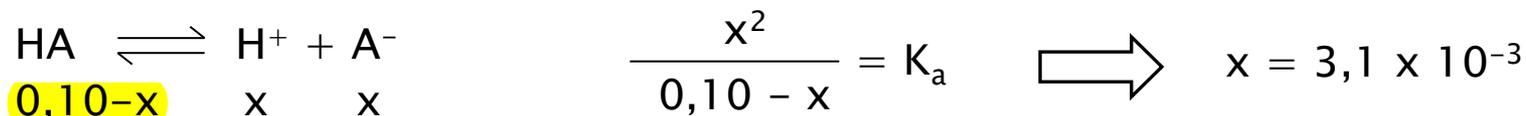


Una soluzione tampone è una soluzione che non subisce variazioni di pH quando si aggiungono moderate quantità di acidi o basi oppure quando viene diluita. Essa è costituita da una miscela di un acido debole e della sua base coniugata o di una base debole e del suo acido coniugato

Se si mescolano M moli di acido debole con N moli della sua base coniugata, il numero di moli di acido rimane prossimo ad A e il numero di moli della base rimane prossimo a B

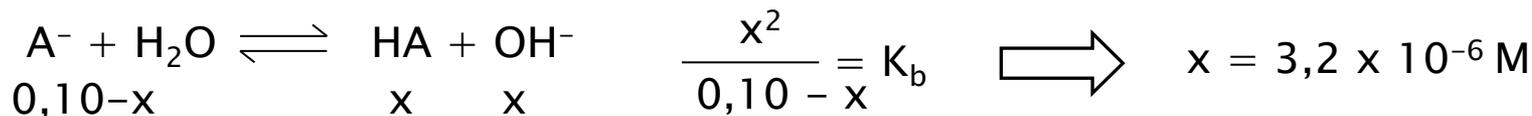
Es. acido con $pK_a = 4,00$ e base coniugata con $pK_b = 10,00$

Frazione di acido che si dissocia in una soluzione di HA 0,10 M :



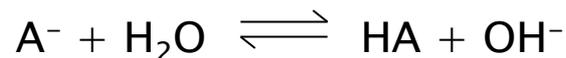
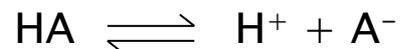
$$\text{Grado di dissociazione} = \alpha = x/\text{HA} = 0,031$$

$[\text{A}^-]$ che reagisce con l'acqua in una soluzione 0,10 M :



$$\text{Grado di associazione} = \alpha = x/\text{A}^- = 3,2 \times 10^{-5}$$

Si avrà quindi una soluzione in cui esistono i due equilibri:



Se a questa soluzione si aggiunge un acido il primo equilibrio si sposta verso la formazione di acido indissociato: \uparrow il numero di moli di HA e \downarrow quello di A^- .

Se a questa soluzione si aggiunge una base il secondo equilibrio si sposta verso la formazione di acido dissociato: \downarrow il numero di moli di HA e \uparrow quello di A^- .

Per variazioni moderate della concentrazione di acido e di base il pH varia pochissimo.

CALCOLO DEL pH

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

$$[\text{HA}] = C_a - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{A}^-] = C_b + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$

$$[\text{HA}] \approx C_a$$

$$[\text{A}^-] \approx C_b$$

$$K_a \leq 10^{-4} \text{ e } C_a \text{ e } C_b \geq 10^{-2} \text{ M}$$



$$K_a = \frac{[H^+] \cdot C_b}{C_a}$$

$$[H^+] = K_a \frac{C_a}{C_b} \Rightarrow \log[H^+] = \log K_a + \log \frac{C_a}{C_b}$$



$$-\log[H^+] = -\log K_a + \log \frac{C_b}{C_a}$$



$$pH = pK_a + \log \frac{C_b}{C_a}$$

Equazione Henderson-Hasselbalch

Equazione Henderson-Hasselbalch

$$pH = pK_a + \log \frac{C_b}{C_a}$$

L'equazione di Henderson-Hasselbalch mette in relazione il pH di una soluzione con la variazione del rapporto C_b/C_a .

