16) Elkinton J R - Hydrogen-Ionized and Otherwise. *Ann Int Med* 1962, 57, 4, 687-688.

17) Sgambato F - Un nuovo teorema. Ovverosia può la filosofia napoletana essere applicata all'equilibrio acido-base? Ah saperlo, saperlo! *Eur. Resp. News*, 1995, Anno III, N 2, 45-48.

18) Sgambato F. - L'equilibrio acido-base nella pratica clinica senza logaritmi, *Relazione Workshop 3° Congr. Naz. FAPOI*, Maggio 1998, *L'Internista Ospedaliero* 1999, Vol. 3/4, Fasc. 3/98 - 1/99, 21-27

19) Atkins E L - Assessment of Acid-Base Disorders. A Practical Approach and Re-

view. *Canad Med Ass J* 1969, 100, 992-998.

20) Clarke, W.M. - *The Determination of Hydrogen Ions*, 3rd ed. Williams and Wilkins: Baltimore, MD, 1928; pp x, 36, 38.

21) Graham Saxby - Photography Encyclopedia: pH. <http://www.answers.com/topic/ph>

22) Sgambato F., Prozzo S., Caporaso C. - L'equilibrio acido-base nella pratica clinica senza logaritmi, Atti del quinto seminario in "Equilibrio acido base ed idroelettrolitico", Incontri al Fatebenefratelli, 1998, 51-65, Benevento (pubblicati nel 1999).

23) Sgambato F., Prozzo S., Milano L., Sgambato E., G.L., Piscitelli G. L., Fucci A. - Gli equilibri omeostatici in Medicina: dalla fisiopatologia alla filosofia. Conferenza all'Accademia Lancisiana. Il Policlinico Sez. Prat. 2009; 116, I-146/ I-166

24) Gibson G J - Moran Campbell and clinical science. *Thoraxjnl*, 2004, Occasional essay, 737-740 <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1747134/pdf>.

25) Bartoli E - Fisiopatologia e clinica degli squilibri idro-elettrolitici. *La Medicina Internazionale* 1976, 23, 1-108.

26) Elkinton J R - Hydrogen ion turnover in health and in renal disease. Review, *Ann Int Med* 1962, 57 (4), 660-685.

27) Camões M F -The quality of pH measurements 100 years after its definition. *Accredit. Qual. Ass.* 2009, 14, 10, 521-523

28) Butler T C - pH: Another View. *Science*, 1973, 179, 854-855.

29) Flenfley D C - Another non-logarithmic acid-base diagram? *The Lancet*, 1971, 1, 961- 965.

30) Campbell E J M - RipH. *The Lancet* 1962, i, 681-683.

31) Watters D J, Watters J J - Student Understanding of pH. *Biochem Molec Biol Educ* 2006, 34, 4, 278-284.

32) Grogono A W - Acid-Base Tutorial. [www.acid-base.com/terminology.php](http://www.acid-base.com/terminology.php)

33) Narins R G, Emmett M. - Simple and mixed acid-base disorders: a practical approach. *Medicine Analytical Reviews*, 1980, 59, 3, 161-187.

34) Hills A.G., Reid E.L. - pH Defended - Is It Defensible? (Letter), *Ann. Inter. Med.*, 1966, 65, 5, 1150-1151. CONTRO.

35) Davis, R.P., Logland - "A Gibbsian View of Acid-Base Balance". *Am. J. Med.* 42, 159; 1967. (Against [H+] and in favour of pH).

36) Lennon E.J., Lemann J. Jr - pH Defended - Is pH Defensible? (Reply), *Ann. Inter. Med.*, 1966, 65, 5, 1151-1152.

37) Crane, F. E. Jr - Is There an Alternative to pH?, *J. Chem. Educ.* 1961, 38, 365-366.

38) Huckabee W E - Henderson versus Hasslebalch. *Clin. Res.* 1961, 9, 116-119.

39) Schwartz, W. B., Relman, A. S. - A critique of the parameters used in the evaluation of acid-base disorders *New Engl. J. Med.* 1963, 268, 1382-1388.

40) Szabadváry, F. and Oesper, R.E. - Development of the pH Concept. A historical survey. *J. Chem. Education* 1964, 41, 2, 105-107

41) Owen, J.A., Dudley, H.A.F., Master-ton, J.P. - Acid-base status assessed from measurements of hydrogen-ion concentration and  $PCO_2$ . *The Lancet*, Oct 1965, 286, 7414, 660-662

42) Lennon E J, Lemann J Jr - Defense of Hydrogen Ion Concentration in Chronic Metabolic Acidosis. A New Evaluation of an Old Approach. *Ann. intern. Med.* 1966, 65, 265-274.

43) Hills A.G., Reid E.L. - More on pH. *Ann Inter Med* 1967, 66, 1, 238-239.

44) Hills AG - pH and the Henderson-Hasselbalch equation. *Am J Med* 1973, 55 (2), 131-133.

45) Howorth P J N - RipH revisited. *The Lancet* 1974, 253-254.

46) Fulop M and FULOP M - Dogma Disputed: Acid-Base Diagrams. Maths, Myths and Measurements. *Lancet* 1974, 304, 2, 7881, 637-639.

47) Neiberger R - Removing the pH from pHician pHrases. *JAMA* 1991, 266, 2559

48) Jensen, W. B. The Symbol for pH. *J. Chem. Educ.* 2004, 81, 1, 21.