Dimostra che il pH della soluzione tampone è pari al valore della pK_a dell'acido debole quando l'acido debole e la sua base coniugata hanno la stessa concentrazione: $C_b/C_a = 1 \rightarrow \log C_b/C_a = 0$

Dimostra che l'intervallo entro il quale il tampone funziona si estende allo stesso modo al di sopra e al di sotto del valore di pK_a :

se $C_b/C_a = 0.1 \rightarrow \log(C_b/C_a) = -1 \rightarrow pH = pK_a - 1$

se $C_b/C_a = 10 \rightarrow \log(C_b/C_a) = +1 \rightarrow pH = pK_a + 1$

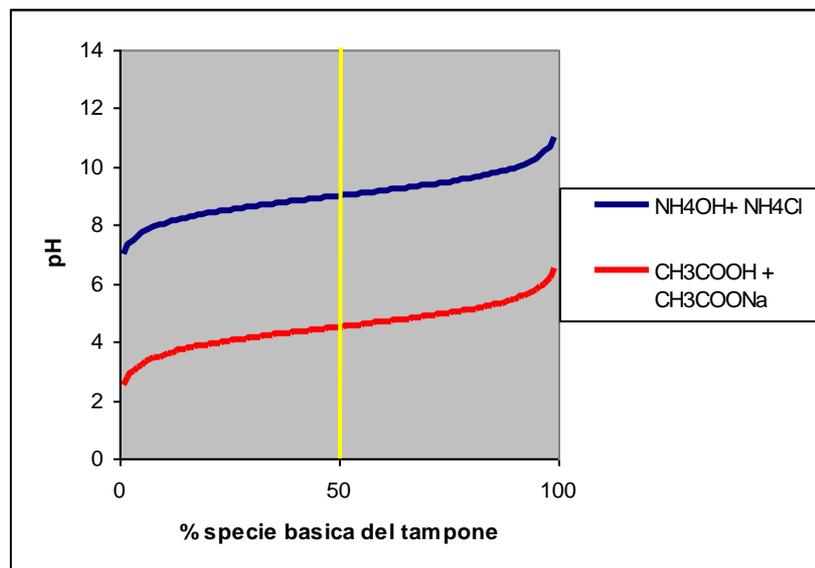
In generale ad una variazione di dieci volte del rapporto C_b/C_a corrisponde un cambiamento di una unità di pH.

Equazione Henderson-Hasselbalch

$$pH = pK_a + \log \frac{C_b}{C_a}$$

Indipendenza dalla diluizione: il pH di una soluzione tampone è praticamente indipendente dalla diluizione in quanto dipende dal rapporto tra le concentrazioni delle due specie e non dal loro valore assoluto se questo non è troppo piccolo.

Effetto tampone



$$pK_a \text{ NH}_4^+ = 9,26$$

$$pK_a \text{ CH}_3\text{COOH} = 4,75$$

Effetto tampone: stabilità del pH al variare del rapporto **C_b / C_a**. Effetto tampone è massimo quando **C_b / C_a = 1**.

Per ogni variazione di C_b/C_a pari ad una potenza di 10, il pH cambia di una unità:

$[A^-]/[HA]$	pH
100:1	$pK_a + 2$
10:1	$pK_a + 1$
1:1	pK_a
1:10	$pK_a - 1$
1:100	$pK_a - 2$

Perché un tampone sia efficace si dovrebbe scegliere un acido con un valore di pK_a compreso in un intervallo pari al pH desiderato ± 1

Capacità o Potere tampone:

numero di moli di acido o base forte che possono essere aggiunti a 1 L di tampone affinché si abbia la variazione di 1 unità di pH (rappresenta quindi la **stabilità del pH della soluzione all'aggiunta di acidi o basi forti**).

Dipende dal rapporto C_b/C_a ma anche dalla **concentrazione totale di specie tamponanti**

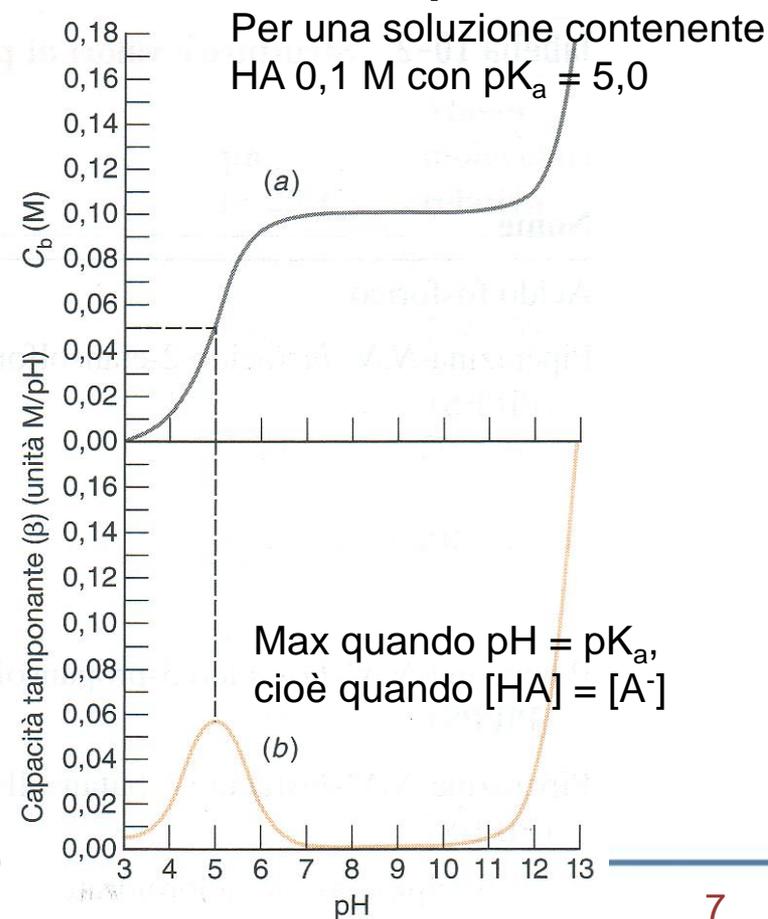
$$\beta = \frac{dc_b}{dpH} = -\frac{dc_a}{dpH}$$

mol/L di base forte
mol/L di acido forte

L'aggiunta di un acido forte determina una diminuzione di pH \Rightarrow dc_a/dpH è negativo



Il potere tampone è sempre positivo



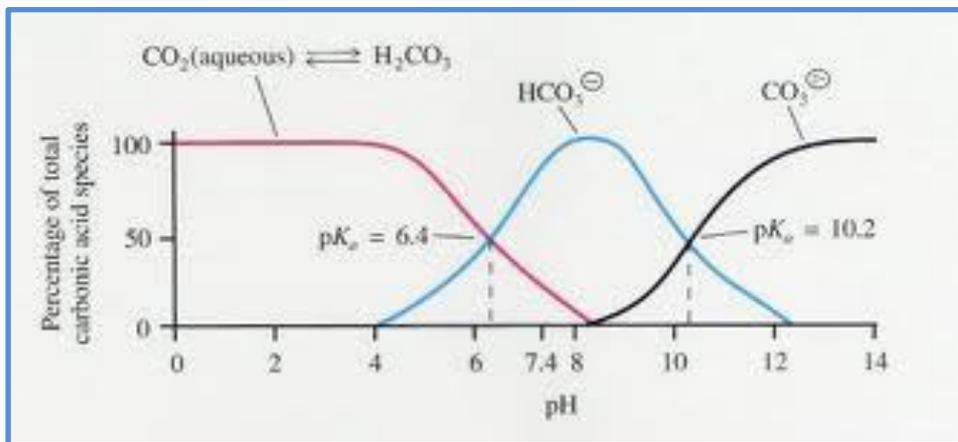
Si può preparare un tampone con due sali del medesimo **ACIDO POLIPROTICO**

approssimazione \Rightarrow solo uno degli equilibri è importante per determinare $[H^+]$, si sceglie quello con pK_a più vicina al pH desiderato

$H_2A / NaHA$: trascuro la dissociazione di HA^- per dare A^{2-} \Rightarrow $pH = pK_1 + \log \frac{[HA^-]}{[H_2A]}$

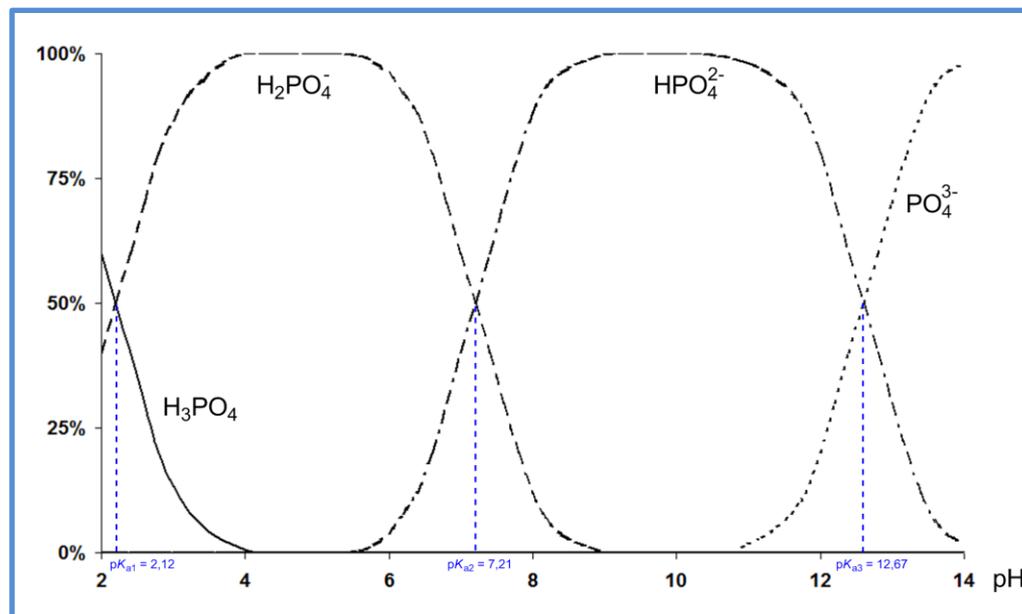
$NaHA / Na_2A$: predomina la seconda dissociazione; la $[H_2A] \ll [HA^-]$ e $[A^{2-}]$ è trascurabile \Rightarrow $pH = pK_2 + \log \frac{[A^{2-}]}{[HA^-]}$

Quindi quando vogliamo preparare un tampone di un acido poliprotico dobbiamo prima capire quali specie sono coinvolte nell'equilibrio che ci interessa.



Acido carbonico

Acido fosforico



Questo vuol dire, per es., che se noi vogliamo preparare un tampone fosfato, essendo l'acido fosforico un acido triprotico noi possiamo preparare 3 tamponi in 3 differenti range di pH a seconda delle specie che **pK₁ = 2,148**; pK₂ = 7,199; **pK₃ = 12,15** abbiamo in equilibrio in soluzione.

H₃PO₄ (PM = 98,00; 85% p/p; d = 1,685); NaH₂PO₄ (PM = 119,98); Na₂HPO₄ (PM = 141,96); Na₃PO₄ (PM = 163,94).

Se vogliamo un tampone a pH = 2 allora dovremo utilizzare H₃PO₄ e NaH₂PO₄ perché staremo considerando l'equilibrio:



Se vogliamo un tampone a pH = 7 allora dovremo utilizzare NaH₂PO₄ e Na₂HPO₄ perché staremo considerando l'equilibrio:



Se vogliamo un tampone a pH = 12 allora dovremo utilizzare Na₂HPO₄ e Na₃PO₄ perché staremo considerando l'equilibrio:





Esercizi:

1. Calcolate la $[H_3O^+]$ per una soluzione tampone che sia 2,00 M in H_3PO_4 e 1,50 M in NaH_2PO_4 . Per H_3PO_4 **$pK_1 = 2,148$** ; $pK_2 = 7,199$; $pK_3 = 12,15$.
2. Calcolare la $[H_3O^+]$ per un tampone che sia 0,0500 M in idrogeno ftalato di potassio (KHP) e 0,150 M in ftalato di potassio (K_2P). $pK_1 = 2,95$; $pK_2 = 5,408$.
3. a) Quanti g di $NaHCO_3$ (PM = 84,007) devono essere aggiunti a 4,00 g di K_2CO_3 (PM = 138,206) in 500 mL di H_2O per dare un pH di 10,80 ($pK_1 = 6,352$; $pK_2 = 10,329$)?
b) Quale sarà il pH se 100 mL di HCl 0,100 M vengono aggiunti alla soluzione in a)?
c) Quanti mL di HNO_3 0,320 M dovrebbero essere aggiunti a 4,00 g di K_2CO_3 in 250 mL per dare un pH di 10,0?



Preparazione di un tampone

- a) si prepara una soluzione circa al pH desiderato seguendo ricette messe a punto in base a calcoli teorici
- b) si controlla il pH con un pH-metro
- c) si aggiunge l'acido o la base fino al raggiungimento del valore di pH richiesto

Indicatori chimici: sono le sostanze in grado di subire modifiche facilmente osservabili (di solito il colore) in funzione del pH dell'ambiente in cui si trovano.

Il fenomeno di variazione del colore di un indicatore viene detto **viraggio**.

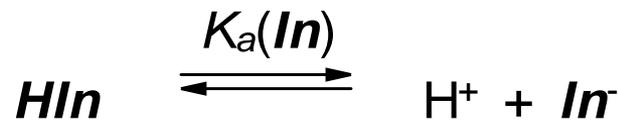
L'intervallo di pH, in cui l'indicatore agisce è detto **intervallo di viraggio dell'indicatore**.

Nel caso delle **misure** di pH si utilizzano **combinazioni** di diversi indicatori, caratterizzati da diversi campi di viraggio formando un campo di viraggio combinato molto esteso, questi indicatori prendono il nome di **indicatori universali**.

Danno informazioni indicative.

Indicatore	Viraggio (acido / base)	Intervallo di viraggio (pH)
Metilarancio	Rosso / Giallo	3.1–4.4
Verde bromocresolo	Giallo / Blu	3.8 – 5.4
Fenolftaleina	Incolore / Viola	8.0 – 9.9





Le due specie (acido e base coniugata) si distinguono nettamente nel colore. Il viraggio avviene quando $[HIn] = [In^-]$.

$$K_a(In) = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]}$$

$$[H^+]_{\text{viraggio}} \Rightarrow pK_a(\text{Indicatore}) = pH_{\text{viraggio}}$$

Indicatori chimici: viraggio del colore non avviene in un modo istantaneo. Si assume che il colore di una specie (***HIn*** o ***In⁻***) persiste finché non rimane solo 10% di essa nella miscela.

Può essere definito **intervallo di pH di viraggio:**

tra ***HIn*** = 0.1***In⁻***: $K_a(In) = 10[H^+]$, $pH = pH_{\text{viraggio}} - 1$;

e ***HIn*** = 10***In⁻***: $K_a(In) = 0.1[H^+]$, $pH = pH_{\text{viraggio}} + 1$;

Viraggio avviene nell'intervallo di $pH = pK_a(In) \pm 1$

- Misure potenziometriche: pHmetro. Elettrodo a vetro pH sensibile, misura il potenziale elettrico della soluzione attraverso la differenza di potenziale tra soluzione in esame e soluzione interna all'elettrodo pH=7.
- Sonda: Bulbo con membrana di vetro riempito con KCl e AgCl e un elettrodo di riferimento interno ad Ag/AgCl. Elettrodo di riferimento esterno a contatto con la soluzione attraverso una giunzione porosa (secondo elettrodo ad Ag/AgCl a potenziale noto).
- Deve essere calibrato regolando il voltmetro con soluzioni a pH noto
- Misura **precisa** del pH anche in soluzioni colorate.
- Limitazioni della misura:
 - Errore alcalino (pH > 9) valori del pH misurati più bassi di quelli reali
 - Errore acido (pH < 0.5) valori misurati più alti dei reali
- Misura in agitazione



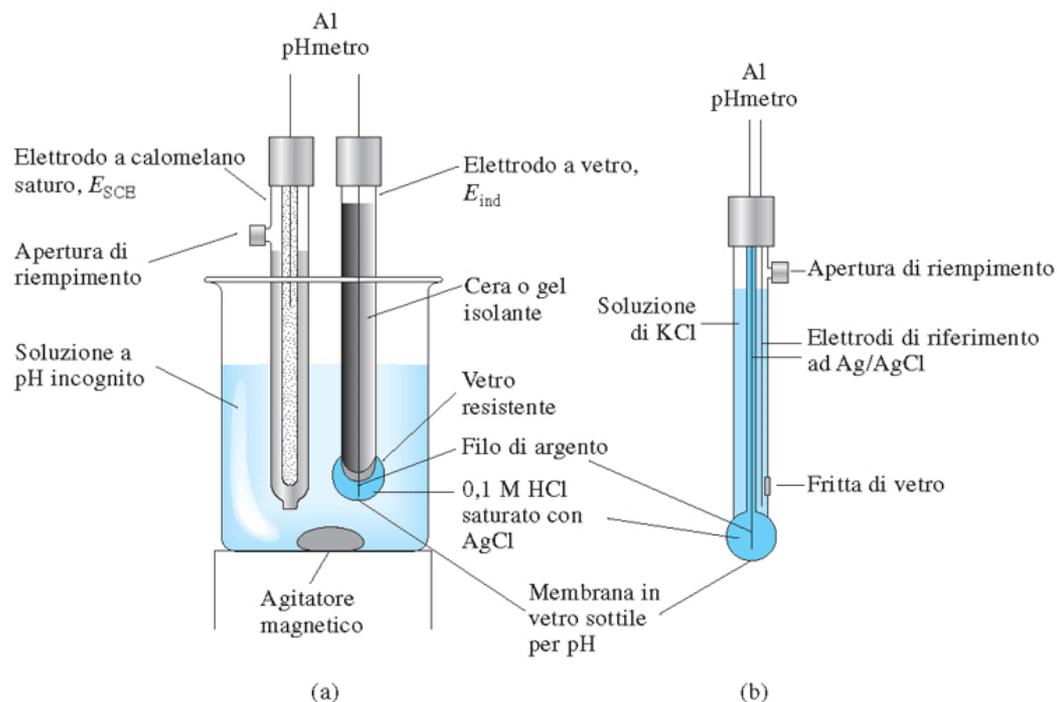


FIGURA 23-3 Tipico sistema di elettrodi per la misura del pH. (a) Elettrodo a vetro (indicatore) e SCE (di riferimento) immersi in una soluzione a pH incognito. (b) Sonda a combinazione formata sia da un elettrodo indicatore a vetro che da un elettrodo di riferimento ad argento-cloruro d'argento. Un secondo elettrodo ad argento-cloruro d'argento serve come riferimento interno per l'elettrodo a vetro. I due elettrodi sono disposti concentricamente, con il riferimento interno al centro e quello esterno fuori. Il riferimento prende contatto con la soluzione da analizzare attraverso la fritta di vetro o un altro opportuno mezzo poroso. Le sonde a combinazione sono i modelli più comuni di elettrodi a vetro e di riferimento usati per misurare il pH.

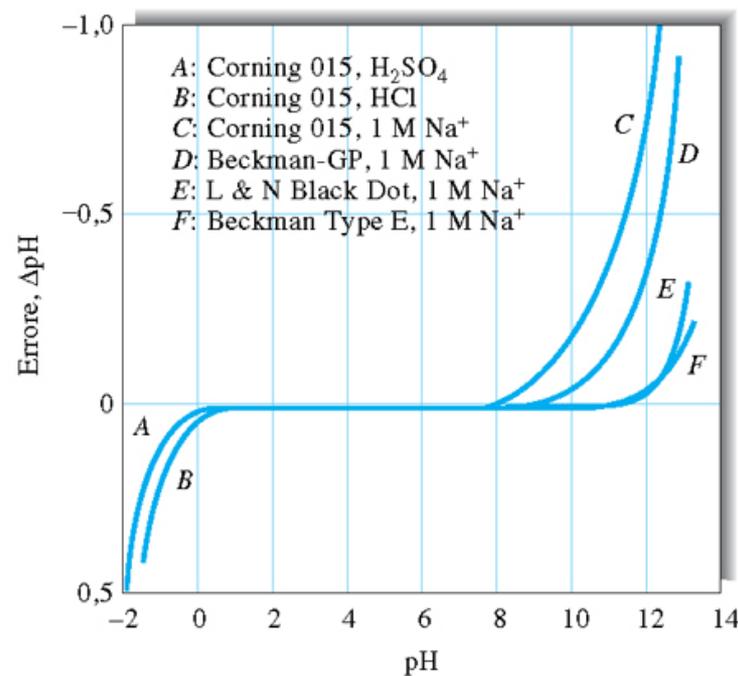


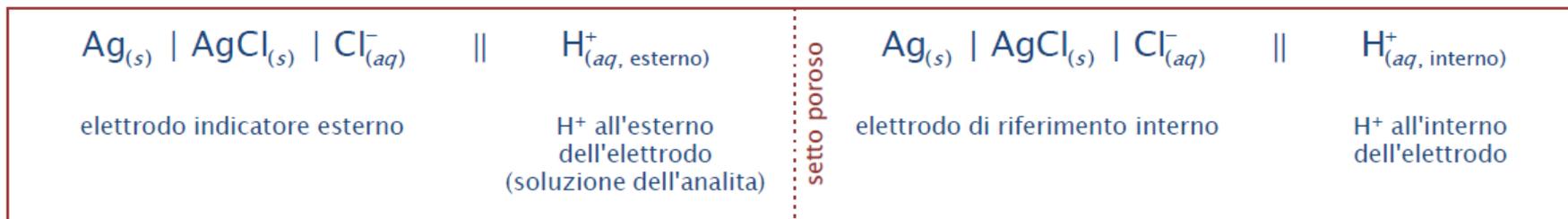
FIGURA 23-7 Errore acido e alcalino di elettrodi a vetro selezionati a 25°C. (Tratto, per gentile concessione, da R. G. Bates, *Determination of pH*, 2nd ed., p. 365. New York: Wiley, 1973).



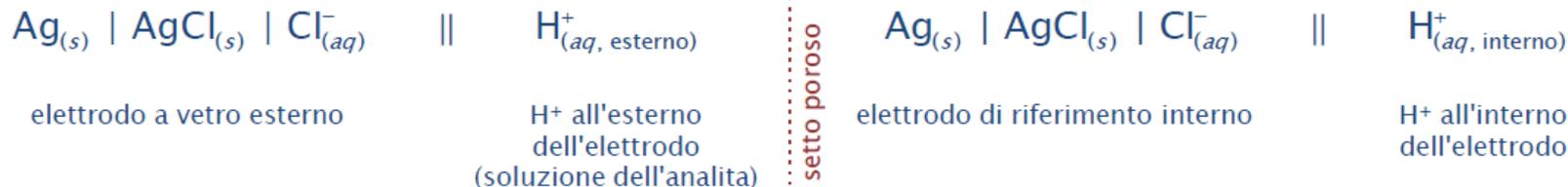
E' possibile realizzare elettrodi in grado di rispondere selettivamente ad analiti specifici presenti in una soluzione; un esempio sono gli **elettrodi sensibili al pH**. L'utilizzo di elettrodi per misurare differenze di potenziale (**ddp**) nell'analisi chimica va sotto il nome di **potenziometria**. In potenziometria si utilizzano sempre due elettrodi:

- **elettrodo indicatore**: è l'elettrodo della prima semi-cella, sensibile alla concentrazione di analita
- **elettrodo di riferimento**: è l'elettrodo della seconda semi-cella, caratterizzata da una composizione costante e nota, in modo da poter fungere da riferimento in virtù del suo potenziale costante e noto

Il pH-metro misura la ddp della cella come differenza tra il potenziale variabile dovuto alle diverse concentrazioni di ioni H^+ e il potenziale costante dell'elettrodo di riferimento. Normalmente i due elettrodi sono riuniti in unico **elettrodo combinato**, per ragioni di praticità, che può essere schematizzato come segue:

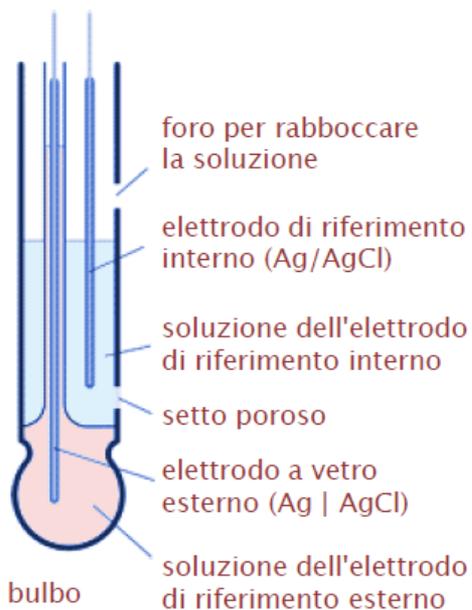


membrana di vetro selettiva per ioni H^+



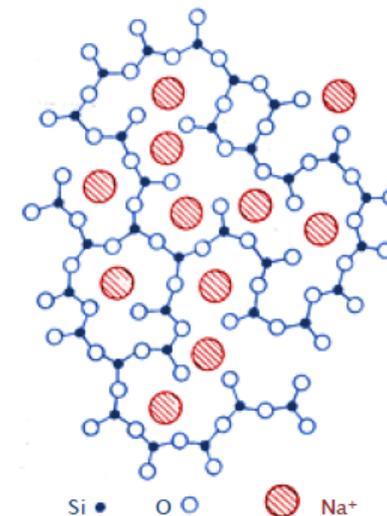
membrana di vetro
selettiva per ioni H⁺

al pH-metro



I due elettrodi di riferimento Ag | AgCl (filo di argento rivestito di AgCl) misurano la ddp attraverso la sottile membrana di vetro del bulbo; la linea tratteggiata nello schema in alto rappresenta il **setto poroso** che garantisce la comunicazione elettrica tra le due semi-celle (**ponte salino**). Il pH della soluzione tampone interna può variare a seconda del produttore.

La figura a destra rappresenta la struttura del reticolo di silicato che costituisce la membrana di vetro del bulbo, dove atomi di ossigeno portanti una carica negativa coordinano cationi metallici, in particolare Na⁺, che sono liberi di migrare attraverso il reticolo.





La figura a sinistra rappresenta una sezione della sottile membrana di vetro del bulbo. Le due superfici esposte alle soluzioni interna ed esterna assorbono acqua e si rigonfiano, mentre parte dei cationi metallici presenti nel vetro diffondono nelle due soluzioni. Al tempo stesso ioni H⁺ provenienti dalle due soluzioni diffondono nel reticolo, occupando alcuni dei siti di coordinazione dei cationi metallici (**equilibrio di scambio ionico**). La sensibilità selettiva al pH dell'elettrodo a vetro è dovuto al fatto che solo gli ioni H⁺ sono in grado di rimpiazzare in misura apprezzabile gli ioni metallici nel reticolo idratato.

Il collegamento elettrico tra le due superfici idratate sensibili agli ioni H⁺ è garantito dal sottile strato di vetro secco, attraverso il quale fluisce una piccola corrente di ioni Na⁺, mentre gli ioni H⁺ non attraversano la membrana; la corrente è molto piccola per via dell'elevata resistenza del vetro. La ddp tra i due elettrodi **Ag | AgCl** esterno ed interno dipende quindi unicamente dalla ddp attraverso la membrana, dato che le concentrazioni degli ioni Cl⁻ sono costanti nei due compartimenti. La ddp varia di circa 59.16 mV per ogni variazione di un'unità del pH a 25 °C. Mediante un'opportuna **calibrazione** usando soluzioni tampone a diversi pH è possibile correlare la misura di ddp al pH di una soluzione incognita mediante la seguente equazione:

$$E = c + \beta \log [H^+]_{\text{esterna}}$$



Prima di ogni utilizzo un pH-metro deve essere **calibrato** (o **tarato**) mediante due o tre soluzioni tampone a pH noto scelti in modo tale che il pH della soluzione incognita possa essere **interpolato** dallo strumento nell'intervallo di pH coperto dai tamponi usati per la calibrazione. Mediante la calibrazione lo strumento è in grado di trovare automaticamente i valori di c e β per correlare il pH della soluzione con la ddp E misurata in base all'equazione riportata nella slide precedente.

Prima della taratura l'elettrodo va lavato con acqua deionizzata e asciugato delicatamente con della carta, quindi immerso sequenzialmente nei due o tre tamponi standard, assicurandosi che il setto poroso si trovi all'interno della soluzione, e lasciato equilibrare per un minuto, mantenendo sotto agitazione magnetica la soluzione, lavando e asciugando ogni volta l'elettrodo prima di immergerlo in una nuova soluzione.

La precisione della misura fornita da un pH-metro è di circa ± 0.01 unità pH. Errori maggiori nella misurazione del pH possono derivare da:

- cattivo stato di conservazione dell'elettrodo
- pH misurato esterno all'intervallo di pH dei tamponi usati per la taratura (in questo caso lo strumento **estrapola**, anziché interpolare)
- a pH fortemente acido, gli strati idratati della membrana potrebbero saturarsi di ioni H^+ , e quindi il pH letto dallo strumento risulta superiore a quello reale
- a pH fortemente basico per NaOH, l'elettrodo risponde anche a Na^+ oltre che a H^+ , per cui il pH letto dallo strumento risulta inferiore a quello reale (**errore alcalino** o **errore da sodio**)

Occorre sempre tenere presente che il pH-metro in realtà è sensibile all'**attività** degli ioni H^+ , e non alla loro concentrazione; questo significa che il pH-metro restituirà letture diverse su soluzioni contenenti la stessa concentrazione di H^+ ma con forza ionica diversa.